

Министерство промышленности и торговли РФ

АО «НПП « ИСТОК» им. Шокина»

На правах рукописи



НАЛОГИН АЛЕКСЕЙ ГРИГОРЬЕВИЧ

**УЛУЧШЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОДЛОЖЕК НА ОСНОВЕ
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРОГРАНАТОВ ДЛЯ НЕВЗАИМНЫХ
МИКРОПОЛОСКОВЫХ УСТРОЙСТВ СВЧ-ЭЛЕКТРОНИКИ**

Специальность 05.27.01 – "Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро- и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах"

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор
Костишин Владимир Григорьевич

Фрязино 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ, СВОЙСТВАХ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОГРАНАТОВ ДЛЯ ПРОИЗВОД- СТВА ПОДЛОЖЕК МИКРОПОЛОСКОВЫХ ПРИБОРОВ СВЧ-ЭЛЕКТРОНИКИ	13
1.1 Кристаллическая и магнитная структура феррогранатов.....	13
1.2 Диаграммы состояния феррогранатов.....	27
1.3. Основы керамической технологии поликристаллических феррогранатов для подложек микрополосковой техники.....	31
1.4 Механизм образования ферритов со структурой граната.....	35
1.5 Магнитные свойства феррогранатов.....	39
1.6 Выращивание монокристаллов феррогранатов.....	44
1.7 Основные требования, предъявляемые к ферритовым материалам для микрополосковой техники.....	47
1.8 Получение подложек из поликристаллических феррогранатов для микрополосковых приборов СВЧ-электроники на начало настоящей работы...	49
1.9 Выводы к главе 1 и постановка задачи исследования.....	51
2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	53
2.1 Исходное сырье для получения объектов исследования.....	53
2.2 Методика получения подложек из поликристаллических феррогранатов с высоким уровнем эксплуатационных параметров с использованием процесса спекания в регулируемой кислородной среде и её техническая реализация	55
2.3 Методика контроля усадки порошковых материалов при спекании в регулируемой кислородной среде и её техническая реализация.....	60
2.4 Диск из алмазосодержащего материала для обработки материалов электронной техники и изделий из них.....	63
2.5 Методики измерения коэрцитивной силы по намагниченности и намагниченности насыщения объектов исследования.....	70
2.5.1 Описание вибрационного магнитометра ВМ-07М.....	70
2.5.2 Система регистрации и преобразования сигналов вибрационного магнитометра ВМ-07М.....	72
2.5.2.1 Технические данные.....	73

2.5.2.2 Устройство и работа системы регистрации и преобразования сигналов.....	74
2.5.2.3 Блок АЦП.....	76
2.5.2.4 Описание программы ПК.....	77
2.6 Определение электромагнитных параметров подложек из феррогранатов на СВЧ.....	79
2.7 Определение ширины линии ФМР феррогранатов	88
2.8 Определение магнитных свойств феррогранатов на постоянном токе.....	89
2.9 Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ феррогранатов.....	91
2.10 Выводы к главе 2.....	92
3 ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖЕК ИЗ ФЕРРОГРАНАТОВ ДЛЯ МИКРОПОЛОСКОВЫХ ПРИБОРОВ СВЧ-ЭЛЕКТРОНИКИ СПЕКАНИЕМ ВРЕГУЛИРУЕМОЙ КИСЛОРОДНОЙ АТМОСФЕРЕ	93
3.1 Возможные пути совершенствования технологии получения поликристаллических феррогранатов.....	94
3.1.1 Влияние химического состава и физико-химического состояния шихты на параметры феррогранатов.....	92
3.1.2 Влияние термообработки на свойства феррогранатов.....	97
3.1.3 Влияние газовой фазы на процессе спекания феррогранатов.....	98
3.2. Спекание феррогранатов в регулируемой кислородной атмосфере.....	104
3.3 Оптимизация параметров процесса спекания феррогранатов в регулируемой кислородной среде. Математическая модель процесса спекания.....	109
3.4 Способ получения поликристаллических феррогранатов путем изостатического прессования и спекания в атмосфере смеси кислорода и паров воды в присутствии карбида кремния.....	119
3.5 Методика прессования порошковых материалов для изделий электронной техники и её техническая реализация	122
3.6 Выводы к главе 3.....	125
4 ПОЛУЧЕНИЕ В РЕГУЛИРУЕМОЙ КИСЛОРОДНОЙ СРЕДЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГРАНАТОВ ИТТРИЙ-ГАЛЛИЕВОЙ СИСТЕМЫ И ИТТРИЙ-ГАДОЛИНИЙ-КАЛЬЦИЙ-ВАНАДИЙ-ИНДИЕВОЙ СИСТЕМЫ Пониженной намагниченности с улучшенными характеристиками для подложек микрополосковых устройств СВЧ-электроники.....	127

4.1	Получение поликристаллических феррогранатов иттрий-галиевой системы с намагниченностью насыщения $M_S = 32$ кА/м и $M_S = 48$ кА/м с улучшенными характеристиками для подложек микрополосковых устройств.....	127
4.2	Получение термостабильных поликристаллических феррогранатов иттрий-гадолиний-кальций-ванадий-индиевой системы для подложек микрополосковых устройств.....	135
4.3	Способ получения термостабильных поликристаллических феррогранатов иттрий-гадолиний-кальций-ванадий-индиевой системы путем спекания в атмосфере кислорода под давлением.....	149
4.4	Выводы к главе 4.....	152
5	МИКРОПОЛОСКОВЫЕ ПРИБОРЫ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРОГРАНАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ.....	154
5.1	Параметры производимых по разработанной технологии поликристаллических феррогранатов в сравнении с материалами других фирм-производителей.....	154
5.2	Сравнение разработанной технологии получения поликристаллических феррогранатов с другими существующими технологи.....	156
5.3	Микрополосковые циркуляторы и вентили производства АО «НПП «Исток им. Шокина» на подложках поликристаллических феррогранатов, полученных при использовании разработанных технологий.....	158
5.4	Выводы к главе 5.....	162
	ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....	163
	ЛИТЕРАТУРА.....	165

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Интенсивная разработка бортовой радиоэлектронной аппаратуры на базе широкого использования микрополосковых устройств обусловлена необходимостью значительного снижения габаритов, веса и энергоемкости аппаратуры. Количество невзаимных устройств аппаратуры достигает до 35% от общего числа пассивных и активных элементов. Конструкция, надежность и характеристики невзаимных микрополосковых устройств в значительной мере определяются свойствами материала подложки, являющейся средой, активно взаимодействующей с электромагнитными волнами.

Микроэлектроника диапазон СВЧ начала осваивать с середины 60-х годов прошлого века, что связано с разработкой СВЧ активных полупроводниковых приборов. Переход к интегральному исполнению ферритовых СВЧ-устройств стал представлять большой интерес. Трудность построения ферритовых приборов на микрополосковой линии связана с тем, что в ней магнитное поле линейно поляризовано. Для создания же невзаимных приборов требуется круговая или близкая к ней поляризация магнитного поля (в данном случае возможно использование щелевой или копланарной полосковых линий). Поэтому широкое распространение получила разработка СВЧ невзаимных ферритовых устройств в микрополосковом исполнении на основе краевых волн в микрополосковых структурах на ферритовой подмагниченной подложке и на основе интерференции электромагнитных волн, возникающих в подмагниченных микрополосковых ферритовых резонаторах (на ферритовой подложке). В этих явлениях используются дорезонансные или зарезонансные ветви μ магнитного резонанса.

Разработка микрополосковых ферритовых невзаимных изделий на основе микрополосковых резонаторов развивается в двух направлениях:

- на основе микрополоскового ферритового резонатора, встраиваемого в микрополосковую структуру на диэлектрической подложке невзаимного изделия;
- микрополосковый резонатор и микрополосковая структура невзаимного изделия выполнены на единой ферритовой подложке.

Последнее направление получило наибольшее распространение при продвижении разработок в сантиметровый и миллиметровый диапазоны длин волн в связи с уменьшением резонаторов и влиянием зазоров на параметры микрополосковых устройств. Основными требованиями, предъявляемыми к микрополосковым ферритовым устройствам разработчиками бортовой радиоэлектронной аппаратуры, являются: снижение массогабаритных характеристик, дальнейшее снижение прямых потерь в циркуляторах и вентилях до уровня 0,2 - 0,5 дБ, повышение стабильности амплитудных и фазовых характеристик в интервале рабочих температур и увеличение уровня проходящей мощности.

Развитие компонентной базы для СВЧ-электроники идет по двум основным направлениям. Первое связано с разработкой конструктивных решений ферритовых устройств, обеспечивающих заданные к системам технические и эксплуатационные требования. Второе с развитием технологических основ создания и методов совершенствования компонентной базы для систем СВЧ-электроники.

К подложкам микрополосковых ферритовых устройств предъявляются такие требования, как низкая пористость, плотность $\rho > 99\%$ от рентгеновской, тангенс угла магнитных потерь $\text{tg}\delta_{\mu} \leq 4,0 \cdot 10^{-4}$ при величине диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_{\epsilon} \leq 2,0 \cdot 10^{-4}$. Уменьшение размеров невзаимных устройств ведет к тому, что элементы СВЧ-микросхемы становятся соизмеримы с размерами пор на подложке и происходит нарушение геометрии проводников в процессе изготовления рисунка методом фотолитографии. Снижение магнитных и диэлектрических потерь позволяет уменьшить потери на распространение СВЧ-мощности в материале подложки. Данные факторы будут определять потери в микрополосковых структурах, их надежность и выход годных изделий.

Широкое применение в качестве подложек для микрополосковых невзаимных устройств СВЧ-электроники нашли поликристаллические иттриевые феррогранаты разных составов. Актуальность выполненной работы обусловлена тем, что на начало выполнения настоящей диссертационной работы поликристаллические иттриевые феррогранаты для подложек микрополосковых устройств изготавливали

по классической керамической технологии, включающей спекание на воздухе в силитовых печах при температуре 1460-1500 °С. Данная технология не позволяла получить в подложках на основе поликристаллических феррогранатов значения плотности, пористости, а также уровень электромагнитных параметров, необходимые для дальнейшей миниатюризации микрополосковых устройств, а следовательно приборы с необходимыми на современном уровне характеристиками.

Цель и основные задачи работы.

Целью настоящей работы является улучшение характеристик невзаимных микрополосковых устройств СВЧ-электроники сантиметрового диапазона длин волн за счет совершенствования технологии получения подложек поликристаллических иттриевых феррогранатов разных составов с необходимыми значениями эксплуатационных параметров (плотность, пористость, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических и магнитных потерь, термостабильность намагниченности насыщения в рабочем диапазоне температур).

Для достижения указанной цели в работе решались следующие основные задачи:

- анализ существующих технологических процессов изготовления ферритовых подложек, определение основных факторов, влияющих на вышеперечисленные параметры подложек и выбор методов решения поставленной задачи;

- разработка методик получения подложек из феррогранатов с высоким уровнем эксплуатационных параметров для применения в микрополосковых приборах СВЧ с использованием процесса спекания в регулируемой кислородной атмосфере и их техническая реализация;

- исследование влияния величины избытка оксида иттрия, парциального давления кислорода, температуры спекания и температуры отжига на плотность, пористость и электромагнитные параметры подложек поликристаллических иттриевых феррогранатов, полученных с использованием технологий, применяющих регулирующую кислородную атмосферу;

- разработка и внедрение технологий получения в регулируемой кислородной атмосфере поликристаллических феррогранатов разных составов для подложек микрополосковых приборов СВЧ;

- уменьшение стоимости микрополосковых приборов СВЧ-электроники за счет реализации разработанных технологий получения поликристаллических ФГ при использовании более дешевого исходного сырья;

- снижение разброса параметров СВЧ ферритовых приборов, обусловленного низким качеством и значительным отличием физико-химических свойств различных партий сырья, выпускаемого промышленностью за счет реализации разработанных технологий получения поликристаллических феррогранатов в регулируемой кислородной атмосфере;

- разработка на основе полученных подложек невзаимных микрополосковых устройств СВЧ-электроники сантиметрового диапазона длин волн с улучшенными характеристиками.

Научная новизна.

1. На основе разработанных подложек получен ряд невзаимных микрополосковых устройств СВЧ-электроники сантиметрового диапазона длин волн с характеристиками на уровне мировых аналогов, с выходом годных изделий более 80%.

2. Впервые детально исследовано влияние парциального давления кислорода и температуры при спекании, отжиге и изостатическом прессовании на основные свойства и эксплуатационные характеристики поликристаллических феррогранатов разных составов для подложек микрополосковых устройств СВЧ-электроники [166].

3. С использованием методов планирования эксперимента разработана математическая модель процесса спекания феррогранатов в атмосфере кислорода, позволившая рассчитать их оптимальные технологические режимы получения в регулируемой кислородной среде [166].

4. Впервые разработаны технологии изготовления подложек для микрополосковых невзаимных устройств СВЧ-электроники с использованием двухэтапной технологии получения в регулируемой атмосфере кислорода

поликристаллических феррогранатов разных составов с намагниченностью насыщения 140, 96, 64, 48, и 32 кА/м, состоящие в том, что на 1-м этапе проводится спекание в разреженной кислородной атмосфере $P_{сп} = (2,6-30) \cdot 10^3 \text{ Па}$ и температуре спекания $T_{сп} = (1250 - 1450)^\circ\text{C}$, а на 2-м этапе – изостатическое прессование и отжиг в атмосфере кислорода при давлении значительно превышающем равновесное $P_{отж} = (1 - 6,079) \cdot 10^5 \text{ Па}$ и температуре $T_{отж} = (1280 - 1450)^\circ\text{C}$.

Содержание избытка оксида иттрия в исходной шихте должно быть не менее 1,0 % и не более 1,25 %.

5. Впервые получены подложки из поликристаллических феррогранатов состава $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ ($x = 0$; $x = 0,38$; $x = 0,63$; $x = 0,75$ и $x = 0,90$) с намагниченностью насыщения, соответственно, 140, 96, 64, 48 и 32 кА/м со значениями характеристик (плотность, пористость, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла магнитных потерь и тангенс угла диэлектрических потерь) на уровне и выше лучших отечественных и мировых аналогов [169].

6. Впервые получены подложки из поликристаллических термостабильных (относительное изменение намагниченности в рабочем диапазоне температур $-60 \dots +85^\circ\text{C}$ не превышает 0,075%/град) ФГ составов $\{Y_{0,65}Ca_{1,0}Gd_{1,35}\}(Fe_{4,15}V_{0,5}In_{0,35})O_{12}$ и $\{Y_{0,3}Ca_{1,54}Gd_{1,16}\}(Fe_{3,87}V_{0,77}In_{0,36})O_{12}$ с намагниченностью насыщения, соответственно, 48 и 32 кА/м и значениями других характеристик (плотность, пористость, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла магнитных потерь и тангенс угла диэлектрических потерь) на уровне и выше лучших отечественных и мировых аналогов [172].

Практическая ценность полученных результатов.

1. Налажено производство различных микрополосковых устройств СВЧ (вентили, циркуляторы) на подложках из феррогранатов, изготовленных с использованием внедренных двухэтапных технологий по комплексу параметров превышающих лучшие зарубежные и отечественные аналоги.

2. Разработана методика получения подложек из феррогранатов с высоким уровнем эксплуатационных параметров для применения в микрополосковых

приборах СВЧ с использованием процесса спекания в регулируемой кислородной среде и проведена её техническая реализация [139].

3. Внедрены в производство технологии изготовления подложек их поликристаллических феррогранатов для микрополосковых невзаимных устройств СВЧ-электроники[189], включающие оригинальные двухэтапные технологии получения в регулируемой атмосфере кислорода поликристаллических феррогранатов разных составов, состоящие в том, что на 1-м этапе спекание проводится в разреженной кислородной атмосфере $P_{сп} = (2,6-30)10^3\text{Па}$ и температуре спекания $T_{сп} = (1250 - 1450)^0\text{C}$, а на 2-м этапе - изостатическое прессование и отжиг в атмосфере кислорода при давлении значительно превышающем равновесное $P_{отж}=(1 - 6,079) \cdot 10^5\text{Па}$ и температуре $T_{отж} = (1280 - 1450)^0\text{C}$.

4. Разработана методика контроля усадки порошковых материалов при спекании в регулируемой кислородной среде, осуществлена её техническая реализация [140], что позволяет сократить число опытов при выборе оптимальных условий изготовления ферритовых материалов высокой плотности в шесть раз, экономит дорогостоящее сырье, энергетические ресурсы и повышает производительность труда.

5. Усовершенствована методика прессования порошковых материалов для изделий электронной техники и осуществлена её техническая реализация [184], что позволяет исключить неоднородную деформацию различных областей заготовки феррогранатов при прессовании и увеличить производительность труда в 3 раза при прессовании заготовок; при этом улучшается качество прессовок.

6. Разработан и внедрен в производство диск из алмазосодержащего материала для обработки материалов электронной техники и изделий из них, позволяющий повысить качество резки подложек на платы СВЧ интегральных устройств[141].

7. Разработанные технологии изготовления поликристаллических подложек, с использованием двухэтапных технологий получения поликристаллических феррогранатов различных составов в регулируемой атмосфере кислорода,

позволяют использовать сырье более низкой квалификации, что приводит к уменьшению стоимости микрополосковых устройств СВЧ-электроники на 10-15 %.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Снижение удельных потерь СВЧ энергии до 0,06 дБ/см в подложках для микрополосковых устройств СВЧ-электроники достигается спеканием поликристаллических феррогранатов в разреженной кислородной атмосфере с последующим изостатическим прессованием и отжигом при повышенном давлении кислорода $(2-10) \cdot 10^5$ Па.

2. Получение подложек из поликристаллических феррогранатов $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ с плотностью более 99% от рентгеновской, тангенсом угла диэлектрических и магнитных потерь менее $2 \cdot 10^{-4}$ достигается спеканием феррогранатов при температуре 1420-1440⁰С в разреженной кислородной атмосфере при давлении $(2,6-30) \cdot 10^3$ Па с участием жидкой фазы на основе вюстита, изостатического прессования и последующего отжига при повышенном давлении кислорода.

3. Получение подложек из феррогранатов составов $\{Y_{3-x-y}Ca_xGd_y\}(Fe_{5-z-m}V_zIn_m)O_{12}$ с плотностью более 99% от рентгеновской, тангенсом угла диэлектрических потерь менее $2 \cdot 10^{-4}$ и термостабильностью намагниченности насыщения 0,05-0,075%/град в рабочем интервале температур -60...+85⁰С достигается спеканием феррогранатов при температуре 1280-1300⁰С в разреженной кислородной атмосфере при давлении $(1-15) \cdot 10^3$ Па с участием жидкой фазы на основе пентаоксида ванадия, изостатического прессования и последующего отжига при повышенном давлении кислорода.

4. Введение в состав иттриевых феррогранатов оксида иттрия сверх стехиометрии 1,0-1,25% при спекании в регулируемой кислородной среде обеспечивает тангенсы углов диэлектрических потерь в подложках для микрополосковых приборов менее $2 \cdot 10^{-4}$.

Апробация работы.

Основные результаты и положения диссертации были доложены и обсуждены на четырех российских и двух международных научно-технических конференциях по данной тематике: на юбилейной научно-технической конференции, посвященной

70-летию ФГУП «НПП «Исток» (г. Фрязино Моск. обл., 15-16 мая 2013 г.), IV-й научно-технической конференции молодых ученых и специалистов АО «НПП «Исток им. Шокина» (г. Фрязино Моск. обл., 27-28 мая 2014 г.), научно-технической конференции АО «НПП «Исток им. Шокина» (г. Фрязино Моск. обл., 13-14 мая 2014 г.), XXII-й международной конференции. Электромагнитное поле и материалы. (Национальный исследовательский университет «МЭИ» 2014г), научно-технической конференции «СВЧ-электроника 2016» (г. Фрязино Моск. обл., 18-19 мая 2016 г.), 6-й международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», посвященной 90-летию со дня рождения проф. Ю.А. Скакова (г. Москва, НИТУ «МИСиС», 26-28 мая 2015 г.), XIII-й Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», 24-26 мая 2016 г. Юго-Западный государственный университет (г. Курск, Россия).

Публикации.

По материалам диссертации опубликовано 19 печатная работа, из них - 6 статей в рецензируемых периодических научных изданиях, включенных в перечень ВАК, 3 авторских свидетельства СССР, 3 патента.

Личный вклад автора.

Автором лично определена научная идеология всей работы, сформулированы цель и задачи работы, осуществлена постановка теоретических и экспериментальных исследований и их практическая реализация, проведено обобщение представленных в диссертации результатов и сформулированы научные выводы. Отдельные результаты работы получены и опубликованы в печати в соавторстве с сотрудниками АО «НПП «Исток им. Шокина» и НИТУ «МИСиС».

Структура и объем диссертации.

Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и списка использованных источников. Общий объем диссертации составляет 180 страниц, включая список литературы из 189 наименований, 37 таблиц и 55 рисунков.

1 СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О СТРУКТУРЕ, СВОЙСТВАХ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРОГРАНАТОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОДЛОЖЕК МИКРОПОЛОСКОВЫХ ПРИБОРОВ СВЧ-ТЕХНИКИ

1.1 Кристаллическая и магнитная структура феррогранатов

К ферритам со структурой граната относятся ферриты с кристаллической решеткой, изоморфной решетке природного минерала граната – ортосиликата $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$. Структура природных силикатов гранатов определена Мензером [1,2]. Синтез редкоземельных ферритов $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, выполненный Бертом [3,4], вызвал глубокий научный интерес к этому классу оксидов [5-50]. Эти ранние исследования достаточно полно отражены в справочнике [51], монографиях [52-54].

Общая химическая формула феррогранатов (ФГ) имеет вид: $(\text{Me}_2^{k+})_{m/2}(\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_3^{2-})_n$, или $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ($m = 6$, $n = 5$, $k = 3$), где в качестве Me чаще всего выступают ионы иттрия (Y^{3+}) и редкоземельных элементов (Nd^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} , Sm^{3+} и др.). Кристаллическая структура таких ферритов представляет собой ОЦК- решетку, образованную ионами кислорода [3]. Элементарная ячейка содержит 8 формульных единиц (ф.е.) типа $\text{Me}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ или 4 ф.е. $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Me}_2\text{O}_3$ (всего 160 ионов) и может быть разделена на 8 октантов с ребром $a/2$, одинаковых по своему строению, но различным образом повернутых друг относительно друга. Параметр элементарной ячейки ферритов-гранатов разных составов равен приблизительно (1,23-1,25) нм [17, 55]. В нее входят 96 ионов кислорода, которые образуют три типа пустот (положений) (рис.1.1) [6-8]:

- 1) тетраэдрические (24d)-положения, окруженные четырьмя ионами кислорода;
- 2) октаэдрические [16a]-положения, окруженные шестью ионами кислорода;
- 3) додекаэдрические {24c}-положения, окруженные восемью ионами кислорода.

Ионы Fe^{3+} обычно размещаются в a - и d -положениях, а ионы Me^{3+} - в c -положениях. Всего в элементарной ячейке феррита-граната содержится 24 иона редкоземельных элементов в c -положениях и 40 ионов железа, из которых 24 иона занимают d -положения, а 16 ионов – a -положения (рис.1.2 и рис.1.3).

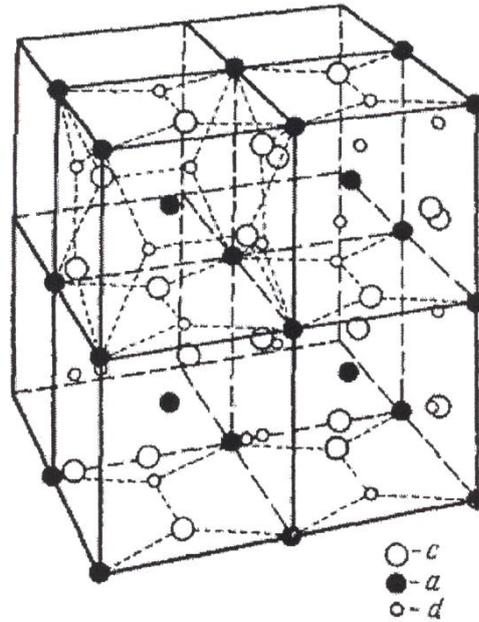


Рис. 1.1 Расположение катионов в а, с, d-узлах четырех октантов элементарной ячейки граната [4]

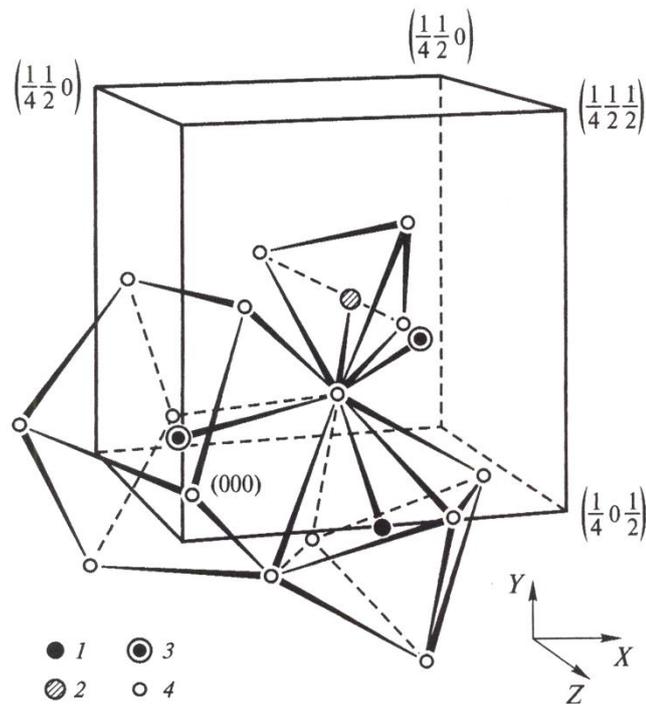


Рис. 1.2 Расположение координационных полиэдров кислорода в гранате:
 1 – катион в 16a-положении $(0, 0, 1/2)$; 2 – катион в 24d-положении $(0, 1/4, 3/8)$;
 3 – катионы в 24c-позициях $(1/4, 1/8, 1/2)$ и $(0, 1/4, 5/8)$; 4 – O^{2-} ; + – центр симметрии. Цифры обозначают координаты ионов, выраженные в долях параметра элементарной ячейки

Структурная формула феррогранатов имеет вид: $\{Me_3^{3+}\}\{Fe_2^{3+}\}(Fe_3^{3+})O_{12}^{2-}$, где в фигурные скобки заключены ионы Me^{3+} , занимающие *c*-положения; в квадратные – ионы железа, занимающие *a*-положения; в круглые – ионы железа, занимающие *d*-положения.

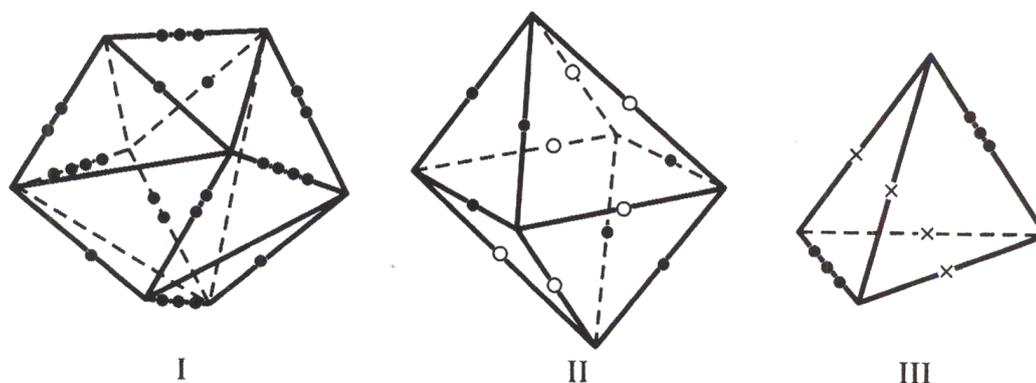


Рис.1.3 Координатные полиэдры кислорода в соединениях со структурой граната:

I – додекаэдр; II – октаэдр; III – тетраэдр; • - общее ребро додекаэдра и октаэдра;

•• - общее ребро двух додекаэдров; ••• - общее ребро додекаэдра и тетраэдра;

•••• - ребро додекаэдра; ○ – ребро октаэдра; x – ребро тетраэдра

Наличие в ферритах-гранатах пустот, представляющих двенадцатигранник, составленный из пятиугольников, свидетельствует о том, что укладку ионов кислорода в феррогранатах уже невозможно считать плотнейшей. Кроме того, фактическое расположение ионов кислорода по кристаллическим осям не полностью отвечает кубической симметрии. Это несоответствие мало и оценивается через степень искажения тетраэдров и октаэдров.

Следует отметить также, что додекаэдрические позиции не являются эквивалентными по катионной емкости. Насчитывается 12 различных типов додекаэдрических мест, характеризующихся одинаковой геометрией окружения, но имеющих различную ориентацию локальных осей. В соответствии с этим можно выделить шесть магнитно-неэквивалентных положений, занимаемых редкоземельными ионами (РЗ-ионами), т.е. принципиально необходимо учитывать шесть магнитных подрешеток, образованных катионами *c*-узлов. Согласно

некоторым теориям, именно упорядочение ионов в *c*-подрешетке является источником большой наведенной анизотропии и феррогранатах. Однако в первом приближении можно рассматривать эту подрешетку как единое целое.

Из рис.1.2 и 1.3 видно, что координационные полиэдры ионов кислорода в гранатах имеют неправильную форму, а расположение ионов Me^{3+} в додекаэдрах неравномерное. Каждый ион кислорода расположен в вершине одного тетраэдра, одного октаэдра и двух додекаэдров. Таким образом, ион O^{2-} имеет в качестве соседей: по одному иону Fe^{3+} в положениях $24d$ и $16a$ на расстояниях 0,188 и 0,2 нм и по два иона Me^{3+} в положении $24c$ на расстояниях 0,243 и 0,237 нм.

В таблице 1.1 представлены расстояния между ближайшими ионами для иттрий-железистого граната (ИЖГ) [8].

Таблица 1.1 Расстояние между ближайшими ионами для $Y_3Fe_5O_{12}$ [8]

Ион	Соседние ионы	Расстояние, Å
Y^{3+}	$4Fe^{3+} (a)$	3,46
	$6Fe^{3+} (d)$	3,09 (2); 3,79 (4)
	$8O^{2-}$	2,37 (4); 2,43 (4)
$Fe^{3+} (a)$	$2Y^{3+}$	3,46
	$6Fe^{3+} (d)$	3,46
	$6O^{2-}$	2,00
$Fe^{3+} (d)$	$6Y^{3+}$	3,09 (2); 3,79 (4)
	$4Fe^{3+} (a)$	3,46
	$4Fe^{3+} (d)$	3,79
	$4O^{2-}$	1,88
O^{2-}	$2Y^{3+}$	2,37; 2,43
	$1Fe^{3+} (a)$	2,00
	$1Fe^{3+} (d)$	1,88
	$9O^{2-}$	2,68 (2); 2,81; 2,87; 2,96; 2,99 (2); 3,16 (2)

В таблице 1.2 представлены углы межионных связей в $Y_3Fe_5O_{12}$ [8]. В каждом случае имеются два различных угла $O^{2-} - Fe^{3+} - O^{2-}$: для октаэдра $87,2^\circ$ и $96,6^\circ$, для тетраэдра $99,9^\circ$ и $114,3^\circ$. Каждый ион кислорода является общим для двух восьмиугольных двенадцатигранников, одного октаэдра и одного тетраэдра. Таким образом, для каждого иона кислорода близлежащими являются следующие положительные ионы: два Y^{3+} , один $Fe^{3+} (a)$ и один $Fe^{3+} (d)$ (см. табл. 1.1 и 1.2). Такая особенность структуры – чрезвычайно важна для магнитных свойств.

Таблица 1.2 Углы межионных связей в $Y_3Fe_5O_{12}$ [8]

Ионы	Угол, град
$Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Fe^{3+}(d)$	126,6
$Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Y^{3+*}$	102,8
$Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Y^{3+**}$	104,7
$Fe^{3+}(d) - O^{2-} - Y^{3+*}$	122,2
$Fe^{3+}(d) - O^{2-} - Y^{3+**}$	92,2
$Y^{3+} - O^{2-} - Y^{3+}$	104,7
$Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Fe^{3+}(a)$ (4,41) ^{***}	147,2
$Fe^{3+}(d) - O^{2-} - Fe^{3+}(d)$ (3,41)	86,6
$Fe^{3+}(d) - O^{2-} - Fe^{3+}(d)$ (3,68)	78,8
$Fe^{3+}(d) - O^{2-} - Fe^{3+}(d)$ (3,83)	74,7
$Fe^{3+}(d) - O^{2-} - Fe^{3+}(d)$ (3,83)	74,6

* Расстояние $Y^{3+} - O^{2-}$ равно 2,43 Å.

** Расстояние $Y^{3+} - O^{2-}$ равно 2,37 Å.

*** Числа в скобках означают наибольшее из расстояний $Fe^{3+}(a \text{ или } d) - O^{2-}$.

Наименьшие расстояния составляют (см. табл. 2 Å для $Fe^{3+}(a) - O^{2-}$ и 1,88Å для $Fe^{3+}(d) - O^{2-}$).

Обменное взаимодействия двух магнитных ионов Me , между которыми находится ион кислорода, было впервые обнаружено Крамерсом [56] и затем более глубоко изучено Андерсоном [57] и Ван-Флеком [58]. Важной особенностью этого взаимодействия является перекрытие гантелеобразного электронного облака 2p-электронов кислорода с электронными облаками магнитных ионов.

Чем сильнее выражено это перекрытие, тем больше величина взаимодействия. Таким образом, взаимодействие будет наиболее сильным при малых расстояниях $Me - O$ и углах $Me_1 - O - Me_2$, близких к 180° . Следовательно, для иттриевого феррита со структурой типа граната самое сильное взаимодействие будет иметь место между $Fe^{3+}(a)$ и $Fe^{3+}(d)$, для которых угол $Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Fe^{3+}(d)$ равен $126,6^\circ$ (табл.1.2). Энергия этого взаимодействия в ферритах отрицательна, как это было впервые показано Неелем [59]. Так как в формульной единице имеется три иона $Fe^{3+}(d)$, и два иона $Fe^{3+}(a)$, суммарный магнитный момент при этом взаимодействии соответствует моменту одного Fe^{3+} , т.е. равен 5μБ.

При сравнении ферритов со структурами типа граната и шпинели обнаруживаются существенные различия в магнитном взаимодействии. В ферритах со структурой граната магнитные ионы в эквивалентных положениях, по-видимому, слабо взаимодействуют между собой, так как или расстояние от иона кислорода до

магнитного иона велико, или угол $Me_1 - O - Me_2$ близок к 90° (см. табл.1.2). В ферритах со структурой типа шпинели каждый ион железа, находящийся в октаэдрическом положении, может заметно взаимодействовать с двенадцатью другими ионами железа, также находящимися в октаэдрических положениях.

Другое различие этих двух структур заключается в неодинаковом количестве магнитных ионов, с которыми данный ион взаимодействует наиболее сильно. В формульной единице граната каждый из двух октаэдрических ионов, находящихся в положениях 16(a), взаимодействует с шестью тетраэдрическими ионами в положениях 24(d), а каждый из трех тетраэдрических ионов взаимодействует с четырьмя октаэдрическими ионами, так что всего получается 24 взаимодействия. В формульной единице шпинели каждый из двух октаэдрических ионов в положениях 16 (d) взаимодействует с шестью тетраэдрическими ионами в положениях 8(a), а каждый тетраэдрический ион взаимодействует с двенадцатью октаэдрическими, так что всего получается тоже 24 взаимодействия. Однако формульная единица иттриевого граната содержит пять магнитных ионов, тогда как формульная единица шпинели – только три. Следовательно, число взаимодействий, приходящихся на один магнитный ион в гранате, составляет $3/5$ этого числа для шпинели. Так как величина энергии взаимодействия, приходящаяся на магнитный ион, пропорциональна температуре Кюри T_c , то следует ожидать, что значение T_c для граната и шпинели будут соотноситься как 3:5. Действительно, для $Y_3Fe_5O_{12}$ $T_c = 559$ К, что составляет 0,66 от величины T_c для магнетита (848 К).

Ранее считалось, что необходимым условием образования кристаллов со структурой граната является критерий $r_{Me^{3+}} / r_{Fe^{3+}} \leq 1,7$, означающий, что решетка граната формируется только в тех случаях, когда ионный радиус c -иона не превышает 0,114 нм. Поэтому, как правило, в создании простых ферритов-гранатов участвуют ионы Y^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} . Ионы La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} и Nd^{3+} из-за своих слишком больших размеров не образуют простых феррогранатов. Однако дальнейшие экспериментальные исследования показали, что указанное ограничение по геометрическому фактору не всегда выполняется. При

определенных условиях иногда даже удается добиться существенного перераспределения катионов по неэквивалентным кристаллографическим положениям гранатовой структуры. Так были синтезированы гранаты, в которых ионы редкоземельных элементов (РЗЭ) занимают не только додекаэдрические, но и часть октаэдрических узлов. Имеются также сведения о том, что ионы Li^+ , Co^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} обнаружены во всех трех типах позиций, а Sc^{3+} входит кроме a -узлов, еще и в c -узлы.

Кристаллическая структура граната за счет изоморфных замещений допускает образование непрерывных рядов твердых растворов. Поэтому указанные выше La^{3+} , Pr^{3+} и Nd^{3+} , замещая в определенных пропорциях РЗ-ионы, могут давать твердые растворы со структурой граната.

В таблице 1.3 представлены значения ионного радиуса, параметра элементарной ячейки и рентгеновской плотности для ферритов-гранатов $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ различных составов.

Таблица 1.3 Ионный радиус R^{3+} (координация 8), параметр элементарной ячейки a и рентгеновская плотность d_x ферритов-гранатов $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [17, 55, 60]

Феррит-гранат	Ионный радиус R^{3+} . 10^{-1} нм	a , 10^{-1} нм	d_x , г/см ³
$\text{La}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1,190	(12,767) ^{*1}	(5,67) ^{*1}
$\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1,137	(12,646) ^{*1}	(5,87) ^{*1}
$\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1,120	(12,600) ^{*1}	(6,00) ^{*1}
$\text{Sm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1,087	12,529	6,23
$\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1,073	12,498	6,31
$\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1,061	12,471	6,46
$\text{Tb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1,044	12,436	6,55
$\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1,030	12,405	6,61
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1,016	12,376	5,17
$\text{Ho}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1,017	12,375	6,77
$\text{Er}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1,004	12,347	6,87
$\text{Tm}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	0,991	12,323	6,94
$\text{Yb}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	0,982	12,302	7,06
$\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	0,972	12,283	7,14

*1 – аппроксимированное значение

В таблице 1.4 представлены межионные расстояния до ближайших соседей для различных ферритов-гранатов $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [60].

Таблица 1.4 Межионные расстояния \AA до ближайших соседей при 673 К из данных по дифракции нейтронов [60]

Составляющие граната	Гранат					
	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
$R^{3+} - O^{2-}$	2,371 (7)	2,360 (11)	2,362 (5)	2,351 (10)	2,340 (15)	2,336 (6)
$R^{3+} - O^{2-}$	2,464 (7)	2,441 (11)	2,436 (5)	2,415 (10)	2,424 (15)	2,410 (6)
$Fe^{3+}[a] - O^{2-}$	2,025(12)	2,030 (15)	2,018 (9)	2,019 (12)	2,007 (16)	2,025 (8)
$Fe^{3+}[d] - O^{2-}$	1,862(12)	1,864 (12)	1,860 (9)	1,868 (12)	1,863 (18)	1,850 (9)

Примечание. В скобках указана погрешность в последней цифре.

Следует отметить, что в додекаэдрические позиции ферритов-гранатов могут входить даже ионы Pb^{2+} , имеющие радиус 0,129 нм.

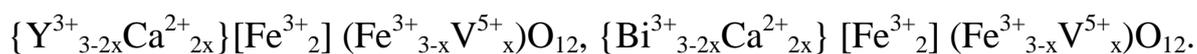
Количество ионов Pb^{2+} и Pb^{4+} , входящих в структуру ФГ, может составлять 0,37/ф.е., а без изменения зарядового состояния других катионов (Fe^{3+}) – до 0,07/ф.е. [61]. Высокая концентрация элементов с большим ионным радиусом достигается за счет их комбинации с катионами, обладающими малым радиусом и заполняющими совместно с ними позиции одного сорта.

Что же касается ионов Fe^{3+} , то они могут неограниченно замещаться многими ионами, в частности Al^{3+} , Ga^{3+} , тоже образуя непрерывный ряд твердых растворов – гранатов. Следует заметить, что наибольший практический интерес представляют именно феррогранаты с замещенными ионами железа и редкоземельных элементов. На их основе созданы важные материалы для техники сверхвысоких частот (модуляторы, линии задержки, фазовращатели и др.), средств автоматизации и вычислительной техники (устройства памяти и логики, использующие движение доменов в магнитоодноосных материалах и др.). [62-104].

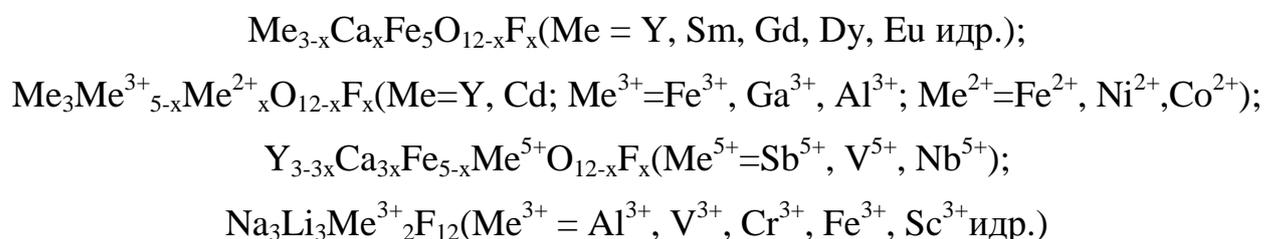
Катионное распределение ферритов-гранатов в большой степени зависит от размеров катионов. Самые «крупные» катионы склонны занимать додекаэдрические, «средние» - октаэдрические, а «малые» - тетраэдрические пустоты. Так, ионы Bi^{3+} (0,117 нм) или Ca^{2+} (0,099 нм) обладают большим предпочтением к додекаэдрическим позициям, чем ионы Si^{4+} (0,039 нм), занимающие исключительно тетраэдры, или V^{5+} (0,059 нм). Однако число катионов,

стремящихся занять определенные местоположения в структуре граната, как и в случае шпинелей, ограничено. В качестве ионов, занимающих только *c*-подрешетку, можно назвать Cu^+ , Ag^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , *a*-подрешетку – Mn^{3+} , Re^{4+} , Rh^{4+} , Nb^{5+} , Te^{6+} , и *d*-подрешетку – Si^{4+} , P^{5+} , V^{5+} . Некоторые катионы могут одновременно находиться в двух подрешетках, а ионы Li^+ , Co^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} - даже в трех подрешетках. Предпочтение ионов определенным местоположениям в структуре феррогранатов скорее исключение, чем правило. Подтверждением этому являются соединения кальций - германиевых гранатов с редкоземельными ионами в *a* - положениях.

Известный интерес для практики представляют феррогранаты, в которых трехвалентные ионы иттрия и железа замещены двух- и пятивалентными ионами некоторых металлов, например,



Отметим, что большинство феррогранатов содержит в качестве аниона кислород. Однако существуют гранаты, в которых кислород частично или полностью замещен фтором, например:



В таблице 1.5 представлена информация о вхождении в $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ различных ионов [105].

Ферриты-гранаты являются исключительно удобным объектом для проверки различных моделей теории магнетизм и изучения магнитных фазовых переходов. Точность стехиометрического состава гранатов (в гранате, в отличие от других типов ферритов, не содержится незаполненных позиций), выгодно отличает их от таких оксидных соединений как шпинели и перовскиты, которые легко образуют дефектные структуры и потому не позволяют исследовать многие закономерности процессов и явлений в «чистом виде». Специфика структуры граната, допускающая изоморфные замещение, дает возможность вводить одни и те же ионы в различные

кристаллографические позиции и исследовать эффекты кристаллических полей различной симметрии.

Особо следует отметить иттриевый феррит-гранат ($Y_3Fe_5O_{12}$), имеющий две магнитные подрешетки, высококачественные монокристаллы которого удалось получить в первую очередь. Это исключительно удобный модельный материал – его по праву выделяют среди других подобных ему соединений.

Таблица 1.5 Вхождение различных ионов в $Y_3Fe_5O_{12}$. Ионные радиусы $R_{и}$ (10^{-1} нм), x_{max} – максимальное вхождение на формульную единицу, предпочтение для различных кристаллографических позиций [105]

Тетраэдрические <i>d</i> -позиции				Октаэдрические <i>a</i> -позиции				Додекаэдрические <i>c</i> -позиции			
Ион	$R_{и}$	x_{max}	a^*	Ион	$R_{и}$	x_{max}	a^*	Ион	$R_{и}$	x_{max}	a^*
Fe ³⁺	0,492	3	-	Fe ³⁺	0,642	2	-	Y ³⁺	1,016	3	-
B ³⁺	0,11(?)	?	-					(Mg ³⁺)	0,89	?	Si ⁴⁺
Si ⁴⁺	0,26	3	Ca ²⁺					Mn ²⁺	0,96	?	Ge ⁴⁺
Be ²⁺	0,27	>0,1(?)	Fe ⁴⁺					Lu ³⁺	0,972	3	-
V ⁵⁺	0,355	1,5	Ca ²⁺	Mn ⁴⁺	0,530	?		Yb ³⁺	0,982	3	-
Ge ⁴⁺	0,390	<3	Ca ²⁺	(Ge ⁴⁺)	0,530	?	Ca ²⁺				
Al ³⁺	0,390	3	-	(Al ³⁺)	0,539	2	-				
				(Te ⁶⁺)	0,56	0,25	Ca ²⁺				
(Ti ⁴⁺)	0,42	~0,2	Ca ²⁺	Ti ⁴⁺	0,582	~0,5	Ca ²⁺	Tb ³⁺	1,044	3	-
Ga ³⁺	0,470	3	-	(Ga ³⁺)	0,610	2	-	Gd ³⁺	1,061	3	-
(Sn ⁴⁺)	0,55	<1,0	Ca ²⁺	Sn ⁴⁺	0,708	2	Ca ²⁺	Eu ³⁺	1,073	3	-
(Co ²⁺)	0,58	~0,5	Ge ⁴⁺	Co ²⁺	0,745	2	Ge ⁴⁺	Sm ³⁺	1,087	3	-
Fe ⁴⁺	(0,585)	0,1	Ca ²⁺	Sb ⁵⁺	0,616	2	Ca ²⁺ , Na ⁺	Th ⁴⁺	1,095	~0,9	Ca ²⁺
				Cr ³⁺	0,615	~0,6	-	Cd ²⁺	1,10	3	Ge ⁴⁺
(Zn ²⁺)	0,60	0,7	F ⁻	Zn ²⁺	0,740	2	Ge ⁴⁺	Nd ³⁺	1,120	~1,8	-
(Ir ⁴⁺)	0,625	?	(Fe ²⁺)	Ir ⁴⁺	0,625	>0,05(?)	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Ca ²⁺	1,124	3	V ⁵⁺
				Mn ³⁺	0,645	~0,65(?)	-	Bi ³⁺	1,132	1,2-1,9	-
Fe ²⁺	0,63	1	F ⁻	Fe ²⁺	0,730	~0,45	Si ⁴⁺	Pr ³⁺	1,137	~1,1	-
(Ru ³⁺)	0,68	?	-	Ru ³⁺	0,680	>0,02(?)	-	Ce ³⁺	1,143	~0,13?	-
				Ni ²⁺	0,690	~1,5	Ge ⁴⁺	Na ⁺	1,18	3	Te ⁶⁺
				Hf ⁴⁺	0,710	2	Ca ²⁺	La ³⁺	1,190	0,45	-
				Mg ²⁺	0,720	~1,8	Si ⁴⁺	Sr ²⁺	1,240	~1,0	Sn ⁴⁺
				Cu ²⁺	0,730	<0,2(?)	Ge ²⁺	Pb ²⁺	1,29	1(?)	Ge ⁴⁺
				Zr ⁴⁺	0,745	2	Ca ²⁺				
				Sc ³⁺	0,745	~1,5-1,6	-				
				In ³⁺	0,792	~0,9-1,0	-				
				Mn ²⁺	0,830	~0,4	Si ⁴⁺				

Примечание. a^* – ионы используемые для компенсации заряда.

Иттрий-железный гранат используется как основа при разработке материалов магнитоэлектроники. Обладая узкой линией ферромагнитного резонанса (ФМР), иттриевый ФГ не утратил и своего самостоятельного значения в технике СВЧ [62-65; 67-72; 78-81; 96].

Исключительно широк диапазон применения гранатов – от материалов для оптических квантовых генераторов до многочисленных устройств в каналах обработки СВЧ-сигналов и оптической информации, сверхбольших интегральных схем памяти (ЗУ и ЦМД), датчиков физических полей различной природы и т.п. [62-104].

В силу высокой практической значимости ферритов большую важность приобретает знание катионного распределения и параметров кристаллической решетки. В таблице 1.3 приведены параметры решетки некоторых простых соединений со структурой граната.

Параметры решеток более сложных составов можно оценить с помощью простой интерполяции данных, взятых для различных комбинаций простых гранатов. Параметр элементарной ячейки определяется размерами катионов и анионов, входящих в структуру граната. Разработано много моделей для оценки величины a . Но, пожалуй, самыми надежными из них являются эмпирические формулы, полученные на основе обработки (регрессивного анализа) большого количества данных по параметрам решетки простых и замещенных гранатов. Приводимое ниже соотношение позволяет аппроксимировать параметр решетки с погрешностью $\sim 10^{-3}$ нм [55]:

$$a = a_0 + a_a r_a + a_d r_d + a_{ca} r_c r_a + a_{cd} r_c r_d, \quad (1.1)$$

где: $a_0 = 0,702954$ нм; $a_c = 3,31277$ нм; $a_a = 2,49398$ нм; $a_d = 3,34124$ нм; $a_{ca} = - 8,7758$ нм⁻¹; $a_{cd} = - 13,8777$ нм⁻¹; r_i – ионные радиусы элементов, входящих в соответствующие подрешетки.

В первом приближении наблюдается линейная зависимость между a и r_i ; квадратичные формы корреляционных членов дают поправку на нелинейность. Для многокомпонентных составов в качестве эффективных ионных радиусов берутся

средневзвешенные величины по каждой отдельно взятой подрешетке с учетом относительного вклада всех ионов, находящихся в данной координации. Поэтому

$$r_{эфф} = \sum_i^n x_i r_i / n, \quad (1.2)$$

где x_i – количество элемента с ионным радиусом r_i в подрешетке, содержащей общее количество разнородных типов ионов, равное n .

Существуют таблицы ионных и атомных радиусов многих элементов, имеющих различные значения в зависимости от геометрии окружающих частиц. Наиболее полный анализ таких данных и их обобщение дали в своей работе Шеннон и Превитт, позже эти данные были уточнены Шенноном [106].

Уравнение (1.2) может быть использовано и для решения обратных задач, таких как нахождение катионного распределения (состава соединения) по данным о параметрах решетки и расчет величины ионных радиусов.

В таблице 1.6 содержатся характеристики ионов, определяющие возможность образования сложных гранатов: вероятность вхождения ионов в подрешетку ζ , максимальное содержание элемента x_{im} в подрешетке, приходящееся на 1 ф.е. типа $Me_3Me_5O_{12}$, ионный радиус r_i и изменение параметра решетки Δa , при замещениях Δx_i и $Y_3Fe_5O_{12}$ для различного типа ионов.

Таблица 1.6 Значения некоторых характеристик, определяющих возможность образования сложных гранатов (значения r_i и $\Delta a/\Delta x$ даны в пикометрах)

Ион	Подрешетка	ζ	x_{im}	r_i , пм	$\Delta a/\Delta x$, пм
1	2	3	4	5	6
Lu ³⁺	<i>c</i>	0,85...0,98	3,0	97,7/97,2	-3,1
	<i>a</i>	0,02...0,15	-	84,9	16,6
Yb ³⁺	<i>c</i>	0,88...0,98	3,0	98,5/98,2	-2,5
	<i>a</i>	0,02...0,12	-	85,8	17,5
Tm ³⁺	<i>c</i>	0,88...0,98	3,0	99,4/99,1	-1,8
	<i>a</i>	0,02...0,12	0,36	86,9	18,4
Er ³⁺	<i>c</i>	0,97...0,99	3,0	100,4/100,4	-1,0
	<i>a</i>	0,03...0,01	0,08	88,1	19,4
Y ³⁺	<i>c</i>	0,98...1,00	3,0	101,9/101,6	0
	<i>a</i>	0,00...0,02	0,06	89,2	20,3
Ho ³⁺	<i>c</i>	0,98...1,00	3,0	101,5/101,7	0
	<i>a</i>	0,00...0,02	0,06	89,4	20,4
Dy ³⁺	<i>c</i>	1,0	3,0	102,7/103,0	0,8
Tb ³⁺	<i>c</i>	1,0	3,0	104,0/104,4	2,4

Gd ³⁺	<i>c</i>	1,0	3,0	105,3/106,1	3,2
Eu ³⁺	<i>c</i>	1,0	3,0	106,6/107,3	4,1
Sm ³⁺	<i>c</i>	1,0	3,0	107,9/108,7	5,1
1	2	3	4	5	6
Nd ³⁺	<i>c</i>	1,0	2,0	110,9/112,0	6,9
Pr ³⁺	<i>c</i>	1,0	1,4	112,9/113,7	8,5
La ²⁺	<i>c</i>	1,0	0,7	116,0/119,0	12,2
Pb ²⁺	<i>c</i>	0,6...1,0	0,5	129,0	18,8
Pb ⁴⁺	<i>c</i>	0,0...0,4	0,2	94,0	- 5,6
	<i>a</i>	0,0...0,3	0,2	77,5	10,7
Ca ²⁺	<i>c</i>	1,0	3,0	112,0/112,4	-
Bi ³⁺	<i>c</i>	1,0	2,3	117,0/113,2	5,1...8,3
Fe ²⁺	<i>a</i>	1,0	0,05	77,0	10,2
	<i>d</i>	-	-	63,0	-
Fe ³⁺	<i>a</i>	0,0...1,0	2,0	64,5/64,2	0
	<i>d</i>	0,0...1,0	3,0	49,0/49,2	0
Ga ³⁺	<i>a</i>	0,05...0,15	2,0	62,0/61,0	-1,8
	<i>d</i>	0,85...0,95	3,0	47,0/47,0	-
Ge ⁴⁺	<i>a</i>	0,02...0,04	2,0	53,0	-0,35
	<i>d</i>	0,96...0,98	3,0	39,0/39,0	-
Al ³⁺	<i>a</i>	0,1...0,4	2,0	53,5/53,9	-8,9
	<i>d</i>	0,6...0,9	3,0	39,0/39,0	-
In ³⁺	<i>a</i>	1,0	0,8	80,0/79,2	12,0
Pt ⁴⁺	<i>a</i>	1,0	0,05	63,0	-
Pt ²⁺	<i>d</i>	-	-	60,0	-
Sc ³⁺	<i>a</i>	-	-	74,5/74,5	-
	<i>c</i>	-	-	87,0	-
Zr ⁴⁺	<i>a</i>	-	-	72,0/74,5	-
Sn ⁴⁺	<i>a</i>	-	-	69,0/70,8	-
V ⁵⁺	<i>a</i>	-	-	54,0	-
	<i>d</i>	-	-	35,5/37,0	-
Sb ⁵⁺	<i>a</i>	-	-	60,0/61,5	-
Sr ²⁺	<i>c</i>	-	-	126,0/124,0	-
Th ⁴⁺	<i>c</i>	-	-	105,0/109,5	-
Ti ⁴⁺	<i>a</i>	-	-	60,5/58,2	-
Mn ²⁺	<i>c</i>	-	-	93,0	-
	<i>a</i>	-	-	82,0	-
Ru ⁴⁺	<i>a</i>	-	-	62,0	-
Ba ²⁺	<i>c</i>	-	-	142,0	-

Примечание. В числителе для r_i приведены данные Шеннона – Превитта, в знаменателе – значения, рассчитанные по формула (1.2)

Поскольку некоторые катионы, имея тяготение к узлам какой-либо одной координации, входят одновременно и в пустоты с другой координацией, то при расчетах необходимо учитывать вероятность заполнения ими положений всех

типов. Например, для ферритов $Y_3Fe_{5-x}O_{12}$ доля ионов ζ , занимающих тетраэдрические позиции, может быть найдена из таблицы 1.7.

Таблица 1.7 Количество ионов ζ_d , занимающих тетраэдрические узлы в структуре граната $Y_3Fe_{5-x}Me_xO_{12}$ при различной степени замещения

Элементы	Степень замещения x									
	0,25	0,5	0,75	1,0	1,5	2,0	2,25	2,5	2,75	3,0
Al	0,9	0,875	-	0,815	0,76	0,72	0,7	0,685	-	0,66
Ga	-	0,93	-	0,90	0,865	0,805	-	0,71	0,68	0,648
Sc	0,11	-	0,21	-	-	-	-	-	-	-
In	-	0,11	-	-	-	-	-	-	-	-
Cr	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-

1.2. Диаграммы состояния феррогранатов

На сегодняшний день построены диаграммы состояния только для двух гранатообразующих систем ферритов: $Y_2O_3-Fe_2O_3$ и $Gd_2O_3-Fe_2O_3$ (см. рис.1.4 и 1.5). Для других систем установлено только наличие определенных соединений (соединения представлены в таблице 1.8).

Как видно из рис.1.4, 1.5 и табл.1.8, почти во всех системах представляющих интерес для ферритовой техники, наряду с феррогранатами имеются соединения со структурой перовскита. По химическому составу они довольно близки. Это приводит к тому, что очень часто при синтезе ферритов-гранатов образуются соединения со структурой перовскита.

Из всех ферритов-гранатов наиболее полно изучен феррит иттрия, что объясняется, с одной стороны, высоким уровнем его свойств, пригодных для самостоятельного использования в СВЧ-технике, а с другой, и это более существенно, феррит иттрия является основой многих практически важных СВЧ-ферритов со структурой граната.

Из диаграммы состояния $Y_2O_3 - Fe_2O_3$ видно, что феррит-гранат иттрия имеет весьма низкую область гомогенности лишь при температурах, превышающих $1300^\circ C$. Причем ширина этой области зависит от содержания кислорода в составе газовой фазы. Поэтому незначительные отклонения от стехиометрии или состава атмосферы при спекании могут приводить к появлению в феррите иттрия второй фазы. Установлено, что недостаток оксида железа приводит к выделению фазы $YFeO_3$, а избыток – к выделению Fe_3O_4 , т.е. появлению Fe^{2+} . Как в одном, так и в другом случаях происходит ухудшение свойств феррита иттрия и вообще составов на его основе.

Появление Fe^{2+} определяется не только исходным химическим составом ферритов-гранатов (ни один из промышленно важных феррогранатов не содержит оксида железа более чем 50% (мол.)), но и технологий. При этом можно назвать следующие наиболее существенные причины, обуславливающие появление этих ионов в феррогранатах: высокая температура спекания, нередко превышающая

1350...1370°С; относительно низкое парциальное давление кислорода при спекании феррогранатов на воздухе; химическая неоднородность шихты, вследствие чего в объеме спекаемых изделий могут быть участки со свободным Fe₂O₃, способным диссоциировать при высоких температурах с образованием магнетита.

Для устранения указанных причин в технологии феррогранатов используют следующие основные пути:

- достижение максимально возможной химической однородности шихты после операции смешения;
- проведение спекания ферритовых изделий в атмосфере кислорода или применение дополнительной термообработки готовых изделий с целью доокисления, возможно, образовавшихся Fe²⁺, т.е. перевод их в состояние Fe³⁺;
- снижение содержания Fe₂O₃ в исходном составе феррогранатов.

Таблица 1.8 Возможные фазы в системах Fe₂O₃ – РЗЭ

Система	Фаза	Структурный тип	Система	Фаза	Структурный тип
La ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	LaFeO ₃	Перовскит	Er ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	ErFeO ₃	Перовскит
Pr ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	PrFeO ₃	- >> -		Er ₃ Fe ₅ O ₁₂	Гранат
Nd ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃	NdFeO ₃	- >> -	Ho ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃	HoFeO ₃	Перовскит
Sm ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃	SmFeO ₃	- >> -		Ho ₃ Fe ₅ O ₁₂	Гранат
	Sm ₃ Fe ₅ O ₁₂	Гранат	Tm ₂ O ₃ -Fe ₂ O ₃	Tm ₃ Fe ₅ O ₁₂	- >> -
Eu ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃	EuFeO ₃	Перовскит	Yb ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃	YbFeO ₃	Перовскит
	Eu ₃ Fe ₅ O ₁₂	Гранат		Yb ₃ Fe ₅ O ₁₂	Гранат
Dy ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃	DyFeO ₃	Перовскит	Lu ₂ O ₃ - Fe ₂ O ₃	LuFeO ₃	Перовскит
	Dy ₃ Fe ₅ O ₁₂	Гранат		Lu ₃ Fe ₅ O ₁₂	Гранат

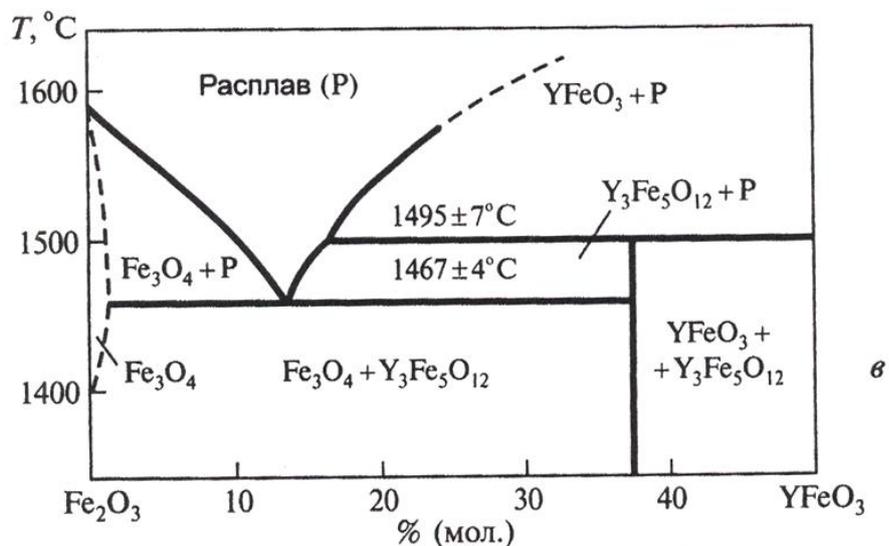
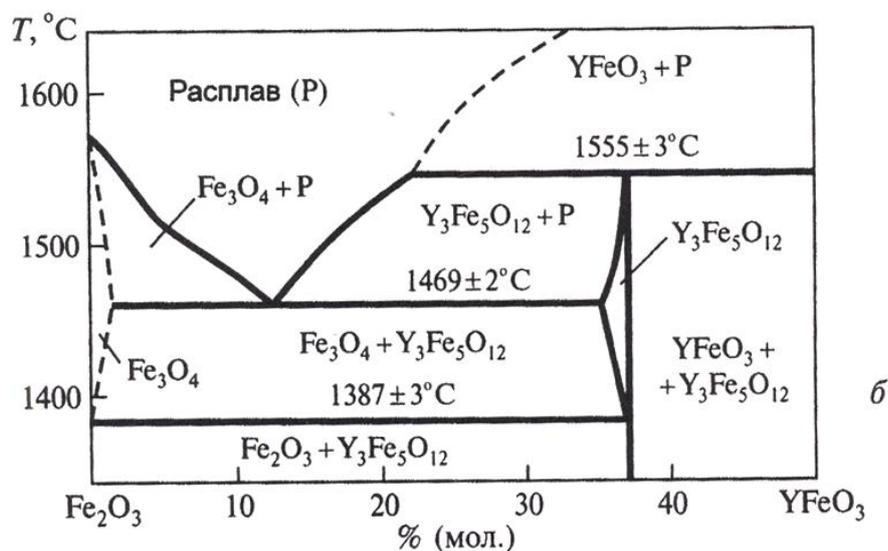
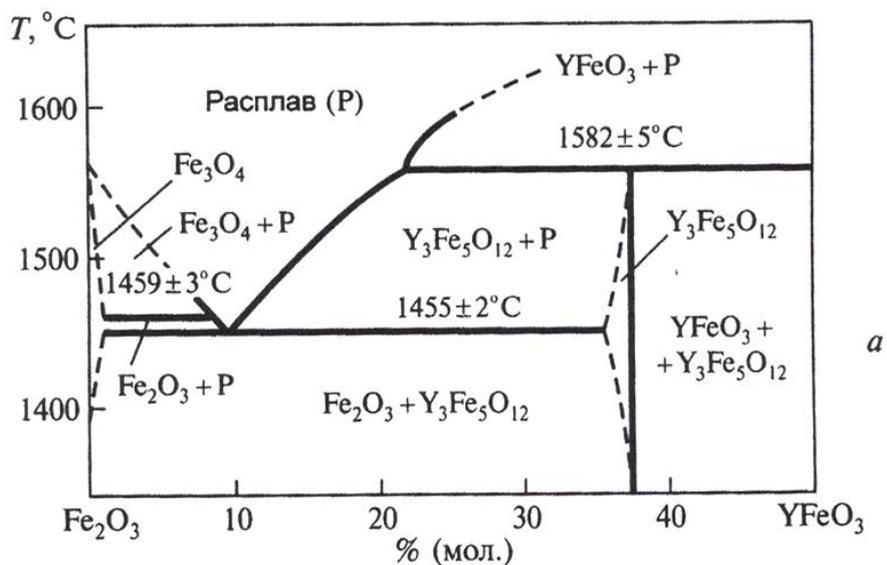


Рис.1.4 Фазовые равновесия в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{YFeO}_3$

при $p_{\text{общ}} = 1.01 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (а), $p_{\text{O}_2} = 0.21 \cdot 10^5$ (б) и переменном давлении кислорода, соответствующем диссоциации чистого CO_2 (в)

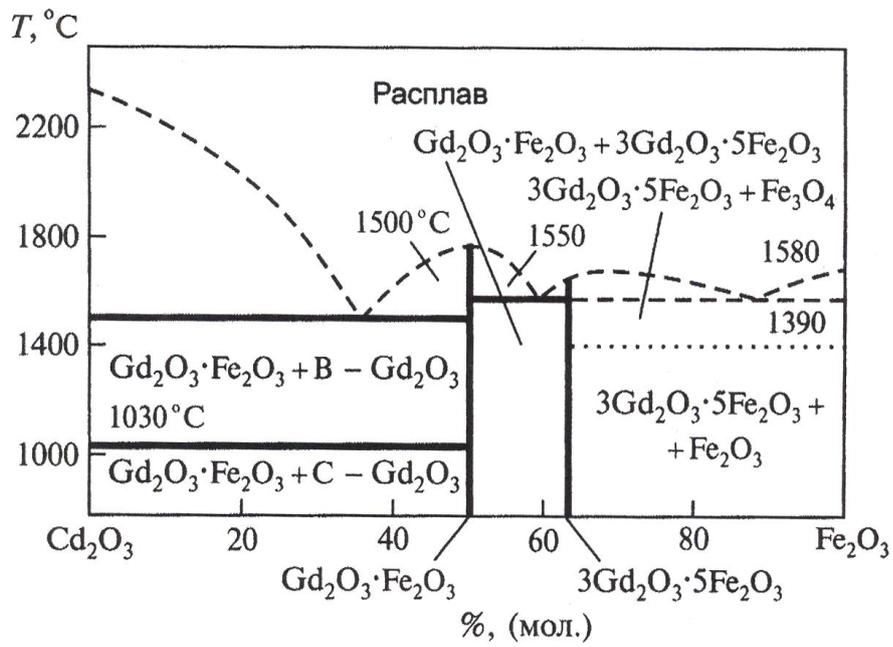


Рис.1.5 Диаграмма состояния системы $\text{Cd}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Модификация: В- Gd_2O_3 – моноклинная; С- Gd_2O_3 – кубическая

1.3. Основы керамической технологии поликристаллических феррогранатов для подложек микрополосковой техники.

Процесс синтеза всех поликристаллических ферритов (включая ферриты-гранаты) делится на две стадии: получение ферритовых порошков и изделий из них. Значительный объем выпуска ферритов определяет территориальное разделение на производство ферритовых порошков, отдельные марки которых выпускаются как самостоятельная продукция, и ферритовых изделий, широко применяемых в радиотехнике, электронике и машиностроении.

И в России, и за рубежом на сегодняшний день практически все промышленное производства ферритов осуществляется по керамической технологии.

Под керамической технологией, как правило, понимают производство изделий из порошков, включающее все процессы, связанные с ними [107,108].

Основными операциями керамического производства ферритовых подложек являются: тонкое измельчение исходного сырья → приготовление шихты → добавление пластификатора → приготовление формовочной массы → формование изделий из массы → удаление пластификатора → сушка → обжиг отформованных изделий → резка на пластины → шлифовка → полировка → резка под размер → контроль.

Известными промышленными способами получения ферритов являются: синтез из механической смеси оксидов или карбонатов; синтез термическим разложением твердой смеси солей; синтез соосажденных гидроксидов, карбонатов, оксалатов. Каждый из этих способов накладывает определенные ограничения на режимы последующих операции технологии изготовления ферритовых изделий, однако стандартное качество изделий обеспечивается в любом случае. Наиболее простым способом получения ферритов является смешивание оксидов. Именно этот способ получил чрезвычайно широкое распространение на практике.

К применяемому для производства ферритов сырью предъявляют два основных требования – стабильность химического состава и физико-химического состояния.

Под стабильностью химического состава следует понимать качественное и количественное постоянство максимально допустимых примесей.

Ферриты, а особенно ферриты-гранаты, очень чувствительны к примесям. Так добавка 0,1 – 0,2% (масс.) некоторых оксидов нередко может привести к полной потере свойств ферритами. Одни исследователи считают, что примеси не должны превышать 0,05, другие – 0,01% (масс.). Применять сырье такой чистоты в заводских масштабах не представляется возможным, ввиду значительных трудностей его получения и дороговизны.

Очевидно, более правильно говорить не вообще о сырье для производства ферритов, а о сырье для производства данной марки ферритов, и в соответствии с этим предъявлять требования к количеству примесей. Это позволит применять сырье высокой чистоты только для ферритов с наиболее высокими свойствами.

На рис. 1.6 представлена технологическая схема получения поликристаллических ферритов наиболее простым и распространенным способом – способом смешивания оксидов (карбонатов).

В отдельных случаях оксиды (марганца и др.) заменяют легкоразлагающимися углекислыми или азотнокислыми солями соответствующих металлов, что не сказывается на характере технологического процесса. Соли целесообразно использовать, если в оксидах металл может иметь различную трудно контролируемую валентность. Окисная технология обеспечивает отсутствие отходов и соответственно минимальный объем перерабатываемого сырья, исключение вредных атмосферных выделений и сточных вод, возможность точного соблюдения заданного состава при учете фактического содержания основного вещества в материале. Ее недостаток: необходимость тщательного измельчения и смешения оксидов для получения высокой однородности смеси. Смешение и помол производят в шаровых или вибрационных мельницах в воздушной или жидкой среде (мокрый помол).

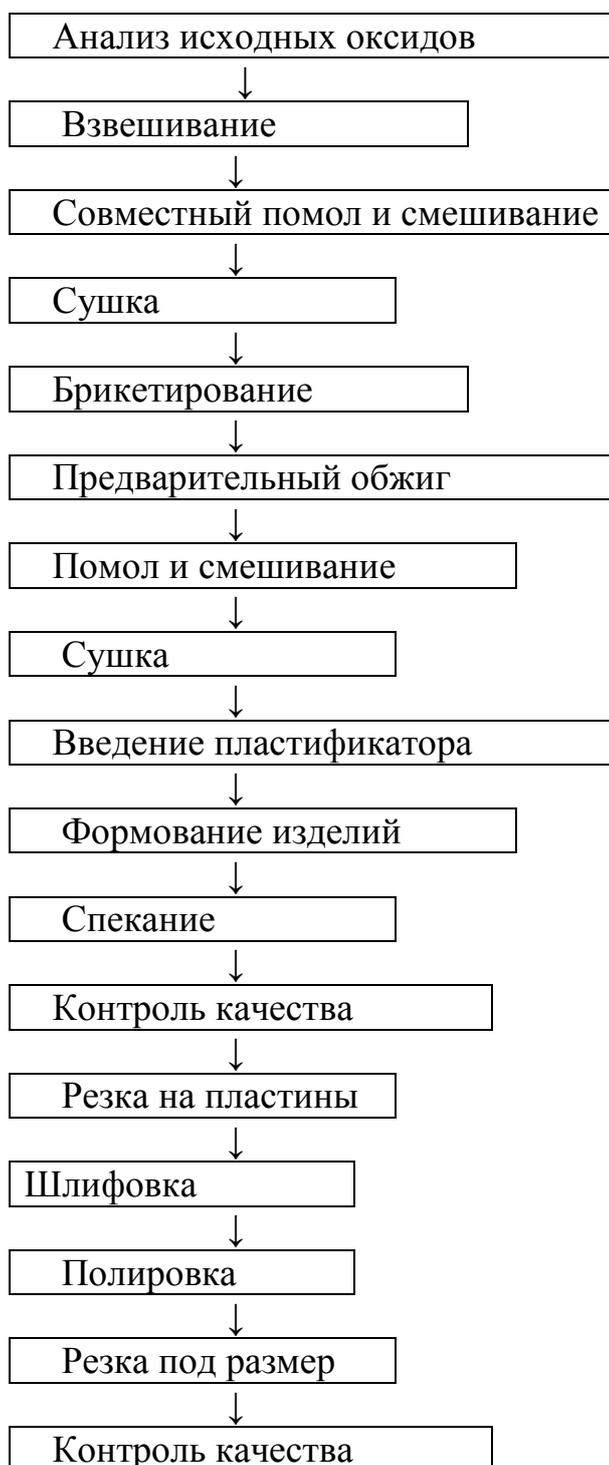


Рис. 1.6 Технологическая схема получения поликристаллических ферритов методом смешивания оксидов (карбонатов) (керамическая технология)

Тонкие порошки получают в струйных, планетарных, вихревых, электромагнитных мельницах и ультразвуковых диспергаторах. Продолжительность мокрого помола в вибромельницах составляет 1 – 2 часа; для интенсификации

процесса в жидкость вводят поверхностно-активные вещества. Высушенную шихту в виде брикетов, гранул или порошка обжигают на воздухе при 800...1200°С и повторно размалывают. При крупнотоннажном производстве ферритизацию проводят в камерных, туннельных или вращающихся печах. Последние обладают наибольшей производительностью.

1.4 Механизм образования ферритов со структурой граната

В системах $Y_2O_3 - Fe_2O_3$, $Me_2O_3 - Fe_2O_3$ (Me – редкоземельный элемент) твердофазное взаимодействие оксидов приводит к образованию двух соединений: $YFeO_3$ ($MeFeO_3$) и $Y_3Fe_5O_{12}$ ($Me_3Fe_5O_{12}$), кристаллизующихся соответственно в структуры перовскита и граната [107,108] многочисленных исследований следует, что в смесях оксидов Y_2O_3 , Me_2O_3 , взятых в соотношении 1:1 с Fe_2O_3 , в интервале температур

700...1000°C образуются лишь ортоферриты. В смесях с соотношением 1:5 при 700...1000°C продуктом реакции является ортоферрит, количество которого с увеличением температуры >1100°C постепенно уменьшается, сопровождаясь появлением феррогранатной фазы. Это означает, что синтез феррограната протекает через стадию образования ортоферрита $3/2 Y_2O_3 + 3/2 Fe_2O_3 \rightarrow 3 YFeO_3$, взаимодействующего далее с оксидом железа: $3 YFeO_3 + Fe_2O_3 = Y_3Fe_5O_{12}$ (рис.1.7)

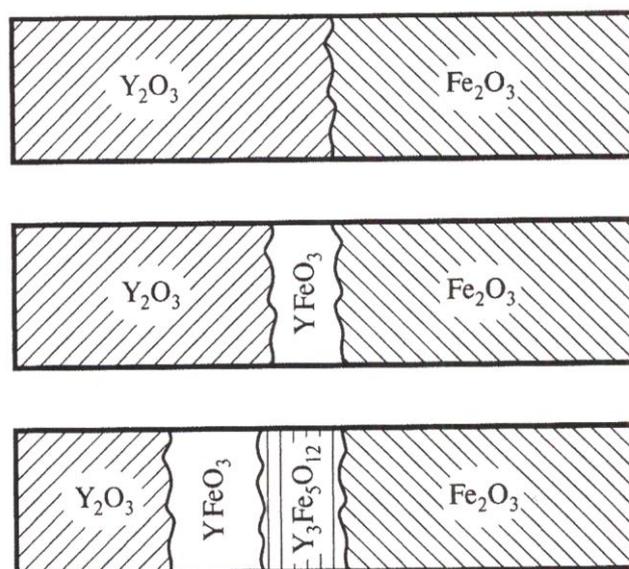


Рис. 1.7 Схема процесса образования иттриевого феррограната

Опыты с контактирующими таблетками $Y_2O_3 - Fe_2O_3$ и $YFeO_3 - Fe_2O_3$ позволили установить, что слой продукта реакции образуется соответственно на таблетках Y_2O_3 , $YFeO_3$ и кинетика его роста протекает по параболическому закону. Из этого можно заключить, что скорость реакции ферритообразования в данном

случае лимитируется диффузией и массоперенос осуществляется либо ионами Fe^{3+} , O^{2-} , либо Fe^{3+} и электронами, с переносом кислорода к границе раздела Y_2O_3 – продукт реакции через газовую фазу. Если принять, что новая структура формируется на основе решетки Y_2O_3 , то становится понятной последовательность твердофазных реакций. При изовалентном замещении иттрия в Y_2O_3 образуется вначале фаза перовскита, а затем граната, содержащая большую концентрацию Fe^{3+} .

Исследования взаимодействия Y_2O_3 с $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, приводящего к образованию YFeO_3 показали, что из принципиально возможных вариантов массопереноса через слой YFeO_3 , приведенных в таблице 1.8, в основном реализуется второй вариант, т.е. односторонняя диффузия ионов Fe^{3+} и O^{2-} при наличии некоторой доли встречной диффузии ионов Y^{3+} и Fe^{3+} .

Таблица 1.8 Схема массопереноса через слой YFeO_3

Вариант	Реакция на границе $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - YFeO_3	Компонент, диффундирующий через YFeO_3	Реакция на границе Fe_2O_3 – Y_2O_3
1	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} + \text{Y}^{3+} = 4\text{YFeO}_3 + \text{Fe}^{3+}$	$\begin{array}{c} \xrightarrow{\text{Fe}^{3+}} \\ \xleftarrow{\text{Y}^{3+}} \end{array}$	$\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Fe}^{3+} = \text{YFeO}_3 + \text{Y}^{3+}$
2	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} = 3\text{YFeO}_3 + 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$	$\begin{array}{c} \xrightarrow{2\text{Fe}^{3+}} \\ \xrightarrow{3\text{O}^{2-} \text{ или } 3/2\text{O}_2 + 6e} \\ \xleftarrow{3\text{Y}^{3+}} \end{array}$	$\text{Y}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{O}^{2-} = 2\text{YFeO}_3$
3	$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} + 2\text{Y}^{3+} + 3\text{O}^{2-} = 5\text{YFeO}_3$	$\begin{array}{c} \xrightarrow{3\text{O}^{2-} \text{ или } 3/2\text{O}_2 + 6e} \end{array}$	$\text{Y}_2\text{O}_3 = 2\text{Y}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$

Наблюдаемое экспериментально увеличение скорости образования ортоферрита и феррограната иттрия при уменьшении содержания кислорода в газовой фазе позволяет сделать предположение, что в данном случае весь процесс лимитируется диффузией ионов O^{2-} , уменьшение количества которых приводит к увеличению концентрации анионных вакансий в ортоферрите иттрия. Однако сопоставление экспериментально определенной константы параболического роста

слоя феррограната с вычисленной по уравнению Вагнера-Шмальцрида показало, что процесс образования $Y_3Fe_5O_{12}$, лимитируется диффузией ионов Fe^{3+} .

Возможные варианты массопереноса через слой $Cd_3Fe_5O_{12}$ при его образовании по реакции $3GdFeO_3 + Fe_2O_3 = Gd_3Fe_5O_{12}$ приведены в таблице 1.9. Исследование взаимодействия $GdFeO_3$ и Fe_2O_3 методом «свободной поверхности» показало, что феррогранат гадолиния образуется вследствие односторонней диффузии ионов Fe^{3+} и O^{2-} или Fe^{3+} и электронов (e) через слой продукта, растущего на поверхности $GdFeO_3$ (см. табл. 1.9, вариант 3).

В системе $BaO - 6Fe_2O_3$, наряду с ферритом бария $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ образуются и другие соединения. Установлено, что синтез феррита $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ в основном протекает через промежуточную стадию образования моноферрита $BaFe_2O_4$, кристаллизующегося в семи модификациях, появление которого по реакции $BaCO_3 + \alpha-Fe_2O_3 = \gamma-BaFe_2O_4 + CO_2$ начинается при температурах около $700^\circ C$. Образование гексаферрита бария $BaFe_2O_4 + 5Fe_2O_3 \rightarrow BaFe_{12}O_{19}$ проходит при температурах, превышающих $900^\circ C$, и полностью заканчивается лишь при $1150...1200^\circ C$.

Механизм получения $BaO \cdot 6Fe_2O_3$ в значительной степени зависит от предыстории используемого оксида железа и может происходить, минуя стадию появления $BaFe_2O_4$. По-видимому, образование гексагональной структуры феррита бария происходит в результате диффузии ионов бария в кислородный слой оксида железа. При избытке в шихте ионов бария по сравнению со стехиометрическим составом происходит более полное замещение слабо связанных ионов кислорода в структуре Fe_2O_3 , которое вызывает при зарядовом перераспределении изменение валентности ионов железа, а именно, появление двухвалентных ионов железа.

В системе $SrO - Fe_2O_3$ соединение $SrFe_2O_4$ отсутствует и синтез гексаферрита $SrO \cdot 6Fe_2O_3$ проходит, по-видимому, минуя стадию образования феррита со структурой перовскита по реакции $SrCO_3 + 6Fe_2O_3 \rightarrow SrFeCO_{2,5} + 5,5Fe_2O_3 + CO_2 \rightarrow SrFe_{12}O_{19}$.

Таблица 1.9 Схемы массопереноса через слой $\text{CdFe}_5\text{O}_{12}$

Вариант	Реакция на границе $\text{Gd}_3\text{FeO}_3\text{-Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Компонент, диффундирующий через $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	Реакция на границе $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} - \text{Fe}_2\text{O}_3$
1	$12\text{GdFeO}_3 + 3\text{Fe}^{3+} =$ $= 3\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} + 3\text{Gd}^{3+}$	3Gd^{3+} $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$ $\xleftarrow{3\text{Fe}^{3+}}$	$4\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Gd}^{3+} = \text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} +$ $+ 5\text{Fe}_2\text{O}_5 + 6\text{Gd}^{3+} + 9\text{O}^{2-} =$ $= 2\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
2	$15\text{GdFeO}_3 =$ $= 6\text{Gd}^{3+} + 9\text{O}^{2-} + 3\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	6Gd^{3+} $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$	$5\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{Gd}^{3+} + 9\text{O}^{2-} =$ $= 2\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$
3	$3\text{GdFeO}_3 + 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{O}^{2-} =$ $= \text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	9O^{2-} или $9/2\text{O}_2 + 18\text{e}$ $\xrightarrow{\hspace{2cm}}$ $2\text{Fe}^{3+} + 3\text{O}^{2-} \xrightarrow{3/2\text{O}_2 + 6\text{e}}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{O}^{2-}$

1.5 Магнитные свойства феррогранатов

Условия применения на СВЧ накладывают на феррогранаты специфические требования на его структуру и магнитные свойства. Как правило, рассмотрение и использование феррита производится, когда он намагничен до насыщения или близок к нему. Такое состояние феррогранатов облегчает их рассмотрение с точки зрения физических интерпретаций, так и для определения необходимых связей параметров невзаимного микрополоскового устройства и феррита.

В ферритах-гранатах приходится учитывать уже три магнитные подрешетки. Наиболее сильное антиферромагнитное взаимодействие, определяющее температуру Кюри T_c , осуществляется между ионами трехвалентного железа в октаэдрической $16a$ - и тетраэдрической $24d$ -подрешетках. Подрешетка $R3$ -ионов $24c$ наиболее сильно связана отрицательным обменным взаимодействием с тетраэдрической подрешеткой, причем эта связь примерно в 10 раз слабее, чем $(a-d)$ – взаимодействие. Результирующая намагниченность феррита-граната может быть рассчитана через намагниченность отдельных подрешеток следующим образом:

$$M_s = M_{24d} - M_{16a} - M_{24c} \quad (1.3)$$

В тех случаях, когда в подрешетке $24c$ находятся магнитные ионы лантаноидов, при определенной температуре в ферритах-гранатах может наступить состояние, при котором $M_{24c} = M_{24d} - M_{16a}$, то есть суммарный магнитный момент соединения равен нулю. В таком случае на кривой зависимости намагниченности от температуры появляется точка компенсации T_k (рис.1.8). При дальнейшем повышении температуры это равенство приобретает некоторый противоположно направленный магнитный момент (см. соотношение 1.4).

При образовании твердых растворов ферритов-гранатов характер изменения магнитных свойств определяется типом вводимых ионов и их распределением по подрешеткам. Если проводить замещение в подрешетке $24c$, то общую формулу феррита можно представить в виде $Me_{3-x}Me'_xFe_5O_{12}$, для которого магнитный момент будет описываться выражением:

$$M = (6-2x) M_{24c} + 2xM_{24c} - 6M_{24d} - 4M_{16a} \quad (1.4)$$

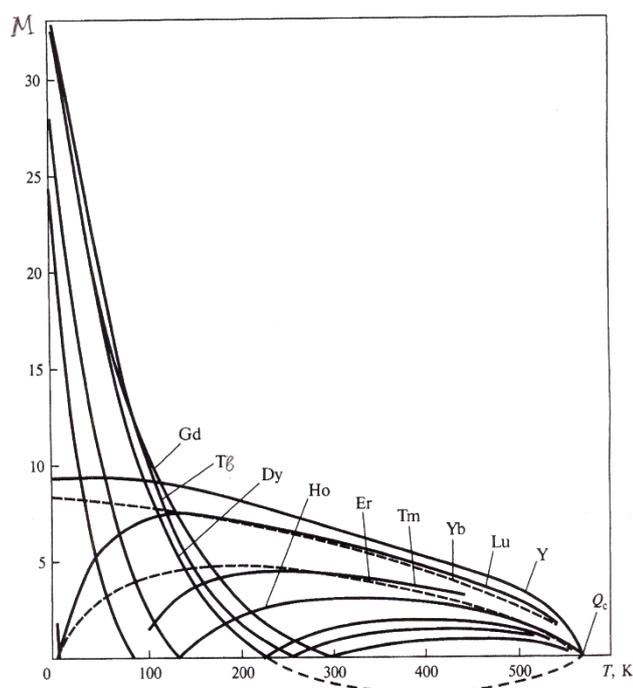


Рис.1.8 Температурная зависимость магнитного момента некоторых ферритов-гранатов

При наличии в *c*-подрешетке ионов разных сортов получают ферриты с различными свойствами. В таблицу 1.10 представлены значения температуры Кюри, температуры компенсации и намагниченности насыщения ферритов-гранатов $R_3Fe_5O_{12}$ различных составов [64; 105].

Таблица 1.10. Температура Кюри, температура компенсации [64] и намагниченность насыщения [105] редкоземельных ферритов-гранатов при температуре 295 К

Гранат	T_C , К	$T_{\text{комп.}}$, К	M_0 , $10^3/(4\pi)$ А/м
$Y_3Fe_5O_{12}$	558,9	-	1750
$Sm_3Fe_5O_{12}$	573,4	-	1675
$Eu_3Fe_5O_{12}$	562,4	-	1170
$Gd_3Fe_5O_{12}$	566	285,5	56
$Tb_3Fe_5O_{12}$	568	248,6	198
$Dy_3Fe_5O_{12}$	553	230,2	396
$Ho_3Fe_5O_{12}$	553	132,2	880
$Er_3Fe_5O_{12}$	556	83	1240
$Tm_3Fe_5O_{12}$	548	7,6	1397
$Yb_3Fe_5O_{12}$	549	< 20	1555
$Lu_3Fe_5O_{12}$	529,7	-	1815

В таблице 1.11, 1.12 и 1.13 представлены значения полей и констант магнитной кристаллографической анизотропии ферритов-гранатов различных составов.

Таблица 1.11 Значения констант анизотропии различных редкоземельных ферритов - гранатов [64]

Феррит-гранат	Т. К	$K_1 \cdot 10^4 \text{ Дж/м}^3$	$K_2, 10^4 \text{ Дж/м}$
$Y_3Fe_5O_{12}$	295	$-5,7 \div -6,3$	- 2,3
	273	- 7,8	- 0,26
	77	- 22,1	- 2,1
	4,2	- 24,8	- 2,3
	4,2	- 26,3	- 1,2
$Sm_3Fe_5O_{12}$	300	$- 17 \div - 18,2$	-
	77	- 1430	2100
	4,2	- 4000	-
$Eu_3 Fe_5O_{12}$	293	- 38	-
	4,2	- 400	- 156
$Gd_3 Fe_5O_{12}$	320	- 4,1	- 1,0
	80	- 44	- 3,5
	4,2	- 241	- 3,7
$Tb_3 Fe_5O_{12}$	300	- 8,2	-
	80	- 760	- 7600
	78	+ 480	- 4900
$Dy_3 Fe_5O_{12}$	300	$< - 5$	-
	80	- 970	214
$Ho_3 Fe_5O_{12}$	300	$< - 5$	-
	80	- 800	- 270
	4,2	- 30000	-
$Er_3 Fe_5O_{12}$	300	- 6,0	-
	110	- 22,0	-
	77	36 (+45)	-
	4,2	9000	50 000
$Tm_3 Fe_5O_{12}$	293	- 5,8 (-11)	0
	77	- 29,8 (- 210)	100
$Yb_3 Fe_5O_{12}$	300	- 6,1	-
	80	- 38,5	-
	4,2	- 6700	-

Таблица 1.12 Поля и константы магнитной кристаллографической анизотропии Vi - $Ca-V$ ферритов-гранатов при температуре $20^\circ C$

Феррит-гранат	M_0	K_1/M_0	K_2/M_0	K_1	K_2	Литература
	$10^3/(4\pi)$ А/м	$10^3/(4\pi)$ А/м		10^2 Дж/м ³		
$\text{Bi}_{0,8}\text{Ca}_{2,2}\text{Fe}_{3,9}\text{V}_{1,1}\text{O}_{12}$	180	-240	-5	-3,44	-0,07	[109]
$\text{Bi}_{0,5}\text{Ca}_{2,5}\text{Fe}_{3,75}\text{V}_{1,25}\text{O}_{12}$	400	-50	-4	-1,59	-0,1	[109]
$\text{Bi}_{0,2}\text{Ca}_{2,8}\text{Fe}_{3,6}\text{V}_{1,4}\text{O}_{12}$	630	-22	-2	-1,10	-0,1	[109]
$\text{Ca}_3\text{Fe}_{3,5}\text{V}_{1,5}\text{O}_{12}$	750	-16	-1	0,96	-0,06	[110]
$\text{Bi}_{0,4}\text{Ca}_{2,6}\text{Fe}_{3,6}\text{V}_{1,3}\text{In}_{0,1}\text{O}_{12}$	330	-38	-2	-1,0	-0,05	[110]
$\text{Bi}_{0,4}\text{Ca}_{2,6}\text{Fe}_{3,45}\text{V}_{1,3}\text{In}_{0,25}\text{O}_{12}$	80	-55	-4	-0,35	-0,02	[110]
$\text{Bi}_{0,2}\text{Ca}_{2,8}\text{Fe}_{3,5}\text{V}_{1,4}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{12}$	470	-28	-2	-1,05	-0,07	[110]
$\text{Bi}_{0,2}\text{Ca}_{2,8}\text{Fe}_{3,35}\text{V}_{1,4}\text{Sc}_{0,25}\text{O}_{12}$	230	-25	-3	-0,46	-0,05	[110]
$\text{Ca}_3\text{Fe}_{3,4}\text{V}_{1,5}\text{Sc}_{0,1}\text{O}_{12}$	600	-16	-1	-0,76	-0,05	[110]
$\text{Ca}_3\text{Fe}_{3,25}\text{V}_{1,5}\text{Sc}_{0,25}\text{O}_{12}$	380	-14	-2	-0,42	-0,06	[110]
$\text{Ca}_3\text{Fe}_{3,1}\text{V}_{1,5}\text{Sc}_{0,4}\text{O}_{12}$	150	-10	-4	-0,12	-0,05	[110]

Таблица 1.13 Поля и константы магнитной кристаллографической анизотропии иттриевых ферритов-гранатов при температуре 20°С [109-117]

Феррит-гранат	M_0 , $10^3/(4\pi)$ А/м	K_1/M_0	K_2/M_0	K_1	K_2
		$10^3/(4\pi)$ А/м		10^2 Дж/м ³	
$\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1750	-42	0	6,0	0
$\text{Y}_3\text{Ga}_{0,4}\text{Fe}_{4,6}\text{O}_{12}$	1150	-42	0	3,94	0
$\text{Y}_3\text{Ga}_{0,6}\text{Fe}_{4,4}\text{O}_{12}$	850	-45	0	3,05	0
$\text{Y}_3\text{Ga}_{0,8}\text{Fe}_{4,2}\text{O}_{12}$	600	-53	0	2,53	0
$\text{Y}_3\text{Ga}_{1,0}\text{Fe}_{4,0}\text{O}_{12}$	300	-62	0	1,48	0
$\text{Y}_3\text{Ga}_{1,2}\text{Fe}_{3,8}\text{O}_{12}$	100	-96	0	0,76	0
$\text{Y}_3\text{In}_{0,2}\text{Fe}_{4,8}\text{O}_{12}$	1850	-22	0	3,24	0
$\text{Y}_3\text{In}_{0,4}\text{Fe}_{4,6}\text{O}_{12}$	1820	-12	-1	1,74	0,1
$\text{Y}_3\text{In}_{0,55}\text{Fe}_{4,45}\text{O}_{12}$	1750	-7	-1	0,97	0,1
$\text{Y}_3\text{Ga}_{0,6}\text{In}_{0,15}\text{Fe}_{4,25}\text{O}_{12}$	900	-21	0	1,50	0
$\text{Y}_3\text{Ga}_{0,6}\text{In}_{0,3}\text{Fe}_{4,1}\text{O}_{12}$	930	-16	-1	1,18	0,05
$\text{Y}_3\text{Ga}_{0,6}\text{In}_{0,48}\text{Fe}_{3,92}\text{O}_{12}$	950	-5	-1	0,38	0,06
$\text{Y}_3\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,15}\text{Fe}_{3,95}\text{O}_{12}$	460	-23	-1	0,84	0,03
$\text{Y}_3\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,3}\text{Fe}_{3,8}\text{O}_{12}$	500	-18	-2	0,72	0,05
$\text{Y}_3\text{Ga}_{0,9}\text{In}_{0,48}\text{Fe}_{3,62}\text{O}_{12}$	570	-6	-2	0,27	0,07
$\text{Y}_3\text{Ga}_{1,1}\text{In}_{0,3}\text{Fe}_{3,6}\text{O}_{12}$	300	-24	-2	0,57	0,04
$\text{Y}_3\text{Ga}_{1,1}\text{In}_{0,48}\text{Fe}_{3,42}\text{O}_{12}$	420	-10	-2	0,33	0,06
$\text{Y}_3\text{Fe}_{4,995}\text{Co}_{0,005}\text{O}_{12}$	1750	-20	-10	-2,79	-1,39
$\text{Y}_3\text{Fe}_{4,99}\text{Co}_{0,01}\text{O}_{12}$	1750	5	-23	0,70	-3,20
$\text{Y}_3\text{Fe}_{4,97}\text{Co}_{0,03}\text{O}_{12}$	1750	105	-63	14,63	-8,78
$\text{Y}_3\text{Fe}_{4,98}\text{Si}_{0,02}\text{O}_{12}$	1750	-32	-4	-4,46	-0,56
$\text{Y}_3\text{Fe}_{4,95}\text{Si}_{0,05}\text{O}_{12}$	1700	-16	-8	-2,17	-1,08

Магнитострикция ферритов-гранатов линейно связана с концентрацией РЗ – ионов и сильно возрастает при понижении температуры. Рекордные значения $\lambda_{111} = 2420 \cdot 10^{-6}$ и $\lambda_{100} = 1200 \cdot 10^{-6}$ в поле напряженностью $H = 2000$ кА/м при $T = 4,2$ К были получены для тербиевого феррита – граната. Значения магнитоупругих и

магнитоупругих и магнитоупругих коэффициентов ферритов – гранатов некоторых составов представлены в таблицу 1.14.

Таблица 1.14 Значения магнитоупругих и магнитоупругих коэффициентов некоторых ферритов гранатов

Феррит-гранат	$B_1, 10^5 \text{ Дж/м}^3$		$B_2, 10^5 \text{ Дж/м}^3$		$\lambda_{100}, 10^{-6}$		$\lambda_{111}, 10^{-6}$		Лите- рату- ра
	300 К	77 К	300 К	77 К	300 К	77 К	300 К	77 К	
$Y_3Fe_5O_{12}$	3,4	1,7	6,4	12,7	-1,4	-0,7	-2,4	-5,3	[111]
$Y_3Fe_{4,8}Ga_{0,2}O_{12}$	3,0	2,6	6,0	12,5	-1,15	-1,0	-2,1	-4,3	[112]
$Y_3Fe_{4,2}Ga_{0,8}O_{12}$	2,2	2,6	2,86	6,0	-0,85	-1,0	-1,0	-2,1	[113]
$Y_3Fe_{3,66}Ga_{1,34}O_{12}$	0,4	1,75	0,57	2,36	-0,15	-0,67	-0,2	-0,82	[112]
$Y_3Fe_{4,81}Al_{0,19}O_{12}$	–	–	–	–	-0,2	-1,45	-3,45	-6,1	[113]
$Y_3Fe_{4,25}Al_{0,75}O_{12}$	–	–	–	–	-1,2	-2,2	-2,0	-4,8	[111]
$Y_3Fe_{4,52}Sc_{0,48}O_{12}$	2,3	-4,55	4,0	8,9	-0,91	1,75	-1,4	-3,2	[113]
$Y_3Fe_{4,3}Sc_{0,7}O_{12}$	1,2	-5,5	1,9	4,2	-0,45	2,1	-0,67	-1,45	[113]
$Bi_{0,5}Ca_{2,5}Fe_{3,75}V_{1,25}O_{12}$	4,4	7,6	2,0	3,7	-2,6	-4,5	-1,2	-2,5	[114]
$Gd_3Fe_5O_{12}$	–	–	–	–	0	7,1	-3,1	-3,9	[115]

Интерес специалистов СВЧ-техники к ферритам-гранатам был вызван, в первую очередь, уникальными свойствами данных материалов. В частности, минимальные значения ФМР $\Delta H \sim 16 \text{ А/М}$ (0,2Э) были получены для $Y_3Fe_5O_{12}$.

В таблице 1.15 представлены основные свойства некоторых СВЧ-ферритов со структурой граната.

Таблица 1.15 Основные свойства некоторых СВЧ-ферритов со структурой граната для подложек микрополосковой техники.

Феррит	Марка	$M_S \cdot 10^4, \text{ Т}$	$H_C, \text{ А/м}$	$2\Delta H \cdot 10^{-4}, \text{ А/м}$		$\text{tg}\delta_e$	$\rho, \text{ Ом} \cdot \text{ см}$
				$\lambda = 3 \text{ см}$	$\lambda = 10 \text{ см}$		
Y – Fe	10СЧ6	1700	80	0,56	0,32	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{12}$
Y – Gd	30СЧ6	1230	80	0,56	0,56	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{10}$
Y – Al	80СЧ	310	160	0,56	0,44	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{11}$

Примечание: $2\Delta H$ – ширина кривой ферромагнитного резонанса; λ – длина волны; $\text{tg}\delta_e$ – тангенс угла диэлектрических потерь; M_S – намагниченность насыщения.

1.6 Выращивание монокристаллов феррогранатов

В промышленности монокристаллы феррогранатов выращиваются методом безтигельной зонной плавки, методом гидротермальной кристаллизации и методом из раствора [64, 108]. Применение любого из трех названных методов предполагает использование монокристаллической затравки хорошего качества.

Для выращивания кристаллов $Y_3Fe_5O_{12}$ используют шихту (мол.%): 10% Y_2O_3 ; 20,4% Fe_2O_3 ; 36,8% PbO ; 27,1% PbF_2 ; 5,5% B_2O_3 [118]. Используется и целый ряд других составов шихты [119-127]. Увеличению размера кристаллов способствуют минерализаторы, например CaO .

Температура выдержки составляет 1250-1300°С, время – 15 часов. Скорость охлаждения от начала кристаллизации 0,3 – 0,5 град/ч. Кристаллизация прекращается при 950 – 1000°С. Примерный режим вращения тигля: скорость 20 об/мин, время вращения в одну сторону 15 с, пауза 5 с. Вращение тигля способствует повышению качества кристаллов, но затрудняет получение крупных индивидов. Донные кристаллы образуют сростки (друзы). Тем не менее, в тиглях емкостью 3 л вырастают отдельные кристаллы до 100 г и больше. Общий выход феррограната в расчете на окись иттрия близок к 50%, а в расчете на все загрузки примерно 10%. Согласно [122] в кислородной среде кристаллы феррогранатов растут более крупными. При давлении кислорода 215,7 кПа (2,2 ат) размер их вдвое больше по сравнению с воздушной атмосферой. Высокая чистота сырья, напротив, затрудняет рост крупных кристаллов.

Кристаллы имеют грани $\{110\}$ и $\{211\}$ (рис.1.9). Первые преобладают на медленно растущих кристаллах, когда условия близки к равновесным [128]. Грани $\{211\}$ развиваются, когда кристалл растет слишком быстро для данных условий (состав раствора, вязкость и др.). Применение флюса $PbO - PbF_2 - B_2O_3$ по сравнению с PbO или $PbO - B_2O_3$ повышает морфологическую роль $\{110\}$.

Механизм роста кристаллов рассмотрен в работах [129-131]. Согласно существующим представлениям рост монокристалла начинается со скелетной стадии. Кристалл преимущественно развивается выступающими вершинами

вследствие быстрого теплоотвода от них, омывания их более концентрированным раствором по сравнению с гранями и блокированием последних примесями. Исходя из равновесной формы зародыша $\{110\}$, легко видеть, что наиболее выступающими частями кристалла являются вершины при выходах тройных и особенно четверных осей симметрии. Поэтому основные оси скелета протягиваются соответственно в направлении $\langle 111 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$. Основные оси усложняются отходящими от них осями более низких порядков. Длительность скелетной стадии пропорциональна степени неравновесности процесса.

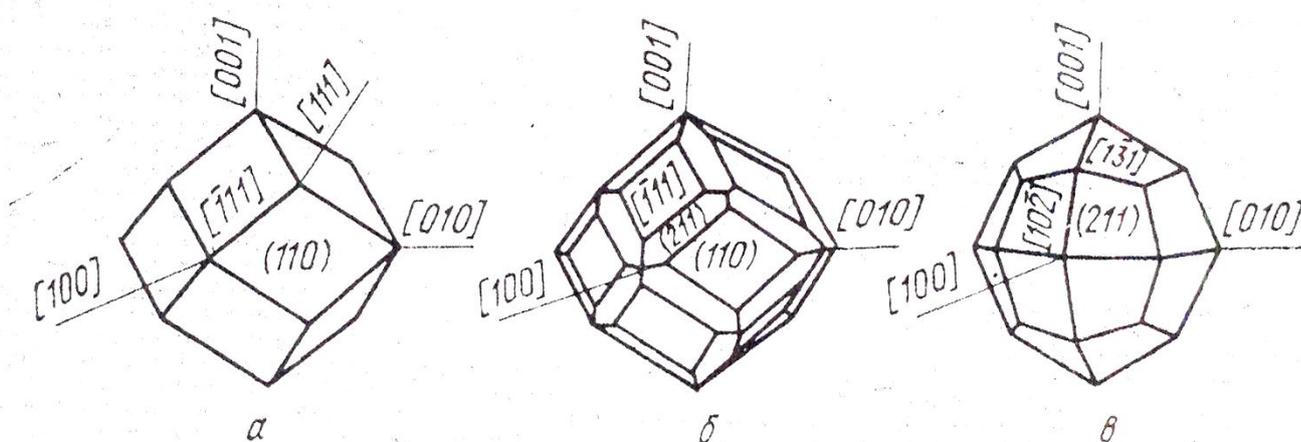


Рис.1.9 Формы кристаллов феррогранатов: а – ромбо-додекаэдр $\{110\}$; б – комбинация ромбо-додекаэдра $\{110\}$ и тетрагон-триоктаэдра $\{211\}$; в – тетрагон-триоктаэдр $\{211\}$.

С уменьшением пересыщения скелетная стадия сменяется стадией послойного роста. Гранатовое вещество застраивает воронки между осями скелета параллельно габитусным граням. Причем вначале этой стадии зарождение по-прежнему происходит преимущественно на вершинах и ребрах кристалла. Из-за градиента концентрации раствора по растущей грани для нее характерна скульптура незавершенных, обычно криволинейных слоев.

В конце процесса, т.е. при температурах порядка 1000°C , пересыщение раствора весьма низкое. Для граней в этих условиях типичны многочисленные бугорки (вицинали), являющиеся центрами роста. Вершины их обычно находятся на выходах дислокаций. При еще более низких пересыщениях вицинальные бугорки на гранях становятся крупнее и одновременно более редкими. Они имеют четко

выраженную полигональную слоистую структуру. На гранях {110} высоты ступенек варьируются от 0,5 нм (50 Е) и меньше вблизи центра бугорка до нескольких микрометров у ребер грани. Вициальные грани образуют с плоскостью (110) углы порядка 1°. На очень медленно росших гранях (110) наблюдались спирали, связанные с винтовыми дислокациями.

Указанное выше для $Y_3Fe_5O_{12}$ шихтовое соотношение в общем аналогично при выращивании феррогранатов с частичным замещением Fe на Ga, Al, а Y на РЗЭ. Способность к кристаллизации возрастает с замещением железа галлием и габитусной становится форма {211}. Эта способность уменьшается с замещением железа алюминием и с увеличением атомного веса РЗЭ [132]. Габитусной становится форма {110}.

Разнообразные комбинации РЗЭ при одновременном частичном замещении железа галлием или алюминием подбираются с целью получения магнитоодноосных гранатов с пузырьковыми доменами [133]. Например, для выращивания кристаллов $Gd_{2,32}Tb_{0,59}Eu_{0,09}Fe_5O_{12}$ рекомендуется шихта [мол.%]: 5,1% Cd_2O_3 ; 1,3% Tb_2O_3 ; 0,2% Eu_2O_3 ; 19,9% Fl_2O_3 ; 32,1% PbO ; 35,7% PbF_2 ; 5,7% V_2O_3 [134].

Безиттриевые гранаты $Bi_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$ растут с вхождением в кристаллы компонентов флюса (табл.1.16) [135]. С увеличением x отношение $PbO : Bi_2O_3$ в шихте возрастает. Температура выдержки раствора примерно 1200°C. Выход граната относительно веса нагрузки близок к 10%. Вес отдельных кристаллов достигает 15 – 20 г (он мало зависит от массы раствора). Размеры кристаллов, их выход увеличиваются с возрастанием x , с уменьшением скорости охлаждения раствора. Размеры и выход кристаллов с увеличением скорости реверсивного вращения тигля достигают максимума, а затем уменьшаются. Кристаллы имеют форму {211} [136].

Таблица 1.16 Состав шихты [мол.%] для кристаллизации $Bi_{3-2x}Ca_{2x}Fe_{5-x}V_xO_{12}$ [135]

x	Bi_2O_3	$CaCO_3$	Fe_2O_3	V_2O_5	PbO
0,99	24,5	36,7	29,6	9,5	-
1,24	8,0	24,0	46,0	6,0	16,0
1,36	2,8	25,4	43,0	6,3	22,5

1.7 Основные требования, предъявляемые к ферритовым материалам для подложек микрополосковой техники

К ферритам, используемым в микрополосковой технике, предъявляется ряд специфических требований со стороны характеристик устройств и технологии изготовления микросхем.

Необходимость учета потерь в микрополосковых линиях при разработке микрополосковых ферритовых устройств обусловлена значительным влиянием потерь на внешние амплитудные и фазовые характеристики приборов. Удельные потери в микрополосковой линии обусловлено четырьмя основными каналами рассеяния энергии[137].:

- диэлектрическими потерями α_{ϵ} ;
- магнитными потерями α_{μ} ;
- потерями в проводниках α_c ;
- потерями на излучение из-за неоднородностей $\alpha_{н}$.

Таким образом, количественная оценка перечисленных составляющих позволяет сформулировать требования к ферритовым материалам и технологическим процессам изготовления микрополосковых линий, а также реализовать высокодобротные микрополосковые устройства, основными источниками потерь в которых являются отрезки микрополосковых линий.

К основным требованиям, предъявляемым к материалам со стороны характеристик устройств, следует отнести [138]:

- а) стабильность электромагнитных параметров в широком температурном и частотном диапазонах;
- б) высокое удельное сопротивление и низкие диэлектрические потери материалов, определяющие потери в линиях передачи СВЧ-сигналов и хорошую изоляцию элементов схемы;
- в) заданную величину намагниченности насыщения, стабильную в интервале рабочих температур, высокую точку Кюри;
- г) требуемые гиротронные свойства в намагниченном состоянии;

д) узкую ширину линии ферромагнитного резонанса и низкие магнитные потери в материале в намагниченном состоянии.

Технология изготовления микросхем предъявила следующие требования:

а) высокая плотность материала подложки, обеспечивающая снижение потерь, стабильность параметров и надежность интегральных устройств;

б) химическая и термическая стойкость, необходимые для термообработки и очистки поверхности, качественной металлизации подложек и фотолитографии;

в) малые коэффициенты термического расширения, необходимые для предотвращения механических напряжений, приводящих к разрыву и отслаиванию нанесенных на подложку металлических и диэлектрических пленок;

г) высокая механическая прочность, хорошая обрабатываемость поверхности, высокие адгезионные свойства к покрытиям, низкое газоотделение и устойчивость к радиации.

Не менее важной характеристикой материала является его стоимость. В настоящее время практически вся технология изготовления ферритовых материалов базируется на применении особо чистых веществ, что ведет к увеличению стоимости изделий из ферритов – гранатов.

1.8 Получение подложек из поликристаллических феррогранатов для приборов СВЧ-электроники на начало настоящей работы.

На начало настоящей работы (январь 1981 г.) иттриевые феррогранаты для подложек микрополосковых приборов СВЧ-электроники изготавливались из особо чистого, дорогостоящего сырья по оксидной технологии, включающей спекание на воздухе в силитовых печах при температуре 1460-1480 °С [87, 108, 137]. Данная технология в основном копирует процессы керамического производства, хотя и имеет ряд своих особенностей. Свойства феррогранатов, получаемых по настоящей технологии имеют плотность $\rho = 97-98 \%$, величину магнитных потерь $\text{tg}\delta_{\mu} \leq 8,0 \cdot 10^{-4}$, величину диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_{\epsilon} \leq 2,0 \cdot 10^{-4}$, что является недостаточным при дальнейшей миниатюризации СВЧ-электроники.

Феррогранаты, в отличие от традиционных керамических материалов, при температуре спекания частично диссоциируют с выделением газообразного кислорода, что усложняет задачу получения материалов высокой плотности [107].

Для получения феррогранатов с высокой плотностью применяют горячее прессование (одностороннее, двухстороннее, изостатическое) [87, 108, 137]. При первых двух способах прессования феррогранатов проявляется неоднородность плотности готовых образцов и имеются существенные трудности при массовом производстве [152], связанные с отсутствием оборудования.

В [152] описывается способ получения плотных образцов ИЖГ методом горячего изостатического прессования в газостатах при давлении 20 МПа и температуре 1300 °С. Плотность полученных образцов составила 99,8% от теоретической (электромагнитные параметры не приводятся). Для реализации данного способа получения феррогранатов требуются газостаты, работающие при высоком давлении и температуре, которые отечественной промышленностью на то время (как и на данное время) не выпускались.

Дальнейшая миниатюризация СВЧ-электроники предъявляет более жесткие требования к феррогранатам, используемым в качестве подложек для

микрорисунков (плотность должна быть > 99 % от рентгеновской, тангенс угла магнитных потерь $\text{tg}\delta_{\mu} \leq 4,0 \cdot 10^{-4}$ при величине диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_{\epsilon} \leq 2,0 \cdot 10^{-4}$). Так как уменьшение размеров невзаимных устройств ведет к тому, что элементы СВЧ-микросхемы становятся соизмеримы с размерами пор на подложке, то происходит нарушение геометрии проводников в процессе изготовления рисунка схемы. Снижение диэлектрических и магнитных потерь позволяет уменьшить потери на распространение СВЧ-мощности в материале подложки. Данные факторы будут определять потери в микрорисунках, их надежность и выход годных изделий.

1.9 Выводы к главе 1 и постановка задачи исследования

Приведенный выше обзор литературы показал, что поликристаллические иттриевые феррогранаты разных составов нашли широкое применение в производстве приборов СВЧ-электроники, в частности, в качестве подложек для невзаимных микрополосковых приборов (циркуляторы, вентили, фазовращатели).

К началу настоящей работы иттриевые феррогранаты для подложек микрополосковых приборов СВЧ-электроники изготавливались из особо чистого, дорогостоящего сырья по оксидной керамической технологии, включающей спекание на воздухе в силитовых печах при температуре 1460-1480 °С. Эксплуатационные характеристики подложек (величины магнитных и диэлектрических потерь, плотность, пористость) из феррогранатов, получаемых по настоящей технологии, имели недостаточные значения для дальнейшей миниатюризации СВЧ-электроники, что поставило задачу поиска и разработки новых технологий.

Следует отметить также, что используемая на начало проведения настоящей работы для получения поликристаллических феррогранатов классическая керамическая технология была основана на применении высокочистого дорогого сырья, что существенно повышало стоимость выпускаемых на подложках из иттриевых феррогранатов микрополосковых приборов (циркуляторов, вентилях, фазовращателей и т.п.). Данный аспект также ставил задачу поиска технологий, позволяющих применять более дешевое сырье без ухудшения эксплуатационных параметров подложек, что привело бы к существенному удешевлению микрополосковых приборов.

Проведенные к началу настоящего исследования автором данной работы с группой коллег из АО «НПП «Исток» поисковые исследования показали, что для удовлетворения возникших потребностей перспективными могут быть технологии получения поликристаллических феррогранатов в регулируемой кислородной атмосфере. Кроме того, спекание в регулируемой кислородной атмосфере позволяет не только улучшить электромагнитные характеристики материалов, но и

снизить разброс параметров подложек, обусловленный низким качеством и значительным отличием физико-химических свойств различных партий сырья, выпускаемого промышленностью.

В связи с этим, основными задачами настоящей работы являлось:

- анализ существующих технологических процессов изготовления ферритовых подложек, определение основных факторов, влияющих на эксплуатационные параметры подложек и выбор методов решения поставленной задачи;

- разработка методик получения подложек из феррогранатов с высоким уровнем эксплуатационных параметров для применения в микрополосковых приборах СВЧ с использованием процесса спекания в регулируемой кислородной атмосфере и их техническая реализация;

- исследование влияния величины избытка оксида иттрия, парциального давления кислорода, температуры спекания и температуры отжига на плотность, пористость и электромагнитные параметры подложек поликристаллических иттриевых феррогранатов, полученных с использованием технологий, применяющих регулирующую кислородную атмосферу;

- разработка и внедрение технологий получения в регулируемой кислородной атмосфере поликристаллических феррогранатов разных составов для подложек микрополосковых приборов СВЧ;

- уменьшение стоимости микрополосковых приборов СВЧ-электроники за счет реализации разработанных технологий получения поликристаллических феррогранатов при использовании более дешевого исходного сырья;

- снижение разброса параметров СВЧ ферритовых приборов, обусловленного низким качеством и значительным отличием физико-химических свойств различных партий сырья, выпускаемого промышленностью за счет реализации разработанных технологий получения поликристаллических феррогранатов в регулируемой кислородной атмосфере;

- разработка на основе полученных подложек невзаимных микрополосковых устройств СВЧ-электроники сантиметрового диапазона длин волн с улучшенными характеристиками.

2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Исходное сырье для получения объектов исследования

До начала настоящей работы (январь 1981 г.) подложки из поликристаллических иттриевых феррогранатов для микрополосковых невзаимных устройств изготавливали из особо чистого, дорогостоящего сырья по оксидной керамической технологии, включающей спекание на воздухе в силитовых печах при температуре 1460-1480⁰С. Эти материалы имеют плотность 97-98%, величину магнитных потерь $tg\delta_{\mu} \leq 8 \cdot 10^{-4}$ и величину диэлектрических потерь $tg\delta_{\epsilon} \leq 2 \cdot 10^{-4}$. Данные факторы будут определять потери в микрополосковых структурах, их надежность и выход годных изделий.

В связи с расширением области использования ферритовых изделий немаловажное значение приобретает снижение их стоимости. Проведенные в настоящей диссертационной работе исследования показали принципиальную возможность решения этих проблем.

В данной диссертации разработаны и внедрены в производство новые технологические процессы изготовления феррогранатов высокой плотности (> 99) с малыми электромагнитными потерями ($tg\delta_{\mu} \leq 4 \cdot 10^{-4}$ и $tg\delta_{\epsilon} \leq 2 \cdot 10^{-4}$), - так называемые технологии получения в контролируемой газовой среде. Разработанные технологии изготовления поликристаллических ферритов-гранатов предусматривают замену дорогостоящего сырья (ОСЧ) на сырье более низкой квалификации (более дешевое), а именно:

- оксид иттрия Y_2O_3 марки «ИТО» на марку «ИТО-Люминофор»;
- оксид железа Fe_2O_3 марки «ОСЧ» на марку «ЧДА»;
- оксид галлия Ga_2O_3 марки «ОСЧ» на марку «ЧДА»;
- карбонат кальция $CaCO_3$ марки «ОСЧ» на марку «ЧДА»;
- оксид ванадия V_2O_5 марки «ОСЧ» на марку «ЧДА»;
- оксид индия In_2O_3 марки «ОСЧ» на марку «ЧДА»;
- оксид гадолиния марки «ОСЧ» на марку «ГДО-5».

Разработанные технологии позволили не только улучшить электромагнитные характеристики материалов, но и снизить разброс параметров подложек, обусловленный низким качеством и значительным отличием физико-химических свойств различных партий сырья.

2.2 Методика получения подложек из поликристаллических феррогранатов с высоким уровнем эксплуатационных параметров с использованием процесса спекания в регулируемой кислородной среде и её техническая реализация

Для получения феррогранатов с высокой плотностью и малыми потерями СВЧ- энергии в работе предложено производить спекание образцов в регулируемой кислородной атмосфере в два этапа: спекание при малом парциальном давлении кислорода (60 – 300 гПа) и последующее горячее изостатическое прессование при давлении $1 \cdot 10^6$ Па. В результате исследований была установлена количественная зависимость между равновесным парциальным давлением кислорода, температурой спекания и составом феррограната.

На первом этапе спекания при небольшом уменьшении парциального давления кислорода от равновесного образуется дефектная структура граната. При дальнейшем понижении давления кислорода происходит разложение граната на вюстит и перовскит. При спекании в разреженной кислородной атмосфере возможно образование жидкой фазы на основании вюстита ($T_{пл} = 1368^{\circ}\text{C}$), которое происходит прежде всего на границах зерен. Фазовые превращения, при протекании которых структура граната становится нестабильной, позволяют производить спекание феррогранатов при более низких температурах, чем на воздухе.

На втором этапе спекания происходит дополнительное уплотнение материала, а избыточное давление кислорода способствует образованию однофазного материала.

Для реализации подобных технологических процессов, в рамках выполнения настоящей диссертационной работы разработана специальная установка [139].

Представленная установка А550.09 для спекания ферритов в среде кислорода при давлении до 1 МПа и температуре до 1450°C представлена на рис. 2.1.

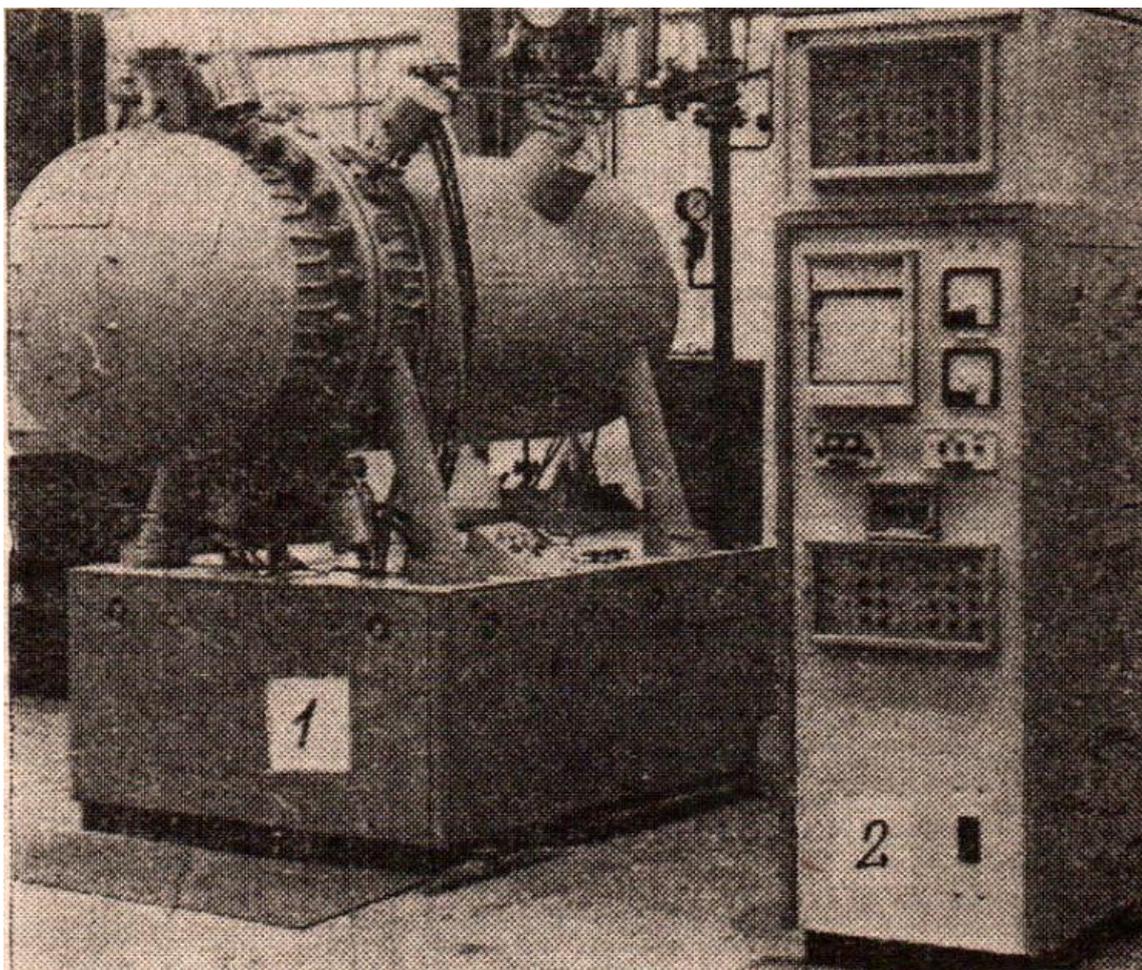


Рис.2.1 Установка А550.09 для спекания ферритов в среде кислорода:

1 – печь; 2 – пульт программного управления

Печь (рис. 2.2) размещена в герметичном корпусе 2, который представляет собой горизонтальный сосуд с рубашкой водяного охлаждения 7. Внутри корпуса расположены направляющие 8, по которым перемещается рабочая камера 1. Корпус закрывается крышкой 4, обеспечивающей герметизацию рабочего пространства за счет резинового уплотнения 3. Рабочая камера 1 состоит из стального каркаса 10, футерованного огнеупорным кирпичом 14. В качестве нагревателей 12 используются карбидкремниевые нагреватели типа КЭН. Схема питания нагревателей - трехфазная, без промежуточного трансформатора. Управление мощностью производится тиристорами. Загрузочное окно рабочей камеры закрывается крышкой 9, выполненной из огнеупорного кирпича. Рабочая камера установлена на ролики и может быть выдвинута на специальную подставку для ремонта и смены нагревателей. Для безопасной работы в случае повышения

давления кислорода выше допустимой величины установлен предохранительный клапан 5. Контроль давления кислорода в корпусе осуществляется стрелочным манометром 6. Измерение температуры внутри рабочей камеры производится термопарой 13 типа ПП-1. Корпус с рабочей камерой установлен на основании, внутри которого расположена арматура системы водяного охлаждения, элементы электрооборудования, запорный кран на выходе кислорода и вакуумная система. Питание печи кислородом осуществляется от баллона.

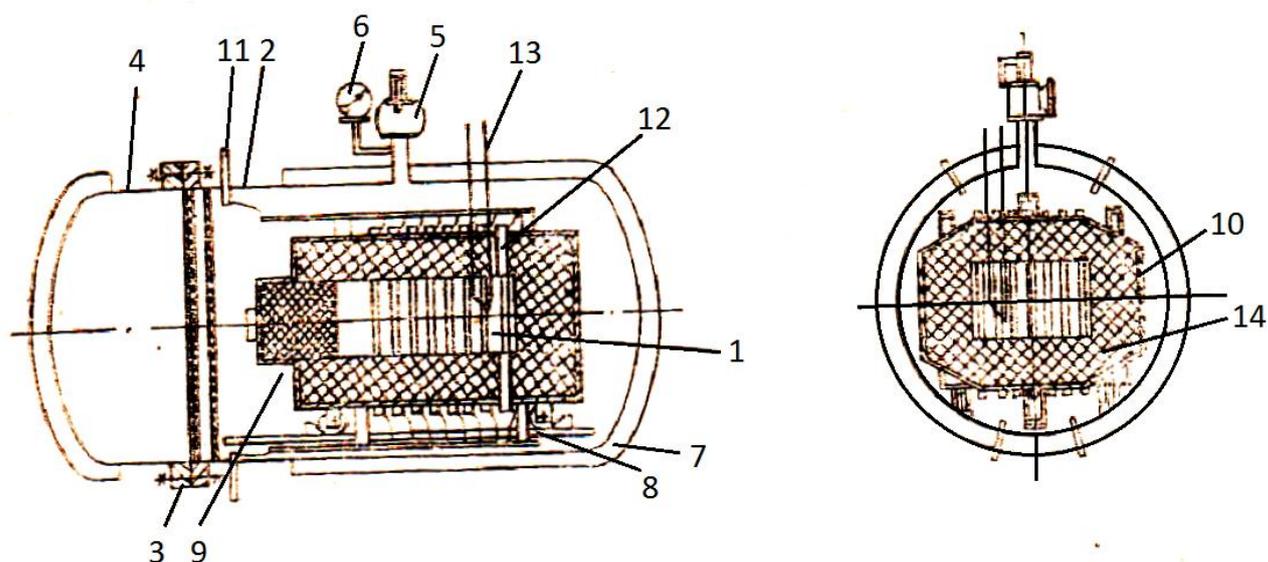


Рис. 2.2 Разрез печи установки А550.09 для спекания ферритов в среде кислорода:

1 – рабочая камера; 2 – корпус; 3 – уплотнение; 4 – крышка корпуса; 5 – предохранительный клапан; 6 – манометр; 7 – рубашка водяного охлаждения; 8 – направляющие; 9 – крышка камеры; 10 – каркас камеры; 11 – токовводы; 12 – нагреватели; 13 – термопара; 14 – футировка

На рис. 2.3 приведена газовая схема установки. Кислород от баллона 1 с давлением 15 МПа через редуктор 2, снижающий давление до 1 МПа и кран 3 поступает в корпус установки. Для создания пониженного парциального давления кислорода в установке используется вакуумная система 4.

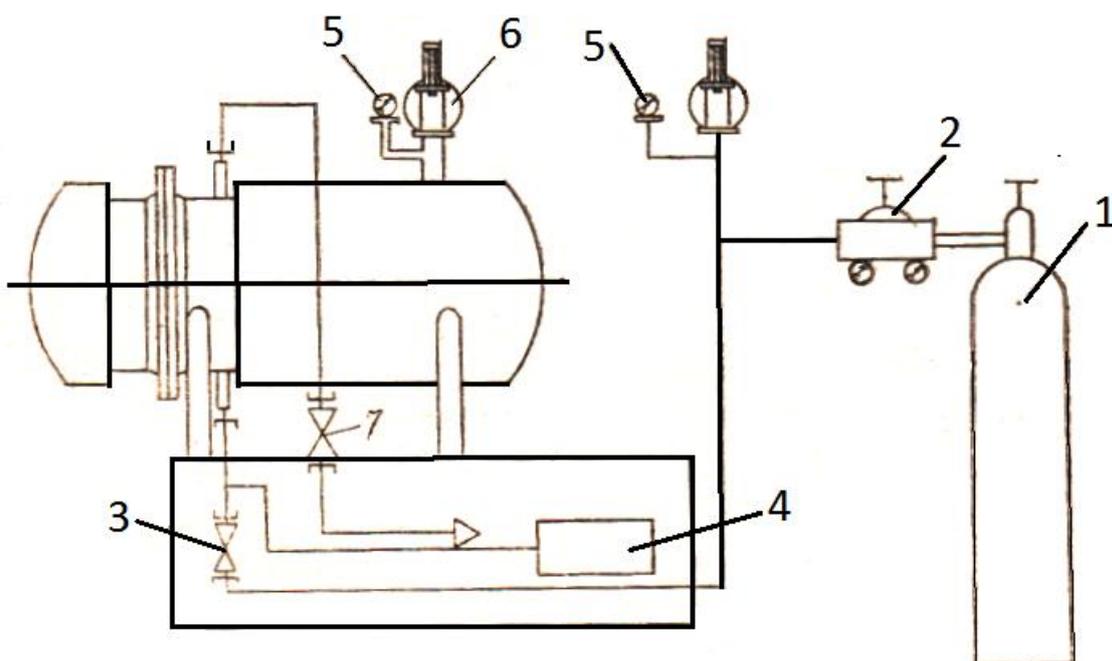


Рис. 2.3 Газовая схема печи установки А550.09 для спекания ферритов в среде кислорода

1 – баллон; 2 – редуктор; 3 – кран; 4 – вакуумная система; 5 – манометр; 6 – клапан предохранительный; 7 – вентиль запорный

Основные технические характеристики установки А550.09

Максимальная температура в рабочей камере	1450 ⁰ С
Отклонение температуры по длине рабочей камеры	± 5 ⁰ С
Точность поддержания температуры	± 3 ⁰ С
Скорость подъема и снижения температуры	10 – 200 ⁰ С/ч
Давление кислорода в печи	0,0001 – 1,0 МПа
Максимальная длительность цикла	72 ч
Максимальная электрическая мощность, потребляемая печью	30 кВА
Габаритные размеры:	
печи	2130x1260x2350 мм
пульты программного управления	800x580x2000 мм
рабочей камеры	300x200x170 мм

Проведение термического процесса спекания обеспечивается автоматическим пультом программного управления, который позволяет производить подъем,

выдержку и снижение температуры в рабочей зоне по заданной программе с записью в рабочей зоне по заданной программе с записью текущего значения температуры. В процессе роста давления кислорода в рабочем объеме происходит значительное увеличение мощности потребляемой установки.

Из рис. 2.4 видно, что при изменении давления в рабочем пространстве от атмосферного до 1 МПа вследствие увеличения теплопроводности газа мощность возрастет в 2 – 2,5 раза.

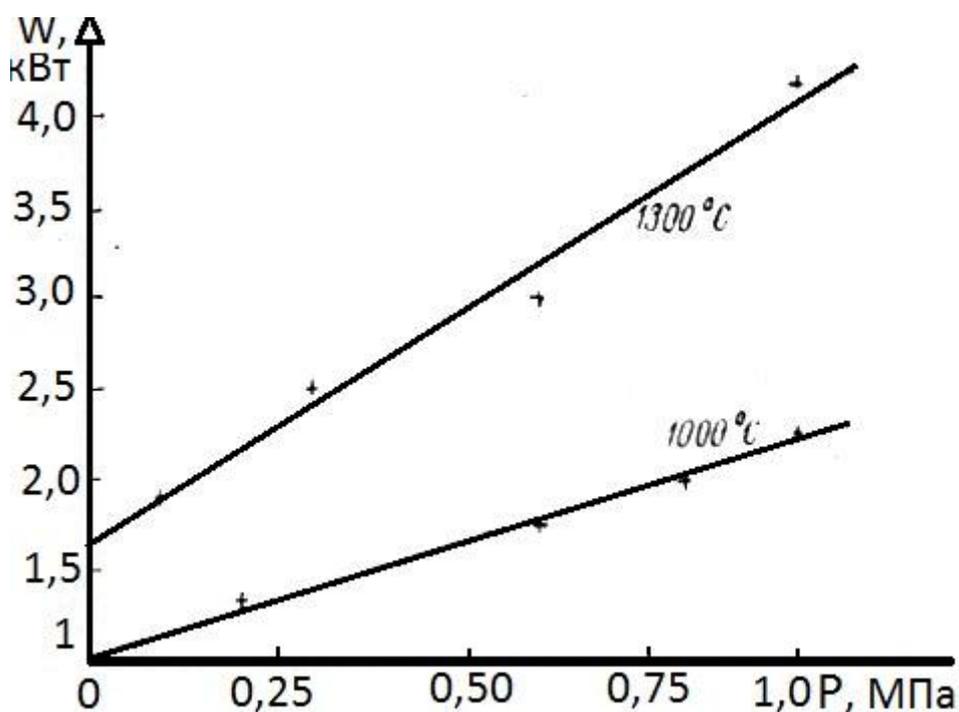


Рис. 2.4 Зависимость мощности, потребляемой печью, от давления кислорода в рабочей камере

На установке были отработаны технологические режимы получения поликристаллических образцов ферритов-гранатов различных составов.

2.3 Методика контроля усадки порошковых материалов при спекании в регулируемой кислородной среде и её техническая реализация

В процессе спекания порошковых материалов всегда имеет место процесса их усадки (уменьшение размеров). Возможность контроля величины усадки в процессе спекания имеет важное практическое значение. В настоящей диссертационной работе разработано устройство для измерения усадки порошковых материалов при спекании [140]. Устройство представлено на рис. 2.5.

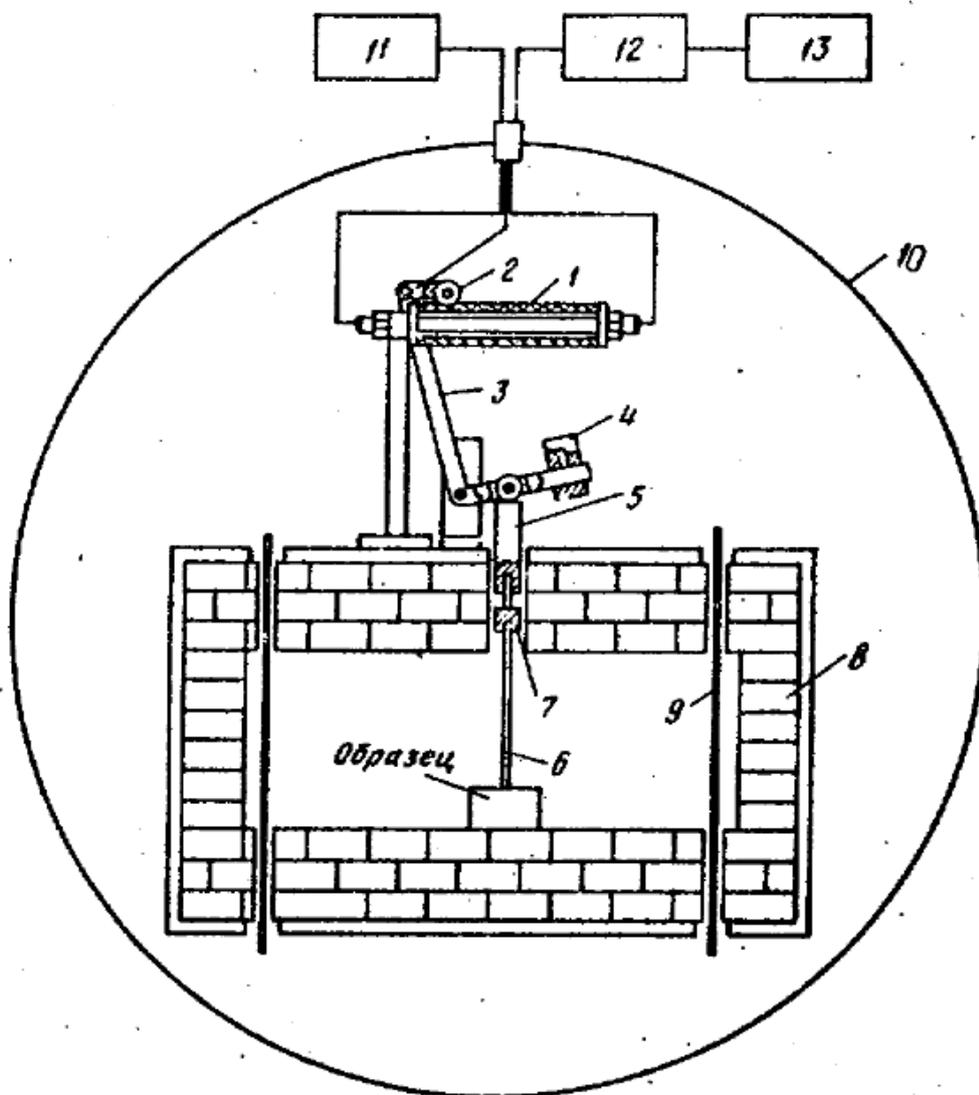


Рис.2.5 Разработанное устройство для измерения усадки порошковых материалов при спекании [140]

Устройство для измерения усадки порошковых материалов при спекании содержит чувствительный элемент, выполненный в виде керамического потенциометра 1 с подвижным контактом 2. Последний связан с неравноплечим рычагом 3 с противовесом 4, упором 5 и керамическим стержнем 6 с микровинтом 7 установки нуля.

Устройство состоит из высокотемпературной печи 8, нагревателей 9, камеры 10 высокого давления, источника 11 постоянного сигнала (ИПС-6М), блока 12 согласования, электронного самописца (КСП-4) 13. Напод печи 8 устанавливается исследуемый образец.

Устройство работает следующим образом.

Образец, спрессованный, например, из порошков феррограната, помещают высокотемпературную печь 8, расположенную в камере 10 высокого давления, под керамический стержень 6. Микровинтом 8 подбирают положение подвижного контакта 2 на керамическом потенциометре 1, что позволяет сохранить начало отсчета малых перемещений при спекании образцов различных линейных размеров.

Противовес 4 осуществляет постоянный контакт неравноплечего рычага 3 с исследуемым образцом через упор 5, микровинт 7 и керамический стержень 6. Включают печь 8. При спекании феррита температура в печи 8 составляет 1440°C , давление газовой среды в камере высокого давления 11-10 атм, температура газовой среды, в которой функционирует датчик, достигает 500°C .

Изменение линейных размеров образца при спекании усиливается неравноплечим рычагом 3 и передается на подвижный контакт 2 керамического потенциометра 1. На последний подается постоянное напряжение от источника 11 постоянного сигнала, а снимается с потенциометра напряжение, пропорциональное изменения линейных размеров образца, которое поступает на блок 12 согласования, представляющий собой резистивный делитель напряжения. Сигнал с блока 12 согласования поступает в электронный самописец 13 и фиксируется на диаграммную ленту. Шкала самописца (КСП-4) откалибрована в миллиметрах, что позволяет определить истинную усадку в процессе спекания. По окончании технологического процесса спекания отключают печь и вынимают образец.

Таким образом, расширены технологические возможности устройства, поскольку выполнение датчика перемещения в виде керамического потенциометра обеспечивает возможность его функционирования при температуре выше 400°C и давлении газовой среды более 5 атм. Это возможно благодаря тому, что в датчике перемещений отсутствуют механические пружины, индукционные датчики, тензодатчики сопротивления, выходящие из строя при температуре более 400°C , и сильфоны пружины, выходящие из строя при давлении 5 атм. Точность измерения устройства благодаря керамическому потенциалу не зависит от температуры. Кроме того, повышенная точность фиксирования абсолютной линейной усадки до 0,03 мм достигается за счет выбора соотношения плеч неравноплечего рычага. Чувствительный элемент предлагаемого устройства функционирует не только в защитных средах (инертные газы и азот), но и в кислороде.

Устройство позволит сократить число опытов при выборе оптимальных условий изготовления ферритовых материалов высокой плотности в шесть раз, что сэкономит дорогостоящее сырье, энергетические ресурсы и повысит производительность труда.

2.4 Диск из алмазосодержащего материала для обработки материалов электронной техники и изделий из них

В процессе производства микрополосковых приборов СВЧ-электроники на подложках из ферритов-гранатов важной и одной из самых распространенных операций механической обработки ферритов является операция резки. Резка ферритовой керамики чаще всего осуществляется с помощью алмазных дисков [64].

В рамках выполнения настоящей диссертации разработан и внедрен алмазосодержащий диск для механической обработки материалов электронной техники и изделий из них [141]. На техническое решение получено авторское свидетельство. Разработка продемонстрировала высокую эффективность при использовании для обработки ферритов и изделий на их основе.

При механической обработке материалов электронной техники и изделий из них, в том числе их резке, широко используют диски из алмазосодержащего материала, далее алмазный диск, которые изготавливают либо из проката, либо гальваническим способом.

При резке алмазными дисками в системе шпиндель – оправка – алмазный диск - возникает вибрация, которая усиливается с увеличением скорости резки, и как следствие вибрации имеет место:

- во-первых, ухудшение качества обработки, в том числе повышение, как количества сколов, так и размера каждого из них,
- во-вторых, снижение эффективности работы алмазного диска,
- в-третьих, снижение срока годности алмазного диска.

С целью уменьшения вибраций при резке используют различные приемы – как технические, так и технологические.

Известно устройство для резки пластин из кремния, в котором алмазный диск изготовлен гальваническим способом, при этом в качестве основы для нанесения алмазосодержащего слоя используют магнитный материал.

С целью снижения вибраций и, следовательно, уменьшения, как количества сколов, так и размера каждого из них алмазный диск помещают в соленоид.

Однако, это не эффективно при резке ферритовых материалов, в силу их магнитных свойств происходит прилипание и засаливание поверхности алмазного диска стружкой материала резки и ухудшение режущих свойств, а следовательно, качества резки и снижение срока службы алмазного диска.

Известно устройство для резки пластин кремния, в котором алмазный диск закрепляют в оправке определенным образом, а именно он не должен выступать из оправки более чем на 1,5 от толщины разрезаемой пластины [143].

Это позволило уменьшить вибрацию режущей кромки алмазного диска, но не уменьшило вибрацию в системе шпиндель – оправка – алмазный диск, следовательно, не обеспечивается должное качество резки, в том числе с точки зрения наличия сколов.

Известно устройство для резки монокристаллов полупроводникового материала на пластины, в котором с целью повышения качества резки, в том числе уменьшения наличия сколов, в мастику, с помощью которой закрепляют монокристалл полупроводникового материала на держатель, который располагают в систему шпиндель – оправка – алмазный диск, вводят в качестве наполнителя абразивный порошок зернистостью 10 мкм и более [144].

Наличие абразивного порошка в мастике позволило в процессе резки проводить правку режущей кромки алмазного диска.

Но, с другой стороны, сам абразив приводит к быстрому износу выступающих зерен режущей кромки алмазного диска, что снижает срок его службы.

Кроме того, при резке вязких полупроводниковых материалов, таких как антимонид индия, происходит быстрое засаливание режущей кромки алмазного диска, то есть заполнение и уплотнение материалом резки пространства между выступающими алмазными зернами и тем самым снижение эффективности работы алмазного диска, а увеличение нагрузки на него может привести к разрушению материала резки.

Известно устройство для резки монокристаллов полупроводникового материала на пластины, в котором в мастику в качестве наполнителя вводят стружку полупроводниковых материалов, полученных после резки алмазным диском с той

же зернистостью, с которой режут и данный монокристалл полупроводникового материала [145].

Мастика с таким наполнителем исключает засаливание выступающих зерен режущей кромки алмазного диска, что обеспечивает стабильность и эффективность его работы и тем самым повышает качество резки, а также увеличивает срок его годности.

Однако в силу непрозрачности материала мастики это затруднительно для резки гибридных и монокристалльных интегральных схем СВЧ (ГИС и МИС) и их элементов, так как требует дополнительных технических решений с точки зрения возможности осуществления самой операции резки.

И в случае, ее осуществления не обеспечивается высокое качество, прежде всего, точности геометрических размеров, наличия сколов и размера каждого из них, а, следовательно, и высокий выход годных.

Техническим результатом изобретения является повышение выхода годных путем повышения качества обработки, а именно повышения точности геометрических размеров и уменьшения, как количества сколов, так и размера каждого из них, особенно при обработке гибридных и монокристалльных интегральных схем СВЧ и их элементов, а также повышение срока годности алмазного диска.

Технический результат достигается тем, что в известном диске из алмазосодержащего материала для обработки материалов электронной техники и изделий из них, выполненном с зернистостью, заданной обрабатываемым материалом, в качестве основы алмазосодержащего материала берут жесткий материал, диск выполнен, по меньшей мере, из двух чередующихся слоев алмазосодержащего материала, между которыми расположена и соединена с ними демпфирующая прослойка, при этом демпфирующая прослойка выполнена из эластичного материала толщиной, равной $1/10-2/3$ зернистости алмазосодержащего материала.

Количество чередующихся слоев алмазосодержащего материала определяет как тип механической обработки, например либо резка, либо шлифовка, так и тип обрабатываемого материала.

При резке их количество должно быть минимально, а при шлифовке наоборот.

Соединение демпфирующей прослойки со слоями алмазосодержащего материала выполнено либо клеем, либо сваркой.

Демпфирующая прослойка выполнена из эластичного материала, например, термостойкой резины.

Сущность изобретения.

Как было сказано выше, при резке алмазными дисками в системе шпиндель – оправка – алмазный диск возникает вибрация.

Алмазный диск, в котором в качестве основы алмазосодержащего материала берут жесткий материал, а диск выполнен, по меньшей мере, из двух чередующихся слоев алмазосодержащего материала, между которыми расположена и соединена с ними демпфирующая прослойка, выполненная из эластичного материала и с указанной толщиной, обеспечивает следующий эффект.

Во-первых, демпфирующая прослойка поглощает часть энергии колебаний и тем самым снижает вибрацию в системе шпиндель – оправка – алмазный диск.

Следовательно, наличие демпфирующей прослойки повышает качество обработки, в том числе снижает как количество сколов, так и размер каждого из них, и, следовательно, повышает выход годных.

При этом указанный эффект усиливается с увеличением количества чередующихся слоев алмазосодержащего материала и соответственно демпфирующих прослоек между ними.

Во-вторых, вследствие меньших контактных давлений в зоне резания глубина внедрения алмазных зерен в обрабатываемую поверхность снижается. В результате чего происходит резка с меньшими нарушениями структуры обрабатываемого материала. Это аналогично использованию алмазного диска с меньшей зернистостью, т.е. процесс резки многослойным диском является менее теплонапряженным, что также снижает как количество сколов, так и размер каждого из них вдоль зоны резания и, следовательно, повышает выход годных.

Выполнение алмазосодержащего материала на жесткой основе повышает:

во-первых, износостойкость алмазного диска и, следовательно, стабильность его работы в процессе резке и тем самым обеспечивает высокую точность геометрических размеров и, следовательно, повышает выход годных;

во-вторых, срок годности алмазного диска.

Выполнение демпфирующей прослойки с толщиной как менее $1/10$, так и более $2/3$ зернистости алмазосодержащего материала не желательно, так как в первом случае теряются демпфирующие свойства алмазного диска, во втором происходит его разрушение.

Изобретение поясняется чертежом.

На рис.2.6 изображен алмазный диск, состоящий из трех чередующихся слоев алмазосодержащего материала, где

- алмазосодержащие слои – 1,
- демпфирующие прослойки между ними – 2.

Пример. Для обработки материалов электронной техники и изделий из них широко используют устройство типа DS 150.

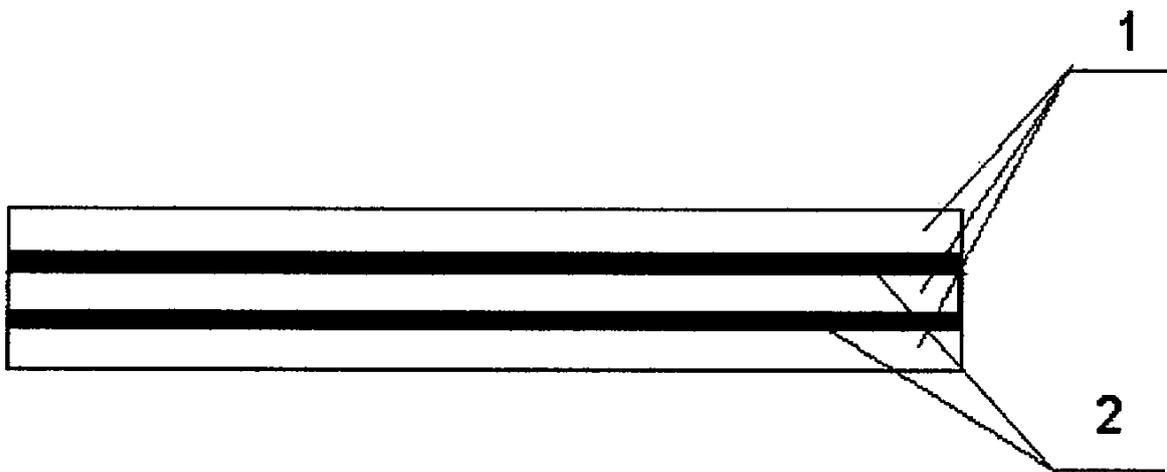


Рис.2.6 Алмазный диск, состоящий из трех чередующихся слоев алмазосодержащего материала
1 – алмазосодержащие слои; 2 – демпфирующие прослойки между ними

Устройство имеет высокоскоростной шпиндель на аэростатических опорах с возможностью вращения с частотой 20000-40000 об/мин, на который устанавливают оправку с алмазным диском, координатный стол с вакуумным столиком для закрепления обрабатываемых материалов и видеоконтрольное устройство.

Рассмотрим, например, резку ферритовой пластины толщиной 1 мм с кристаллической структурой граната и с выполненными на ней элементами ГИС на платы.

Ферритовую пластину наклеивают на носитель в виде пластины из гетинакса, располагают ее на координатном столике и закрепляют ее посредством вакуума.

В процессе резки координатный столик вместе с ферритовой пластиной перемещается со скоростью, которая определяется обрабатываемым материалом, в данном случае равной 2 мм/сек.

Алмазный диск выполнен из трех чередующихся слоев алмазосодержащего материала 1, выполненных из проката ОСТ 11317000-550-86, с зернистостью, равной 60/40 мкм, что определено экспериментально для ферритовых материалов и является оптимальным для данных материалов и демпфирующих прослоек 2 между ними, выполненных из материала – термостойкой резины из силикона марки Silikone “Krass” толщиной, равной 1/3 зернистости алмазосодержащего материала, в данном примере это составляет 20 мкм.

Алмазный диск располагают и закрепляют в оправке.

Включают установку и осуществляют резку.

Для охлаждения алмазного диска в зону резки подается вода автоматически.

Примеры 2-3.

Аналогично примеру 1 была проведена резка аналогичных ферритовых пластин, но при других значениях толщины демпфирующих прослоек, указанных в формуле изобретения.

Пример 4

Для сравнения аналогично примеру 1 была проведена резка аналогичной ферритовой пластины алмазным диском, выполненным только из одного слоя алмазосодержащего материала, выполненного не на жесткой основе, без демпфирующей прослойки, - прототип.

Полученные в результате резки образцы элементов плат ГИС из ферритового и кремниевого материала были исследованы на предмет наличия сколов и их размеров, а также выхода годных.

Данные приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Результаты испытаний разработанного алмазного диска

№ п/п	Параметры, указанные в формуле изобретения			Результаты испытаний		
	Обрабатываемый материал	Зернистость алмазосодержащего материала, мкм	Толщина демпфирующей прослойки, мкм	Количество сколов вдоль линии резания, штук/мм	Размер сколов, мкм	Выход годных, %
1	ферритовый	60/40	20	1,4	менее 30	95
2		60/40	6	1,8	менее 30	93
3		60/40	40	1,6	менее 30	96
1	кремниевый	20,14	10	1,3	менее 20	91
2			2	1,6	менее 20	90
3			15	1,4	менее 20	93
прото тип	ферритовый	60/40	отсутствует	4	менее 60	30

Из таблицы видно:

- во-первых уменьшилось как количество сколов вдоль линии резания – не превышает 2 штук/мм, так и размер каждого из них – не превышает 30 мкм (примеры 1-3 как для ферритового, так и кремниевого материала) против 4 штук/мм и 60 мкм соответственно в прототипе;

- во-вторых, повысился выход годных изделий более чем в 3 раза.

Таким образом, предложенный алмазный диск для обработки материалов электронной техники и изделий из них обеспечит по сравнению с прототипом:

- во-первых, повышение выхода годных изделий более чем в 3 раза путем повышения качества обработки, в том числе уменьшения, как количества сколов, так и размера каждого из них;

- во-вторых, повышение срока годности алмазного диска. Это особенно важно при обработке гибридных и монолитных интегральных схем СВЧ.

2.5 Методики измерения коэрцитивной силы по намагниченности и намагниченности насыщения объектов исследования

Измерение коэрцитивной силы и намагниченности насыщения в работе проводилось методом вибрационного магнетометра [146] на модифицированном вибромагнетометре ВМ-07М.

2.5.1 Описание вибрационного магнетометра ВМ-07М

Вибрационный магнетометр предназначен для получения кривых намагничивания и петель гистерезиса магнитных материалов. Общий вид вибрационного магнетометра ВМ-07М представлен на рисунке 2.7. Вибромагнетометр состоит из четырех основных узлов: 1 – магнитная система; 2 – стойка питания; 3 – система регистрации и преобразования сигналов; 4 – персональный компьютер.



Рисунок 2.7 – Общий вид вибрационного магнетометра ВМ-07М

Сбор и регистрация информации производится по нескольким каналам: температура образца, напряженность магнитного поля, амплитуда вибраций, полезный сигнал (в данном случае величина ЭДС индукции регистрирующих катушек, характеризующая магнитное состояние образца). Программа сбора и регистрации данных позволяет не только отображать, но и производить обработку информации по определённому алгоритму. При этом значения аппаратной функции задаются в настройках программы вручную один раз и затем сохраняются в её памяти до тех пор, пока не возникнет необходимость смены схемы эксперимента.

Для обработки сигнала напряженности магнитного поля используется переключатель с двумя режимами измерения: слабые поля (до 3-4 кЭ) с напряжением на электромагните до 50 В и током до 10 А и сильные поля (до 15-18 кЭ) с напряжением до 300 В и током до 50 А.

Между полюсами электромагнита установлены дифференциальные детектирующие катушки, между которых располагается на штативе вибратора исследуемый образец (рис. 2.8). Частота колебаний вибратора 60Гц.

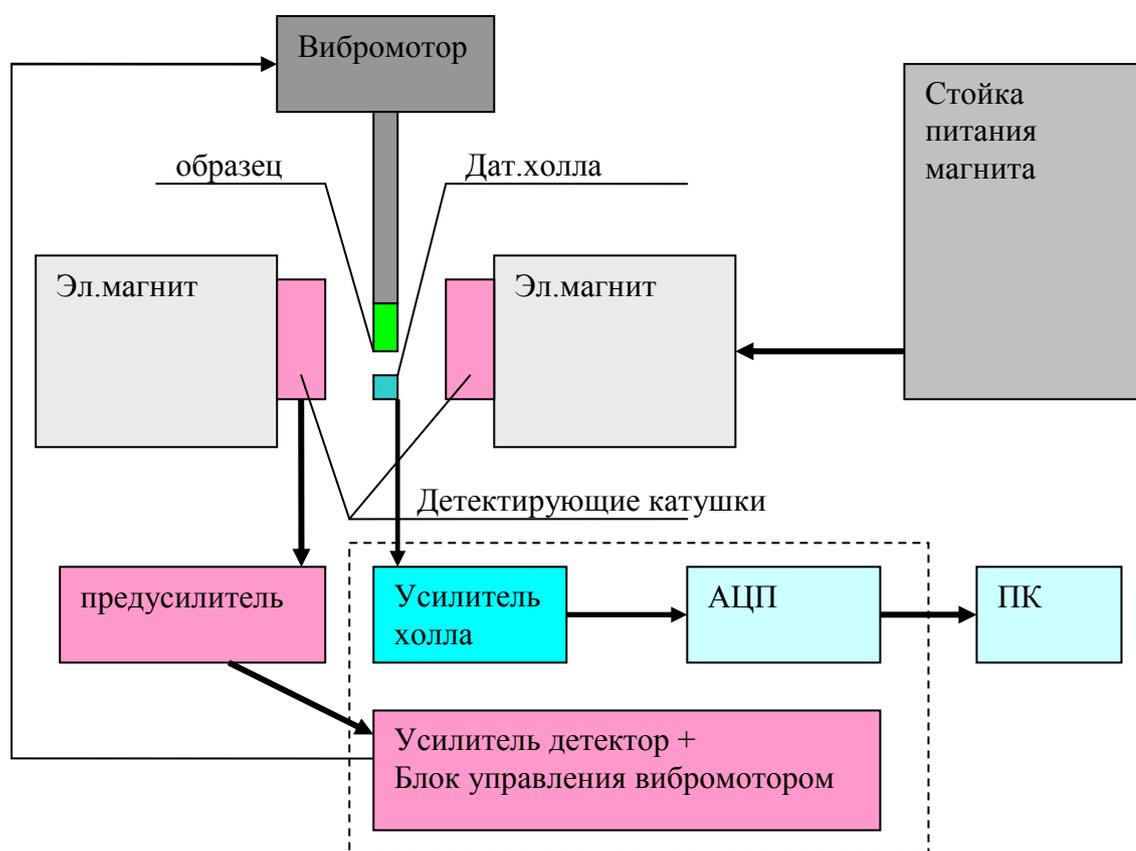


Рисунок 2.8 – Блок-схема вибрационного магнитометра VM-07M

Для повышения точности показания поля, регистрация ведется по двум каналам. По одному каналу регистрируются показания с датчика Холла, а по второму – измерение поля по току, проходящему через катушки магнита.

В случае необходимости с помощью кнопки «Запись» можно сохранить отчет о мгновенном состоянии системы (или параметрах контролируемого процесса). В этой точке процесса измерений программа будет записывать получаемую по всем каналам информацию с указанием времени в виде текстового файла, который содержит параметры системы и позволяет более детально проанализировать результаты проведенного эксперимента.

2.5.2 Система регистрации и преобразования сигналов вибрационного магнитометра ВМ-07М

Система регистрации и преобразования сигналов вибрационного магнитометра (далее ВМ-07М) предназначена для:

- измерения, усиления и детектирования аналогового сигнала исследуемого образца на частоте вибрационных колебаний. Существует возможность измерения слабоманнитных и сильномагнитных образцов в 6 (шести) поддиапазонах. В измерительных катушках происходит формирование выходного аналогового сигнала, пропорционального магнитному моменту образца, после чего сигнал поступает в систему регистрации для дальнейшего АЦ-преобразования;
- регистрации и формирования выходного сигнала, пропорционального амплитуде тока вибромотора, для дальнейшего АЦ-преобразования,
- формирования токового сигнала питания вибромотора.

ВМ-07М предназначен для работы в составе со следующими устройствами:

- вибромотор,
- АЦ-преобразователь,
- электромагнит с источником питания.

В сборе с указанными устройствами и кабелями система регистрации и преобразования сигналов должна обеспечивать измерение гистерезисных кривых образцов при комнатной температуре.

Нормальными условиями применения ВМ-07М являются:

- температура окружающей среды, °С 20 ±5
- относительная влажность воздуха, % 65 ±15
- атмосферное давление, мм рт. ст 750 ±30
- частота питающей сети, Гц 50 ±0,5
- напряжение питающей сети переменного тока, В,

при частоте 50 Гц 220 ± 4,4

- форма кривой переменного напряжения питающей сети синусоидальная, коэффициент гармоник не более 5%

Предельными (нерабочими) условиями для ВМ-07М являются:

- температура окружающего воздуха, °С ниже +10 и выше + 30;
- пониженное атмосферное давление 650 мм рт. ст.;
- механические удары одиночного и многократного действия.

2.5.2.1 Технические данные

1	Частота вибрационных колебаний, Гц	41 ± 1
2	Номинальное значение амплитуды токового сигнала питания вибромотора, А	1, 2, 3
3	Максимальное значение измеряемого \sim магнитного момента, етп	20
4	Количество поддиапазонов коэффициента усиления	6
5	Поддиапазоны коэффициента усиления	100; 300; ...; 30000
6	Диапазон АЦП (среднее значение 2.5 В), В	0-5
7	Потребляемая мощность от сети переменного тока, не превышает	300 Вт

8	Источники постоянного напряжения, В	$\pm 12, \pm 5$
9	Габаритные размеры блока ВМ-07М, мм	480x90x265
10	ВМ-07М допускает непрерывную работу в нормальных условиях в течение времени 8 часов при сохранении технических характеристик.	

2.5.2.2 Устройство и работа системы регистрации и преобразования сигналов

Принцип действия:

Система регистрации и преобразования сигналов, ВМ-07М, обеспечивает регистрацию сигнала пропорционального величине магнитного момента образца (приемные катушки), предварительное усиление сигнала приемных катушек (предусилитель), усиление и детектирование сигнала при помощи синхродетектора, индикацию уровня продетектированного сигнала (блок регистрации). Кроме этого, в блоке регистрации формируется низкочастотный токовый сигнал питания вибромотора заданной амплитуды. Блок регистрации имеет такие органы управления, как переключатель диапазона измерений – шесть положений, переключатель величины тока вибромотора – четыре положения. Функциональная схема вибромагнитометра приведена на рисунке 2.9.

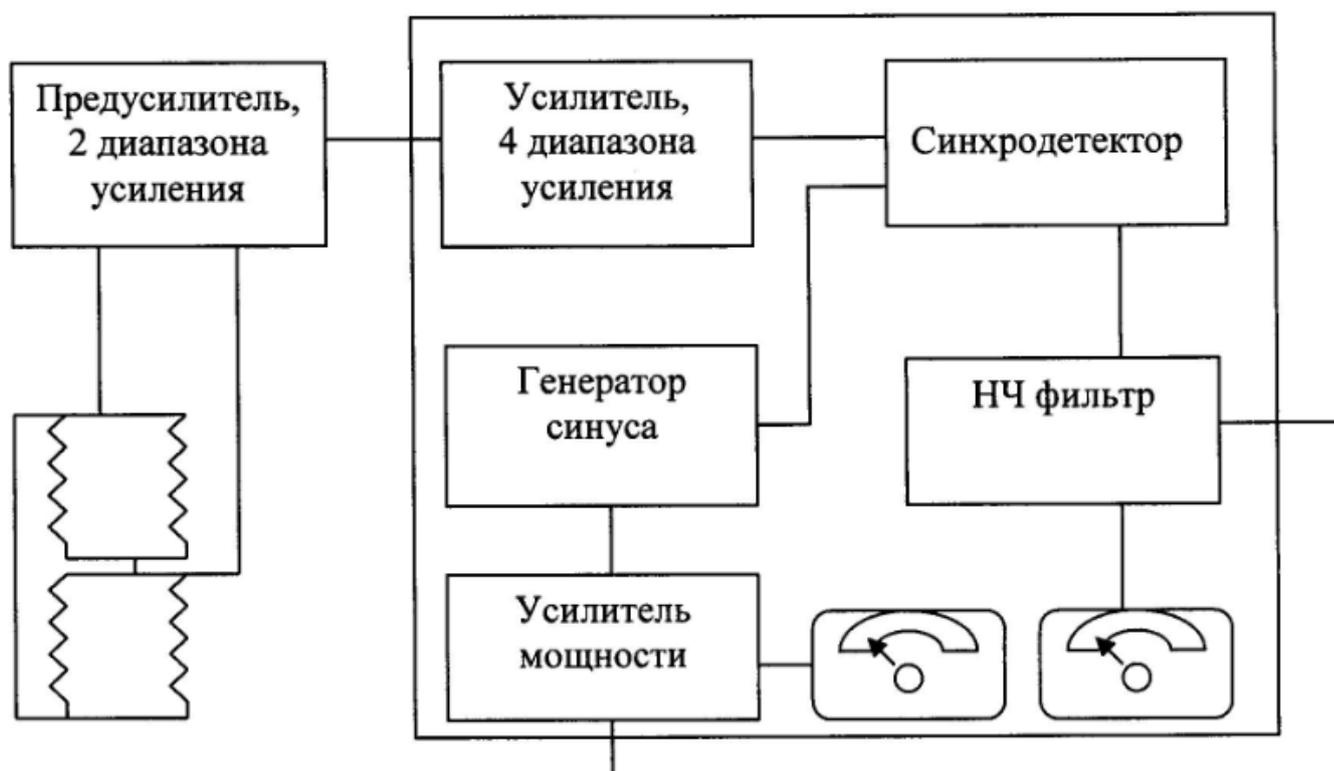


Рисунок 2.9 – Функциональная схема VM-07M

Конструкция VM-07M:

Конструктивно VM-07M состоит из трех частей:

- приемных катушек,
- предварительного усилителя,
- блока регистрации. Общий вид приведен на рисунке 2.10.

Приемные катушки состоят из 4-х идентичных параллельно включенных катушек. Каждая из катушек содержит 4800 витков. Приемные катушки размещены внутри медного водяного радиатора с концевиками для подвода воды. В процессе измерений исследуемый образец размещается на держателе виброштанги в центре приемных катушек (геометрический центр окружности радиатора). С помощью гибкого кабеля приемные катушки соединяются с предусилителем.

Предусилитель выполнен в прямоугольном корпусе и жестко зафиксирован на несущей платформе. Входным кабелем он соединен с приемными петлями, а выходным кабелем с блоком регистрации. Предусилитель обеспечивает усиление ЭДС, создаваемой намагниченным образцом в приемных катушках.

Блок регистрации выполнен в металлическом корпусе, закрытом сверху легкоъемной крышкой. Вид передней панели и обозначения регулировок, индикаторов и разъемов приведены на рисунке 2.10.



Рисунок 2.10 – Вид передней панели системы регистрации и преобразования сигналов VM-07M

На задней панели блока измерительного расположены следующие разъемы: - разъем питания 220В, - разъем подвода внешних сигналов к блоку АЦП, - разъем связи с компьютером (RS-232), - разъем питания вибромотора.

2.5.2.3 Блок АЦП

Прибор состоит из 7 основных частей:

1 Контроллер – однокристальная микро ЭВМ со встроенной ПЗУ (STM32F100C8RT), которая выполняет программный код (прошивку). Контроллер содержит встроенный АЦП, ШИМ модулятор и асинхронный приёмо-передающий модуль и SD порт, порты ввода/вывода.

2 Источник питания – состоит из двух стабилизаторов напряжения на 3,3 В и на 9 В, и защиты от неправильного питания (переполюсовки питания).

3 Драйвер реле – является дополнительным цифровым модулем в его основе лежит микросхема ULN2003, 2 выхода типа «открытый коллектор» с максимальным током до 500 мА. Для подключения 2 реле, с рабочим напряжением равным напряжению питания прибора (5 В).

4 USB контроллер – контроллер порта USB для подключения к ПК.

5 Операционный усилитель – усилитель сигнала с малой амплитудой (например, сигнал с термопары)

6 Дополнительные аналоговые модули – разработано несколько видов модулей: Двуполярный модуль – позволяет проводить замер отрицательных значений напряжения.

Модуль термопары ХА – для подключения термопары хромель-аллюмель.

Модуль усилителя – модуль усиливает входной сигнал, коэффициент усиления регулируется.

7 Модули делителя – миниатюрные мини модули, позволяют изменять предел измерения напряжения каждого канала блока АЦП.

Модуль АЦП прибора имеет 16 аналоговых входов, которые имеют различные пределы измерения шкалы.

На каждый канал выведен свой параметр(сигнал с детектирующих (измерительных) катушек, постоянное поле магнита, амплитуда виброблока, температура печи с термопары). Значение маркера формируется внутри блока АЦП, для оценки правильности работы блока. 9-ый канал - это телеметрия (цифровые данные), куда сообщается состояние и режим работы аппаратуры.

2.5.2.4 Описание программы ПК

Программа предназначена для работы в среде операционной системы WindowsXP с установленным пакетом FrameWork2. Программа принимает данные

через COM-порт или USB UART мост (виртуальный COM) и выводит их на экран, имеет функцию обработки данных и их перерасчёта, калибровки.

При нажатии на кнопку «Запись в файл» начинают записываться принимаемые данные в 2 файла формата txt (рис. 2.11). Первый содержит сырые данные и предназначен для будущего воспроизведения. Второй содержит обработанные данные, предназначен для дальнейшей работы.

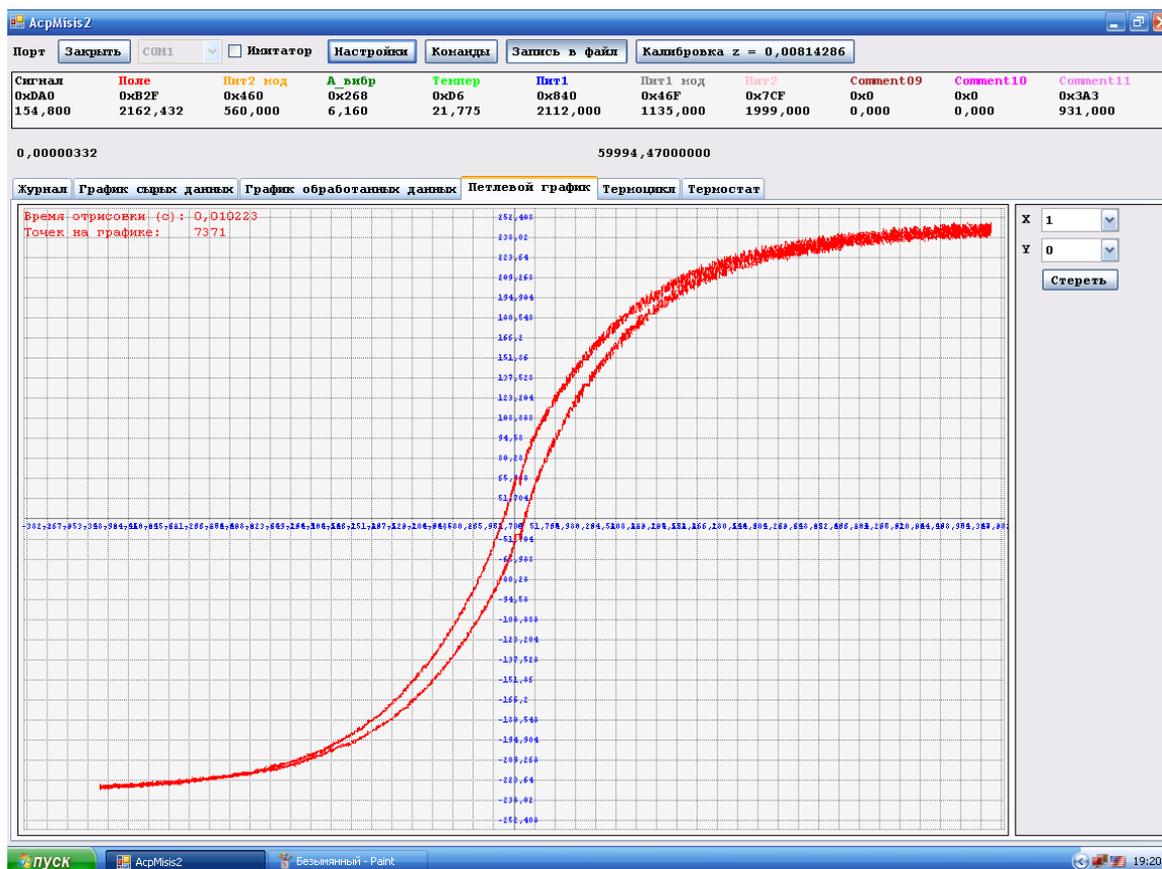


Рисунок 2.11 – Пример построения петли магнитного гистерезиса на экране ПК

Значения коэрцитивной силы и намагниченности насыщения исследуемых образцов определялись из полученных петель их магнитного гистерезиса [146].

2.6 Определение электромагнитных параметров подложек из феррогранатов на СВЧ

Определение тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta_\epsilon$, тангенса $\operatorname{tg}\delta_\mu$, диэлектрической проницаемости ϵ и намагниченности насыщения $4\pi M_S$ ферритов-гранатов в настоящей работе проводились резонаторным методом с использованием контрольных образцов.

Для измерений использовались образцы в форме пластин прямоугольной формы с размерами сторон $(48^{0,1} \times 60)$ мм толщиной $\Gamma^{\pm 0.02}$ мм в интервале частот $(9,8 \div 10,1)$ ГГц.

Блок-схема измерительной установки представлена на рис.2.12. Она содержит перестраиваемый генератор СВЧ, измерительный объемный резонатор и индикатор сигнала на выходе резонатора. На схеме реализуется метод измерения электромагнитных параметров ферритов путем сравнения характеристик резонатора, в который помещена испытуемая ферритовая пластина, с характеристиками того же резонатора в случае, когда вместо испытуемой в него помещена контрольная ферритовая пластина аттестованная в ВНИИФТРИ и с параметрами близкими к измеряемой пластине.

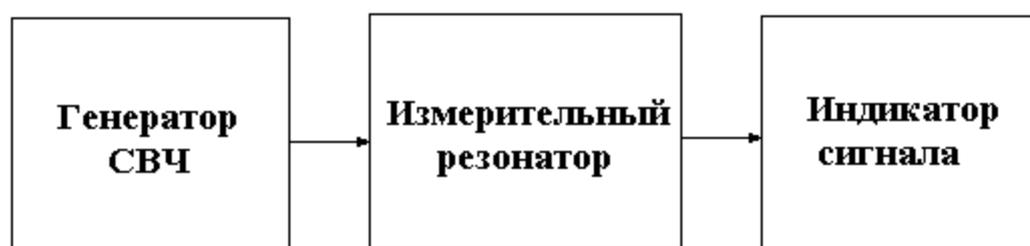


Рис.2.12– Обобщенная блок-схема измерительной установки

Детализированная блок-схема установки приведена на рис.2.13. Схема содержит два измерительных резонатора, один из которых применяется для измерения ϵ' и $\operatorname{tg}\delta_\epsilon$ ("резонатор ϵ "), а второй для измерения μ' , $\operatorname{tg}\delta_\mu$, μ'_a и $4\pi M_S$ ("резонатор μ "). Попеременное подключение резонаторов с системами

индикации сигналов на их выходах к тракту измерительной установки осуществляется с помощью переключателя.

Технические характеристики элементов схемы

В качестве источников СВЧ сигнала использовался генератор мощности с нестабильностью частоты $(1 \pm 3) \cdot 10^{-7}$ и нестабильностью мощности порядка 0,001 дБ за время измерения (1 минута) [146,147]. Индикатором сигнала является универсальный цифровой вольтметр типа В7-18. В качестве калиброванного аттенюатора применен поляризационный аттенюатор типа Д-3-33А или Д-5-5. Вентили обеспечивали развязку не менее 20 дБ и имели КСВН не более 1,2.

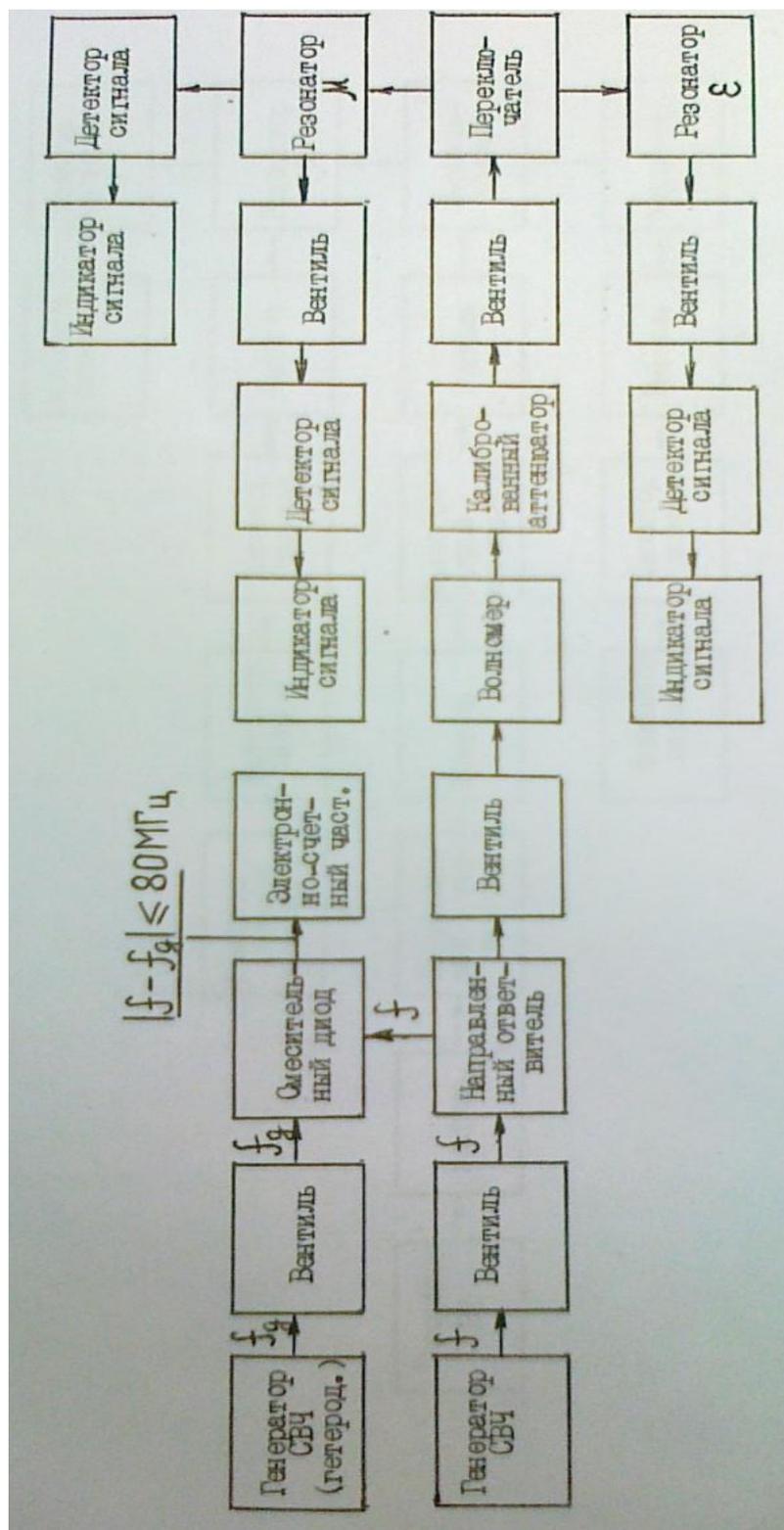


Рис.2.13– Блок-схема измерительной установки

В качестве резонатора ϵ использовался цилиндрический резонатор с колебаниями типа H_{012} (рис.2.14.).Диаметр резонатора 46 мм, высота – 33,23 мм. Резонатор имеет

паз для введения ферритовой пластины. Паз расположен на расстоянии 3,34 мм от торцевой стенки резонатора.

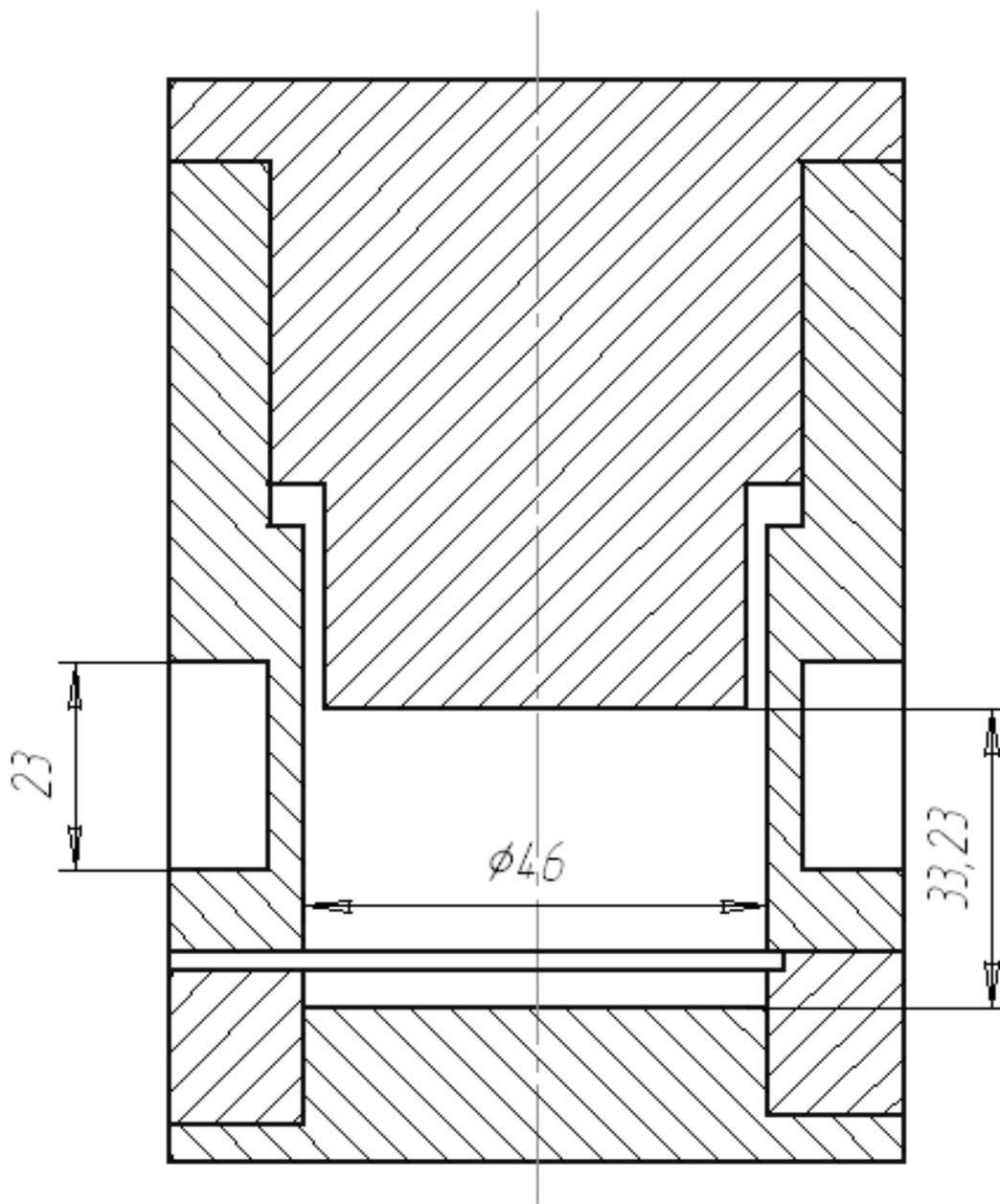


Рис.2.14– Резонатор ϵ

В качестве резонатора μ использовался цилиндрический резонатор с колебаниями типа H_{012} (рис. 2.15.). Диаметр резонатора 46 мм, высота – 48 мм. Одна торцовая стенка резонатора выполнена в виде поляризационной решетки из металлических цилиндров, соосных с цилиндрической боковой поверхностью резонатора. За поляризационной решеткой помещен конический переход со

штыревым возбуждателем для отвода волны типа E_{01} , которая излучается из резонатора при намагничивании ферритовой пластины. Поле намагничивания создается постоянным магнитом, устанавливаемым под нижней торцевой стенкой резонатора. Резонатор имеет паз для введения ферритовой пластины, расположенный таким образом, что пластина ложится на нижнюю торцевую стенку.

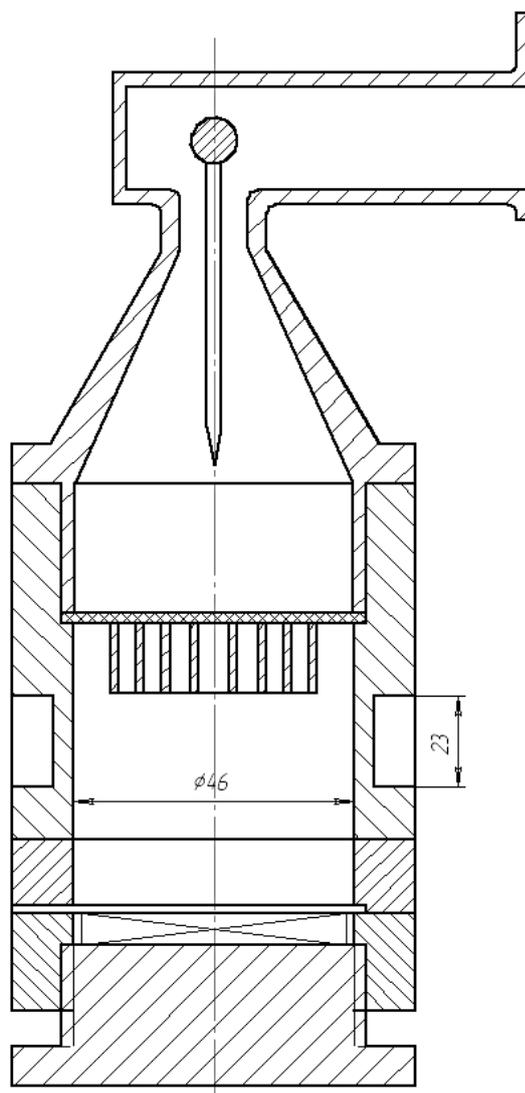


Рис.2.15– Резонатор μ

Контрольные ферритовые пластины

В качестве контрольных применяются ферритовые пластины прямоугольной формы с размерами сторон $(48^{+0,1} \times 60)$ мм и толщиной $1^{\pm 0,005}$ мм.

Электромагнитные параметры ϵ'_k , $\text{tg}\delta_{\epsilon k}$, μ'_k , $\text{tg}\delta_{\mu k}$, μ'_{ak} и толщина d_k контрольных ферритовых пластин определяются на образцовой аппаратуре ВНИИФТРИ и указываются в протоколах аттестации этих пластин.

Погрешности измерений электромагнитных параметров не превышают следующих значений:

$$\Delta_{\epsilon'} = \pm 0,6\%;$$

$$\Delta_{\text{tg } \delta_{\epsilon}} = \pm 2,5 \cdot 10^{-5};$$

$$\Delta_{\mu'} = \pm 0,75\%;$$

$$\Delta_{\text{tg } \delta_{\mu}} = \pm 6 \cdot 10^{-5};$$

$$\Delta_{\mu'_a} = \pm 2\%;$$

$$\Delta_{M_s} = \pm 2\%.$$

2.6.1 Определение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь

В качестве характеристики диэлектрических потерь (часть энергии внешнего электромагнитного поля, необратимо рассеиваемая в диэлектрике) используется угол δ между вектором силы тока, возникающего в диэлектрике и вектором напряженности приложенного поля.

Проведение измерений.

Включить установку и установить переключатель в положение "резонатор ϵ ", а аттенюатор в положение, при котором вносится ослабление не менее 3 дБ.

Вставить в резонатор ϵ контрольную пластину. Изменением частоты генератора СВЧ добиться максимального показания индикатора сигнала на выходе резонатора и снять показания частотомера $f_{\epsilon k}$ и индикатора $i_{\epsilon k}$. Уменьшить ослабление, вносимое аттенюатором, на 3 дБ и увеличивая частоту генератора СВЧ

установить ее значение, при котором показание индикатора равно i_{ε_k} . Отсчитать значение частоты $f_{\varepsilon k1}$.

Затем уменьшая частоту генератора СВЧ, установить ее значение, при котором показание индикатора равно i_{ε_k} . Отсчитать установленное значение частоты $f_{\varepsilon k2}$.

Вынуть контрольную ферритовую пластину и установить аттенюатор в первоначальное положение.

Установить в резонатор испытываемую пластину и точно также провести измерения для испытываемой пластины, дающие значения частот f_{ε} , $f_{\varepsilon 1}$ и $f_{\varepsilon 2}$.

Приближенное значение ε' определяется по формуле:

$$\varepsilon'_{\text{пр}} = \varepsilon'_k \left(1 - 14,4 \frac{f_{\varepsilon} - f_{\varepsilon k}}{f_{\varepsilon k}} - 0,85 \frac{d - d_k}{d_k} \right), \quad (2.1)$$

где d толщина испытываемой пластины

Уточненное значение ε' находится после измерения испытываемой пластины по формуле:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_k \left(1 - 14,4 \frac{f_{\varepsilon} - f_{\varepsilon k}}{f_{\varepsilon k}} - 0,85 \frac{d - d_k}{d_k} - 0,12 \frac{\mu' - \mu'_k}{\mu'_k} \right). \quad (2.2)$$

Приближенное значение $tg\delta_{\varepsilon}$ определяется по формуле:

$$tg\delta_{\varepsilon \text{пр}} = tg\delta_{\varepsilon k} + 7,2 \left(\frac{f_{\varepsilon 1} - f_{\varepsilon 2}}{f_{\varepsilon}} - \frac{f_{\varepsilon k 1} - f_{\varepsilon k 2}}{f_{\varepsilon k}} \right) - 0,12 (tg\delta_{\mu \text{пр}} - tg\delta_{\mu k}), \quad (2.3)$$

где $tg\delta_{\mu \text{пр}}$ ориентировочное значение тангенса угла магнитных потерь испытываемой пластины.

Уточненное значение $tg\delta_{\varepsilon}$ определяется после измерения $tg\delta_{\mu}$ по формуле:

$$tg\delta_{\varepsilon} = tg\delta_{\varepsilon k} + 7,2 \left(\frac{f_{\varepsilon 1} - f_{\varepsilon 2}}{f_{\varepsilon}} - \frac{f_{\varepsilon k 1} - f_{\varepsilon k 2}}{f_{\varepsilon k}} \right) - 0,12 (tg\delta_{\mu} - tg\delta_{\mu k}). \quad (2.4)$$

2.6.2 Определение намагниченности насыщения и угла магнитных потерь подложек из феррогранатов

Включить установку и установить переключатель в положение «резонатор μ », а аттенюатор в положение, при котором вносится ослабление не менее 3 дБ.

Вставить в резонатор μ контрольную пластину. Изменением частоты генератора СВЧ добиться максимального показания индикатора сигнала на выходе резонатора и снять показания частотомера $f_{\mu k}$ и индикатора $i_{\mu k}$. Уменьшить ослабление, вносимое аттенюатором, на 3 дБ и увеличивая частоту генератора СВЧ установить ее значение, при котором показание индикатора равно $i_{\mu k}$. Отсчитать значение частоты $f_{\mu k1}$.

Затем уменьшая частоту генератора СВЧ, установить ее значение, при котором показание индикатора равно $i_{\mu k}$. Отсчитать установленное значение частоты $f_{\mu k2}$.

Вынуть контрольную пластину и установить аттенюатор в положение, при котором вносится ослабление не менее 3 дБ.

Аналогично, как при измерении диэлектрических потерь, установить в резонатор испытываемую пластину и точно также провести измерения для испытываемой пластины, дающие значения частот f_{μ} , $f_{\mu1}$ и $f_{\mu2}$.

Величина μ' определяется по формуле:

$$\mu' = \mu'_k \left(1 - 91,5 \frac{f_{\mu} - f_{\mu k}}{f_{\mu k}} - 0,4 \frac{d - d_k}{d_k} - 0,1 \frac{\epsilon'_{\text{пр}} - \epsilon'_k}{\epsilon'_k} \right). \quad (2.5)$$

Величина $\text{tg} \delta_{\mu}$ определяется по формуле:

$$\text{tg} \delta_{\mu} = \text{tg} \delta_{\mu k} + 45,75 \left(\frac{f_{\mu1} - f_{\mu2}}{f_{\mu}} - \frac{f_{\mu k1} - f_{\mu k2}}{f_{\mu k}} \right) - 0,1 (\text{tg} \delta_{\epsilon_{\text{пр}}} - \text{tg} \delta_{\epsilon_k}). \quad (2.6)$$

Затем устанавливаем магнитную систему из постоянного магнита (SmCo_5) для намагничивания ферритовых пластин перпендикулярным магнитным полем H_0 и проводим измерения μ'_a , установив переключатель на установке в положение «резонатор μ ».

Провести измерения для контрольной пластины. Изменением частоты генератора СВЧ добиться максимального показания индикатора сигнала $i_{\mu k}$ на выходе резонатора. Одновременно достигается максимальное показание $I_{\mu k}$ индикатора сигнала во вспомогательном канале, следующем за коническим переходом. Снять показания индикаторов $i_{\mu k}$ и $I_{\mu k}$.

Вынуть из резонатора контрольную ферритовую пластину.

Установить в резонатор испытуемую ферритовую пластину и закрыть вставкой отверстие для ввода пластины. Изменением частоты генератора СВЧ добиться максимального показания индикатора сигнала на выходе резонатора.

Изменением положения аттенюатора, сделать показание индикатора сигнала на выходе резонатора равным $i_{\mu k}$. Снять показание аттенюатора D_1 . Изменением положения аттенюатора сделать показание индикатора во вспомогательном канале равным $I_{\mu k}$. Снять показание аттенюатора D_2 .

Величина μ'_a определяется по формуле:

$$\mu'_a = \mu'_{ak} \frac{d_k}{a} 10^{\frac{D_2 - D_1}{20}}. (2.7)$$

Малая погрешность намерения μ'_a и μ' позволяет определять $4\pi M_S$ с погрешностью, не хуже той, что дается традиционными методами вибрационного магнитометра на образцах в форме сфер и по измерению петли гистерезиса тороидальных образцов на низких частотах (1÷2)%. Связь между μ'_a, μ' и $4\pi M_S$ дается известными соотношениями [148]:

$$\mu'_a = -\frac{\gamma \cdot 4\pi M_S \cdot f}{f^2 - (\gamma H_i)^2}, (2.8)$$

$$\mu' = 1 - \frac{\gamma H_i \cdot \gamma \cdot 4\pi M_S}{f^2 - (\gamma H_i)^2}, (2.9)$$

где γ – гиромагнитное отношение ($2,8 \cdot 10^6 \frac{\Gamma_{ц}}{\text{э}}$);

$H_i = H_0 - 4\pi M_S$ – внутреннее магнитное поле.

Исключая γH_i , получим при $H_i = H_0 - 4\pi M_S \ll 4\pi M_S$:

$$4\pi M_S = \frac{f \cdot \mu'_a}{\gamma} \left[1 - \left(\frac{1 - \mu'}{\mu'_a} \right)^2 \right], (2.10)$$

2.7 Определение ширины линии ФМР ФГ

Определение ширины линии ФМР объектов ДН исследования проводили из спектров их ФМР. Установка для получения спектров ФМР представлена на рис. 2.16.

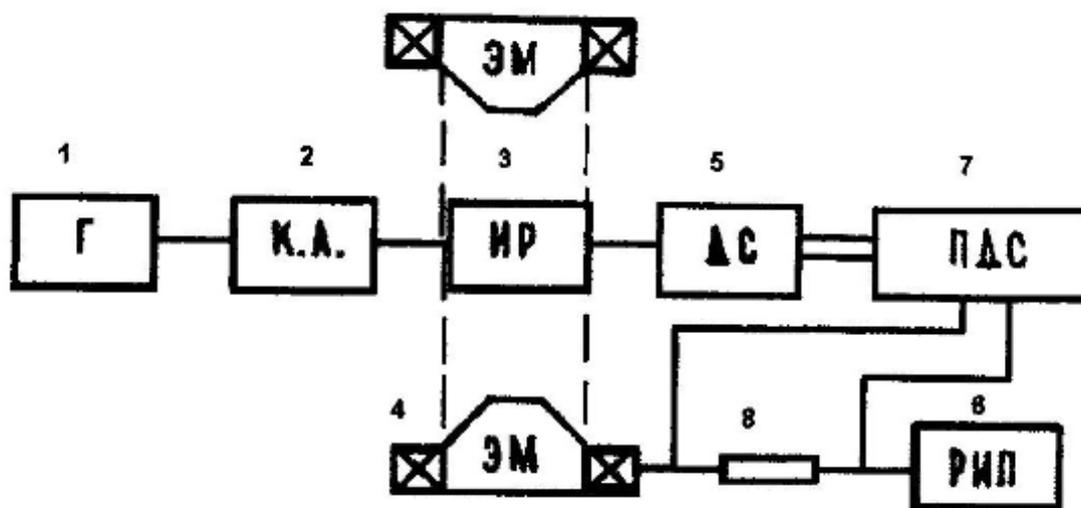


Рис.2.16 Установка для получения спектров ФМР ФГ

1 – генератор СВЧ-сигналов типа Г3-14; 2- прецизионный калибровочный Д5-5;3 - измерительный резонатор проходной с отверстием в боковой стенке для держателя ферритового образца; 4 – электромагнит; 5 – детекторная секция; 6 – регулируемый источник постоянного тока; 7 – индикаторный прибор (самописец, ПК); 8 – добавочное сопротивление

Спектр ФМР измеряли на сферических образцах ФГ диаметром 0,5 - 1,5 мм. Сферы изготавливали из кусочков ферритов произвольной формы путем обкатки на абразивных поверхностях с различной крупностью зерна абразива [67]. Ширина линии ФМР определялась из спектра ФМР, как полуширина 1-го пика на половине его высоты.

2.8 Определение магнитных свойств феррогранатов на постоянном токе

Магнитную проницаемость измеряют баллистическим методом, обладающим относительной простотой аппаратного оформления в сочетании с достаточно высокой чувствительностью при напряженности магнитного поля 300 А/м [149]. Для измерения используют кольцевые образцы (тороиды), у которых размагничивающий фактор равен нулю, что упрощает обработку экспериментальных данных. Баллистический метод определения магнитной проницаемости образцов в виде тороидов заключается в измерении количества электричества, которое возникает в обмотке, охватывающей образец, в результате быстрого изменения потока магнитной индукции через сечение этой обмотки.

На образец, представляющий собой кольцо, толщина которого мала по сравнению с диаметром, наматываются две обмотки. Первичная обмотка состоит из 50 витков медной изолированной проволоки диаметром 0,1 мм и соединяется с источником постоянного тока. Схема первичной цепи позволяет устанавливать заданное значение силы тока, а также быстро изменять его направление. Вторичная обмотка, состоящая из такого же числа витков той же проволоки, что и первичная обмотка, подсоединяется к микровольтампервеберметру Ф-18. Зная число витков в первичной обмотке, размеры катушки и силу тока, можно рассчитать напряженность магнитного поля H по формуле:

$$H = (N_1/2\pi R_{cp}) \cdot J \quad (2.11)$$

где N_1 – число витков первичной обмотки; J – сила тока в первичной обмотке, А; R_{cp} – средний радиус тороида, м.

При резком изменении напряженности магнитного поля H вследствие изменения направления тока изменяется индукция в образце. Это приводит к появлению ЭДС во вторичной обмотке, вызывающей отклонение баллистического гальванометра. «Отброс» баллистического гальванометра пропорционален величине индукции B , которую рассчитывают по формуле:

$$B = (\beta/2N_2S_{обр}) \cdot 10^6, \text{ Тл}, \quad (2.12)$$

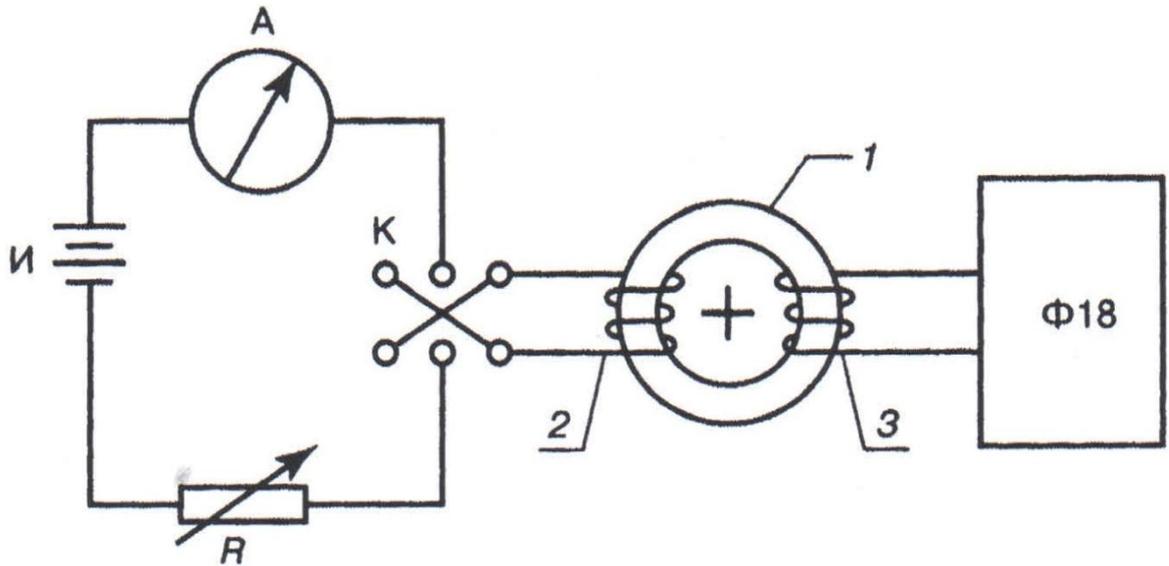


Рис.2.17– Схема установки для баллистических измерений:

1 – образец; 2 – первичная (намагничивающая) обмотка; 3 – вторичная (измерительная) обмотка; И – источник постоянного тока; А – миллиамперметр; К – переключатель; R – переменное сопротивление; Ф-18 – микровольтампервеберметр

где β – показания прибора Ф-18, мкВб; N_2 – число витков во вторичной обмотке; $S_{обр}$ – площадь поперечного сечения образца, m^2 .

Магнитную проницаемость образца рассчитывают по формуле:

$$\mu = B/\mu_0 H, \tag{2.13}$$

где μ_0 – магнитная постоянная, равная $12,57 \cdot 10^{-7}$ Гн/м (Гн – Генри).

2.9 Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ феррогранатов

Образцы феррогранатов подвергались рентгенографическому анализу на двухкристальном спектрометре, собранном на базе рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М и блока монохроматора. Использовалось $\text{CuK}_{\alpha 1}$, CrK_{α} , FeK_{α} – излучение.

В качестве кристалла – монохроматора использовали кристалл германия с симметричным отражением (333). Определение положения дифракционных линий проводилось по центру тяжести их профилей, полученных съемкой по точкам [152,153].

Определение параметра решетки и рентгенофазовый анализ исследуемых образцов проводились в соответствии с методиками, изложенными в [154]. Погрешность измерения параметра решетки составляла $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ нм.

2.10 Выводы к главе 2

1 Разработана методика получения подложек из феррогранатов с высоким уровнем эксплуатационных параметров для применения в МП приборах СВЧ с использованием процесса спекания в регулируемой кислородной среде и проведена её техническая реализация. Изготовлена и внедрена в производство установка А550.09 для спекания ферритов в среде кислорода при давлении до 1 МПа и температуре до 1450 °С. Установка позволяет получать феррогранаты разных составов с повышенными значениями электромагнитных параметров и плотности, а также низкой пористости.

2 Разработана методика контроля усадки порошковых материалов при спекании в регулируемой кислородной среде, осуществлена её техническая реализация. Изготовлено и внедрено устройство для измерения усадки порошковых материалов при спекании, чувствительный элемент которого функционирует не только в защитных средах (инертные газы, азот), но и в кислороде. Устройство позволяет сократить число опытов при выборе оптимальных условий изготовления ферритовых материалов высокой плотности в шесть раз, что экономит дорогостоящее сырьё, энергетические ресурсы и повышает производительность труда.

3 Разработан и внедрен в производство алмазосодержащий диск для механической обработки материалов электронной техники и изделий из них, позволяющий повысить качество обработки, более чем в 3 раза, выход годных изделий.

3 ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРОГРАНАТОВ ДЛЯ ПОДЛОЖЕК МИКРОПОЛОСКОВЫХ ПРИБОРОВ СВЧ-ЭЛЕКТРОНИКИ СПЕКАНИЕМ В РЕГУЛИРУЕМОЙ КИСЛОРОДНОЙ АТМОСФЕРЕ

3.1 Возможные пути совершенствования технологии получения поликристаллических феррогранатов для подложек микрополосковых ферритовых приборов

Основным фактором, определяющим надежность и низкую стоимость микрополоскового прибора, является степень его оптимальности по всем критериям: технологическим, конструктивным и электродинамическим. Микрополосковый ферритовый невзаимный приборсантиметрового и миллиметрового диапазона длин волн состоит из микрополоскового ферритового резонатора и микрополосковой структуры, выполненные на единой ферритовой подложке. Процесс изготовления ферритовых подложек с необходимым комплексом эксплуатационных параметров является наиболее ответственным этапом в производстве микрополосковых ферритовых приборов. Это связано с тем, что подложка является распространяющей средой для электромагнитных волн и характеристики микрополоскового прибора, в значительной мере, будут определяться свойствами материала подложки.

3.1.1 Влияние химического состава и физико-химического состояния шихты на параметры феррогранатов

По химической природе ферриты являются оксидными материалами, и их технология до сегодняшнего дня копирует технологию керамики. Поэтому многие этапы технологического процесса производства ферритов носят чисто эмпирический характер. Одной из главных проблем промышленного производства феррогранатов является получение материалов с воспроизводимыми магнитными, электрическими и механическими параметрами. Далеко не всегда удается изготовить материал с воспроизводимыми параметрами, пользуясь одними и теми же технологическими приемами. Причина этого кроется в чрезвычайно сложном сочетании факторов, влияющих на свойства феррогранатов.

Все многообразие факторов, влияющих на свойства ферритов, связано с химическим составом и физико-химическим состоянием шихты, технологическим процессом и режимами изготовления, а также с условиями дополнительных термохимических обработок.

Под влиянием химического состава следует понимать влияние соотношения основных компонентов шихты, микрокомпонентов и микропримесей.

Влияние основных компонентов шихты на электромагнитные свойства феррогранатов изучено наиболее полно. Исходя из размеров и электронной конфигурации ионов, можно оценить их способность занимать определенные узлы кристаллической решетки и, пользуясь теорией Нееля, рассчитать магнитные моменты ферритов.

Все это в совокупности с экспериментальными данными позволяет в какой-то мере ориентироваться в поисках феррогранатов с заданными свойствами.

Влияние микрокомпонентов, под которыми понимают специально вводимые добавки некоторых окислов, ведущих к улучшению определенных параметров феррогранатов, изучено недостаточно. Микрокомпоненты по их действию условно можно подразделить на две группы:

- а) непосредственно изменяющие электромагнитные свойства,
- б) изменяющие условия спекания.

Магнитные потери ферритов при работе в полях насыщения характеризуются шириной линии ферромагнитного резонанса (ΔH). В поликристаллическом феррите ширина кривой резонансного поглощения определяется выражением

$$\Delta H = (\Delta H)_{\text{мон}} + (\Delta H)_{\text{ан}} + (\Delta H)_{\text{пор}} \quad (3.1)$$

где $(\Delta H)_{\text{мон}}$ обусловлена процессами релаксации и близка к ширине кривой в монокристалле; $(\Delta H)_{\text{ан}}$ – выражает влияние анизотропии; $(\Delta H)_{\text{пор}}$ – учитывает влияние размагничивающих полей пор.

При создании приборов, в основе работы которых лежит явление ферромагнитного резонанса, анизотропия резонансного поля значительно снижает их частотные характеристики.

Для снижения поля анизотропии часть ионов железа в октаэдрических позициях структуры граната замещают ионами индия или скандия.

В СВЧ интегральных устройствах, работающих в нерезонансных полях, магнитные потери характеризуются тангенсом угла магнитных потерь ($\text{tg}\delta_{\mu}$), который определяет сдвиг фаз между полем и запаздывающей относительно его намагниченностью. Магнитные потери ($\text{tg}\delta_{\mu}$) являются важным критерием при оценке качества материала, так как они вносят в суммарные потери микрополосковой линии передачи СВЧ-энергии вклад, аддитивный диэлектрическим потерям. В общем случае магнитные потери определяются химическим составом, температурой и механическими напряжениями. Трудность получения воспроизводимых по параметрам высококачественных феррогранатов обусловлена сильной зависимостью параметров материала к нарушениям стехиометрии. Поскольку феррогранаты по составу относятся к соединениям с очень узкой областью гомогенности, незначительные отклонения от стехиометрии приводят к ухудшению свойств материала. Исследования показывают, что увеличение в составе ИЖГ окиси железа менее чем на 0,1%, приводит к значительному увеличению кривой ферромагнитного резонанса (ΔH) и примерно на порядок увеличивает магнитные ($\text{tg}\delta_{\mu}$) и диэлектрические ($\text{tg}\delta_{\epsilon}$) потери. Однако, синтез нестехиометрического граната с избытком Y_2O_3 до 10% не ухудшает магнитные и диэлектрические потери, что очень важно с точки зрения технологии

изготовления материалов для подложек СВЧ невзаимных устройств, работающих в нерезонансных полях. Поэтому в процессе изготовления шихты необходимо учитывать ряд факторов, приводящих к изменению химического состава в сторону избытка Fe_2O_3 , гигроскопичность исходного сырья, «намол» железа с шаров и барабанов помольного оборудования при размоле шихты, неточность взвешивания компонентов и др.

К наиболее изученным добавкам, которые улучшают спекание и заметно не ухудшают электромагнитные параметры, относятся пятиокись ванадия (V_2O_5), окись марганца (MnO) и окись меди (CuO) [64, 137, 155-159].

Снижение температуры спекания ферритов при введении добавок объясняется образованием некоторого количества дополнительных вакансий в кристаллической решетке и увеличением коэффициентов диффузии компонентов. Немаловажную роль играют и низкие температуры плавления окислов меди, марганца и ванадия, обуславливающих возможность возникновения жидкой фазы, в присутствии которой процесс спекания значительно облегчается.

Наличие микропримесей в гранате определяется качеством исходного сырья. Чем выше степень чистоты, тем меньше макропримесей содержится в исходном сырье. Влияние макропримесей на свойства феррогранатов практически не изучено. В связи с тем, что сейчас в промышленности происходит переход на более «грязное» сырье (с большим содержанием микропримесей), очень важно для получения феррогранатов с воспроизводимыми свойствами определять их природу, концентрацию и характер распределения в основной массе шихты и учитывать в процессе синтеза феррогранатов.

Для получения воспроизводимых параметров феррогранатов, необходимо поддержание определенной реакционной способности (активности) сырья. При одинаковом химическом составе и степени гомогенности ферритовые порошки могут иметь различную активность. Технологи часто связывают это явление с различием формы и размеров частиц, фазовой структурой материала и степенью его кристалличности. При использовании влияния субструктуры ферритовых порошков на кинетику спекания установлено, что наибольшее уплотнение, максимальная

скорость усадки и понижение температуры спекания наблюдается у ферритов с максимальной концентрацией дефектов упаковки, избыточных вакансий и наибольшими микроискажениями [160].

3.1.2 Влияние термообработки на свойства феррогранатов

Особое место в технологии изготовления материалов имеет процесс образования структуры граната. Однофазная структура формируется в два этапа. На первом этапе в результате предварительного обжига образуется структура граната. Предварительный обжиг имеет целью повысить однородность и улучшить прессуемость порошка, а также уменьшить усадку изготовленных из него изделий при втором высокотемпературном обжиге. Содержание фазы граната в шихте после первого обжига обычно не превышает 80%.

В процессе предварительного обжига смесь окислов $Y_2O_3-Fe_2O_3$ претерпевает существенные физико-химические изменения, выражающиеся в том, что соответствующие окислы реагируют между собой, образуя вначале перовскит $YFeO_3$, который в дальнейшем путем одновременной диффузии Fe^{3+} и O^{2-} переходит в феррогранат. Гранатообразование в порошкообразных смесях оксиды иттрия и гематита начинается уже при $900^{\circ}C$.

Время ферритизации определяется температурой обжига, дисперсностью и активностью шихты, а также величиной парциального давления кислорода. С понижением парциального давления кислорода наблюдается увеличение скорости образования граната [161].

После первого обжига полученный материал подвергается вторичной гомогенизации путем размола.

На втором этапе спекания завершается процесс ферритизации и формируется изделие необходимой плотности. Движущей силой спекания является избыточная свободная энергия порошкообразного материала, обусловленная наличием пор, границ раздела между кристаллитами, искажением решетки отдельных кристаллитов из-за деформации при прессовании или благодаря способу получения.

В принципе, спекание может происходить по различным механизмам, включающим вязкое течение диффузии, поверхностную и объемную диффузию, по границам зерен, спекание с участием жидкой фазы [162]. Спекание в зависимости от состава граната проводят при температурах 1400-1500⁰С.

Процесс спекания нельзя рассматривать только с точки зрения образования плотного материала. Форма и размер зерен зависят от температуры спекания. При высоких температурах спекание уменьшает прочность зерен и ведет к диссоциации граната. Все это приводит к неоднородности и ухудшению электромагнитных и эксплуатационных характеристик материала. Время спекания определяется интенсивностью вышеперечисленных процессов, в результате которого устраняется пористость и происходит усадка материала. Таким образом, состав граната, режим термообработки связаны между собой и не могут быть выбраны независимо друг от друга.

3.1.3 Влияние газовой фазы на процесс спекания феррогранатов

Даже при строгом соблюдении технологических условий далеко не всегда удается получить ферриты с воспроизводимыми свойствами. Это обусловлено влиянием примесей, изменением структуры материала, появлением новых фаз и т.д.

Одной из основных причин является тот факт, что ферриты являются фазами переменного состава, содержащими кислород, и непрерывно взаимодействуют с газовой средой в процессе термообработки.

Чем выше температура, тем энергичнее протекает этот обмен. Если парциальное давление кислорода в окружающей среде выше или ниже упругости диссоциации граната, то он может приобретать или терять кислород. Равновесной называют среду, в процессе обмена с которой гранат не обогащается и не обедняется кислородом. Равновесная атмосфера для данного состава является функцией температуры спекания.

Рассмотрим взаимодействие граната с окружающей средой. В условиях равновесия химический потенциал свободного кислорода $Mó_2$ равен химическому

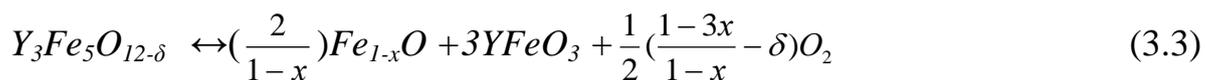
потенциалу Mx_2 кислорода, входящего в состав граната. При фиксированной температуре для данного феррита существует только одно значение парциального давления кислорода, которое отвечает равновесному:

$$P = \exp \left(- \frac{Mo_2' - Mo_2^0}{RT} \right) \quad (3.2)$$

где Mo_2^0 – химический потенциал чистого кислорода при $P = 1$ атм.

Что произойдет с феррогранатом, если содержание кислорода меньше равновесного? Состояние такой системы является неустойчивой и должно сопровождаться потерей кислорода гранатом вплоть до выравнивания химических потенциалов $Mó$ и Mx . При малых изменениях парциального давления образуется структура граната $Y_3Fe_5O_{12-\delta}$.

Рентгеноструктурный анализ твердой фазы, полученный в таких условиях, показывает, что гранаты однофазны. Однако, с уменьшением давления кислорода наблюдается линейное снижение параметра кристаллической решетки. Удаление части кислорода из кристалла неизбежно приводит к повышению анионных вакансий. Образование вакансий снижает параметр кристаллической решетки граната. При дальнейшем понижении давления кислорода происходит диссоциация граната на вюстит и перовскит, прежде всего на границах зерен [163].



Фазовые превращения, при протекании которых кристаллическая решетка становится нестабильной, можно использовать для спекания феррограната при более низких температурах, чем спекание на воздухе.

При спекании в разреженной кислородной атмосфере возможно образование жидкой фазы на основе вюстита ($T_{пл} FeO = 1368^{\circ}C$). Как известно, спекание в присутствии жидкой фазы протекает при более низких температурах и с большей скоростью, чем чисто твердофазный процесс. Действие жидкой фазы может проявиться даже в том случае, если его содержание выражается десятными долями процента.

При давлении кислорода, являющемся выше равновесного, происходит переход его из газовой фазы в решетку граната. Избыток кислорода создает условия для получения однофазного материала по реакции гранатообразования.

Рассмотрим кинетику изменения пористости в феррогранате при спекании в кислородной атмосфере. Процесс спекания можно подразделить на два этапа. На первом заготовка обладает высокой пористостью (~ 20%) и не препятствует выходу газа из материала. Второй этап начинается с момента образования закрытой пористости (плотности более 95%), когда каждую пору можно рассматривать как изолированную.

Поведение изолированной сферической поры в изотропной среде не учитывающее влияние газа, содержащегося в поре, рассмотрено в [162]. При допущении, что скорость деформации прямо пропорциональна приложенному напряжению и усадка идет под воздействием сил поверхностного натяжения и внешнего давления P_0 , было предложено уравнение, описывающее изменение поры во времени

$$\frac{2}{r} \frac{dr}{d\tau} = -\frac{1}{\eta} \left(\frac{2\sigma}{r} + P_0 \right) \quad (3.4)$$

где r – радиус поры, σ – силы поверхностного натяжения, τ – время спекания, η – вязкость, P_0 – внешнее давление.

Чтобы учесть влияние газа, заключенного в поре, необходимо ввести в уравнение (3.4) член, учитывающий изменение давления газа в поре. В общем случае давление газа в поре будет определяться растворимостью газа в гранате, скоростью диффузии, внешним давлением, температурой и силами поверхностного натяжения.

Давление кислорода в поре является функцией целого комплекса переменных: величины парциального давления кислорода, температуры, состава, коэффициента диффузии

$$P_{O_2} = f(P_0, N, S, D) \quad (3.5)$$

С учетом вышесказанного, уравнение (3.4) можно переписать в виде

$$\frac{2}{r} \frac{dr}{dt} = -\eta \left(\frac{2\sigma}{r} + P_0 - P_{O_2} \right) \quad (3.6)$$

Давление кислорода в поре связано с его количеством соотношением

$$P_{O_2} = \frac{3RT}{4\pi r^3 M} \cdot Q \quad (3.7)$$

где M – молекулярный вес кислорода, Q – количество кислорода в поре.

С течением времени изменение кислорода в поре выражается:

$$\frac{dP_{O_2}}{dt} = \frac{3RT}{4\dot{l} \pi r^3} \frac{dQ}{dt} \quad (3.8)$$

Величина $\frac{dQ}{dt}$ определяет характер взаимодействия кислорода с гранатом в процессе термообработки.

$$\frac{2}{r} \frac{dr}{dt} = -\eta \left(\frac{2\sigma}{r} + P_0 - P_{O_2} \right) \quad (3.9)$$

$$\frac{dP_{O_2}}{dt} = \frac{3RT}{4\dot{l} \pi r^3} \frac{dQ}{dt}$$

Данная система уравнений характеризует кинетику изменения пористости.

Математический анализ данной системы уравнений в общем виде является затруднительным, так как необходимо знать за счет каких механизмов происходит перенос кислорода в феррогранате.

Механизм спекания граната на втором этапе происходит следующим образом. После появления закрытой пористости, в порах окажется кислород под давлением P , равным внешнему давлению в момент образования закрытой пористости. В первый момент под действием лапласовских сил при $2\sigma/r > P$ происходит быстрое уплотнение феррограната. Затем происходит снижение скорости уменьшения пористости, уплотнению феррита начинает противодействовать давление газа.

Пора приобретает размеры, при которых $2\sigma/r_0 > P_0$ и дальнейшее снижение пористости будет лимитироваться диффузией кислорода в гранате. Пора сжимается в объеме со скоростью уменьшения находящегося в ней кислорода, при этом все время сохраняется равенство $2\sigma/r = P$. С уменьшением радиуса давление кислорода

возрастает, и скорость массопереноса за счет диффузии увеличивается. Пора захлопывается, на ее месте остается повышенная концентрация кислорода, который со временем рассасывается. При спекании на воздухе конечный размер пор будет определяться количеством заключенного в ней газа азота.

Таким образом, спекание ИЖГ в регулируемой атмосфере открывает большие возможности в технологии:

во-первых, использование нестабильности кристаллической решетки позволяет снизить температуру спекания гранатов на 100-150⁰С;

во-вторых, способствует получению беспористых материалов;

в-третьих, в результате снижения температуры спекания повышается долговечность тепловой аппаратуры и более точное регулирование режима термообработки.

На рис. 3.1 показан используемый в настоящей работе режим термообработки ферритов-гранатов. Использование данного режима термообработки позволило повысить воспроизводимость параметров ферритов в различных опытах (см. табл. 3.1.)

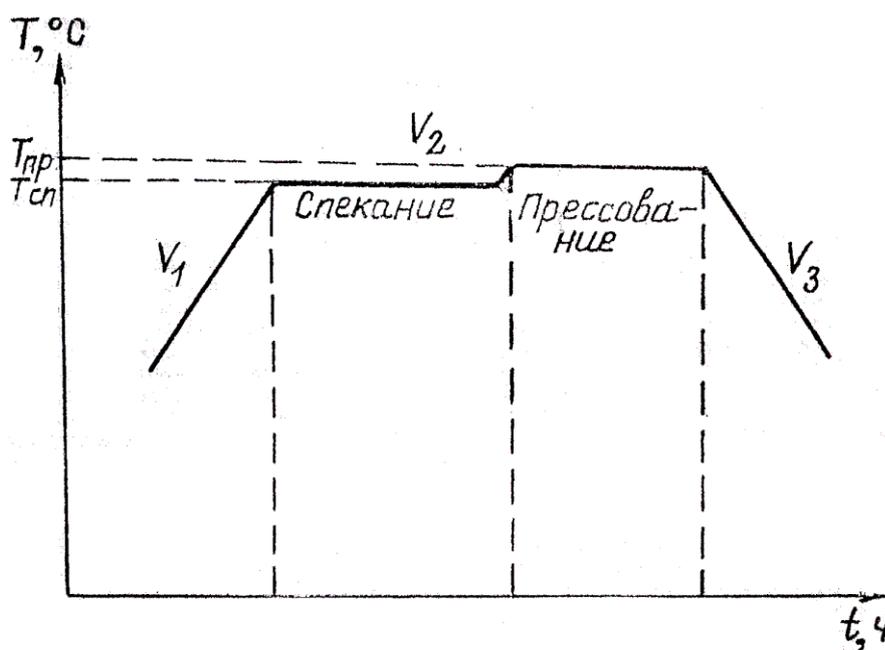


Рис. 3.1 Режим термообработки феррогранатов

Таблица 3.1 Воспроизводимость параметров ферритов-гранатов в различных опытах при использовании представленного на рис. 3.1 режима термообработки

Параметры № эксп.	$Y_3Fe_5O_{12}$					$Y_3Fe_{4,6}Ga_{0,4}O_{12}$					$Y_3Fe_{4,4}Ga_{0,6}O_{12}$				
	Плотность, кг/м ³	M_s , кА/м	$tg\delta_\varepsilon$	$tg\delta_\mu$	ε	Плотность, кг/м ³	M_s , кА/м	$tg\delta_\varepsilon$	$tg\delta_\mu$	ε	Плотность, кг/м ³	M_s , кА/м	$tg\delta_\varepsilon$	$tg\delta_\mu$	ε
1	5119	141,71	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	14,8	5172	93,15	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	14,6	5166	65,27	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	14,5
2	5116	140,92	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	14,8	5151	95,54	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	14,8	5182	66,88	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	15,0

Спекание в регулируемой кислородной атмосфере позволяет не только улучшить электромагнитные характеристики материалов, но и снизить разброс параметров подложек, обусловленный низким качеством и значительным отличием физико-химических свойств различных партий сырья, выпускаемого промышленностью.

3.2. Спекание феррогранатов в регулируемой кислородной атмосфере

Для получения керамических материалов с высокой плотностью в настоящее время применяют горячее прессование (одностороннее, двухстороннее, изостатическое). При первых двух способах прессования феррогранатов проявляется неоднородность плотности готовых образцов и высокие остаточные напряжения. В [164,165] указывается на получение ИЖГ методом горячего изостатического прессования в газостатах на давление до 200 атм при температуре 1300 °С.

Трудно судить о качестве материалов, поскольку другие параметры не приводятся, кроме величины плотности.

Для получения ИЖГ с высокой плотностью и улучшенными электромагнитными параметрами в данной работе предлагается спекание в регулируемой кислородной атмосфере, которое включает спекание при малом парциальном давлении кислорода с последующим горячим изостатическим прессованием.

В результате исследования свойств поликристаллических феррогранатов была обнаружена зависимость между парциальным давлением кислорода и температурой спекания в процессе их изготовления и составом.

Установлено, что поликристаллический феррогранат начинает спекаться при температурах 1300 °С и давлениях кислорода 66 гПа. Однако в этой области температур и давлений процесс спекания является неустойчивым и возможны случаи диссоциации и расплавления.

Устойчивый процесс спекания наблюдался при давлениях кислорода выше 133,3 гПа и температурах выше 1320 °С. Приведена зависимость (рис. 3.2) плотности спеченных образцов при 1340 °С от парциального давления кислорода, из которой видно, что с повышением давления плотность уменьшается, при давлениях кислорода меньше 150 Па, плотность стремится к своему пределу [166].

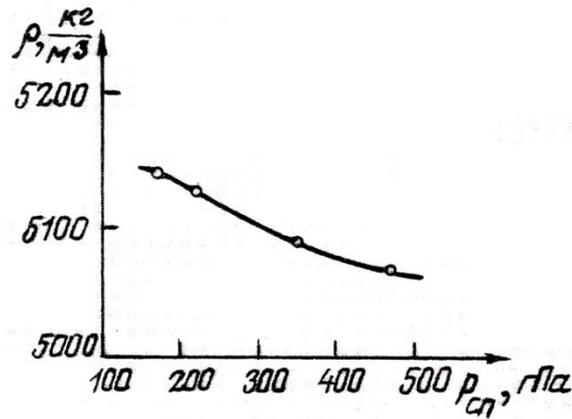


Рис. 3.2 Зависимость плотности образцов ИЖГ стехиометрического состава от давления кислорода в процессе спекания

Предварительные эксперименты по спеканию иттриевых феррогранатов показали, что свойства полученных материалов существенно зависят как от исходного состава, так и от изменения параметров процесса спекания.

Это можно наблюдать даже по степени усадки и по среднему размеру зерна спеченных образцов с различным исходным составом. На рис. 3.3 приведена зависимость степени усадки от температуры спекания для образцов: 1 – стехиометрического состава, 2 – с избытком окиси иттрия 1%, 3 – с избытком окиси иттрия 2%.

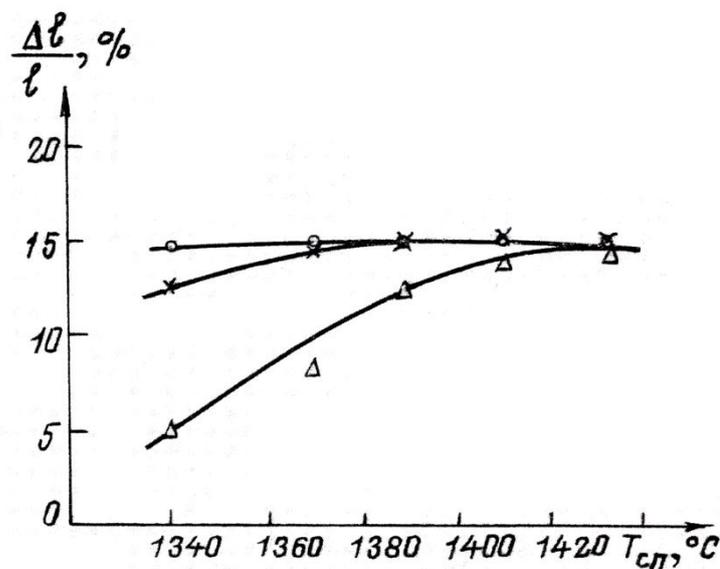


Рис. 3.3 Усадка ИЖГ от температуры спекания при избытке окиси иттрия ($P_{сн} = 213,3$ гПа; $P_{пр} = 6,079 \cdot 10^5$ Па)

о – стехиометрический состав исх. шихты, х – избыток Y_2O_3 - 1 вес. %, Δ – избыток Y_2O_3 - 2 вес. %

Изменения размера зерна для феррогранатов намагниченности насыщения 140 кА/м, 95 кА/м, 64 кА/м от температуры спекания (при разных значениях избытка оксида иттрия в шихте) приведена на рис. 3.4.

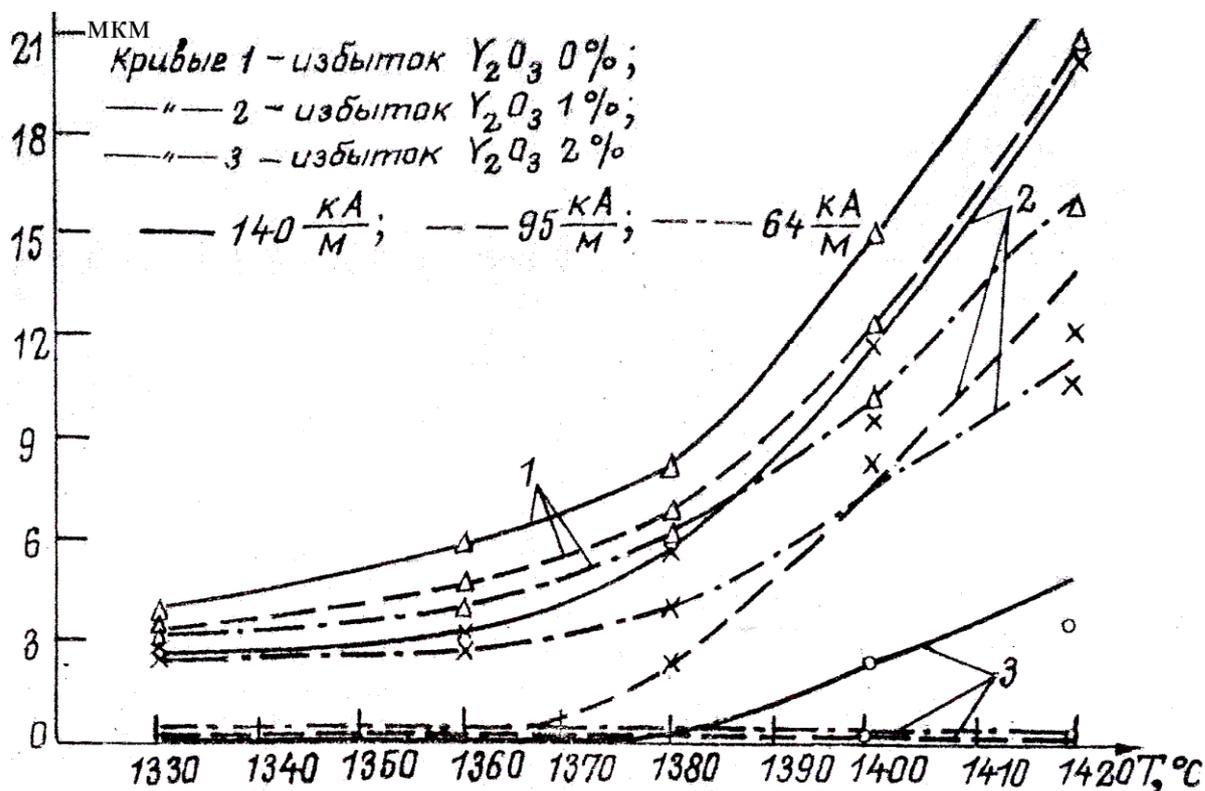


Рис. 3.4 Зависимость размера зерна от температуры спекания для феррогранатов трех составов при разных значениях избытка окиси иттрия в шихте ($P_{O_2} = 213,31$ гПа; $P_{рр} = 6,079 \cdot 10^5$ Па)

Образцы готовились по обычной керамической технологии [137]. В качестве исходных материалов использовались окись иттрия марки «ИТО-Люм» и окись железа марки «ч.д.а.». Режим спекания заключался в следующем: барокамера продувалась кислородом, после чего устанавливалось рабочее давление кислорода 213,31 гПа, температура поднималась со скоростью 100 °С/ч и образцы выдерживались в течение 6 ч. По окончании выдержки давление кислорода поднималось до $6,079 \cdot 10^5$ Па, и в этих условиях образцы выдерживались в течение 5 ч.

На рис. 3.5 приведены изменения тангенса угла диэлектрических потерь, тангенса угла магнитных потерь и ширины линии ферромагнитного резонанса от исходного состава спеченных образцов при температуре 1420 °С, давлении 213,31 гПа и изостатическом прессовании кислородом при давлении 6,079·10⁵Па.

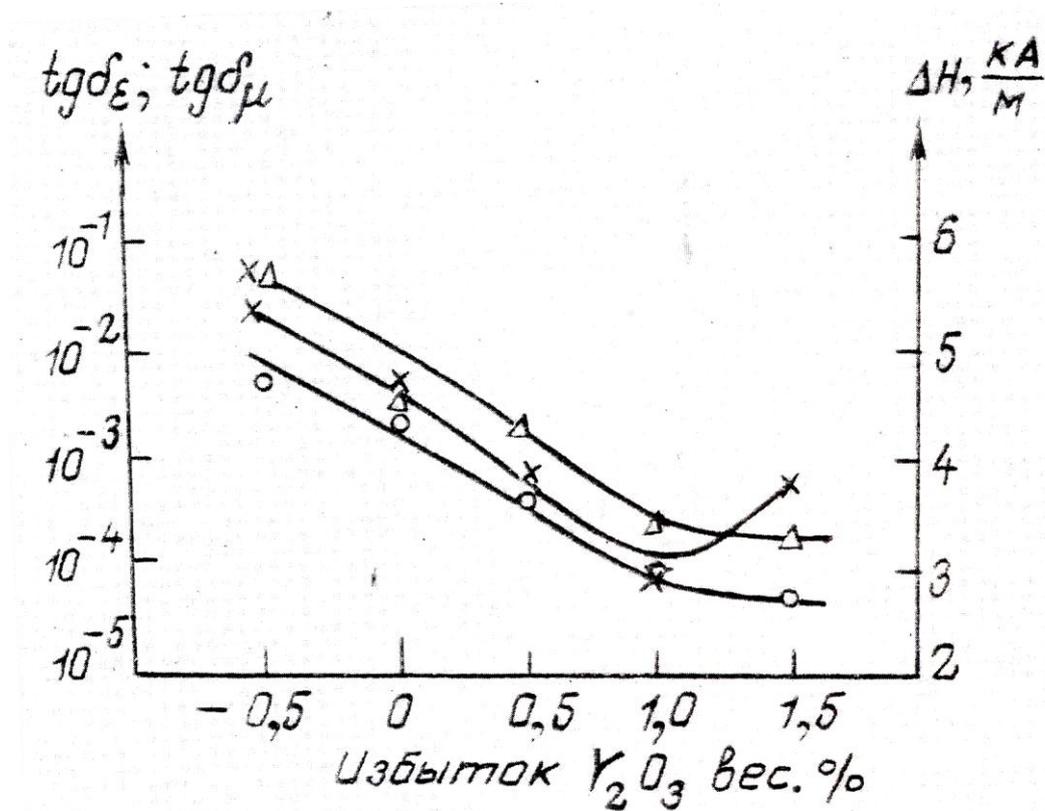


Рис. 3.5 Влияние нестехиометрии на электромагнитные свойства ИЖГ

($T_{СП} = 1420$ °С, $P_{СП} = 213,32$ гПа, $P_{пр} = 6,079 \cdot 10^5$ Па)

Δ – тангенс угла магнитных потерь $tg\delta_\mu$,
 O – тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta_\epsilon$,
 X – ширина линии ферромагнитного резонанса ΔH

Область исследований выбрана следующая:

1) изменение температур 1400-1440 °С и давлений 159,98 – 266,64 гПа, которые сверху ограничены малой плотностью образцов с избытком Y_2O_3 1,5% вес., спеченных при давлении 266,64 гПа и температуре 1400 °С. Ограничение снизу обосновано тем, что при давлении кислорода 159,8 гПа и температуре выше 1440 °С происходит расплавление образцов:

2) время спекания изменялось в диапазоне 2-6 ч.;

3) давление изостатического прессования изменялось в пределах 2-10 атм;

4) время изостатического прессования изменяли от 2 до 8 ч.

На рис. 3.6 приведена схема эксперимента по отработке технологического процесса изготовления феррогранатов в регулируемой кислородной атмосфере.



Рис. 3.6 Блок – схема эксперимента по отработке технологического процесса изготовления поликристаллических феррогранатов в регулируемой кислородной атмосфере

3.3 Оптимизация параметров процесса спекания феррогранатов в регулируемой кислородной среде. Математическая модель процесса спекания

Поскольку однофакторные эксперименты не позволяют оптимизировать режимы спекания, единственным способом достижения этой цели является построение математических моделей процесса на основе методов планирования эксперимента. По результатам предварительных опытов были выбраны основные факторы, определяющие параметры готового материала и интервалы их изменения (табл. 3.2) [166].

Таблица 3.2 Варьируемые факторы математической модели процесса спекания

Наименование фактора	Обозначение фактора	Уровни фактора	
		в абсолютных единицах	в нормированных единицах
Время спекания, ч	x_1	2	- 1
		4	0
		6	+ 1
Температура спекания, °С	x_2	1400	- 1
		1420	0
		1440	+ 1
Давление кислорода в процессе спекания, Па	x_3	$1,6 \cdot 10^4$	- 1
		$2,1 \cdot 10^4$	0
		$2,6 \cdot 10^4$	+ 1
Время горячего прессования, ч	x_4	2	- 1
		5	0
		8	+ 1
Температура прессования, °С	x_5	1400	- 1
		1420	0
		1440	+ 1
Давление кислорода в процессе прессования, Па	x_6	$2 \cdot 10^5$	- 1
		$6 \cdot 10^5$	0
		$10 \cdot 10^5$	+ 1
Избыток оксида иттрия в исходной шихте, вес. %	x_7	0,5	- 1
		1,0	0
		1,5	+ 1

Образцы спеченного материала характеризовались следующими параметрами y_j : намагниченностью насыщения M_s , тангенсом угла диэлектрических $\text{tg}\delta_\epsilon$ и магнитных $\text{tg}\delta_\mu$ потерь, плотностью материала ρ (в кг/м^3), диэлектрической проницаемостью ϵ , размером зерна α (в мкм). Эксперименты одновременно

проводились на трех составах иттрий-галлиевых феррогранатов $Y_3Ga_xFe_{5-x}O_{12}$ с $x=0$; 0,38; 0,63 и номинальной намагниченностью насыщения 140; 95 и 64 кА/м, соответственно. При выборе вида моделей предполагалось, что в исследуемой области факторного пространства хотя бы часть параметров феррита нелинейно зависит от варьируемых факторов и эти зависимости можно адекватно описать уравнениями:

$$y_j = b_0^j + \sum_{i=1}^7 b_i^j x_i + \sum_{i=1}^7 b_{ii}^j x_i^2 \quad (3.10)$$

На основе этой гипотезы был выбран экономный план проведения экспериментов, включающий 16 вариантов режимов процесса спекания, отличающихся уровнями технологических факторов. Варианты технологических режимов осуществлялись однократно, кроме нулевой точки, в которой эксперимент повторялся четыре раза, что позволило оценить дисперсию величин откликов. Параметры режима спекания, не включенные в число варьируемых факторов, фиксировались во всех экспериментах, например, сохранялось расположение образцов в рабочей зоне печи, скорость подъема и снижения температуры поддерживалась равной $100 \text{ }^\circ\text{C/ч}$ и др. Для наглядности, на рис. 3.7 изображено расположение образцов в печи во время спекания. Такое расположение сохранялось в каждом эксперименте, чтобы исключить влияние температурных полей на результат.

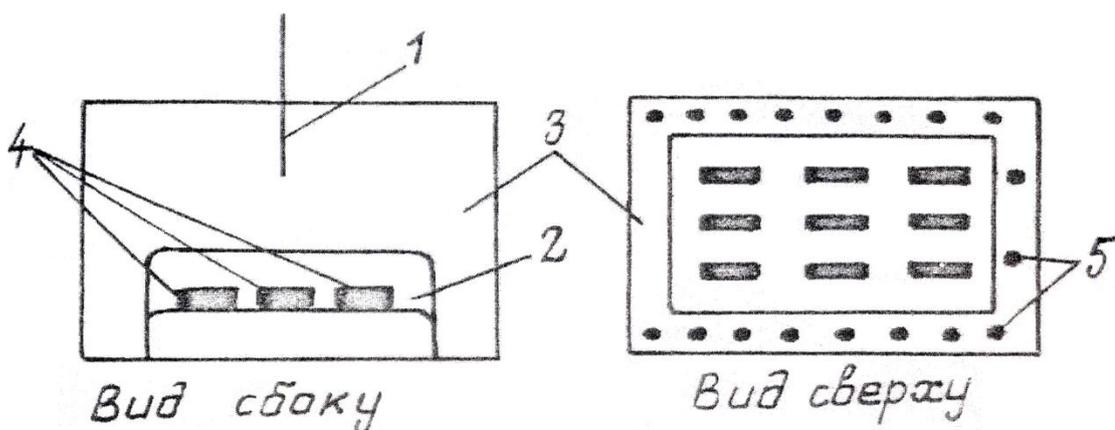


Рис. 3.7 Расположение образцов в печи

1 – термопара, 2 – алундовые лодочки, 3 – камера печи, 4 – образцы феррограната, 5 – нагреватели

Выбор статистически значимых коэффициентов в уравнении (3.10) при обработке экспериментальных данных производился методом шаговой регрессии [167, 168]. В целях достижения адекватности модели в модель главных эффектов (3.10) при необходимости включались члены вида $b_{ik}x_i x_k$ и $b_{ikn}x_i x_k x_n$, где $k = 2, \dots, 7$; $n = 3, \dots, 7$. Построенные математические модели для феррогранатов с намагниченностью насыщения 140 кА/м

$$\begin{aligned}
 M_S &= 140,2 + 1,1x_2x_7 - 2,9x_5x_7 - 24x_6^2 - 1,4x_4, \\
 \operatorname{tg}\delta_\varepsilon &= 10^{-4} (1,14 + 0,35x_1 + 0,36x_2 + 0,27x_4 + 0,69x_2^2 + 0,43x_6^2), \\
 \operatorname{tg}\delta_\mu &= 10^{-4} (3,31 + 0,46x_4 - 0,68x_1^2 - 0,33x_2^2), \\
 \rho &= 10^3 (5,113 - 0,099x_7 - 0,6x_2x_6 + 0,115x_1x_2x_5 - 0,1x_3x_5x_7), \\
 \varepsilon &= 15,0 - 0,19x_7 + 0,23x_2x_7 - 0,18x_2x_5 + 0,14x_4x_6, \\
 \alpha &= 17 - 12x_7 + 0,6x_3^2 - 4x_3x_5x_6,
 \end{aligned} \tag{3.11}$$

с намагниченностью насыщения 95 кА/м

$$\begin{aligned}
 M_S &= 89,8 - 1,83x_7 - 4,1x_4^2 + 2,1x_2x_7 + 1,9x_2x_4 - 2,07x_1x_5, \\
 \operatorname{tg}\delta_\varepsilon &= 10^{-4} (1,83 + 2,7x_4 - 3,73x_3x_7 + 2,9x_2x_3), \\
 \operatorname{tg}\delta_\mu &= 10^{-4} (1,81 + 1,78x_2x_7), \\
 \varepsilon &= 14,9 + 0,2x_2 + 0,19x_4 - 0,36x_7 + 0,32x_1x_6, \\
 \rho &= 10^3 (5,113 + 0,031x_2 - 0,103x_7 + 0,042x_5^2), \\
 \alpha &= 14 + 3x_2 - 9x_7 - 4x_1x_2,
 \end{aligned} \tag{3.12}$$

с намагниченностью насыщения 64 кА/м

$$\begin{aligned}
 M_S &= 64,2 - 11,7x_7 - 3,1x_3 + 38x_1^2, \\
 \operatorname{tg}\delta_\varepsilon &= 10^{-4} (1,44 + 0,5x_5x_6 + 0,49x_6x_7), \\
 \operatorname{tg}\delta_\mu &= 10^{-4} (1,7 - 1,33x_2x_3), \\
 \varepsilon &= 14,6 - 0,65x_7 + 0,22x_4^2 + 0,32x_6^2, \\
 \rho &= 10^3 (5,181 - 0,180x_7 - 0,110x_2x_7 - 0,074x_5x_6 + 0,058x_1x_4 - 0,052x_5x_7)
 \end{aligned} \tag{3.13}$$

Решение оптимизационной задачи на ЭВМ проведено с использованием регрессивных уравнений 3.11, 3.12 и 3.13. при выборе в качестве целевой функции

$\frac{tg\delta_\epsilon + tg\delta_\mu}{\rho}$. Задача оптимизации сведена к отысканию минимальной величины

суммарных (диэлектрических и магнитных) потерь при следующих дополнительных ограничениях: M_S соответствует номинальной намагниченности для данного состава, а ρ превышает 99,0% (5120 кг/м³ для Y₃Fe₅O₁₂; 5160 кг/м³ для YGa_{0,38}Fe_{4,62}O₁₂; 5180 кг/м³ для Y₃Ga_{0,63}Fe_{4,37}O₁₂).

В табл. 3.3 приведены рассчитанные оптимальные режимы технологического процесса. Оптимальные режимы термообработки для каждой марки феррограната различны. Избыток Y₂O₃ (X₇) сверх стехиометрии составил для всех трех марок феррита 1 вес.% (10 г на 1 кг шихты).

Таблица 3.3 Рассчитанные методом планирования эксперимента оптимальные режимы спекания феррогранатов трех составов

Операции технологического процесса	Марка феррограната		
	ФГ-140А	ФГ-96А	ФГ-64А
Время спекания x_1 , ч	4	4	4
Температура спекания x_2 , °С	1422	1440	1425
Остаточное давление x_3 , ГПа	150	150	150
Время прессования x_4 , ч	2	5,3	8
Температура прессования x_5 , °С	1408	1440	1440
Давление прессования x_6 , Па	$4,4 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$	$2 \cdot 10^5$

Электромагнитные параметры и плотность, предсказанные в оптимальной точке факторного пространства, приведены в табл. 3.4 .

Таблица 3.4 Параметры феррогранатов, предсказанные по математическим моделям

Исследуемый параметр	Марки феррограната		
	ФГ-140А	ФГ-96А	ФГ-64А
Намагниченность насыщения M_S , кА/м	141	93	67
Тангенс диэлектрических потерь $tg\delta_\epsilon \cdot 10^{-4}$	0,4	0,9	0,9
Тангенс магнитных потерь $tg\delta_\mu \cdot 10^{-4}$	2	1,8	1
Плотность ρ , кг/м ³	5127	5210	5312

При экспериментальной проверке предсказанных технологических режимов в каждом опыте спекались три марки феррита с избытком Y₂O₃ (1 вес.%; 1,2 вес.%). Это дало возможность сравнить результаты опытов между собой. Результаты

экспериментов приведены в табл. 3.5 – 3.9. Здесь (согласно табл. 3.3) режим I соответствует рассчитанному для марки ФГ-140А, режим II – для марки ФГ-96А, режим III – для марки ФГ-64А.

Таблица 3.5 Экспериментальные значения плотности феррогранатов трех составов в зависимости от технологического режима и избытка Y_2O_3

Марка феррограната	Избыток Y_2O_3 , вес. %	Плотность ρ , кг/м ³		
		I режим	II режим	III режим
ФГ-140А	1	5132	5124	5123
	1,2	5135	5128	5123
ФГ-96А	1	5146	5171	5175
	1,2	5148	5173	5163
	1,2	4824	5178	5175
ФГ-64А	1	5184	5197	5198
	1	5223	5201	5200
	1,2	5150	5199	5188
	1,2	5164	-	5198

Таблица 3.6 Экспериментальные значения намагниченности насыщения феррогранатов трех составов в зависимости от технологического режима и избытка Y_2O_3

Марка феррограната	Избыток Y_2O_3 , вес. %	Намагниченность насыщения M_s , кА/М		
		I режим	II режим	III режим
ФГ-140А	1	142,4	-	130,1
	1	141,0	-	135,0
	1,2	143,0	-	130,5
	1,2	139,8	-	131,3
ФГ-96А	1	92,3	93,1	93,1
	1	93,0	-	89,1
	1,2	95,0	-	-
	1,2	87,5	92,3	-
	1,2	91,5	-	92,3
ФГ-64А	1	-	66,9	-
	1	-	62,9	61,3
	1,2	-	-	56,5
	1,2	60,9	-	65,3

Таблица 3.7 Экспериментальные значения тангенса угла диэлектрических потерь феррогранатов трех составов в зависимости от технологического режима и избытка Y_2O_3

Марка феррограната	Избыток Y_2O_3 , вес. %	Диэлектрические потери $tg\delta_\epsilon \cdot 10^4$		
		I режим	II режим	III режим
ФГ-140А	1	8,4	-	2,4
	1,2	1,2	-	1,5
ФГ-96А	1	1,8	2,1	1
	1,2	1,1	1,05	1,6
	1,2	1,4	-	1,3
ФГ-64А	1	-	1,6	-
	1	-	-	1,2
	1,2	-	-	1,9
	1,2	1,65	-	1,2

Таблица 3.8 Экспериментальные значения тангенса угла магнитных потерь феррогранатов трех составов в зависимости от технологического режима и избытка Y_2O_3

Марка феррограната	Избыток Y_2O_3 , вес. %	Магнитные потери $tg\delta_\mu \cdot 10^4$		
		I режим	II режим	III режим
ФГ-140А	1	15	-	1,5
	1,2	1	-	4,6
ФГ-96А	1	2,5	2,2	1
	1,2	2,4	1,95	1,1
	1,2	1	-	1,1
ФГ-64А	1	-	1,1	-
	1	-	1	1
	1,2	-	-	1
	1,2	2,25	-	1

Таблица 3.9 Экспериментальные значения диэлектрической постоянной феррогранатов трех составов в зависимости от технологического режима и избытка Y_2O_3

Марка феррограната	Избыток Y_2O_3 , вес. %	Диэлектрическая постоянная ϵ		
		I режим	II режим	III режим
ФГ-140А	1	15,0	-	14,7
	1,2	15,0	-	14,7
ФГ-96А	1	14,7	15,5	14,9
	1,2	14,7	15,1	14,7
	1,2	14,9	-	14,2
ФГ-64А	1	-	14,8	-
	1	-	14,8	14,7
	1,2	-	-	14,7
	1,2	14,8	-	14,8

Сравнение экспериментальных результатов действительно подтверждает, что параметры феррогранатов в предсказанных технологических режимах превосходят результаты, полученные в других опытах. Незначительные расхождения по избытку оксида иттрия существуют для феррита ФГ-140А (лучшие результаты получены на образцах с избытком $Y_2O_3 - 1,2$ вес.%).

Оптимальные технологические режимы соответствуют минимальным значениям давления и времени спекания. Оптимум давления прессования находится вблизи минимума для ФГ-1-140А и равен минимуму для ФГ-96А и ФГ-64А.

Таким образом, на основе полученных моделей для каждой марки феррита была решена задача оптимизации по критерию минимума целевой функции $(tg\delta_\epsilon + tg\delta_\mu) / \rho$ при следующих дополнительных ограничениях: намагниченность насыщения должна отличаться от номинальной не более чем на 5%, плотность материала должна превышать 99% от рентгеновской. Из рис. 3.8 и 3.9 следует, что минимальные потери и максимальная плотность материала достигаются в разных областях факторного пространства.

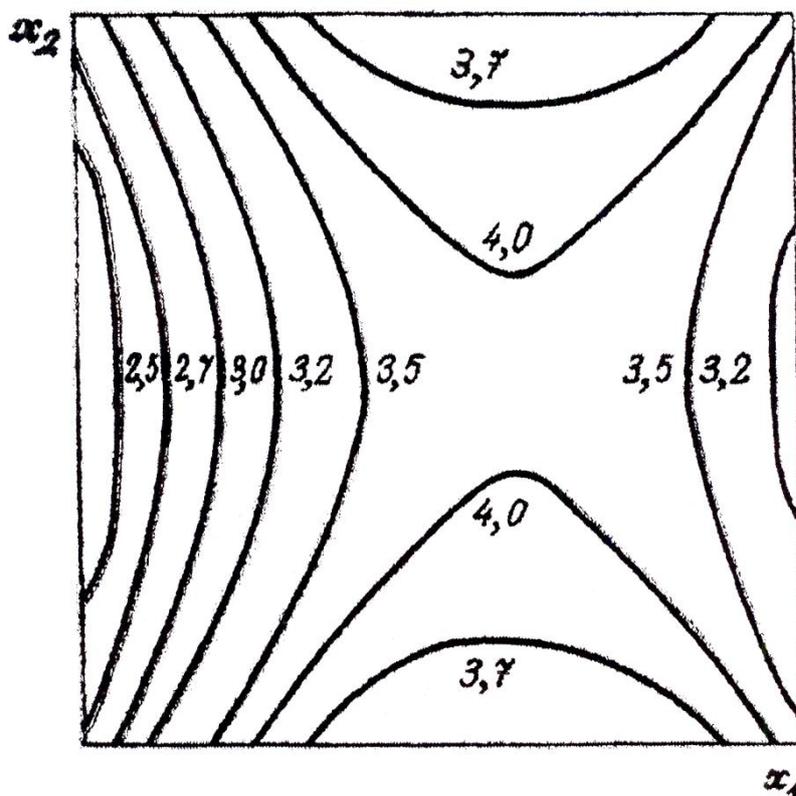


Рис. 3.8 Изолинии параметра суммарных потерь:
 $(tg\delta_\epsilon + tg\delta_\mu) \cdot 10^{-4}$ $(-1,25 < x_1 < 1,25; -1,25 < x_2 < 1,25)$

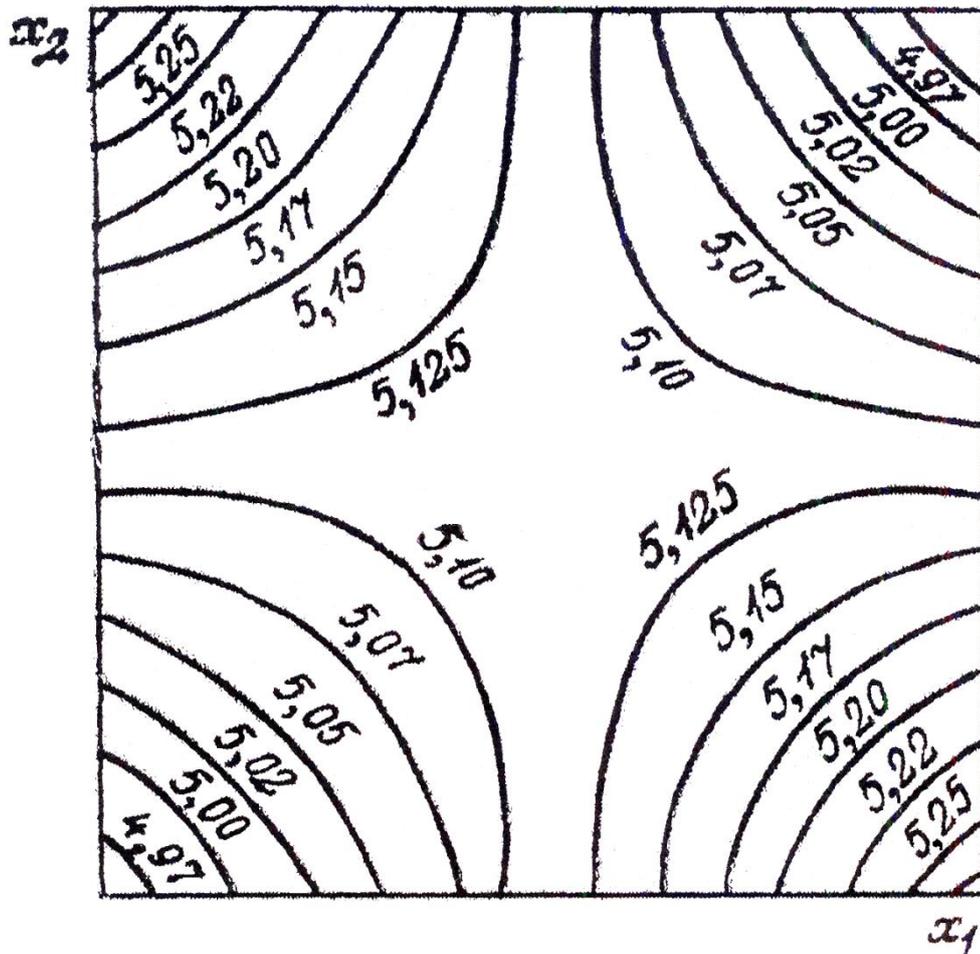


Рис. 3.9 Изолинии параметра плотности:

$$-1,25 < x_1 < 1,25; -1,25 < x_2 < 1,25$$

Отметим, что уменьшение давления и времени спекания согласуется с представлениями о процессе спекания с участием жидкой фазы. Изменение пористости происходит за счет сил поверхностного натяжения и описывается уравнением (3.4).

Уменьшение пористости при нагреве очень чувствительно к величине давления газа в поре. Если нет диффузии газа в объеме образца (или эта диффузия очень мала), то газ будет сохраняться в закрытых порах. Давление газа, увеличивающееся при нагреве, будет возрастать с уменьшением радиуса поры, так как она определяется разностью $(\frac{2\sigma}{r_0} + p - p_0)$, т.е. сумма лапласовского и внешнего давления

будет уравновешена давлением газа в поре. При этом величина давления газа в поре достигает до 1 МПа. В данном случае имеем два взаимоисключающих момента: с одной стороны, для получения более плотного материала необходимо уменьшить давление спекания, но, с другой стороны, сильное отклонение давления кислорода от равновесного ведет к полной диссоциации феррограната и его расплавлению.

Уменьшение давления прессования в оптимальной точке можно объяснить тем, что в процессе спекания давление газа в поре велико и давление прессования существенного вклада в увеличение плотности не вносит.

Диффузионное залечивание пор происходит, главным образом, только вблизи поверхности образца и на границах зерен. При достижении высокого давления в порах в процессе гранатообразования залечивание не вносит почти никакого вклада в общий процесс усадки материалов.

С использованием методов математического планирования эксперимента получены аналитические модели, отражающие зависимость физических свойств ферритов от параметров технологического процесса. Решение оптимизационной задачи позволило снизить диэлектрические ($\text{tg}\delta_\epsilon$) и магнитные ($\text{tg}\delta_\mu$) потери феррогранатов путем выбора соответствующего соотношения компонентов и режима обжига.

На рис. 3.10 приведена отработанная схема технологического процесса изготовления феррогранатов ФГ-140А, ФГ-96А и ФГ-64А в регулируемой кислородной атмосфере.



Рис. 3.10 Схема технологического процесса изготовления поликристаллических феррогранатов ФГ-140А, ФГ-96А и ФГ-64А в регулируемой кислородной атмосфере

Следует отметить, что в работе для изготовления ферритов использовались оксиды низшей квалификации (Y_2O_3 «ИТО-Люм», Fe_2O_3 «чда»), что позволило снизить стоимость изделий из феррогранатов на 15%. Одним из важных параметров, характеризующих свойства ферритов для СВЧ, является ширина линии ферромагнитного резонанса ΔH . Ширина линии ферромагнитного резонанса измерялась на сферах диаметром $d = (1 \div 2)$ мм. ΔH для феррограната марки ФГ-140А изменялась в пределах 2,4-3,0 кА/м, для ФГ-96А – в пределах 2,2-3,0 кА/м, для ФГ-64А – в пределах 1,9-2,4 кА/м.

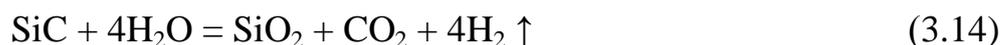
3.4 Способ получения поликристаллических феррогранатов путем изостатического горячего прессования и спекания в атмосфере смеси кислорода и паров воды в присутствии карбида кремния

В настоящей работе разработан способ изготовления феррогранатов путем горячего изостатического прессования и спекания в атмосфере смеси кислорода и паров воды [169].

Целью настоящего способа являлось снижение температуры спекания при сохранении высокой плотности и электромагнитных параметров феррогранатов.

В разработанном способе изготовления феррогранатов, включающем приготовление исходной шихты, прессование заготовок, спекание и последующее горячее изостатическое прессование, спекание заготовок осуществляют в присутствии карбида кремния при температуре 1250-1350°C в атмосфере смеси кислорода и паров воды с концентрацией паров воды 0,04-0,06 г/литр при общем давлении смеси 0,1-0,6 бар, а горячее изостатическое прессование проводят при давлении кислорода 5 -10 бар.

При таком способе изготовления благодаря высокой температуре пары воды взаимодействуют с карбидом кремния по уравнению (3.14) с образованием водорода:



Водород вступает в реакцию с феррогранатом по уравнению (3.15) с образованием фазы FeO (закись железа), ортоферрита и воды



Вода, образовавшаяся по реакции (2), снова взаимодействует с карбидом кремния и таким образом создается химическая транспортная реакция с образованием FeO (вюстита), который образует на границе зерен легкоплавкую эвтектику, что обеспечивает спекание феррита при температуре 1250-1350°C. Последующее увеличение давления кислорода выше 5 бар приводит к дополнительному уплотнению феррита и окислению FeO до Fe₂O₃ с образованием феррограната.

Температура 1250°C является температурой спекания при концентрации паров воды 0,06 г/литр и общем давлении 0,1 бар. Уменьшение концентрации паров воды до 0,04 г/литр и увеличение общего давления до 0,6 бар приводит к возрастанию температуры спекания до 1350°C.

Давление кислорода выше 5бар приводит к полному окислению FeO (вюстита) в Fe₂O₃(гематит) с образованием граната.

Пример 1. Изготавливались образцы иттрий-железистого граната. С этой целью из окиси иттрия марки «ИТО-I» и окиси железа марки ОСЧ составляли шихту стехиометрического состава Y₃Fe₅O₁₂, компоненты смешивали в течение 24 часов в стальном барабане на валковой мельнице. Полученную шихту прокаливали при температуре 1250°C в течение 5 часов, а затем размалывали в течение 24 часов на шаровой мельнице. Из полученной шихты прессовали образцы в виде дисков Ш 66 мм. Вес образца составлял 100 г.

Приготовленные вышеуказанным способом образцы помещали в барокамеру, одновременно с ними помещали таблетки карбида кремния, и камеру откачивали до давления 10-2 мм рт.ст. Затем в камеру подавали кислород до давления 0,2 бар в смеси с водяным паром, концентрация последнего 0,05 г/л. Температуру в печи поднимали со скоростью 200°C/час до 1300°C и выдерживали на этом уровне в течение 6 часов. По окончании выдержки давление кислорода в камере поднимали до 5 бар и выдерживали образцы в этих условиях 3 часа.

На полученных образцах измерялась плотность, и затем вырезались подложки, на которых измерялись электромагнитные параметры.

Полученный феррит имел следующие параметры.

1. Плотность г/см³ – 5,11 – 5,14
99% – 99,6%
2. Намагниченность Гс – 1750
3. Диэлектрическая проницаемость – 15
4. Тангенс диэлектрических потерь – $1 \cdot 10^{-4}$
5. Тангенс магнитных потерь – $2,5 \cdot 10^{-4}$
6. Выход годных изделий превышает 90%.

Пример 2.

Аналогично примеру I образцы иттрий-железистого граната, спеченные при температуре 1250°C в атмосфере кислорода с концентрацией паров воды 0,04 г/литр с общим давлением 0,1 Бар и изостатически спрессованные давлением кислорода 5 Бар, имели плотность 99,0-99,2%, тангенс диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta_\epsilon$) – $1,5 \cdot 10^{-4}$ и тангенс магнитных потерь ($\text{tg}\delta_\mu$) – $3,5 \cdot 10^{-4}$.

Пример 3. Аналогично примеру I образцы иттрий-железистого граната, спеченные при температуре 1350°C в атмосфере кислорода с концентрацией паров воды 0,06 г/литр с общим давлением 0,6 Бар и изостатически спрессованные давлением кислорода 10 Бар, имели плотность 99,5-99,8%, тангенс диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta_\epsilon$) – $2 \cdot 10^{-4}$, тангенс магнитных потерь ($\text{tg}\delta_\mu$) – $4 \cdot 10^{-4}$.

Таким образом, согласно описываемому способу температура спекания снижается на 100-250°C, что позволяет использовать термическое оборудование с силитовыми нагревателями. Наряду с этим сохраняется плотность ферритов на уровне 99-99,6% и величины электромагнитных параметров на уровне $\text{tg}\delta_\epsilon < 2 \cdot 10^{-4}$, $\text{tg}\delta_\mu < 4 \cdot 10^{-4}$.

Экономическая эффективность данного способа основана на увеличении выхода годных изделий с 60 до 90%.

3.5 Методика прессования порошковых материалов для изделий электронной техники и её техническая реализация.

Одним из основных требований предъявляемым к ферритам для СВЧ-это высокая плотность. Прессование является одной из важнейших технологических операций в производстве ферритов керамическим способом, которая непосредственно влияет на конечную плотность феррита. Важной задачей также является обеспечение возможно более однородной деформации материала при прессовании. Неоднородная деформация различных областей заготовки при прессовании ведет к разбросу свойств ферритов и накоплению остаточных напряжений, а в ряде случаев и к появлению расслоя. С целью увеличения плотности, исключения брака при прессовании и упрощения процесса прессования предложена оригинальная конструкция прессформы для двустороннего прессования при пониженном давлении (рис.3.11).

На конструкцию пресс-формы получен патент на изобретение №2604552.

На рис. 11 (а-б) дан разрез заявленного устройства для прессования изделий из порошкового материала (рис 3.11а) и вид сверху (рис. 3.11б), где:

- основание пресса - 1,
- два пуансона - 2, 3 - нижний и верхний соответственно,
- матрица 4 из четырех частей, две из которых 4а выполнены в виде половин полового усеченного конуса конусностью не более 5° , две другие 4б - в виде прямых треугольных призм,
- две упругодеформирующиеся вставки - 5,6 соответственно,
- замкнутая рабочая полость - 7 для прессуемого порошкового материала - 8,
- зажимное кольцо - 9.

Устройство для прессования изделий из порошкового материала работает следующим образом. Собирают прессформу на основании рабочего пресса. В замкнутую рабочую полость 7 засыпают пресспорошок прессуемого материала, в частности пресспорошка феррограната иттрия 8. Располагают в замкнутую рабочую полость 7 верхний пуансон 3 его основанием.

Сверху располагают вакуумную камеру и откачивают воздух. Усилие от штока гидравлического пресса (марка WEB) к прессуемому порошковому материалу 8 передается через верхнюю стенку камеры, верхний 3 и нижний 2 пуансоны, а также упругодеформирующие вставки 5, 6.

При этом матрица 4 свободно перемещается вертикально вдоль обоих пуансонов 2, 3.

Создается основной транспортный механизм перемещения указанного порошкового материала 8. Он обеспечивает скольжение порошинок (частиц) прессуемого порошкового материала в его пустоты. При этом перенос прессуемого материала вследствие движения порошинок происходит по всем направлениям прессуемого порошкового материала.

При этом в процессе движения порошинки могут также поворачиваться вокруг своих центров, изменять свою форму и дополнительно обеспечивать уплотнение прессуемого порошкового материала. При этом создается псевдоизостатическое прессование, обеспечивающее более равномерное сжатие прессуемой заготовки.

По окончании технологического процесса прессования заготовки изделия из порошкового материала, напускается воздух в камеру, снимается вакуумная камера и, устройство легким постукиванием по зажимному кольцу 9 разбирается, и при этом освобождается запрессованный образец заготовки изделия.

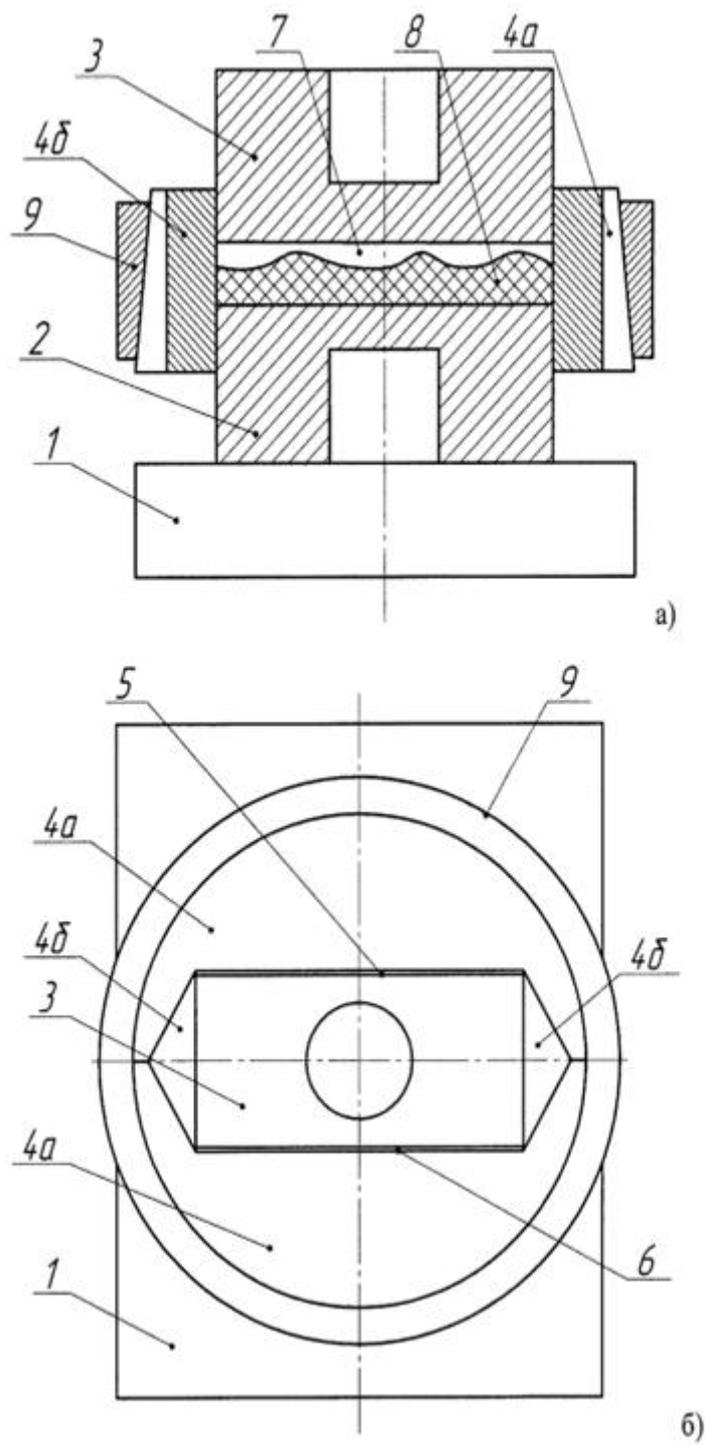


Рис.3.11 .Устройство для прессования изделий электронной техники

3.6 Выводы к главе 3

1 Разработана и внедрена в производство оригинальная двухэтапная технология получения в регулируемой атмосфере кислорода *поликристаллических* феррогранатов намагниченностью 140, 96 и 64 кА/м для подложек микрополосковых невзаимных устройств СВЧ-электроники, состоящая в том, что на 1-м этапе проводится спекание в течение 4-х часов в разреженной атмосфере кислорода при давлении $P_{сп} = 213,31$ гПа и температуре $T_{сп} = 1420$ °С, а на втором этапе - последующее изостатическое прессование и отжиг в течение 5-ти часов в атмосфере кислорода при давлении значительно превышающем равновесное ($P_{отж} = 6,079 \cdot 10^5$ Па) и температуре $T_{отж} = 1420$ °С.

Содержание избытка оксида иттрия в исходной шихте должно быть не менее 1,0 % и не более 1,25 %.

2 Характеристики полученных по разработанной технологии ферритов-гранатов следующие:

- **ФГ-140А.** Химический состав - $Y_3Fe_5O_{12}$; намагниченность насыщения $M_S = 140 \pm 4$ кА/м; диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 14,5 - 15,0$; тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta_\epsilon \leq 2,0 \cdot 10^{-4}$; тангенс угла магнитных потерь $tg\delta_\mu \leq 3,0 \cdot 10^{-4}$; плотность – выше 99% от рентгеновской.

- **ФГ-96А.** Химический состав - $Y_3Fe_{4,62}Ga_{0,38}O_{12}$; намагниченность насыщения $M_S = 96 \pm 4$ кА/м; диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 14,5 - 15,0$; $tg\delta_\epsilon \leq 2,0 \cdot 10^{-4}$, $tg\delta_\mu \leq 3,0 \cdot 10^{-4}$, плотность – выше 99% от рентгеновской.

- **ФГ-64А.** Химический состав - $Y_3Fe_{4,37}Ga_{0,63}O_{12}$; намагниченность насыщения $M_S = 64 \pm 4$ кА/м; диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 14,5 - 15,0$; $tg\delta_\epsilon \leq 2,0 \cdot 10^{-4}$, $tg\delta_\mu \leq 3,0 \cdot 10^{-4}$, плотность – выше 99% от рентгеновской.

По сравнению с известными до настоящей работы феррогранатами ($tg\delta_\mu \leq 8,0 \cdot 10^{-4}$, плотность $\rho = 97-98$ %) в получаемых по разработанной технологии материалах удалось существенно уменьшить магнитные потери и увеличить плотность.

3 Разработанная технология использует оксиды низшей квалификации, что позволяет снизить стоимость получаемых феррогранатов не менее, чем на 15%.

4 Снижение температуры спекания феррогранатов ФГ-140А, ФГ-96А и ФГ-64А благодаря применению разработанной технологии получения в регулируемой кислородной среде позволяет снизить температуру спекания по сравнению со спеканием на воздухе и за счет этого получить материалы с более мелким зерном, увеличить срок службы термического оборудования и уменьшить энергозатраты.

5 С использованием методов планирования эксперимента разработана математическая модель процесса спекания, позволившая рассчитать оптимальные технологические режимы получения феррогранатов в регулируемой кислородной среде.

6 Усовершенствована методика прессования порошковых материалов для изделий электронной техники и осуществлена её техническая реализация, что позволяет исключить неоднородную деформацию различных областей заготовки ФГ при прессовании и увеличить производительность труда в 3 раза при прессовании заготовок; при этом улучшается качество прессовок.

7 Разработан способ получения поликристаллических феррогранатов путем изостатического горячего прессования и спекания в атмосфере кислорода и паров воды в присутствии карбида кремния, позволяющий повысить процент выхода годных изделий до 90%.

4 ПОЛУЧЕНИЕ В РЕГУЛИРУЕМОЙ КИСЛОРОДНОЙ СРЕДЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ГРАНАТОВ ИТТРИЙ-ГАЛЛИЕВОЙ СИСТЕМЫ И ИТТРИЙ-ГАДОЛИНИЙ-КАЛЬЦИЙ-ВАНАДИЙ-ИНДИЕВОЙ СИСТЕМЫ ПОНИЖЕННОЙ НАМАГНИЧЕННОСТИ С УЛУЧШЕННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ ПОДЛОЖЕК МИКРОПОЛОСКОВЫХ ПРИБОРОВ СВЧ-ЭЛЕКТРОНИКИ

4.1 Получение поликристаллических феррогранатов иттрий-галлиевой системы с намагниченностью насыщения $M_S = 32$ кА/м и $M_S = 48$ кА/м с улучшенными характеристиками для подложек микрополосковых устройств

Совокупность свойств ферритов, изготовленных обычным керамическим способом, определяется в основном химическим составом исходной шихты. Однако условия термообработки (скорость подъема и снижения температуры, температура и атмосфера спекания, длительность термообработки) позволяют корректировать их свойства в определенных пределах.

Для ферритов характерны сложные законы фазовых превращений при спекании. В зависимости от температуры и парциального давления кислорода происходят физико-химические превращения с диссоциацией или образованием однофазной кристаллической структуры, связанные с появлением дефектов кристаллической решетки, изменением валентных состояний катионов.

На этой основе разработан технологический процесс спекания ферритов в регулируемой кислородной атмосфере, позволивший получить однофазные образцы ферритов с плотностью более 99% от рентгеновской и с требуемыми электромагнитными параметрами. Технологический процесс предусматривает два этапа спекания. На первом этапе процесс спекания предварительно спрессованных заготовок ведется при малом парциальном давлении кислорода ~ 30 гПа до достижения пористости менее 1%. Спекание при малых парциальных давлениях сопровождается частичным восстановлением ферритов. При этом увеличивается дефектность кристаллической решетки, и спекание образцов идет более интенсивно и при более низких температурах. На втором этапе спекания, при давлениях

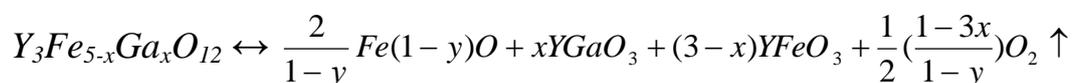
кислорода значительно превышающих равновесное, происходит образование плотного однофазного материала. Окисление ферритов снижает концентрацию двухвалентного железа, что снижает тангенсы углов диэлектрических и магнитных потерь [169].

Процесс спекания исследован для иттрий-галлиевых гранатов $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ ($x = 0,75; 0,9$) с намагниченностью насыщения 32 кА/м и 48 кА/м. Исходные образцы изготавливались по керамической технологии из оксидов Y_2O_3 марки «ИТО-люминофор», Fe_2O_3 – ЧДА, Ga_2O_3 – ОСЧ. Температура ферритизации – $1150^\circ C$, степень ферритизации шихты составляет 75-80%.

Области изменения параметров технологического процесса термообработки выбраны с учетом имеющихся данных по спеканию иттрий-галлиевых феррогранатов на воздухе и ферритов других составов в регулируемой атмосфере: температура на I и II этапах обжига изменялась от $1420^\circ C$ до $1450^\circ C$, давление кислорода варьировалось в диапазоне $2,6 \cdot 10^3$ Па – $5 \cdot 10^5$ Па, скорость подъема и снижения температуры от $40^\circ C/час$ до $180^\circ C/час$, время изотермической выдержки от 2 до 12 ч.

Для определения оптимальных параметров технологического процесса спекания (температура, длительность выдержки, давление кислорода, скорость подъема и снижения температуры), при которых получают образцы с максимальной плотностью, была исследована кинетика процессов усадки образцов феррогранатов. Кинетика процесса усадки образцов исследовалась на специальной дилатометрической установке, способной функционировать при высокой температуре и давлении окружающей среды. На дилатометрическую установку получено авторское свидетельство на изобретение [140].

На рис. 4.1 приведена зависимость скорости усадки от температуры при различных давлениях кислорода. Откуда видно, что наиболее интенсивно спекание происходит при давлении кислорода $2,6 \cdot 10^3$ Па, когда процесс диссоциации феррита идет более интенсивно:



Так, для температуры 1380°C при изменении давления кислорода от $2,6 \cdot 10^3$ Па до $5 \cdot 10^5$ Па, скорость усадки уменьшилась более чем в 5 раз. Плотность феррогранатов (рис. 4.2) возрастает с уменьшением давления кислорода при спекании. Так как диффузия кислорода мала в объеме образца (мала по сравнению со скоростью усадки), то чем меньше давление газа в момент образования закрытой пористости, тем плотнее материал после спекания. Изменение размеров пор будет определяться силами поверхностного натяжения, которым противодействует давление газа в поре. Когда лапласовское давление будет уравновешено давлением газа в поре при некотором равновесном радиусе, залечивание поры прекратится [162].

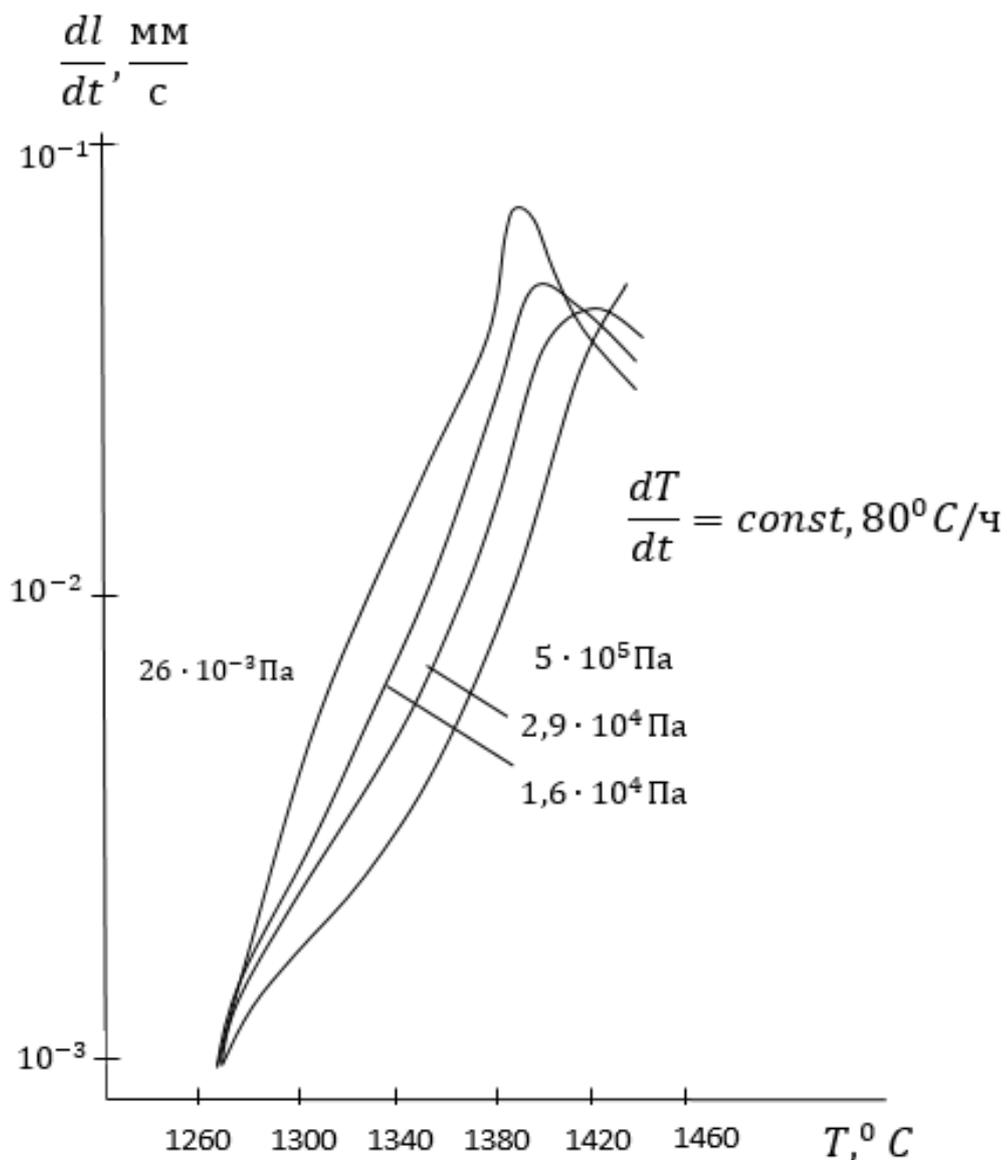


Рис. 4.1 Изменение скорости усадки образцов состава $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,25}\text{Ga}_{0,75}\text{O}_{12}$ от давления кислорода

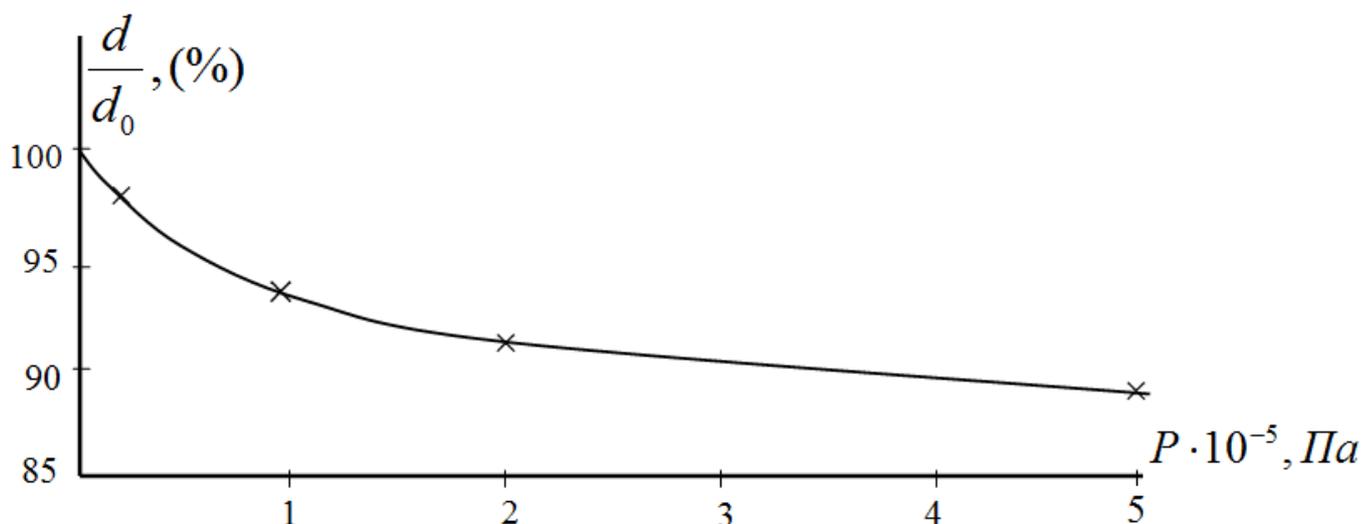


Рис. 4.2 Зависимость относительной плотности спеченных образцов состава $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,25}\text{Ga}_{0,75}\text{O}_{12}$ от давления кислорода ($T_{\text{сп}} = 1440^\circ\text{C}$, $t_{\text{сп}} = 8$ ч)

В условиях проведенного эксперимента давление кислорода на втором этапе спекания не вносит вклада в увеличение плотности материала, но определяет электромагнитные потери в феррогранате.

Экспериментальные исследования показали, что с увеличением времени спекания, особенно при высоких температурах, все более проявляется влияние давления кислорода на электромагнитные свойства ферритов (рис. 4.3. и 4.4). С уменьшением давления кислорода на первом этапе спекания наблюдается незначительное увеличение потерь, что связано с увеличением концентрации ионов двухвалентного железа в феррогранате. Причем, одноэтапное спекание при давлении кислорода $2,6 \cdot 10^3$ Па, температуре 1440°C и длительности изотермической выдержки 12 ч ведет к увеличению потерь (для состава $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,25}\text{Ga}_{0,75}\text{O}_{12}$ $\text{tg}\delta_\epsilon = 8 \cdot 10^{-4}$, $\text{tg}\delta_\mu = 0,2 \cdot 10^{-4}$) СВЧ-энергии.

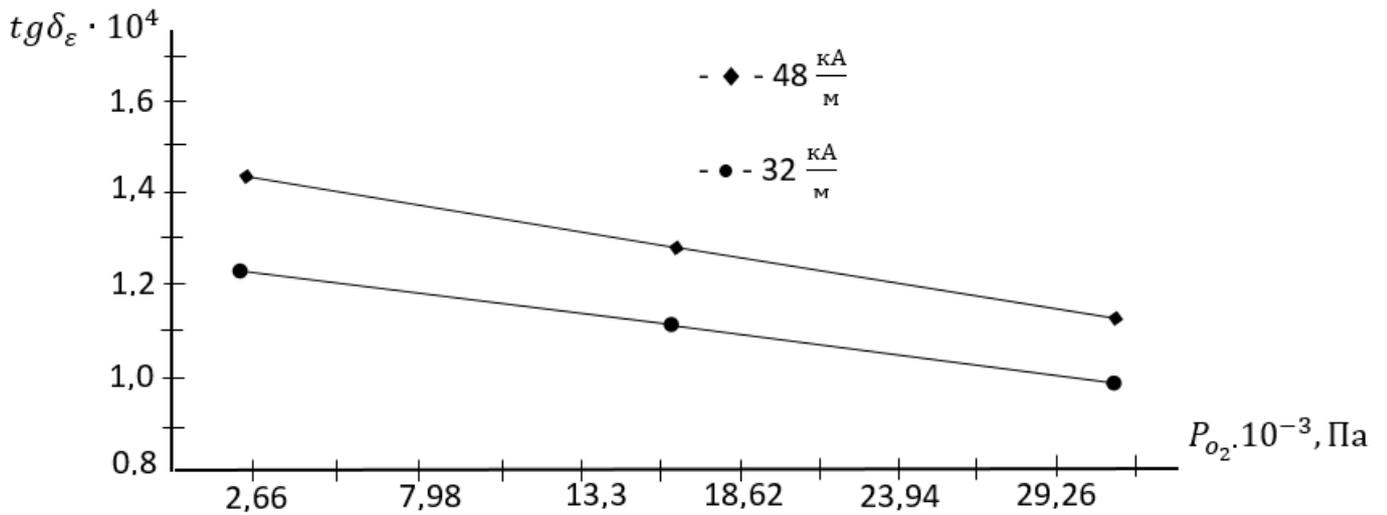


Рис. 4.3 Изменение $tg\delta_\epsilon$ феррогранатов с $M_S = 32$ кА/м и $M_S = 48$ кА/м от давления кислорода на первом этапе спекания ($T_{I,II \text{ эт}} = 1440^\circ\text{C}$, $t_{I,II} = 4$ ч, $P_{II \text{ эт}} = 2 \cdot 10^5$ Па)

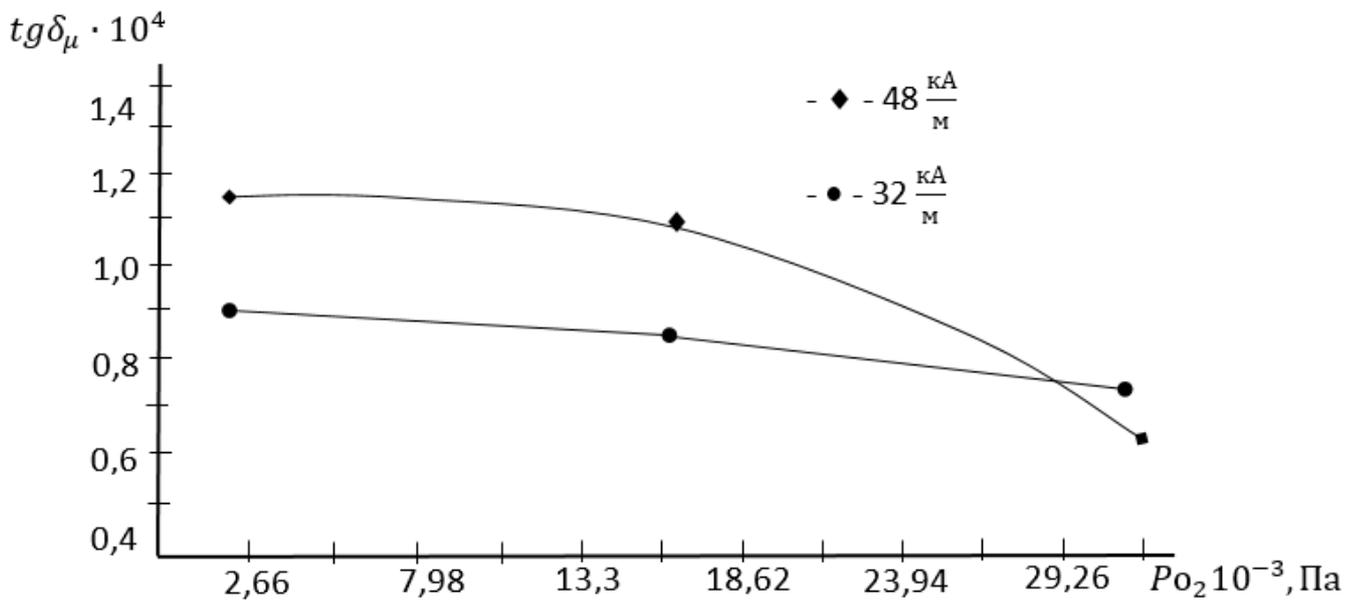


Рис. 4.4 Изменение $tg\delta_\mu$ феррогранатов с $M_S = 32$ и 48 кА/м от давления кислорода на первом этапе спекания ($T_{I,II \text{ эт}} = 1440^\circ\text{C}$, $t_{I,II} = 4$ ч, $P_{II \text{ эт}} = 2 \cdot 10^5$ Па)

Изучение влияния скорости нагрева и охлаждения на свойства ферритов показало, что при скорости нагрева и охлаждения 180°C наблюдается тенденция к увеличению брака образцов (наличие трещин, раковин и т.д.). Отрицательных

воздействий скорости нагрева и охлаждения на электромагнитные свойства иттрий-галлиевых феррогранатов установить не удалось.

На основе исследований, проведенных в работе, установлено, что иттрий-галлиевые феррогранаты с $M_S = 32$ кА/м и $M_S = 48$ кА/м, изготовленные из оксидов типа «чда» с требуемыми свойствами и выходом годных более 60% образцов феррогранатов могут быть получены, если спекание производится в два этапа в следующих условиях:

I этап

- давление спекания $2,6 \cdot 10^3$ Па;
- температура спекания 1440°C ;
- время изотермической выдержки 4 ч

II этап

- давление кислорода $2 \cdot 10^5$ Па;
- температура отжига 1440°C ;
- время изотермической выдержки 4 ч.

Скорость подъема и снижения температуры составляет $100^\circ\text{C}/\text{ч}$. Содержание избытка оксида иттрия в исходной шихте должно быть не менее 1,0% и не более 1,25%. В этом случае плотность образцов превышает 99,0% от рентгеновской и уменьшается разброс по величине диэлектрической проницаемости и намагниченности насыщения.

На рис. 4.5 приведена отработанная схема технологического процесса изготовления феррогранатов $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_{12}$ ($M_S = 32$ кА/м) и $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,25}\text{Ga}_{0,75}\text{O}_{12}$ ($M_S = 48$ кА/м) в регулируемой кислородной атмосфере.



Рис. 4.5 Схема технологического процесса изготовления поликристаллических феррогранатов $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_{12}$ ($M_S = 32 \text{ кА/м}$) и $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,25}\text{Ga}_{0,75}\text{O}_{12}$ ($M_S = 48 \text{ кА/м}$) в регулируемой кислородной атмосфере

Методом рентгеноструктурного анализа определены параметры кристаллической решетки феррогранатов, рассчитана рентгеновская плотность, а методом гидростатического взвешивания определена реальная плотность спеченных феррогранатов.

Параметры ферритов, полученных в регулируемой кислородной атмосфере по вышеуказанному режиму, приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 Электромагнитные свойства и плотность иттрий-галлиевых феррогранатов

Состав	M_S , кА/м	$\text{tg}\delta_\mu \cdot 10^4$	$\text{tg}\delta_\epsilon \cdot 10^4$	ϵ	ρ , кг/м ³	$\rho_{\text{рентг.}}$, кг/м ³
$\text{Y}_3\text{Fe}_{4,1}\text{Ga}_{0,9}\text{O}_{12}$ (ФГ-32А)	32,6	1,2	1,8	15,0	5248	5260
$\text{Y}_3\text{Fe}_{4,25}\text{Ga}_{0,75}\text{O}_{12}$ (ФГ-48А)	50,9	1,1	1,8	14,9	5225	5250

На рис. 4.6 приведена гистограмма удельных потерь в микрополосковой линии (МПЛ) на подложках из материалов ФГ-48, изготовленных по керамической технологии спекания на воздухе и в регулируемой кислородной атмосфере. Откуда видно, что на подложках из материала, изготовленного вторым способом, уменьшились разброс по потерям и величина самих потерь. Это связано с тем, что при снижении диэлектрических и магнитных потерь в материале уменьшились потери на распространение СВЧ-мощности в МПЛ. Кроме того, при увеличении плотности материала повышается качество проводника МПЛ, что повышает выход годных образцов с меньшими потерями.

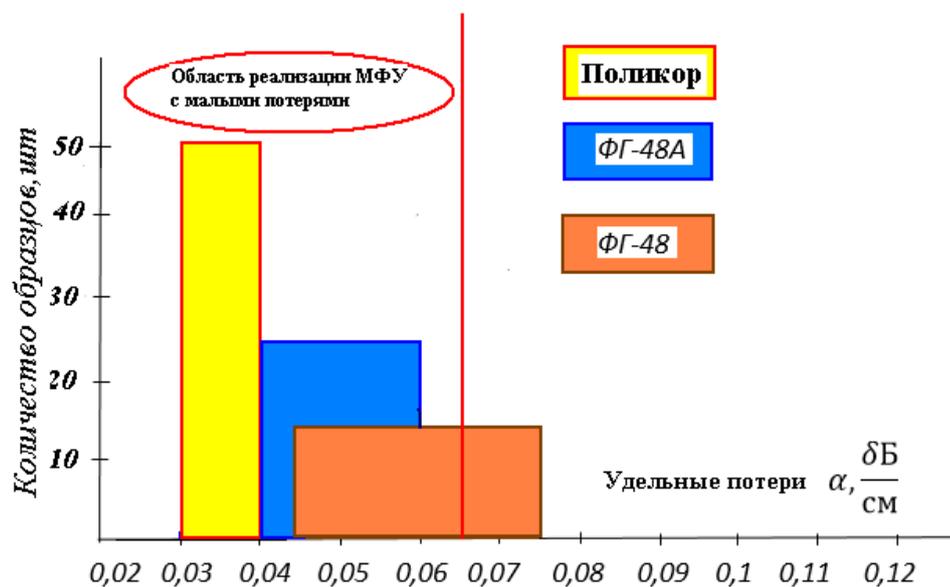


Рис. 4.6 Гистограмма удельных потерь СВЧ энергии в МПЛ изготовленных на подложках из материалов, спеченных в атмосфере кислорода ФГ-48А и на воздухе ФГ-48 (волновое сопротивление 50 Ом, центральная частота 10ГГц).

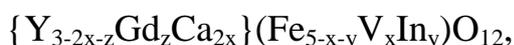
4.2 Получение термостабильных поликристаллических феррогранатов иттрий-гадолиний-кальций-ванадий-индиевой системы для подложек микрополосковых устройств

В современной аппаратуре ферриты могут использоваться в самых различных рабочих условиях: в полях разной напряженности и частоты, в различных температурных условиях и т.д. Нестабильность фазовых и амплитудных характеристик циркуляторов и вентилях в интервале температур связана с изменением намагниченности насыщения, которая у иттриевого и иттрий-галлиевого феррогранатов в интервале температур $-60 + 85^{\circ}\text{C}$ составляет 40 – 60%.

Для удовлетворения растущих требований к стабильности амплитудных, частотных и фазовых характеристик микрополосковых невзаимных ферритовых устройств в интервале рабочих температур необходима разработка термостабильных ферритовых материалов.

Ферриты с повышенной термостабильностью намагниченности насыщения разрабатываются на основе ферритов-гранатов с тремя магнитными подрешетками. Различие температурных зависимостей магнитных моментов подрешеток приводит при определенной температуре к их компенсации, т.е. намагниченность насыщения феррита при этой температуре оказывается равной нулю. Выбирая химический состав феррита таким образом, чтобы температура компенсации была ниже рабочего интервала температур (следовательно, максимум на кривой, описывающей зависимость намагниченности от температуры, будет находиться в интервале от -60 до $+85^{\circ}\text{C}$), можно добиться уменьшения изменения намагниченности насыщения в этом интервале в полтора – два раза. Из литературных данных известно, что у лучших термостабильных ферритов относительное изменение намагниченности насыщения в интервале температур $(-60) - (+85^{\circ}\text{C})$ составляет 12%.

В результате анализа свойств известных по публикациям магнитных материалов [167] для исследований была выбрана многокомпонентная система



на основе которой были разработаны материалы с намагниченностью 48 кА/м и 32 кА/м.

К параметрам, которые могут влиять на термостабильность и которые можно изменять в многоступенчатом технологическом процессе получения ферритов следует отнести температуру синтеза и спекания, состав ферритов, парциальное давление кислорода при спекании.

В большинстве случаев термостабильность стремятся повысить с помощью введения различных добавок, и мало уделяют внимания технологическим факторам (температуре синтеза и спекания, парциальному давлению кислорода и др.). Так, в ряде патентов улучшения термостабильности добивались за счет введения в состав феррита оксидов кобальта, ванадия и др. Обращает на себя внимание тот факт, что вводимые добавки-катионы чаще всего имеют более высокую валентность и должны приводить к отклонению состава ферритов от стехиометрии в сторону избытка кислорода с образованием дефектов преимущественно в катионной подрешетке. В данной работе изучалось влияние парциального давления кислорода в процессе спекания образца и введения оксида индия в состав исходной шихты на термостабильность и электромагнитные свойства ферритов.

Материалы изготавливались по оксидной керамической технологии.

Первым этапом технологического процесса изготовления феррита, в результате которого образуется фаза с кристаллической структурой граната, является предварительный обжиг (ферритизация шихты). Химическая реакция в системе $Y_2O_3 - Gd_2O_3 - CaO - In_2O_3 - Fe_2O_3$ начинается при температуре 560-600 °С (образуются ванадаты кальция), а при температуре 1000 °С начинает образовываться гранат. Интенсивное образование его идет в интервале температур 1200-1300 °С. Ферритизация проводилась в 2 этапа: при температуре 950 °С проводилась выдержка в течение 6 ч, а затем при температуре 1100 °С – в течение 10 ч. Для получения феррогранатов с высокой плотностью, спекание образцов производили в регулируемой кислородной атмосфере в два этапа: спекание при малом парциальном давлении кислорода ($2,6 \cdot 10^3$ Па) с последующим обжигом при давлении $5 \cdot 10^5$ Па.

Механизм спекания термостабильных феррогранатов идентичен иттрий-галлиевым ферритам, но имеется различие в образовании жидкой фазы. Она образуется за счет легкоплавких соединений на основе оксидов кальция и ванадия.

С целью изучения влияния состава и режима термообработки на ход кривой намагничивания в диапазоне температур (-60 °С) – (+85 °С) использовали одноэтапное спекание образцов с различным соотношением компонентов в исходной шихте. Было изготовлено несколько составов с различным содержанием оксида индия в исходной шихте: концентрация In_2O_3 варьировалась $y = 0; 0,1; 0,25; 0,35$ для состава $\{\text{Gd}_{1,35}\text{Ca}_{1,0}\text{Y}_{0,65}\}(\text{Fe}_{4,5-y}\text{V}_{0,5}\text{In}_y)\text{O}_{12}$ с $M_S = 48$ кА/м и $y = 0,36; 0,41; 0,46$ для состава $\{\text{Gd}_{1,16}\text{Ca}_{1,54}\text{Y}_{0,3}\}(\text{Fe}_{4,23-y}\text{V}_{0,77}\text{In}_y)\text{O}_{12}$ с $M_S = 32$ кА/м. Спекание производилось при температуре 1280 °С, длительности изотермической выдержки 8 ч и давлениях кислорода $2,6 \cdot 10^3; 5 \cdot 10^4; 5 \cdot 10^5$ Па.

Образцы с максимальной плотностью получились при давлении кислорода $2,6 \cdot 10^3$ Па, что согласуется с экспериментальными данными по усадке образцов иттрий-галлиевых феррогранатов.

В табл. 4.2 приведены плотности феррогранатов в зависимости от давления кислорода при спекании.

Таблица 4.2 Значения плотности феррогранатов иттрий-гадолиний-кальций-ванадий-индиевой системы в зависимости от давления кислорода при спекании

Давление кислорода, Па	Плотность для состава $\{\text{Y}_{0,65}\text{Ca}_{1,0}\text{Gd}_{1,35}\}\text{Fe}_{4,5}\text{V}_{0,5}\text{O}_{12}$ (кг/м ³)	Плотность для состава $\{\text{Y}_{0,3}\text{Ca}_{1,54}\text{Gd}_{1,16}\}\text{Fe}_{3,87}\text{V}_{0,77}\text{In}_{0,36}\text{O}_{12}$ (кг/м ³)
$2,6 \cdot 10^3$	5320	5139
$5 \cdot 10^4$	5210	5135
$5 \cdot 10^5$	5172	5110

Изменение намагниченности насыщения в рабочем диапазоне температур в зависимости от содержания оксида индия в исходной шихте приведено на рис. 4.7 для составов с $M_S = 32$ кА/м и рис. 4.8 для составов с $M_S = 48$ кА/м. Максимальное изменение намагниченности в рабочем диапазоне температур $\alpha = 7\%$ для составов с

$M_S = 32$ кА/м получили при $y = 0,36$, а для составов $sM_S = 48$ кА/м это изменение составило $\alpha = 9,5\%$ при $y = 0$.

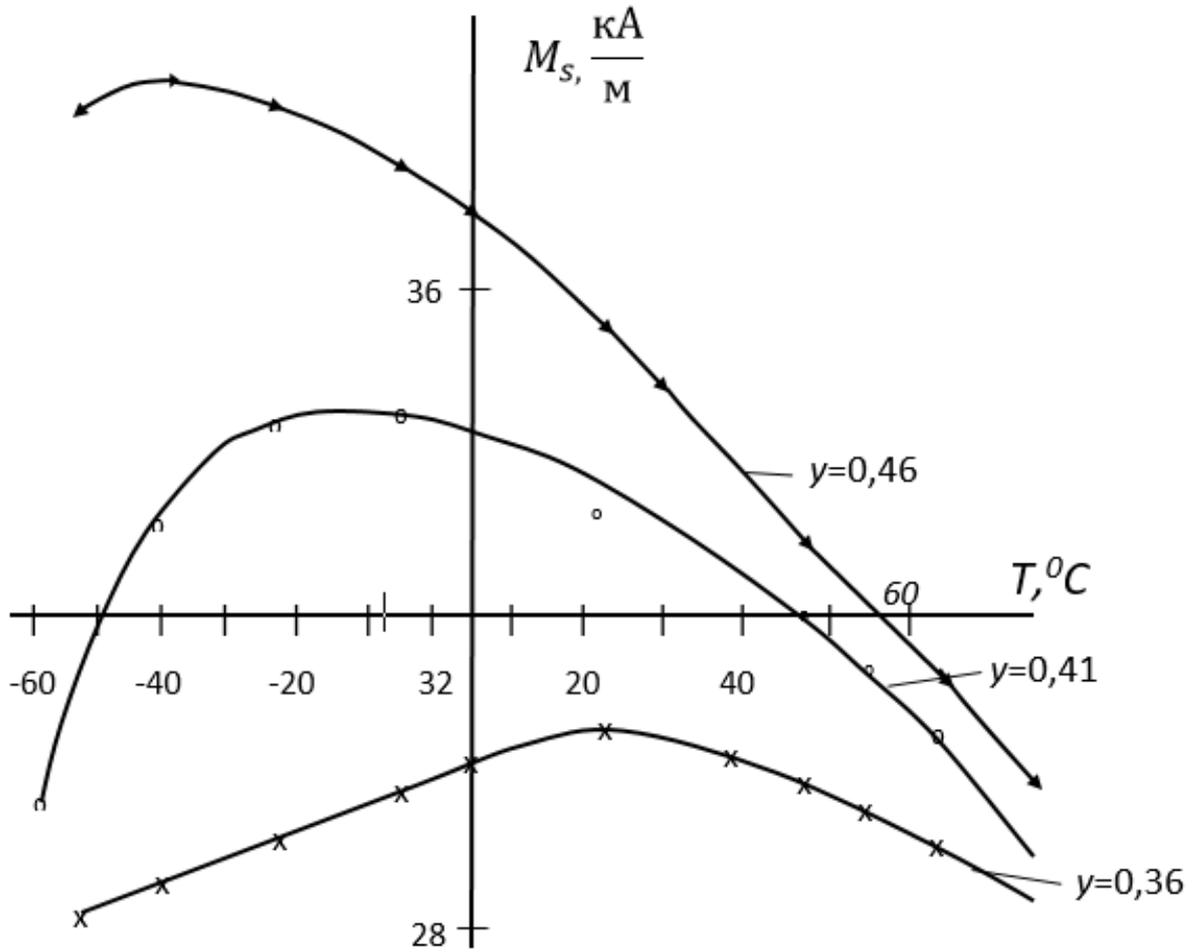


Рис.4.7 Влияние содержания In_2O_3 в феррите $\{Gd_{1,16}Ca_{1,54}Y_{0,3}\}(Fe_{4,23-y}V_{0,77}In_y)O_{12}$ на зависимость намагниченности насыщения от температуры в диапазоне $(-60\text{ }^{\circ}C) - (+85\text{ }^{\circ}C)$

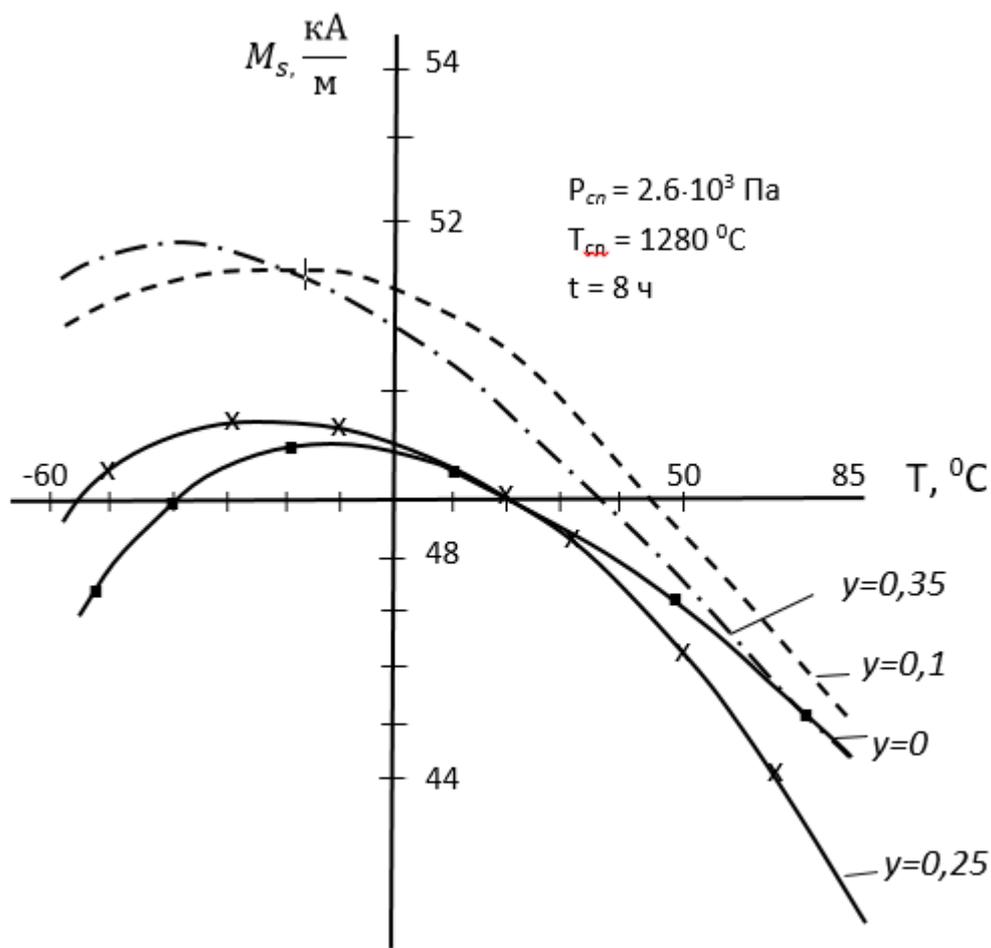


Рис.4.8 Влияние содержания In_2O_3 в феррите $\{\text{Gd}_{1,35}\text{Ca}_{1,0}\text{Y}_{0,65}\}(\text{Fe}_{4,5-y}\text{V}_{0,5}\text{In}_y)\text{O}_{12}$ на зависимость намагниченности насыщения от температуры в диапазоне $(-60 \text{ }^\circ\text{C}) - (+85 \text{ }^\circ\text{C})$

Регулированием величины давления кислорода при спекании можно изменять ход кривой намагниченности насыщения ферритов в диапазоне температур (рис.4.9 и 4.10). При этом в исследуемых системах ферритов создаются дополнительные условия внутрикристаллического обмена катионов по подрешеткам. Проведенные рентгеноструктурные измерения показали изменение параметра решетки феррогранатов, спеченных при различных давлениях кислорода (табл.4.3). Лучшая термостабильность получается для составов с $M_s = 32 \text{ кА/м}$, спеченных при $P_{\text{O}_2} = 2,6 \cdot 10^3 \text{ Па}$, а для составов с $M_s = 48 \text{ кА/м}$ – при $P_{\text{O}_2} = 5 \cdot 10^4 \text{ Па}$. Характер катионного распределения по подрешеткам в исследуемых системах влияет также на ход кривой

намагничивания (рис. 4.11), на коэрцитивную силу (рис. 4.12) и тангенсы магнитных и диэлектрических потерь образцов. Одноэтапное спекание при давлении кислорода $2,6 \cdot 10^3$ Па, температуре 1280 °С и изотермической выдержке более 5 ч ведет к повышению магнитных и диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta_\varepsilon$ и $\text{tg}\delta_\mu \sim 1 \cdot 10^{-3}$), что связано с сегрегацией на поверхности зерен граната компонентов жидкой фазы, обладающих иными физическими свойствами. Рентгенофазовый анализ материалов с $M_s = 48$ кА/м показал, что образцы двухфазны (табл. 4.3).

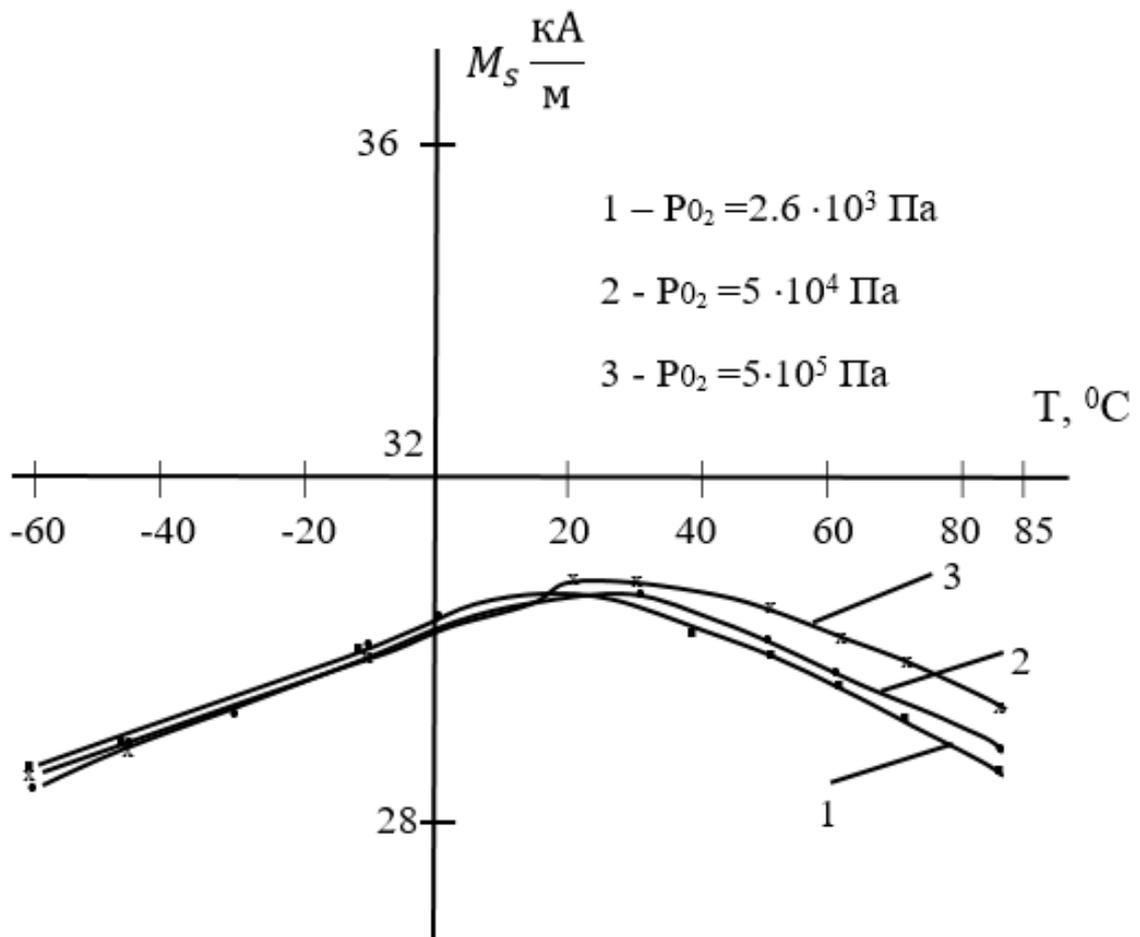


Рис.4.9 Влияние давления кислорода в процессе спекания на зависимость намагниченности насыщения феррита $\{Y_{0,3}Ca_{1,54}Gd_{1,16}\}(Fe_{4,23}V_{0,77}In_{0,36})O_{12}$ от температуры

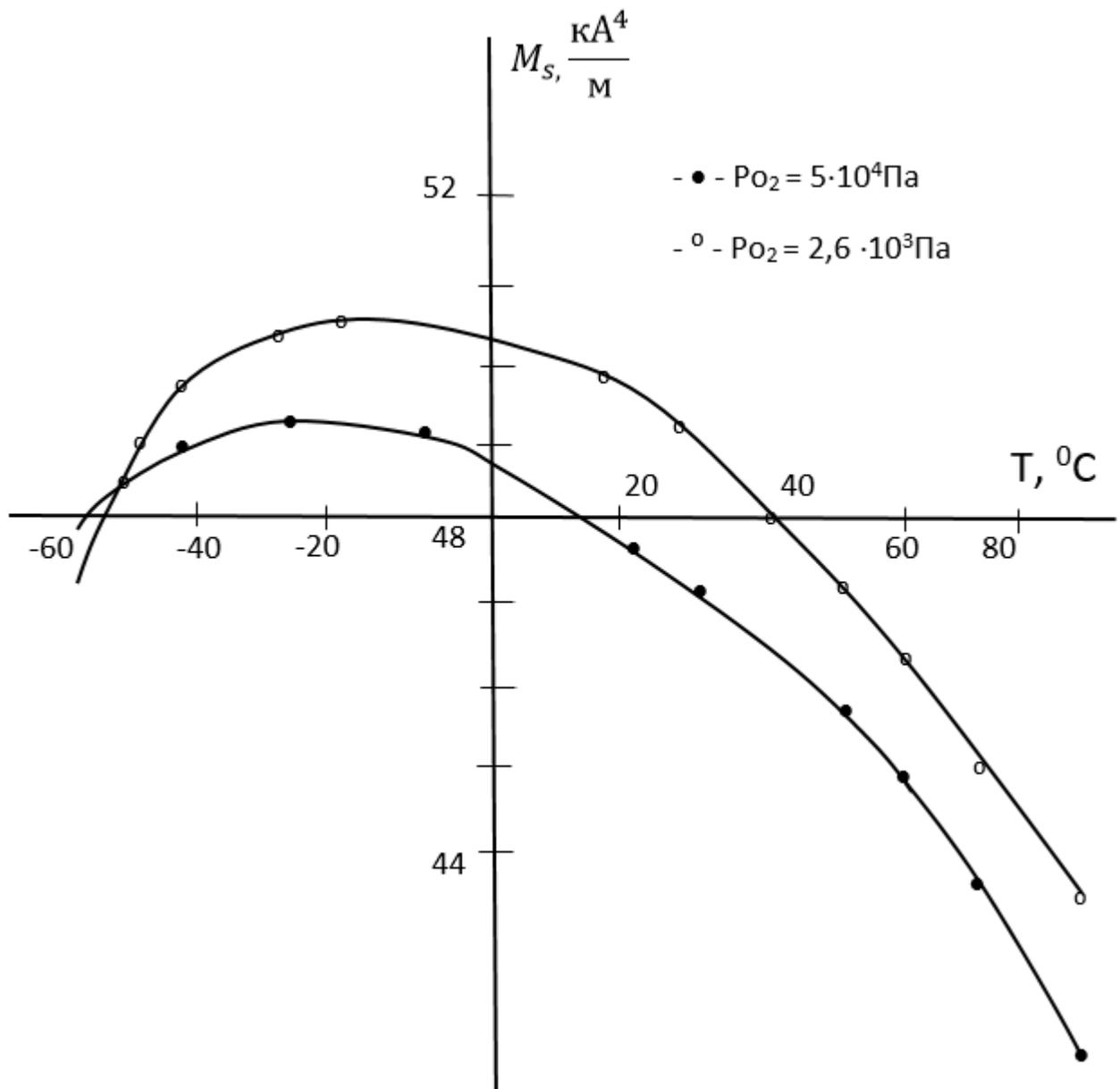


Рис. 4.10 Влияние давления кислорода в процессе спекания на зависимость намагниченности насыщения феррита $\{\text{Gd}_{1,35}\text{Ca}_{1,0}\text{Y}_{0,65}\}(\text{Fe}_{4,25}\text{V}_{0,5}\text{In}_{0,25})\text{O}_{12}$ от температуры

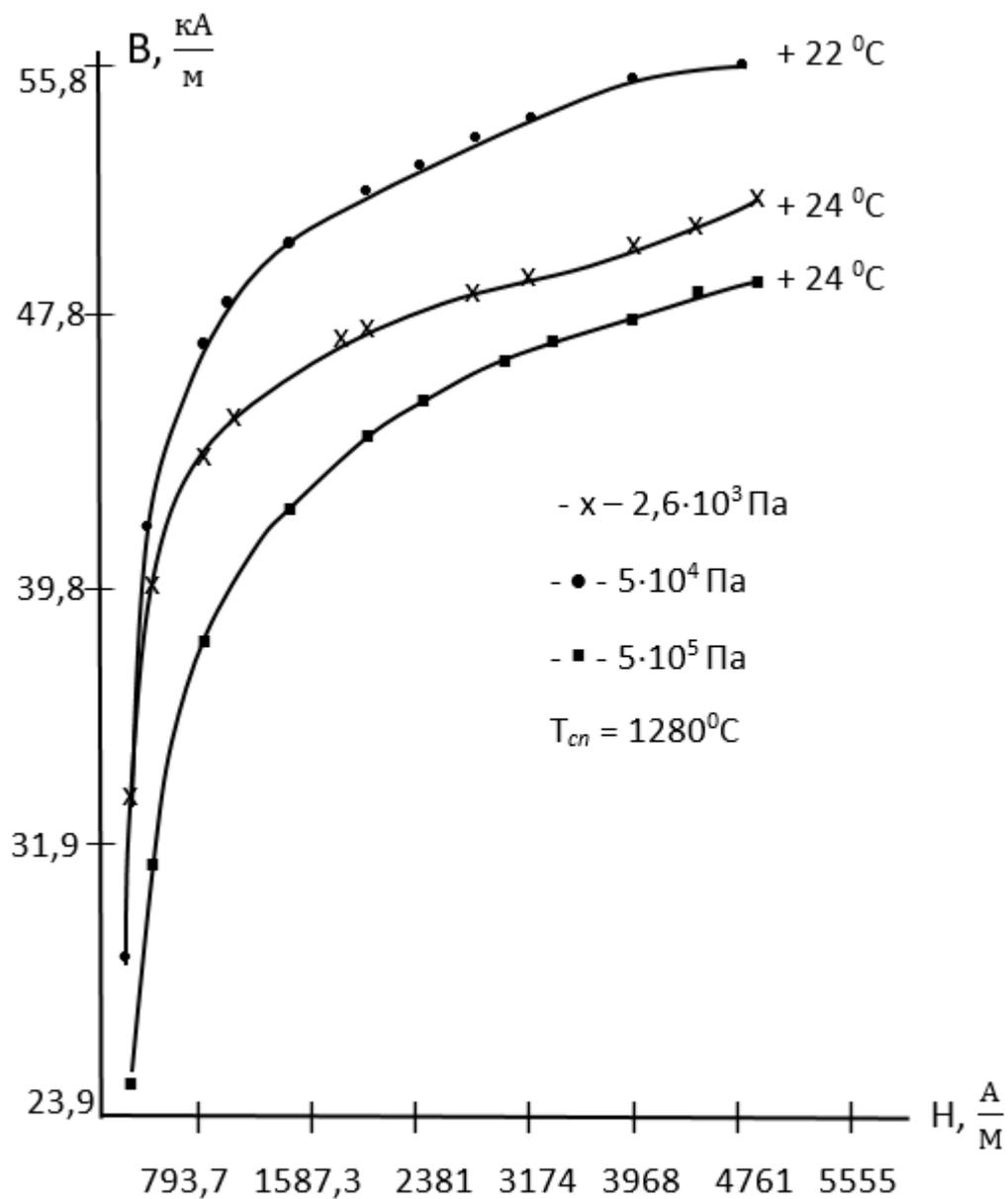


Рис.4.11 Ход кривой намагничивания образцов феррита-граната

$\{Gd_{1,35}Ca_{1,0}Y_{0,65}\}(Fe_{4,25}V_{0,5}In_{0,25})O_{12}$, спеченных при различных давлениях кислорода

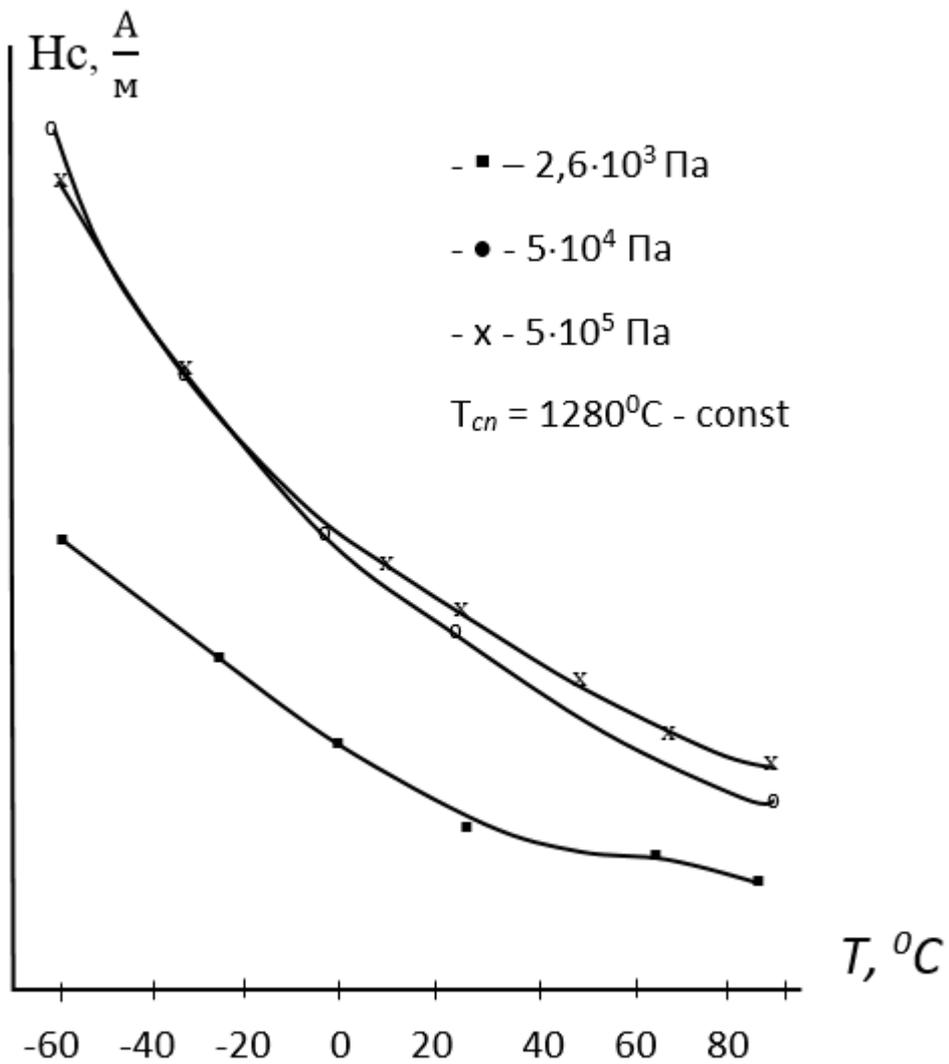


Рис. 4.12 Изменение в диапазоне температур (-60 °С) – (+85 °С) коэрцитивной силы образцов феррита-граната $\{Gd_{1,35}Ca_{1,0}Y_{0,65}\}(Fe_{4,25}V_{0,5}In_{0,25})O_{12}$, спеченных при различном давлении кислорода

Таблица 4.3 Результаты рентгеноструктурного анализа термостабильных феррогранатовиттрий-гадолиний-кальций-ванадий-индиевой системы

Материал	Одноэтапное спекание			Двухэтапное спекание	
	P _{O2}	Параметры решетки	Содержание второй фазы	Параметры решетки	Содержание второй фазы
	Па	Å ⁰	%	Å ⁰	%
{Y _{0,65} Ca _{1,0} Gd _{1,35} } (Fe _{4,25} V _{0,5} In _{0,25})O ₁₂	2,6·10 ³	12,457	7	12,487	0
	5·10 ⁴	12,495	0		
	5·10 ⁵	12,481	0		
{Y _{0,65} Ca _{1,0} Gd _{1,35} } (Fe _{4,15} V _{0,5} In _{0,35})O ₁₂	2,6·10 ³	12,471	5	–	–
	5·10 ⁴	12,503	0		
	5·10 ⁵	12,502	0		
{Y _{0,3} Ca _{1,54} Gd _{1,16} } (Fe _{3,87} V _{0,77} In _{0,36})O ₁₂	2,6·10 ³	12,512	5	12,510	0
	5·10 ⁴	12,514	0		
	5·10 ⁵	12,510	0		
{Y _{0,65} Ca _{1,0} Gd _{1,35} } (Fe _{4,5} V _{0,5})O ₁₂	–	–	–	12,407	0

На основе проведенных в диссертации исследований было выбрано двухэтапное спекание. На первом этапе спекания образуется материал с высокой плотностью. Спекание производится при давлении кислорода $2,6 \cdot 10^3$ Па, температуре 1280 °С в течение 3 ч. На втором этапе спекания при температуре 1280 °С и давлении кислорода $5 \cdot 10^5$ Па формируется однофазный феррогранат с улучшенными электромагнитными потерями. Длительность изотермической выдержки на втором этапе составляет 5 ч.

Следует отметить, что скорость нагрева и охлаждения не должна превышать 80 °С/ч. При больших скоростях подъема и снижения температуры возрастает вероятность появления трещин и усадочных раковин.

На рис. 4.13 приведена отработанная схема технологического процесса изготовления феррогранатов иттрий-гадолиний-кальций-ванадий-индиевой системы

$M_S = 32$ кА/м и $M_S = 48$ кА/м в регулируемой кислородной атмосфере.



Рис. 4.13 Схема технологического процесса изготовления поликристаллических феррогранатов иттрий-гадолиний-кальций-ванадий-индиевой системы с $M_S = 32$ кА/м и $M_S = 48$ кА/м в регулируемой кислородной атмосфере

Результаты рентгеноструктурного анализа образцов феррита, изготовленных по двухэтапной технологии, приведены в табл. 4.3, а электромагнитные параметры и плотность в табл. 4.4.

Таблица 4.4 Электромагнитные свойства и плотность термостабильных феррогранатов иттрий-гадолиний-кальций-ванадий-индиевой системы

Состав	M_S , кА/м	$\text{tg } \delta_\mu$	$\text{tg } \delta_\varepsilon$	ε	ρ , кг/м ³
$\{\text{Y}_{0,3}\text{Ca}_{1,54}\text{Gd}_{1,16}\}$ $(\text{Fe}_{3,87}\text{V}_{0,77}\text{In}_{0,36})\text{O}_{12}$	31,8	$7,3 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	14,6	5143
$\{\text{Y}_{0,65}\text{Ca}_{1,0}\text{Gd}_{1,35}\}$ $(\text{Fe}_{4,15}\text{V}_{0,5}\text{In}_{0,35})\text{O}_{12}$	49,4	$8 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	14,8	5311

Металлографическое исследование ферритов остается одним из основных методов качественной и количественной оценок структуры феррита. Metalлографические исследования проводились на полированных шлифах, микроструктура на которых выявлена термическим травлением (температура отжига – 1200 °С, время выдержки - 4 ч.) Результаты термического травления образцов состава $\{Y_{0,65}Ca_{1,0}Gd_{1,35}\}(Fe_{4,15}V_{0,5}In_{0,35})O_{12}$ с $M_S = 48$ кА/м представлены на рис. 4.14, а состава $\{Y_{0,3}Ca_{1,54}Gd_{1,16}\}(Fe_{3,87}V_{0,77}In_{0,36})O_{12}$ с $M_S = 32$ кА/м - на рис.4.15.

С понижением давления кислорода при спекании размер зерна уменьшается. Эту зависимость можно объяснить следующим образом. Спрессованные образцы состоят из частиц размером около 1 мкм и более на 80% и больше. Эти частицы имеют структуру феррограната. При малых давлениях кислорода образуется жидкая фаза на основе оксидов кальция и ванадия. Рост зерен при наличии жидкой фазы не происходит, поэтому размеры частиц очень малы (2-3 мкм). При более высоких давлениях кислорода идет чисто твердофазный процесс диффузионного спекания и зерна растут в течение изотермической выдержки.

Таким образом, микроструктурой образцов можно управлять, меняя парциальное давление кислорода в процессе их спекания.

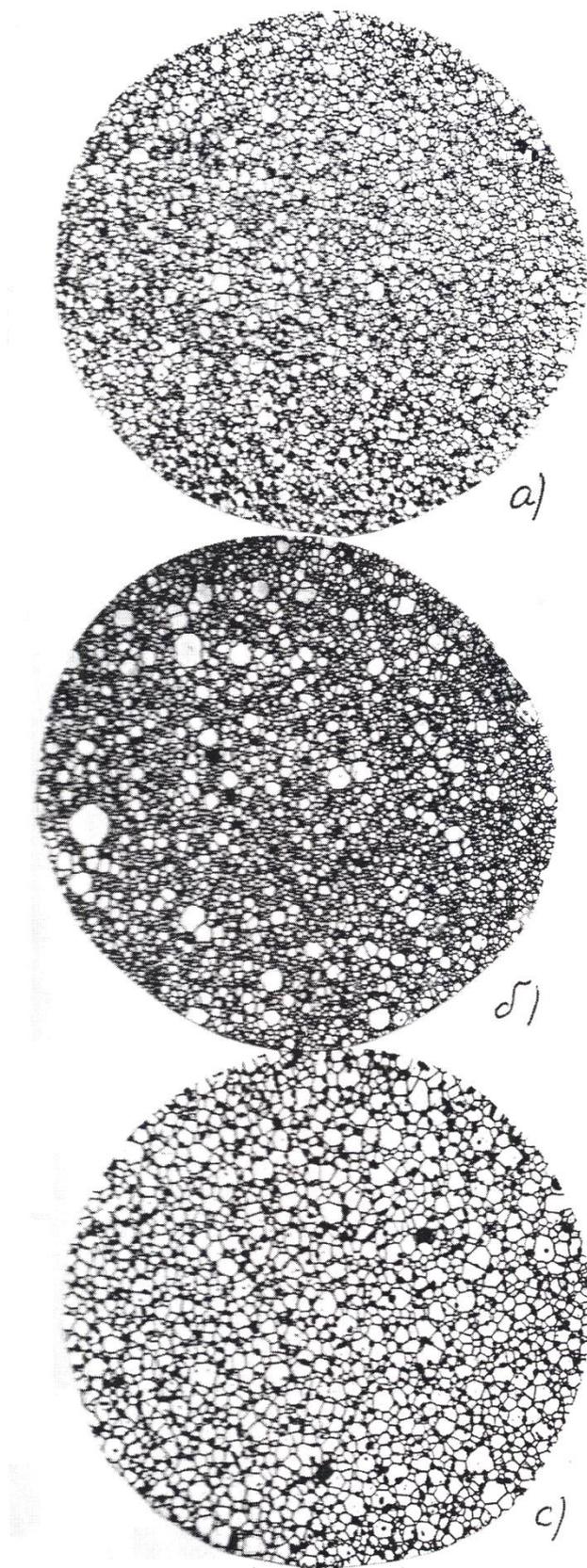


Рис.4.14 Микроструктура образцов феррограната
 $\{Y_{0,3}Ca_{1,54}Cd_{1,16}\}(Fe_{3,87}V_{0,77}In_{0,35})O_{12}$, спеченных при давлении кислорода:
а) $2,6 \cdot 10^3$ Па; б) $5,0 \cdot 10^4$ Па; в) $5 \cdot 10^5$ Па

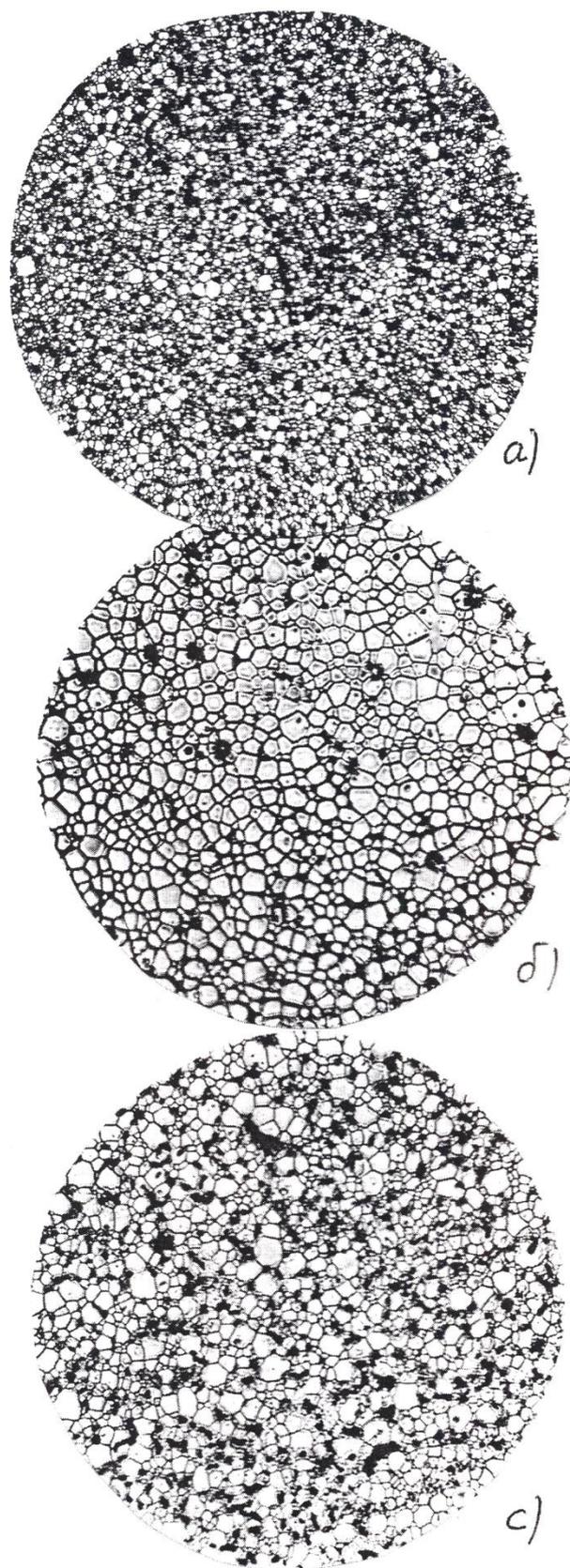


Рис. 4.15 Микроструктура образцов феррограната $\{Y_{0,65}Ca_{1,0}Cd_{1,35}\}(Fe_{4,15}V_{0,5}In_{0,35})O_{12}$, спеченных при давлении кислорода:
а) $2,6 \cdot 10^3$ Па; б) $5,0 \cdot 10^4$ Па; в) $5 \cdot 10^5$ Па

4.3 Способ получения термостабильных поликристаллических феррогранатов иттрий-гадолиний-кальций-ванадий-индиевой системы путем спекания в атмосфере кислорода под давлением

В рамках выполнения настоящей диссертации разработан способ изготовления термостабильных феррогранатов иттрий-гадолиний-кальций-ванадий-индиевой системы [172].

Разработка основана на спекании феррогранатов в атмосфере кислорода при давлениях 1– 20 КПа. Снижение давления кислорода при спекании до этого уровня повышает точку Кюри и тем самым улучшает термостабильность феррогранатов.

Предельные значения давления кислорода обусловлены тем, что при давлении менее 1 кПа наблюдается диссоциация феррограната, что снижает его электромагнитные и механические свойства, а при давлениях более 20 кПа термостабильность ухудшается.

Пример 1. Изготавливали образцы феррогранатов состава $Y_{0,3}Gd_{1,16}Ca_{1,54}In_{0,36}V_{0,77}Fe_{3,87}O_{12}$ по керамической технологии, включающей смешивание оксидов, ферритизацию при температуре $1100^{\circ}C$, размол и прессование из полученной шихты заготовок прямоугольной формы массой 70 г.

Заготовки помещали в печь с регулируемой атмосферой, поднимали температуру в печи со скоростью $100^{\circ}C/ч$ до $1280^{\circ}C$. Спекали при давлении кислорода 15 кПа в течение 5 ч. Далее снижали температуру со скоростью $100^{\circ}C/ч$. После чего образцы вынимали из печи и передавали на механическую обработку.

Из полученных образцов ферритов механической обработкой изготавливали подложки, на которых измеряли электромагнитные параметры: точку Кюри, температурный коэффициент намагниченности насыщения в интервале температур $(-60) - (+85)^{\circ}C$, намагниченность насыщения и тангенс угла диэлектрических потерь.

Результаты измерений, а также примеры получения феррограната при спекании при других давлениях кислорода приведены в табл. 4.5. Для сопоставления в таблице приведен также пример получения феррограната известным способом при давлении 21 кПа [173].

Как следует из таблицы, предлагаемый способ позволяет снизить температурный коэффициент намагниченности α в диапазоне температур (-60) – (+85)⁰С от 12,2% для известного способа [173] до 8,5-11,0%, что повышает термостабильность феррогранатов. При этом феррогранаты, полученные по предлагаемому техническому решению (примеры 1-3), характеризуются также высокими значениями точки Кюри (T_c) и низкими диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta_\epsilon$).

Таблица 4.5 Эксплуатационные параметры поликристаллических феррогранатов $Y_{0,3}Gd_{1,16}Ca_{1,54}In_{0,36}V_{0,77}Fe_{3,87}O_{12}$ в зависимости от давления кислорода при спекании [169].

Пример	Давление кислорода при спекании, кПа	Параметр феррограната			
		T_c , ⁰ С	α (-60)–(85) ⁰ С,%	M_s , кА/м	$\text{tg}\delta_\epsilon \cdot 10^{-4}$
1	20	210	10,5	31,6	2,5
2	1	225	8,5	32,0	5,8
3	15	213	11,0	31,8	2,4
4 (известный способ)	21	208	12,2	31,6	2,3

Примечание. T_c – точка Кюри, ⁰С; α – температурный коэффициент намагниченности в диапазоне (-60) – (85)⁰ С, %; $\text{tg}\delta_\epsilon \cdot 10^{-4}$ – тангенс угла диэлектрических потерь.

Таким образом, намагниченность феррогранатов, содержащие редкие земли, создается магнитными моментами ионов, находящихся в трех различных кристаллографических координациях (окта, тетра и додекаэдрических), распределение которых можно изменять при спекании в регулируемой кислородной атмосфере. Соответственно, усложняется и форма температурной зависимости намагниченности насыщения, что позволило улучшить стабильность амплитудных,

частотных и фазовых характеристик устройств СВЧ-диапазона без применения специальных термостабилизирующих элементов.

4.4 Выводы к главе 4

1 Разработана и внедрена в производство двухэтапная технология получения в регулируемой атмосфере кислорода поликристаллических феррогранатов $Y_3Fe_{4,1}Ga_{0,9}O_{12}$ (ФГ-32А) и $Y_3Fe_{4,25}Ga_{0,75}O_{12}$ (ФГ-48А) для подложек СВЧ интегральных устройств, обеспечивающая выход годных образцов не менее 60%. Особенностью данной технологии является то, что на 1-м этапе проводится спекание в течение 4-х часов в разреженной атмосфере кислорода при давлении $P_{сп} = 2,6 \cdot 10^3$ Па и температуре $T_{сп} = 1440$ °С и последующие изостатическое прессование и отжиг в течение 4-х часов в атмосфере кислорода при давлении значительно превышающем равновесное ($P_{отж} = 2 \cdot 10^5$ Па) и температуре $T_{отж} = 1440$ °С.

Содержание избытка оксида иттрия в исходной шихте должно быть не менее 1% и не более 1,25%.

2 Характеристики полученных по разработанной технологии положек:

- $Y_3Fe_{4,1}Ga_{0,9}O_{12} : M_S = (32 - 32,6)$ кА/м, $\varepsilon = 15,0$; $tg\delta_\varepsilon = 1,8 \cdot 10^{-4}$, $tg\delta_\mu = 1,2 \cdot 10^{-4}$,

плотность – выше 99% от рентгеновской.

- $Y_3Fe_{4,25}Ga_{0,75}O_{12} : M_S = (48 - 50,9)$ кА/м, $\varepsilon = 14,9$; $tg\delta_\varepsilon = 1,8 \cdot 10^{-4}$, $tg\delta_\mu = 1,1 \cdot 10^{-4}$,

плотность – выше 99% от рентгеновской.

Разработанная технология позволила существенно уменьшить разброс намагниченности и электромагнитных параметров.

3 Разработана и внедрена в производство технология получения в регулируемой кислородной среде термостабильных поликристаллических феррогранатов иттрий-гадолиний-кальций-ванадий-индиевой системы с намагниченностями насыщения $M_S = 32$ кА/м и $M_S = 48$ кА/м для подложек СВЧ интегральных устройств, обеспечивающая выход годных не менее 60%. Особенностью данной технологии является ее реализация в два этапа. На первом этапе реализуется спекание в течение 3-х часов в разреженной атмосфере кислорода при давлении $P_{сп} = 2,6 \cdot 10^3$ Па и температуре $T_{сп} = 1280$ °С. На втором этапе производятся изостатическое прессование и отжиг в течение 5 часов в атмосфере

кислорода при давлении, значительно превышающем равновесное ($P_{\text{отж}} = 5 \cdot 10^5$ Па) и температуре $T_{\text{отж}} = 1280$ °С.

4 Характеристики полученных по разработанной технологии ферритов-гранатов следующие:

- $\{Y_3Ca_{1,54}Cd_{1,16}\}(Fe_{3,87}V_{0,77}In_{0,36})O_{12}$: $M_S = 32$ кА/м, $\varepsilon = 14,6$; $tg\delta_\varepsilon = 2,3 \cdot 10^{-4}$, $tg\delta_\mu = 7,3 \cdot 10^{-4}$; плотность – выше 99% от рентгеновской.

- $\{Y_{0,65}Ca_{1,0}Cd_{1,35}\}(Fe_{4,15}V_{0,5}In_{0,35})O_{12}$: $M_S = (48 - 49)$ кА/м; $\varepsilon = 14,8$; $tg\delta_\varepsilon = 3 \cdot 10^{-4}$, $tg\delta_\mu = 8 \cdot 10^{-4}$; плотность – выше 99% от рентгеновской.

Относительное изменение намагниченности для двух приведенных составов в рабочем диапазоне температур $(-60) - (+85)$ °С не превышает 11%.

5 Разработанные технологии используют оксиды низшей квалификации, что позволяет снизить стоимость получаемых феррогранатов не менее, чем на 15%.

6 Разработан способ получения поликристаллических феррогранатов иттрий-гадолиний-кальций-ванадий-индиевой системы, состоящий в том, что спекание прессованных заготовок осуществляют в атмосфере кислорода при давлениях 1-20 кПа при температуре 1280 °С.

7 Разработанные технологии и способ внедрены и до сих пор используются на АО «НПП» Исток им. Шокина» при производстве микрополосковых ферритовых приборов.

5 МИКРОПОЛОСКОВЫЕ ПРИБОРЫ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЕРРОГРАНАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

5.1 Параметры производимых по разработанной технологии поликристаллических феррогранатов в сравнении с материалами других фирм-производителей

Предложенные в главах №№ 3 и 4 настоящей работы технологические процессы получения иттрий-галлиевых феррогранатов в регулируемой газовой среде при снижении температуры спекания на 40-60⁰С обеспечивает получение материалов с пористостью 0,6-0,8% и электромагнитными свойствами на уровне лучших отечественных и зарубежных образцов.

Параметры феррогранатов, полученных в регулируемой кислородной атмосфере, в сравнении с материалами других фирм-производителей, приведены в табл. 5.1, 5.2 и 5.3.

Таблица 5.1 Параметры феррогранатов с намагниченностью насыщения 140 кА/м

Параметр	Марка материала и ТУ			
	ФГ-140, ТСО.737.016	10СЧ6Б, ПЯ0707345	Из каталогов фирмы «Tom- son-CSF» (ThalesGroup Франция)	ФГ-140А (спекание в регулируемой атмосфере) ТСО.737.022
Намагниченность насыщения M_s , кА/м	140	141,7	140,9	141
Диэлектрические потери, $\text{tg}\delta_\epsilon \cdot 10^4$	2	2	2	< 2
Магнитные потери $\text{tg}\delta_\mu \cdot 10^4$	8	-	-	< 3
Ширина ферромагнитного резонанса ΔH , Э	45	40	45	40
Диэлектрическая постоянная ϵ	15,0	15,1	15,4	14,9
Плотность ρ , кг/м ³	4970	5070	-	5120

Таблица 5.2 Параметры феррограната с намагниченностью насыщения 96 кА/м

Параметр	Марка материала и ТУ				
	ФГ-96 ТСО 737.016	3ОСЧЗБ, ПЯ0707346	Из каталогов фирмы «The Harckaw chemical Company» (США)	Из каталогов фирмы «Tom- son-CSF» (ThalesGroup Франция)	ФГ-96А (спекание в регулируем ой атмосфере)
Намагниченность насыщения M_s , кА/м	95	97	95,5	95,5	93,1
Диэлектрические потери $tg\delta_\epsilon \cdot 10^4$	2	2	2	2	< 2
Магнитные потери, $tg\delta_\mu \cdot 10^4$	8	-	-	-	<3
Ширина ферромагнитного резонанса, ΔH , Э	45	50	50	40	40
Диэлектрическая постоянная, ϵ	14,8	14,6	15,1	15,1	14,9
Плотность, ρ , кг/м ³	4970	5030	-	-	5170

Таблица 5.3 Параметры феррогранатов с намагниченностью насыщения 64 кА/м

Параметр	Марка материала и ТУ			
	ФГ-64 ТСО 737.016	4ОСЧ2Б, ПЯ0707346	Из каталогов фирмы «The Harckaw chemical Company» (США)	ФГ-64А (спекание в регулируемой атмосфере кислорода)
Намагниченность насыщения, M_s , кА,м	64	62,5	57	62
Диэлектрические потери $tg\delta_\epsilon \cdot 10^4$	2	2	2	2
Магнитные потери, $tg\delta_\mu \cdot 10^4$	8	-	-	3
Ширина ферромагнитного резонанса, ΔH , Э	45	50	40	40
Диэлектрическая постоянная, ϵ	14,7	14,2	14,5	14,7
Плотность, ρ , кг/м ³	4970	4950	-	5180

Как видно из приведенных таблиц, параметры получаемых по разработанным технологиям феррогранатов ФГ-140А, ФГ-96А и ФГ-64Ф находятся на уровне и выше лучших отечественных и мировых аналогов. Разработанные технологии внедрены и до сих пор используются на АО «НПП «Исток им. Шокина» при производстве микрополосковых ферритовых приборов.

5.2 Сравнение разработанной технологии получения поликристаллических феррогранатов ИЖГ с другими существующими технологиями

С целью выяснения достоинств и недостатков разработанных технологий получения феррогранатов в контролируемой кислородной среде, в работе проводилось сравнение параметров образцов ИЖГ, полученных по трем технологиям: вышеназванной технологии, классической керамической технологии со спеканием в воздушной среде [108, 137] и по технологии радиационно-термического спекания (РТС) [174, 175].

Для сравнения разных технологий из той же партии исходного сырья было приготовлено по партии образцов ИЖГ (в количестве 10 шт каждая партия) по разработанной технологии, по классической керамической технологии и по технологии радиационно-термического спекания (РТС).

В соответствии с разработанной в настоящем исследовании технологией, спекание проводилось на установке А550.09 в два этапа: спекание при температуре $T_{сп} = 1420$ °С и давлении кислорода на первом этапе $P_{сп} = 213$ гПа и на втором этапе (этап прессования) $P_{сп} = 6,1 \cdot 10^3$ гПа.

При использовании классической керамической технологии, спекание образцов проводилось на воздухе при нормальных атмосферных условиях. Температура спекания составляла $T_{сп} = 1400$ °С.

РТС прессованных заготовок ферритизированной шихты ИЖГ проводилось на электронном ускорителе «Электроника ЭЛУ-6» при температуре $T_{сп} = 1300$ °С.

Полученные параметры образцов представлены в таблице 5.4[176].

Таблица 5.4 Эксплуатационные характеристики поликристаллических гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$, полученных при использовании разных технологий [176]

Технология	Плотность, % от рентгеновской	Параметр решетки, Å	Намагниченность насыщения M_s , кА/м	Диэлектрическая проницаемость ϵ
Классическая керамическая	97,95 – 98,30	12,375	141,5 - 142	14,0
Спекания и горячего прессования в атм. кислорода	99,22 – 99,24	12,376	140,0 – 140,5	14,8
РТС	99,17 – 99,20	12,376	139,5 – 140,0	14,5

Как видно из таблицы, наиболее высокие характеристики поликристаллических образцов ЖИГ достигнуты при использовании технологии спекания в атмосфере кислорода.

5.3 Микрополосковые циркуляторы и вентили производства АО «НПП «Исток им. Шокина»

Разработанные технологии получения поликристаллических феррогранатов разных составов внедрены и до сих пор используются на АО «НПП «ИСТОК им. Шокина». Производимая при использовании данных технологий продукция (поликристаллические феррогранаты разных составов в виде изделий различной формы, микрополосковые ферритовые приборы на подложках из поликристаллических феррогранатов) применяются как для собственного потребления (в качестве составляющих при изготовлении более сложных изделий), так и поставляются различным компаниям в России и за рубежом.

На рис. 5.1 представлены изделия из феррогранатов, которые производятся на АО «НПП «ИСТОК им. Шокина» с использованием разработанных в настоящей работе технологий [177].

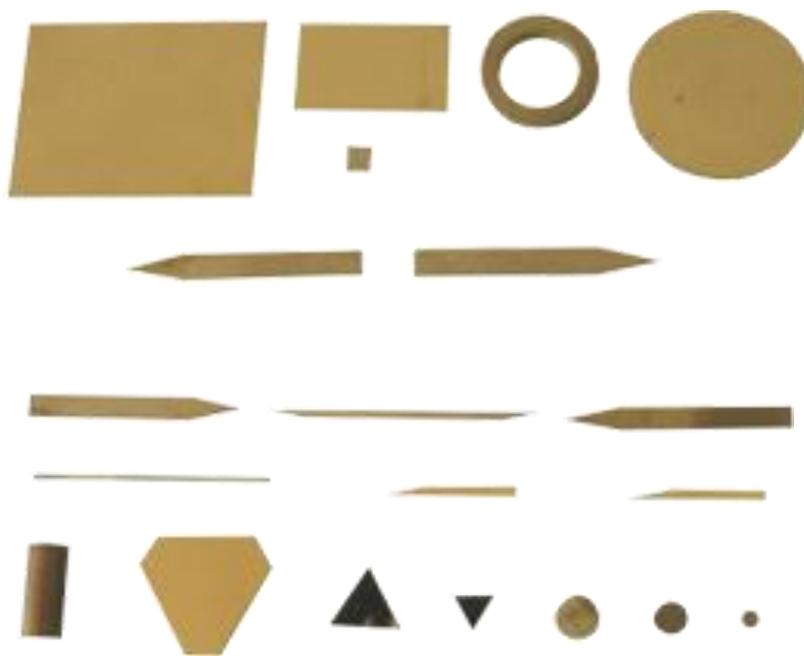


Рис. 5.1 Производимые на АО «НПП «ИСТОК им. Шокина» по разработанным в настоящей работе технологиям поликристаллические феррогранаты в виде изделий разной формы [177]

Обобщенные эксплуатационные характеристики представленных на рис. 5.1 феррогранатов сведены в табл. 5.5 [177-181].

Таблица 5.5 Обобщенные эксплуатационные характеристики поликристаллических феррогранатов, производимых на АО «НПП «ИСТОК им. Шокина» по разработанным в настоящей работе технологиям [177-189]

Наименование характеристики	Значение характеристики
Ширина линии ФМР, А/м (10 ГГц)	3,6
Диэлектрическая проницаемость (10 ГГц)	14...15,5
Тангенс угла суммарных потерь (10 ГГц)	$2 \cdot 10^{-4} \dots 5 \cdot 10^{-4}$
Ширина линии спиновых волн, А/м (9.4 ГГц)	60...1500
Температурный коэффициент, Ms, %, /°C	7...28

На рис. 5.2 представлены микрополосковые ферритовые многофункциональные элементы гибридных интегральных схем, которые производятся на АО «НПП «ИСТОК им. Шокина» [177-181]. Элементы представленных



Рис. 5.2 Микрополосковые ферритовые многофункциональные элементы гибридных интегральных схем производства АО «НПП «ИСТОК им. Шокина»

интегральных схем производятся на подложках поликристаллических феррогранатов, полученных при использовании разработанных в настоящей работе технологий. Обобщенные эксплуатационные характеристики представленных на рис. 5.2 микрополосковых ферритовых многофункциональных элементов гибридных интегральных схем сведены в табл. 5.6 [177-186].

Сравнение характеристик МП ферритовых приборов (вентилей, циркуляторов), изготовленных с использованием разработанных технологий, с зарубежными (TRAK Microwave Limited (Англия), DORADO International (США), SPD TelecomInc (Канада), Nedi TechnologyCo (Китай) и др.) и отечественными («Фаза», «Феррит-Квазар», «Феррит-Домен») фирмами показывает, что приборы соответствуют характеристикам лучших отечественных и мировых аналогов.

Таблица 5.6 Обобщенные эксплуатационные характеристики микрополосковых ферритовых многофункциональных элементов гибридных интегральных схем, производимых на АО «НПП «ИСТОК им. Шокина» на подложках из феррогранатов, получаемых по разработанным в настоящей работе технологиям

Тип	Диапазон рабочих частот, ГГц	Рабочая полоса частот, %	Вносимые потери, дБ	Развязка (обратные потери), дБ	Допустимый уровень мощности, Вт	
					Импульсная	Средняя
Циркуляторы	0,8...17,5	4...20	0,4	20	3...60	2...20
Вентили	1,6...36,5	5...30	0,4...0,8	20	1...150	0,1...8

На сегодняшний день АО "НПП "Исток им. Шокина" – крупнейший в России производитель активных радиолокационных головок самонаведения (АРГСН) для ракет класса "воздух-воздух"(рис. 5.4)[181].



Рис. 5.4 Активная радиолокационная головка самонаведения для ракет класса "воздух-воздух"РВВ-АЕ

В такую головку, к примеру, входит около 180 шт ферритовых приборов, изготовленных с использованием феррогранатов, полученных по разработанным в настоящей работе технологиям.

Кроме вышеупомянутой АРГСН, волноводные и микросполосковые ферритовые приборы на феррогранатах, полученных по разработанным в настоящей работе технологиям, широко применяются в таких изделиях АО "НПП "Исток им. Шокина", как различные системы современного высокоточного оружия, зенитные ракетные комплексы и системы С-200, С-300, С-300П, С-300В, С-400, "Триумф", "Тор", "Кинжал", "Бук", "Куб", "Панцирь"; системы предупреждения о ракетном нападении; системы радиоэлектронной борьбы "Тирада", "Игла", "Видимость"; радиолокационные станции (РЛС) кругового обзора "Дунай", "Алтай", "Тропа"; РЛС обнаружения, системы целеуказания и дозора "Фара", "Кредо" и "Зоопарк" [181, 186].

5.4 Выводы к главе 5

1 Получаемые по разработанным в настоящей диссертационной работе технологиям поликристаллические феррогранаты ФГ-140А, ФГ-96А, ФГ-64А, а также поликристаллические феррогранаты иттрий-гадолиний-кальций-ванадий-индиевой системы по значению эксплуатационных характеристик находятся на уровне и выше лучших отечественных и мировых аналогов.

2 Сравнение эксплуатационных характеристик поликристаллических гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$, полученных по трем разным технологиям (классическая керамическая технология со спеканием в воздушной среде, технология РТС и разработанная двухэтапная технология спекания в контролируемой кислородной среде) показало, что образцы с наиболее высокими параметрами могут быть получены при использовании разработанной в настоящей диссертации технологии.

3 На подложках поликристаллических феррогранатов, получаемых по разработанным в настоящем исследовании технологиям, на АО «НПП» Исток им. Шокина» производятся микрополосковые циркуляторы и вентили разной конструкции, которые нашли применение в различных системах современного высокочастотного оружия, зенитных ракетных комплексах и системах, системах предупреждения о ракетном нападении, системах радиоэлектронной борьбы, радиолокационных станциях кругового обзора, радиолокационных станциях обнаружения, системах целеуказания и дозора, активных радиолокационных головках самонаведения ракет.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

На основе комплексных исследований с использованием технологических и физических методов, а также математического моделирования в диссертационной работе решена поставленная проблема по получению поликристаллических подложек из феррогранатов различных составов для микрополосковых приборов СВЧ-электроники со значениями характеристик (плотность, пористость, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла магнитных потерь и тангенс угла диэлектрических потерь) на уровне и выше лучших отечественных и мировых аналогов. В рамках решения этой проблемы в работе получены следующие важные научные и прикладные результаты.

1. На основе разработанных подложек получен ряд невзаимных МП устройств СВЧ-электроники сантиметрового диапазона длин волн с характеристиками на уровне лучших отечественных и зарубежных образцов.

2. Впервые разработаны и внедрены в производство технологии изготовления подложек из ФГ для МП устройств СВЧ-электроники (ТСО.737.022 ТУ), включающие оригинальные двухэтапные технологии получения в регулируемой атмосфере кислорода поликристаллических иттрий-галлиевых ФГ с намагниченностью насыщения 140, 96, 64, 48 и 32 кА/м (а.с. СССР № 907936) и поликристаллических иттрий-гадолиний-кальций-ванадий-индиевых ФГ с намагниченностью насыщения 48 и 32 кА/м (а.с. СССР №1371771), позволяющие применение сырья более низкой квалификации и получение для МП устройств СВЧ-электроники подложек со значением эксплуатационных характеристик на уровне лучших отечественных и мировых аналогов.

3. Разработана методика получения подложек из ФГ с высоким уровнем эксплуатационных параметров для применения в МП приборах СВЧ с использованием процесса спекания в регулируемой кислородной среде и проведена её техническая реализация.

4. Разработанные технологии изготовления поликристаллических подложек, с использованием двухэтапных технологий получения поликристаллических ФГ различных составов в регулируемой атмосфере кислорода, позволяют использовать сырье более низкой квалификации, что приводит к уменьшению стоимости микрополосковых устройств СВЧ-электроники на 10-15 %.

5. Снижение температуры спекания поликристаллических ФГ разных составов благодаря применению разработанных технологий получения в регулируемой кислородной среде позволяют снизить температуру спекания по сравнению со

спеканием на воздухе и за счет этого получить материалы с более мелким зерном, увеличить срок службы термического оборудования и уменьшить энергозатраты.

6. Разработанная математическая модель спекания в атмосфере кислорода поликристаллических ФГ позволяет получать близкие к реальным технологические параметры процесса и может широко использоваться для получения ФГ с заданными свойствами. Модель может быть адаптирована для получения в атмосфере кислорода ферритов других типов.

7. Разработана методика контроля усадки порошковых материалов при спекании в регулируемой кислородной среде, осуществлена её техническая реализация (а. с. СССР № 1222415), что позволяет сократить число опытов при выборе оптимальных условий изготовления ферритовых материалов высокой плотности в шесть раз, экономит дорогостоящее сырьё, энергетические ресурсы и повышает производительность труда.

8. Усовершенствована методика прессования порошковых материалов для изделий электронной техники и осуществлена её техническая реализация (патент на изобретение №2604552), что позволяет исключить неоднородную деформацию различных областей заготовки ФГ при прессовании и увеличить производительность труда в 3 раза при прессовании заготовок, при этом улучшается качество прессовок.

9. Разработан, защищен авторским свидетельством (патент на изобретение № 2308118) и внедрен в производство диск из алмазосодержащего материала для обработки материалов электронной техники и изделий из них, позволяющий повысить качество обработки и, более чем в 3 раза, выход годных изделий.

10. Свойства подложек из поликристаллических феррогранатов существенно зависят от исходного состава и от режимов спекания феррогранатов в атмосфере кислорода. В частности:

- с увеличением температуры спекания растет размер зерна, но с увеличением избытка оксида иттрия в шихте эта зависимость выражена существенно меньше;

- минимальные значения тангенса угла магнитных потерь, тангенса угла диэлектрических потерь и ширины линии ФМР при оптимальных значениях технологических параметров (температура и давление спекания, температура отжига и давление изостатического прессования) наблюдаются при значениях избытка оксида иттрия в шихте $1,0 \text{ вес. \%} \leq x \leq 1,25 \text{ вес. \%}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Menzer G. Die Kristallstruktur von Granat. Zs. Kristallogr., 1926, Bd 63. №1.- S.157-158.
2. Menzer G. Die Kristallstruktur der Granat. ZS.Kristallogr., 1928, Bd 69. №3-4. –S. 300-396.
3. Bertaux F., Forrat F. Structure des ferrites ferri-magnetiques des terres rares. Compt. Rend., 1956, V.242, № 3. -P.382-384.
4. Bertaux F., Forrat F., Herpin A., Moriel P. Etude par diffraction de neutrons du grenat ferrimagnetique $Y_3Fe_5O_{12}$. Compt. Rend., 1956, V.243, № 13. P.898-901; №17.- 1219-1221.
5. Pauthenet R. Magnetic properties of the ferrites of the rare-earth $5Fe_2O_3 \cdot 63M_2O_3$ (M=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb and Lu) //Compt. Rend., 1956. V. 242., No. 15. P.1859-1861.
6. Gilleo M.A., Geller S. Magnetic and crystallographic properties of substituted Y-Fe Garnet $3Y_2O_3 \cdot 3M_2O_3 \cdot (5-x)Fe_2O_3$ //Phys. Rev., 1958. V.110. No 1.P.73-78.
7. Bertaux F., Forrat F. Etude des parametres des grenats // Compt. Rend., 1957. V.244, No 1.P.96-98.
8. Geller S., Gilleo M. A. The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ //J. Phys. Chem. Solids, 1957. V.3, No. 1/2. P. 3036-3038.
9. Abrahams S.C., Geller S. Refinement of the structure of a grossularite garnet // Acta Cryst., 1958. V.11. No. 6.P.437-440.
10. Gilleo M.A., Geller S. Magnetic-iron interaction in $Gd_3Mn_2Ge_2GaO_{12}$ and related garnets //J. Appl. Phys., 1959. V.30, No.9.P.2978-2983.
11. Pauthenet R. Magnetic properties of the rare earth garnets // J. Appl. Phys., 1959. V.30, N 2. P. 290-292.
12. Geller S. The statistical superexchange interaction and ionic distribution substituted ferromagnetic rare-earth iron garnets //J. Phys. Chem. Solids, 1960. V. 16. No. 1.P.21-29.
13. Geller S., Miller C.E., Treating H. New synthetic garnets // Acta Cryst., 1960. V.13, No. 2. P. 179-186.

14. Geller S. Magnetic interaction and distribution of ions in garnets // J. Appl. Phys., 1960. V. 31, No. 1. P. S30-S37.
15. Geller S., Bozorth R.M., Miller C.E. Crystal chemistry and magnetic studies of garnet system $M_3^{2+}Fe_2Sn_3O_{12} - Y_3Fe_5O_{12}$ // J. Phys. Chem. Solids, 1960. V.12, No.2. P. 111-118.
16. Geller S. Parameter interaction in least-squares structure refinement // Acta Cryst., 1961. V.14, No.10. P. 1026-1035.
17. Espinosa G.P. Crystal chemistry study of the rare-earth iron garnets //J. Chem. Phys., 1962. V. 37, No. 10. P. 2344-2347.
18. Euler F., Bruce A. Oxygen coordinates of compounds with garnet structure // Acta Cryst., 1965. V.19, No.6.P. 971-978.
19. Милль Б.В. Синтез соединений и изучение изоморфизма в структурном типе граната: Автореф. дис. ... к.х.н. М: Ин-т кристаллографии АН СССР, 1965. 18с.
20. Anderson E.E., Ciningham J.R., McDuffie G.E., Stauder R.E. Magnetic effects of idium and gallium substitutions in yttrium iron garnet //J. Phys. Soc. Japan. 1962. Suppl. B-1. V.17. P. 365-368.
21. Eakins D.E., Held M., Norton M.G., Bahr D.F. A study of fracture and defects in single crystal YAG //J. Cryst. Growth. 2004. V. 267, No 3-4. P. 502-509.
22. Geller S., Williams H.J., Espinosa G.P., Sherwood R.C. Ferrimagnetic garnets containing quinquivalent antimony // J. Appl. Phys., 1964. V. 35, No.3. P.542-547.
23. Geller S., Williams H.J., Sherwood R.C., Espinosa G.P. On the tinsubstituted yttrium iron garnets// J. Phys. Chem. Solids, 1965, V.26, No.2. P. 443-445.
24. Geller S., CapeJ.A., Espinosa G.P., Leslie D.H. Gallium-substituted yttrium iron garnet // Phys.Rev., 1966. V. 148. No. 2.P.522-524.
25. Geller S. Crystal chemistry of the garnets //Zs. Kristallogr., 1967. Bd 125, No.1. S. 1-47.
26. Ito J.A. A new yttrium magnesium silicate garnet $Y_6Mg_5Si_5O_{24}$ and its rare-earth nickel analogs // Mater. Res. Bull., 1967. V.2, No. 12. P. 1093-1098.
27. Novak G.A., Gibbs G.V. The crystal chemistry of the silicate garnets //Am. Mineral., 1971. V. 56, No 5/6. P. 791-825.

28. Barns R.L. Characterization of magnetic , bubble domain garnet crystals by X-ray diffraction: symmetry and compositional gradients //J. Appl. Phys., 1971. V. 42, No. 6. P. 1623-1627.

29. Люкшин В.В., Куриленко В.Г., Саксонов Ю.Г., Андрющенко Н.С. Исследование вещественной неоднородности и магнитных свойств монокристаллов твердых растворов ферритов-гранатов, выращиваемых по методу Вернейля // Изв. АН СССР. Сер. физ., 1971. Т. 35, № 6. С.1232-1234.

30. Winkler G. Substituted polycrystalline YIG (yttrium iron garnet) with linewidth and optical transparency //IEEE Trans. Magn., 1971. V. 7, No. 3. P. 773-776.

31. Антонов А.В., Балбашов А.М., Потакова В.А., Червоненкис А.Я. О доменной структуре $Gd_3Fe_5O_{12}$ //ФТТ, 1971. Т. 13, № 11. С.3398-3400.

32. Portier J., Tanguy B., Morell A. et al. Sur une nouvelle phase oxyfluores de tyre grenat $Gd_3Fe_5O_{12-x}F_x$ //Comp. Rend., 1970. V. 270, No. 9. P. 821-824.

33. Tanguy B., Portier J., Morell A. et al. Preparation et proprietPs magnetiques de deux nouveaux ferrites oxyfluores a structure grenal: $Y_3Fe_5O_{12-x}F_x$ ($0 \leq x \leq 1$) et $Y_3Fe_{5-x}Zn_xO_{12-x}F_x$ ($0 \leq x \leq 0,7$) //Mater. Res. Bull. 1971. V. 6, No. 3. P. 63-67.

34. Роннигер Г. Ванадаты со структурой граната-изоморфизм, синтез соединений, рост кристаллов: Дис. ... к.т.н. М.: МГУ, 1971. 170 с.

35. Rubinstein C.B., Barns R.L. Crystallographis data for rare-earth aluminum garnets // Am. Miner., 1970. V. 49, No. 9-10. P. 1489-1490.

36. БеловК.П., МилльБ.В., СоколовВ.И., ТханДыкХиен. Магнитные свойства гранатов, содержащих редкоземельный ион в октаэдрической подрешетке //ФТТ, 1969. Т. 27, № 4. С. 610-614.

37. Morell A., Tanguy B., Menil F., Portier J. Sur de Nouveaux ferrities oxyfluores d'Yttrium on de gadolinium a structure grenat // J. Solid State Chem., 1973. V. 8, No.3. P.253 – 259.

38. Oudet X. Synthèse en phase solide sous hautes pressions de quelques composes du tyre grenat et etude spectroscopique des sites de la terre rare //Ann. Chim (France), 1973, No. 4. P. 271-274.

39. Белов К.П., Милль Б.В., Соколов В.И. Магнетизм гранатов с одной магнитной подрешеткой // Физика и химия ферритов. М., 1973. С. 25-49.
40. Соколов В.И. Милль Б.В. Магнитные и магнестрикционные свойства кобальт замещенных редкоземельных ферритов-гранатов // Физика и химия ферритов. М., 1973. С. 50-68.
41. Любутин И.С. Изучение магнитных свойств и кристаллохимии ферритов-гранатов с помощью мессбауэровской спектроскопии // Физика и химия ферритов. М., 1973. С.68-97.
42. Милль Б.В., Роннигер Г. Ванадаты со структурой граната // Физика и химия ферритов. М., 1973. С. 98-115.
43. Белов К.П., Шляхина Л.П. Исследование взаимодействий и парапроцесса в замещенных ферритах-гранатах // Физика и химия ферритов. М., 1973. С. 116-137.
44. Görnert P., D'Ambly C.G. Investigations of growth and saturation magnetization of garnet single crystals $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ and $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ // Phys. StatusSolidi (a), 1975. V. 29, No. 1. P. 95-105.
45. Воробьев Ю.П., Фетисов В.Б. Дефекты редкоземельных гранатов-германатов кальция, стронция и кобальта //ЖНХ, 1995. Т.40, № 2. С. 214-219.
46. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных оксидов: Пер. с нем. 2т. Мир, 1976. Т. 1. 352 с.; Т. 2. 504 с.
47. Телеснин Р.В., Овчинникова А.М. Ферриты. Минск: Изд-во АН БССР, 1960. 325 с.
48. Бляссе Ж. Кристаллохимия феррошпинелей. М.: Металлургия, 1968. 184 с.
49. Physicaofmagneticgarnets /Ed. A. Paoletti. Amsterdam: North-Holland,1978. 542 p.
50. Жураковский Е.А., Киричок П.П. Электронные состояния в ферримагнетиках. Киев: Наук. Думка, 1985. 280 с.
51. Landolt H., Börstein R., Numerical Data and Finalional Relationships in Science and Technology. New-Series. Ed. K.-H. Hellwege. Group III: Crystal and SolidState Physics. V. 12. Magnetic and Othe Properties of Oxides and Related Compounds.Pt a. Garnets and Perovskites Berlin, Heidelberg; New York, 1978.520 p.

52. Winker G., Hansen P., Holst P. Variation of the magnetic material parameters and lattice constants of polycrystalline yttrium-iron garnet by incorporation of nonmagnetic ions // Philips Res. Repts., 1972. V. 27, No. 2. P.151-171.

53. Мень А.Н., Богданович М.П., Воробьев А.П. и др. Состав – дефектность – свойство твердых фаз. Метод кластерных компонентов. М.: Наука, 1977. 247 с.

54. Воробьев Ю.П. , Мень А.Н., Фетисов В.Б. Расчет и прогнозирование свойств оксидов. М.: Наука, 1983. 288 с.

55. Strocka B., Holst P., Tolksdorf W. Empirical formula for calculation of lattice constants oxide garnets based on substituted yttrium – and gadolinium-iron garnets. Phil. J. Res. 1978. V.33. P. 186-202.

56. Kramer's H.A. L'Entercation Entre les Atomes magnetogenes dans un cristal Paramagnetique. Physica. 1934. V. 1. P.182-192.

57. Anderson P.V. Antiferromagnetism. Theory of super exchange interactions.Phys. Rev. 1950. V. 79. P. 350-356

58. Van Vleck J.H. Recent developments in the theory of antiferromagnetism . J. Phys. Rad. 1951. V.12. P. 262-274.

59. Neel L. Properties magnetiques der ferrites: Ferremagnetisme et antiferromagnetisme. Ann-Phys. 1948. V. 3. P. 137

60. Tcheou F., Fuess H., Bertaut E.E. Solid St. Commun. 1970. V. 8. -P. 1745-1758.

61. Scott G.B., Page J.L. Pb-valence in iron garnets. J. Appl. Phys. 1977. V. 48, № 3. -P. 1342-1349.

62. Исхак В.С. Применение магнитостатических волн: Обзор // Труды института инженеров по электротехнике и радиоэлектронике. - 1988. - Т.76, № 2. - С.86-104.

63. Глас Х.Л. Ферритовые пленки для СВЧ-устройств // Труды института инженеров по электротехнике и радиоэлектронике. - 1988. - Т.76, № 2. - С.64-72.

64. Яковлев Ю.М., Генделев С.Ш. Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. - М.: Советское радио, 1975. - 360 с.

65. Hellszajn J. YIG Resonators and filters. - John Wilay Sons, Chichester, New York, Briskane, Toronto, Singapore. 1985.

66. De Grasse R.W. Low-loss pyromagnetic coupling through single crystal garnets. J. Appl. Phys. 1959. V. 30. №4. - P.155-156.
67. YIG devices – new, available and useful. Microwave. 1965. V.4, № 9 (Sept.). - P. 80-87.
68. Фильтры и вентили – циркуляторы. Рекламное сообщение фирмы Amlabs (USA) – «Microwave Journ», 1970, V. 13, № 3, p. 102.
69. Brown J. Ferrimagnetic limiters. - «Microwave Journ», 1961, V. 4, № 11. P. 74-79.
70. Arams F.R., Grace M., Okwit S. Low-level power limiter using VIG – “Proc. IRE”, 1961, V.49, № 8. p. 1308-1313.
71. Krokstad J.A. ferromagnetic microwave power limiter/ - “IEEE Trans”. 1965. V. MTT-13. № 1, p. 119-122.
72. Sansalone F.J., Spencer E.G. Low-temperatur microwave power limiter/ - “IRE Trans”, 1961, V. MTT-9, № 3, p. 272-273.
73. Comstock R.L. Synthesis of filter-limiters using ferrimagnetic resonators – “IEEE Trans”, 1961, V. MTT-9, № 3, p. 599-607.
74. Excitation of magnetostatic, magnetoelastic and acoustic waves in Ca – Bi – V – Fe – granat. – «Phys. Stat. Sol.», 1968. V. 27, № 2, p. K85-K87. Авт: S.A.Mironov, K.V.Shelyagin, A.G. Gurevich, B.M. Lebed.
75. Управляемая линия задержки СВЧ диапазона. «Электронная техника. Серия 7. Ферритовая техника», 1968, № 3. С.75-80. Авт: А.Г. Гуревич, Б.М. Лебедь, С.А. Миронов, К.В. Шевлягин.
76. Kirchner E.K. Olson F.A., Barnett G.E. Magnetoelastic two-port devices: nondispersive variable delay line. – «J. Appl. Phys.», 1968, V. 39, № 2, P. 489-491.
77. Уменьшение потерь магнитоакустических СВЧ линий задержки за счет их электродинамического согласования. – «Труды конф. По электронной технике. Ферритовые СВЧ приборы и материалы», М., ЦНИИ «Электроника». 1970, вып. 1(17).с. 229-234. Авт.: Б.М. Лебедь, К.В. Шевлягин, В.П. Лопатин, С.А. Миронов.

78. Дисперсия магнитоупругих волн в иттриевом гранате. «Известия Вузов. Радиофизика», 1968, Т. 11, № 5, с. 773-774. Авт.: С.А. Миронов, Б.М. Лебедь, К.В. Шевлягин, А.Г. Гуревич.
79. Strauss W. Loss associated with magnetoelastic waves in yttrium iron garnet. – «J. Appl. Phys», 1965, V. 36, № 3, p. 1243-1244.
80. Moore R.A., Moussally G.J. Electronically variable low-dispersion YIG delay line. – «IEEE Trans», 1971, V. MTT 19, № 3, p. 334-337.
81. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979. – 471 с.
82. Элементы и устройства на цилиндрических магнитных доменах. Под ред. Н.Н. Евтихиева, Б.Н. Наумова. - М.: Радио и связь, 1987. – 488 с.
83. Эшенфельдер А. Физика и техника цилиндрических магнитных доменов. – М.: Мир. 1983. – 496 с.
84. Белов К.П. Редкоземельные магнетики и их применение. – М.: Наука. 1980. – 239 с.
85. Раев В.К., Ходенков Г.Е. Цилиндрические магнитные домены в элементах вычислительной техники. М.: Энергоиздат, 1981.
86. Рандошкин В.В., Старостин Ю.В. Методы измерения параметров материалов-носителей цилиндрических магнитных доменов. // Радиоэлектроника за рубежом. НИИЭИР. 1982. вып.18. С.1-57.
87. Модулятор света на эффекте Фарадея с замкнутым магнитопроводом. – «Радиотехника и электроника», 1970, Т. 15, № 2, с. 362-364. Авт.: В.В. Данилов, И.А. Дерюгин, И.С. Мелищук, В.Д. Тронько.
88. Cooper R.W., Page J.L. Magneto-optic light modulators. – «Radio and Electronic Engineer», 1970, V.39, № 6, p. 302-304.
89. A Latching magneto-optical polarization switch. – «Appl. Optics», 1968, V. 7, № 12, p. 2432-2433. Aut.: L.K. Anderson, W.A. Dean, V. Czarniewski, G.E. Barnes.
90. Тронько В.Д., Мелищук И.С. Высокочастотные фарадеевские модуляторы света с поперечным подмагнивающим полем. – «Оптика и спектроскопия», 1972, Т. 33, № 3, с. 561-570.

91. Тронько В.Д. Фарадеевский модулятор света с наклонным магнитно-оптическим активным образцом. – «Радиотехника и электроника», 1969, Т.14, № 10, с. 1848-1854.
92. Anderson L.K. Microwave modulation of light using ferrimagnetic resonance. – «J. Appl. Phys.», 1963, V. 34, № 4, p. 1230-1231.
93. Драбкин А.Г. Оптический вентиль, основанный на эффекте Фарадея. – «Известия вузов. Приборостроение», 1967, Т.10, № 9, с. 101-104.
94. Дерюгин И.А., Тронько В.Д. Оптический вентиль на ферримагнитных гранатах. – «Радиотехника и электроника», 1969, Т.14, № 2, с. 306-314.
95. Микаэлян А.Л., Коблова М.М., Меликова И.М. и др. Оптические вентили на эффекте Фарадея. Радиотехника и электроника, 1966, Т.11, № 12, с. 2240-2241.
96. Новые приборы на основе иттриевого феррограната: Измеритель степени загрязнения выхлопных газов. Бесконтактный амперметр. Рекламное сообщение фирмы Мюлфорд (Англия). Электроника, 1969, Т. 42, № 8, -С.48.
97. Балбашов А.М., Червоненкис А.Я. Магнитные материалы для микроэлектроники. М.: Энергия, 1979.
98. Звездин А.К., Котов В.А. Магнитооптика тонких пленок. М.: Наука. 1988.
99. Элементы и устройства на цилиндрических магнитных доменах: Справочник / А.М. Балбашов, Ф.В. Лисовский, В.К. Раев и др. Под ред. Н.Н. Евтихнева, Б.Н. Наумова, М.: Радио и связь. 1987.
100. Парыгин В.Н., Балакший В.Н. Оптическая обработка информации. М.: Изд. МГУ, 1987.
101. Пространственные модуляторы света / А.А. Васильев, Д. Касасент, И.Н. Компанец, А.В. Парфенов. М.: Радиоисвязь, 1987.
102. Parol P. Magneto-optical devices based on garnet films // Thin Solid Films. 1984. Vol. 114.No.1-2. P.187-219.
103. Рандошкин В.В., Червоненкис А.Я. Состояние разработок магнитооптических устройств // Радиоэлектроника (состояние и тенденции развития). Обзор по материалам иностранной печати. М.: НИИЭИР, 1985. Тетр. 11, С. 78-90.

104. Рандошкин В.В., Червоненкис А.Я Прикладная магнитооптика. М.: Энергоатомиздат. 1990.- 320 с.
105. Winkler G. Magnetic Garnets. F. Viroeand Sohn: Braunschweig/Wiesbaden. 1981. -735 p.
106. R.D. Shannon. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallographica. 1976, A32.- P.751-767.
107. Башкиров Л.А., Паньков В.В., Механизм и кинетика образования ферритов. Минск: Наука и техника. 1988.- 262 с.
108. Летюк Л.М., Костишин В.Г., Гончар А.В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. М.: МИСиС, 2005.-352 с.
109. Филиппов В.В., Шильников Ю.Р. Яковлев Ю.М. и др. Синтез и исследование ферромагнитных кристаллов. Материалы научно-технической информации. М. ЦНИИ Электроника. 1970. Вып. 9(25). С.34-37.
110. Яковлев Ю.М., Шильников Ю.Р., Галактинова Г.М. и др. Ферритовые СВЧ-приборы и материалы. ЦНИИ «Электроника», 1972.- С.188-193.
111. Clark A.E., Desavage B., Coleman W. e. a.//J. Appl. Phys. 1963. Vol. 34.P. 1296-1297.
112. Петраковский Г.А., Смокотин Э.М., Титова А.Г. // Физика твердого тела. 1967. Т.9. С. 2324-2329.
113. Смокотин Э.М., Петраковская Э.А., Саблина К.А. // Тонкие магнитные пленки, вычислительная техника и радиотехника. Красноярск. 1970. Т.2. С.127-130.
114. MandelV.S., SmokotinE.M., PetrakovskiiG.A., LebedB.M. //Phys. Stat. Solid. 1968. Vol.30. P.K111-K113.
115. Philips T.G., White R.L. //Phys. Rev. Letts. 1966. Vol. 16.P.650-651.
116. Яковлев Ю.М., Галактионова Г.М., Бурдин Ю.И., Петров Р.А. // Электронная техника. Сер.7. Ферритовая техника. 1968. № 4 (16). С. 26-41.
117. Яковлев Ю.М., Шильников Ю.Р., Галактионова Г.М., Салыганов В.И. // Изв. АН СССР. Сер.физ. 1971. Т.35. С. 110-113.

118. Grodkiewicz W.H., Dearborn E.F., Van Uitert L. G. Growth of large yttrium and rare – earth aluminum and iron garnets. – In: Crystal growth. Proceed of intern. Conf. on crystal growth. Boston, 1966. Ed. H. S. Peiser. Oxford a.o., Pergamon Press, 1967, p.441-444.
119. Schieber V. Growth of oxide crystals by the flux method. – «J. Am. Cer. Soc.» 1964, v. 47, № 10, p. 537-538.
120. Schieber M. Composition diagrams for crystal growth from molten oxides.-«J. Inorg. Nucl.Chem», 1965, V. 27, № 3, p. 553-557.
121. Саппожников Ю.Л., Титова А.Г. Изучение полей первичной кристаллизации в системе $PbO-PbF_2-B_2O_3$ при синтезе монокристаллов иттрий-железистого граната. – «Неорганические материалы», 1972, Т. 8, № 1, с. 137-139.
122. Robertson J.M., Neate B.W. Some observations on the growth of YIG under oxygen pressure by the fluxed melt technique. – «J. Cryst. Growth», 1972, V. 13/14, p. 576-578.
123. Nielsen J.W., Dearborn E.F. The growth of single crystals of magnetic garnets. – «J. Phys. Chem. Sol», 1958, V. 5, № 3, p. 202-207. Русск. Пер. в кн.: Ферриты в нелинейных сверхвысокочастотных устройствах. Пер. с англ. под ред. А.Г. Гуревича. М.ИЛ. 1961. С.400-413.
124. Титова А.Г. Выращивание монокристаллов феррита иттрия со структурой типа граната. – В кн.: Рост кристаллов. Под ред. А.В. Шубникова и Н.Н. Шефталя. Т. 3, М., ИздАН СССР, 1961, с. 434-437.
125. Nielsen J.W. Improved method for the growth of yttrium-iron and yttrium-gallium garnets. – «J. Appl. Phys.», 1960, Suppl. to, v. 31, № 5, p. 51-52.
126. Chabria J.R. How to grow king size single crystal YIGs. – «Ceramic Industry» 1967, v. 89, № 5, p. 52-54.
127. John V., Kvapil J. Die Anwendung einer geregelten Keimbildung bei der Zucht von Granatkristallen/ - «Krist. Und Technik», 1968, v. 3, № 1, p. 59-63.
128. Генделев С.Ш. Гранная морфология кристаллов иттриево-железного граната. – «Кристаллография», 1963, Т. 8, № 3, с. 431-436.

129. Lefever R.A., Chase A.B. Analysis of surface features on single crystals of synthetic garnets. – «J. Am. Cer. Soc.», 1962, V. 45, № 1, p. 32-36.

130. Giess E.A. Growth sequence of gadolinium – iron garnet crystals in molten $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ solutions. – «J. Am. Cer. Soc.», 1962, V. 45, № 2, p. 53-55.

131. Elvell D., Neate B.W. Review: mechanisms of crystal growth from fluxed melts. – «J. Mat. Sci.», 1971, V. 6, № 12, p. 1499-1519.

132. Тимофеева В.А., Лебедева Т.В., Конькова Т.С. Морфологические особенности гранатов, выращиваемых из раствора в расплаве PbO и PbF_2 . – «Кристаллография», 1965, т. 10, № 1, с. 92-95.

133. Uniaxial magnetic garnets for domain wall «bubble» devices. – «Appl. Phys. Lett.», 1970, v. 17, № 3, p.131-134. Aut. A.H. Bobeck, E.C. Spencer, L.G. Van Uitert, S.C. Abrahams, R.L. Barns, W.H. Grodkiewicz, R.C. Sherwood, P.H. Schmidt, D.H. Smith, E.M. Walters.

134. Garnets for bubble domain devices. – «Mat. Res. Bull.», 1970, v. 5, № 9, p. 825-835. Aun.: L.G. Van. Uitert, W.A. Bonner, W.H. Grodkiewicz, L. Pictrovski, G.J. Zydzik.

135. Espinosa G.P. Geller S. Growth of single – crystal garnets of the system $\{\text{Bi}_{3-2x}\text{Ca}_{2x}\} [\text{Fe}_2] (\text{Fe}_{3-x}\text{V}_x)\text{O}_{12}$. – «J. Appl. Phys.», 1964, v. 35, № 8, p. 2551-2552.

136. Титова А.Г., Ерастова А.П., Петрова Р.А. Выращивание и некоторые свойства ферромагнитных монокристаллов гранатов $\text{Bi}_{3-2x}\text{Ca}_{2x}\text{Fe}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{12}$. – «Неорганические материалы», 1966, т. 2, № 12, с.2260-2261.

137. PuceI R.A.,Maasse D.I., Microstrip propagation on magnetic substrates?IEE trans.,1972,V.MTT-20, №5,PP.304-3013,

138. Н.Д. Урсуляк, А.В. Белицкий, М.А. Овчинников. Ферромагнитные подложки СВЧ интегральных схем, Электронная техника, Вып. 7, Сер. 1, Электроника СВЧ, 1975.

139. Урсуляк Н.Д., Меньшиков А.В., Белицкий А.В., Лабецкий В.В., Налогин А.Г. Установка для спекания ферритов в регулируемой кислородной атмосфере, Электронная техника, Сер. Электроника СВЧ, вып. 5(341), 1982, с. 49-51.

140. Налогин А.Г., Гипсман И.К. Устройство для измерения усадки порошковых материалов при спекании. А.С. СССР № 1222415. Опубликовано 07.04.1986 г., бюллетень № 13.

141. Налогин А.Г., Урсуляк Н.Д., Тихомиров В.Ф. Диск из алмазосодержащего материала для обработки материалов электронной Техники изделий из них. А.С. СССР №2309118. Опубликовано 10.10.2007 г.

142. Авт. Св. СССР № 255386, кл. 21a4. Опубл. Бюл. №33, 1969 г.

143. Патент Великобритании №1098398, кл. H1K, B3D.

144. Запорожский И.П., Лапшинов Б.А. Обработка полупроводниковых материалов. – М. Высшая школа, 1988 г., стр. 38-54.

145. Патент РФ №2137251, кл. H01L21/304, опубл. 10.09.99 г.

146. Афанасьев А.И., Бродуленко И.И. Оптимизация выходной мощности и КПД генератора тормозящего поля в коротковолновой части сантиметрового диапазона, Электронная техника, серия 1, «Электроника СВЧ», №8, 1978.

147. Афанасьев А.И. Григорьева Н.К., Леонов Ю.С., Урсуляк Н.Д. Малогабаритное устройство для определения ширины линии ферромагнитного резонанса на частотах (9ч10) ГГц, Электронная техника, серия 1, «Электроника СВЧ», №6, 1978.

148. Гуревич А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках, М., «Наука», 1973.

149. Чечерников В.И. Магнитные измерения. Под ред. проф. Кондорского. Изд. второе. М., МГУ, 1969. – 387 с.

150. Грохольский А.Л. Измерители добротности – куметры. Новосибирск: Наука, 1966. – 159 с.

151. Грохольский А.Л. Измерители параметров ферромагнитных материалов при высоких частотах. Киев: Наука, 1972. – 24с.

152. Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. М., Физматгид, 1963. – 380 с.

153. Hansen P., Klages C.P., Witter K. Magnetic and magneto optic properties of praseodymium- and bismuth-substituted yttrium iron garnet films. J. Appl. Phys., 1986, V.60, №2. – P. 721-728.
154. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Издание 3-е, переработанное и дополненное. М., МИСиС, 1994. – 328 с.
155. Hardtl K.H. Gas Isostatic hot pressing without molds – ceram. Bul., 1975, vol. 54, №2 ю. – p. 201-207
156. Pucel R.A., Masse D.J. Microstip propagation on Magnitia substrates, JEEE Fraus. MTT-20, №5, May 1972, pp. 304 -313.
157. Dillon J.F. Phus Red, 1957, № 2, pp 105.
158. Мацкевич С.Л. Поликристаллические СВЧ ферриты. Зарубежная электронная техника. Вып. 7 (79). М.: 1974, с. 21.
159. Гуревич А.В., Гублер И.Е., Саднентьевский А.П. Физика твердого тела. М.: 1959, №3, с. 30.
160. Панченко Л.А., Можаяев А.П., Зверькова И.И., Фадеева В.И., Третьяков Ю.Д. Изучение субструктуры и способности к спеканию измельченных ферритовых порошков. – Порошковая металлургия, 1979, №7, с.32.
161. Савранская Е.С., Третьяков Ю.Д., Ерастова А.П. Ферритообразование в порошкообразных смесях окиси бария и гематита. Неорганические материалы. Т. УШ, № 1, 1972.
162. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука. 1967. – 360 с.
163. Воробьев Ю.П., Дрогошанская Г.И., Мацкевич С.Л., Мень А.Н. Определение нестехиометричности $Y_3Fe_5O_{12}$, $Gd_3Fe_5O_{12}$ и $Y_{1,5}Gd_{1,5}Fe_5O_{12}$ в интервале 800-400 °С. Неорганические материалы, № 6, Т. 16, 1980, с. 1083.
164. Hardtl K.H. Gas isostec hot pressing without nolds. American Ceramic Soc Bulletin 1975, v. 54, № 5, pp. 201-207.
165. Патент № 2006066 ФРГ, 1975.
- 166. Белицкий А.В., Налогин А.Г., Морозов С.В., Ипполитов В.М., Урсуляк Н.Д. Исследование процесса спекания феррогранатов в регулируемой газовой**

среде. Электронная техника, Сер. Электроника СВЧ, вып. 10 (358), 1983. – с. 59-63.

167. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. – М.: Наука, 1976.

168. Дрейнер Н., Смит Т. Прикладной регрессионный анализ. – Статистика, - М.: 1973.

169. Налогин А.Г., Прилепо В.М., Белицкий А.В., Урсуляк Н.Д. Способ изготовления феррогранатов. А.С. СССР. № 907936.

170. Tobashi Shinoheera, Shigeru Tahiga, Yasufu Matsumoto and Yoshihiro. Magnetics Properties of Polycrystalline Gadolinium Calcium Vanadium and Indium Substituted YIG. J. IEEE Trans on Magn.1975, Mag-11, N6.

171. Бляссэ Ж. Кристаллохимия феррошпинелей.- М.: Metallurgia,1968.–184 с.

172. Налогин А.Г., Белицкий А.В., Деркач Н.Е., Величко В.А., Урсуляк Н.Д. Способ изготовления феррогранатов. А.С. СССР № 1371771. Опубликовано 07.02.1988. Бюллетень № 5.

173. Патент Великобритании № 1240663, Кл. Н1Ню. Опубликовано 1972 г.

174. Суржиков А.П., Притулов А.М. Радиационно-термические процессы в порошковых ферритовых материалах. –М: Энергоатомиздат, 2008.-121 с.

175. Суржиков А.П., Притулов А.М. Радиационно-термическое спекание ферритовой керамики. М.: Энергоатомиздат, 1998.- 217 с.

176. Урсуляк Н.Д., Налогин А.К., Костишин В.Г., Комлев А.С. Получение в атмосфере кислорода и свойства поликристаллов ЖИГ для микрополосковых СВЧ-приборов. Тезисы докладов Шестой международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», посвященной 90-летию со дня рождения проф. Ю.А. Скакова. М: МИСиС, 26-28 мая 2015 г.

177. Налогин А.Г., Костишин В.Г., Иванов В.В., Урсуляк Н.Д., Семенов М.Г, Комлев А.С., Попов Р.Н. Инновационные технологии получения поликристаллических феррогранатов для подложек микрополосковых

ферритовых приборов X-диапазона длин волн. Материалы научно-технической конференции «СВЧ электроника-2016», 18-19 мая 2016 г., г. Фрязино Моск. обл.

180. <http://www.istokmw.ru/ferritovie-sych-pribori/>

181. Семенов М.Г., Урсуляк Н.Д., Першина Л.К., Налогин А.Г., Федоров В.В., Серов Н.В., Бовть Н.В. Комплект ферритовых полосковых вентилях и циркуляторов высокого уровня мощности Р-, L-, S-, C- и X-диапазонов. Электронная Техника, Сер. 1, СВЧ-Техника, 2013, вып.3 (518).-С. 245-249.

182. М.Г. Семенов, Н.Д. Урсуляк, Л.К. Першина, А.Г. Налогин. Миниатюрные ферритовые полосковые циркуляторы и вентилях высокого уровня мощности. Тезисы докладов научно-технической конференции АО «НПП»Исток» им. Шокина» 13-14 мая 2014 г.

183. Кузнецов И.С, Матяш М.В., Паштыков В.В., Семенов М.Г., Налогин А.Г. Микрополосковые СВЧ-приборы для субмодулей АФАР: материалы, технологии, параметры. Тезисы докладов IV Научно-технической конференции молодых ученых и специалистов ОАО «НПП «Исток» им. Шокина» 27-28 мая 2014 г.

184. Налогин А.Г., Урсуляк Н.Д., Кузнецов И.С. Устройство для прессования порошковых материалов изделий электронной техники. Патент на изобретение №2604552. Опубликовано 17.11.2016 г.

185.Налогин А.Г., Семенов М.Г, Костишин В.Г, Иванов В.В., Семенов А.С, Бакланов А.В., Феррогранаты для подложек микрополосковых ферритовых приборов X-диапазона. Сер. 1. СВЧ-Техника, вып. 4 (531), 2016г. с 56-64.

186. Налогин А.Г, Семенов М.Г, Урсуляк Н.Д. Термостабильные ферриты для микрополосковых ферритовых приборов высокого уровня мощности. Сер.1.СВЧ-Техника, вып. 4 (531), 2016 г. с 65-71.

187. К. Симонов. ФГУП «НПП «Исток» - флагман отечественной СВЧ - электроники. Электроника НТБ. 2010, Выпуск № 2.

188. <http://bmpd.Livejournal.com/667301.hyaml> .

189. Подложки для микросхем с повышенной плотностью. Технические условия ТСО.737.022 ТУ