

Cu²⁺掺杂调控 NiZn 铁氧体的 P 波段吸波性能

王殿杰, 鲜聪, 罗建成, 唐敏, 黄小忠, 孔伟, 张远

(中国电子科技集团公司第九研究所, 四川 绵阳 621000)

摘要: **目的** 研究离子掺杂对 NiZn 铁氧体电磁特性的影响, 提高 NiZn 铁氧体的 P 波段吸波性能。**方法** 以 NiO、ZnO、Fe₂O₃、CuO 等为原料, 采用高温固相反应法, 通过球磨、预烧、造粒以及烧结等工艺, 制备 Cu²⁺掺杂的 Ni_{0.22}Zn_{0.66}Cu_xMn_{0.04}Co_{0.08-x}Fe₂O₄ ($x=0.04$ 、 0.05 、 0.06 、 0.07) 铁氧体样品。通过 XRD、VSM 和 SEM 分别表征样品的晶格特征、磁学特性和微观形貌, 利用阻抗分析仪对样品的电磁特性进行测量。**结果** Cu²⁺掺杂量的增加引起 NiZn 铁氧体的 A-B 超交换作用减弱和磁晶各向异性降低, 样品的 M_s 、 H_c 和 M_r 都呈现出减小的趋势。样品的复磁导率与其磁特性关系密切, 随着 Cu²⁺的增加, 实部 μ' 减小, 而虚部 μ'' 增大。此外, Cu²⁺掺杂量的增加对 Fe²⁺与 Fe³⁺之间的电子迁移率产生影响, 使得复介电常数实部 ϵ' 增大, 而 ϵ'' 增大的主要原因是 Cu²⁺掺杂量的增加导致铁氧体内部产生了晶格缺陷。Cu²⁺的掺杂量对样品的 P 波段吸波性能影响显著, 随着 Cu²⁺掺杂量的增加, NiZn 铁氧体的阻抗匹配特性明显改善, 电磁衰减能力显著提高, 这进一步降低了样品的最佳吸波匹配厚度。掺杂量 $x=0.07$ 的 NiZn 铁氧体样品, 在厚度为 6.6 mm 时, 实现了有效吸波带宽完全覆盖 P 波段。**结论** 通过调节 Cu²⁺的掺杂量可以调控 NiZn 铁氧体的 P 波段吸波性能, 增加 Cu²⁺掺杂量对于降低样品的 P 波段吸波匹配厚度有积极作用。

关键词: NiZn 铁氧体; 电磁波吸收; 阻抗匹配; 电磁特性; P 波段

中图分类号: O441.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)02-0369-08

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.02.035

Cu²⁺ Doping Modulation of Absorbing Performance of NiZn Ferrite in P-band

WANG Dian-jie, XIAN Cong, LUO Jian-cheng, TANG Min,
HUANG Xiao-zhong, KONG Wei, ZHANG Yuan

(The 9th Research Institute of China Electronics Technology Group Corporation, Sichuan Mianyang 621000, China)

ABSTRACT: Spinel NiZn ferrite has the advantages of high magnetic permeability, high resistivity, high symmetry of crystal structure and small magnetocrystalline anisotropy (resonant frequency is usually lower than 1 GHz), etc., and it exhibits great

收稿日期: 2022-01-17; 修订日期: 2022-08-31

Received: 2022-01-17; Revised: 2022-08-31

基金项目: 国防基础科研计划 (2021SK-024); 四川省科技计划 (2021YFG0019)

Fund: The National Defense Basic Research Program Funding Project (2021SK-024); Sichuan Science and Technology Program Funded Project (2021YFG0019)

作者简介: 王殿杰 (1994—), 男, 硕士。

Biography: WANG Dian-jie (1994-), Male, Master.

通讯作者: 鲜聪 (1987—), 男, 博士。

Corresponding author: XIAN Cong (1987-), Male, Doctor.

引文格式: 王殿杰, 鲜聪, 罗建成, 等. Cu²⁺掺杂调控 NiZn 铁氧体的 P 波段吸波性能[J]. 表面技术, 2023, 52(2): 369-376.

WANG Dian-jie, XIAN Cong, LUO Jian-cheng, et al. Cu²⁺ Doping Modulation of Absorbing Performance of NiZn Ferrite in P-band[J]. Surface Technology, 2023, 52(2): 369-376.

potential in the fields of high-performance absorbing materials in P-band for the high electromagnetic loss characteristics. Currently, spinel NiZn ferrite has become one of the main candidates for high-performance absorbing materials in P-band. The work aims to study the effects of ion doping on the electromagnetic characteristics of NiZn ferrite to improve the P-band absorbing performance of NiZn ferrite. The lattice characteristics, magnetic properties and micromorphology of the samples were characterized by XRD, VSM and SEM respectively, and the electromagnetic characteristics of the samples were measured by impedance analyzer. $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.04, 0.05, 0.06, 0.07$) ferrites doped with Cu^{2+} ion were synthesized by the high-temperature solid-phase reaction method, which is a typical spinel type face-centered cubic lattice structure with the lattice constant $a = 0.8399 \text{ nm}$. The structure and size of NiZn ferrite particles did not change significantly owing to slight doping of Cu^{2+} ion was not enough to change the microstructure of the material, but the introduction of Cu^{2+} ion caused crystal defects to occur inside, and the obvious voids between the particles benefits for the increased the dielectric loss. Based on Debye relaxation polarization, ϵ' of samples decreased with the increased frequency while ϵ'' increased with that. With the increase of Cu^{2+} doping, the A-B super exchange effect weakened, which lead to the decrease of M_s . The relative complex permeability was closely related to M_s , therefore, μ' decreased and μ'' increased with the increase of Cu^{2+} ions. Due to the existence of domain wall resonance and gyromagnetic spin resonance in the ferrite, the internal magnetic anisotropy field induced the superimposed magnetic resonance of domain wall resonance and gyromagnetic spin resonance, resulting in a negative μ' value of NiZn ferrite at frequency near 1 000 MHz. In addition, due to the existence of the Snoek limit in magnetic materials, the μ' of the material decreased with the increase of frequency. Doping Cu^{2+} ions had a significant impact on the absorbing properties of $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites. As the increasing amount of Cu^{2+} ion doping, the impedance matching characteristics between the material and the air were improved, which weakened the reflectivity of electromagnetic waves at the interface and promoted more electromagnetic waves to enter the material. The doping of Cu^{2+} ions improved the attenuation ability of ferrites to P-band electromagnetic waves, and enhanced the degree of conversion and dissipation of electromagnetic energy. Due to the improvement of the attenuation ability, the matching thickness of the material broke through the limitation of the quarter-wave resonance mechanism and was significantly reduced. The optimal matching thickness of $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ decreased with the increase of Cu^{2+} ions, and the effective absorption bandwidth of the sample with $x=0.07$ completely covered the P-band at a thickness of 6.6 mm. Under the action of enhanced attenuation mechanism, NiZn ferrites doped with Cu^{2+} ions can achieve excellent absorption performance, and the effective absorption bandwidth covered the P-band at a thinner thickness. It can be seen that the $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite doped with Cu^{2+} prepared by high temperature solid-state reaction method can significantly reduce the absorbing matching thickness in P-band, which provides an idea for further research on reducing the thickness of the absorption materials in P-band.

KEY WORDS: NiZn ferrite; electromagnetic wave absorption; impedance matching; electromagnetic properties; P-band

随着信息技术的发展,许多先进电子设备在通信、航空航天、军用武器、雷达探测等领域发挥着重要作用^[1-5]。工作在射频波段的电子设备难以避免产生大量额外的电磁辐射,这不仅会干扰周围设备的正常运行,还会对人体健康产生危害。此外,低频(尤其是P波段,230~1 000 MHz)雷达探测技术的快速提高,对具有远程攻击能力的战斗机和军舰构成严重威胁^[6-8]。因此,电磁波吸收与屏蔽性能的低频化成为吸波材料的一个研究方向。

P波段电磁波具有比GHz电磁波更长的波长,导致传统材料在厚度较薄的条件下难以实现宽频强吸收的吸波性能。铁氧体磁性材料广泛应用于武器装备和电子产品中。其中,尖晶石型NiZn铁氧体材料具有高磁导率、高电阻率、高对称性晶体结构以及较弱的磁晶各向异性(共振频率通常都低于1 GHz)等

特点^[9-10],在P波段表现出高的电磁损耗和良好的阻抗匹配特性,是低频下实现宽带强吸收性能的重要研究目标。

目前,有许多手段可以调控材料的吸波性能,例如离子掺杂,改变材料的微观形貌和颗粒尺寸,以及与其他材料复合等。其中,离子掺杂广泛应用于调控材料的各项性能,是改善材料电磁特性的重要方法。Andreev等^[11]以 Fe_2O_3 对NiZn铁氧体进行掺杂,使晶体结构发生畸变,促进了NiZn铁氧体低频吸波性能的提高,其有效吸波带宽覆盖频率范围为0.1~1.1 GHz。Mazen等^[12]以 Cu^{2+} 离子掺杂NiZn铁氧体,促进了晶粒的生长,提高了NiZn铁氧体的磁化强度和磁导率。本文通过高温固相反应法,制备了 Cu^{2+} 掺杂的 $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体,以研究 Cu^{2+} 掺杂量对NiZn铁氧体电磁特性的影响。随

着 Cu^{2+} 掺杂量的增大, 其阻抗匹配特性明显提高, 材料对电磁波的衰减能力增强。当 Cu^{2+} 掺杂量 $x=0.07$ 时, 材料实现了较为优异的吸波性能。此外, 本文对 $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体在 P 波段的吸波机制进行了详细分析, 以期在更薄的厚度下实现 P 波段宽频强吸收性能提供研究思路。

1 试验

1.1 样品制备

采用高温固相反应法制备 Cu^{2+} 掺杂的 NiZn 铁氧体材料, 主要过程如下: 首先以 NiO 、 ZnO 、 CuO 、 MnCO_3 、 Co_2O_3 、 Fe_2O_3 等为 原料, 按 $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.04$ 、 0.05 、 0.06 、 0.07) 成分配料, 将混合粉料、去离子水和氧化锆球按照 1 : 1.5 : 3.5 的质量比进行一次球磨 5 h。将一次球磨料烘干后, 放入钟罩炉中, 在空气中 1 000 °C 预烧 4 h, 制得预烧粉料。将预烧粉料和去离子水以 1 : 1.8 的质量比混合, 进行二次球磨 3 h。接着将二次球磨的粉料烘干, 与聚乙烯醇按照 1 : 0.12 的质量比充分混合、研磨, 在 8 MPa 压力下进行预压, 破碎后过 40 目筛造粒。最后分别压制成 20 mm×20 mm×2 mm 的方块样品和外径为 15.05 mm、内径为 9 mm、高度为 7 mm 的圆环样品, 在钟罩炉中空气氛围 1 060 °C 下烧结 5 h, 自然降至室温, 即可获得不同比例 Cu^{2+} 离子掺杂的 NiZn 铁氧体材料。

1.2 样品表征及性能测试

通过台式扫描电子显微镜 (HITACHI TM4000) 观察样品断面的微观形貌, 利用 X 射线衍射仪 ($\text{Cu K}\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154$ nm) 分析材料的物相。通过振动样品磁强计 (VSM, Lake Shore 8607) 测量样品的磁性能。利用阻抗分析仪 (Keysight E4991B) 和介电材料测试

夹具 16453A、磁性材料测试夹具 16454A 在 100~1 000 MHz 频率下测量方块样品的复介电常数和圆环样品的复磁导率。

2 结果及分析

2.1 晶体结构、磁学特性和微观形貌表征

4 种 NiZn 样品的 XRD 谱及磁滞回线如图 1 所示。由图 1a 可以看出, 采用传统固相反应法制备的不同 Cu^{2+} 掺杂量的 4 样品的 XRD 谱出现了相同的衍射峰, 与标准 PDF 卡片 (JCPDS No. 08-0234) 吻合, 是典型的尖晶石型面心立方晶格结构 (Fd3m 空间群), 晶格常数为 $a=0.839$ 9 nm。未观察到其他晶相衍射峰, 这表明制备的样品纯度较高, 不含其他杂质。

由图 1b 和表 1 可知, 随着 Cu^{2+} 掺杂量的增加, $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的饱和磁化强度 M_s 、矫顽力 H_c 和剩余磁化强度 M_r 均减小。其中, M_s 由 44.20 Oe 降至 39.28 Oe, H_c 由 3.65 Oe 降至 1.24 Oe, M_r 由 0.22 emu/g 降至 0.06 emu/g。这是因为 Co 为磁性元素, 而 Cu 为非磁性元素, Cu^{2+} 占据晶胞中的 B 位, 减弱了 A-B 之间的超交换作用, 引起分子磁矩减小, 进而导致 M_s 减小^[13]。此外, Cu^{2+} 的增加导致磁晶各向异性降低, 致使矫顽力 H_c 也减小。

4 种 NiZn 铁氧体材料的断面 SEM 形貌如图 2 所示。可以明显观察到, 材料内部的颗粒呈离散分布, 颗粒之间存在明显的空隙。这是因为烧结温度偏低, 导致 NiZn 铁氧体内的晶体生长缓慢, 致使未完全生长的晶体之间产生了空隙。理论上, 适当提高烧结温度或者延长保温时间, 有利于促进晶体生长。NiZn 铁氧体颗粒的结构与尺寸未发生明显改变, 这主要因为 Cu^{2+} 掺杂量的变化较小, 不足以引起材料微观形态的改变。

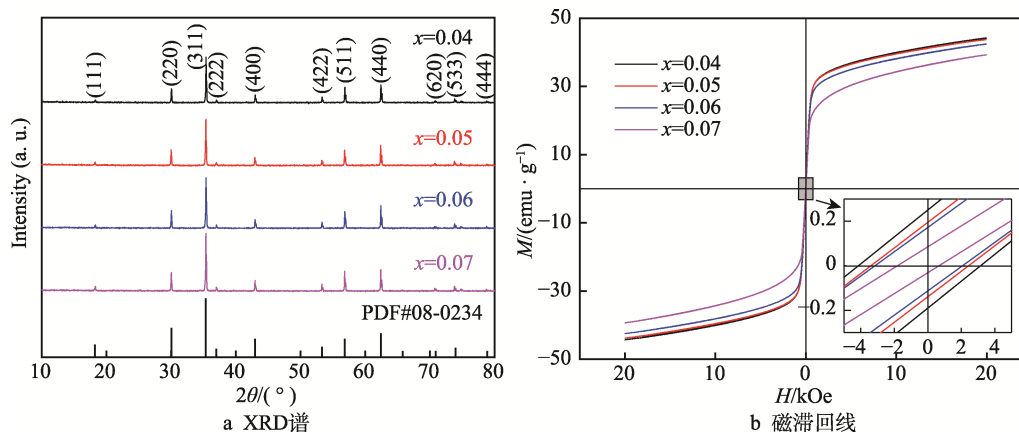


图 1 $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体的晶相和磁学特性
Fig.1 Crystal phase and magnetic properties of $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites: a) XRD spectrum; b) hysteresis loop

表 1 $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 的磁性能和电磁参数范围
Tab.1 Magnetic properties and electromagnetic parameter range of $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Sample	M_s/Oe	H_c/Oe	$M_r/(\text{emu}\cdot\text{g}^{-1})$	ε'	ε''	μ'	μ''
$x=0.04$	44.20	3.65	0.22	9.81-9.40	0.11-1.59	10.12- -0.08	26.26-4.79
$x=0.05$	43.74	2.91	0.17	10.26-9.64	0.12-1.76	10.00- -0.15	28.16-4.99
$x=0.06$	42.42	2.62	0.14	10.39-9.67	0.12-1.88	9.29- -0.51	32.54-5.11
$x=0.07$	39.28	1.24	0.06	10.67-9.94	0.16-1.98	9.22- -0.46	32.88-5.17

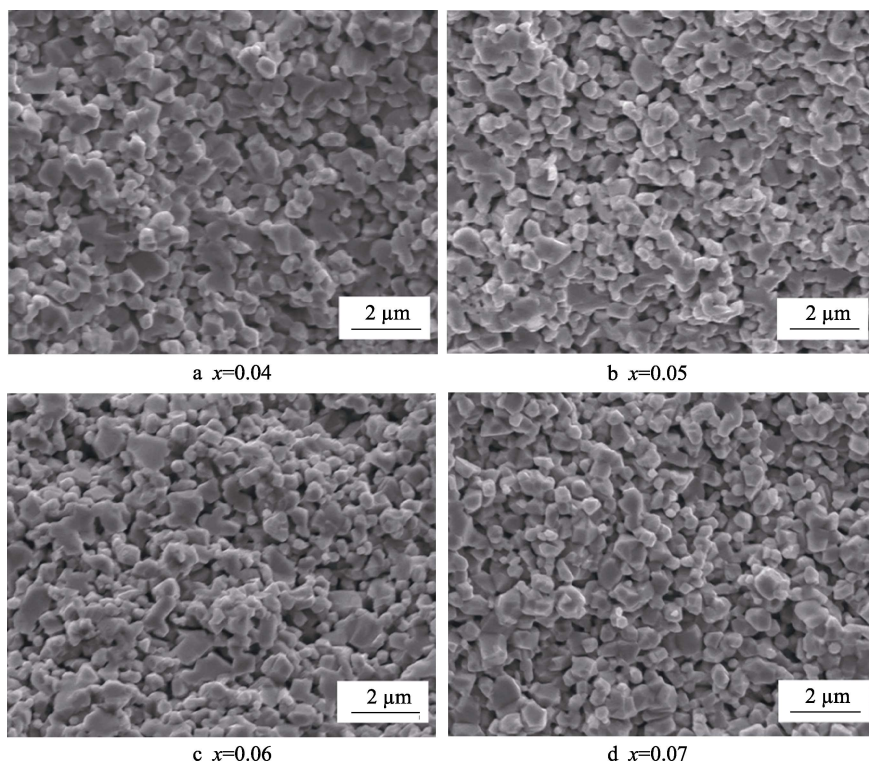


图 2 $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的 SEM 形貌
Fig.2 SEM images of $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites

2.2 离子掺杂对 NiZn 铁氧体电磁特性的影响

4 种 NiZn 铁氧体样品的电磁参数频谱如图 3 所示。可以明显观察到,在相同频率下,复介电常数实部 ε' 和虚部 ε'' 随着 Cu^{2+} 的增多而增大。 $\text{Cu}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 共同掺杂 NiZn 铁氧体, Cu^{2+} 、 Co^{2+} 和 Fe^{2+} 的离子半径分别为 0.072、0.074、0.076 nm, 其中 Cu^{2+} 的离子半径最小,表现出更强的离子极化特性。随着 Cu^{2+} 的增多, NiZn 铁氧体内部的离子极化率增大,极化效应增强,进而引起 ε' 随着 Cu^{2+} 的增多而增大,如图 3a 所示。 Cu^{2+} 占据 B 位引起尖晶石结构的八面体晶格发生畸变,造成晶格缺陷,有利于在铁氧体内产生自由电子,增大电导率,从而使得 ε'' 也随着 Cu^{2+} 的增多而增大,如图 3b 所示。此外,原材料 CuO 有降低铁氧体烧结温度的作用, Cu^{2+} 的引入会加快晶粒的生长,导致铁氧体内部产生的气泡无法及时排出,在其内部产生更多缺陷,进一步增大了介电损耗。

随着频率的提高, ε' 缓慢减小,而 ε'' 则随之增大。这是由离子位移极化引起的 Debye 弛豫现象, Debye 方程为^[14]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{\omega \tau (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

式中: ω 、 ω_{∞} 、 ω_s 、 τ 分别是角频率、光频介电常数、静态介电常数和极化弛豫时间。随着电磁波频率的升高,铁氧体内部载流子的方向变化频率逐渐小于电磁场的频率,弛豫时间 τ 小于电磁场的变化周期,抑制了极化效应,由此引起 ε' 随频率的提高而减小, ε'' 则随频率的提高而增大。

由图 3c、d 可知,随着 Cu^{2+} 掺杂量的增加, μ' 明显减小, μ'' 则增大。铁氧体的磁导率与其饱和磁化强度有密切联系^[15]:

$$\mu = 1 + \chi_{\text{dw}} + \chi_{\text{sp}} = 1 + \frac{3\pi M_s^2 D}{4\gamma} + \frac{2\pi M_s^2}{K_u} \quad (2)$$

式中: χ_{dw} 为畴壁磁化率; χ_{sp} 为固有自旋磁化率; K_u 为各向异性常数; γ 为旋磁比; M_s 为饱和磁化强度;

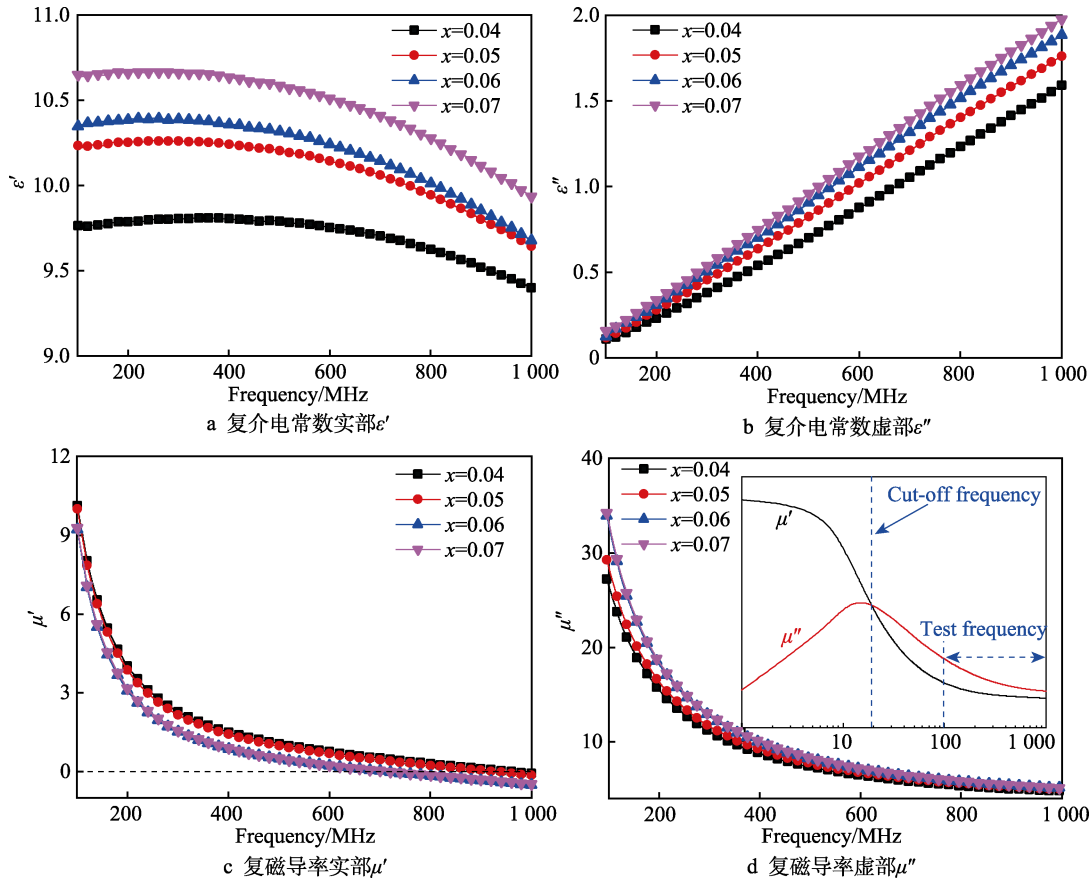


图 3 $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的电磁参数
Fig.3 Electromagnetic parameters of $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites: a) real part of complex permittivity ϵ' ; b) imaginary part of complex permittivity ϵ'' ; c) real part of complex permeability μ' ; d) imaginary part of complex permeability μ''

D 为晶粒的直径。

由表 1 可以看出, Cu^{2+} 的增加导致 M_s 由 44.20 Oe 降至 39.28 Oe, 进而引起材料的 μ' 降低, 在频率为 100 MHz 处的 μ' 值由 10.12 降至 9.22。 μ' 和 μ'' 都随着测试频率的提高而减小, 这是由于磁性材料存在 Snoek 极限, 使得材料的 μ' 值随着频率的提高而减小。本试验合成的 NiZn 铁氧体的截止频率低于 100 MHz, 在高于 100 MHz 的频率下, 其 μ'' 值表现出随着频率的增高而减小的趋势 (见图 3d 中的插图)。此外, 由于铁氧体内存在畴壁共振和旋磁自旋共振, 内部磁各向异性场引起畴壁共振和旋磁自旋共振叠加的磁共振^[16-18], 导致在电磁波频率接近 1 000 MHz 时, NiZn 铁氧体的 μ' 呈现出负值。

2.3 离子掺杂对 NiZn 铁氧体吸波性能的影响

反射损耗 η_{RL} (Reflection Loss, RL) 能够明确反映材料的吸波性能, 计算公式为^[19-20]:

$$\eta_{\text{RL}} = 20 \lg \left| \frac{Z_{\text{in}} - 1}{Z_{\text{in}} + 1} \right| \quad (3)$$

$$Z_{\text{in}} = \sqrt{\frac{\mu_r}{\epsilon_r}} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) \sqrt{\mu_r \epsilon_r} \right] \quad (4)$$

式中: Z_{in} 为归一化输入特性阻抗; c 为真空光速; ϵ_r 、 μ_r 分别为相对复介电常数和相对复磁导率, $\epsilon_r = \epsilon' - j\epsilon''$, $\mu_r = \mu' - j\mu''$; f 为测量频率; d 为吸波材料的厚度。通常, 将反射损耗小于 -10 dB 的频率范围称为有效吸波带宽, 此时的电磁波吸收率达到 90% 以上。

4 种样品的反射损耗如图 4 所示, 可以明显观察到, 随着 Cu^{2+} 掺杂量的增大, 有效吸波带宽覆盖 P 波段的最薄厚度逐渐减小。其中, $x=0.07$ 的样品表现出最佳的吸波性能, 在厚度仅为 6.6 mm 时, 有效吸波带宽能够覆盖整个 P 波段。材料对电磁波的吸收能力有 2 个重要的影响因素: 阻抗匹配特性和电磁衰减能力。前者反映了电磁波在空气与材料界面处的反射程度, 后者是由材料自身对电磁波能量的转化而引起的衰减。材料的阻抗匹配特性可由阻抗匹配系数 M_z 表征^[21]:

$$M_z = \frac{2Z'_{\text{in}}}{|Z_{\text{in}}|^2 + 1} \quad (5)$$

式中: Z'_{in} 是归一化输入特性阻抗 Z_{in} 的实数部分。理论上, M_z 越接近常数 1, 则吸波层与空气之间的阻抗匹配就越好。当 $M_z = 1$ 时, 材料与空气之间实现理想的阻抗匹配。

4 种 NiZn 铁氧体样品的阻抗匹配系数如图 5 所示。在不同厚度下, 样品的最大 M_z 值都随着 Cu^{2+} 掺

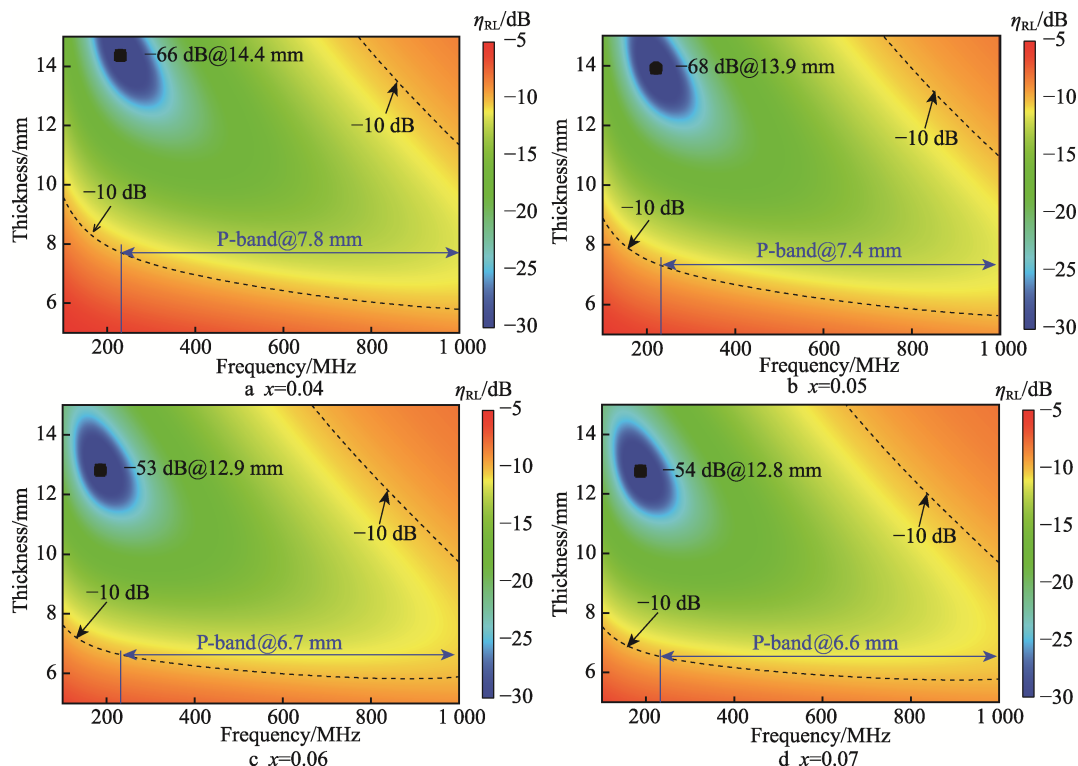


图4 $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的反射损耗等高线频谱
Fig.4 RL contour spectrum on reflection loss, etc. of $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites

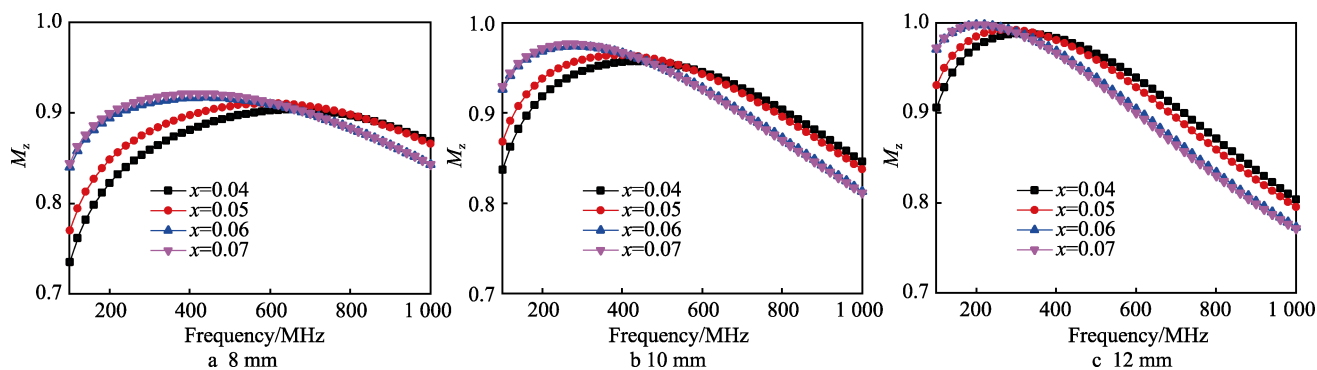


图5 不同厚度下 $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的阻抗匹配系数频谱
Fig.5 Impedance matching coefficient spectrum of $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites with different thicknesses

杂量的增加而逐渐增大, 其中 $x=0.07$ 的 NiZn 铁氧体具有最大的 M_z 值。这表明增加 Cu^{2+} 掺杂量能够提高 NiZn 铁氧体与空气之间的阻抗匹配特性, 电磁波更容易从空气入射进材料内部, 有效减弱电磁波在空气与材料接触的界面处的反射强度。

材料的电磁衰减能力由衰减系数 α 表示^[22-23]:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{c} \times \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon') + \sqrt{(\mu''\varepsilon'' - \mu'\varepsilon')^2 + (\mu'\varepsilon'' + \mu''\varepsilon')^2}} \quad (6)$$

样品在 P 波段的电磁波衰减系数 α 如图 6 所示。在一定频率下, 材料的衰减系数随着 Cu^{2+} 掺杂量的增加而增大。其中, $x=0.07$ 的样品表现出最大的 α 值。这表明增加 Cu^{2+} 掺杂量有利于提高材料对电磁波的衰减能力, 对增强材料的吸波性能有积极作用。

随着样品厚度的增大, 所有样品的反射损耗峰向

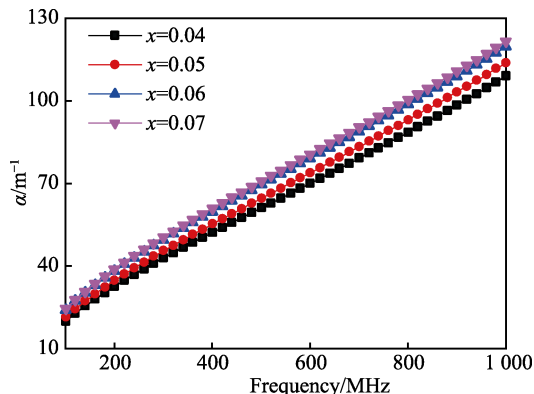


图6 $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的衰减系数频谱
Fig.6 Attenuation coefficient spectra of $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites

低频移动。通常, 在 GHz 以上的频率范围内, $1/4$ 波长谐振机制对反射损耗峰的频移起主导作用^[24]:

$$d = \frac{2k-1}{4} \lambda = \frac{2k-1}{4} \times \frac{c}{f(\text{Re}[\sqrt{\epsilon_r \mu_r}])} \quad (7)$$

式中: k 为正整数; λ 为介质中电磁波的波长。当 $1/4$ 波长谐振机制起主导作用时, 反射损耗峰对应

的 d/λ 值是 $1/4$ 的奇数倍。在 $100 \sim 1\,000$ MHz 内, 不同厚度 4 个样品的反射损耗与 d/λ 的关系如图 7 所示, 可以观察到反射损耗峰出现在 $0.08 \sim 0.1$ 内, 远低于 $1/4$ 。这一结果表明, 相较于 GHz 频段, 在 $100 \sim 1\,000$ MHz 内, $1/4$ 波长谐振机制对吸波性能的影响程度减弱, 而材料自身对电磁波的衰减能力则有明显增强。

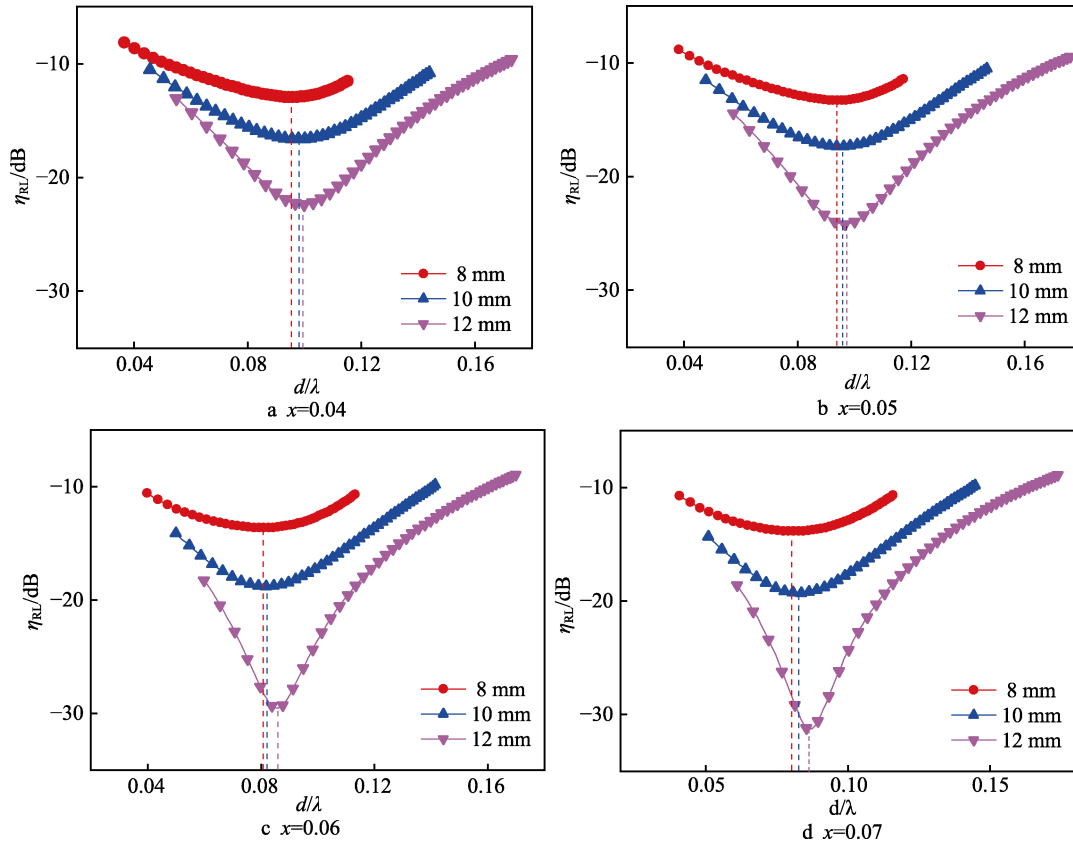


图 7 $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 样品的反射损耗 η_{RL} 与 d/λ 关系
Fig.7 Relationship between the η_{RL} and d/λ of $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrites

3 结论

本文通过高温固相反应法成功合成了不同 Cu^{2+} 掺杂量的 $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁氧体材料, 其具有单一的尖晶石相和均匀的颗粒尺寸。随 Cu^{2+} 掺杂量的增加, 材料的 M_s 下降, 使其在 $100 \sim 1\,000$ MHz 内 μ' 值减小而 μ'' 值增大, 提高了材料的阻抗匹配特性。由于材料对电磁波衰减能力的增强, 其吸波匹配厚度突破 $1/4$ 波长谐振机制的限制而明显降低。 NiZn 铁氧体的最佳匹配厚度随着 Cu^{2+} 掺杂量的增加而显著减小, 其中, Cu^{2+} 掺杂量 $x=0.07$ 的 $\text{Ni}_{0.22}\text{Zn}_{0.66}\text{Cu}_x\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.08-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 材料, 在 6.6 mm 厚度下的有效吸波带宽覆盖了整个 P 波段。

致谢

衷心感谢九所的俞国俊老师在本文撰写过程中提供的帮助!

参考文献:

- [1] HE Peng, WANG Xi-xi, CAI Yong-zhu, et al. Tailoring $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ Nanosheets to Tune Local Conductive Network as an Environmentally Friendly Material for Highly Efficient Electromagnetic Interference Shielding[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(13): 6080-6088.
- [2] ZHANG Jun-ming, WANG Guo-wu, WANG Tao, et al. Genetic Algorithms to Automate the Design of Metasurfaces for Absorption Bandwidth Broadening[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(6): 7792-7800.
- [3] HE Peng, CAO Mao-sheng, SHU Jin-cheng, et al. Atomic Layer Tailoring Titanium Carbide MXene to Tune Transport and Polarization for Utilization of Electromagnetic Energy beyond Solar and Chemical Energy[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(13): 12535-12543.
- [4] ZHAO Jia-hui, LIU Lei, JIANG Rong-li, et al. Dielectric Relaxation and Magnetic Resonance in Microwave Absorption Performance of $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 1$) Nanocrystals

- [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(15): 18347-18355.
- [5] 何朋, 蔡永珠, 曹茂盛. 剥离的碳化钛(d-Ti₃C₂T_x)纳米片吸波性能[J]. *表面技术*, 2020, 49(2): 75-80.
- HE Peng, CAI Yong-zhu, CAO Mao-sheng. Microwave Absorption Properties of Delaminated Titanium Carbide (d-Ti₃C₂T_x) Nanosheet[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(2): 75-80.
- [6] CAO Mao-sheng, CAI Yong-zhu, HE Peng, et al. 2D MXenes: Electromagnetic Property for Microwave Absorption and Electromagnetic Interference Shielding[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 359: 1265-1302.
- [7] 杨盛, 游文彬, 裘立成, 等. 核壳结构吸波材料的研究进展[J]. *科学通报*, 2018, 63(8): 712-724.
- YANG Sheng, YOU Wen-bin, QIU Li-cheng, et al. Progress on Microwave Absorption Materials with Core-Shell Structure[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, 63(8): 712-724.
- [8] 李泽, 王建江, 高海涛. P 波段吸波材料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2020, 48(3): 1-5.
- LI Ze, WANG Jian-jiang, GAO Hai-tao. Research Progress of Low Frequency P Band Wave Absorbing Material[J]. *New Chemical Materials*, 2020, 48(3): 1-5.
- [9] 刘敏, 陈奕初, 张柯, 等. 预压压强对镍锌铁氧体微观结构和磁性能的影响[J]. *磁性材料及器件*, 2021, 52(3): 68-71.
- LIU Min, CHEN Yi-chu, ZHANG Ke, et al. Effect of Preloading Pressure on the Microstructure and Magnetic Properties of NiZn Ferrite[J]. *Journal of Magnetic Materials and Devices*, 2021, 52(3): 68-71.
- [10] 程利霞, 刘焕威, 苏童霓, 等. 预烧工艺对镍锌铁氧体微观结构和磁性能的影响[J]. *磁性材料及器件*, 2021, 52(4): 65-69.
- CHENG Li-xia, LIU Huan-wei, SU Tong-ni, et al. Effect of Pre-Sintering Process on the Microstructure and Magnetic Properties of NiZn Ferrite[J]. *Journal of Magnetic Materials and Devices*, 2021, 52(4): 65-69.
- [11] ANDREEV V G, MENSHOVA S B, KLIMOV A N, et al. The Influence of Basic Composition and Microstructures on the Properties of Ni-Zn Ferrite Radio-Absorbing Materials[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015, 393: 569-573.
- [12] MAZEN S, ABU-ELSAAD N I, NAWARA A S. The Influence of Various Divalent Metal Ions (Mn²⁺, Co²⁺, and Cu²⁺) Substitution on the Structural and Magnetic Properties of Nickel-Zinc Spinel Ferrite[J]. *Physics of the Solid State*, 2020, 62(7): 1183-1194.
- [13] 韩围棋. 水热法合成镍铁氧体及性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
- HAN Wei-qi. Study on Preparation and Properties of Ni-Zn Ferrites by Hydrothermal Method[D]. Shenyang: Northeastern University, 2010.
- [14] 侯志灵, 王殿杰, 何朋, 等. Fe₃O₄ 纳米纺锤体复合材料的制备及其高性能微波吸收[J]. *科学通报*, 2018, 63(34): 3667-3676.
- HOU Zhi-ling, WANG Dian-jie, HE Peng, et al. Preparation of Fe₃O₄ Nanospindle Composites and High Performance Microwave Absorption[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2018, 63(34): 3667-3676.
- [15] HWANG J, CHOI M, SHIN H S, et al. Structural and Magnetic Properties of NiZn Ferrite Nanoparticles Synthesized by a Thermal Decomposition Method[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(18): 6279.
- [16] SUN K, FAN R H, ZHANG Z D, et al. The Tunable Negative Permittivity and Negative Permeability of Percolative Fe/Al₂O₃ Composites in Radio Frequency Range[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(17): 172902.
- [17] TSUTAOKA T, KASAGI T, HATAKEYAMA K. Permeability Spectra of Yttrium Iron Garnet and Its Granular Composite Materials under Dc Magnetic Field[J]. *Journal of Applied Physics*, 2011, 110(5): 053909.
- [18] TSUTAOKA T. Frequency Dispersion of Complex Permeability in Mn-Zn and Ni-Zn Spinel Ferrites and Their Composite Materials[J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 93(5): 2789-2796.
- [19] HE Peng, HOU Zhi-ling, ZHANG Kai-lun, et al. Lightweight Ferroferric Oxide Nanotubes with Natural Resonance Property and Design for Broadband Microwave Absorption[J]. *Journal of Materials Science*, 2017, 52(13): 8258-8267.
- [20] ZHANG Xiao-juan, ZHU Jia-qiang, YIN Peng-gang, et al. Tunable High-Performance Microwave Absorption of Co_{1-x}S Hollow Spheres Constructed by Nanosheets within Ultralow Filler Loading[J]. *Advanced Functional Materials*, 2018, 28(49): 1800761.
- [21] TANG Min, ZHANG Jun-ying, BI Song, et al. Ultrathin Topological Insulator Absorber: Unique Dielectric Behavior of Bi₂Te₃ Nanosheets Based on Conducting Surface States[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(36): 33285-33291.
- [22] 王殿杰, 侯志灵. 不同结构磁性四氧化三铁纳米材料的介电特性和微波吸收性能[J]. *表面技术*, 2020, 49(2): 61-67.
- WANG Dian-jie, HOU Zhi-ling. Dielectric Properties and Microwave Absorption Properties of Magnetic Ferroferric Oxide Nanocomposites with Different Structures[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(2): 61-67.
- [23] XUE Jun-sheng, ZHANG Han-zhuo, ZHAO Jia-hui, et al. Characterization and Microwave Absorption of Spinel MFe₂O₄ (M=Mg, Mn, Zn) Nanoparticles Prepared by a Facile Oxidation-Precipitation Process[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2020, 514: 167168.
- [24] WANG Dian-jie, ZHANG Jun-ying, HE Peng, et al. Size-Modulated Electromagnetic Properties and Highly Efficient Microwave Absorption of Magnetic Iron Oxide Ceramic Opened-Hollow Microspheres[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(17): 23043-23049.