

06

Магнитные и радиопоглощающие свойства поликристаллического феррита-шпинели $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$

© И.М. Исаев, В.Г. Костишин, В.В. Коровушкин, Д.В. Салогуб, Р.И. Шакирзянов, А.В. Тимофеев, А.Ю. Миронович

Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
119049 Москва, Россия
e-mail: drvgkostishyn@mail.ru

Поступило в Редакцию 22 марта 2020 г.

В окончательной редакции 28 апреля 2020 г.

Принято к публикации 29 апреля 2020 г.

Методом керамической технологии при температурах спекания 950, 1000, 1050 и 1100°C синтезированы поликристаллические ферриты-шпинели состава $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$. В диапазоне магнитных полей -400 – $+400$ А/м изучены петли магнитного гистерезиса и магнитная проницаемость объектов исследования. В диапазоне частот 0.01–7.0 GHz исследовано поведение комплексной диэлектрической и комплексной магнитной проницаемости, а также коэффициента отражения на металлической пластине. Установлено, что оптимальным диапазоном температур спекания для синтезированных ферритов является диапазон от 1050 до 1100°C. Показано, что феррит-шпинель $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ интенсивно поглощает электромагнитное излучение в области частот 0.05–7.0 GHz. Обсуждены возможности практического применения полученных результатов.

Ключевые слова: феррит-шпинель, литиевый феррит, магнитная проницаемость, радиопоглощение, магнитные свойства.

DOI: 10.21883/JTF.2021.09.51217.74-21

Введение

Литиевые сложнзамещенные ферриты-шпинели нашли широкое применение в качестве рабочих сред электромагнитных и микроволновых устройств, устройств автоматики и запоминающих устройств [1,2]. В диапазоне частот от 1 до 100 MHz данные материалы обладают высокими значениями магнитных характеристик, высоким удельным сопротивлением и незначительной магнитострикцией [1]. Интерес к этим материалам обусловлен не только их известными характеристиками, но и возможностью их регулирования и модификации посредством изоморфных замещений [3,4]. Группа сложнзамещенных ферритов на основе литиевого феррита относится к высокотермостабильным ферритам [2]. Эти материалы кристаллизуются в кристаллической структуре обращенной шпинели AB_2O_4 , где А и В обозначают узлы решетки, тетраэдрически и октаэдрически координированные ионами кислорода соответственно. Сверхобменное взаимодействие ионов Fe^{3+} в подрешетках А и В приводит к ферримагнитному упорядочению магнитных моментов с высокими значениями температуры Кюри–Вейсса и намагниченности насыщения при комнатной температуре [2]. В работах [3–7] показано, что LiZn-ферриты обладают хорошими радиопоглощающими свойствами и могут использоваться в качестве эффективных поглотителей электромагнитных волн СВЧ-диапазона в области частоты одного–нескольких GHz. Авторами работ [6–10] показа-

но, что никель–цинковый феррит-шпинель и литиевый феррит-шпинель характеризуются радиопоглощением в области частот 15–18 GHz.

Целью настоящей работы было получение и исследование магнитных и радиопоглощающих свойств поликристаллических ферритов-шпинелей $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$, изготовленных при разных температурах спекания (T_s) методом керамической технологии.

1. Объекты исследования и методики экспериментальных исследований

На рис. 1 представлена технологическая схема получения объектов исследования настоящей работы. В качестве исходных материалов использовались оксиды металлов класса ХЧ. Перед измельчением в шихту вводилась легирующая добавка в виде мелкодисперсного порошка Bi_2O_3 в количестве 0.2% mass. Оксид висмута как легкоплавкая добавка активизирует спекание за счет формирования диэлектрической прослойки по границам зерен. Кроме того, при использовании Bi_2O_3 наблюдается улучшение однородности феррита, повышение его плотности [9–13], а также предотвращение чрезмерного испарения лития и цинка в процессе спекания [13–15].

Ферритизация шихты осуществлялась при температуре 850°C. Спекание образцов проводилось в резистивной печи на воздухе при нормальных атмосферных условиях при четырех значениях температуры: 950, 1000, 1050 и

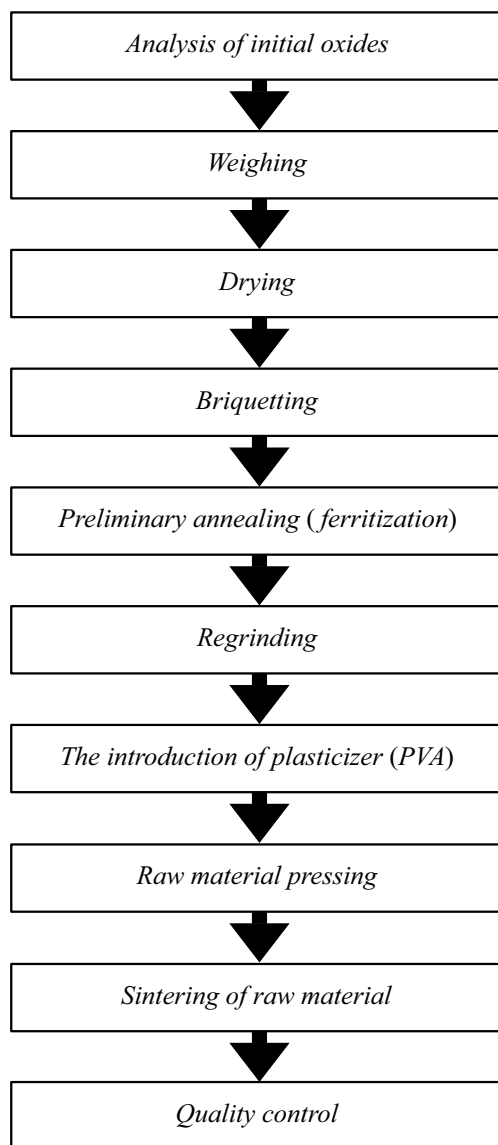


Рис. 1. Технологическая схема получения в работе ферритов-шпинелей $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ методом керамической технологии.

1100°C. Обычно температура спекания литий-цинковых ферритов-шпинелей выше 950°C [16], но на ее снижение могут влиять такие факторы как атмосфера синтеза [17], тип и концентрация интенсифицирующих спекание добавок [18–22], вид и количество замещающих катионов [23–25]. В связи с этим целесообразны попытки провести синтез при такой относительно низкой температуре как 950°C. Образцы были изготовлены в форме колец с внешним и внутренним диаметрами 16.0 и 7.0 mm соответственно и высотой $h = 5.0\text{--}6.0$ mm. Для каждого значения температуры спекания было изготовлено и исследовано по пять образцов. Значения результатов измерения усреднялись по пяти измерениям. Характеризацию кристаллической структуры объектов исследования проводили методом рентгенофазового

анализа на дифрактометре ДРОН-8 с $\text{CuK}\alpha_1$ -излучением ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$). Уточнение химического состава полученных ферритов проводилось при использовании метода вторичной ионной масс-спектрометрии. Параметры петли гистерезиса по индукции и полевой спектр магнитной проницаемости в том же диапазоне значений магнитных полей объектов исследования были получены на магнитоизмерительной установке МК-3Э в диапазоне магнитных полей $-400\text{--}+400 \text{ A/m}$.

Комплексная диэлектрическая проницаемость, комплексная магнитная проницаемость и коэффициент отражения на металлической пластине объектов исследования в диапазоне частот 0.01–7.0 GHz регистрировались на установке, состоящей из векторного анализатора цепей Rohde&Schwarz ZVL и коаксиальной ячейки для измерения комплексных физических констант диэлектрической и магнитной проницаемости твердых изотропных материалов ДМП-2.

2. Результаты эксперимента

На рис. 2 представлена зависимость магнитной проницаемости μ от напряженности магнитного поля объектов исследования, полученных при разных температурах спекания. На вставке к рис. 2 показаны петли магнитного гистерезиса.

Кривые магнитной проницаемости имеют характерный для ферритов вид с максимумом. Однако с увеличением температуры спекания с 1000 до 1100°C наблюдается тенденция сдвига максимального значения магнитной проницаемости в сторону меньших полей.

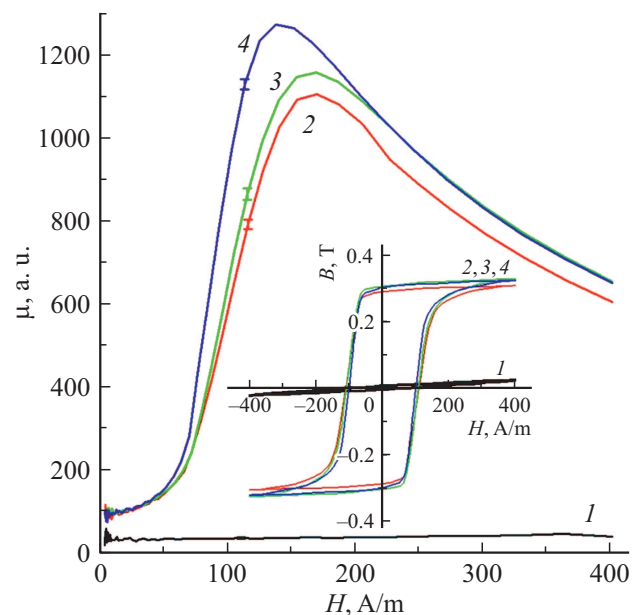


Рис. 2. Зависимость магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля для ферритов-шпинелей $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$, полученных при разных температурах спекания. Вставка: петли магнитного гистерезиса в координатах $B\text{--}H$: 1 — 950, 2 — 1000, 3 — 1050, 4 — 1100°C.

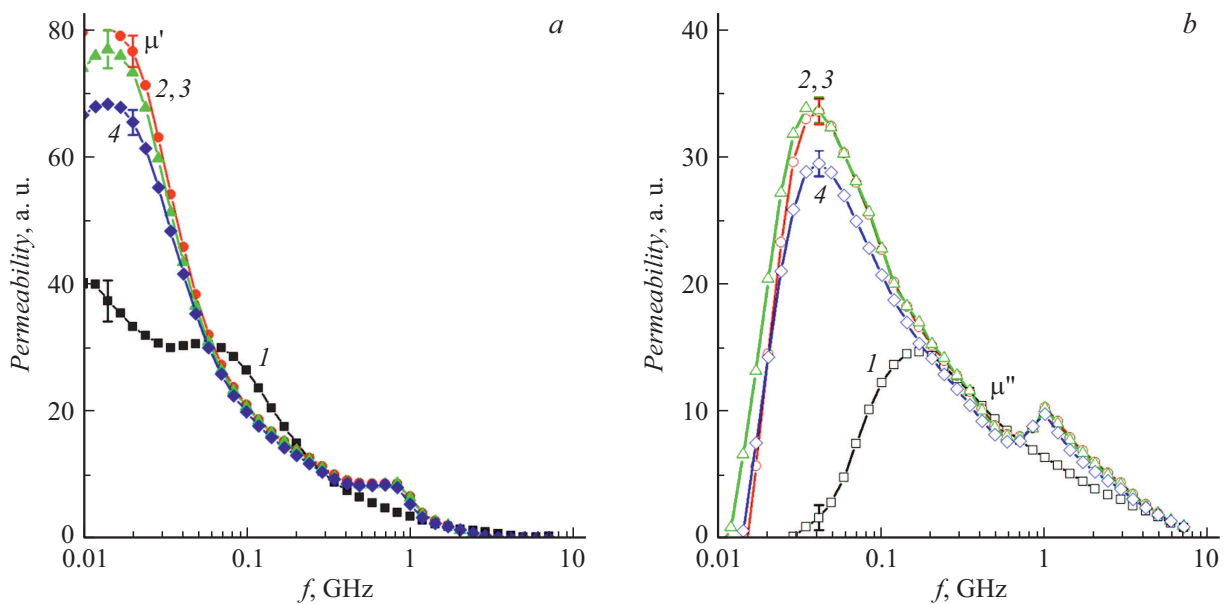


Рис. 3. Частотные спектры действительной μ' (а) и мнимой μ'' (б) частей комплексной магнитной проницаемости ферритов-шпинелей $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$, полученных при разных температурах спекания: 1 — 950, 2 — 1000, 3 — 1050, 4 — 1100°C.

Из вставки к рис. 2 видно, что петли гистерезиса для образцов с $T_s = 1000, 1050$ и 1100°C очень схожи, обладают высоким значением коэффициента прямоугольности (0.88–0.9). Рост максимальной проницаемости с увеличением температуры спекания может быть связан с увеличением соотношения магнитной фазы (зерен) к немагнитной (межзеренная граница), а, следовательно, возрастанием магнитного потока через образец. По магнитным свойствам образца с $T_s = 950^\circ\text{C}$ можно сказать, что данная температура оказалась недостаточной для процесса спекания.

На рис. 3 представлены частотные спектры действительной μ' (рис. 3, а) и мнимой μ'' (рис. 3, б) магнитных проницаемостей образцов, полученных при разных температурах спекания. Можно заметить, что частотная зависимость комплексной магнитной проницаемости в сильной степени зависит от частоты. Для температуры спекания 950°C спектр μ' имеет одну область, в которой происходит скачкообразное падение, в то время как для температур спекания $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ можно выделить две такие области. Спектры μ'' характеризуются двумя максимумами для температур спекания $1000\text{--}1100^\circ\text{C}$ и одним максимумом для 950°C . Такая частотная зависимость комплексной магнитной проницаемости обусловлена вкладом разных механизмов намагничивания в динамическую проницаемость: движения доменных границ, поворота намагниченности и гиромангнитного спинового вращения [26]. При повышении частоты перечисленные механизмы намагничивания перестают давать вклад в магнитную восприимчивость, что приводит к резкому спаду на спектре действительной магнитной проницаемости. Мнимая часть магнитной проницаемости в области спада действительной части проходит

через максимум, частотное положение которого определяет частоту релаксации процесса намагничивания или частоту резонанса. Для поликристаллических ферритов в частотной области $10^2\text{--}10^4$ МГц выделяют две области изменения динамической магнитной проницаемости: область естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) ($> 10^3$ МГц) и резонанса доменных границ (РДГ) ($< 10^3$ МГц) [27]. В полученных спектрах Li–Mn–Zn ферритов при температуре спекания выше 950°C на спектрах мнимой части магнитной проницаемости можно видеть четкое разделение областей ЕФМР (~ 1 GHz) и РДГ (~ 0.03 GHz). Сдвиг частотного положения максимума μ'' и рост абсолютного значения магнитной проницаемости, скорее всего, связан с ростом размеров зерен [28,29]. Так как частота релаксации резонанса доменных стенок обратно пропорциональна эффективной массе доменной стенки, а эффективная масса стенки увеличивается с ростом размера зерна [30], происходит сдвиг максимума μ'' в сторону низких частот.

На рис. 4 представлены частотные спектры действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости для образцов с разной температурой спекания. В отличие от магнитных спектров выраженных изменений в области $0.1\text{--}10$ GHz не наблюдается. Резкий спад на краю диапазона (< 0.01 GHz) может быть обусловлен вкладами низкочастотной структурной поляризации, связанной с ориентацией по полю примесных включений, и дипольной поляризацией. Также нужно отметить малые значения мнимой диэлектрической проницаемости (0.05–0.3 а.е.), что говорит о низком уровне диэлектрических потерь.

На рис. 5 представлены частотные спектры коэффициента отражения R образцов синтезированных ферритов

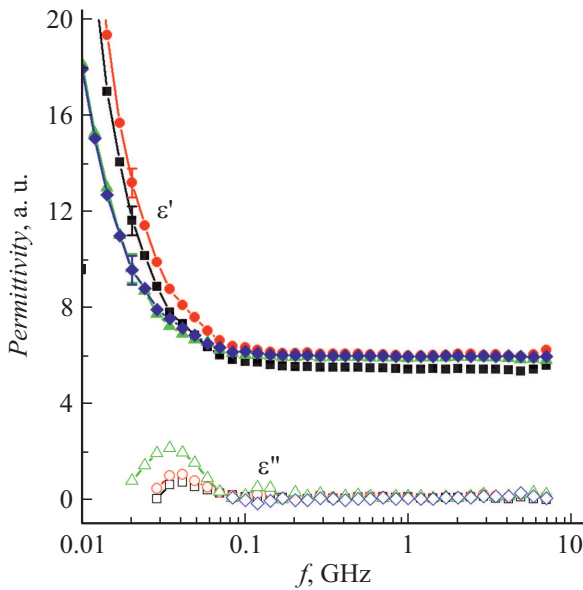


Рис. 4. Частотные спектры действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости образцов ферритов-шпинелей $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$, полученных при разных температурах спекания (графическое обозначение аналогично рис. 3).

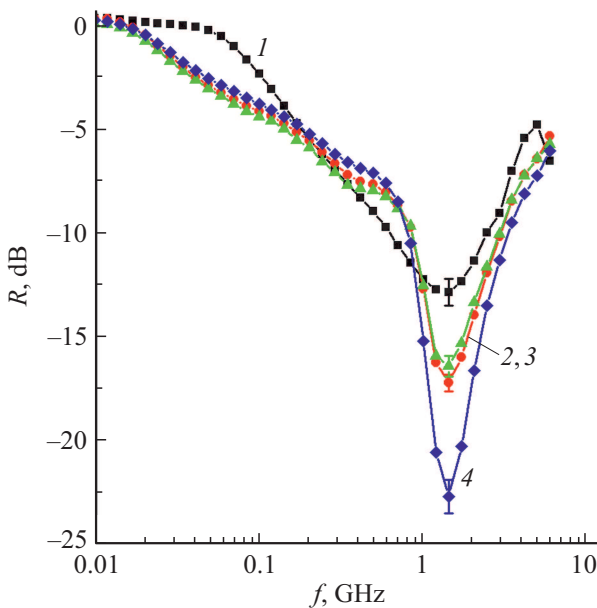


Рис. 5. Частотные спектры коэффициента отражения R образцов ферритов-шпинелей $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$, полученных при разных температурах спекания: 1 — 950 ($h = 5.2$ mm); 2 — 1000 ($h = 5.2$ mm); 3 — 1050 ($h = 5.5$ mm); 4 — 1100°C ($h = 5.0$ mm).

на металлической пластине. Следует отметить, что на частотных спектрах отражения R присутствуют минимумы отражения для всех рассматриваемых образцов. Частотное положение данных минимумов лежит в диапазоне $1.3\text{--}1.4$ GHz. Это совпадает с частотным поло-

жением пика μ'' , связанным с ЕФМР. Низкие значения фактора диэлектрических потерь ϵ'' и совпадение частот дисперсии на магнитных спектрах с пиком поглощения говорит об определяющем вкладе магнитных потерь в общие потери в феррите. Также следует отметить почти идентичные спектры для образцов с $T_s = 1000$ и 1050°C . Это говорит о возможности получения образцов с заданным спектром. Аппроксимация зависимости пикового поглощения R_{\min} от температуры спекания дает формулу $R_{\min} = 41.5 - 0.058 \cdot T_s$. Как можно видеть на рис. 5, основной минимум отражения R_{\min} уменьшается с увеличением температуры спекания, причем при $T_s = 950^\circ\text{C}$ $R_{\min} = -13$ dB, а при $T_s = 1100^\circ\text{C}$ $R_{\min} = -23$ dB. При промежуточных температурах спекания значения R_{\min} составляют -17 и -18 dB, что демонстрирует возможность вариации поглощающих свойств изменением T_s .

Таким образом, изученный в работе LiZn-феррит-шпинель может найти широкое применение в качестве эффективного поглотителя электромагнитных волн в диапазоне частот $1.0\text{--}4.0$ GHz ($R_{\min} = -10\text{--}-23$ dB).

Заключение и выводы

1. В работе методом керамической технологии синтезированы кольцевые образцы феррита-шпинели $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ при температурах спекания $950, 1000, 1050$ и 1100°C .

2. Измерены петли магнитного гистерезиса и статическая магнитная проницаемость μ и микроволновые (действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ' , мнимая часть диэлектрической проницаемости ϵ'' , действительная часть магнитной проницаемости μ' , мнимая часть магнитной проницаемости μ'' , коэффициент отражения на металлической пластине R) свойства объектов исследования в зависимости от температуры спекания.

3. Установлено, что оптимальным диапазоном температур спекания для феррита-шпинели $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ является диапазон от 1050 до 1100°C . Спекание при температуре из указанного диапазона позволяет получить максимальные значения магнитных и радиопоглощающих характеристик.

4. Установлено, что феррит-шпинель $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ является радиопоглощающим материалом в области частот от 0.05 до 7.0 GHz. В указанном диапазоне частот материал обладает широкой полосой поглощения, состоящей, по крайней мере, из трех полос с максимумами поглощения $\nu_{\max 1} = 0.1$ GHz, $\nu_{\max 2} = 0.37$ GHz и $\nu_{\max 3} = 1.34$ GHz.

5. Феррит-шпинель $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ обладает максимальным поглощением электромагнитного излучения на частоте $\nu_{\max 3} = 1.34$ GHz, величина поглощения на данной частоте составляет -22.52 dB.

6. Для феррита-шпинели $\text{Li}_{0.33}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ установлена линейная зависимость величины максимального поглощения электромагнитного излучения ($\nu_{\max} = 1.34$ GHz) от температуры спекания.

7. Предложены механизмы поглощения электромагнитных волн в полученных объектах исследования.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (соглашение № 19-19-00694 от 06.05.2019 г.).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Л.И. Рабкин, С.А. Соскин, Б.Ш. Эпштейн. *Ферриты. Структура, свойства, технология производства* (Энергия, ЛО, 1968)
- [2] Л.М. Летюк, В.Г. Костишин, А.В. Гончар. *Технология ферритовых материалов магнитoeлектроники* (МИСиС, М., 2005)
- [3] E.N. Lysenko, S.A. Ghyngazov, A.P. Surzhikov, S.A. Nikolaeva, V.A. Vlasov. *Ceram. Int.*, **45** (2B), 2736 (2019). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.09.061
- [4] M. Maisnam, S. Phanjoubam, H.N.K. Sarma, O. Thakur, R. Laishram, C. Prakash. *Int. J. Mod. Phys. B*, **17** (21), 3881 (2003). DOI: 10.1142/S0217979203021873
- [5] A.N. Yusoff, M.H. Abdullah. *J. Magn. Magn. Mater.*, **269** (2), 271 (2004). DOI: 10.1016/S0304-8853(03)00617-6
- [6] T. Nakamura, T. Miyamoto, Y. Yamada. *J. Magn. Magn. Mater.*, 256 (1–3), 340 (2003). DOI: 10.1016/S0304-8853(02)00698-4
- [7] D.-Y. Kim, Y.-H. Yoon, K.-Y. Jo, G.-B. Jung, Ch-Ch. An. *J. Electromagn. Eng. Sci.*, **16** (3), 150 (2016). DOI: 10.5515/JKIEES.2016.16.3.150
- [8] Н.М. Плетнев, Ю.К. Непочатов, Н.С. Попова, М.А. Пешков. В сб.: *Физико-химические аспекты получения материалов из природного и техногенного сырья*, под ред. С.А. Шахова (СГУПС, Новосибирск, 2014), с. 29.
- [9] Н.М. Плетнев, Ю.К. Непочатов. *Огнеупоры и техническая керамика*, **4–5**, 40 (2015).
- [10] Ю.К. Непочатов. Автореф. канд. дисс. (Томск, СГУПС, 2014)
- [11] В.Г. Костишин, Р.М. Вергазов, В.Г. Андреев, С.Б. Бибииков, С.В. Подгорная, А.Т. Морченко. *Известия ВУЗов. Материалы электронной техники*, **4**, 18 (2010).
- [12] В.Г. Костишин, Р.М. Вергазов, В.Г. Андреев, С.Б. Бибииков, А.Т. Морченко, И.И. Канева, В.Р. Майоров. *Известия ВУЗов. Материалы электронной техники*, **2**, 33 (2011).
- [13] В.Г. Костишин, Р.М. Вергазов, С.Б. Меньшова, И.М. Исаев. *Российский технол. журн.*, **8** (6), 87 (2020). DOI: 10.32362/2500-316X-2020-8-6-87-108 [V.G. Kostishin, R.M. Vergazov, S.B. Menshova, I.M. Isaev. *Russ. Technol. J.*, **8** (6), 87 (2020). DOI: 10.32362/2500-316X-2020-8-6-87-108]
- [14] В.Г. Костишин, Р.М. Вергазов, С.Б. Меньшова, И.М. Исаев, А.В. Тимофеев. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, **87** (1), 30 (2021). DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-1-30-34
- [15] P. Baba, G. Argentina, W. Courtney, G. Dionne, D. Temme. *IEEE Trans. Magn.*, **8** (1), 83 (1972). DOI: 10.1109/TMAG.1972.1067269
- [16] Y. Guo, J. Zhu, H. Li. *Ceram. Int.* In Press, Available online 15 December 2020. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.12.034
- [17] M. Arana, P.G. Bercoff, S.E. Jacobo. *Proced. Mater. Sci.*, **1**, 620 (2012). DOI: 10.1016/j.mspro.2012.06.084
- [18] Y. Yang, H. Zhang, J. Li, F. Xu, G. Gan, D. Wen. *Ceram. Int.*, **44** (9), 10545 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.03.076
- [19] H. Su, Q. Luo, Y. Li, H. Zhang, X. Tang. *J. Magn. Magn. Mater.*, **469**, 419 (2019). DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.09.009
- [20] F. Xie, L. Jia, F. Xu, J. Li, G. Gan, H. Zhang. *Ceram. Int.*, **44** (11), 13122 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.04.134
- [21] Q. Luo, H. Su, X. Tang, Z. Xu, Y. Li, Y. Jing. *Ceram. Int.*, **44** (13), 16005 (2018). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.06.035
- [22] G. Gan, D. Zhang, Q. Zhang, G. Wang, X. Huang, Y. Yang, Y. Rao, J. Li, F. Xu, X. Wang, R.T. Chen, H. Zhang. *Ceram. Int.*, **45** (9), 12035 (2019). DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.03.098
- [23] Z. Noreen, I. Ahmad, F. Siddiqui, A. Ziya, T. Abbas, H. Bokhari. *Ceram. Int.*, **43** (14), 10784 (2017). DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.05.092
- [24] V. Manikandan, F. Tudorache, L. Petrila, R.S. Mane, V. Kuncser, B. Vasile, D. Morgan, S. Vigneselvan, A. Mirzaei. *J. Magn. Magn. Mater.*, **474**, 563 (2019). DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.11.072
- [25] M.N. Akhtar, M.A. Khan. *J. Magn. Magn. Mater.*, **460**, 268 (2018). DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.03.069
- [26] T. Tsuoka. *J. Appl. Phys.*, **93** (5), 2789 (2003). DOI: 10.1063/1.1542651
- [27] Боклов В.А. *Физика магнетиков* (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПб., 2002)
- [28] C. Clausell, A. Barba, L. Nuño, J. Carlos Jarque. *Ceram. Int.*, **42** (3), 4256 (2016). DOI: 10.1016/j.ceramint.2015.11.101
- [29] Md.D. Rahaman, K.K. Nahar, M.N.I. Khan, A.K.M. Akther Hossain. *Phys. B*, **481**, 156 (2016). DOI: 10.1016/j.physb.2015.11.008
- [30] Гуревич А.Г. *Магнитные колебания и волны* (Наука, М., 1994)