

ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ ДОБАВОК С ПЕРОВСКИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРОЙ НА МИКРОСТРУКТУРУ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА МАГНИЙ-ЦИНКОВОГО ФЕРРИТА

In this work the effect of complex oxide dopes, such as $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{1,5}\text{NiO}_x$, $\text{Sr}_{1,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Bi}_{0,6}\text{Ni}_{1,2}\text{O}_{6-\delta}$ on the microstructure and microwave absorbing properties in the frequency range of 7,0–8,5 GHz of the $\text{Mg}_{0,43}\text{Zn}_{0,57}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_4$ ferrite has been studied. $\text{Sr}_{1,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Bi}_{0,6}\text{Ni}_{1,2}\text{O}_{6-\delta}$ dopes, coating Mg – Zn ferrite particles, restrict their growth and can act as bridges between ferrite ones. On the contrary, $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{1,5}\text{NiO}_x$ dope forms solid solution. The maximum value of attenuation of 14,6 dB at 7,0 GHz for $\text{Sr}_3\text{Bi}_{0,6}\text{Ni}_{1,2}\text{O}_{6-\delta}$ doped composites is obtained. However, the minimum point is observed for $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{1,5}\text{NiO}_x$ and equals – 4,32 dB at 8,5 GHz.

С развитием современного общества проблема электромагнитного воздействия становится все более и более актуальной из-за широкого применения электромагнитного излучения гигагерцевого диапазона в разных областях беспроводной коммуникации – мобильных телефонах, локальных компьютерных сетях, телевизионных устройствах и т. д. [1]. Сферы использования электромагнитных волн с большими частотами расширяются [2, 3], и поэтому уже сейчас можно говорить об электромагнитном воздействии как особой разновидности загрязнения окружающей среды.

В настоящее время ведутся масштабные исследования по созданию материалов, которые эффективно поглощают электромагнитное излучение и обладают широким диапазоном действия. Предложены различные способы улучшения поглощающих свойств имеющихся абсорберов – магнитных и металлических частиц, главным образом ферритов, путем частичного замещения в них ионов железа ионами других элементов: La^{3+} [4], Sr^{2+} [5], Al^{3+} [6], Cr^{3+} [7], Co^{2+} и Ti^{4+} [8]. Получены композиты на основе ферритов, как неорганических $\text{ZnO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [1], $\text{Ni-P}/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [9], $\text{Co-Ni-P}/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [10], $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ [11], так и смешанных, например, композитов $\text{Ni}/\text{полипирол}$ [12], однородных коралловидных полианилиновых (PANI), содержащих наночастицы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [13]. Открыты вещества с новой структурой – аллоэвидные никелевые нанокристаллы на полых стеклянных сферах [14], углеродные нанотрубки, в частности SWNTs (Single-walled carbon nanotubes) и MWNTs (Multiwalled carbon nanotubes) [15], полые наносферы и нанолиты цинкового феррита [16].

Однако, несмотря на определенные достижения, эффективный микроволновой абсорбер еще не создан, поэтому необходимо и дальше исследовать различные факторы, способствующие улучшению уже имеющихся и созданию новых материалов, поглощающих электромагнитное излучение.

Целью данной работы являлось изучение влияния нового вида добавок на микроструктуру и поглощающие свойства магний-цинкового феррита. Путем легирования предполагалось улучшить состояние межзеренного пространства готового магний-цинкового феррита, а также поверхностные свойства ферритного зерна, не изменяя его структуру, что должно привести к увеличению поглощения СВЧ-излучения разработанными композитами.

Материал и методика

Магний-цинковый феррит состава $\text{Mg}_{0,43}\text{Zn}_{0,57}\text{Fe}_{1,98}\text{O}_4$ имеет большую величину намагниченности насыщения, что обуславливает высокие значения его магнитной проницаемости в широком диапазоне частот. Этот фактор позволяет использовать феррит данного состава в качестве микроволнового абсорбера. Помимо перечисленных достоинств, магний-цинковый феррит имеет высокую температуру Кюри ($\approx 473,15$ K) и, следовательно, может быть использован при повышенных температурах. Для исследований были выбраны порошки магний-цинкового феррита, полученные на ОПРУП «Феррит» на основе оксида железа, являющегося вторичным продуктом, образующимся при регенерации травильных растворов на Белорусском металлургическом заводе.

В качестве добавок использовались сложнооксидные соединения: $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{1,5}\text{NiO}_x$ (добавка А), $\text{Sr}_{1,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_{4-\delta}$ (добавка В), $\text{Sr}_3\text{Bi}_{0,6}\text{Ni}_{1,2}\text{O}_{6-\delta}$ (добавка С). Такие добавки имеют перовскитоподобную структуру, в состав которой входят элементы, положительно влияющие на поглощение электромагнитного излучения полученных материалов [5], [10, 11].

Добавка А представляет собой гетерофазное соединение, состоящее из сложных оксидов – La_2NiO_3 , Li_2O (основная часть), LiNiO_2 , $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$ (в малых количествах). Добавка В – $\text{Sr}_{1,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_{4-\delta}$ – является монофазным оксидом со структурой типа K_2NiF_4 , а добавка С – $\text{Sr}_3\text{Bi}_{0,6}\text{Ni}_{1,2}\text{O}_{6-\delta}$ – монофазным продуктом с тетрагональной объемно-центрированной структурой.

Синтез соединений $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{1,5}\text{NiO}_x$, $\text{Sr}_{1,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_3\text{Bi}_{0,6}\text{Ni}_{1,2}\text{O}_{6-\delta}$ проводился путем твердофазного взаимодействия в соответствии с методикой, описанной в работе [17].

Синтезированные добавки вводились в феррит в количестве 2 вес. %. Смеси обрабатывались в течение 4 ч (планетарно-шаровая мельница РМ400, Retch GmbH). Статическим компактированием с использованием пластификатора – поливинилового спирта – прессовались образцы в виде брусков и пластинок. Спрессованные изделия подвергались термообработке на воздухе при температуре 1180 °С в течение 4 ч.

Фазовый состав и кристаллическая структура композитов определялись с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 в CuK_α -излучении. Микроструктурный анализ проводился методом сканирующей электронной микроскопии (Hitachi S-806). Усадка и плотность спекаемых образцов были определены традиционным методом. Удельная электропроводность измерялась двух-зондовым методом с нанесением серебряных контактов.

Из полученных композитов были изготовлены мишени диаметром 6 см и толщиной 6 мм, которые испытывались на поглощение и отражение электромагнитного излучения в диапазоне $\nu = 7,0\div 8,5$ ГГц на стендовой установке (БГУИР).

Результаты и их обсуждение

Как показали результаты рентгенофазового анализа (рис. 1), кроме основных рефлексов шпинели у образцов с добавками В и С (рис. 1 в, г) проявляются слабые рефлексы в области углов $2\theta \sim 32,3^\circ$ и $34,2^\circ$ (отмечены точками), которые соответствуют наиболее интенсивным линиям фаз В и С. Дифрактограмма образца с добавкой А (рис. 1 б) практически не отличается от исходного. Следовательно, можно предположить, что компоненты добавки А вошли в структуру феррита, образовав твердый раствор, о чем свидетельствует некоторое смещение рефлексов шпинели на рентгенограмме по сравнению с исходной. При использовании оксидных добавок В и С данные соединения, скорее всего, локализуются на поверхности ферритового зерна и, возможно, активируют поверхность. В этом случае смещение линий шпинельной фазы на соответствующих дифрактограммах не наблюдалось.

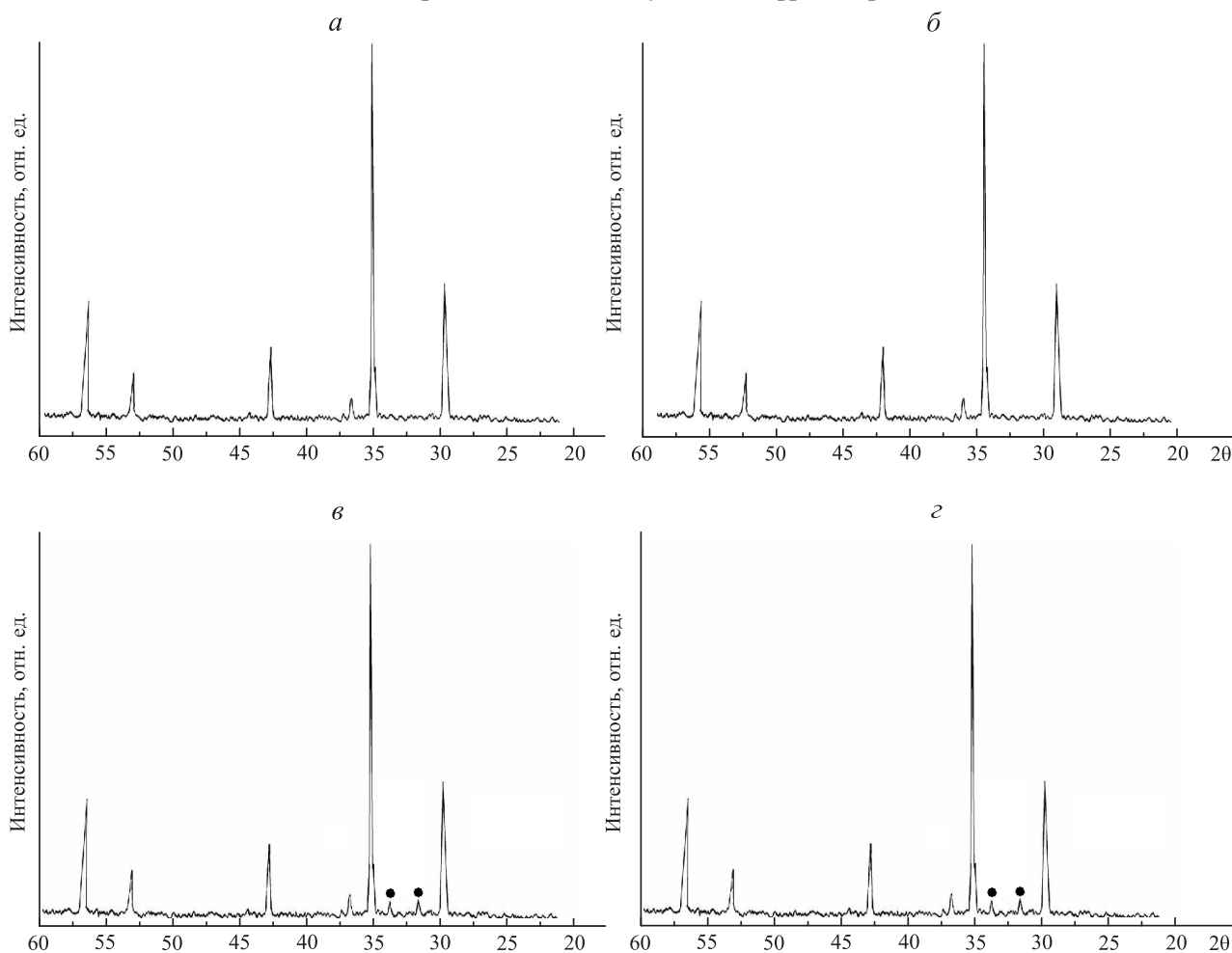
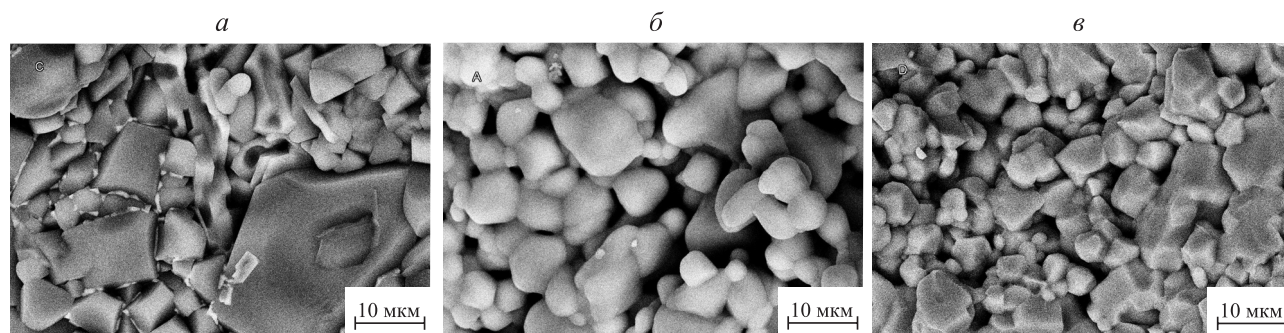


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм полученных композитов: а – исходный феррит, б – с добавкой $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{1,5}\text{NiO}_x$, в – с добавкой $\text{Sr}_{1,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_{4-\delta}$, г – с добавкой $\text{Sr}_3\text{Bi}_{0,6}\text{Ni}_{1,2}\text{O}_{6-\delta}$

Рис. 2. Микрофотографии композитов: *а* – с добавкой $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{1.5}\text{NiO}_x$, *б* – с добавкой $\text{Sr}_3\text{Bi}_{0.6}\text{Ni}_{1.2}\text{O}_{6-\delta}$, *в* – исходный феррит

Высказанное предположение подтверждают результаты микроструктурного анализа. На рис. 2 приведены микрофотографии для композитов с добавками А и С (см. рис. 2 *а, б*). При сравнении с исходным составом можно заметить, что зерна феррита образцов с добавкой С (см. рис. 2 *б*) образуют консолидированную структуру, располагаясь более компактно по сравнению с исходным образцом и образцом с добавкой А (см. рис. 2 *а*). Кроме того, зерна феррита, легированного добавкой А, имеют четкие контуры, между ними отсутствуют связующие прослойки, в то же время межзеренная прослойка наблюдается у образца с добавкой С (см. рис. 2 *б*). По всей видимости, легкоплавкая добавка С, локализуясь на границах ферритных зерен, препятствует дальнейшему их росту в процессе термообработки. Аналогичное поведение наблюдается и для композита с добавкой В. Известно, что уменьшение размера зерен приводит к возрастанию диэлектрических потерь за счет поверхностной и межфазной поляризации [18].

Таблица 1

Значения плотностей и линейных характеристик композитов

Образец	Добавка (2 вес. %)	Длина образца, см		Усадка		Плотность ρ , г/см ³	Отношение плотностей $\frac{\rho_{\text{АВС}}}{\rho_{\text{исх}}}$
		l_0 до обжига	l после обжига	$\beta = \frac{l_0 - l}{l_0} \cdot 100\%$	$\frac{\beta_{\text{АВС}}}{\beta_{\text{исх}}}$		
Исходный феррит	–	1,95±0,01	1,85±0,01	5,13±0,36	1,0±0,1	4,08±0,20	1,00±0,07
С добавкой А	$\text{La}_{0.5}\text{Li}_{1.5}\text{NiO}_x$	1,95±0,01	1,86±0,01	4,62±0,36	0,9±0,1	3,99±0,20	0,98±0,07
С добавкой В	$\text{Sr}_{1.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_{4-\delta}$	1,95±0,01	1,78±0,01	8,72±0,36	1,7±0,1	4,66±0,23	1,14±0,08
С добавкой С	$\text{Sr}_3\text{Bi}_{0.6}\text{Ni}_{1.2}\text{O}_{6-\delta}$	1,95±0,01	1,77±0,01	9,23±0,36	1,8±0,1	4,63±0,23	1,13±0,08

Как показали эксперименты, использование добавок В и С приводит к значительному уплотнению исследуемых образцов, что сказывается на величине плотности и усадки композиционного материала, значения которых приведены в табл. 1. Видно, что добавка А (рис. 2 *а*) несколько ухудшает спекаемость феррита, а В и С заметно улучшают данную характеристику. Усадка и плотность для композита с добавкой А меньше, чем для исходного феррита. Усадка образцов с добавками В и С оказалась в 1,7 и 1,8 раза выше соответственно, чем у образца без добавок, при этом и их плотность увеличилась на 13÷14 %.

Таблица 2

Удельная электропроводность композитов

Образец	Добавка (2 вес. %)	σ , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ (плавное охлаждение)	$\frac{\sigma_{\text{АВС}}}{\sigma_{\text{исх}}}$	σ_1 , Ом ⁻¹ ·см ⁻¹ (закалка от ~ 700 °С)
Исходный феррит	–	$(2,32 \pm 0,12) \cdot 10^{-7}$	1,0±0,1	$(9,07 \pm 0,45) \cdot 10^{-7}$
С добавкой А	$\text{La}_{0.5}\text{Li}_{1.5}\text{NiO}_x$	$(1,84 \pm 0,09) \cdot 10^{-7}$	0,8±0,1	$(1,84 \pm 0,09) \cdot 10^{-7}$
С добавкой В	$\text{Sr}_{1.6}\text{Nd}_{0.4}\text{NiO}_{4-\delta}$	$(5,63 \pm 0,28) \cdot 10^{-6}$	2,4±0,2	$(3,60 \pm 0,18) \cdot 10^{-6}$
С добавкой С	$\text{Sr}_3\text{Bi}_{0.6}\text{Ni}_{1.2}\text{O}_{6-\delta}$	$(9,98 \pm 0,05) \cdot 10^{-6}$	4,3±0,2	$(2,63 \pm 0,13) \cdot 10^{-6}$

Образцы с более высокой плотностью показали и лучшие электропроводящие характеристики. В табл. 2 сведены значения электропроводности образцов после спекания (охлаждение с печью),

а также образцов, прошедших дополнительную термообработку (закалка от $\sim 700^\circ\text{C}$ на воздухе). Исходя из этих данных, удельная электропроводность образца с добавкой В (σ_B) в 2,4 раза, а с добавкой С (σ_C) в 4,3 раза превышала значение электропроводности исходного феррита. В то же время для композита с добавкой А удельная электропроводность оказалась ниже и составила 0,8 от исходной электропроводности. Очевидно, что межзеренная прослойка выступает в качестве проводящего мостика между ферритовыми зернами, что облегчает перенос заряда и тем самым способствует возрастанию диэлектрических потерь [12].

Закалка образцов с добавками на воздухе от 700°C до комнатной температуры практически не влияла на величину удельной электропроводности. Удельная электропроводность исходных образцов заметно возросла, что может свидетельствовать о большей устойчивости свойств допированных образцов к термоударам.

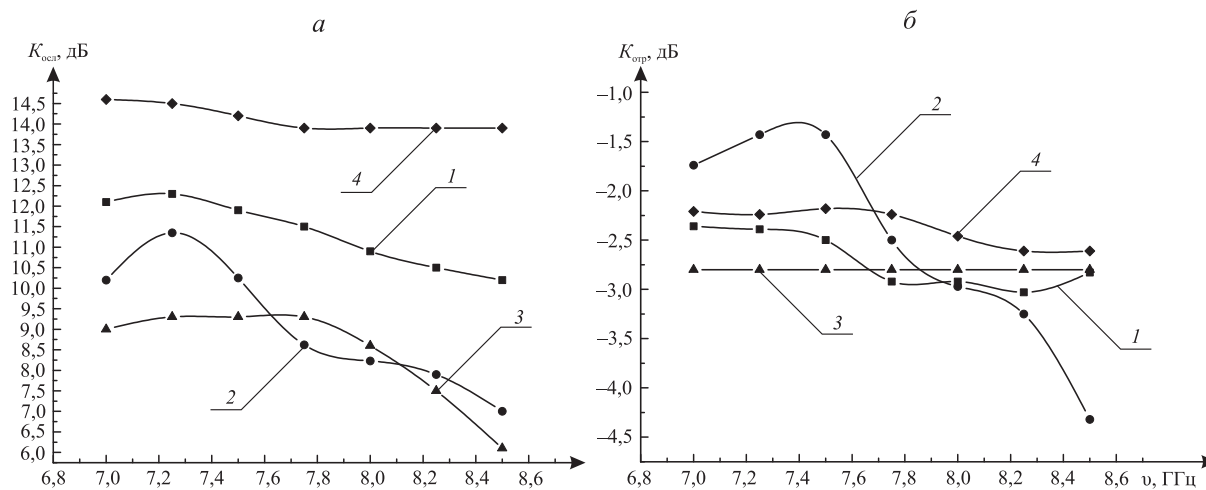


Рис. 3. Кривые зависимости ослабления композитами (а) и отражения (б) электромагнитного излучения от частоты падающего излучения: 1 – для исходного феррита, 2 – с добавкой $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{1,5}\text{NiO}_x$, 3 – с добавкой $\text{Sr}_{1,6}\text{Nd}_{0,4}\text{NiO}_{4-\delta}$, 4 – с добавкой $\text{Sr}_3\text{Bi}_{0,6}\text{Ni}_{1,2}\text{O}_{6-\delta}$

Для описания поглощающих свойств композитов в области $7,0\div 8,5$ ГГц были использованы величины ослабления и отражения электромагнитного излучения. На рис. 3 а показана зависимость ослабления электромагнитного излучения от частоты для синтезированных композитов. Под ослаблением $K_{\text{осл}}$ понимают отношение мощности падающей волны $P_{\text{п}}$ к мощности волны, прошедшей через материал $P_{\text{пр}}$, и описывают следующей формулой:

$$K_{\text{осл}} = 10 \lg \frac{P_{\text{п}}}{P_{\text{пр}}}.$$

Видно, что ослабление по сравнению с исходным ферритом (см. рис. 3 а, кривая 1) ниже для композитов с добавками А и В, а с добавкой С заметно выше (см. рис. 3 а, кривые 2–4).

Поскольку ослабление описывает суммарную поглощающую и отражающую характеристики вещества, то для определения поглощающей составляющей полученных материалов была отдельно рассчитана величина отражения. Отражение $K_{\text{отр}}$ определяется как отношение мощности отраженной $P_{\text{отр}}$ волны к мощности падающей $P_{\text{п}}$ согласно формуле

$$K_{\text{отр}} = 10 \lg \frac{P_{\text{отр}}}{P_{\text{п}}}.$$

Из рис. 3 б видно, что более низкие отражающие способности по сравнению с исходным ферритом наблюдаются для композита с добавкой В (см. рис. 3 б, кривая 3) в частотном диапазоне $7,0\div 7,7$ ГГц (величина отражения постоянна и равна $-2,80$ дБ) и для композита с добавкой А (см. рис. 3 б, кривая 2) в диапазоне $8,0\div 8,5$ ГГц (величина отражения от $-2,92$ дБ и ниже).

Считается, что одной из причин увеличения степени поглощения электромагнитного излучения является оптимальная совместимость комплексных диэлектрических и магнитных потерь. При дисбалансе в их соотношении происходит уменьшение поглощения электромагнитного излучения [1, 19]. Поэтому слабое отражение для образца с добавкой В по сравнению с исходным ферритом можно объяснить не только возрастанием диэлектрических потерь, но и их неплохой совместимостью с маг-

нитными потерями. Для композита с добавкой С (см. рис. 3 б, кривая 4) не наблюдается такой совместимости, поэтому степень отражения выше по сравнению с исходным ферритом. Уменьшение значения отражения для образца с добавкой А можно связать с возрастанием магнитных потерь [1].

Таким образом, появляется возможность использования новых композитных материалов на основе магний-цинкового феррита и легирующих добавок для ослабления и поглощения электромагнитного излучения микроволнового диапазона.

1. Jing Cao, Wuyou Fu, Haibin Yang // J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 113. № 14. P. 4642.
2. Feng Y.B., Qiu T., Shen C.Y. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2007. Vol. 318. P. 8.
3. Xin Tang, Ke-ao Hu // Materials Science and Engineering B. 2007. Vol. 139. P. 119.
4. Na Chen, Kai Yang, Mingyuan Gu // J. of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 490. P. 609.
5. S. Bindra Narang, Charanjeet Singh, Yang Bai, Hudiera I.S. // Materials Chemistry and Physics. 2008. Vol. 111. P. 225.
6. Qui J., Zhang Q., Gu M. // J. Appl. Phys. 2005. Vol. 98. P. 103905.
7. Ounnunkad S., Winotai P. // J. Magn. Magn. Mater. 2006. Vol. 301. P. 292.
8. Tabatabaie F., Fathi M.H., Saatchi A., Ghasemi A. // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 474. P. 206.
9. Xifeng Pan, Haigen Shen, Jianxun Qiu, Mingyuan Gu // Materials Chemistry and Physics. 2007. Vol. 101. P. 505.
10. Xifeng Pan, Guohong Mu, Haigen Shen, Mingyuan Gu // Applied Surface Science. 2007. Vol. 253. P. 4119.
11. Longgang Yan, Jianbo Wang, Yunzhe Ye et al. // J. of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 487. P. 708.
12. Ping Xu, Xijiang Han, Chao Wang et al. // J. Phys. Chem. B. 2008. Vol. 112. № 34. P. 10443.
13. Ping Xu, Xijiang Han, Jingjing Jiang et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. № 34. P. 12603.
14. Zhenguo An, Shunlong Pan, Jingjie Zhang // J. Phys. Chem. C. 2009. Vol. 113. № 7. P. 2715.
15. Nujiang Tang, Wei Zhong, Chaktong Au et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. № 49. P. 19316.
16. Aiguo Yan, Xiaohe Liu, Ran Yi et al. // J. Phys. Chem. C. 2008. Vol. 112. № 23. P. 8558.
17. Новицкая М.В., Махнач Л.В., Ивашкевич Л.С., Паньков В.В. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2009. № 3. С. 7.
18. Vijutha Sunny, Philip Kurian, Mohanan P. et al. // J. of Alloys and Compounds. 2010. № 489. P. 297.
19. Cheng Y.L., Dai J.M., Wu D.J., Sun Y.P. // J. of Magnetism and Magnetic Materials. 2010. № 322. P. 97.

Поступила в редакцию 18.10.10.

Леонид Викторович Махнач – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической химии.

Владимир Александрович Ломоносов – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры физической химии.

Владимир Владимирович Саевич – студент 5-го курса химического факультета.

Мария Владимировна Новицкая – аспирант кафедры физической химии. Научный руководитель – В.В. Паньков.

Владимир Васильевич Паньков – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии.