

УДК 537.622:537.86

ИМПЕДАНСНО-СОГЛАСОВАННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРОШПИНЕЛЕЙ

© 2024 г. С. В. Серебрянников¹, *, А. В. Долгов¹, С. С. Серебрянников¹,
В. Г. Ковальчук¹, А. М. Белевцев², И. К. Епанешникова², В. Л. Крючков²

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет МЭИ», Москва, Россия

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», Москва, Россия

* E-mail: SerebriannikSV@mpei.ru

Поступила в редакцию 23.05.2024

После доработки 25.06.2024

Принята к публикации 31.07.2024

Изучены частотные спектры диэлектрической и магнитной проницаемостей, а также диэлектрические и магнитные потери феррошинелей, изготовленных спеканием методом твердофазной реакции из исходного реагента $[(\text{NiCuZn})\text{OMnO}_2]\text{Fe}_2\text{O}_3$. Рассмотрены различные системы ферритов с изменяющимися по знаку температурным коэффициентом магнитного насыщения. Такие системы представляют практический интерес для применения в устройствах, требующих согласования по импедансу, одновременно обеспечивающих стабильность намагничивания в заданном диапазоне температур (от -40 до $+100$ °C), которая может изменяться не более чем на 5%. Обсуждаются результаты исследования феррошинелей в диапазонах частот от 1 МГц до 3 ГГц.

DOI: 10.31857/S0367676524110159, EDN: FKIETN

ВВЕДЕНИЕ

Актуальная проблема создания радиосистем с антенным полотном [1], на котором расположено большое количество излучателей, является важной в современной технике. В дополнение к конструктивным решениям при создании антенной решетки с излучателями различного назначения материалы с согласованным импедансом имеют широкий потенциал применения [2, 3]. На их основе можно создавать различные радиоэлектронные устройства, что достигается за счет минимизации отражений электромагнитной волны на границе раздела материал–вакуум.

Различные гексаферриты и феррошинели наиболее широко используются в импедансосогласованных материалах [4, 5]. Так, ранее была показана эффективность использования в качестве материалов с согласованным импедансом на основе гексаферритов Z- и Y-структур [6, 7]. Такие материалы обладают высокой резонансной частотой и позволяют расширить диапазон рабочих частот, сохраняя при этом магнитную и диэлектрическую проницаемость.

Композитные материалы на основе ферритов со структурой шпинели с меньшей вероятностью попадут в сферу внимания при создании

импедансосогласованных материалов. Факторами, влияющими на это, являются сильная зависимость от коэффициента Крамерса–Кронига [9, 10], связывающего рассеивание энергии в материале с наличием частотной дисперсии, а также «предел Снука» [11, 12]. В пленках и тонких материалах на основе феррошинелей наблюдается резкое падение магнитной проницаемости в диапазоне высоких частот, в отличие от гексаферритов, где ограничение Снука может быть превышено [13].

Существует несколько крупных компаний Skywoks Solutions (США), Wemtec (Германия), Kyocera (Япония), Sony (Япония), занимающихся проблемами согласования антенных излучателей и созданием новых материалов для решения этой актуальной задачи [14, 15, 16].

Перспективы использования ферритовых материалов для антенных устройств достаточно велики [17, 26]. Несмотря на относительно большое количество работ с гексагональными ферритами [18], ферритовые шпинели остаются малоизученными. Потенциал материалов на основе шпинели довольно высок [19], особенно в диапазоне частот до 3 ГГц. При разработке таких материалов необходимо учитывать различные механизмы их функционирования, сочетание в конструкции материалов с различными электрофизическими свойствами.

Недостатком большинства используемых в настоящее время материалов является то, что они содержат компоненты, которые могут поглощать только электрические или только магнитные компоненты электромагнитного излучения [19, 20]. Более того, структура этих материалов не предполагает проявления квантовых эффектов. Это приводит к снижению поглощающих свойств материала. Поэтому актуальной задачей синтеза композита является повышение радиопоглощающих свойств материала с точки зрения как электрической, так и магнитной составляющих электромагнитного излучения [21]. Существует множество современных искусственных материалов со слоистой или композитной периодической структурой [22, 23, 25], изучение свойств и характеристик которых может открыть путь к их практическому использованию в новых областях применения [27].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В статье представлены электрофизические и магнитные свойства замещенных феррошпинелей, полученных спеканием методом твердофазной реакции. Исходными материалами были реагенты класса $[(\text{NiCuZn})\text{OMnO}_2]\text{Fe}_2\text{O}_3$. Порошки смешивали в течение 4 ч с помощью планетарной шаровой мельницы. Затем смесь прокаливали в течение 4 ч при температуре выше 1100 °C, а затем снова измельчали в течение 4 ч. Полученные порошки подвергали сухому прессованию в матрице из нержавеющей стали. Прессованные гранулы и торOIDальные образцы спекали при температурах более 1250 °C в течение 6 ч на воздухе.

Создание материалов с высокими радиопоглощающими свойствами и достаточно низким уровнем магнитной и диэлектрической проницаемости возможно только с помощью композиционных материалов. В нашем случае мы рассматриваем композитный материал на основе феррита со структурой шпинели.

Шпинели имеют кристаллическую структуру с общей формулой $\text{M}(\text{Fe}_2\text{O}_4)$, где M обычно обозначает ион с зарядом $2+$. Такой, как, например, марганец, никель, кобальт, включая соединение медь-магний. Буква M может также обозначать однозарядный ион лития или даже отсутствие ионов, что балансируется присутствием $3+$ заряженных ионов железа. Ионы кислорода формируют плотноупакованную кубическую решетку, а ионы металлов заполняют промежуточные пространства, образуя характеристическую двойную решетку. Внутри каждой главной ячейки, которая включает 32 иона кислорода, находятся 8 ионов, окруженных 4 атомами кислорода, образуя тетраэдрические ячейки, и 16 ионов, окруженных 6 атомами кислорода (формируется октаэдрические ячейки). Магнитные моменты возрастают

в результате антипараллельного выстраивания и частичной нейтрализации спинов между двумя субрешетками, что ведет к стабилизации магнитных свойств.

На основе этих условий, используя классическую керамическую технологию при определенных температурах, получен исследуемый материал. Контроль получившегося порошка проведен с помощью электронной микроскопии.

На рис. 1 представлена микроструктура феррита. Можно увидеть, что зерна имеют различный размер и форму, что является типичным для поликристаллических материалов типа феррита. Гранулярная структура показывает кристаллическую природу материала. Присутствие микротрещин и пор может быть связано с процессом синтеза или термической обработкой. Они могут влиять на механические и магнитные свойства материала. Большинство зерен имеет одинаковый размер, что говорит о высоком качестве синтеза и хорошем единообразии материала. Это важно для стабильных магнитных и электрических свойств.

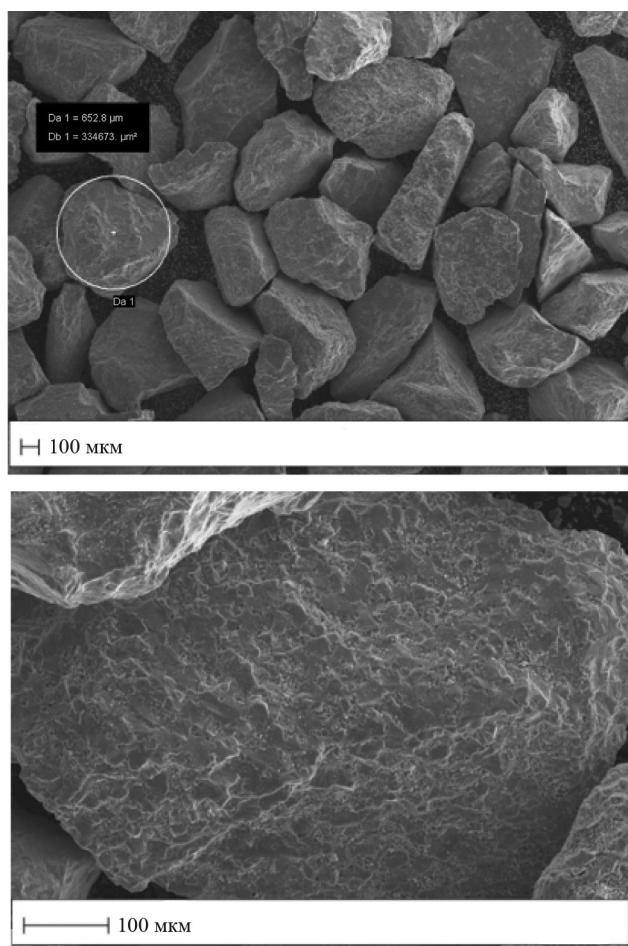


Рис. 1. Микроструктура феррита.

Частицы гетерогенны, с большим содержанием частиц размером более 2 мкм. Размер частиц практически не отличался от исходного порошка и спеченного образца, так же как и изготовленный композиционный материал на их основе. На рисунке видно, что исследуемый феррит имеет гомогенное распределение основных элементов. Единообразное распределение элементов подтверждает, что материал не содержит значительных загрязнений и негомогенностей, и это делает его подходящим для использования в высокочастотных и радиочастотных устройствах.

Дальнейшие исследования проводились с целью определения магнитной и диэлектрической проницаемостей. Измерения проводились на анализаторе импеданса Agilent Technologies с дополнительными насадками для измерения магнитной и диэлектрической проницаемости материала. При подготовке к испытаниям оборудование было откалибровано. Каждое из приспособлений для измерений имеет трехступенчатый алгоритм калибровки [24]. Диапазон частот, охватываемый измерительным прибором, составляет от 1 МГц до 3 ГГц, что достаточно при изучении ферритов со структурой шпинели.

Экспериментальные образцы, используемые при исследовании магнитной проницаемости, представляют собой шайбу с наружным диаметром c , который должен быть менее 20.0 мм, внутренним диаметром b , который должен быть менее 3.1 мм, и высотой h , которая не должна превышать 8.5 мм. Эскиз образца показан на рис. 2.

Исследование диэлектрической проницаемости проводят на образцах в форме параллелепипеда. Размеры его предусматривают равносторонний квадрат в основании со стороной не более 30 мм и толщиной не более 4 мм. Эскиз показан на рис. 3.

В результате проведенных исследований были получены экспериментальные спектры частотных зависимостей тангенса угла потерь $\operatorname{tg} \delta$,

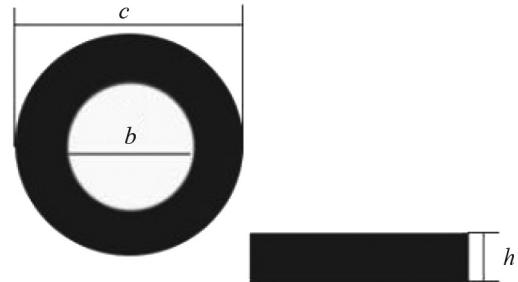


Рис. 2. Образец для измерения магнитной проницаемости.

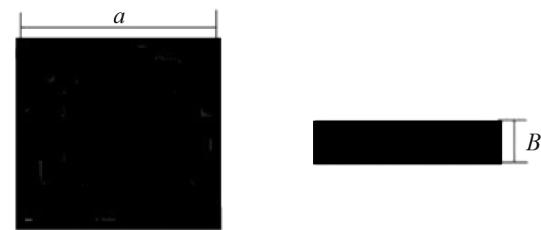


Рис. 3. Образец для измерения диэлектрической проницаемости.

действительной и мнимой магнитной и диэлектрической проницаемости композитного материала на основе феррита со структурой шпинели (рис. 4).

Из полученных экспериментальных данных частотной зависимости диэлектрической проницаемости феррошпинели, следует, что диэлектрические потери мало изменяются во всем диапазоне частот, в котором исследовался материал. Эффективная составляющая диэлектрической проницаемости с ростом частоты уменьшается, но остается в диапазоне 5.0–4.5, что можно считать достаточно стабильным значением во всем диапазоне частот.

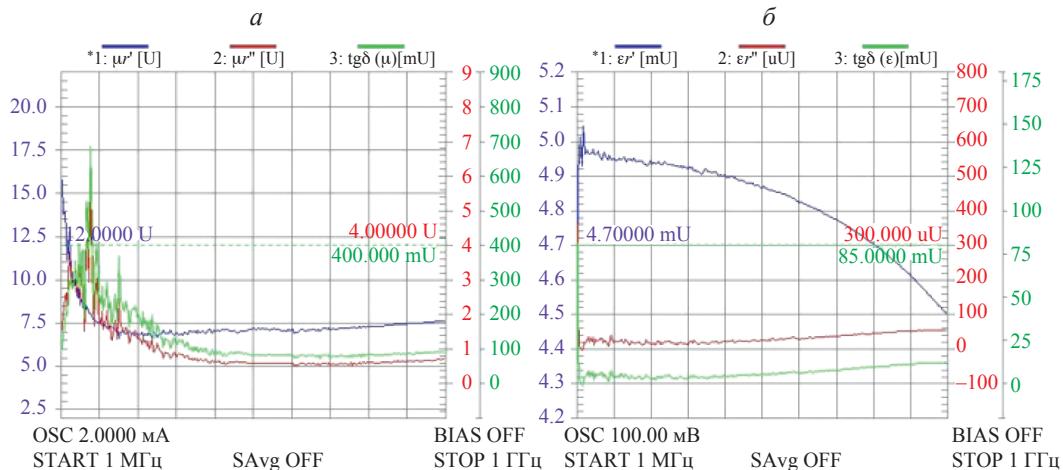


Рис. 4. Частотная зависимость магнитной (а) и диэлектрической (б) проницаемости феррошпинели.

Магнитная проницаемость исследуемого феррита со структурой шпинели имеет достаточно стабильное значение около 7.5. Исключение составляют частоты в непосредственной близости к началу мегагерцового диапазона, где магнитная проницаемость постепенно уменьшается. Во всем диапазоне частот исследования магнитные потери также остаются примерно постоянными за исключением области единиц МГц.

Значения магнитной и диэлектрической проницаемости исследуемого композитного материала, находящиеся в области 4–8, можно считать вполне близкими.

Для дальнейшей характеристики исследуемого материала необходимо было провести экспериментальную оценку того, при каких частотах феррит ведет себя стабильно, и при каких возникают потери. Результаты таких работ, представленные на рис. 5, показывают, что отражение падающей волны уменьшается до –11 дБ. Это видно по радиопараметрам S11, S22. Для создания композиций использовался технический парафин, в котором распределялся феррит. Парафин расплавлялся, и феррит добавлялся в расплав. Пока смесь была жидкой, она тщательно перемешивалась до момента полного застывания. Получались образцы двух видов для измерений в коаксиеле и для исследований при действии свободно падающей волны, нанося образец на металлическую подложку. Результаты измерений радиопараметров S12, S21 показывают, что волна проходит через испытуемый образец. Независимо от направления прохождения волны от портов 1 и 2, результатирующий сигнал оставался на уровне –70 ... –80 дБ.

Эти экспериментальные измерения проведены с помощью СВЧ-анализатора цепей PNA-X. S-параметры измерялись как в постоянном, так и в импульсном режиме.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан и исследован новый композиционный материал на основе феррита со структурой

шпинели $[(\text{NiCuZn})\text{OMnO}_2]\text{Fe}_2\text{O}_3$. Приведены результаты исследования магнитной и диэлектрической проницаемостей материала. Установлено, что синтезированный материал обладает низкими значениями магнитной и диэлектрической проницаемости в диапазоне частот от 1 МГц до 3 ГГц. В диапазоне частот до 1 ГГц значения действительных частей магнитной и диэлектрической проницаемости остаются близкими друг к другу, имея значения от 4.5 до 7.5. Дальнейшие модификации синтезированного феррита на основе шпинели могут сделать возможным его использование в различных устройствах, требующих использования импедансно согласованных материалов. Также показано, что естественный ферромагнитный резонанс и изменения в магнитной проницаемости материалов наблюдаются в диапазоне не менее чем 11.5 ГГц. Поглощение композиционным материалом наблюдалось при измерении радиопараметра S11.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ullah M.A., Keshavarz R., Abolhasa M. et al. // IEEE Access. 2022. V. 10. P. 17231.
2. Zheng W., Ye W., Yang P. et al. // Molecules. 2022. V. 27. No. 13. P. 4117.
3. Cheng J., Zhang H., Ning M. et al. // Adv. Funct. Mater. 2022. V. 32. No. 23. Art. No. 2200123.
4. Серебрянников С.В., Серебрянников С.С., Долго А.И. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2022. Т. 86. № 9. С. 1264; Serebryannikov S.V., Serebryannikov S.S., Dolgo A.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2022. V. 86. No. 9. P. 1047.
5. Vinnik D.A., Zhivulin V.E., Sherstyuk D.P. et al. // Mater. Today Chem. 2021. V. 20. Art. No. 100460.
6. Hill M.D., Polisetty S., Griffith C.M. Composite hexagonal ferrite materials. Patent US109950034B2. 2017.
7. Mathews S.A., Babu D.R // Curr. Appl. Phys. 2021. V. 29. P. 39.

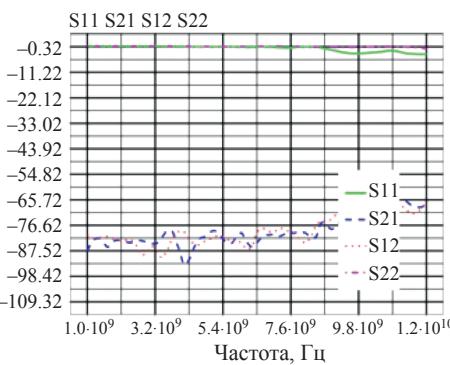
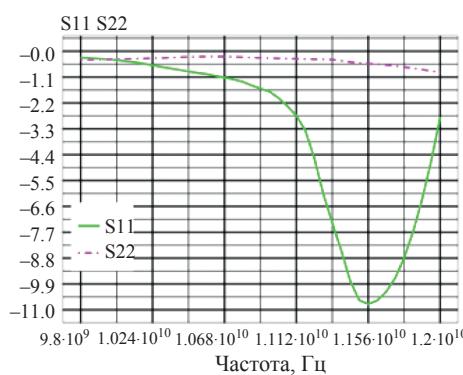


Рис. 5. Частотная зависимость S-параметров при воздействии высокочастотного сигнала.

8. Krown C.M. // IEEE Trans. Microw. Theory Techn. 2022. V. 70. No. 4. P. 2087.
9. Matysin S.M., Hock K.M., Liu L. et al. // J. Appl. Phys. 2003 V. 94 P. 1146.
10. Телегин А.В., Сухоруков Ю.П., Бебенин Н.Г. // ЖЭТФ. 2020. Т. 158. № 6. С. 1118; Telegin A.V., Sukhorukov Y.P., Bebenin N.G. // JETP. 2020. V. 131. P. 970.
11. Kuroda S., Yamaura T., Iga A., Okayama K. Antenna apparatus. Patent US7482977B2. 2004.
12. Barba-Juan A., Mormeneo-Segarra A., Vicente N. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. 2022. V. 105. No. 4. P. 2725.
13. Розанов К.Н., Старостенко С.Н. // Радиотехн. и электрон. 2003. Т. 48. С. 715.
14. Caratelli D., Al-Rawi A., Song J., Favreau D. // Microwave J. 2020. V. 63. No. 2. P. 36.
15. Sato-Akaba H., Tseytlin M. // J. Magn. Res. 2019. V. 304. P. 42.
16. Yoshikawa H., Hiramatsu N., Uchimura H., Yonehara M. // Electron. Commun. Japan. 2021. V. 104. No. 2. Art. No. e12309.
17. Серебрянников С.В., Черкасов А.П., Серебрянников С.С., Костин П.И. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 8. С. 1030; Serebryannikov S.V., Cherkasov A.P., Serebryannikov S.S., Konshin P.I. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 8. P. 928.
18. Mahalakshmi S., Jayasri R., Nithyanantham S. et al. // Appl. Surface Sci. 2019. V. 494. P. 51.
19. Qin M., Zhang L., Wu H. // Adv. Science. 2022. V. 9. No. 10. Art. No. 2105553.
20. Gonçalves J.M., de Faria L.V., Nascimento A. et al. // Analyt. Chim. Acta. 2022. V. 1233. Art. No. 340362.
21. Белоус А.И., Марданов М.К., Шведов С.В. СВЧ-электроника в системах радиолокации связи. Технологическая энциклопедия. Кн. 1. М.: Техносфера, 2021.
22. Родионов С.А., Мерзликин А.М. // ЖЭТФ. 2022. Т. 161. № 5. С. 702; Rodionov S.A., Merzlikin A.M. // JETP. 2022. V. 134. No. 5. P. 600.
23. Wang J., Lou J., Wang J.F. et al. // J. Phys. D. Appl. Phys. 2022. V. 55. No. 30. Art. No. 303002.
24. Serebryannikov S.V., Cherkasov A.P., Serebryannikov S.S. et al. // Proc. SPIE. 2018. V. 10800. Art. No. 108000J.
25. Шипко М.Н., Коровушкин В.В., Костшин В.Г. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 2. С. 232; Shipko M.N., Korovushkin V.V., Kostishin V.G. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 2. P. 203.
26. Nikolaei E.V., Lysenko E.N., Bobuyok S., Surzhikov A.P. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2024. V. 88. No. 4. P. 549.
27. Al-Onaizan M.H., Ril' A.I., Semin A.N. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2023. V. 87. No. S1. P. S122.

Impedance-matched ceramic materials based on ferrospinels

**S. V. Serebryannikov¹, * A. V. Dolgov¹, S. S. Serebryannikov¹, V. G. Kovalchuk¹,
A. M. Belevtsev², I. K. Epaneshnikova², V. L. Kryuchkov²**

¹*National Research University “MPEI”, Moscow, 111250, Russia*

²*Moscow Aviation Institute (National Research University), Moscow, 121552, Russia*

** e-mail: SerebriannikSV@mpei.ru*

We studied the frequency spectra of the dielectric and magnetic permittivity, as well as the dielectric and magnetic losses of ferrospinels made by sintering by solid-phase reaction from the initial reagent $[(\text{NiCuZn})\text{OMnO}_2]\text{Fe}_2\text{O}_3$. We considered various systems of ferrites with a sign-varying temperature coefficient of magnetic saturation. Such systems are of practical interest for use in devices that require impedance matching, while at the same time providing stability magnetization in the specified temperature range (from -40 to 100 °C), which can vary by no more than 5%. The results of studying ferrospinels in the frequency ranges from 1 MHz to 3 GHz are discussed.