

УДК 621.318.1

О.А. Доценко, В.И. Суляев, О.А. Ульянова

Микроволновые характеристики текстурованных композиционных материалов, содержащих порошки ферритов с гексагональной структурой

Приведены результаты исследования частотных зависимостей коэффициента отражения и магнитной проницаемости композиционных радиоматериалов, которые в процессе полимеризации находились во внешнем магнитном поле. Измерения проведены на частотах 0,02–4 ГГц. Показано, что магнитная обработка композиционного материала изменяет его электромагнитные характеристики, а именно магнитная проницаемость текстурованного материала в 1,3 раза больше, чем у образца без текстуры.

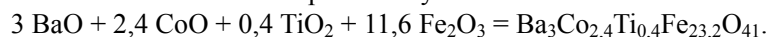
Ключевые слова: коэффициент отражения, магнитная проницаемость, композиционный материал, текстура, гексаферриты, СВЧ.

При разработке современной радиоэлектронной аппаратуры возникает проблема поиска новых видов радиоматериалов для улучшения её потребительских характеристик. При этом необходимо знать электромагнитные параметры исходных компонентов, из которых в дальнейшем изготавливаются эти материалы. Основными свойствами, которые учитывают при выборе материала, являются: диэлектрическая проницаемость, магнитная проницаемость, спонтанная намагниченность, магнитострикция, спонтанная поляризация, пьезоэлектрический эффект, магнитоэлектрический эффект и др. [1–3]. Также учитываются прочность материала, рабочая температура и частоты, при которых они будут работать. Далеко не у всех материалов данные свойства оптимальны при конкретном использовании, из-за чего приходится применять различные методы для улучшения этих свойств. Наиболее распространенными методами являются: механическая активация в специальных планетарных мельницах, дополнительная термообработка, воздействие на материал рентгеновским излучением, добавление различных примесей и др. [4–6].

Помимо всех перечисленных методов, для улучшения характеристик материалов используется текстурование материала [7, 8]. Известно, что текстура – это преимущественная ориентация отдельных кристаллитов в поликристалле или молекул в твердых телах, а также в жидких кристаллах. Обычно благодаря наличию текстуры в материалах проявляется анизотропия свойств. Текстура является одной из основных характеристик внутреннего строения материала и его поверхности. Данный способ позволяет улучшить как качественные, так и количественные характеристики материалов, что значительно расширяет область их применения в радиоэлектронике. Существует достаточно много методов для получения материалов с четко выраженной текстурой: прокатка, волочение, рекристаллизация, добавление волокнистых наполнителей. Одним из методов текстурования магнитных материалов является термомагнитная обработка [7, 9]. Данный метод применяется для получения твердых изделий. В случае композиционных материалов этот метод применим только при использовании связующих с высокой температурой плавления/размягчения. Однако основная масса полимерных связующих, применяемых при производстве композиционных радиоматериалов, имеет низкую температуру плавления/размягчения. Поэтому перед данной работой поставлена цель – получить композиционный материал с магнитной текстурой при комнатной температуре.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования электромагнитных параметров композиционного материала на основе феррита с гексагональной кристаллической решеткой, текстурованного во внешнем магнитном поле.

Наполнители для композитов были приготовлены по стандартной керамической технологии [10]. В качестве исходных компонентов для производства ферритов брали порошки оксида бария BaO, оксида кобальта (II) CoO, оксида титана TiO₂ и оксид железа (III) Fe₂O₃. Для удаления излишней влаги порошки были высушены в течение 3 ч при температуре 200 °С. После этого исходные порошки взвешивались согласно стехиометрическому соотношению:



Используемая для дальнейшего синтеза смесь порошков была размолота в течение 4 ч в вибрационной шаровой мельнице. Отношение массы шаров к массе порошка было равно 5:1. После размолота порошки спрессовывались при давлении 1000 атм. Полученные твердые заготовки нагревались в течение 10–15 мин до температуры синтеза (1150 °С), выдерживались в течение 4 ч при данной температуре, а затем охлаждались до комнатной температуры. После этого образцы размельчались и повторно помещались на 35 мин в вибрационную мельницу. После повторного прессования при давлении 1000 атм полученные твердые заготовки окончательно отжигались в течение 6 ч при 1200 °С. Полученные твердые образцы снова размельчались и просеивались через аналитические сита. Для производства экспериментальных образцов в качестве наполнителя отбиралась фракция с размерами порошков не более 100 мкм. Порошки феррита представляют собой тонкие гексагональные пластинки нанокристаллической структуры с осью легкого намагничивания.

Для производства экспериментальных образцов в качестве полимера использовался эпоксидный универсальный клей марки ЭДП. В жидком состоянии он имеет малую вязкость, что позволяет легко перемешивать помещенный в него наполнитель. Для образцов 75% вес. $\text{Ba}_3\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{23,2}\text{O}_{41}$ добавлялось к 25% вес. эпоксидного клея.

Для текстурования магнитных полимерных материалов была собрана экспериментальная установка, состоящая из постоянного магнита с полем 1 кЭ, электрического двигателя, подключенного к блоку постоянного питания 3 В, и полый фторопластовой цилиндрической формы для образцов [11]. Форма со смесью помещалась на электродвигатель. Процесс полимеризации проходил в течение 5 ч при работающем двигателе. Окончательная полимеризация проводилась в течение 1 сут при комнатной температуре. Нетекстурованные образцы изготавливались в аналогичной цилиндрической форме без магнитного поля при тех же внешних условиях.

Для исследования динамических электромагнитных характеристик были изготовлены два вида образцов в виде шайб: 1) толщиной 2,09 мм с внешним диаметром 16 мм и внутренним диаметром 6,95 мм, 2) толщиной 2,15 мм с внешним диаметром 7 мм и внутренним диаметром 3,04 мм.

Измерение активного сопротивления и индуктивности экспериментальных образцов на низких частотах в диапазоне 100 кГц – 2 МГц проводились с помощью универсального измерителя LCR Agilent E4980A. Начальную магнитную проницаемость рассчитывали по формулам [12]:

$$\mu' = \frac{2\pi r_{\text{cp}}}{w^2 S} L, \quad (1)$$

$$\mu'' = \frac{r_{\text{cp}} R}{w^2 S f} \quad (2)$$

где L – индуктивность; R – сопротивление; r_{cp} – средний радиус коаксиального образца; S – площадь поперечного сечения образца; f – резонансная частота; w – число витков обмотки.

Измерение характеристик образцов в микроволновой области спектра проводились с помощью измерителя модуля отражения и передачи P2M-04 MICRAN. По измеренным значениям модуля отражения и передачи были рассчитаны электромагнитные параметры (ϵ' , ϵ'' , μ' , μ''). Мнимая часть магнитной проницаемости рассчитывалась по формуле [12]:

$$\mu'' = \frac{15(1 - K_r)}{\pi f d (1 + K_r)} \quad (3)$$

где d – толщина образца; K_r – коэффициент отражения.

Перед началом исследования динамических характеристик были измерены рентгеновские дифракционные диаграммы изготовленных образцов магнитного полимерного композиционного материала, приведенные на рис. 1, а, б. На рентгенограммах видно, что текстурование образца приводит к перераспределению интенсивности отражения рентгеновских лучей от плоскости образца. Для текстурованного образца (см. рис. 1, б) интенсивность максимального пика отражения от базисной плоскости, соответствующей плоскости легкого намагничивания, увеличилась почти в 2 раза, в то время как другие отражения уменьшились. Это соответствует степени текстуры образца, равной 57%. Небольшой подъем интенсивности при малых углах для обоих образцов (рис. 1, а, б) вызван наличием связующего и небольшого количества аморфной фазы.

Частотные зависимости комплексной начальной магнитной проницаемости текстурованного и нетекстурованного образцов магнитного полимера особенностей не имеют. Причем в рассматриваемом диапазоне образец без текстуры имеет $\mu^* = 3,6 - 0,1i$, а образец с текстурой – $\mu^* = 4,6 - 0,1i$.

Полученные результаты показывают, что значения действительной части магнитной проницаемости текстурированных образцов в 1,2 раза больше, чем у нетекстурированных. Для мнимой части магнитной проницаемости разница значений находится в пределах погрешности измерений.

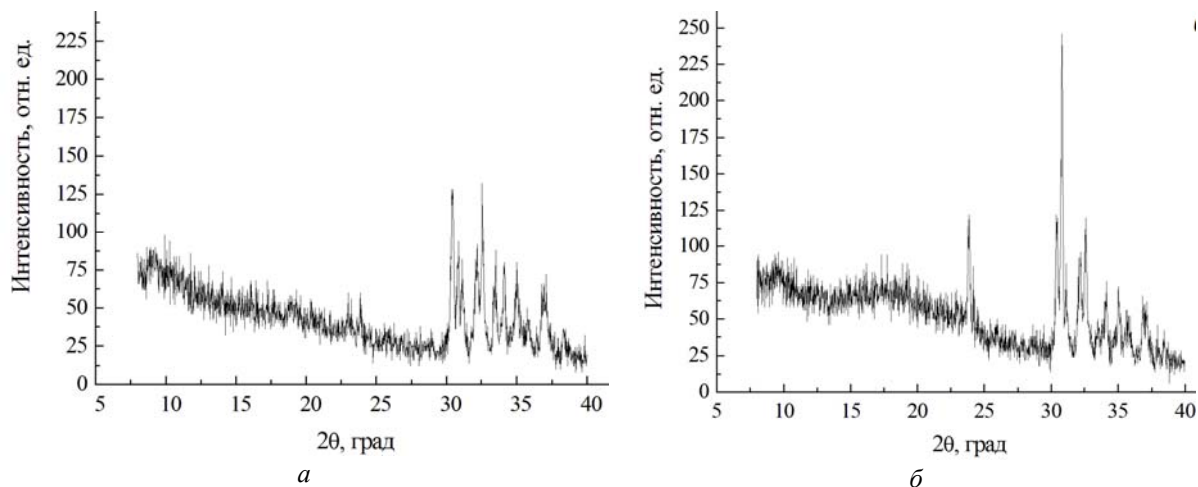


Рис. 1 Рентгеновские дифракционные диаграммы: *а* – образец без текстуры; *б* – образец с текстурой

На частотной зависимости мнимой части магнитной проницаемости исследуемых образцов наблюдаются области дисперсии на частотах 1,7 и 3,9 ГГц (рис. 2). Это проявление резонанса доменных границ и естественного ферромагнитного резонанса соответственно. Также видно, что магнитная проницаемость образца с текстурой в 1,3 раза больше, чем образца без текстуры, на частотах 1–4 ГГц, что согласуется с теорией, разработанной для сплошных текстурированных гексаферритов с плоскостью легкого намагничивания [13]. В работе [13] показано, что магнитная проницаемость сплошного образца с текстурой в 1,5 раза больше, чем образца без текстуры. Несовпадение результатов вызвано тем, что в данной работе исследуется композиционный материал, плотность которого меньше плотности сплошного материала и равна 2,45 г/см³.

Измерение диэлектрической проницаемости показало, что на частоте 10 кГц у нетекстурированного образца $\epsilon^* = 22,5 - i 2,7$, а у текстурированного образца $\epsilon^* = 21,7 - i 4,5$. На частоте 10 МГц у нетекстурированного образца $\epsilon^* = 17,4 - i 1,5$, а у текстурированного образца $\epsilon^* = 15,6 - i 2,2$. То есть диэлектрическая проницаемость исследуемых образцов каких-либо особенностей в рассматриваемом диапазоне не имеет.

Измеренные спектры коэффициентов отражения образцов приведены на рис. 3. Из приведенного рисунка видно, что коэффициент отражения нетекстурированных композиционных материалов не достигает уровня меньше минус 10 дБ в рассматриваемом диапазоне частот. В то же время коэффициент отражения текстурированных материалов достигает уровня минус 10 дБ и меньше в диапазоне частот 2,8–4 ГГц.

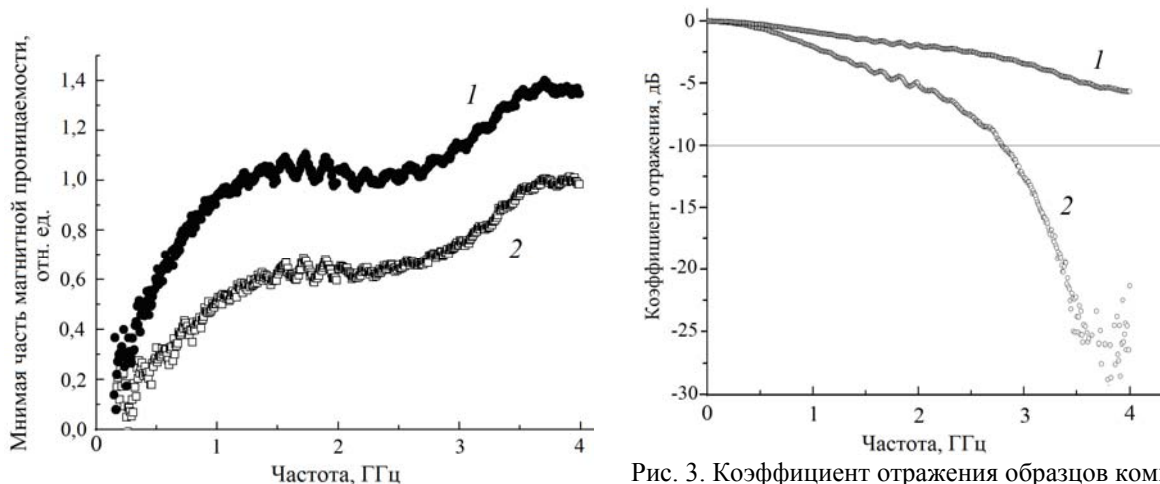


Рис. 2. Спектры магнитной проницаемости в диапазоне 0,02–4 ГГц

Рис. 3. Коэффициент отражения образцов композиционных материалов: *1* – образец без текстуры; *2* – образец с текстурой

Из полученных результатов следует, что обработка магнитным полем в процессе полимеризации композиционных материалов, наполнителями которых являются гексагональные ферриты с плоскостью легкого намагничивания, приводит к улучшению их магнитных характеристик: уменьшает коэффициент отражения и расширяет рабочий диапазон частот.

Исследование электромагнитных параметров композиционных материалов проводилось на поверенном оборудовании аккредитованного на техническую компетентность центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета «Центр радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов».

Благодарим профессора Томского государственного университета Е.П. Найдена и доцента Томского государственного университета В.А. Журавлева за ценные советы и помощь в работе.

Работа выполнена при частичной поддержке проектом РФФИ 13-02-12240 офи_м.

Литература

1. Доценко О.А. Исследование электромагнитных характеристик порошков мультиферроиков в частотном диапазоне 3–12 ГГц / О.А. Доценко, Д.В. Вагнер, О.А. Кочеткова // Изв. вузов. Физика. – 2012. – Т. 55, № 8/2. – С. 179–180.
2. Микроволновые характеристики композиционных смесей, содержащих наноразмерные порошки сегнетоэлектриков и ферритов / О.А. Доценко, В.И. Сусяев, Д.В. Вагнер, О.А. Кочеткова // Доклады ТУСУРа. – 2012. – № 2 (26), ч. 2. – С. 59–62.
3. Доценко О.А. Функциональные радиоматериалы для обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронных средств / О.А. Доценко, Д.В. Вагнер, О.А. Кочеткова // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 8/2. – С. 260–262.
4. Исследование динамических магнитных характеристик композиционных смесей на основе нанопорошков гексаферритов / В.И. Сусяев, Е.Ю. Коровин, О.А. Доценко, М.С. Гартен // Известия вузов. Физика. – 2008. – Т. 51, № 9. – С. 95–101.
5. Параметры структуры и магнитные свойства полученных методом СВС кобальтсодержащих гексаферритов системы Me_2W / Е.П. Найден, В.А. Журавлев, В.И. Сусяев и др. // Известия вузов. Физика. – 2010. – Т. 53, № 9. – С. 87–95.
6. Исследование радиопоглощающих свойств композита на основе литий-цинкового феррита / А.П. Суржииков, Е.Н. Лысенко, А.В. Малышев и др. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57, № 5. – С. 51–55.
7. Lotgering F.K. Topotactical reactions with ferromagnetic oxides having hexagonal crystal structures – I // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1959. – Vol. 9. – P. 113–123.
8. Смит Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн. – М.: ИЛ, 1962. – 503 с.
9. Скворцов А.И. Влияние термической и термомагнитной обработок на свойства высокодемпфирующих сплавов железо-алюминий / А.И. Скворцов, М.А. Мельчаков, И.Б. Чудаков // Технология металлов. – 2011. – № 11. – С. 28–32.
10. Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. – Л.: Химия, 1970. – 192 с.
11. Wagner D.V. Electromagnetic Properties of Z-Hexaferrites Composites with Magnetic Texture / D.V. Wagner, O.A. Dotsenko // 15th International Conference of Young Specialists on Micro / Nanotechnologies and Electron Devices EDM 2014: Conference Proceedin. – Novosibirsk: Novosibirsk State Technical University, 2014. – P. 132–135.
12. Чечерников В.И. Магнитные измерения. – М.: Изд-во МГУ, 1973. – 387 с.
13. Zhuravlev V.A. Magnetic permeability spectrum of ferroxlans in the NFMR region. Like noninteracting particles // Soviet Physics Journal. – 1989. – Vol. 32, № 1. – P. 33–36.

Доценко Ольга Александровна

Канд. физ.-мат. наук, доцент каф. радиоэлектроники Национального исследовательского Томского государственного университета (НИТГУ),
доцент каф. конструирования узлов и деталей радиоаппаратуры ТУСУРа
Тел.: 8 (382-2) 41-39-89
Эл. почта: apr@mail.tsu.ru

Сусяев Валентин Иванович

Канд. физ.-мат. наук, доцент каф. радиоэлектроники НИТГУ

Тел.: 8 (382-2) 41-39-89

Эл. почта: susl@mail.tsu.ru

Ульянова Ольга Александровна

Аспирант радиофизического факультета НИТГУ

Тел.: 8 (382-2) 41-39-89

Эл. почта: olechka0991@mail.ru

Dotsenko O.A., Suslyayev V.I., Ulyanova O.A.

Microwave characteristics of textured composite materials containing ferrite powder with a hexagonal structure

The composite materials have opened a new trend for multifunctional materials. In particular, barium hexaferrites can be applied in order to improve electromagnetic properties in composites. In this article, we present the results of the study of composite radiomaterials. The polymerization process was held in an external magnetic field. Magnetic materials with a texture based on barium ferrite were obtained. Reflection coefficient and imaginary permeability spectra are measured in the range of 0.02-4 GHz. The increase in values of magnetic characteristics for textured magnetic material is shown. The value of imaginary part of permeability of texture samples is 1.3 times more than of original samples.

Keywords: reflection coefficient, permeability, composite material, texture, ferrites, microwave.