文章编号: 1007 - 4252(2022)03 - 0003 - 249　　DOI: 10.20027/j.gncq.2022.0026

Ti^{4+} 取代对石榴石材料微波性能的影响

廖　杨*, 陈建杰, 孔　伟, 杨　菲
(中国电子科技集团第九研究所, 绵阳 621000)

摘要: 采用普通陶瓷工艺制备石榴石铁氧体材料, 研究 Ti^{4+} 取代对其介电常数 ε'、居里温度 θ_c、饱和磁化强度 M_s、铁磁共振线宽 ΔH 等性能的影响。研究表明, 随着 Ti^{4+} 取代量的增加, 材料的饱和磁化强度 M_s、居里温度 θ_c 降低, 材料介电常数 ε' 和铁磁共振线宽 ΔH 增大。当 Ti^{4+} 含量 $x=0.7$ 时, 材料的介电常数 ε' 达到 16, 铁磁共振线宽 ΔH 没有明显增大。当 $x=1.0$ 时, 材料的介电常数 ε' 超过 20, 但铁磁共振线宽 ΔH 显著增高。

关键词: 石榴石铁氧体; Ti^{4+} 取代; 介电常数; 共振线宽; 居里温度
中图分类号: TM277　　**文献标志码:** A

Effect of Ti^{4+} Substitution on the Microwave Properties of Garnet Ferrite Material

LIAO Yang*, CHEN Jian-jie, KONG Wei, YANG Fei
(Ninth Institute, China Electronics Technology Corporation, Mianyang 621000, China)

Abstract: In this paper, the effects of Ti^{4+} on the dielectric constant, curie temperature, saturation magnetization and resonance linewidth of garnet ferrite material prepared by ceramic process were studied. The results show that, with the increase of the substitution content, the saturation magnetization and curie temperature decreased, dielectric constant and resonance linewidth increased. When the content of Ti^{4+} was 0.7, the dielectric constant was about 16, and the resonance linewidth increased slightly, the dielectric constant was more than 20 at $x=1.0$, but the resonance linewidth increased largely.

Key words: Garnet ferrite; Ti^{4+} substitution; Dielectric constant; Resonance linewidth; Cuire tempreture

0　引言

随着 5G 通讯的发展, 环行器、隔离器等微波元器件得到了广泛应用。同时, 通信基站频道数大幅增加, 对通信设备及元器件提出了小型化的要求。元器件的小型化除了从微波电路设计上考虑, 还可以从改进铁氧体材料的性能参数入手。我们知道, 电磁波在介质中传播的波长与介电常数的平方根成反比, 因此提高介电常数 ε' 有助于元器件的小型化。石榴石铁氧体材料具有铁磁共振线宽小、介电损耗低等优点, 在微波铁氧体器件中取得了广泛的

收稿日期: 2021-12-27;　　**修订日期:** 2022-04-25
基金项目: 四川省科技计划资助项目(2021YFG0019).
作者简介: 廖　杨(1979-), 男, 硕士, 高工, 主要研究方向为微波用陶瓷和磁性材料(E-mail: lytin@163.com)

市场应用。但是常规石榴石材料的介电常数 ε' 为 13～15，在目前 5G 主要使用的 6 GHz 以下频段，都是使用此类石榴石材料制备的隔离器，频率越低隔离器的尺寸越大，逐渐难以满足 5G 基站需求，因此高介电常数石榴石材料已逐渐成为微波铁氧体研究领域的重要研究课题。美国 Cruickshank 等[1]制备的 BiCaV 石榴石多晶铁氧体材料，其介电常数 ε' 可以达到 27，铁磁共振线宽 $\Delta H \leqslant 20$ Oe，饱和磁化强度 M_s 为 98～143 kA/m，居里温度 $T_c \geqslant 160$ ℃。任仕晶等[2]研究发现，Cu^{2+}、Ti^{4+} 取代可以提高石榴石多晶铁氧体材料的介电常数，但该研究所得介电常数 ε' 仍低于 17，实用价值较低。近年来国内也有一些高介电常数石榴石材料的报道[3-5]，但是主要都是基于 Bi^{3+} 取代的配方改良。其实国内研究人员早已研究过 BiCaV 铁氧体[6-7]，但在取代量上始终保持着谨慎的态度，没能全面测试其电磁性能，没有能及时发现某些高取代量离子在介电常数上的显著提升作用。因此，本实验将结合扫描电子显微镜(SEM)和 X 射线衍射(XRD)研究更大量的 Ti^{4+} 取代对石榴石材料的铁磁共振线宽、介电常数等电磁性能的影响。

1 实验

在传统钇铁石榴石铁氧体(YIG)配方的基础上，加入 Ti^{4+} 取代，同时加入 Ca^{2+} 进行电价平衡，采用普通陶瓷工艺制备分子式为 $Y_{3-x}Ca_xTi_xFe_{5-x}O_{12}$ ($x = 0.5$、0.7、0.8、1.0) 的石榴石多晶铁氧体材料。

以分析纯的 TiO_2(99%)、Fe_2O_3(99.5%)、Y_2O_3(99.995 %)、$CaCO_3$(99.11 %)为原料，按比例称取装入球磨罐，一次球磨混合 6 h 后烘干；于 900～1 000 ℃预烧；再经二次球磨 6 h 后烘干；加入 7% 聚乙烯醇溶液造粒；成型后于 1 100～1 300 ℃下保温 6 h 完成烧结。

使用排水法测量样品密度 ρ，用 lakeshore 8600 振动样品磁强计测量饱和磁化强度 M_s 和居里温度 θ_c；在中心频率 9.3 GHz 下用 TE_{106} 通过式谐振腔法测量共振线宽 ΔH；按 GB/T 9633-2012 规定使用谐振腔测量得到样品的介电常数 ε'；用 X'pert Pro 型 X 射线衍射仪来分析材料的相组成，使用 Tescanvega 3 扫描电子显微镜来观察样品的微观结构。

2 结果与讨论

2.1 不同 Ti^{4+} 取代样品的 XRD 和 SEM

图 1 是不同 Ti^{4+} 取代量样品的 XRD 谱，从图中可见，随着 Ti^{4+} 取代量增加，材料的衍射峰没有明显变化，且与标准 YIG 衍射图谱基本相同，说明通过实验制备了具有石榴石结构的铁氧体材料，此外在 4 条衍射谱 2θ 为 34°位置附近观察到了细微的杂峰，因杂峰在实验的最高取代量下最为明显，因此我们认为这可能是测试样品内含有的少量杂质所产生的衍射峰，根据配方成分对比了大量可能的氧化物 PDF 卡片，发现 CaTiFeO 中几种或全部元素组成的化合物，如：$CaTiO_3$、$Ca_4Ti_3O_{10}$、$Ca_3Ti_2O_7$、$Ca_3TiFe_2O_8$ 等，在该衍射图谱的杂峰位置都存在最强主峰，因此可以推测本实验测试样品中含有少量的未反应完全所生成的杂质，且该杂质的成分主要为 CaTi 化合物，这些 CaTi 成分因为掺杂总量较大，在固相反应时没有完全进入石榴石结构，形成了另相。

图 2 是样品的 SEM 照片，从图中可以看出，随着 Ti^{4+} 取代量的增加，材料的晶粒尺寸及形态逐渐发生了变化。$x = 0.5$ 时，材料的晶界明显，且晶粒大小相对一致；随着取代量的增加，晶粒大小差异性逐渐明显且晶界较为模糊，这是晶粒生成程度变低的表现；当 $x = 1.0$ 时，材料的晶界最不明显，晶粒大小差异也较大，且还表现出了明显的晶粒不均匀生长。

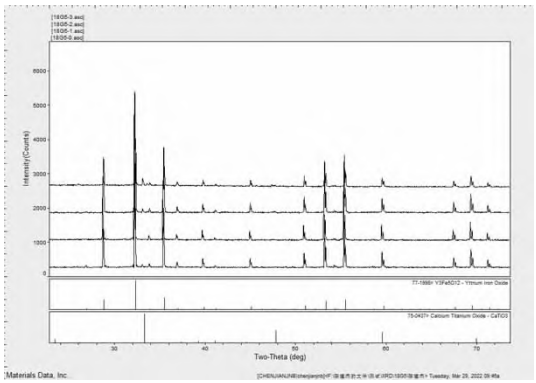

图 1 $Y_{3-x}Ca_xTi_xFe_{5-x}O_{12}$ 样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD spectra of samples $Y_{3-x}Ca_xTi_xFe_{5-x}O_{12}$

2.2 Ti^{4+} 取代对微波性能的影响

不同 Ti^{4+} 取代量样品的铁磁共振线宽 ΔH、饱和磁化强度 M_s、介电常数 ε' 和居里温度 θ_c 和密度 ρ 如

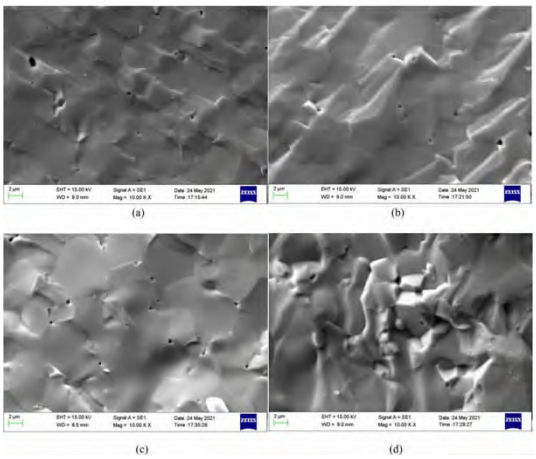

图 2　$Y_{3-x}Ca_xTi_xFe_{5-x}O_{12}$样品的 SEM 照片：(a) $x=0.5$，(b) $x=0.7$，(c) $x=0.8$，(d) $x=1.0$

Fig. 2 SEM photos of samples $Y_{3-x}Ca_xTi_xFe_{5-x}O_{12}$: (a) $x=0.5$, (b) $x=0.7$, (c) $x=0.8$, (d) $x=1.0$

图 3 所示。由图 3(a) 可以看出，随 Ti^{4+}取代量的增加密度总体略有下降，这与 Bi^{3+}取代的结果不同[3]，Bi 的相对原子质量为 208.9804，比 Y 的相对原子质量 88.9058 要高得多，用 Bi 取代 Y 会引起密度增大。以晶胞的角度来看，当使用 Ti 和 Ca 联合取代 Fe 时，首先 Ti 的相对原子质量为 47.867，Ca 的相对原子质量为 40.078，比 Fe 的原子质量 55.845 略低使密度降低；其次 Ca^{2+}与 Ti^{4+}具有比 Fe^{3+}更大的离子半径，Ca^{2+}、Ti^{4+}取代 Fe^{3+}将进一步撑大氧离子间隙使晶胞体积变大，促进密度降低。同时，从 SEM 照片可以看出，在同等的制备工艺条件下气孔率变化不会很大，随着 Ti^{4+}含量增加，材料的密度逐渐降低。当 Ti^{4+}取代量由 0.8 增至 1.0 时，材料的密度变化不大，可以观察到取代量为 1.0 时的 XRD 衍射谱中出现了较为明显的杂峰，通过对比标准 PDF 卡片判断该另相成分可能是 $CaTiO_3$，我们推测此时因不完全反应的缘故，材料晶胞成分和结构是比较接近取代量为 0.8 时的样品，因此密度降低不多。

由图 3(b) 可知，随 Ti^{4+}取代量的增加，材料饱和磁化强度逐渐降低，这与 Ti^{4+}的取代位置有关系，其取代的位置是 a 位(八面体位) 的 Fe^{3+}，因为取代量大，超过了 0.5/mol，导致了 d 位的 Fe^{3+}在 d-d 反铁磁相互作用下产生了亚晶格磁性倾斜[3]，引起材料的饱和磁化强度降低。同时，因为石榴石铁氧体的居里温度主要取决于 a-d 亚晶格的超交换作用，由于大量的 Ti^{4+}取代，导致 a-d 的超交换作用减弱从而引起居里温度降低。

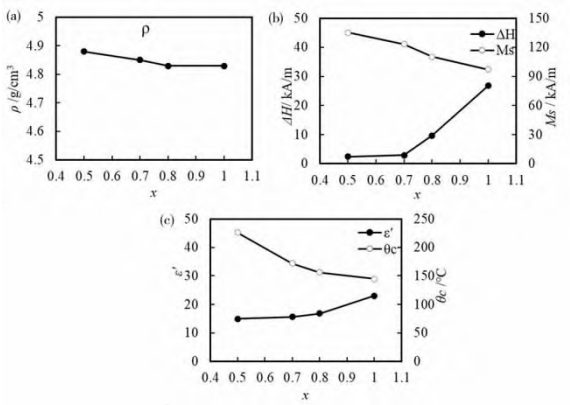

图 3　$Y_{3-x}Ca_xTi_xFe_{5-x}O_{12}$的电磁性能：(a) 密度；(b) 共振线宽 ΔH 与饱和磁化强度 M_s；(c) 介电常数 ε'与居里温度 θ_c

Fig. 3 Electromagnetic performance of $Y_{3-x}Ca_xTi_xFe_{5-x}O_{12}$: (a) Density; (b) Resonance linewidth ΔH and saturation magnetization M_s; (c) Dielectric constant ε' and curie temperature θ_c

由图 3(b,c) 可知，材料的铁磁共振线宽 ΔH 与介电常数 ε'随着 Ti^{4+}取代量的增加而增大。从图中可以看出，当 Ti^{4+}取代量超过 0.8 后，其介电常数 ε'显著增大，铁磁共振线宽 ΔH 也急剧增大，并且当 Ti^{4+}掺杂量 $x=1.0$ 时，材料的介电常数超过了 20，这是因为 Ti^{4+}的极化率与离子半径的立方的比值较大，有利于促进电子极化和离子极化[3]。但同时又对 ΔH 造成负面影响，微波石榴石铁氧体材料的 ΔH 可以表示为：$\Delta H=\Delta H_i+\Delta H_a+\Delta H_p+\Delta H_{inc}$。其中，$\Delta H_i$ 是内禀线宽，ΔH_a 是磁晶各向异性线宽，ΔH_p 为气孔致宽，ΔH_{inc} 为固相反应不完全致宽[3]。石榴石铁氧体材料的线宽 ΔH 主要来自磁晶各向异性线宽 ΔH_a、气孔致宽 ΔH_p 和固相反应不完全致宽 ΔH_{inc}，因 Ti^{4+}和 Ca^{2+}都是非磁性离子，因此随着取代量的增加其各向异性致宽 ΔH_a 随之降低，气孔致宽 $\Delta H_p=1.5M_s\times p$，由于该样品 M_s 较低，明显 ΔH_p 无法如图示一般急剧增大。从 SEM 照片和分析数据来看，ΔH 急剧增大应该主要是由 ΔH_{inc} 引起，随着取代量的增加不完全反应生成的另相越多，当 $x=1.0$ 时，衍射谱上观察到了明显的杂峰，推测其成分可能为 $CaTiO_3$，在 SEM 照片上也能明显看出此时晶粒生长不均匀，大小晶粒杂乱堆叠，是固相反应程度不完全的特征，对 ΔH 产生了较大影响。此外，在以前的研究中仅 0.5 的 Ti^{4+}取代量也观察到了不完全反应致宽的影响[2]。

3 结论

(1) Ti^{4+}掺杂取代能提高石榴石多晶材料的介电常数,同时引起电磁性能的变化。Ti^{4+}掺杂取代量 $x = 0.7$ 时,材料的介电常数达到16,居里温度和饱和磁化强度降低较少; $x = 1.0$ 时,材料的介电常数超过20,但居里温度和饱和磁化强度降低较多。

(2) 过量 Ti^{4+}掺杂取代,会造成材料中出现石榴石相外的另相,使得材料的 ΔH 随掺杂量的增加而明显增大。后续可以采用 Bi^{3+}、Ti^{4+}联合取代的方式,进一步开展来探索提高石榴石铁氧体材料介电常数的研究。

参考文献:

[1] Cruickshank D B, O´donovan R P, Macfarlane I A, et al. Rare earth reduced garnet systems and related microwave application: US, 9263175 [P]. 2016-02-16.

[2] 任仕晶,韩志全. $Cu^{2+}Ti^{4+}$取代石榴石多晶铁氧体材料的介电特性 [C]. //1995 年全国微波会议论文集(下册). 南京: 1995: 367-369.

[3] 周永川,杨 菲,任仕晶. Bi^{3+}取代对多晶石榴石铁氧体材料性能的影响 [J]. 磁性材料及器件, 2020, 51(2): 6-8.

[4] 张方远,李凌峰,邹 旗,等. Bi^{3+}取代对微波铁氧体材料介电常数性能的影响 [C]. //第十八届全国微波磁学会议论文集. 绵阳: 2017: 367-369.

[5] 韩志全. 微波铁氧体介电常数研究进展及回顾 [J]. 磁性材料及器件, 2019, 50(1): 61-70, 72.

[6] 韩志全. 铁氧体及其磁性物理 [M]. 北京: 航空工业出版社, 2010: 6-7.

[7] 牟 端,张鹏翔. $Y_{3-x}Bi_xFe_5O_{12}$中 Bi^{3+}的 6p 电子的作用 [J]. 磁性材料及器件, 1987, (4): 6-10.

[8] 李翰如. 电介质物理导论 [M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1990: 45.