

АНОТАЦІЯ

Федорчук О.П. НВЧ ферити та композиційні резонансні елементи на їх основі з керованими властивостями. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 – Мікро- та наносистемна техніка (Автоматизація та приладобудування) – виконана в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти та науки України та Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2020.

Дисертаційна робота присвячена розробці методики синтезу нанорозмірних феримагнітних матеріалів зі структурою гранату та шпінелі при синтезі методом осадження з водних розчинів та розробці магнітокерованих композиційних резонансних елементів, які складаються з немагнітного високодобротного діелектричного резонатора та магнітної плівки на основі синтезованих магнітних наночастинок й можуть бути використані в якості невзаємних елементів (вентилі, циркулятори, фазообертачі), у системах безпроводного зв'язку: GSM, Wi-Fi, 5G, в радарних системах.

В дисертації було синтезовано феритові матеріали методом співосадження з водних розчинів при постійному значенні рН. При синтезі фериту зі структурою гранату $Y_3AlFe_4O_{12}$ використовувались чотири методики, пов'язані з порядком осадження гідроксидів відповідних металів. Під час першого синтезу проводилось одночасне осадження гідроксидів Fe, Al, Y при визначеному значенні рН, як осаджувач використовувався розчин їдкою натру. Значення параметру рН середовища реактора утримувалось на постійному рівні, проте підбиралось і змінювалось індивідуально для кожного осаджуваного металу на кожній стадії осадження під час всіх чотирьох синтезів. Під час другого синтезу осаджували гідроксид заліза, після цього

одночасно осаджували гідроксиди алюмінію та ітрію. Третій синтез проводився за умови одночасного осадження гідроксидів Fe та Al, потім осаджувався гідроксид Y. Четвертий синтез проводився аналогічно третьому, але в якості осаджувача використовувався розчин аміаку. Проведені порівняльні дослідження властивостей синтезованих наночастинок феритів зі структурою гранату $Y_3AlFe_4O_{12}$, показано вплив порядку осадження металів в процесі синтезу на швидкість формування кристалічної структури фериту, властивості наночастинок та технологічність процесу осадження. Дослідження отриманих частинок показали, що вказані модифікації процесу синтезу сильно впливають на коефіцієнт фільтрації, від якого залежить час процесу фільтрації та відмивки частинок від небажаних іонів Na^+ . При одночасному осадженні гідроксидів Fe та Al коефіцієнт фільтрації зріс втричі у порівнянні з випадком одночасного осадження всіх металів. Відмивання частинок проводилось для усунення іонів натрію в продукті, оскільки вони збільшують втрати на високих частотах. Частинки, отримані в четвертому синтезі, не містять іонів натрію, однак при використанні аміаку в якості осаджувача можливе часткове розчинення осаду, порушується стехіометрія продукту. Також знижується коефіцієнт фільтрації.

На основі синтезованих частинок отримана феритова кераміка. Завдяки властивостям синтезованих частинок феритів стало можливим спікання кераміки за температури 1350-1400°C, що на 100-150°C нижче від температур, які, як правило, використовують при спіканні феритової кераміки із структурою гранату. Це дозволяє знизити вимоги (включаючи ціну) до необхідного обладнання для спікання. Всі синтезовані керамічні зразки мають високу густину, схожі електрофізичні параметри, однак за шириною феромагнітного резонансу (ФМР) найкращими є зразки, виготовлені з частинок, отриманих синтезом за методикою 3 та 4. Згідно з результатами досліджень на скануючому електронному мікроскопі найбільш рівномірний розподіл атомів металів виявився для кераміки виготовленої з частинок, отриманих синтезом за методикою 3. При цьому дослідження магнітних

властивостей свідчать, що намагніченість та коерцитивна сила для усіх зразків кераміки мало відрізняється, незважаючи на різницю в намагніченості частинок. Дана інформація свідчить, що структура гранату при термообробці, скоріше формується при використанні частинок синтезованих за методикою №3.

Методом твердофазного синтезу синтезовано кераміку $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$. Пояснена природа збільшення температурної стабільності й добротності у багатофазних системах на основі тетратитанату барію. При синтезі в системі $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$ утворюється дві фази: BaTi_4O_9 і $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$, за рахунок різниці знаку температурного коефіцієнту діелектричної проникності відбувається об'ємна термокомпенсація коефіцієнту діелектричної проникності і, як наслідок, температурна стабілізація діелектричної проникності. Також додаткова фаза $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ має більш високу добротність, ніж основна, через що підвищується добротність всієї системи в цілому.

Методом осадження з водних розчинів було синтезовано ферити зі структурою шпінелі $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$. Дослідження показали, що найвищу намагніченість мають частинки фериту складу $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. З використанням синтезованих частинок феритів зі структурою шпінелі $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ було виготовлено магнітокеровані композиційні резонатори у вигляді резонатора на основі $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$ резонатора з нанесеною на торець плівкою, яка складалась із нанорозмірних частинок фериту та фотополімеру. Плівки полімеризувались під дією ультрафіолетового (УФ) світла. Проводилась оптимізація товщини магнітних плівок. Вперше досліджено електрофізичні властивості отриманих композиційних елементів. Показано, що подібні структури відзначаються можливістю керування резонансною частотою внаслідок впливу зовнішнього постійного магнітного поля (феромагнітний резонанс) при збереженні достатньо високого значення добротності композиційного резонансного елементу. Зміщення складає порядку 71 МГц на частоті близько 11 ГГц при зміні напруженості магнітного поля в діапазоні $H = 0\text{-}3500$ Е. Добротність

резонансного елемента з магнітною плівкою знизилась у порівнянні з резонатором без магнітної плівки від 6100 до 1700 на частоті порядку 12,77 ГГц.

Дослідження показали, що отримані композиційні резонатори є незв'язними елементами. Було здійснено моделювання вимірювальної комірки та композиційного резонатора за допомогою *Ansys HFSS*. Визначено, що при оптимальному її розміщенні у вимірювальній комірці (у точці максимуму магнітного поля) можливе досягнення прямих втрат порядку 0,2-0,8 дБ, при цьому незв'язність спектру передачі енергії на частотах ФМР лишається великою (від 34 дБ). Показано, що немагнітний діелектричний резонатор концентрує енергію в об'ємі магнітної плівки, внаслідок чого мала за об'ємом феритова плівка починає в рази сильніше впливати на властивості системи, в якій знаходиться композиційний резонансний елемент. Тому можна говорити про синергетичний ефект, який проявляється при роботі складових композиційного резонансного елемента.

У порівнянні з іншими незв'язними елементами отримані резонатори мають такі переваги як простота виготовлення, широкі можливості мініатюризації та сумісність з планарною технологією.

Ключові слова: осадження з водних розчинів, структура гранату, нікель-цинкові ферити, композиційні елементи, незв'язність властивостей, феромагнітний резонанс, техніка НВЧ.

ABSTRACT

Fedorchuk O.P. Microwave ferrites and composite resonance elements based on them with controlled properties. - Qualified scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the Doctor of Philosophy degree in specialty 05.27.01 - Solid State Electronics (Engineering) - completed at the National Technical University of

Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute” of the Ministry of Education and Science of Ukraine and Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, 2020.

The dissertation is dedicated to the development of the synthesis technique of nanosized ferromagnetic materials with the structure of garnet and spinel by the method of coprecipitation from aqueous solutions and to the development of magnetically tuned composite resonant elements consisted of a nonmagnetic high-quality dielectric resonator and of a magnetic film based on synthesized magnetic particles. This elements can be used as non-reciprocal elements (circulators, phase shifter), in wireless communication systems: GSM, Wi-Fi, 5G, in radar systems.

Ferrite materials were synthesized in the dissertation by the method of coprecipitation from aqueous solutions at constant pH. In the synthesis of ferrite with the structure of the garnet $Y_3AlFe_4O_{12}$ four approaches were used, this approaches were related to the order of deposition of the corresponding metals hydroxides. During the first synthesis, the simultaneous precipitation of Fe, Al, Y hydroxides at a certain pH was carried out, as a precipitate was used sodium hydroxide solution. The pH in the reactor was kept constant but was individually selected and varied for each deposited metal at each deposition stage during all four syntheses. During the second synthesis iron hydroxide was precipitated at the first stage, aluminum and yttrium hydroxides were precipitated after. The third synthesis was carried out under the condition of simultaneous precipitation of Fe and Al hydroxides, then Y hydroxide was precipitated. The fourth synthesis was carried out similarly to the third, but the solution of ammonia was used as a precipitator. Comparative studies of the properties of synthesized ferrite nanoparticles with the structure of the garnet $Y_3AlFe_4O_{12}$ were carried out. Studies of the obtained particles showed that named modifications of the synthesis process strongly affect the filtration coefficient, affecting a time of the process of filtering and washing of particles from unwanted Na^+ ions. With the simultaneous deposition of Fe and Al hydroxides the filtration coefficient increased threefold compared with the case of simultaneous precipitation of all metals. Particle washing was performed to

eliminate the sodium ions in the product as they increase the loss at high frequencies. The particles obtained in the fourth synthesis do not contain sodium ions, however, when using ammonia as a precipitator, partial dissolution of the precipitate is possible, the stoichiometry of the product is broken. The filter coefficient is also reduced.

Ferrite ceramics were obtained on the basis of the synthesized particles. Due to the properties of the synthesized ferrite particles it was possible to sinter ceramics at a temperature of 1350-1400°C, that is 100-150°C lower than the temperatures that are usually used in the sintering of ferrite ceramics with garnet structure. It allowed to reduce the requirements to the necessary equipment including a cost of equipment. All synthesized ceramics samples have a high density, similar electrophysical parameters, but according to the width of the ferromagnetic resonance (FMR) the best samples made from particles obtained by approach 3 and 4. According to the results of the scanning electron microscope, the most uniform distribution of metal atoms was for ceramics made from the material synthesized by the 3rd approach. In this case the investigations of magnetic properties indicate that the magnetization and the coercive force for all ceramic samples differ little, despite the notable difference in the magnetization of the particles. This information indicate that the structure of garnet during heat treatment was formed faster when when the particles synthesized by the approach №3 were used.

The BaTi₄O₉-ZnO ceramics were synthesized by the solid-phase synthesis method. The nature of the increase in temperature stability and *Q*-factor in multiphase systems based on barium tetratitanate is explained. When synthesizing in the BaTi₄O₉-ZnO system two phases forms: BaTi₄O₉ and BaZn₂Ti₄O₁₁. Due to the difference in the signs of the temperature coefficients of dielectric constant for this two phases the volumetric thermal compensation of the dielectric constant appears and, as a consequence, the thermal stability improves. The additional phase BaZn₂Ti₄O₁₁ also has a higher *Q*-factor than the main phase, which increases a *Q*-factor of the whole system.

Ferrites with the spinel structure $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 0.95, 1$ were synthesized by precipitation from aqueous solutions. Studies showed that the highest magnetization have ferrite particles of composition $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Using synthesized ferrite particles with a spinel structure $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetically tuned composite resonators were fabricated in the form of a BaTi_4O_9 -ZnO-based resonator with an end face film consisting of nanosized ferrite particles and a photopolymer. The films were polymerized by ultraviolet (UV) light. The thickness of the magnetic films was optimized. Electrophysical properties of the obtained nonlinear elements were first investigated. It is shown that such structures has the ability to change the resonance frequency due to the influence of an external constant magnetic field (ferromagnetic resonance) while maintaining a sufficiently high value of Q -factor. The resonance frequency change reached the value of 71 MHz at a frequency of 11 GHz with a change in the magnetic field strength in the range $H = 0-3500$ E. Q -factor of the resonant element with a magnetic film decreased compared to a resonator without a magnetic film from 6100 to 1700 at the frequency of 12.77 GHz.

Studies showed that the obtained composite resonators are non-reciprocal elements. The measuring cell and composite resonator were modeled using Ansys HFSS. It is determined that with its optimal placement in the measuring cell (at the point of the maximum of the magnetic field) it is possible to achieve direct losses of 0.2-0.8 dB, while the non-reciprocity of the energy transmission spectrum at FMR frequency (from 34 dB) remains large. It is shown that a non-magnetic dielectric resonator concentrates energy in the volume of a magnetic film, causing a small volume of ferrite film to affect significantly stronger the properties of the composite resonance element. Therefore, we can talk about the synergy of a work of the composite resonant element components.

Compared to other non-reciprocal elements, the resulting resonators have such advantages as simplicity of manufacture, extensive miniaturization capabilities and compatibility with the planar technology.

Keywords: precipitation from aqueous solutions, garnet structure, nickel-zinc ferrite, composite elements, non-reciprocity of properties, ferromagnetic resonance, microwave technique.

Публікації, зараховані за темою дисертації

Статті у фахових виданнях України:

1. Fedorchuk O.P. *Magnetically Tuned Composite Elements on the Base of the System «Dielectric Resonator/Ferrite film»* / O.P. Fedorchuk, M.A. Popov. // *Electronics and Communications*. – 2017. – V. 22, №1. – P. 20-26.

Статті у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до Організації економічного співробітництва та розвитку та/або Європейського Союзу з наукового напрямку, за яким підготовлено дисертацію здобувача:

2. *Synthesis, Properties and Applications of Some Magnetic Oxide Based Nanoparticles and Films* / A. Belous, A. Tovstolytkin, S. Solopan, Yu. Shlapa, O. Fedorchuk. // *Acta Phys. Pol. A*. – 2018. – V. 133, №4. – P. 1006-1012.
3. *Microwave composite structures on the base of nickel-zinc ferrite $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles in the photopolymer matrix* / M.A. Popov, O.P. Fedorchuk, Solopan S.O. [et al]. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V. 469. – P. 398-404.
4. *Magnetically tunable composite ferrite-dielectric microwave elements* / Anatolii Belous, Oleksandr Fedorchuk, Sergii Solopan [et al]. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – V. 505.