

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Дарвиш Мустафа Адел Абделаиз Элсайед

СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ  
ГЕКСАФЕРРИТОВ М-ТИПА

01.04.10 Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Морченко Александр Тимофеевич

кандидат физико-математических наук,  
доцент кафедры «Технологии материалов  
электроники», НИТУ «МИСиС»

Научный консультант:

Труханов Алексей Валентинович

кандидат физико-математических наук,  
научный сотрудник кафедры «Технологии  
материалов электроники», НИТУ  
«МИСиС»

Москва - 2021

## Содержание

Введение .....	4
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....	13
1.1 Ферриты с гексагональной структурой .....	13
1.2 Кристаллохимия гексаферритов.....	14
1.3 Гексаферрит <b>М</b> -типа и его структура .....	16
1.4 Фазообразование в системе ВаО – Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Феррит типа Ва <b>М</b> .....	17
1.5 Замещенные ферриты <b>М</b> -типа .....	18
1.6 Электрофизические свойства ферритов .....	19
1.7 Магнетизм гексаферритов.....	21
1.8 Микроволновые свойства гексаферритов .....	25
1.8.1 Механизмы потерь в ферритах.....	25
1.8.2 Ферромагнитный резонанс (ФМР).....	26
1.8.3 Потери в ферритах <b>М</b> -типа .....	29
1.9 Композиты для защиты от электромагнитных помех.....	29
1.10 Гексаферриты и композиты на их основе для применения в антенной технике.....	34
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....	42
2.1 Получение образцов гексаферрита бария.....	42
2.1.1 Общие принципы керамического метода приготовления ферритов .....	42
2.1.2. Получение образцов гексаферрита бария с различной степенью замещения железа..	43
2.2 Получение образцов феррит-содержащих композитов .....	44
2.2.1 Подготовка гексаферрита, используемого для приготовления композитов .....	44
2.2.2 Получение композитов ПВДФ/ГФ методом термопрессования.....	45
2.2.3 Получение эксфолиированного графита .....	46
2.2.4 Получение композитов ПВДФ/ГФ с добавками эксфолиированного графита .....	47
2.3 Используемые методы исследования свойств образцов.....	48
ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ДИАМАГНИТНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕКСАФЕРРИТА ВаFe <sub>12-x</sub> (Sn,Zr) <sub>x</sub> O <sub>19</sub> .....	51
3.1 Фазовый состав, структурные параметры, магнитные и электродинамические характеристики гексаферрита ВаFe <sub>12-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>19</sub> .....	51
3.1.1 Фазовый состав и кристаллическая структура гексаферрита ВаFe <sub>12-x</sub> Sn <sub>x</sub> O <sub>19</sub> .....	51

3.1.2	Микроструктура замещенного гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ .....	58
3.1.3	Магнитные и электродинамические характеристики гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ .....	61
3.2	Фазовый состав, структурные параметры, магнитные и электродинамические характеристики гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ .....	72
3.2.1	Фазовый состав и кристаллическая структура гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ .....	72
3.2.2	Микроструктура гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ .....	78
3.2.3	Магнитные и электродинамические характеристики гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ .....	81
ГЛАВА 4. СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННОГО ГЕКСАФЕРРИТА $\text{BaFe}_{11,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{19}$ .....		90
4.1	Структурные параметры, магнитные и электродинамические характеристики композиционных материалов на основе $\text{BaFe}_{11,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{19}$ и ПВДФ (ГФ/ПВДФ) .....	90
4.1.1	Структурные параметры гексаферрита $\text{BaFe}_{11,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{19}$ .....	90
4.1.2	Структурные параметры композитов ГФ/ПВДФ .....	92
4.1.3	Магнитные и электродинамические характеристики композитов ГФ/ПВДФ .....	96
4.1.4	Потенциал практической реализации композитов ГФ/ПВДФ на примере антенных технологий .....	104
4.2	Свойства композиционных материалов на основе ГФ/ПВДФ с добавками эксфолиированного графита (ГФ/ПВДФ/ЭГ) .....	110
4.2.1	Структурные параметры композитов ГФ/ПВДФ/ЭГ .....	110
4.2.2	Результаты рамановских исследований композитов ГФ/ПВДФ/ЭГ .....	116
4.2.3	Магнитные, электрические и электродинамические характеристики композитов ГФ/ПВДФ/ЭГ .....	119
Выводы .....		131
Публикации автора по теме диссертации .....		133
Список литературы .....		135
Список используемых сокращений (аббревиатур) .....		156
Условные обозначения встречающихся в тексте физических величин .....		158

## Введение

### Общая характеристика работы

#### Актуальность работы

Достижения в области развития информационных, телекоммуникационных радиолокационных и радионавигационных технологий, разработка новых видов радиоуправляемых аппаратов, широкое применение электромагнитных эффектов в научных исследованиях, геологоразведке и сейсмологии, внедрение их в промышленные технологические процессы и медицину привели к значительному росту использования как самих электромагнитных излучений (ЭМИ) в практически полезных целях, так и электронных приборов и электротехнических устройств, вызывающих такие излучения в виде побочных эффектов. Все это, в конечном счете, приводит к появлению особого вида загрязнения окружающей среды – паразитного электромагнитного излучения, электронного шума и т. п. [1–3], что обычно определяют как электромагнитные помехи, в том числе на радиочастотах [4].

Итогом бурного прогресса радиоэлектронных средств является нежелательное воздействие их друг на друга при одновременной работе. Так, электромагнитные волны (ЭМВ), создаваемые электронными компонентами, могут отражаться от окружающих предметов или интерферировать с волнами, исходящими от соседних электронных компонентов. Для того, чтобы избежать такого взаимовлияния разрабатываются согласованные правила, стандарты и процедуры, призванные заложить основы для обеспечения условий электромагнитной совместимости радиоэлектронных средств, дающей возможность их надлежащего функционирования в реальных условиях эксплуатации. Таким образом, представляется важным, чтобы разработка приборов и устройств велась с учетом этих требований, и они могли нормально осуществлять свои функции независимо от местоположения или даже страны пребывания [5]. Для этого необходимо учитывать окружающую электромагнитную обстановку путем осуществления защитных мер и/или снижая вредное воздействие на среду. В частности, способами, помогающими избежать вмешательств такого рода, являются отражение или поглощение нежелательного излучения, исходящего от источника электромагнитного помех [6,7].

Способность радиоэкранирующих материалов к отражению и поглощению излучения можно описать в терминах эффективности экранирования ( $SE$ ), измеряемой в децибелах.

Общая эффективность экранирования ( $SE_T$ ) выражает способность материала отражать, поглощать и передавать электромагнитное излучение [8,9]:

$$SE_T(dB) = -10 \log \frac{P_t}{P_i} = -20 \log \frac{E_t}{E_i} = -20 \log \frac{H_t}{H_i}, \quad (1)$$

$$SE_T(dB) = SE_A + SE_R + SE_M, \quad (2)$$

где  $P$ ,  $E$ , и  $H$  представляют мощность, амплитудные значения векторов напряженности электрического и магнитного поля в ЭМВ, а  $t$  и  $i$  соответственно относятся к прошедшей и падающей части излучения.  $SE_M$ ,  $SE_R$ , и  $SE_A$  – это эффективность экранирования, обусловленная многократными переотражениями в материале, отражением и поглощением соответственно. Величиной  $SE_M$  можно пренебречь, если  $SE_T$  или  $SE_A \geq 10$  dB или если значения  $SE_A$  близки к нулю. Поэтому  $SE_T$  обычно определяется суммой лишь двух членов [10,11]:

$$SE_T(dB) = SE_A + SE_R. \quad (3)$$

Следовательно, устранение электромагнитных помех можно осуществить путем оптимизации параметра  $SE_T$  за счет варьирования значений  $SE_A$  или  $SE_R$  [12]. Но если параметр  $SE_A$  пропорционален электропроводности  $\sigma$  и относительной магнитной проницаемости  $\mu_r$ , то величина  $SE_R$  пропорциональна  $\sigma$  и обратно пропорциональна  $\mu_r$  [13]:

$$SE_A(dB) = 8.68t \left[ \frac{\sigma \omega \mu_r}{2} \right]^{\frac{1}{2}} = 3.34t \sqrt{f \sigma \mu_r}, \quad (4)$$

$$SE_R(dB) = 10 \log \frac{\sigma}{16\omega \varepsilon_0 \mu_r}, \quad (5)$$

где  $\omega$  – угловая частота ( $\omega = 2\pi f$ ), а  $\varepsilon_0$  – диэлектрическая проницаемость свободного пространства (воздуха). Таким образом, в идеале можно достичь высокой эффективности радиоотражения или радиопоглощения за счет надлежащего выбора (или разработки) материала с соответствующим сочетанием электрических и магнитных характеристик.

Поэтому в последнее время во всем мире наблюдается интенсивная деятельность в области поиска, разработки и исследования материалов, потенциально пригодных для этой цели. В частности, гексаферриты переживают настоящий бум активности, особенно в свете недавно обнаруженных у них неожиданных свойств, в частности, при низкой температуре обычно присущих материалам, называемым мультиферроиками, однако в данном случае имеющей место и при комнатной температуре. Как выясняется, гексаферриты **M**-типа

(гексаферриты бария), изучению которых издавна посвящено множество работ, в том числе и данная диссертация, далеко не исчерпали своего потенциала.

Согласно предыдущим исследованиям, чистый и замещенный гексаферрит бария в основном был изучен в области более высоких частот (8,2 – 75 ГГц, т.е. от X- до V-диапазона), в основном из-за того, что именно здесь находится частота естественного ферромагнитного резонанса таких материалов. Сильно стимулировало интерес к гексаферритам и стремление к использованию все более сверхвысоких частот в современных и перспективных телекоммуникационных системах. Изыскания ведутся в том числе в целях применения гексаферритов для электромагнитного экранирования и антенных приложений. Полученные результаты явились весьма многообещающими и указывают на то, что гексаферрит ВаМ может быть использован в этих диапазонах и в названном качестве. Однако не меньший интерес представляет для исследователей и область относительно низких частот, в частности, от 1 до 8,2 ГГц (L, S, C и J-диапазоны), поскольку в ней сосредоточены телекоммуникационные и прочие приложения, используемые в промышленных, медицинских, научных и многих других отраслях.

Таким образом, решение задачи нахождения оптимальных пределов регулирования критически значимых параметров материала (проводимость  $\sigma$ , относительная проницаемость  $\mu_r$ , толщина  $t$ ) для достижения необходимого уровня защиты от ЭМИ (за счет повышения отражательной или поглощательной способности) является не только весьма актуальным, но и представляется вполне возможным.

### **Цель работы**

Разработка и исследование новых типов магнитных функциональных материалов – замещенного гексаферрита М-типа и композитов на его основе, а также анализ их применимости для электромагнитного экранирования и в антенных системах технологиях.

### **Основные задачи:**

Для достижения указанной цели в работе решались следующие конкретные задачи:

1. Получение объектов исследований: керамических гексаферритов трёх систем  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0,1, 0,3, 0,6, 0,9, 1,2$ ) методом твердофазных реакций и композиционных материалов на основе системы « $\text{BaFe}_{11,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{19}$  – ПВДФ – эксфолиированный графит» с варьируемой концентрацией магнитного и углеродного наполнителей – методом термопрессования.

2. Установление влияния гетеровалентных замещений на фазовый состав и структурные параметры керамических составов гексаферритов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $x = 0, 1, 0, 3, 0, 6, 0, 9, 1, 2$ ) в зависимости от степени диамагнитного замещения.
3. Изучение изменения магнитных и электродинамических характеристик диэлектрической и магнитной проницаемости, тангенсов угла потерь и коэффициент отражения в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц) гексаферритов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  в зависимости от химического состава образцов ( $x = 0, 1, 0, 3, 0, 6, 0, 9, 1, 2$ ).
4. Установление влияния соотношения магнитной ( $\text{BaFe}_{11,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{19}$ ) и полимерной (поливинилиденфторид, ПВДФ) фаз в композиционных материалах типа «гексаферрит/ПВДФ» (от 5 до 20 масс.% ПВДФ) на их магнитные и электродинамические характеристики. Оценка перспектив использования композиционного материала в антенных технологиях.
5. Установление влияния концентрации углеродного наполнителя на магнитные и электродинамические характеристики композиционного материала, содержащего 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.%  $\text{BaFe}_{11,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{19}$ . Оценка перспектив его использования в качестве поглотителя электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне.

### **Научная новизна**

Появление современных форм электромагнитного загрязнения окружающей среды вызвало растущую потребность в разработке новых материалов – как используемых в качестве защитных (радиоэкранирующих), так и позволяющих создавать устройства, эффективно функционирующих в таких условиях. Однако достаточно сложной задачей является достижение эффективности экранирования в относительно низкочастотной области СВЧ диапазона (ниже 7-8 ГГц), что требует оптимизации таких характеристик материала, как комплексные диэлектрическая и магнитная проницаемости и электропроводность экранирующего материала.

К настоящему времени нам известно лишь ограниченное число работ, посвященных изучению гексаферрита М-типа в целях электромагнитного экранирования, результаты которых оставляли желать лучшего. Поэтому выбор темы диссертационного исследования, связанного с получением и систематическим изучением физических свойств различных видов функциональных материалов на базе гексаферрита М-типа с диамагнитными замещениями катионов железа представляет несомненный интерес и обладает новизной.

В работе методом твердотельных реакций были синтезированы керамические образцы гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Me}_x\text{O}_{19}$  с тремя типами диамагнитных замещений – одного изовалентного ( $\text{Al}^{3+}$ ) и двух гетеровалентных ( $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$ ), обладающих ионными радиусами ниже и выше замещаемого катиона  $\text{Fe}^{3+}$ .

Впервые в диапазоне замещений  $0 \leq x \leq 1,2$  проведено подробное изучение их фазового состава, структурных, электрофизических, магнитодинамических характеристик и микроструктуры. Последнее является весьма важным для выявления факторов, сильно влияющих и на формирование электродинамических свойств.

Для выявления оптимальных путей получения новых радиоэкранирующих материалов, был проведен целенаправленный поиск не изученных ранее составов композитов, содержащих феррит **М**-типа. Так, для дальнейшего модифицирования свойств методом компрессионного формования на основе одного из разработанных составов гексаферрита и сополимеров поливинилиденфторида (ПВДФ) был приготовлен ряд полимерных матричных композитов, что кроме новых функциональных свойств обеспечивает приобретение материалом конструкционной гибкости и избавляет от такого недостатка, как хрупкость, обычно присущего керамическим ферритам.

В работе осуществлена первая попытка показать, что гексаферрит **М**-типа и композиты на его основе могут быть использованы в качестве перспективных материалов для электромагнитного экранирования и найти применение в антеннах для указанных выше частотных диапазонов L, S, C и J, а также доказать принципиальную возможность управления его характеристиками в достаточно широких пределах.

В частности, было установлено, что гексаферрит бария, замещенный трехвалентными катионами типа  $\text{Al}^{3+}$ , сам по себе не может дать хороших результатов для применения в системах электромагнитного экранирования, но в составе композита с PVDF он приобретает необходимые качества.

В то же время было показано, что использование для замещения железа в **ВaМ** четырехвалентных катионов  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  может значительно увеличить электромагнитное поглощение за счет других механизмов. Так, увеличение размера частиц способствует поглощению падающего электромагнитного излучения. Также впервые показано, что снижение величины магнитной проницаемости может явиться одной из причин, позволяющих использовать гексаферриты **М**-типа в указанной полосе частот (L, S, C и J-диапазонах).

Продемонстрировано, что разработанный образец композита на основе Al-замещенного гексаферрита бария и ПВДФ, полученный методом компрессионного формования, может

выступать в качестве подложки для изготовления антенн и обладает преимуществами по сравнению с его коммерческим аналогом FR4, а также может быть использован для электромагнитного экранирования как радиоотражающий материал вблизи частоты 2,45 ГГц. Показано также, что этот же композиционный материал может приобрести радиопоглощающие свойства за счет изменения его электрофизических свойств путем введения в его состав малых доз углеродного материала (эксфолиированный графит). При этом ширину полосы и уровень поглощения можно эффективно регулировать содержанием графитового наполнителя.

### **Практическая значимость работы**

Избавление от электромагнитных излучений или их экранирование представляет собой сложную проблему, влияющую на функционирование электронных устройств и представляющую угрозу для здоровья человека. Поэтому в ее решении значительную роль играет разработка поглощающих и\или отражающих материалов.

В данной работе предпринята попытка решить эту проблему путем разработки и исследования материалов, которые могут быть использованы в приложениях для электромагнитного экранирования и антенных системах, работающих в L, S, C и J-поддиапазонах СВЧ излучения. Показаны пути достижения необходимых показателей на примере замещенных гексаферритов М-типа. Продемонстрированы возможности управления свойствами материала в широких пределах вариацией его состава и созданием на его основе полимерных композитов. Все типы изученных материалов перспективны для их практического применения в полосе частот ~2-4 ГГц.

В частности:

- предложены и изучены составы керамических гексаферритов двух систем:  $BaFe_{12-x}Sn_xO_{19}$ ,  $BaFe_{12-x}Zr_xO_{19}$ ;

- разработаны композиционные материалы на основе порошкообразного гексаферрита  $BaFe_{11,7}Al_{0,3}O_{19}$  в полимерной матрице с варьируемым соотношением магнитной и полимерной фаз (ГФ/ПВДФ), которые обладают рядом преимуществ перед материалом-аналогом FR4, используемым в антенных системах;

- использование в композите ГФ/ПВДФ добавок эксфолиированного графита позволяет использовать его в качестве радиоэкранирующего материала. Наибольшее ослабление энергии электромагнитного излучения наблюдается в области частот 2,4 ГГц.

## **Основные положения и результаты, выносимые на защиту:**

1. Сопоставление результатов формирования микроструктуры и фазового состояния керамических образцов гексаферритов ВаМ с двумя типами гетеровалентного замещения диамагнитными катионами – с ионным радиусом ниже и выше замещаемых катионов железа ( $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ ,  $0,1 \leq x \leq 1,2$ ). В диапазоне замещений  $x \leq 0,3$  составы являются однофазными и описываются пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$ . Увеличение степени замещения выше  $x=0,6$  приводит к появлению примесных фаз  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ . Особенностью поведения микроструктурных и магнитных параметров (таких как средний размер зерен и коэрцитивная сила) носит в исследованных материалах разнонаправленный характер.
2. Корреляция электродинамических характеристик Sn и Zr-замещенных гексаферритов бария с их химическим составом обусловлена в первую очередь ослаблением связей между магнитоактивными ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и изменением диэлектрических потерь при диамагнитных замещениях. Основной вклад в ослабление энергии электромагнитного излучения вносят диэлектрические потери.
3. Разработанные композиционные материалы на основе порошкообразного гексаферрита  $\text{BaFe}_{11,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{19}$  в полимерной матрице с варьируемым соотношением магнитной и полимерной фаз (ГФ/ПВДФ) обладают рядом преимуществ перед материалом-аналогом FR4, используемым в антеннах. Так, материал с 10 масс.% ПВДФ характеризуется более высокими показателями по коэффициенту усиления и эффективности излучения за счет более низкого уровня диэлектрических потерь, демонстрируя при этом равномерную диаграмму направленности в широком диапазоне частот, а эффективность экранирования за счет отражения на уровне 32 дБ.
4. Использование в композиционном материале ГФ/ПВДФ добавок эксфолиированного графита (ЭГ) позволяет использовать такие композиты в качестве радиоэкранирующих материалов. Наибольшее ослабление энергии электромагнитного излучения наблюдается в области частот 2,4 ГГц. Максимальная эффективность экранирования ( $>|-50|$  дБ) достигнута в образце с содержанием 5% ЭГ.
5. Доказательство возможности управления свойствами материалов на основе гексаферритов М-типа в широких пределах вариацией его состава за счет диамагнитных замещений в структуре и созданием на его основе полимерных композитов.

6. Все типы разработанных материалов имеют серьезные перспективы практического применения, поскольку их рабочий диапазон соответствует полосе частот  $\sim 2-4$  ГГц, который используется для коммуникаций в промышленности, научной и медицинской сферах, при этом испытывается дефицит материалов, обладающих приемлемой широкополосностью в низкочастотной области СВЧ-диапазона. Потенциал для дальнейшего совершенствования материалов, используемых для экранирования, следует искать в первую очередь в повышении роли магнитной подсистемы.

### **Достоверность результатов работы:**

Результаты диссертационного исследования получены с использованием современного измерительного и аналитического оборудования.

Методом рентгеновской дифракции исследована структура и размер кристаллитов полученных образцов гексаферрита и его композитов с использованием дифрактометра Empyrean (PANalytical) при 300 К (излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), работающего в диапазоне углов дифракции  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $80^\circ$ .

Для исследования химического строения некоторых приготовленных композитных образцов использовали FTIR-спектрометр Nicolet 380 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA), спектральный диапазон  $4000-400 \text{ см}^{-1}$ , разрешение  $1 \text{ см}^{-1}$ . Спектры комбинационного рассеяния света изучались с помощью рамановского микроскопа Thermo DXR3 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA), спектральный диапазон составлял от  $100$  до  $3500 \text{ см}^{-1}$  при длине волны лазера  $532 \text{ нм}$  и мощности  $10 \text{ МВт}$ .

Микроструктуру поверхности отдельных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 10 (Zeiss, Германия) с микроаналитической системой AZtecLive Advanced with Ultim Max 40 (Oxford Instruments, Великобритания).

Проводимость переменного тока при комнатной температуре исследовалась в зависимости от частоты до  $1 \text{ МГц}$  с помощью двухзондового метода с помощью измерителя RLC. Поверхности каждого дискообразного образца были покрыты серебряной пастой для улучшения контакта с двумя электродами.

Исследование процессов намагничивания всех подготовленных образцов проводили при комнатной температуре с использованием вибрационного магнитометра (Cryogenic Ltd., Великобритания, Лондон) вплоть до максимальных значений полей ( $2 \text{ Тл}$ ).

Параметры, необходимые для расчета показателей ЭМС, были получены в диапазоне от 700 МГц до 7 ГГц с помощью измерительной установки, функциональная схема которой построена на основе векторного анализатора цепей Rohde & Schwarz ZVL-13 с ячейкой в коаксиальной линии, предназначенной для кольцевых образцов. Настройка прибора велась с использованием полной двухпортовой калибровки (полная калибровка для всех  $S$ -параметров  $S_{11}$ ,  $S_{22}$ ,  $S_{12}$  и  $S_{21}$ ). Для обработки результатов измерений пропускания и отражения использовался метод Николсона-Росса-Вейра.

Аутентичность полученных результатов и их интерпретации подтверждается участием автора в конференциях, а также публикациями в известных рецензируемых изданиях.

**Личный вклад автора:**

Автор непосредственно участвовал в изготовлении и подготовке образцов к измерениям, проводил исследования электрических, магнитных и электродинамических характеристик всех объектов исследования, осуществлял систематизацию, обработку, анализ и интерпретацию экспериментальных результатов, готовил материалы научных публикаций по теме исследования. Большинство использованных результатов получено и опубликовано в соавторстве с сотрудниками кафедры ТМЭ НИТУ «МИСиС».

# ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Ферриты с гексагональной структурой

В последнее десятилетие наблюдается повышенное внимание к ферритовым материалам как к основе множества технических приложений вообще и взрывной рост интереса к гексаферритам (ГФ), в частности. В наибольшей мере это связано с возможностью их использования в качестве функциональных сред для создания электронных компонентов мобильной и беспроводной связи на микроволновых частотах (ГГц), поглотителей электромагнитных волн (ЭМВ) в безэховых камерах для обеспечения электромагнитной совместимости (ЭМС), радиоотражающих и радиопоглощающих, радиоэкранирующих материалов (РОМ, РПМ, РЭМ), например, применяемых в технологиях скрытности и малозаметности (стелс). На базе гексаферритов разрабатывают также композиционные материалы с широким спектром применений.

С тех пор как люди эпохи неолита впервые использовали подвешенный кусок железной руды (природный минерал под названием *магнетит*, двойной оксид, имеющий химическую формулу  $Fe_3O_4$ ) в навигации, человечество стало применять разнообразные магнитные вещества для множества прикладных целей. Однако понимание магнитных явлений и связанных с ними физических процессов стало приходить лишь с началом исследования электричества.

К настоящему времени уже известно, что магнетит относится к структурному классу соединений, известных как шпинели, и является одним из представителей широкого спектра ферримагнетиков на основе оксида железа (III), называемых ферритами. Ферриты-шпинели имеют общую формулу  $MeFe_2O_4$ , где Me в случае магнетита представляет собой двухвалентный катион  $Fe^{2+}$ , обладая гранецентрированной кубической структурой. В виде магнитной керамики ферриты широкого спектра составов применяются в радиотехнике, СВЧ-электронике, вычислительной и микросистемной технике, медицине и т.п.

С участием шпинельных блоков строятся также некоторые составы из группы ферритов, обладающих гексагональной кристаллической структурой, известных также под названием гексаферритов. Последние являются чрезвычайно важными материалами с коммерческой и технологической точек зрения, причем объемы производства одного только гексаферрита бария (BaM) составляют 50% от всех магнитных материалов, выпускаемых во всем мире [14]. С момента открытия гексаферритов в 1950-х годах интерес к ним продолжает расти. Так, каждый год публикуется огромное количество статей, посвященных разработке и

исследованию как самих гексаферритов, так и композиционных материалов (КМ) на их основе для создания электронных компонентов, работающих в диапазоне высоких значений мощности и частоты, а также используемых в построении систем оперативной памяти. Кроме того, в последнее время наблюдается взрывной всплеск интереса к нанотехнологическим аспектам материаловедения ферритов, в частности, к применению гексаферритов совместно с углеродными нанотрубками (УНТ), многослойными УНТ, графеном и т. д.

Гексаферриты (ГФ) являются ферритмагнитными материалами, магнитные свойства которых неразрывно связаны с их кристаллической структурой. Все они обладают магнитокристаллической анизотропией (МКА), т.е. их спонтанная намагниченность имеет некоторую предпочтительную ориентацию относительно кристаллографических направлений структуры. По этому признаку их можно разделить на две основные группы: одноосные ГФ, имеющие единственную ось легкого намагничивания (ОЛН), и ГФ, характеризующиеся анизотропией с плоскостью или конусом легкого намагничивания (ЛПН и КЛН соответственно).

## 1.2 Кристаллохимия гексаферритов

Все гексаферриты имеют весьма сложные типы плотноупакованной кристаллической структуры [15], которые могут быть интерпретированы по-разному, но в первом приближении могут рассматриваться как «молекулярные» комбинации трех сортов ферритовых ионных соединений: **S** (шпинель,  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ ), **M** ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) и **H** ( $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ). **W**-феррит ( $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ) может рассматриваться как комбинация  $\mathbf{M} + 2\mathbf{S}$ , **X**-феррит ( $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ ) =  $\mathbf{W} + \mathbf{M} = 2\mathbf{M} + 2\mathbf{S}$ , **Z**-феррит ( $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) =  $\mathbf{M} + \mathbf{Y}$ , **U**-феррит ( $\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$ ) =  $\mathbf{Z} + \mathbf{M} = 2\mathbf{M} + \mathbf{Y}$ .

На рисунках 1.1 и 1.2 в качестве примера показана кристаллическая структура гексаферрита **M**-типа. Изображения укладки его слоев, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, были опубликованы Sudakar и др. [16]. Другие, более сложные гексаферриты, составлены подобным образом.

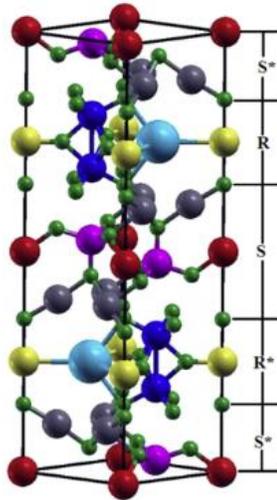


Рисунок 1.1 – Кристаллическая структура гексаферрита бария **М**-типа  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ . Красные, лиловые, серые, синие и желтые шарики представляют собой катионы железа в узлах  $2a$ ,  $4f_1$ ,  $12k$ ,  $4f_2$  и  $2b$  соответственно. Маленькие зеленые шарики – анионы кислорода, а большие голубые шарики – катионы бария [17]

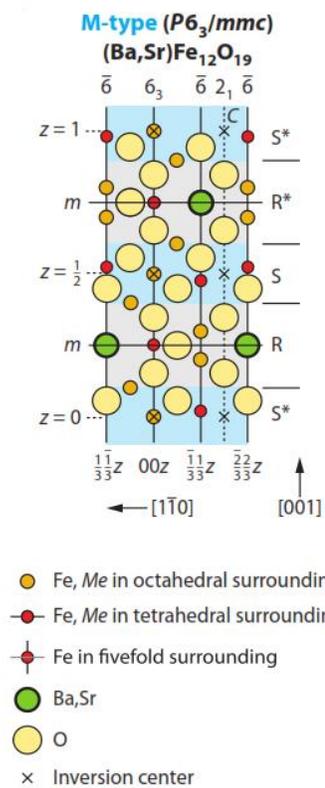


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение кристаллической структуры гексаферрита **М**-типа  $(\text{Ba},\text{Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  [18]

Катион  $Ba^{2+}$  подобно аниону  $O^{2-}$  является крупным ионом, поэтому барий обычно замещает кислород где-либо в кислородной решетке. Но поскольку он все же немного меньше иона кислорода, то искажает решетку в непосредственной близости от себя. Ион бария может быть заменен другим двухвалентным металлом без особых искажений структуры при условии, что ион-заместитель имеет достаточный размер (например, стронций или свинец). Катионы  $Fe^{3+}$  и  $Me^{+2}$ , имеющие гораздо меньший размер, внедряются в промежутки между анионами кислорода. И двухвалентные, и трехвалентные катионы могут находиться как в октаэдрических, так и в тетраэдрических позициях кислородного каркаса, подобно ситуации, имеющей место в обращенных шпинелях, а также в тригонально-бипирамидальных пустотах, которые образуются в гексаферритах, содержащих блок **R**. Для описания гексагонального кристалла используются четыре индекса Миллера  $h, j, k, l$ . Главная (гексагональная) ось ориентирована в кристаллографическом направлении  $[0001]$ , а три другие оси проходят через базисную плоскость  $(0001)$  гексагонального многогранника под углами  $120^\circ$  друг к другу. Главная ось называется  $c$ -осью, а размер решетки в ее направлении – параметром решетки  $c$ . В гексаферритах все три оси базисной плоскости равны между собой, поэтому для описания правильного гексагонального кристалла требуется лишь один дополнительный параметр – длина одной из сторон базисного шестиугольника ячейки. Таким образом, для определения размеров кристаллической ячейки гексаферрита достаточно знать только два параметра решетки –  $c$  и  $a$ .

### 1.3 Гексаферрит **M**-типа и его структура

Соединение типа гексаферрита **BaM** ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) известно издавна, значение его точки плавления  $1390^\circ C$  было определено в 1936 году [19,20]. Тем не менее, структура **BaM** долгое время не подтверждалась как изоморфная гексагональному минералу магнетоплюмбиту до тех пор, пока в начале 1950-х годов не была впервые изучена и охарактеризована в магнитном отношении в лаборатории фирмы Philips [21]. **BaM** первоначально был назван ферроксдюрот (*ferroxdure*) в отличие от феррита со структурой шпинели под названием феррокскуб (*ferroxcube*) [22]. Формульная («молекулярная») единица феррита типа **M** состоит из одного **S** и одного **R** блоков, с перекрытием гексагонально и кубически упакованных слоев. Базисная плоскость, содержащая катион бария, является плоскостью зеркальной симметрии, следовательно, два **S** блока, лежащие выше и ниже блока **R**, являются результатом поворота на  $180^\circ$  вокруг  $c$ -оси друг относительно друга. Для продолжения структуры затем требуется зеркальный к **R** блок **R\***, вследствие чего для построения элементарной ячейки требуются две формульные единицы **M**. В результате формула элементарной ячейки приобретает вид

$SRS^*R^*$ , где \* означает поворот блока на  $180^\circ$  вокруг  $c$ -оси. Параметры решетки ВаМ составляют  $23.17 \text{ \AA}$  вдоль оси  $c$  и  $5.89 \text{ \AA}$  вдоль оси  $a$  в базисной плоскости, причем параметр  $a$  оказался постоянным для всех гексаферритов бария [15]. Поскольку отношение высоты и ширины ячейки составляет 3,94, то ВаМ обладает большой кристаллической анизотропией, которая в других гексаферритах становится еще выше.

#### 1.4 Фазообразование в системе ВаО – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Феррит типа ВаМ

Система ВаО – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была впервые исследована еще в 1946 году [23], но в указанной и других ранних работах приводилось множество противоречивых результатов. Так, иногда сообщалось о гексагональной фазе ВаFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> как сосуществующей наряду с  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вплоть до 1400 °С, а в некоторых случаях – как фазе, вовсе не формирующейся. Путаница, возможно, возникла из-за других метастабильных фаз, которые за время, прошедшее с тех пор, удалось таки определить. ВаМ и ВаFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в виде твердого раствора взаимно нерастворимы друг в друге [24], и обе формируются при температуре от 650 до 1000 °С, выше которой может также развиваться третья фаза до тех пор, пока тернарная смесь не достигнет своей точки ликвидуса 1175 °С. Указанная третья фаза была определена как метастабильная гексагональная фаза Ва<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, устойчивая до точки ее плавления (1350 °С) и возвращающаяся к ВаМ и Ва<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>11</sub> при охлаждении [25]. В стандартных керамических соединениях гексагональные ВаFe фазы существуют ниже 1000 °С [26], но есть также две различные фазы ВаFe<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, которые могут сосуществовать с ВаМ и ВаFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в виде  $\beta$ -ВаFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, существующей до 1000 °С, и  $\alpha$ -ВаFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – выше 1000 °С [27]. Было обнаружено, что кристаллизация ВаМ обладает энергией активации 73,2 ккал/моль при температурах выше 735 °С [28,29].

При приготовлении феррита в качестве прекурсора часто используется ВаСО<sub>3</sub>, который иногда присутствует в материале в кристаллической форме, в качестве исходного материала или продукта разложения, которые должны разлагаться до 700 °С, т.е. прежде, чем могут образовываться ферриты бария [30]. В 1973 году было тщательно исследовано поведение смесей ВаСО<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в различном соотношении Fe:Ва (2–12) в процессе их нагрева до 750–1200 °С. Было установлено, что значение соотношения сильно влияет на состав конечных продуктов. Ниже 1000 °С при всех исследованных соотношениях сосуществовали фазы ВаМ и ВаFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> до тех пор, пока они не прореагируют с образованием Ва<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>11</sub> при более высокой температуре, при этом при температурах от 1000 до 1150 °С продуктами реакции были Ва<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>11</sub> и ВаFe<sub>2</sub>O<sub>11</sub> при соотношениях Fe:Ва в пределах 2–3 и ВаМ и Ва<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>O<sub>11</sub> вплоть до соотношения Fe:Ва = 12. Фаза ВаFe<sub>4</sub>O<sub>7</sub> никогда не наблюдалась, и выше 1150 °С все смеси разлагались, возвращаясь обратно к фазам ВаМ и ВаFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [27].

Остается много неясностей по поводу точного диапазона составов твердых растворов, в котором может существовать ВаМ в чистом виде. Так, имеющиеся утверждения относительно подходящих значений соотношения Fe:Ва варьируются от 10–12 [26] до 11,4–2, [24,31], 11,6–12 [32] или даже составляющего ровно 12 [33]. Кажется, что из исходных стехиометрических прекурсоров легче создать гексаферрит более сложного состава, чем относительно простые ферриты М-типа. В [34] в диапазоне между 600 и 950 °С была выявлена другая фаза, идентифицируемая как ВаО·nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (n = 4–5,8), которая имеет спектр рентгеновской дифракции, очень похожий на М-феррит, и это, возможно, позволит в дальнейшем объяснить некоторые из указанных выше очевидных расхождений.

Основываясь на данных Мёссбауэровской спектроскопии, Lipka и др. утверждали, что оптимальное соотношение Fe:Ва для цитратного геля составляет 10,8, при этом феррит начинает формироваться при 600 °С, образец является однофазным в диапазоне 950–1100 °С, а когда соотношение Fe:Ва оказывается выше или ниже указанного значения, фазы α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и α-FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> представлены в качестве вторичных фаз [35].

Pullar и др. продемонстрировали, что однофазный ВаМ может быть получен из стехиометрических водных золь-гелевых предшественников, стабилизированных галогенидными или нитратными противоионами [36–38]. Кроме того, они показали, что ни ВаFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ни γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не являются необходимыми в качестве фазы прекурсоров, поскольку аморфные золи на основе FeOОН кристаллизуются в α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 400 °С, который затем превращается непосредственно в феррит М при 600–700 °С, что приводит к образованию однофазного ВаМ при температуре от 700 до 1000 °С [39]. Быстрый рост зерен происходит выше 1200 °С, что ведет к прерывистому росту зерна, а ВаМ плавится около 1500 °С, диссоциируя на фазы W и X [40].

Поскольку ВаМ в коммерческом отношении является наиболее важным гексагональным ферритом для промышленности, его химический состав в твердом состоянии изучен гораздо более подробно, чем у других гексагональных ферритов. При этом различия в протекающих реакциях и конечном продукте сильно зависят от используемого производственного процесса.

### 1.5 Замещенные ферриты М-типа

Согласно [41] в феррите ВаМ железо может быть замещено катионами Al<sup>3+</sup> вплоть до получения состава ВаFe<sub>4,2</sub>Al<sub>7,8</sub>O<sub>19</sub>. В [42] сообщалось о ферритах с замещениями до состава ВаFe<sub>5</sub>Al<sub>7</sub>O<sub>19</sub>; причем необычным является то, что в качестве предшествующей фазы при 500 °С был замечен оксид Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, сменяющийся затем при 850 °С на смесь двух фаз (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и

феррит **M**-типа), что может быть связано с восстановительным характером процесса горения. Liu и др. показали, что при гидротермальном синтезе  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  (в предположении, что можно использовать меньше Ba), возможно достичь степеней замещения  $x \geq 6$ , хотя при использовании этого метода в синтезированном продукте при  $x > 0,9$  было замечено присутствие небольшого количества  $\text{BaCO}_3$  [43]. Авторы утверждают, что идеальное соотношение  $(\text{Fe}+\text{Al}):\text{Ba}$  было снижено до 9,5, а фаза **M** не формируется до 230 °C и в дальнейшем не является единственной фазой до тех пор, пока при 250 °C не произойдет реакция в течение 4 ч. Выяснилось также, что при замещениях  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  можно использовать более высокие уровни содержания  $\text{Fe}^{2+}$  у предшественника, и в той же мере, что и для образца с  $x = 6$ , прекурсор состоял исключительно из ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ , причем в процессе синтеза все катионы  $\text{Fe}^{2+}$  преобразовались в  $\text{Fe}^{3+}$ . Это связано с тем, что  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  также является шпинелью и способствует формированию **M**-фазы. Поскольку трехвалентные лантаниды, а также  $\text{Ga}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$  имеют самый высокий предел растворимости в **BaM**, это позволило получить гексаферриты с полной заменой железа лантаном [44] (несмотря на большой ионный радиус  $\text{La}^{3+}$ ) и галлием [45]. Замещение железа катионами  $\text{In}^{3+}$  и  $\text{Sc}^{3+}$  в ферритах **M**-типа удалось довести лишь до составов  $\text{BaIn}_{3,4}\text{Fe}_{8,6}\text{O}_{19}$  и  $\text{BaSc}_{1,8}\text{Fe}_{10,2}\text{O}_{19}$  [46].

## 1.6 Электрофизические свойства ферритов

Широко известно, что по своим электрическим свойствам ферриты относятся к классу магнитных полупроводников (а в некоторых случаях – даже диэлектриков), особенно если в их составе имеются катионы переменной валентности (например, наряду с трехвалентными катионами железа  $\text{Fe}^{3+}$  находятся даже в небольших количествах двухвалентные катионы  $\text{Fe}^{2+}$ ). Электросопротивление значительно снижается за счет облегчения процесса обмена электронами, происходящего «скачками» между разновалентными ионами. Концентрация электронов, участвующих в обмене, практически не зависит от температуры, и их можно рассматривать как носители заряда, обеспечивающие протекание тока по так называемому прыжковому механизму проводимости [47–49]. Именно по этой причине весьма высокой для оксидов электропроводностью обладает магнетит. В ферритах могут реализовываться два возможных механизма проводимости – электронный (*n*-типа) и дырочный (*p*-типа). В материалах с высоким сопротивлением при замене одного катиона другим с более низким уровнем валентности возникает проводимость *p*-типа; если же катион-заместитель предпочитает более высокую валентность, это приводит к *n*-типу проводимости. В ферритах избыток железа (или дефицит кислорода во время их спекания при высоких температурах) способствует образованию катионов  $\text{Fe}^{2+}$ , что приводит к появлению проводимости *n*-типа. В

случае дефицита железа наблюдается  $p$ -тип проводимости, который, впрочем, редко встречается в ферритах [50]. Таким образом, если ферритовый материал должен иметь какие-либо электрические применения, то в составе следует избегать избытка железа. Кроме того, в поликристаллических керамических ферритах зерна с низким сопротивлением разделены высокоомными прослойками (границами), в результате чего создается межграницная поляризация, которая также может привести к проводимости на переменном токе. В более крупнозернистых ферритах роль данного механизма снижается [51].

Для ферритов также является характерным относительно большое значение диэлектрической проницаемости, которая зависит не только от состава материала, но и от частоты электрического поля, в которое они помещены, она падает с ростом частоты. Объяснение высокой диэлектрической проницаемости в области низких частот основано на основе представлений модели «зерно-прослойка», впервые разработанной Купсом [52]. Вклад в значение проницаемости  $\epsilon$  может вносить и механизм переориентации дипольных комплексов разновалентных ионов железа.

Что касается ферритов с гексагональной структурой, то, например, авторы [53] отмечали в феррите стронция наличие колоссальной диэлектрической проницаемости в области низких частот. Этот результат они объясняли в рамках модели «зерно-прослойка» и поляризации Максвелла-Вагнера в керамической среде.

В работе [54] магнитная и электронная структура ферритов  $(\text{Ba,Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  была исследована с использованием теории функционала плотности в приближении локальной спиновой плотности. Показано, что ионы железа почти полностью спин-поляризованы и находятся в высокоспиновом состоянии ( $S = 5/2$ ). Магнитное упорядочение оказывает сильное влияние на электронную структуру, в то время как спин-поляризационное расщепление почти постоянно. Эти гексаферриты вблизи 0 К являются полупроводниками  $n$ -типа с шириной запрещенной зоны  $E_g$  около 0,63 эВ что даже ниже, чем у «классических» полупроводников Si и Ge (соответственно 1,17 и 0,75 эВ вблизи 0 К, 1,11 и 0,67 эВ при комнатной температуре).

Другие исследователи показали, что  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , и  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  с точки зрения магнитной структуры имеют вдоль оси  $c$  коллинеарное ферримагнитное упорядочение с температурой Нееля  $\sim 720$  К [55] и 737 К [56] соответственно. И такая спиновая конфигурация сохраняется вплоть до самой низкой температуры без какого-либо магнитного перехода [57].

Авторы [58] еще в 2015 году указали на существование нетривиального основного состояния электрических диполей в системах типа ВаМ с геометрически фрустрированными квантовыми электрическими диполями («дефект диполей»), высказав убеждение в

возможности существования необычной жидкоподобной квантовой фазы электрических диполей (наподобие спиновой жидкости), характеризующейся блуждающими низкоэнергетическими возбуждениями с небольшим энергетическим зазором. По их мнению, фрустрированные магнетики являются уникальной системой, которая еще послужит поистине неисчерпаемым источником множества ожидаемых экзотических явлений.

### **1.7 Магнетизм гексаферритов**

Все гексаферриты содержат по крайней мере один большой катион металла с зарядом +2 (обычно  $\text{Ba}^{2+}$  или  $\text{Sr}^{2+}$ ), который вызывает небольшое искажение в решетке из-за различий в размерах и отвечает за появление магнитокристаллической анизотропии (МКА) в гексаферрите. Наиболее распространенные гексаферриты имеют предпочтительное направление намагничивания вдоль оси  $c$ , и кристаллиты в свободном состоянии в приложенном поле выстраиваются этими своими осями параллельно полю. Поэтому в материалах со взаимно ориентированными кристаллитами картины рентгеновской дифракции отличаются от тех, в которых кристаллиты ориентированы случайным образом. Магнитные свойства материала зависят направления относительно оси текстуры: намагниченность насыщения  $M_s$  достигается при более низком значении внешнего поля, а значения коэрцитивной силы  $H_c$  выше, если поле приложено параллельно оси  $c$ , чем когда оно направлено перпендикулярно легкой оси (ОЛН). Это отражается и на форме кривой намагничивания. Типичный вид петли магнитного гистерезиса и ее основные параметры приведены на рисунке 1.3.

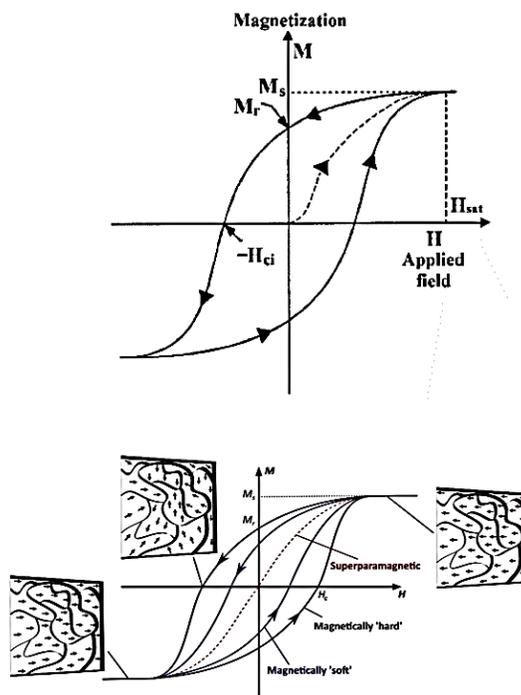


Рисунок 1.3 – Петля магнитного гистерезиса [59,60]

Отношение остаточной намагниченности к намагниченности насыщения  $M_r/M_s$  для изотропных неориентированных образцов составляет около половины значения, достигаемого в хорошо ориентированных образцах [61], коэрцитивная сила  $H_c$  ориентированных образцов также выше в направлении оси  $c$  [62]. Степень МКА можно оценить величиной констант магнитокристаллической анизотропии  $K_1$  и  $K_2$ , являющихся мерой энергии, необходимой для поворота намагниченности от направления ОЛН в кристаллической решетке к направлению трудного намагничивания (ОТН), т.е. к состоянию с более высокой энергией, или значением поля магнитной анизотропии  $H_A$  ( $A \cdot m^{-1}$ ).

Для монокристаллических образцов гексагональной сингонии общее выражение энергии анизотропии определяется суммой  $E_K = K_0 + K_1 \sin^2 \varphi + K_2 \sin^4 \varphi + \dots$ , где  $K_0$  – энергия при ориентации намагниченности вдоль ОЛН, а  $\varphi$  – угол между направлением намагниченности и осью  $c$  [63]. В магнитоодноосных ферритах члены более высокого порядка обычно не играют большой роли, поэтому коэффициенты выше второго порядка часто не учитывают ввиду их малости;  $K_0$  также обычно опускают, т.к. ОЛН является энергетически наиболее выгодной ориентацией, и потому начало отсчета энергии можно принять равным нулю. Высокая кристаллографическая анизотропия является необходимым условием для достижения высокой коэрцитивности феррита. Так, например, константы анизотропии для

ВаМ составляют  $K_1 > 300000 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-3}$  и  $K_2 = 0$ , что делает его весьма магнитотвердым материалом, подходящим для использования в качестве постоянных магнитов [61]. Магнитная анизотропия здесь обусловлена вкладом спина железа, находящегося в тригонально-бипирамидальных позициях, что вызывает высокую анизотропию магнитоодноосных ферритов [64].

Эффективное поле магнитной анизотропии  $H_A$  прямо пропорционально константе анизотропии и обратно пропорционально намагниченности материала. Поскольку в гексаферрите бария  $K_1 > 0$ , он является магнитоодноосным материалом, и для него

$$H_A = 2K_1/I_s, \quad (1.1)$$

где намагниченность  $I_s$  представляет собой магнитный момент единицы объема и связана с намагниченностью единицы массы (удельной намагниченностью) соотношением  $I_s = M_s/\rho$ , а  $\rho$  – плотность материала.

С другой стороны, в материалах с  $K_1 < 0$  возникает другой тип анизотропии – с наименьшим значением энергии, соответствующим намагниченности, лежащей в определенной плоскости или на поверхности конуса, (типа «легкая ось» или «легкий конус»). Поскольку кристаллографическая анизотропия во всех гексагональных ферритах обычно высока, то она превалирует над анизотропией формы, и ориентация намагниченности определяется только соотношением между значениями констант  $K_1$  и  $K_2$ . В частности, среди магнетиков с гексагональной кристаллической решеткой магнетоплюмбита выделяется ферриты с ориентацией намагниченности в базисной плоскости, в которой она может свободно вращаться. В этом состоит их коренное отличие от ферритов с кубической решеткой, поэтому их назвали феррокспланами (*ferroxplane*). Кроме того, и среди гексаферритов типа **Y**, **W** и **Z** встречаются как соединения с единственной ОЛН, совпадающей с гексагональной осью, так и соединения, у которых совокупность направлений легкого намагничивания составляет плоскость, перпендикулярную гексагональной оси – ПЛН.

В силу сказанного выше, феррокспланы не могут служить в качестве основы для создания хороших постоянных магнитов. Однако сочетание высокой проницаемости и низкой коэрцитивной силы делает их превосходным магнитомягким материалом для использования в электронных устройствах, обладающими низким уровнем магнитных потерь на высоких частотах. В феррокспланах первая константа анизотропии доминирует при более низких температурах, а при более высоких температурах важную роль начинает играть вторая константа, что приводит к наблюдаемым изменениям характера анизотропии [65].

Прессованием мелкого порошка в сильном магнитном поле можно получать магнитно-текстурированные поликристаллические образцы феррооксидов с широким спектром анизотропных свойств. Промышленностью выпускаются как изотропные феррооксиды с плоскостями легкого намагничивания, беспорядочно расположенными в материале, так и высокоанизотропные материалы – с параллельными ПЛН кристаллитов.

МКА в ферритах вызывается диполь-дипольными взаимодействиями, которые обычно могут быть рассчитаны с учетом общего магнитного момента решетки и спин-орбитального взаимодействия, в котором направление спина катиона связано с решеткой через его орбитальный момент импульса. Однако несмотря на то, что орбитальные моменты основного состояния ионов  $Fe^{3+}$  известны, в случае ВаМ такие расчеты затруднены из-за примешивания возбужденных состояний катиона к его основному состоянию, что вызвано возмущениями, создаваемыми в силу необычной пятикратной симметрии тригонально-бипирамидальных позиций и дающими основной вклад в константы анизотропии [61]. Если в структуре феррита ион  $La^{3+}$  заместить двухвалентным барием, чтобы получить состав LaМ, один из ионов железа должен перейти в состояние  $Fe^{2+}$ , для компенсации заряда трехвалентного иона. Поскольку  $Fe^{2+}$  имеет большой орбитальный момент, то это приводит и к более сильному спин-орбитальному взаимодействию. По этой причине константа анизотропии в LaМ выше, чем в ВаМ [66]. Аналогичным образом ионы  $Co^{2+}$  вызывают значительное увеличение анизотропии в шпинелях из-за усиления спин-орбитальной связи, и это объясняет, почему константы анизотропии ферритов кобальта настолько велики [67,68]. Другим наиболее важным вкладом в магнитную анизотропию гексаферритов является индуцированная одноосная анизотропия, достигаемая путем воздействия магнитного поля на поликристаллический материал со случайной ориентацией зерен при прохождении через точку Кюри в процессе его охлаждения. Такой процесс часто используется для производства магнитно-ориентированных ферритовых изделий, однако для осуществления диффузии иона или дырки необходимо, чтобы материал обладал высоким значением  $T_c$ . Возможность получения магнитно-ориентированных образцов ферритов типа феррооксидов обусловлена тем, что в них МКА, перпендикулярная оси  $c$ , намного выше, чем анизотропия формы зерен в базисной плоскости  $c$  [15]. В феррооксидовых кобальтовых ферритах предлагаемый механизм обусловлен анизотропным распределением катионов и вакантных катионных узлов, в результате чего получается текстурированный продукт, в котором базисные плоскости всех частиц являются ориентированными [69–71].

Гексаферрит типа ВаМ имеет магнитный момент формульной единицы, равный  $20 \mu_B$ , что определяет высокие значения намагниченности насыщения и точки Кюри. Он также имеет

высокую константу анизотропии  $K_1$ , которая обеспечивает ориентацию ОЛН вдоль оси  $c$  [61]. Магнитоодноосный характер анизотропии должен бы по идее приводить к максимальному теоретическому значению коэрцитивности ВаМ, однако приводимые в литературе значения  $H_c$  для образцов ВаМ, приготовленных стандартными керамическими методами, являются низкими из-за больших размеров зерна в таких материалах, величина же удельной намагниченности  $M_s = 70 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$  близка к максимальному предсказанному значению [21]. Как правило, существуют разногласия по поводу критического размера однодоменности для ВаМ. Первоначально сообщалось, что он составляет 1,3 мкм [61], однако последующие экспериментальные оценки одних исследователей дают большее значение 1,8 мкм [72], другие же сообщают, что он гораздо меньше 460 нм [73]. По расчетам в соответствии с теорией Киттеля в предположении сферической формы частиц этот размер должен лежать между 0,3 и 0,9 мкм [74], и обычно принимают, что он находится в пределах 0,5 - 1 мкм. Тем не менее, все эти значения велики по сравнению с значениями 0,24 мкм для металлического кобальта и 28 нм для железа. Необычным является также то, что размеры домена увеличиваются с температурой, в результате чего при повышении температуры многодоменное зерно будет иметь меньше блоховских стенок. Поэтому в поликристаллическом материале коэрцитивная сила  $H_c$  увеличивается с температурой с 135 кА/м при  $-200 \text{ }^\circ\text{C}$  до 225 кА/м при  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , достигая пика 380 кА/м при  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , после чего убывает. Это справедливо для зерен размером 3 мкм, однако значение коэрцитивной силы для зерен размером до 1 мкм может быть в 40 раз меньше.

## **1.8 Микроволновые свойства гексаферритов**

### **1.8.1 Механизмы потерь в ферритах**

Диэлектрические потери возникают в материалах из-за демпфирования (затухания) колебаний электрических диполей. Помимо внутренних потерь, обусловленных кристаллической структурой, потери, вызванные наличием примесей, пористости и границ зерна в поликристаллических материалах можно интерпретировать как внешние; они доминируют на более высоких частотах, вызывая значительное снижение диэлектрической проницаемости в большинстве материалов на микроволновых частотах. При этом эффективная магнитная проницаемость  $\mu_{eff}$  практически не зависит от частоты до некоторого критического значения  $f_c$ , выше которого  $\mu_{eff}$  быстро убывает как функция  $f^{-1}$  из-за потерь на вихревые токи. Последние, как правило, имеют более низкое значение для материалов с более высокой проницаемостью, но они в то же время связаны с электросопротивлением и толщиной материала. Критическая частота задается выражением:

$$f_c = \frac{4\rho}{\pi\mu_i d^2}, \quad (1.2)$$

где  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление материала,  $\mu_i$  – начальная магнитная проницаемость,  $d$  – толщина образца. Однако, несмотря на то, что ферриты являются хорошими диэлектриками, они все же имеют предельную частоту для их использования [75]. Это обусловлено тем, что в ферритах величина  $f_c$  также связана с магнитными спиновыми эффектами, а потому существует гиромагнитная критическая частота  $f_g$ , также известная как частота спиновой релаксации

$$f_g = \frac{0.1\gamma I_s}{\mu_i}. \quad (1.3)$$

Значение этой частоты определяется в том числе и так называемым гиромагнитным отношением  $\gamma$ , представляющим собой отношение магнитного момента к моменту импульса электрона, которое не зависит от размеров образца ( $\gamma = 0,22 \text{ МГц}\cdot\text{м}\cdot\text{А}^{-1}$ ) [76]. Выражение (1.2) хорошо соблюдается для большинства ферро- и ферримагнетиков, но в материалах с высокой электропроводностью указанные механизмы перекрываются влиянием эффектов вихревых токов [77]. Последние экспоненциально увеличиваются с ростом температуры, но при комнатной температуре в материалах с высоким сопротивлением, таких как большинство гексаферритов, они незначительны, за исключением тех из них, которые содержат значительное количество двухвалентного железа  $\text{Fe}^{2+}$  [78].

### 1.8.2 Ферромагнитный резонанс (ФМР)

Как известно, процесс перемагничивания в общем случае осуществляется за счет процессов смещения доменных стенок и/или процессов поворота векторов магнитных моментов в самих доменах. Если намагничивание происходит в переменных магнитных полях, то на графике зависимости  $f_g$  от  $I_s/\mu_i$  в некотором диапазоне частот наблюдаются изменения, которые можно объяснить резонансными явлениями в системе. Причем резонансы, связанные с колебательным движением стенок Блоха и с колебаниями вектора намагниченности, обусловленными когерентной прецессией обменносвязанных спинов, разнесены по частоте. Как правило, резонанс доменных стенок происходит при более низкой частоте, чем резонанс, вызванный вращением магнитных моментов. В однодоменных частицах доменов разной полярности нет, в результате чего эффекты резонанса доменных стенок (РДС) отсутствуют. Поэтому в материалах, представляющих собой систему однодоменных частиц, можно наиболее отчетливо наблюдать, как по мере увеличения частоты возбуждения вблизи определенной точки значение  $\mu_i$  сначала слегка возрастает, и затем падает, демонстрируя

вблизи частоты  $f_g$  резонанс, называемый ферромагнитным резонансом, или ФМР [77]. При наличии доменной структуры может наблюдаться размытый (диффузный) пик ФМР или несколько пиков.

Ферромагнитный резонанс можно наблюдать на графике комплексной магнитной проницаемости, состоящей из двух компонент – действительной  $\mu'$  и мнимой  $\mu''$  частей (рисунок 1.4). В квазистатическом режиме  $\mu''$  ниже, чем  $\mu'$ , и их значения остаются более или менее постоянными на низких и средних частотах, плавно поднимаясь до пика. На более высоких частотах по мере увеличения магнитных потерь  $\mu'$  испытывает резкое снижение, при этом  $\mu''$  сохраняет тенденцию или остается постоянным, и затем на несколько более высокой частоте также падает. До падения  $\mu''$ , его величина испытывает небольшой рост, связанный с ФМР вблизи критической частоты  $f_g$ , и достигает максимального значения при той же частоте, на которой  $\mu'$  снижается до половины своего первоначального значения перед падением; это и есть частота ФМР  $f_r$ , которая совпадает с величиной  $f_g$  или находится очень близко к ней.

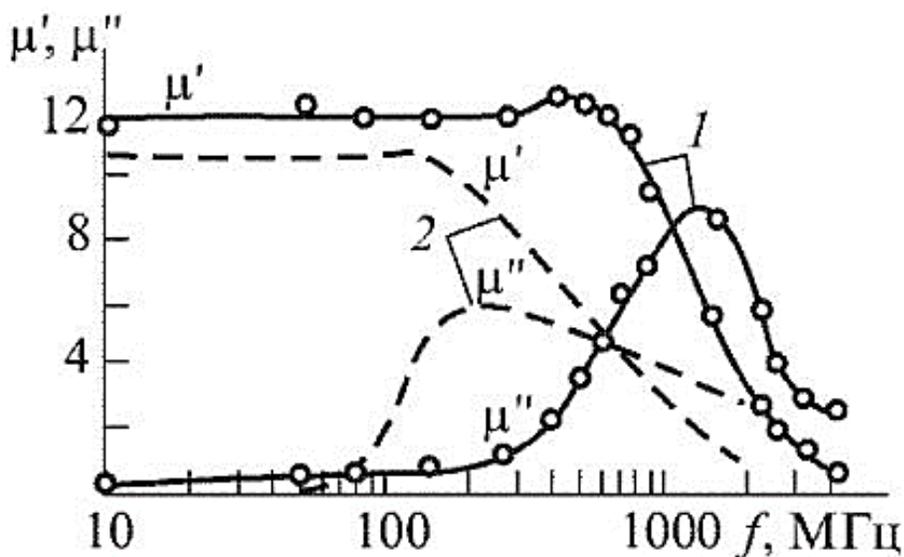


Рисунок 1.4 – Типичные магнитные спектры поликристаллических ферритов:  $\text{Co}_2\text{Z}$  (1) и шпинели  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  (2) [79]

Способность намагниченности вращаться в легкой плоскости в ферритах типа феррооксплана приводит к высокой намагниченности даже на высоких частотах, где использование ферритов со структурой шпинели бесполезно из-за высоких потерь энергии. Ферроокспланы имеют более низкую магнитную проницаемость, чем одноосные ферриты, но они по-прежнему имеют высокие значения частоты дисперсии до 100 МГц, и ФМР в области

ГГц. Поскольку в таких материалах спины могут вращаться в пределах базисной плоскости, но не могут выйти из нее, их прецессия затруднена, что снижает гиромагнитное отношение и смещает частоту резонанса в сторону более высоких значений, по сравнению с другими ферритами, имеющими сопоставимую по величине магнитную проницаемость. При этом в зависимости от способа изготовления свойства феррооксидов можно варьировать в широких пределах (рисунок 1.5).

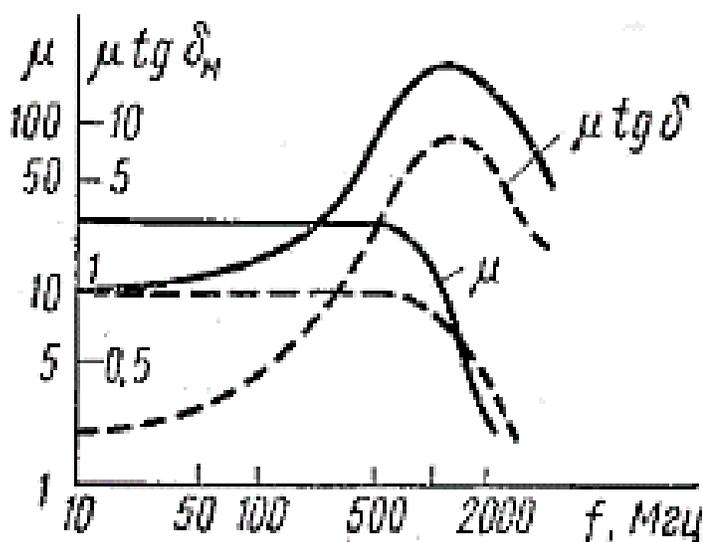


Рисунок 1.5 – Частотная характеристика комплексной магнитной проницаемости ( $\mu' \cong \mu$  и  $\mu'' = \mu \tan \delta_M$ ) кобальтового феррооксидов состава  $(\text{BaO})_{0,177}-(\text{CoO})_{0,117}-(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,706}$  (пунктир – изотропный, сплошная линия – анизотропный феррит) [80]

Повысить магнитную проницаемость материала можно путем сочетания нескольких разнородных веществ, т.е. создавая искусственные, так называемые композиционные материалы (КМ). Например, ферритовые частицы в форме пластин, игл или волокон могут быть распределены в связующей матрице случайным образом или ориентированы в каком-то выделенном направлении с тем, чтобы придать композиту высокую магнитную проницаемость вообще или же для электромагнитных волн определенной поляризации. Выражение для электромагнитного импеданса может быть записано следующим образом:

$$Z = \left(\frac{\mu}{\varepsilon}\right)^{1/2}, \quad (1.4)$$

где  $\mu$  и  $\varepsilon$  – магнитная и диэлектрическая проницаемости соответственно. Коэффициент отражения ЭМВ от достаточно толстого слоя материала при нормальном падении выражается формулой:

$$R = \frac{(1-Z)}{(1+Z)}. \quad (1.5)$$

Как нетрудно заметить, с ростом магнитной проницаемости отражательная способность материала снижается, поэтому за счет изменения степени текстуры КМ и аспектного отношения (формы) частиц наполнителя, можно управлять значениями  $\mu$  и  $R$  [41].

Магнитная и диэлектрическая проницаемости являются частотно-зависимыми параметрами, но если  $\mu$  быстро падает выше критической частоты, то на высоких частотах значение  $\varepsilon$  уменьшается в гораздо меньшей степени, чем  $\mu$ . Поэтому для достижения лучшего согласования импедансов в широком диапазоне частот можно использовать введение в композит дополнительных диэлектрических компонентов в виде волокон или наполнителей иного типа.

### 1.8.3 Потери в ферритах М-типа

В первом упоминании о наблюдении ФМР в ВаМ [61] его частота была охарактеризована как находящаяся вблизи 50 ГГц, и с тех пор появлялись сообщения о значениях резонансной частоты в отсутствие магнитного поля, равных 43 ГГц [81] или 46 ГГц [82]; при этом по мере роста напряженности поля она увеличивается, за исключением случая, когда оно приложено под углом более  $70^\circ$  к  $c$ -оси ориентированного образца. Наименьшее из наблюдавшихся значений ширины линии ФМР в совершенном сферическом образце ВаМ составило  $1,2 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-1}$ , а в поликристаллическом образце – десятки  $\text{кА}\cdot\text{м}^{-1}$  [83].

В работе [84] сообщалось о композитных порошках низкой плотности, которые состояли из полых муллит-кварцевых микросфер диаметром 2-3 мкм, покрытых сначала слоем  $\text{TiO}_2$  осаждением из раствора, а затем с помощью золь-гель метода слоем ВаМ (общая толщина покрытия  $\sim 100 \text{ нм}$ ). Было показано, что в таком материале значение  $f_r$  снижалось до 8,2–8,5 ГГц. Методом Николсона и Росса, подробно описанном в работе [85], Pullar и др. [37] изучали свойства ферритов ВаМ и SrМ, приготовленных в виде измельченных волокон, случайным образом распределенных в парафиновом тороиде с концентрацией 30 vol.%. Было обнаружено, что оба типа ферритов имели низкую магнитную проницаемость ( $< 2$ ), а ФМР в них наблюдался при частоте  $f_r$ , равной 43,5 ГГц и 50 ГГц, соответственно.

### 1.9 Композиты для защиты от электромагнитных помех

Электромагнитное излучение (ЭМИ), проявляющееся как помехи в виде электромагнитного загрязнения, стало серьезной проблемой из-за бурного развития телерадиокоммуникационных технологий и широкого использования электронных устройств [86–88]. Помехи, вызываемые электромагнитным шумом и возникающие либо из естественных

источников (освещение, полярные сияния, грозы, солнечные вспышки и т.д.), либо в результате человеческой деятельности (электрические линии, электронные устройства и т.д.), в пределах частотного диапазона конкретного источника излучения (рисунок 1.6) могут влиять на функционирование или ухудшать производительность другого электронного устройства или электрической цепи, приводить к искажению или потере передаваемых и хранимых данных [89]. Нарушение может быть вызвано электромагнитными взаимодействиями, электромагнитной индукцией или проводимостью. Антропогенный электромагнитный шум также воздействует на жизнедеятельность биологических объектов, нарушая их биологические процессы, в частности, влияя на здоровье человека [90,91].



Рисунок 1.6 – Источники электромагнитных помех [92]

Эти важные проблемы побудили исследователей к разработке материалов для защиты от ЭМИ путем его экранирования или поглощения, имеющих широкий спектр применений, – от электронных до биологических систем включительно [93–96]. Чтобы избежать серьезных

проблем, вызванных ЭМИ, многими организациями были выработаны и стандартизованы правила электромагнитной совместимости (ЭМС) [97]. Так, на уровне Европейского союза в рамках гармонизации законодательств, государств-членов, касающихся ЭМС, принята Директива [5]: Директива 2004/108/ЕС — электромагнитная совместимость (EMC Директива) (89/336/ЕЕС 92/31/ЕС 93/68/ЕЕС) Directive 2004/108/EC Electromagnetic compatibility (Directive EMC, на русском языке — Директива 2014/30/ЕС)], вступившая в силу 20 апреля 2016 года. В Российской Федерации на уровне государственного регулирования политика в этой области осуществляется в соответствии со стандартами Российской Федерации и Таможенного союза (например, ТР ТС 020 2011 (Технический регламент об электромагнитной совместимости технических средств); ГОСТ Р 50397-2011 (МЭК 60050-161:1990). Совместимость технических средств электромагнитная. Термины и определения; ГОСТ 30804.4.7-2013. Совместимость технических средств электромагнитная. Общее руководство по средствам измерений и измерениям гармоник и интергармоник для систем электроснабжения и подключаемых к ним технических средств, 2013; Закон РФ "О связи" № 126-ФЗ 2003 г.).

Электромагнитная совместимость относится к способности оборудования или материала экранировать ЭМИ, чтобы оно не влияло на работоспособность любого оборудования (в том числе и на свою собственную) [98,99]. Использование традиционных металлов или металлических композитов в качестве защитных материалов ЭМИ ограничено из-за их высокой плотности, низкой механической гибкости, коррозии, рутинных и дорогостоящими операций по их обработке. Таким образом, наиболее совершенные радиоэкранирующие материалы (РЭМ) в настоящее время в основном создаются на основе композитов в углеродных, полимерных или керамических матрицах [100–105]. Необходимыми для стандартного защитного материала являются высокая электропроводность, отличная термостойкость и низкая плотность [106,107]. Углеродные наноструктуры расширили область применения по сравнению с металлами из-за их хорошей электрической проводимости, коррозионной устойчивости и гибкости [108,109]. Даже несмотря на то, что углеродные наноструктуры проигрывают по стоимости, требуют сложных процедур синтеза и обладают недостаточно высоким уровнем поглощения ЭМИ, диэлектрические потери в них определяются поляризацией электронов, а не естественным резонансом и дипольной релаксацией Дебая, и за счет этого экранирующие свойства определяются иным механизмом. Кроме того, высокая подвижность электронов обуславливает в них значительное проявление скин-эффекта под действием облучения ЭМ волнами. Имеются также сообщения, что преодолеть изложенные выше ограничения и улучшить уровень радиопоглощения можно

также за счет добавления полимеров в углеродные наноструктуры [110,111]. Таким образом, зачастую оказывается оправданным совместное применение в составе композиционных материалов составляющих на основе углеродных структур и полимеров.

Например, Yu и др. продемонстрировали, что осаждение полианилиновых нанорешеток на графен улучшает поглощение ЭМИ [112]. Vega и др. показали, что поглощение электромагнитной волны материалом, состоящим из частиц  $Fe_3O_4$ , покрытых восстановленным оксидом графена (RGO, BOC) и одностенными углеродными нанотрубками, увеличивалась после их внедрения в матрицу полидиметилсилоксана. В этом случае усиленному поглощению ЭМИ наряду с уменьшением отражательной способности поверхности из-за скин-эффекта способствуют дипольная и межграничная поляризация [113]. В этом контексте важную роль в разработке коммерчески жизнеспособных РЭМ играют проводящие полимеры (ПП) и проводящие полимерные композиты (ППК) (изолирующие полимеры, заполненные электропроводящими наполнителями) [114,115]. Показано, что материалы на основе ПП и ППК обладают коррозионной устойчивостью и низкой массой, имеют желаемые значения электропроводности и высокий уровень поглощения или отражения электромагнитного излучения в широком диапазоне частот [116,117]. К тому же полимеры, объединенные в композиты с наноструктурированными материалами, также улучшают их физические свойства и предотвращают агломерацию, не влияя при этом на уровень защиты от ЭМИ [118–120]. За последние 7 лет количество публикаций, связанных с проблемой ЭМС, показывает весьма заметную тенденцию к росту. Это указывает на важность разработки новых типов РЭМ. Имеется также множество обзоров, посвященных влиянию параметров технологического процесса получения материалов на основе ПП и ППК на их физические и радиоэкранирующие свойства [121–123].

Композит можно представить в виде комбинированного материала, содержащего не менее двух несмешивающихся компонентов и обладающего свойствами, которые весьма отличаются от свойств исходных материалов по отдельности, сочетая их достоинства, а иногда и значительно превосходя их. Матрица, или принимающий материал, может быть полимером, металлом, стеклом или керамикой, в то время как наполнитель или армирующий материал может быть представлен частицами, волокнами, лентами, хлопьями, листами, пластинками или трубками [124,125]. Полимерные композитные материалы используются в ряде промышленных приложений, в основном таких как транспорт, аэрокосмическая промышленность, энергетика, спортивные товары, автомобильная промышленность, оборона и инфраструктура из-за их легкости, высокой прочности и долговечности, простой

обрабатываемости и высокой гибкости [126]. Полимерная матрица, содержащая проводящие наполнители (также известные как полимерные матричные композиты (ПМК), хорошо подходит для применения в качестве РЭМ из-за простоты обработки (или формования) и возможности свести к минимуму или вовсе избежать наличия швов в экране или корпусе. В этом состоит их преимущество перед РЭМ, состоящих из металлических листов, в которых наблюдается утечка ЭМИ, что ухудшает общую эффективность экранирования. ПМК весьма привлекательны для применения благодаря низкой плотности и подходящей электропроводности  $\sigma$  и, следовательно, могут служить перспективным экранирующим материалом. Выбранный тип полимерной матрицы (изолирующий или проводящий полимер) также значительно влияет на общую применимость композитных материалов. Полимеры, которые по своей сути не проводят ток, такие как поливиниловый спирт (ПВС), поливинилиденфторид (ПВДФ), полилактид-пластик, полиуретан, полиэтиленамин и т.д. могут быть сделаны электропроводными путем введения в их состав различных металлов или внедрения металлических наполнителей.

С другой стороны, ПП, по своей сути являются хорошими электрическими проводниками по своей природе, сегодня широко доступны. Некоторые из широко используемых ПП для ЭМИ экранирования приложений включают полианилин, политиофен, полиацетилен, полипиррол и т.д. ПП обладают высокой технологичностью и коррозионной стойкостью, низкой массой и отличной совместимостью с другими материалами по сравнению с металлами и углеродными материалами.

В отличие от металлов и материалов на основе углерода, которые в основном проявляют механизм отражения, ПП обладают уникальными экранирующими свойствами за счет обоих механизмов – отражения и поглощения. Собственная проводимость, присущая сопряженным полимерам, в радиочастотных и СВЧ диапазонах (100 МГц-20 ГГц), делает их лучшим кандидатом для ЭМИ-экранирования. Тщательное исследование свойств уже существующих экранирующих материалов показало, что простые (одиночные) материалы в чистом виде не могут обеспечить все аспекты экранирования, с учетом требований по толщине, широкополосности, массогабаритным показателям, уровню поглощения и т. д., необходимым для обеспечения наилучшей эффективности в различных областях применения и условиях окружающей среды. Поэтому исследователями предпринимается много усилий по использованию свойств материалов ПП в сочетании с различными добавками, композитами, смесями и т. д. Композитные материалы, содержащие ПП в качестве матрицы (хозяин) с органическим или неорганическим наполнителем (гость) или ПП (в качестве гостя) в

изолирующей матрице-хозяине, имеют множество технических применений. В последнее время наноматериалы на основе проводящих полимерных композитов приобретают все большую популярность благодаря простоте управления их электрическими и электромагнитными свойствами, в том в качестве материалов для электромагнитного экранирования [122,127–131]. Электропроводность ( $\sigma$ ) композитного материала должна превышать  $10^{-2}$  См/м для применения в целях ЭМ экранирования и от  $10^{-3}$  до  $10^{-7}$  См/м для применений устройствах в качестве изолирующего материала (например, конденсаторах, аккумуляторах, устройствах сбора и накопления энергии и т.п.) [9].

### **1.10 Гексаферриты и композиты на их основе для применения в антенной технике**

Антенна является незаменимым устройством в оборудовании, предназначенном для преобразования радиочастотного электрического сигнала в электромагнитные волны, и широко используется для передачи и приема сигналов в телекоммуникационных системах беспроводной связи [132]. Современные электронные устройства и системы мобильной связи все чаще применяются в радиовещании (AM/FM), спутниковой и сотовой связи, интеллектуальных транспортных системах и т. д.

Разнообразие областей, требующих использования ферритовых материалов в антенных системах, работающих в соответствующих частотных диапазонах, отражено в таблице 1.1. В частности, на рисунке 1.7 приведена иллюстрация применения антенн в сетях спутниковой связи. Другим быстрорастущим и ёмким рынком является сфера мобильных мультимедийных приложений. При этом во всех мобильных устройствах используются встроенные радиочастотные антенны.

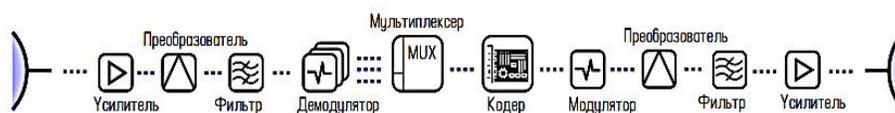


### СПУТНИКИ СВЯЗИ

Спутник связи служат для ретрансляции радиосигнала между точками на поверхности Земли, не имеющими видимости прямого типа.

Большинство спутников имеют **несколько передатчиков-транспондеров**, каждый из которых покрывает некоторую полосу частот.

Транспондеры различаются **поляризацией, частотным диапазоном**, с которыми они работают, и геометрией передающей антенны.



### KA-BAND

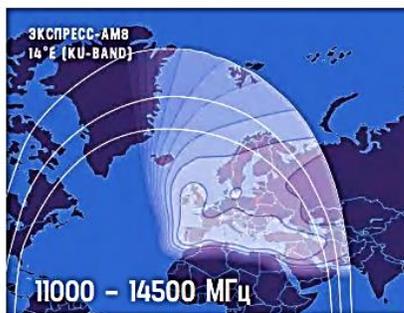
- Низкая стоимость ресурса
- Самые высокие скорости
- Компактность терминала



Множество локальных лучей с высокой пропускной способностью

### KU-BAND

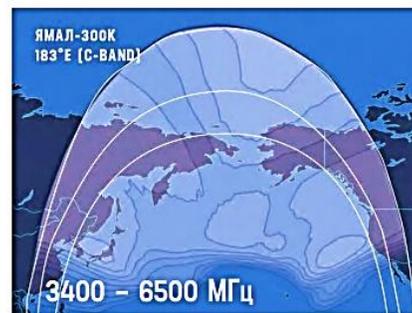
- Большой выбор оборудования
- Выбор платформ
- Широкий спектр технических решений



Региональное покрытие, высокая и средняя пропускная способность

### C-BAND

- 100% покрытие
- Максимальная надежность
- Устойчивость к погодным условиям



Материковая зона покрытия

Рисунок 1.7 – Диапазоны рабочих частот антенн спутниковой связи, применяемых в Российской Федерации [133]

Таблица 1.1 – Частотные диапазоны различных видов беспроводной телекоммуникационной связи

Частотный диапазон	Область применения	Полоса частот (МГц)
Ультракороткие волны (УКВ), или очень высокая частота (ОВЧ), VHF	УКВ-радиовещание (FM, частотная модуляция)	87,5–108
УКВ и СВЧ, VHF+UHF	Европейский стандарт наземного цифрового телевидения	110–270
СВЧ, UHF	GSM 850	350–870
L	PCS 1900	824–894
СВЧ, L + S	LTE или 4G LTE (long-term evolution, долговременное развитие сетей связи) – телекоммуникационный стандарт беспроводной высокоскоростной передачи данных для мобильных телефонов и других терминалов	704–746 746–787 1710–1880 1710–2155 1920–2170
L, S, C  K, Ka, V, W	5G (fifth generation) – стандарт пятого поколения мобильной связи и стандартов телекоммуникаций, следующих за 4G	600-6000 (FR1), 24000-100000 (FR2)
L	GPS (global position system, спутниковая навигационная система)	1574–1576
S	Спутниковое радио(вещание)	2332,5–2345
S, C	WLAN (wireless local area network) – беспроводная локальная сеть (БЛС, БЛВС), например, технология Wi-Fi	2400–2483 5150–5250
C	DSRC (dedicated short-range communication) – выделенная связь ближнего действия	5850–5925

Ферритовые антенны продемонстрировали большой потенциал применения в миниатюрных и широкополосных антенных системах [134–136], поскольку длина  $\lambda$  падающей волны в феррите уменьшается по сравнению с длиной волны  $\lambda_0$  в свободном пространстве:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{(\mu_r \varepsilon_r)^{0,5}}, \quad (1.6)$$

а сам феррит обладает частотной зависимостью магнитной и диэлектрической проницаемости. Кроме того, полоса пропускания ферритовой антенны пропорциональна относительной проницаемости. Благодаря этому можно добиться уменьшения размера антенны и электромагнитного масштабирования. Иными словами, компактная антенна на основе гексаферрита имеет возможность работать в широком диапазоне частот за счет подходящей дисперсии магнитной проницаемости, позволяющей поддерживать длину ЭМВ в антенне на приемлемом уровне. Желательно также снижать магнитные потери, потому что они ухудшают эффективность излучения антенны. [137,138]. Таким образом, высокая относительная проницаемость  $\mu_r$  и низкие магнитные потери ( $\tan \delta_M = \mu''/\mu'$ ) являются необходимым условием достижения миниатюризации и высокого значения к.п.д. антенн, используемых в системах мобильной связи. Предпринимаются многочисленные усилия по разработке радиочастотных ферритовых материалов с низким уровнем потерь [139–143].

Для синтеза ферритов используются методы химической и керамической технологии, в том числе процессы твердофазных реакций, соосаждения, золь-гель, цитратный способ и т. п. В химических методах [142] исходные реагенты взвешивают в требуемом молярном соотношении и тщательно растворяют. Приготовленный раствор нагревают и выпаривают, в результате чего образуется материал-предшественник (прекурсор). Затем его подвергают термической обработке при высокой температуре для протекания реакции кристаллизации с образованием фазы феррита. В свою очередь, в процессе получения ферритов керамическим способом [140,141] исходные оксиды и/или карбонаты металлов смешивают в шаровой мельнице с последующей термообработкой смеси. Каждый из процессов имеет свои особенности и по-разному влияет на формирование магнитных свойств. Так, многие магнитостатические и магнитодинамические характеристики зависят от размера и распределения частиц, кристалличности и химического состава феррита. В частности, на высокочастотные магнитные свойства сильно влияет микроструктура, размер зерна и плотность спеченного материала [144]. Уменьшению потерь в ферритах способствует снижение размера зерен и высокая плотность, что обычно достигается за счет оптимизации процессов помола и спекания. Например, для получения состава  $\text{BaFe}_{9,6}\text{Co}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{O}_{19}$

керамическим способом гексаферритовый порошок стехиометрического состава перед процессом спекания был подвергнут вибропомолу [145]. В процессе встряхивания размер частиц феррита уменьшается, что позволило получить мелкозернистую структуру и высокую плотность спеченных изделий. С помощью температуры спекания можно контролировать рост зерен, а следовательно, управлять их размером и микроструктурой феррита. Кроме того, экспериментальные результаты свидетельствуют о зависимости магнитной проницаемости и магнитных потерь от этих параметров. Показано, что более высокая температура спекания приводит и к более высоким значениям действительной части магнитной проницаемости, т.к. она способствует росту зерен феррита и увеличивает их средний размер. Кроме того, отмечено значительное снижение магнитных потерь в гексаферрите после 8-часовой обработки порошка по сравнению с результатами, достигнутыми после 1,5-часовой обработки, что объясняется высокой плотностью спеченных ферритов и небольшими размерами зерна в них. Антенна представляет собой спиральную обмотку на подложке гексаферрита и соединена с полужестким коаксиальным кабелем 50 Ом. К.п.д. излучения антенны был получен путем измерения комплексного значения коэффициента отражения ( $S_{11}$ ) с антенным колпачком (обтекателем) и без него. Результаты исследований показали, что магнитная проницаемость играет решающую роль в снижении частоты резонанса антенны  $f_r$ .

Ферритовые антенны часто используются для мобильных устройств, использующих:

- стандарт цифрового телевизионного вещания, предназначенный для трансляции цифрового видео на мобильные терминалы (TDMB) [146,147],
- цифровое телевизионное вещание в портативном исполнении (DVB-H) [148],
- стандарт беспроводной высокоскоростной передачи данных для мобильных телефонов и других терминалов (LTE) [149],
- глобальная система спутникового позиционирования (спутниковая навигационная система GPS) [135],
- беспроводные локальные сети (WLAN).

Кроме того, ферритовые антенны имеют большой потенциал для применения гражданских и военных отраслях [150,151], включая беспилотные летательные аппараты (БПЛА), системы управления воздушным движением (УВД) и автомобильные системы связи. Например, антенны на основе гексаферрита  $\text{Co}_2\text{Z}$  ( $\text{Co}_2\text{Ba}_3\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) используются в наземном цифровом мультимедийном вещании (TDMB) в полосе частот 174-216 МГц. Т.к. длина волны на центральной частоте 195 МГц составляет 153 см, а четверть длины волны – 38 см, то антенна в обычном исполнении была бы слишком велика, чтобы быть встроенной в мобильные

устройства. Поэтому для уменьшения размера антенны в качестве антенной подложки использовался  $\text{Co}_2\text{Z}$  гексаферрит, имеющий значения  $\mu_r = 8,4$  и  $\tan\mu_M = 0,074$ .

Значительные усилия предпринимаются разработчиками с целью миниатюризации высокочастотных устройств для обеспечения интеграции и корпусирования микроэлектронных схем [152,153]. Так, встраивание антенн в пилотируемые летательные аппараты вступает в противоречие с аэродинамической эффективностью их конструкций, и с наступлением в последнее время эры беспилотных летательных аппаратов (БПЛА) интерес к преодолению этой проблемы вырос многократно [154–156]. Канал связи и передачи данных с БПЛА использует частоты от 3 МГц до 18 ГГц, простираясь от высоких частот (ВЧ) до Ку диапазона [154]. Интеграция антенн сильно зависит от размеров БПЛА, что является существенным для относительно низкочастотных диапазонов, таких как ВЧ и очень высоких частот (ОВЧ), из-за соответствующей длины волны. Для встраивания антенн в электронные устройства с ограниченным пространством в качестве антенных подложек использовались материалы с высокой диэлектрической проницаемостью и низкими потерями [153]. Этот подход был принят при разработке выпуклой несущей конструкции антенны для летательных аппаратов, включая БПЛА, в которых используются микроволновые диапазоны частот, включая УКВ и сверхвысокие частоты (СВЧ), а также в имплантируемых антеннах для биотелеметрии на короткие расстояния, 402–405 МГц [157,158].

Однако использование лишь чисто диэлектрических подложек имеет недостатки. Концентрация поля вокруг области с высокой диэлектрической проницаемостью приводит к узкой полосе пропускания и низкой эффективности антенны, а также к низкому значению волнового сопротивления, что затрудняет согласование импедансов [159]. Преодолеть эти трудности позволяет использование магнитодиэлектрических (МД) материалов или магнитных материалов с относительной частью действительной магнитной проницаемостью выше единицы [159,160]. В то время как многие магнитные материалы, в том числе ферриты-шпинели типа  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$ , имеют частоту магнитного резонанса ниже 100 МГц [161,162], у гексаферритов эта частота превышает предел Снука для изотропных материалов [161]. В результате гексаферриты различных структурных типов [163] и мультиферроики [164] обнаруживают магнитные свойства и связанные с ними значения микроволнового поглощения и пропускания, пригодные для антенных применений. Так, авторами [159] было продемонстрировано успешное применение гексаферритовой керамики  $\text{Ba}_3\text{Z}$  ( $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ , с  $\mu_r = \varepsilon_r = 16$ ) в качестве подложечного материала для антенны, работающей на частоте 277 МГц. В [165] был разработан Sr-замещенный  $\text{Ba}_3\text{Z}$ -гексаферрит ( $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) в виде

объемного керамического материала, имеющий более высокую частоту магнитного резонанса (около 400 МГц) и более низкие магнитные потери, чем у чистого  $\text{Ba}_3\text{Z}$ . Однако недостатком оксидных структур является их уязвимость для разрушения в условиях механических воздействий, поэтому гибкие подложки были бы предпочтительнее ферромагнитных оксидов для применения в антеннах, подверженных нагрузкам [156,166] или используемых в системах бесконтактной/дистанционной радиочастотной идентификации (РЧИ, RFID) [167,168].

Авторы [169] разрабатывали магнитные композиты, содержащие частицы гексаферрита  $\text{Ba}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Z}$  в гибком полимере, для проверки возможности их использования в качестве антенных подложечных материалов, работающих на УКВ или в нижней области СВЧ диапазона применительно к антеннам летательных аппаратов. Моделирование характеристик антенны показало, что магнитодиэлектрические гексаферритовые композиты имеют преимущества перед чисто диэлектрическими материалами с точки зрения их широкополосности. Было показано, что гексаферритовые композиты обладают более широким диапазоном рабочих частот и меньшей площадью антенны по сравнению с материалом, использующим в своем составе только диэлектрический компонент. Кроме того, как ожидается, СВЧ-свойства композитов могут быть дополнительно оптимизированы путем управления диэлектрическими и магнитными потерями частиц наполнителя и полимера, поскольку полиуретан, используемый в данном исследовании, обладал относительно высокими диэлектрическими потерями по сравнению с диэлектрическими полимерами общего назначения или обычно применяемыми полимерами с низкими потерями. В магнитодиэлектрических материалах с включениями гексаферритов  $\text{Z}$ -типа может расширить область проектных решений в области проектирования и конструирования планарных антенн.

На основании изучения научно-технической литературы и в результате анализа состояния дел в области разработок и исследования гексаферритовых материалов, в качестве предмета и объекта изысканий в данной работе мы выбрали гексаферриты  $\text{M}$ -типа с различной степенью и видами диамагнитных замещений, а также композиты на их основе, ориентируясь в первую очередь на проведение исследований в области экранирования электромагнитного излучения (ЭМИ), поскольку эти материалы обеспечивают превосходное экранирование ЭМИ не только за счет отражения, но и обладают преимуществами поглощения ЭМВ. Согласно литературному обзору, во многих работах доказано, что гексаферрит и его композиты могут быть использованы для электромагнитного экранирования в диапазоне от 8 ГГц до 60 ГГц. В данной диссертации изучаются экранирующие свойства гексаферритов  $\text{M}$ -типа и композитов на его основе в диапазонах частот L, S, C и J (т.е. менее 8 ГГц) с целью получения высокой

эффективности электромагнитного экранирования, перспективных для использования в различных приложениях, таких как мобильные телефоны, беспроводные сети, радары, LAN, GPS, Wi-Fi, Bluetooth, беспроводные телефоны, телевидение, спутниковая связь и т.п.

## ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1 Получение образцов гексаферрита бария

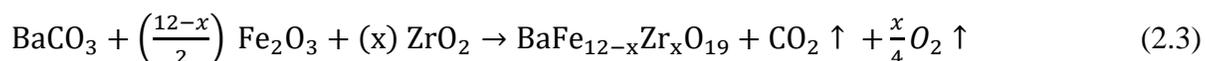
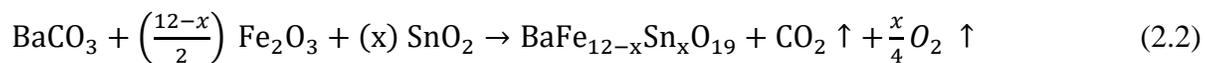
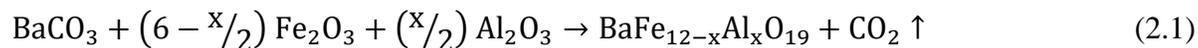
#### 2.1.1 Общие принципы керамического метода приготовления ферритов

К настоящему времени известно и широко используются множество различных методов изготовления гексаферритов, в частности, стандартный керамический метод, золь-гель метод, методы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и химического осаждения и т.д. Хотя до сих пор условия и ход протекания реакций синтеза достаточно не изучены и не получили адекватного описания, многие методы успешно используются при промышленном изготовлении поликристаллических ферритов. В частности, наиболее широкое распространение получил керамический метод, дающий возможность производить изделия в массовых масштабах и обладающий при этом относительной дешевизной.

Классическая керамическая технология получения гексагональных ферритов состоит из ряда этапов. Первый этап включает в себя перемешивание и измельчение исходных компонентов во влажном состоянии с помощью стальной шаровой вибрационной мельницы до получения однородной смеси (шихты). После ее высушивания собственно осуществляется реакция синтеза феррита (спекание), которую обычно проводят в два этапа: предварительный обжиг (pre-sintering), при котором происходит твердофазная реакция компонентов, и большая часть сырья превращается в фазу феррита, а затем повторная высокотемпературная обработка. Поэтому сначала порошок высушенной шихты спрессовывается и подвергается первичному обжигу при температуре  $\sim 1000$  °С для осуществления твердотельной химической реакции предварительной ферритизации. Далее для повышения гомогенности образца порошок снова измельчают, добавляют в него связующее вещество, вновь перемешивают и загружают в пресс-форму для получения пресс-заготовок заданной конфигурации. Окончательный процесс спекания проводится при температурах 1200–1400 °С. Кроме температуры спекания важную роль играет атмосфера газа в печи, влияющая на скорость протекания процессов, степень окисления продуктов синтеза, и, соответственно, на магнитные свойства получаемых образцов ферритов.

### 2.1.2. Получение образцов гексаферрита бария с различной степенью замещения железа

Образцы гексаферритовой керамики различных составов ( $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ , и  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ ) были получены из высокочистого сырья ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , и  $\text{ZrO}_2$ ) методом твердофазного синтеза, протекающего согласно следующим химическим реакциям:



где  $x = 0,1, 0,3, 0,6, 0,9, 1,2$ .

Исходные ферритообразующие компоненты, взятые в необходимом стехиометрическом соотношении, тщательно перемешивали до получения однородной смеси с добавлением этилового спирта и в течение получаса измельчали с помощью стальной шаровой вибрационной шаровой мельницы. Полученную высушенную шихту спрессовывали в виде круглых таблеток ( $\varnothing 10$  мм  $\times$  5 мм), обжигали на воздухе при температуре 1473 К в течение 6 ч для осуществления первичной твердотельной реакции, проводили повторный помол в шаровой мельнице и после добавления связки с помощью прессования изготавливали заготовки. Придаваемая образцам форма (диски диаметром 13 мм и толщиной 4 мм или кольца диаметром 16/7 мм и высотой 7-10 мм) определялась требованиями, предъявляемыми к ним спецификой последующего исследования электрических, магнитных и микроволновых свойств. Полученные пресс-заготовки окончательно спекали при температуре 1573 К в течение 6 ч и затем медленно ( $\sim 100$  К/ч) охлаждали до комнатной температуры. Используемая нами технологическая схема изготовления ферритовых образцов и порошков приведена на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1 – Технологическая схема изготовления ферритовых образцов и порошков стандартным керамическим методом

## 2.2 Получение образцов феррит-содержащих композитов

### 2.2.1 Подготовка гексаферрита, используемого для приготовления композитов

Образцы гексаферрита (ГФ) состава  $\text{BaFe}_{11.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{19}$  были получены методом твердотельной реакции из высокочистых материалов ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в соответствии с химическим уравнением:



Исходные реактивы смешивались в нужной пропорции и измельчались с помощью шаровой мельницы. В целом процедура изготовления таблеток ГФ соответствует описанной в разделе 2.2. Однако в этом случае окончательной операцией является дополнительный помол спеченных образцов для получения порошка, используемого затем в приготовлении композитов.

### 2.2.2 Получение композитов ПВДФ/ГФ методом термопрессования

Поливинилиденфторид ПВДФ является ценным полукристаллическим и термопластичным полимером, получаемым полимеризацией винилиденфторида ( $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ ), благодаря высокой химической стабильности, высокой гибкости, стойкости к органическим растворителям, прочности и высокому модулю упругости по сравнению с другими полимерами, отличной термо- и огнестойкостью, а также, что особенно важно для применения в радио- и микросистемной технике, наличию пьезоэлектрических и пирозлектрических свойств. В частности, как было показано в главе 1, ПВДФ показал себя весьма полезным компонентом в материалах, используемых для экранирования электромагнитных помех. Поэтому он был выбран и нами в качестве основы матричных композитов для преодоления таких недостатков гексаферрита как хрупкость и невозможность придания изделиям желаемой формы. При этом для получения конкретных функциональных электрических и механических характеристик целесообразно использовать не чистый ПВДФ, а его сополимеры, наиболее распространенным из которых является сополимер ПВДФ с тетрафторэтиленом (ТФЭ). Нами для приготовления композитов в качестве полимерной матрицы использовался сополимер марки Ф2М (в дальнейшем просто ПВДФ).

Смесь порошков ГФ и ПВДФ, взятых в необходимых пропорциях, растирали в агатовой ступке до получения однородной смеси. Затем смесь помещали в пресс-форму и подвергали давлению  $\sim 50$  МПа при одновременном нагреве до  $\sim 190$  °С в течение 15 мин, как показано на рисунке 2.2 (метод термопрессования). После завершения формования образец быстро охлаждали до комнатной температуры. Одним и тем же способом был приготовлен ряд образцов ПВДФ/ГФ, отличающихся массовым содержанием ПВДФ (5, 10, 15 и 20 масс. %) и соответствующей формой. Для проведения электрических, магнитных и микроволновых измерений образцы были изготовлены в виде тороидов (колец с внешним и внутренним диаметрами 16 и 7 мм и высотой 7 мм).



Рисунок 2.2 – Схематическое изображение процесса получения тороидальных образцов композитов

### 2.2.3 Получение эксфолированного графита

Как указывалось в гл.1, модифицирование свойств композитов путем введения дополнительных наполнителей в виде углеродных материалов позволяет повысить электропроводность, которая вносит значительный вклад в повышение способности материала к электромагнитному поглощению. В связи с этим одним из видов разрабатываемых нами материалов был композит, содержащий в своем составе эксфолированный (расшелушенный) графит (ЭГ), который был приготовлен в соответствии со схемой, приведенной на рисунках 2.3 и 2.4:

- 1- металлический натрий (15 г) растворяли при температуре  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$  в жидком аммиаке (100 мл) с получением раствора, содержащего ионы натрия и электроны;
- 2- приготовленным раствором обрабатывали кристаллический графит для расщепления графитовых слоев путем их разъединения до состояния графитовых хлопьев (рисунок 2.3);
- 3- дальнейшее разделение достигается в процессе обработки водой и кислородом окружающей среды. Давление газов, образовавшихся в результате реакций разложения, приводит к дальнейшему разделению пластинок графита на отдельные чешуйки, как показано на рисунке 2.4.

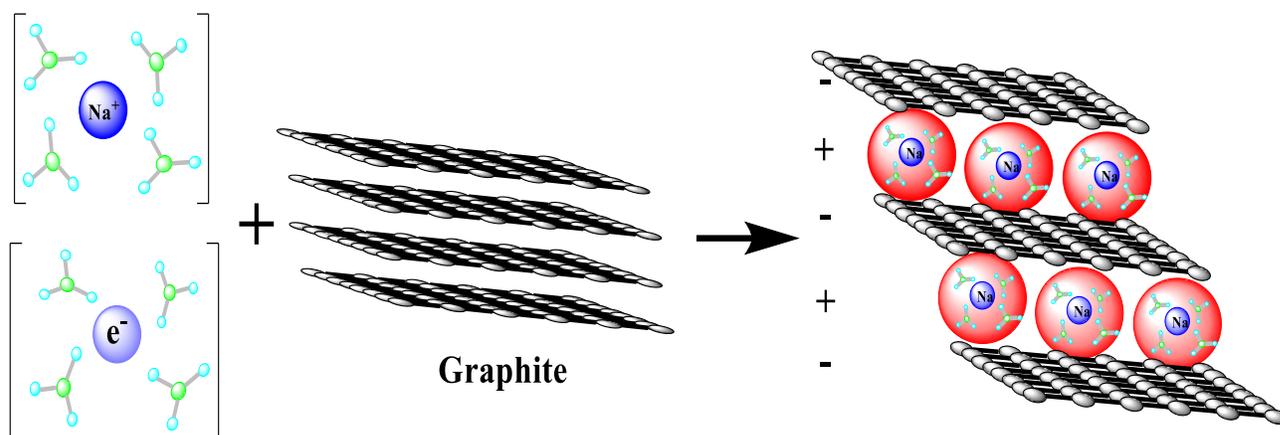


Рисунок 2.3 – Интеркалирование слоев графита

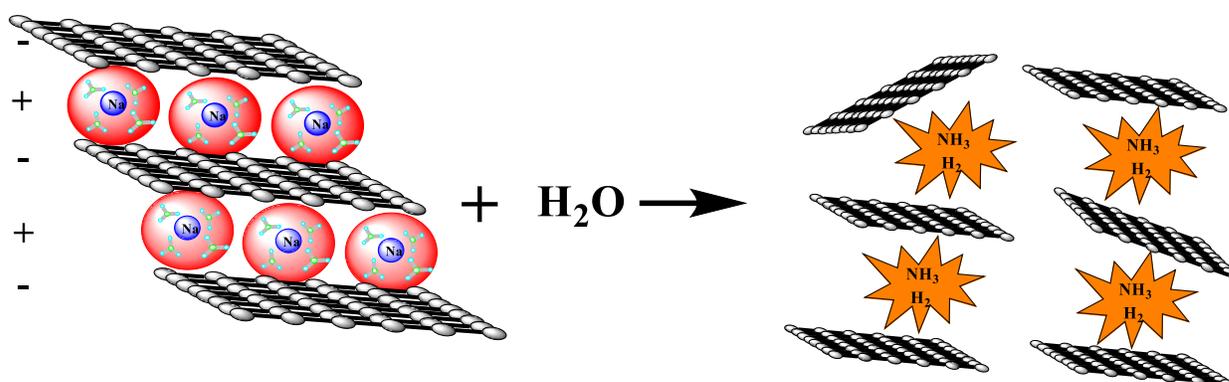


Рисунок 2.4 – Расширение и разрыв интеркалированного гидролизованного графита

#### 2.2.4 Получение композитов ПВДФ/ГФ с добавками эксфолированного графита

Для получения композита, содержащего эксфолированный графит (ПВДФ/ГФ/ЭГ), использовали порошки ПВДФ и ГФ, взятые в необходимом соотношении (15 и 85 масс. % соответственно) общей массой 4 г. Смесь измельчали до однородной смеси в агатовой ступке, затем добавляли ЭГ в количестве 0,1 г (2,5 масс. % от общей массы смеси) и еще раз измельчали. Затем смесь помещали в пресс-форму для термопрессования при 190 °С и давлении около 50 МПа в течение 15 минут). Аналогичная процедура повторялась при другом содержании графитового наполнителя: 0,2 г (5 масс.%) и 0,3 г (7,5 масс.%) ЭГ. Для проведения электрических, магнитных и микроволновых измерений образцы были изготовлены в тороидов (колец с внешним и внутренним диаметрами 16 и 7 мм и высотой 7 мм) и дисков (диаметром 13 мм и толщиной 4 мм). С использованием описанной методики были получены образцы, содержащие 5%, 10%, 15%, 20%, 40%, 60% и 80 масс.% ПВДФ для последующего

выбора оптимального соотношения ПВДФ/ГФ, обеспечивающего высокое поглощение электромагнитного излучения. В нашем случае таковым оказался состав, содержащий 15 масс.% ПВДФ+85 масс.% ГФ.

В дальнейшем три состава образцов (15 масс.% ПВДФ+85 масс.% ГФ+0,1 г ЭГ, 15 масс.% ПВДФ+85 масс.% ГФ +0,2 г ЭГ, 15 масс.% ПВДФ+85 масс.% ГФ +0,3 г ЭГ) будут обозначаться как С1, С2 и С3 соответственно.

### **2.3 Используемые методы исследования свойств образцов**

#### *Рентгеновская дифракция и рентгенофазовый анализ*

Методом рентгеновской дифракции исследовались структура, фазовый состав и размер кристаллитов полученных образцов гексаферрита и его композитов с использованием дифрактометра Empyrean (PANalytical) при 300 К (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ), работающего в диапазоне углов дифракции  $2\theta$  от  $20^\circ$  до  $80^\circ$ .

#### *Инфракрасная Фурье-спектроскопия*

Для изучения химического строения отдельных композитных образцов использовалась инфракрасная спектроскопия на основе преобразования Фурье (ИКФС): FTIR-спектрометр Nicolet 380 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA), спектральный диапазон  $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$ , разрешение  $1 \text{ см}^{-1}$ .

#### *Спектроскопия комбинационного рассеяния*

Спектры комбинационного рассеяния света регистрировались с помощью рамановского микроскопа Thermo DXR3 (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Спектральный диапазон составлял от  $100$  до  $3500 \text{ см}^{-1}$  при длине волны лазера  $532 \text{ нм}$  и мощности  $10 \text{ МВт}$ .

#### *Сканирующая электронная микроскопия*

Микроструктуру поверхности исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO 10 (Zeiss, Германия) с микроаналитической системой AZtecLive Advanced with Ultim Max 40 (Oxford Instruments, Великобритания).

#### *Измерение электропроводности переменного тока*

Проводимость переменного тока исследовалась в зависимости от частоты до  $1 \text{ МГц}$  при комнатной температуре с помощью двухзондового метода с помощью измерителя RLC (E7-20). Поверхности каждого дискообразного образца были покрыты серебряной пастой для улучшения контакта с двумя электродами.

### *Магнитные измерения*

Исследование процессов намагничивания всех подготовленных образцов проводили при комнатной температуре с использованием вибрационного магнитометра (BM, VSM, Cryogenic Ltd., Великобритания, Лондон) вплоть до максимальных значений полей (2 Тл).

### *Измерение уровня электромагнитного экранирования*

Параметры, необходимые для расчета показателей ЭМС, были получены в диапазоне от 700 МГц до 7 ГГц с помощью измерительной установки, функциональная схема которой построена на основе векторного анализатора цепей Rohde & Schwarz ZVL-13 (ВАЦ, VNA) с ячейкой в коаксиальной линии, предназначенной для кольцевых образцов (близких к тороидальной форме), имеющих внешний и внутренний диаметры 16 и 7 мм. Испытуемый образец полностью заполняет поперечное сечение волновода, с обеих сторон которого подключены коаксиально-волноводные переходы, а коаксиальные плечи переходов соединены с портами анализатора. Настройка прибора велась с использованием полной двухпортовой калибровки (полная калибровка для всех  $S$ -параметров  $S_{11}$ ,  $S_{22}$ ,  $S_{12}$  и  $S_{21}$ ).

Для обработки результатов измерений пропускания и отражения использовался метод Николсона-Росса-Вейра, позволяющий по измеренным  $S$ -параметрам прямым расчётом вычислить как диэлектрическую, так и магнитную проницаемости и показатели, характеризующие эффективность экранирования: за счет поглощения ( $SE_A$ ), за счет отражения ( $SE_R$ ), и общая эффективность ( $SE_T$ ).

Эти показатели могут быть вычислены в соответствии с выражениями:

$$SE_A(dB) = -10\log(1 - R), \quad (2.5)$$

$$SE_R(dB) = -10\log\left(\frac{T}{1-R}\right), \quad (2.6)$$

$$SE_T(dB) = -10\log\left(\frac{1}{T}\right), \quad (2.7)$$

$$R = |S_{11}|^2 = |S_{22}|^2, \quad T = |S_{12}|^2 = |S_{21}|^2, \quad (2.8)$$

где  $R$  и  $T$  – коэффициенты отражения и пропускания соответственно. Кроме того, следует отметить, что  $S_{11}=S_{22}$  и  $S_{12}=S_{21}$ , поскольку испытуемые образцы однородны.

Другим показателем, характеризующим уровень поглощения микроволн материалом, защищающим от электромагнитных помех, может служить логарифмический показатель потерь на отражение (выраженный в децибелах), который рассчитывали с помощью соотношения:

$$RL \text{ (дБ)} = 20 \log \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right|, \quad (2.9)$$

Здесь  $Z_o$  – сопротивление свободного пространства,  $Z_{in}$  – входное сопротивление экранирующего материала, выражаемое как

$$Z_{in} = Z_o \sqrt{\frac{\mu_r}{\varepsilon_r}} \left( \tanh \left[ j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{\mu_r \varepsilon_r} \right] \right), \quad (2.10)$$

где  $\mu_r$  и  $\varepsilon_r$  – комплексные магнитная и диэлектрическая проницаемости материала, используемого в качестве поглотительного экрана соответственно,  $d$  – толщина образца материала, а  $c$  – скорость света в воздухе.

### ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ДИАМАГНИТНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЕКСАФЕРРИТА $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Sn,Zr})_x\text{O}_{19}$

#### 3.1 Фазовый состав, структурные параметры, магнитные и электродинамические характеристики гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$

##### 3.1.1 Фазовый состав и кристаллическая структура гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$

Качественный фазовый анализ образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) был проведен по данным дифракции рентгеновских лучей путем сопоставления дифракционных максимумов и определения их принадлежности структуре типа магнетоплюмбита (пространственная группа  $R\bar{6}_3/mmc$ ). Количественный фазовый анализ образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) был проведен после полномасштабного уточнения экспериментальных данных методом Ритвельда. Расчет массовой доли  $W_p$  фазы  $p$  в системе, состоящей из  $N$  фаз, проводился по формуле:

$$W_p = \frac{S_p(ZMV)_p}{\sum_i^N S_i(ZMV)_i} \quad (3.1)$$

где  $S_p$  – масштабный коэффициент фазы  $p$ , полученный в результате уточнения методом Ритвельда;

$Z_p$  – количество формульных единиц в элементарной ячейке;

$M_p$  – молекулярная масса фазы  $p$  (масса формульной единицы);

$V_p$  – объем элементарной ячейки,

$N$  – количество кристаллических фаз в образце.

На рисунках 3.1 – 3.5 представлены спектры рентгеновской дифракции образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием пакета программ FullProf.

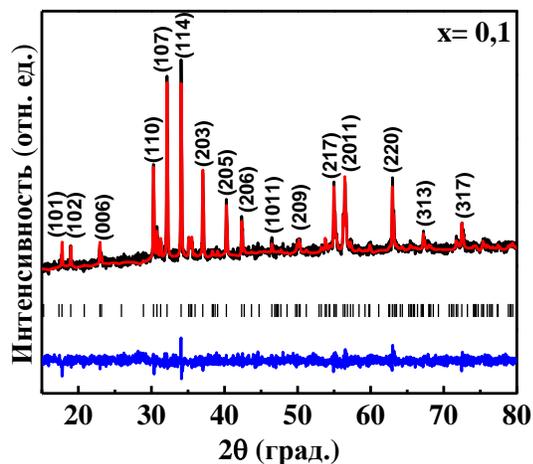


Рисунок 3.1 – Спектр рентгеновской дифракции образца  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0,1$ ) после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда

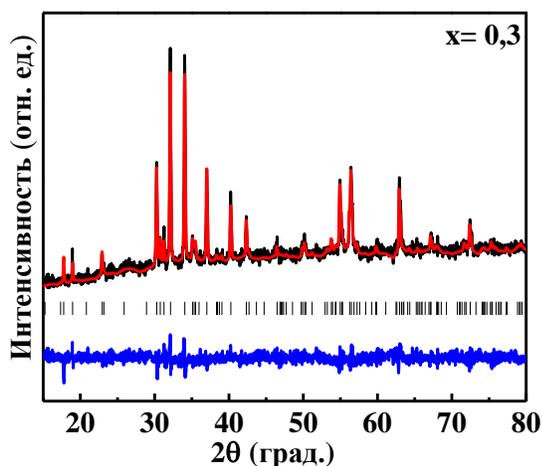


Рисунок 3.2 – Спектр рентгеновской дифракции образца  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0,3$ ) после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда

Образцы со степенью замещения  $x=0,1$  и  $0,3$  являются однофазными (рисунки 3.1 и 3.2), а их кристаллическая структура соответствует структуре природного минерала магнетоплюмбита (структуре гексагонального феррита **M**-типа). Образцы могут быть удовлетворительно описаны пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$  (№ 194). В образцах  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  со степенью замещения  $x \geq 0,6$  отмечено появление примесной фазы (рисунки 3.3-3.5), соответствующей исходному компоненту оксиду олова (IV) –  $\text{SnO}_2$ .

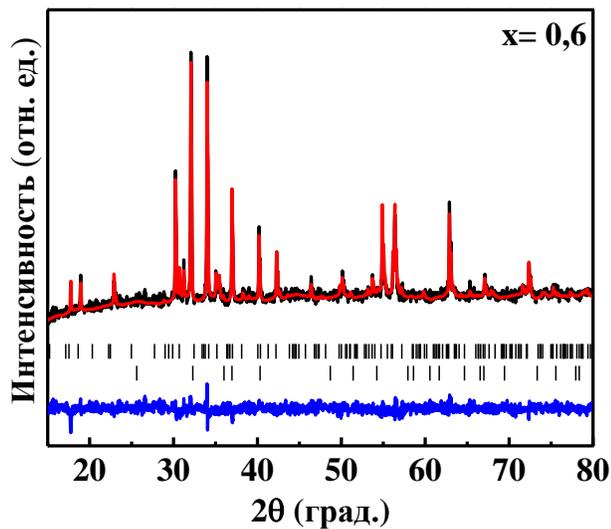


Рисунок 3.3 – Спектр рентгеновской дифракции образца BaFe<sub>12-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (x=0,6) после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда

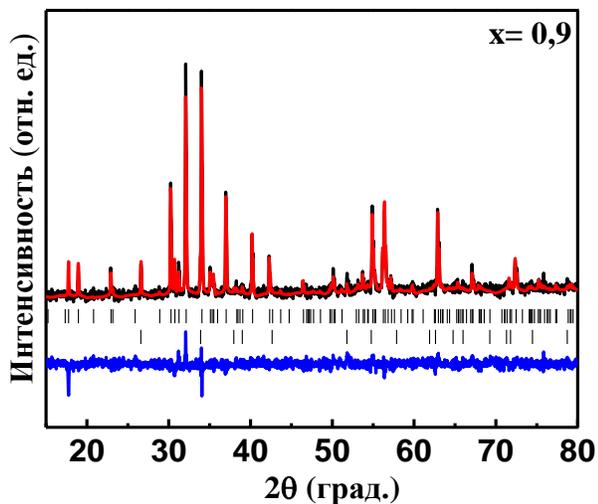


Рисунок 3.4 – Спектр рентгеновской дифракции образца BaFe<sub>12-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (x=0,9) после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда

Наиболее характерные дифракционные максимумы для примесной фазы SnO<sub>2</sub> отмечены на рисунке 3.5 знаком «#». С ростом степени замещения от x=0,6 до x=1,2 количество примесной фазы оксида олова увеличивается.

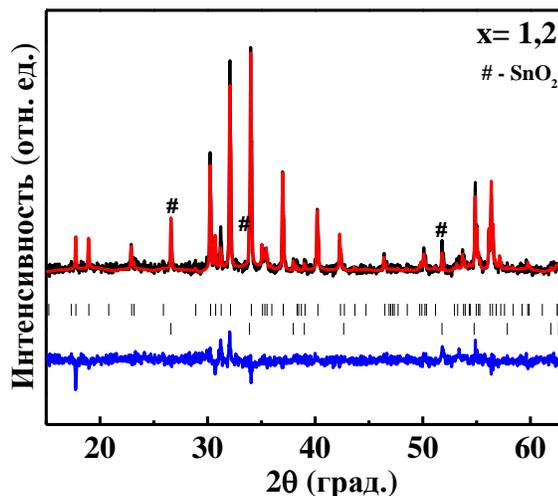


Рисунок 3.5 – Спектр рентгеновской дифракции образца  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $x=1,2$ ) после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда

В результате расчета по формуле (3.1) было установлено содержание примесной фазы в исследуемых образцах. Как показано на рисунке 3.6, количество второй фазы  $\text{SnO}_2$  монотонно увеличивается с 3% до 10% по мере увеличения концентрации ( $x$ ) ионов  $\text{Sn}$  с 0,6 до 1,2. Это может быть объяснено несколькими причинами. Во-первых, это может являться вкладом низкого коэффициента диффузии ионов  $\text{Sn}^{4+}$  в структуре гексаферрита. Во-вторых, причиной наличия примесной фазы может являться достижение предела изоморфного вхождения ионов  $\text{Sn}^{4+}$  при замещении ионов  $\text{Fe}^{3+}$ . В-третьих, это может являться следствием конкуренции фактора сохранения электронейтральности формульной единицы гексаферрита и зарядового упорядочения ионов железа при гетеровалентном замещении в  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ). Однозначно сделать вывод о природе формирования примесной фазы не представляется возможным. Однако можно предположить, что наиболее вероятным является первое объяснение (низкий коэффициент диффузии ионов  $\text{Sn}^{4+}$ ), т.к. в качестве примесной фазы отмечен исходный оксид  $\text{SnO}_2$ . Как правило, во втором и в третьем случае можно было бы наблюдать формирование нескольких примесных фаз переменного состава, являющихся продуктами реакции, а не исходными компонентами.

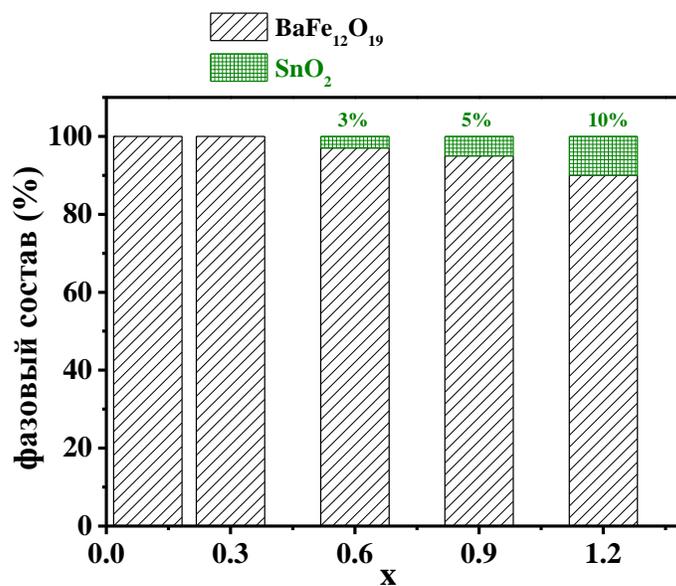


Рисунок 3.6 – Фазовый состав образцов гексаферрита BaFe<sub>12-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>19</sub>

Параметры кристаллической структуры (параметры и объем элементарной ячейки) для образцов BaFe<sub>12-x</sub>Sn<sub>x</sub>O<sub>19</sub> ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) определяли с помощью соотношения

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{(h^2 + kh + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (3.2)$$

где  $d$  – межплоскостное расстояние;

$h, k, l$  – индексы Миллера.

Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки ( $a$  и  $c$ ) и объема ( $V$ ) элементарной ячейки приведены на рисунке 3.7.

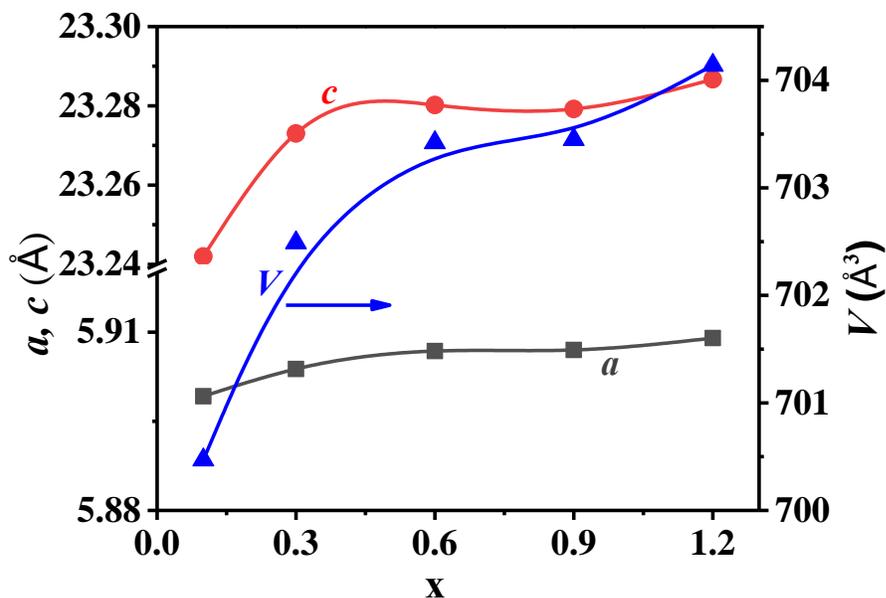


Рисунок 3.7 – Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  (левая шкала) и объема элементарной ячейки  $V$  (правая шкала) для образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$

Следует отметить, что более интенсивное увеличение параметров элементарной ячейки и объема отмечено для составов с  $x=0,1$ ;  $0,3$  и  $0,6$  (рисунок 3.7, таблица 3.1). Так при увеличении степени замещения ионами  $\text{Sn}^{4+}$  от  $x=0,1$  до  $x=0,6$  параметр  $a$  увеличивался от  $5,8992$  до  $5,9068 \text{ \AA}$ , параметр  $c$  увеличивался от  $23,242$  до  $23,2802 \text{ \AA}$ , а объем ячейки увеличивался от  $700,47$  до  $703,42 \text{ \AA}^3$  соответственно. Скорость изменения параметров и объема элементарной ячейки в этом концентрационном диапазоне составляла:  $da/dx = 0,0152 \text{ \AA}$  и  $dc/dx = 0,0764 \text{ \AA}$ ;  $dV/dx = 5,9 \text{ \AA}^3$ .

Координаты ионов, параметры и объем элементарной ячейки, уточненные методом Ритвельда, представлены в таблице 3.1. Здесь же приведены значения факторов, представляющие оценку уровня соответствия экспериментальной и модельной рентгенограмм (R-факторы расходимости/достоверности). Низкие значения критериев, характеризующих точность приближения (параметров взвешенных значений профильного  $R_{wp}$  и ожидаемого  $R_{exp}$  факторов) и качество уточненной структурной модели (брэгговского фактора достоверности  $R_B$  и  $\chi^2$ -критерия Пирсона), свидетельствуют о том, что обработка данных рентгеновской дифракции, проведенная методом полнопрофильного анализа, является релевантной.

Таблица 3.1 – Координаты ионов, параметры элементарной ячейки и факторы соответствий для образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ )

Параметры структуры \ x	0,1	0,3	0,6	0,9	1,2
<i>a</i> , (Å)	5,8992	5,9038	5,9068	5,907	5,909
<i>c</i> , (Å)	23,242	23,273	23,2802	23,2792	23,2867
<i>V</i> , (Å <sup>3</sup> )	700,47	702,49	703,42	703,45	704,14
<b>Fe3 (4f<sub>IV</sub>)</b>					
<i>z</i>	0,0297	0,0299	0,0281	0,0271	0,0271
<b>Fe4 (4f<sub>VI</sub>)</b>					
<i>z</i>	0,18928	0,1886	0,1877	0,1903	0,1903
<b>Fe5/Sn5 (12k)</b>					
<i>x</i>	0,1676	0,168	0,166	0,1713	0,1713
<i>z</i>	0,60838	0,6082	0,6069	0,6084	0,6084
<b>O1 (4e)</b>					
<i>z</i>	0,15182	0,159	0,156	0,145	0,145
<b>O2 (4f)</b>					
<i>z</i>	0,5529	0,558	0,563	0,5545	0,5545
<b>O3 (6h)</b>					
<i>x</i>	0,1811	0,186	0,191	0,1864	0,1864
<b>O4 (12k)</b>					
<i>x</i>	0,17196	0,173	0,175	0,1583	0,1583
<i>z</i>	0,05319	0,053	0,0522	0,0514	0,0514
<b>O5 (12k)</b>					
<i>x</i>	0,5223	0,5223	0,5223	0,5223	0,5223
<i>z</i>	0,153	0,153	0,153	0,1542	0,1542
<i>R<sub>wp</sub></i> , %	2,142	2,319	2,315	2,38567	2,665
<i>R<sub>exp</sub></i> , %	2,132	2,188	2,219	2,24842	2,254
<i>R<sub>B</sub></i> , %	0,694	1,115	1,313	1,95698	2,948
$\chi^2$	1,01	1,06	1,04	1,06	1,18

Увеличение параметров элементарной ячейки  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  с ростом степени замещения можно объяснить различием ионных радиусов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Sn}^{4+}$ . Так, ионные радиусы  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической, пентаэдрической и октаэдрической координациях немного меньше, чем у  $\text{Sn}^{4+}$  (CN=IV:  $r_{\text{Fe}^{3+}}=0,49 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Sn}^{4+}}=0,55 \text{ \AA}$ , CN=V:  $r_{\text{Fe}^{3+}}=0,58 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Sn}^{4+}}=0,62 \text{ \AA}$ ; CN=VI:  $r_{\text{Fe}^{3+}}=0,64 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Sn}^{4+}}=0,69 \text{ \AA}$ ). Кроме того, исходя из требования электронейтральности формульной единицы, при гетеровалентном замещении должна наблюдаться частичная

зарядовая трансформация – переход части ионов железа из состояния  $Fe^{3+}$  в состояние  $Fe^{2+}$  с более высокими значениями ионных радиусов ( $CN=IV$ ,  $r_{Fe^{2+}}=0,63 \text{ \AA}$ ;  $CN=V$ ,  $r_{Fe^{2+}}=0,64 \text{ \AA}$ ,  $CN=VI$ ,  $r_{Fe^{2+}}=0,78 \text{ \AA}$ ). Появление второй фазы незначительно влияет на увеличение параметров и объема элементарной ячейки образцов гексаферрита бария  $BaFe_{12-x}Sn_xO_{19}$ . Скорость изменения параметров и объема элементарной ячейки в концентрационном диапазоне от  $x=0,6$  до  $x=1,2$  составила:  $da/dx = 0,0037 \text{ \AA}$ ;  $dc/dx = 0,0108 \text{ \AA}$ ;  $dV/dx = 1,2 \text{ \AA}^3$ , – что значительно меньше, чем в диапазоне  $0,1 \leq x \leq 0,6$ . Данные концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки хорошо согласуются с фазовым составом исследуемых образцов.

### 3.1.2 Микроструктура замещенного гексаферрита бария $BaFe_{12-x}Sn_xO_{19}$

Микроструктура поверхности и распределение зерен по размеру для образцов гексаферрита  $BaFe_{12-x}Sn_xO_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) представлены на рисунке 3.8. Гистограммы распределения частиц по размерам были наложены на соответствующие изображения сканирующей электронной микроскопии (СЭМ-изображения) для каждого образца. Выяснилось, что зерна основной фазы во всех исследованных образцах  $BaFe_{12-x}Sn_xO_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) имеют форму гексагональных пластинок.

Для статистического анализа для определения размера частиц использовали, по меньшей мере, три СЭМ-изображения, полученные при увеличении  $50000\times$ . Измерения размеров проводились в предположении, что форма частиц округлая. Доля частиц с размером  $d_i$  вычислялась как

$$P = \frac{\pi d_i^2 n_i}{4 S}, \quad (3.3)$$

где  $d_i$  – размер (эквивалентный диаметр диска) выбранной частицы;

$S$  – полная площадь всех рассматриваемых частиц;

$n_i$  – число частиц с выбранным размером.

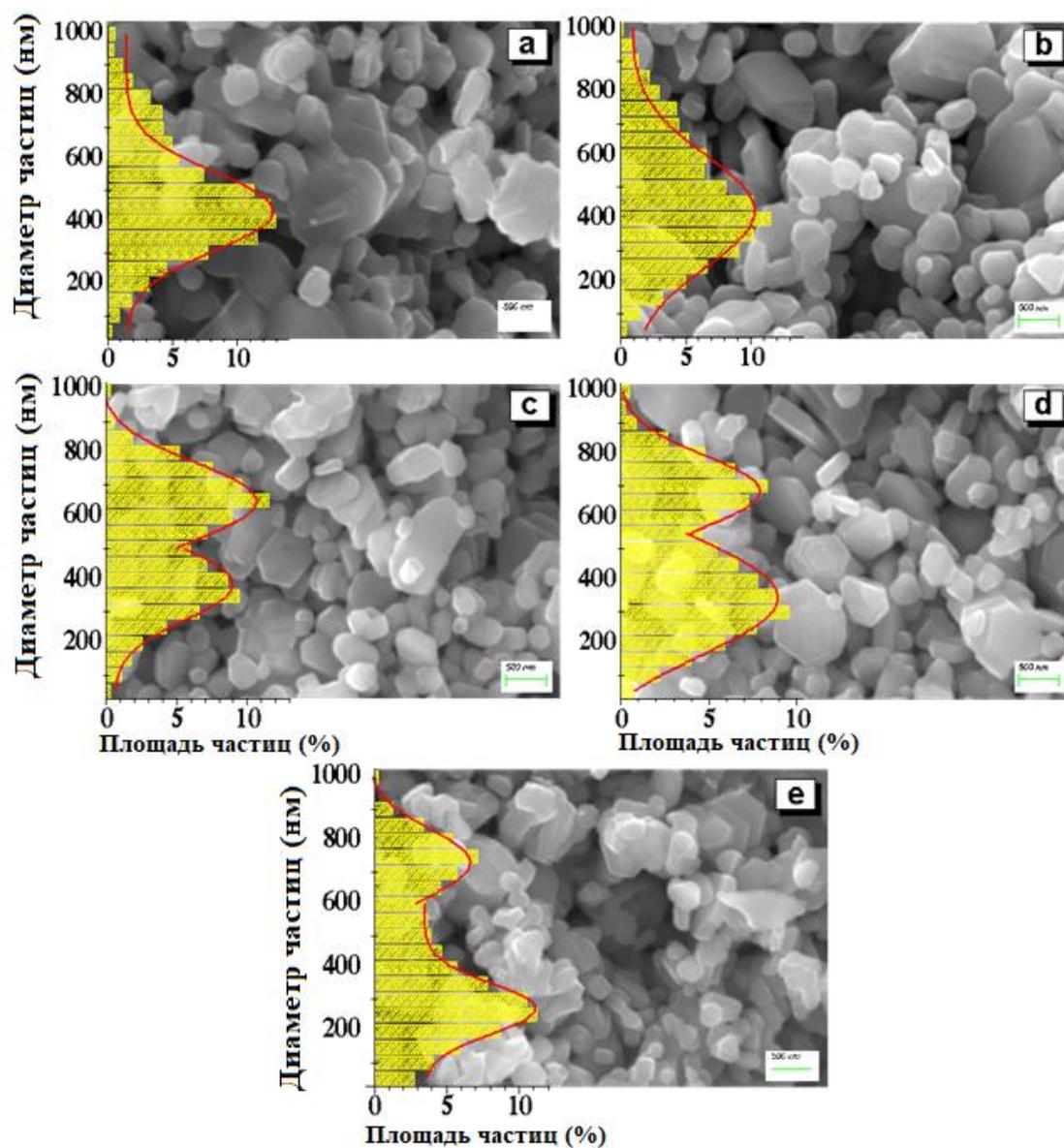


Рисунок 3.8 – СЭМ-изображения с указанием распределения частиц по размеру

для образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ :

a)  $x = 0,1$ ; b)  $x = 0,3$ ; c)  $x = 0,6$ ; d)  $x = 0,9$ ; e)  $x = 1,2$

Поскольку зерна имеют форму пластинок, у которых диаметр гораздо больше толщины пластины, то при измерении выбранного зерна за его диаметр принималась самая длинная сторона. Для адекватной оценки размера частиц, ориентированных боковой поверхностью, диаметр измеряли в самом длинном направлении. При определении закона распределения зерен по размеру они были разделены на 20 фракций с шагом 50 нм. Было замечено, что оно хорошо описывается функцией гауссовского распределения. Для образцов, в которых присутствовала вторая фаза ( $\text{SnO}_2$ ), распределение зерен по размеру описывалось двумя

гауссовскими функциями. Максимум функции позволил определить средний размер частиц (в наших образцах весьма близкий к наиболее вероятному) для каждого образца гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ). Результаты расчета приведены на рисунке 3.9.

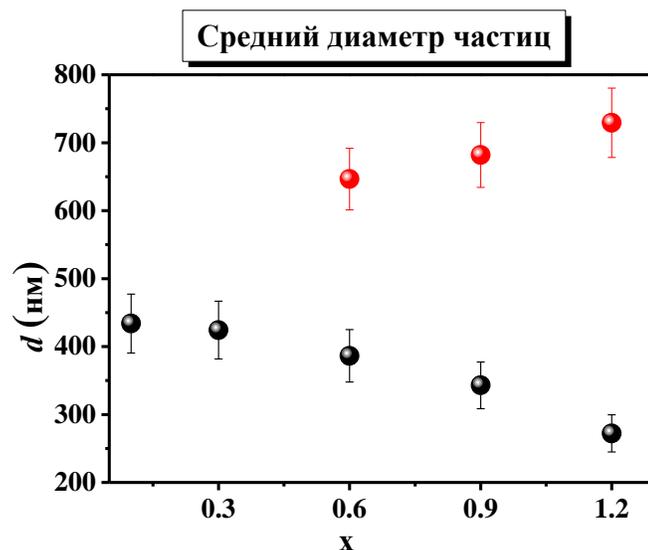


Рисунок 3.9 – Среднее значение размера частиц для двух фаз в образцах:  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  (нижний ряд точек) и  $\text{SnO}_2$  (верхний ряд)

Образцы  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  с  $x=0,1$  и  $0,3$  имеют широкий разброс размеров частиц с одним четко выраженным максимумом (рисунок 3.8 а и b). Наиболее вероятные размеры зерен составляют 433 и 424 нм для  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  с  $x=0,1$  и  $0,3$  соответственно. Размер зерен варьировался в широком диапазоне (от 50 нм до 1 мкм), и функция Гаусса описывала распределение с низким параметром подгонки (0,92 для  $x=0,1$  и 0,90 для  $x=0,3$ ). Увеличение степени замещения до  $x=0,6$  и более привело к появлению второго пика в распределениях размеров (рисунок 3,8 с,d,e). Причиной этого может быть появление второй фазы ( $\text{SnO}_2$ ) в структуре  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ . Таким образом, существуют два наиболее вероятных размера зерен для  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  с  $x=0,6$  – 386 и 646 нм (первый соответствует основной фазе со структурой магнетоплюмбита, а второй – примесной фазе оксида олова). Следует отметить, что для образца с  $x=0,6$  хорошо видна гексагональная структура зерен. Дальнейшее увеличение степени замещения приводит к уменьшению наиболее вероятного размера “мелкой фракции” (основная фаза гексагонального феррита): до 342 нм для образца с  $x=0,9$  и 272 нм для образца с  $x=1,2$ . Одновременно наиболее вероятный диаметр частиц “крупной фракции” (примесная

фаза оксида олова) увеличивается до 682 нм для образца с  $x = 0,9$  и 730 нм для образца с  $x=1,2$ .

В результате сравнения интенсивности максимумов распределения была обнаружена смена тенденции при росте степени замещения с  $x=0,6$  до  $x=1,2$  – увеличение относительного количества зерен из “мелкой фракции” по сравнению с частицами из “крупной фракции”. Это может быть обусловлено затруднением роста зерен при увеличении в кристаллической решетке концентрации ионов  $\text{Sn}^{4+}$ , которые могут формировать локальные дефекты и препятствовать росту зерен.

### 3.1.3 Магнитные и электродинамические характеристики гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$

На рисунке 3.10 представлены результаты исследований полевых зависимостей удельной намагниченности для образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ), полученные методом вибрационной магнитометрии. В таблице 3.2 приведены подробные сведения о магнитных характеристиках, включая остаточную намагниченность ( $M_r$ ), намагниченность насыщения ( $M_s$ ) и коэрцитивную силу ( $H_c$ ), которые были определены из данных рисунка 3.10. Петля гистерезиса или зависимость  $M(H)$  отображает эти магнитные особенности для исследуемых образцов. Магнитные свойства Sn-замещенного гексаферрита бария определяются главным образом заменой катионов  $\text{Fe}^{3+}$  катионами  $\text{Sn}^{4+}$ . Оказалось, что зависимость магнитных характеристик от степени замещения не является монотонной, что можно объяснить как особенностями распределения ионов-заместителей по подрешеткам, так и особенностью обменных взаимодействий между магнитными катионами  $\text{Fe}^{3+}$  через кислород ( $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ ) и обмена электронами магнитных катионов  $\text{Fe}^{3+}$  через диамагнитные катионы  $\text{Sn}^{4+}$  и кислорода ( $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Sn}^{4+}-\text{O}^{2-}...$ ) в различных кислородных координациях, тетраэдрической (А) и октаэдрической (В).

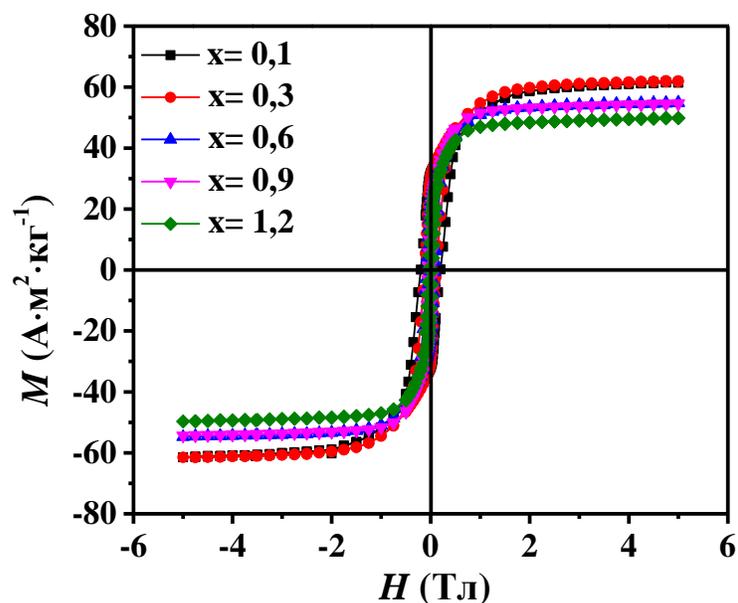


Рисунок 3.10 – Полевые зависимости удельной намагниченности образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$

Таблица 3.2 – Основные магнитные характеристики образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ )

$x$	$M_s$ ( $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$H_c$ (кЭ)	$M_r$ ( $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )
0,1	61,46	1,87	31,55
0,3	61,81	0,85	30,72
0,6	54,95	0,82	23,39
0,9	54,66	0,44	19,69
1,2	49,8	0,4	15,33

Из данных рисунка 3.10 видно, что все исследуемые образцы выходят в состояние магнитного насыщения во внешних магнитных полях до 5 Тл. По данным таблицы 3.2 можно сделать вывод, что увеличение степени замещения ионами олова приводит к значительному уменьшению коэрцитивной силы и остаточной намагниченности и к немонотонному изменению намагниченности насыщения. Так, в ряду составов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  при увеличении степени замещения от  $x=0,1$  до  $x=1,2$  отмечено снижение коэрцитивной силы более чем в 4,6 раза от 1,87 до 0,4 кЭ соответственно. Уменьшение остаточной намагниченности отмечено

практически в 2 раза от 31,55 до 15,33  $\text{А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$  в том же концентрационном диапазоне. Уменьшение общей магнитной энергии системы (снижение коэрцитивной силы и остаточной намагниченности) может быть обусловлено фрустрацией магнитной структуры  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  за счет разрыва обменных связей  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$  при замещении ионов железа диамагнитными ионами олова. Увеличение степени замещения оловом нелинейно изменяет намагниченность насыщения. Так при увеличении замещения с  $x=0,1$  до  $x=0,3$  величина  $M_s$  незначительно увеличивается от 61,46 до 61,81  $\text{А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ . В дальнейшем с ростом замещения от  $x=0,3$  до  $x=1,2$  величина  $M_s$  монотонно уменьшается от 61,81 до 49,8  $\text{А}\cdot\text{м}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ . Это может быть обусловлено несколькими факторами. Снижение магнитных параметров при замещении диамагнитными ионами прежде всего обусловлено снижением концентрации магнитоактивных ионов железа и ослаблением интенсивности обменных взаимодействий  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ . Также на магнитные характеристики замещенного гексаферрита могут влиять и особенности распределения ионов-заместителей по кислородным координациям, что может обуславливать особенности ферромагнитного упорядочения (ослабление одной из магнитных подрешеток или незначительное отклонение от коллинеарного магнитного упорядочения в направлении векторов магнитного момента). Свой вклад также может вносить и увеличение параметров элементарной ячейки. Известно, что в сложных оксидах ионов переходных металлов интенсивность обменных взаимодействий обусловлена в первую очередь длинами связей магнитного иона с кислородом ( $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ ) и значением валентного угла связи между магнитными ионами. Параметры микроструктуры (средний размер зерна, пористость) и наличие примесных фаз также могут в значительной степени изменять магнитные параметры исследуемых составов.

Для всех образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц были проведены исследования электродинамических характеристик и рассчитаны действительные и мнимые части диэлектрической и магнитной проницаемостей. Действительные части диэлектрической и магнитной проницаемостей ( $\epsilon'$ ,  $\mu'$ ) ответственны за накопление энергии от внешних электромагнитных полей в материале за счет поляризационных процессов. В свою очередь мнимые части проницаемостей ( $\epsilon''$ ,  $\mu''$ ) описывают энергетические потери (диссипацию) внешних электромагнитных полей при взаимодействии с материалом. На рисунке 3.11 представлены частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц.

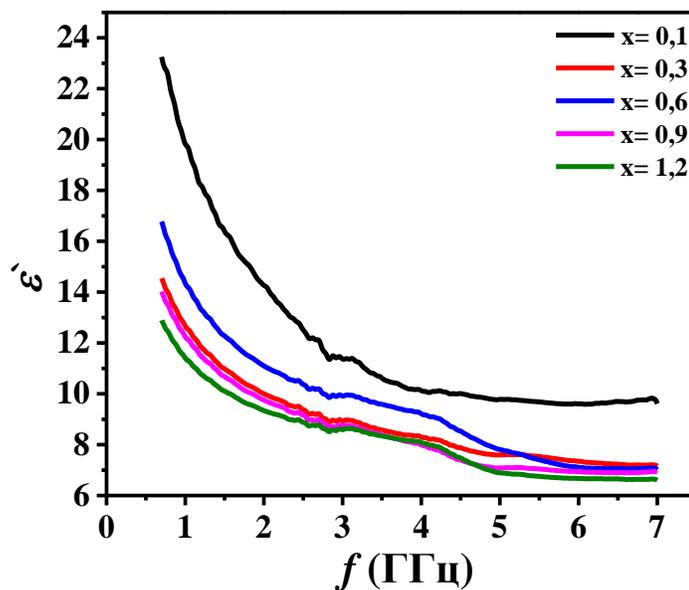


Рисунок 3.11 – Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$

Отмечено, что для всех исследованных образцов величина  $\epsilon'$  уменьшается с ростом частоты. Наиболее заметным снижением проницаемости является в диапазоне частот 700 МГц – 3 ГГц, в то время как в диапазоне 3 ГГц – 7 ГГц оно не столь выражено. Высокое значение  $\epsilon'$  в первую очередь объясняется теорией Купса [52]; Если характер взаимодействия носителей заряда в границе зерна носит скачкообразный характер, то в системе может наблюдаться усиление межфазной поляризации (из-за высокой концентрации заряда на границах раздела). При этом наблюдается значительное увеличение значения  $\epsilon'$  [170–172]. Механизмы формирования поляризации и активации проводимости в гексаферритах тесно взаимосвязаны [173–175]. Если при увеличении частоты излучения наблюдается уменьшение  $\epsilon'$  до постоянной величины, можно утверждать о достижении предела поляризационных потерь [173]. Следует отметить, что с увеличением частоты излучения, носители заряда (электроны) могут изменять траекторию движения, снижая вероятность приближения к границе зерен и увеличивая вклад в общую поляризацию. Это резко снижает общую поляризацию, что приводит к наблюдаемому падению  $\epsilon'$  [172,174]. Изменения в величине действительной части диэлектрической проницаемости для образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) не является линейным и может быть объяснено вкладом второй фазы, что затрудняет однозначную интерпретацию. Следует отметить, что увеличение степени замещения в однофазных составах от  $x=0,1$  до

$x=0,3$  приводит к резкому снижению действительной части проницаемости. Это может быть обусловлено снижением концентрации делокализованных носителей заряда при гетеровалентном замещении.

На рисунке 3.12 представлены частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц.

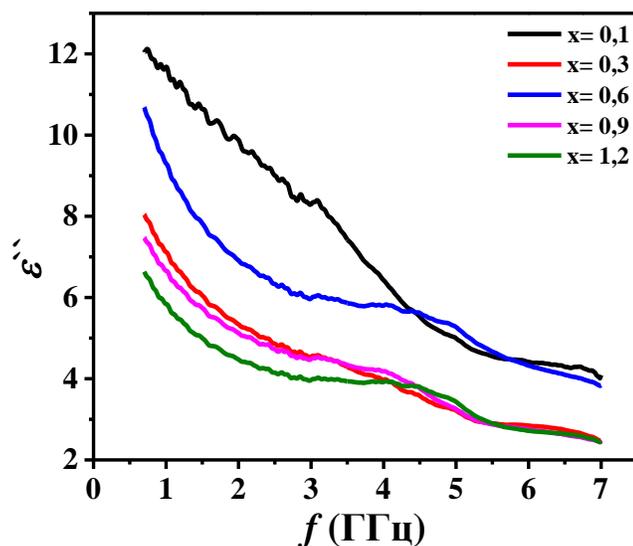


Рисунок 3.12 – Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$

По данным рисунка можно сделать вывод, что увеличение частоты приводит к снижению мнимой части диэлектрической проницаемости для всех образцов. Изменения в величине мнимой части диэлектрической проницаемости для образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) не являются линейными и могут быть объяснены вкладом второй фазы, что затрудняет однозначную интерпретацию. Следует отметить, что увеличение степени замещения в однофазных составах от  $x=0,1$  до  $x=0,3$  приводит к резкому снижению мнимой части проницаемости. Поляризационный отклик должен увеличиваться по мере того, как частота излучения превышает частоту релаксации. В частотном диапазоне до 3 ГГц удельное сопротивление является высоким из-за влияния границ зерен, электронный обмен между ионами  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  затруднен, в результате чего растут потери энергии. При увеличении частоты свыше 3 ГГц удельное сопротивление снижается. Для электронного обмена между

$Fe^{3+}$  и  $Fe^{2+}$  в зернах требуется меньшее количество энергии, поэтому потери энергии на него невелики. Поглощение энергии обусловлено также изменением ориентации диполей, что вызывает нагрев материала и приводит к потере мощности излучения.

На рисунке 3.13 представлены частотные зависимости действительной части магнитной проницаемости образцов гексаферрита  $BaFe_{12-x}Sn_xO_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц.

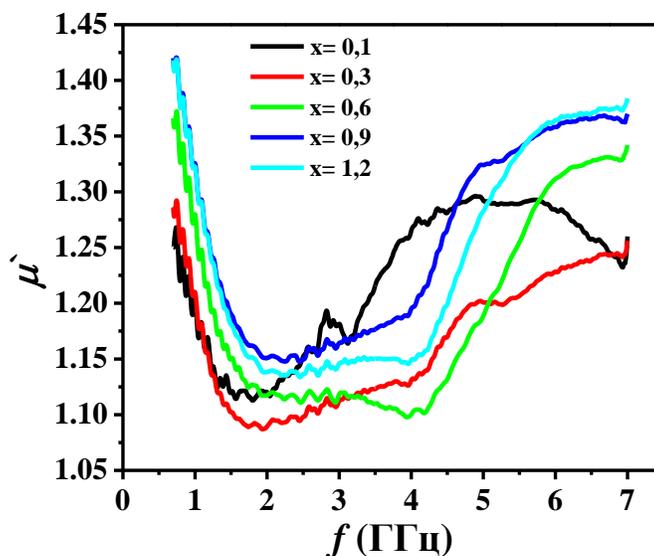


Рисунок 3.13 – Частотные зависимости действительной части магнитной проницаемости образцов гексаферрита бария  $BaFe_{12-x}Sn_xO_{19}$

Показатели комплексной магнитной проницаемости  $\mu'$  и  $\mu''$  также являются важными параметрами, отражающими природу электромагнитного поглощения образцов. Значения  $\mu'$  варьируются от 1,09 до 1,42, при этом в диапазоне до 2 ГГц наблюдается значительное снижение величины действительной части магнитной проницаемости. В области частот 2-3 ГГц отмечаются локальные минимумы частотных дисперсий с последующим ростом величины проницаемости. Следует отметить, что значения магнитной проницаемости для образцов  $BaFe_{12-x}Sn_xO_{19}$  с низким уровнем замещения ( $x=0,1$  и  $x=0,3$ ) в среднем ниже, чем для образцов с более высокой степенью замещения  $x \geq 0,3$ . Такое поведение частотных зависимостей магнитной проницаемости может обуславливать поглощение магнитной составляющей излучения (магнитные потери) в данном диапазоне частот.

На рисунке 3.14 представлены частотные зависимости мнимой части магнитной проницаемости образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц.

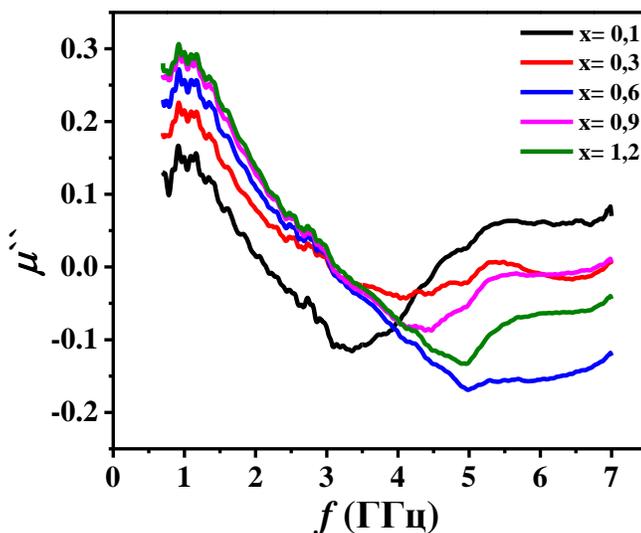


Рисунок 3.14 – Частотные зависимости мнимой части магнитной проницаемости образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$

Изменения величины мнимой части магнитной проницаемости  $\mu''$  варьируются от -0,16 до 0,3, принимая отрицательные значения. Отрицательные значения  $\mu''$  обусловлены затуханием магнитной составляющей излучения при прохождении через материал, однако это затухание не следует ассоциировать с поглощением электромагнитной волны [176]. В [177] отмечается, что эффекты затухания энергии излучения могут быть обусловлены особенностями взаимодействия с зарядами в структуре. В некоторых источниках при обсуждении отрицательных величин утверждается, что в магнитных гранулированных материалах могут возникать резонансные явления, способствующие затуханию волны за счет суперпозиции падающей и отраженной волны, что приводит к отрицательным значениям  $\mu''$  [178]. Значения магнитных проницаемостей ( $\mu'$  и  $\mu''$ ) имеют более низкие значения по сравнению со значениями диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ ), что свидетельствует о том, что основной вклад в энергетические потери в исследуемом материале вносят электрические потери.

При этом диэлектрические и магнитные потери характеризуются значениями тангенсов потерь  $\tan\delta_E$  и  $\tan\delta_M$  [179]:

$$\tan\delta_E = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (3.4)$$

$$\tan\delta_M = \frac{\mu''}{\mu'} \quad (3.5)$$

Изменение тангенса угла диэлектрических и магнитных потерь в зависимости от частоты для образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц представлено на рисунках 3.15 и 3.16. Диэлектрические потери исследованных образцов уменьшаются по мере увеличения частоты. Объяснение подобного поведения диэлектрических потерь в ферритах основано на модели Максвелла-Вагнера [180,181] и феноменологической теории Купса [182], согласно которым диэлектрические потери феррита являются результатом двух явлений: 1) накопление делокализованных носителей заряда на поверхности зерен и 2) дефекты электрических диполей. Диэлектрические потери в низкочастотном диапазоне обуславливает первый механизм, а в более высокочастотном диапазоне они в основном связаны с откликом дефектных диполей на приложенное поле.

В процессе термообработки электрические диполи в феррите формируются из-за изменения зарядового состояния ионов железа  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Релаксация диполей в электрическом поле уменьшается по мере увеличения диэлектрических потерь в высокочастотном диапазоне [183]. Диэлектрические потери в приложенном поле возникают из-за примесей и дефектов кристаллической структуры [184]. Тангенс диэлектрических потерь также зависит от структуры и температуры спекания образцов, например, от стехиометрии, содержания  $\text{Fe}^{2+}$  и структурной однородности [185].

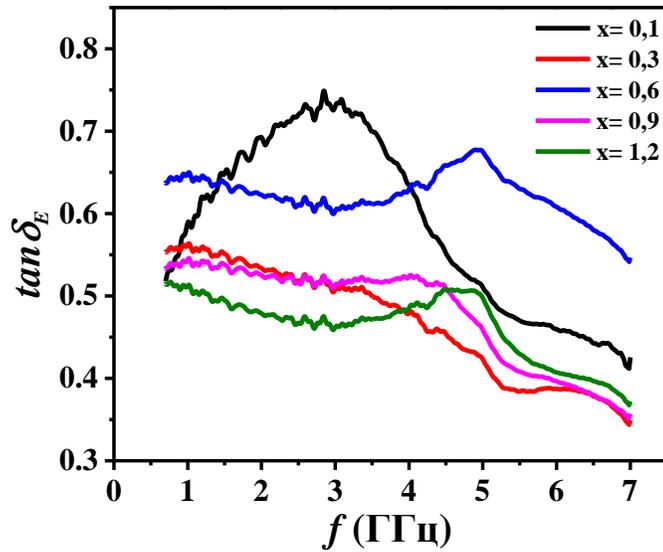


Рисунок 3.15 – Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в образцах гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$

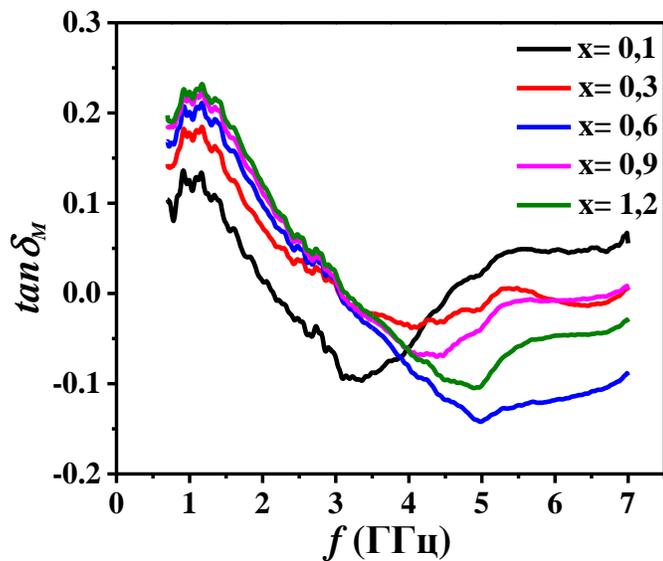


Рисунок 3.16 – Частотные зависимости тангенса угла магнитных потерь в образцах гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$

Из рисунков 3.15 и 3.16 видно, что в целом диэлектрические потери всех исследуемых образцов более значительны, чем магнитные потери, и поэтому суммарные потери энергии при взаимодействии материала с излучением в основном состоят из диэлектрических потерь.

Значения тангенса диэлектрических потерь варьируются от 0,35 до 0,74, а тангенса магнитных потерь не превышают 0,23 и имеют общую тенденцию к снижению. Таким образом, можно предположить, что основной вклад в процессы поглощения энергии электромагнитного излучения во всех исследуемых образцах гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) обусловлен диэлектрическими потерями. Доминирование диэлектрических потерь в исследуемых образцах может быть обусловлено увеличением проводимости (за счет формирования ионных пар  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  при гетеровалентном замещении) и снижением вклада магнитной подсистемы (за счет фрустрации магнитной структуры при разрыве обменных связей  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$  в условиях увеличения концентрации ионов  $\text{Sn}^{4+}$  [186]).

На основе измерения частотных зависимостей диэлектрической и магнитной проницаемостей были рассчитаны коэффициенты потерь на отражение, выраженные в логарифмической форме, (RL) для образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц. На рисунке 3.17 представлены частотные зависимости показателя RL (в дБ). Для всех исследованных образцов отмечена область поглощения электромагнитной энергии со значением параметра RL, лежащим ниже уровня -10 дБ. Это означает, что в ней они могут поглощать до 90% энергии падающей электромагнитной волны.

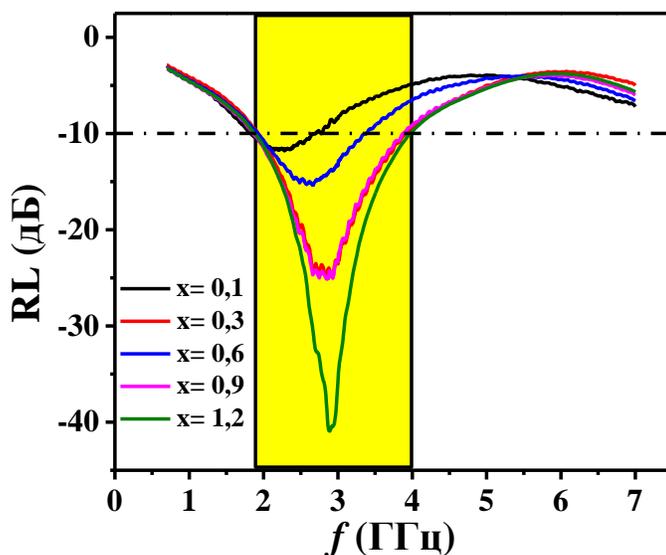


Рисунок 3.17 – Частотные зависимости показателя отражения в образцах гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$

Частотные зависимости показателя отражения для образцов с  $x=0,3$  и  $x=0,9$  практически идентичны. Для образцов с  $x=0,3$ ,  $x=0,9$  и  $x=1,2$  отмечено наличие широкой

полосы поглощения ( $\sim 2$  ГГц) со значениями  $RL < -10$  дБ. Максимальное значение (по модулю) показателя отражения (соответствующее максимальной поглощенной энергии) отмечено для образца со степенью замещения  $x=1,2$  ( $RL \approx -41$  дБ) на частоте около 2,8 ГГц.

Показано, что изменение степени концентрационного замещения ионами олова может контролируемо изменять амплитудно-частотные характеристики образцов гексаферрита бария  $BaFe_{12-x}Sn_xO_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ). Потери энергии электромагнитного излучения при взаимодействии с образцами в основном обусловлены диэлектрическими потерями.

### 3.2 Фазовый состав, структурные параметры, магнитные и электродинамические характеристики гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$

#### 3.2.1 Фазовый состав и кристаллическая структура гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$

Качественный фазовый анализ образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) был проведен по данным дифракции рентгеновских лучей путем сопоставления дифракционных максимумов и определения их принадлежности структуре типа магнетоплюмбита (пространственная группа  $R\bar{3}m$ ). Количественный фазовый анализ был проведен после полномасштабного уточнения экспериментальных данных методом Ритвельда аналогично описанному ранее в разделе 3.1.1 подходу в соответствии с уравнением (3.1). На рисунках 3.18 – 3.22 представлены спектры рентгеновской дифракции образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием пакета программ FullProf.

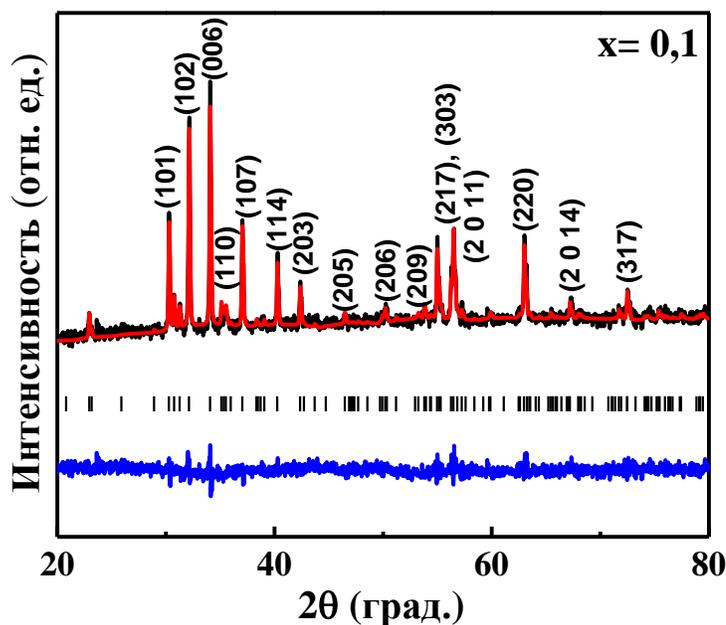


Рисунок 3.18 – Спектр рентгеновской дифракции образца  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0,1$ ) после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда

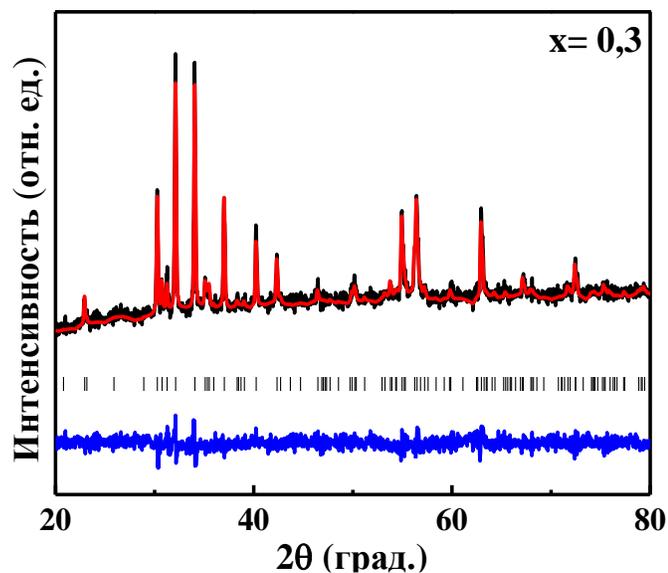


Рисунок 3.19 – Спектр рентгеновской дифракции образца  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0,3$ ) после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда

Образцы Zr-замещенного ГФ со степенью замещения  $x=0,1$  и  $0,3$ , как и в случае с Sn-замещенными образцами, являются однофазными (рисунки 3.18 и 3.19), а их кристаллическая структура соответствует структуре природного минерала магнетоплюмбита (т.е. гексагонального феррита **М**-типа). Образцы могут быть удовлетворительно описаны пространственной группой  $P6_3/mmc$  (№ 194). В образцах  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  со степенью замещения  $x \geq 0,6$  отмечено появление примесной фазы (рисунки 3.3-3.5), соответствующей исходному компоненту – оксиду циркония (IV) –  $\text{ZrO}_2$ . Наиболее характерные дифракционные максимумы для примесной фазы  $\text{ZrO}_2$  отмечены на рисунках 3.20, 3.21 и 3.22 знаком «#». С ростом степени замещения от  $x=0,6$  до  $x=1,2$  количество примесной фазы оксида циркония увеличивается от 8 до 17 %.

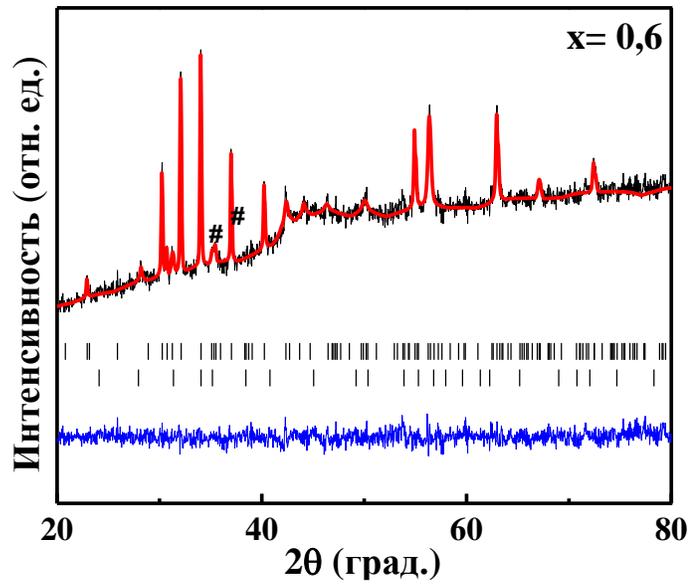


Рисунок 3.20 – Спектр рентгеновской дифракции образца  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0,6$ ) после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда

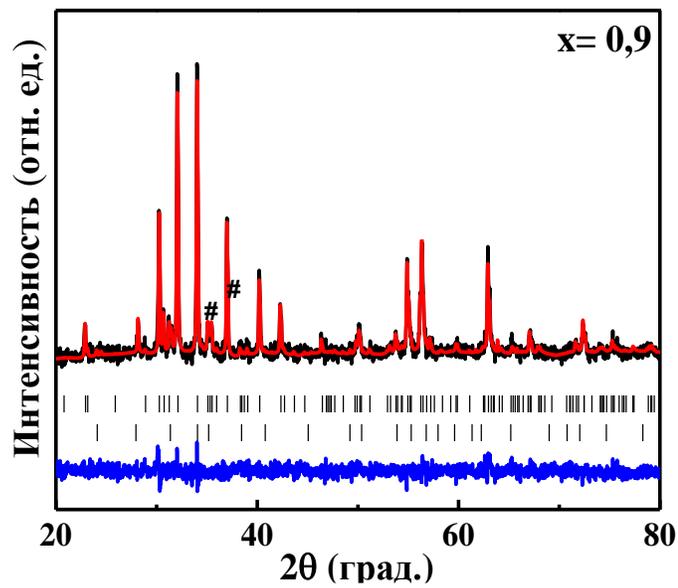


Рисунок 3.21 – Спектр рентгеновской дифракции образца  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $x=0,9$ ) после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда

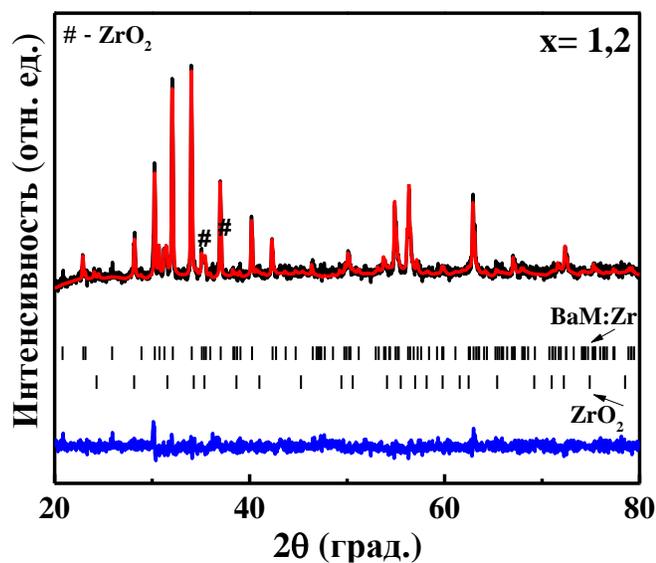


Рисунок 3.22 – Спектр рентгеновской дифракции образца  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $x=1,2$ ) после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда

Как показано на рисунке 3.23, количество второй фазы  $\text{ZrO}_2$  монотонно увеличивается с 8% до 17% по мере увеличения концентрации ( $x$ ) ионов Zr с 0,6 до 1,2.

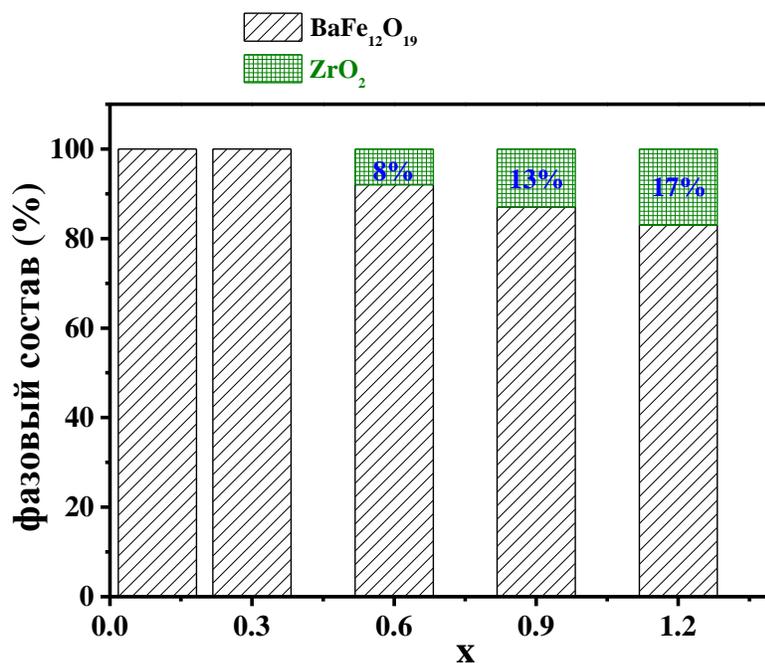


Рисунок 3.23 – Фазовый состав образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$

Формирование примесной фазы, как и в случае с образцами  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ), может быть объяснено как низким коэффициентом диффузии ионов  $\text{Zr}^{4+}$  в структуре

гексаферрита, достижением предела изоморфного вхождения ионов  $Zr^{4+}$  при замещении ионов  $Fe^{3+}$ , так и конкуренцией фактора сохранения электронной нейтральности формульной единицы гексаферрита и зарядового упорядочения ионов железа при гетеровалентном замещении. Однако, можно также предположить, что наиболее вероятным является фактор низкого коэффициента диффузии ионов  $Zr^{4+}$ , т.к. примесная фаза по составу и структуре идентична исходному оксиду  $ZrO_2$ .

Параметры кристаллической структуры для образцов гексаферрита бария  $BaFe_{12-x}Zr_xO_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) были определены с использованием соотношения (3.2). Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки ( $a$  и  $c$ ) и объема элементарной ячейки ( $V$ ) приведены на рисунке 3.24.

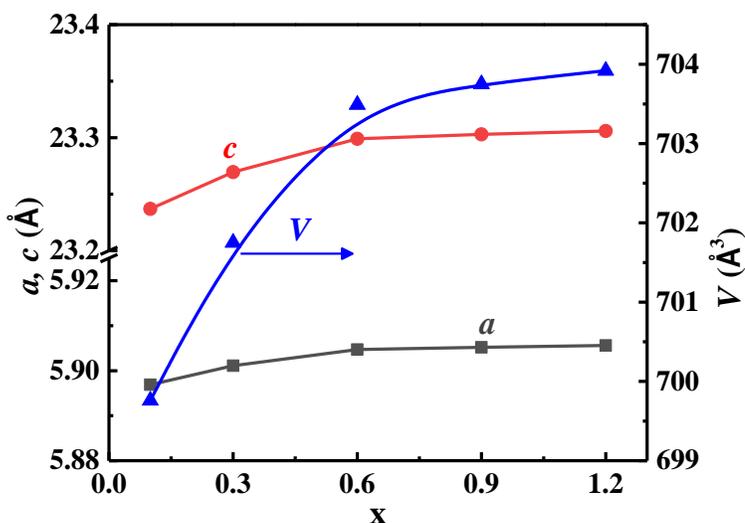


Рисунок 3.24 – Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки  $a$  и  $c$  (левая шкала) и объема элементарной ячейки  $V$  (правая шкала) для образцов гексаферрита бария  $BaFe_{12-x}Zr_xO_{19}$

Следует отметить, что наиболее заметное увеличение параметров элементарной ячейки и объема отмечено для составов с  $x=0,1$ ;  $0,3$  и  $0,6$  (рисунок 3.24, таблица 3.3). Координаты ионов, параметры и объем элементарной ячейки, уточненные методом Ритвельда, а также факторы соответствия приведены в таблице 3.3. Низкие значения критериев, характеризующих точность приближения, указывают на то, что обработка данных рентгеновской дифракции, проведенная методом полнопрофильного анализа, является релевантной.

Таблица 3.3 – Координаты ионов, параметры элементарной ячейки и факторы соответствия для образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$

Параметры структуры \ x	0,1	0,3	0,6	0,9	1,2
$a$ , (Å)	5,8969	5,9011	5,9047	5,9052	5,9056
$c$ , (Å)	23,237	23,2695	23,299	23,3030	23,3059
$V$ , (Å <sup>3</sup> )	699,76	701,75	703,49	703,75	703,92
Fe3 (4f <sub>IV</sub> )					
$z$	0,0265	0,0288	0,027	0,0283	0,0276
Fe4 (4f <sub>VI</sub> )					
$z$	0,1896	0,1894	0,1893	0,1889	0,1888
Fe5/Zr5 (12k)					
$x$	0,170	0,168	0,167	0,170	0,169
$z$	0,6081	0,6082	0,6073	0,6073	0,6073
O1 (4e)					
$z$	0,150	0,155	0,158	0,149	0,153
O2 (4f)					
$z$	0,555	0,559	0,557	0,553	0,552
O3 (6h)					
$x$	0,183	0,185	0,180	0,185	0,192
O4 (12k)					
$x$	0,167	0,172	0,173	0,167	0,163
$z$	0,054	0,054	0,053	0,052	0,052
O5 (12k)					
$x$	0,5223	0,5230	0,5232	0,5213	0,5234
$z$	0,152	0,153	0,154	0,153	0,151
$R_{wp}$ , %	2,291	1,984	2,523	2,014	2,118
$R_{exp}$ , %	2,108	2,032	2,380	2,029	2,048
$R_B$ , %	0,776	0,885	1,209	0,728	0,829
$\chi^2$	1,0863	0,976	1,060	0,993	1,034

Так, при увеличении степени замещения ионами  $\text{Zr}^{4+}$  от  $x=0,1$  до  $x=0,6$  параметр  $a$  увеличивался от 5,8969 до 5,9047 Å, параметр  $c$  увеличивался от 23,237 до 23,299 Å, а объем ячейки увеличивался от 699,76 до 703,49 Å<sup>3</sup> соответственно. Скорость изменения параметров и объема элементарной ячейки в этом концентрационном диапазоне составила:  $da/dx = 0,0156$  Å;  $dc/dx = 0,124$  Å;  $dV/dx = 7,46$  Å<sup>3</sup>. Скорость изменения параметра  $a$  в данном концентрационном диапазоне хорошо коррелирует с результатом, полученным для образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 0,6$ ), где  $da/dx = 0,0152$  Å. В то же время скорость изменения параметра  $c$  и объема ячейки оказалась значительно выше для образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 0,6$ ), чем

для Sn-замещенных аналогов. Увеличение параметров элементарной ячейки для образцов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  как и в случае с Sn-замещенными составами, можно объяснить различием ионных радиусов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$ . Так, ионные радиусы  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрической, пентаэдрической и октаэдрической координациях немного меньше, чем у  $\text{Zr}^{4+}$  (CN=IV:  $r_{\text{Fe}^{3+}}=0,49 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Zr}^{4+}}=0,59 \text{ \AA}$ , CN=V:  $r_{\text{Fe}^{3+}}=0,58 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Zr}^{4+}}=0,66 \text{ \AA}$ ; CN=VI:  $r_{\text{Fe}^{3+}}=0,64 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Zr}^{4+}}=0,72 \text{ \AA}$ ). Различием ионных радиусов  $\text{Sn}^{4+}$  и  $\text{Zr}^{4+}$  можно объяснить и различие в скоростях изменения параметров кристаллической структуры. Поскольку значения ионного радиуса циркония выше, чем у олова для всех координаций, замещение катионов  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Zr}^{4+}$  закономерно приводит к более высоким изменениям параметров решетки в диапазоне  $0,1 \leq x \leq 0,6$ . Кроме того, исходя из требования электронейтральности формульной единицы, при гетеровалентном замещении должна наблюдаться частичная зарядовая трансформация – переход части ионов железа из состояния  $\text{Fe}^{3+}$  в состояние  $\text{Fe}^{2+}$  с более высокими значениями ионных радиусов (CN=IV,  $r_{\text{Fe}^{2+}}=0,63 \text{ \AA}$ ; CN=V,  $r_{\text{Fe}^{2+}}=0,64 \text{ \AA}$ , CN=VI,  $r_{\text{Fe}^{2+}}=0,78 \text{ \AA}$ ).

Появление второй фазы незначительно влияет на увеличение параметров и объема элементарной ячейки образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ . Скорость изменения параметров и объема элементарной ячейки в концентрационном диапазоне от  $x=0,6$  до  $x=1,2$  составила:  $da/dx = 0,0015 \text{ \AA}$ ;  $dc/dx = 0,0115 \text{ \AA}$ ;  $dV/dx = 0,717 \text{ \AA}^3$ , что значительно меньше, чем для концентрационного диапазона  $0,1 \leq x \leq 0,6$  цирконий-замещенных образцов. Данные концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки хорошо согласуются с фазовым составом исследуемых образцов. Значительно меньшие величины скорости изменения параметров ячейки  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  по сравнению с  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  (величины  $da/dx$  и  $dV/dx$  практически в 2 раза меньше), в диапазоне  $0,6 \leq x \leq 1,2$  можно объяснить более интенсивным примесным фазообразованием для Zr-замещенных составов по сравнению с Sn-замещенными составами.

### 3.2.2 Микроструктура гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$

Микроструктура поверхности и распределение зерен по размеру для образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) представлены на рисунке 3.25. Для каждого образца гистограммы распределения частиц по размерам были наложены на соответствующие СЭМ-изображения. Видно, что зерна основной фазы во всех образцах  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) имеют форму гексагональных пластинок. С увеличением степени замещения и концентрации циркония гексагональная форма частиц становится менее выраженной. Форма частиц для образца гексаферрита с  $x=1,2$  сильно отличается друг от друга; можно наблюдать

гексагональные, ромбические и кубические частицы, а также частицы неопределенной сложной формы (рисунок 3.25е).

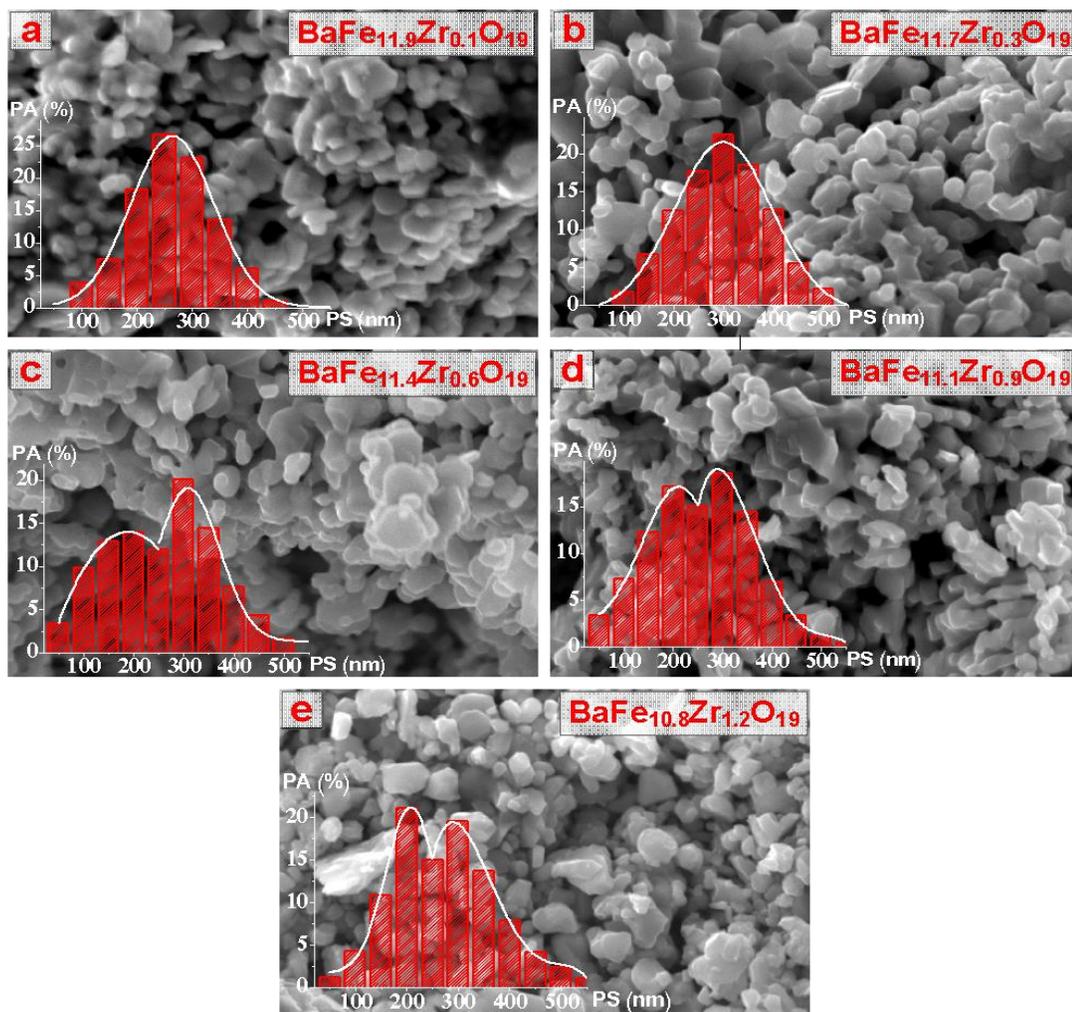


Рисунок 3.25 – СЭМ-изображения с распределением частиц по размеру для образцов гексафerrита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ : а)  $x = 0,1$ ; б)  $x = 0,3$ ; в)  $x = 0,6$ ; д)  $x = 0,9$ ; е)  $x = 1,2$

Для статистического анализа для определения размера частиц были использованы по меньшей мере три СЭМ-изображения, полученные при увеличении  $50000\times$ . Измерения размеров проводились в предположении округлой формы частиц. Методика определения размера зерна и разбиения выборки по фракциям описана в разделе 3.1.2. Выявлено, что распределение зерен по размеру хорошо описывается функцией гауссового распределения. Для образцов, в которых есть вторая фаза ( $\text{ZrO}_2$ ), распределение зерен по размеру было описано двумя гауссовыми функциями. Максимум гауссовой функции позволил определить наиболее вероятный размер частиц для каждого образца, который в них практически совпадает со средним размером частиц.

В результате анализа распределения частиц по размерам становится очевидным, что при  $x \geq 0,6$  появляется новая фракция частиц. Таким образом, при  $x = 0,1$  и  $0,3$  распределение по размерам является унимодальным и хорошо описывается функцией Гаусса. При увеличении степени замещения железа цирконием до  $x=0,6$  распределение по размерам становится бимодальным. Каждое из распределений также хорошо описывается отдельной гауссовой функцией. Бимодальность распределения является свидетельством появления в составе гексаферрита второй фазы. Результаты расчета среднего размера зерна для исследуемых образцов приведены на рисунке 3.26.

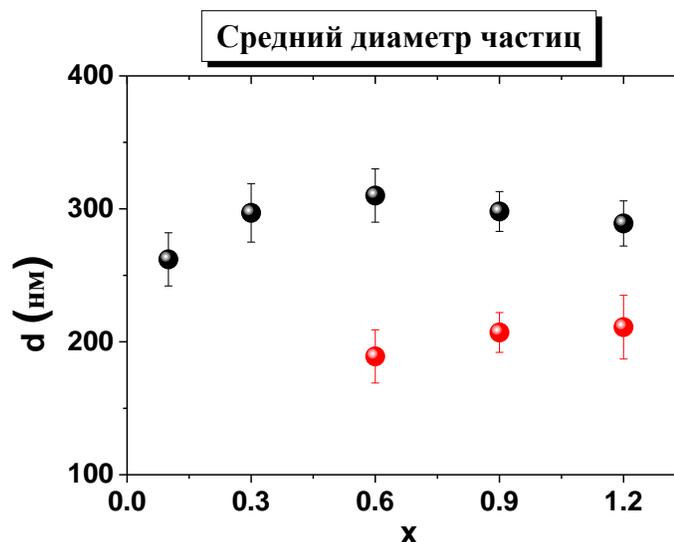


Рисунок 3.26 – Среднее значение размера частиц для двух фаз в образцах:  
BaFe<sub>12-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>19</sub> (верхний ряд точек) и ZrO<sub>2</sub> (нижний ряд)

Образец с  $x=0,1$  имеет средний размер зерна 262 нм. Увеличение Zr-замещения до  $x=0,3$  приводит к увеличению размера до 297 нм. Результаты исследования фазового состава показали наличие примесной фазы ZrO<sub>2</sub>, начиная с  $x=0,6$  и выше. Одновременно на распределениях при  $x = 0,6, 0,9$  и  $1,2$  появляется фракция с меньшим размером зерен. По этим причинам был сделан вывод, что более мелкая фракция характеризует размер частиц диоксида циркония. Таким образом, при дальнейшем увеличении до  $x=0,6$  размер зерна также увеличился до 311 нм, а размер зерна для примесной фазы ZrO<sub>2</sub> составил 189 нм. Дальнейшее увеличение концентрации ионов Zr<sup>4+</sup> до  $x=0,9$  и  $x=1,2$  вызвал снижение среднего размера зерна основной фазы до 298 и 289 нм соответственно. В то же время средний размер зерна примесной фазы при  $x = 0,9$  и  $x = 1,2$  незначительно увеличивался – соответственно до 207 и 211 нм.

Показано, что формирование примесной фазы  $ZrO_2$  в структуре гексаферрита бария  $BaFe_{12-x}Zr_xO_{19}$  ( $0,6 \leq x \leq 1,2$ ) может препятствовать росту частиц основной гексагональной фазы. Из-за различий ионного радиуса  $Fe^{3+}$  и  $Zr^{4+}$  и изменения среднего размера зерна пористость образцов уменьшается с ростом степени замещения. Ферриты с большим размером зерен приобретают более регулярную структуру расположения (периодичность) и подходят для создания материалов с микроволновым поглощением [187]. Из сказанного выше можно сделать вывод о неоднородности распределения частиц по размерам, что может быть связано с методом синтеза. Так, например, в [188] сообщалось, что при некоторые методы получения ферритов предполагают быстрый рост кристаллов, приводящий к различному распределению частиц по размерам.

### 3.2.3 Магнитные и электродинамические характеристики гексаферрита $BaFe_{12-x}Zr_xO_{19}$

На рисунке 3.27 представлены результаты исследований полевых зависимостей удельной намагниченности для образцов гексаферрита  $BaFe_{12-x}Zr_xO_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ). В таблице 3.4 приведены подробные сведения о магнитных характеристиках, включая остаточную намагниченность ( $M_r$ ), намагниченность насыщения ( $M_s$ ) и коэрцитивную силу ( $H_c$ ), которые были определены из кривых намагничивания. Изменение магнитных свойств Zr-замещенного гексаферрита бария обусловлено главным образом заменой ионов  $Fe^{3+}$  ионами  $Zr^{4+}$ . Характер изменения магнитных характеристик в зависимости от степени замещения  $x$ , не является монотонным, что можно объяснить особенностями распределения ионов-заместителей и особенностями обменных взаимодействий между магнитными катионами  $Fe^{3+}$  через кислород ( $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$ ) и магнитными ионами  $Fe^{3+}$  в различных кислородных координациях через катионы кислорода и диамагнитный ион  $Zr^{4+}$ .

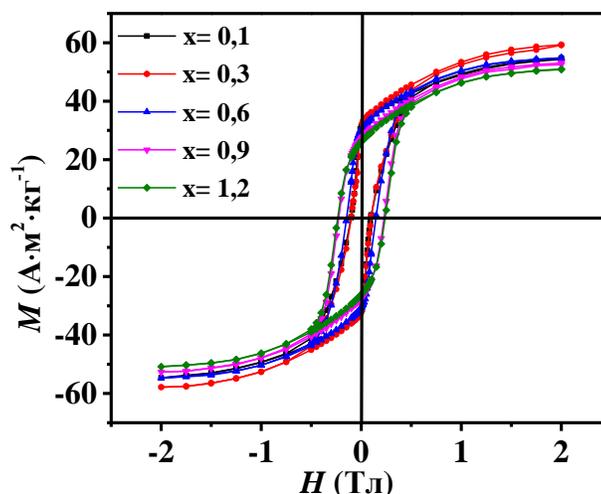


Рисунок 3.27 – Полевые зависимости удельной намагниченности образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$

Таблица 3.4 – Основные магнитные характеристики образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ )

x	$M_s$ ( $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$H_c$ (кЭ)	$M_r$ ( $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$S_q = M_r/M_s$
0,1	54,42	0,96	31,37	0,58
0,3	57,72	0,98	30	0,52
0,6	54,58	1,46	30,4	0,56
0,9	52,52	2,26	27,27	0,52
1,2	50,82	2,37	26,17	0,51

Из данных рисунка 3.27 можно сделать вывод, что все исследуемые образцы не выходят на состояние магнитного насыщения даже во внешних магнитных полях до 2 Тл. По данным таблицы 3.4 можно сделать вывод, что увеличение степени замещения ионами циркония приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы за счет увеличения магнитокристаллической анизотропии. Так, в ряду составов  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  при увеличении степени замещения от  $x=0,1$  до  $x=1,2$  отмечено увеличение коэрцитивной силы более чем в 2 раза (от 0,96 до 2,37 кЭ соответственно). Значения намагниченности насыщения изменяются немонотонно. При увеличении степени замещения отмечено увеличение намагниченности насыщения от  $54,42 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  (для  $x=0,1$ ) до  $57,72 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  (для  $x=0,3$ ) и  $55,58 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$  (для

$x=0,6$ ). Дальнейшее увеличение степени замещения от  $x=0,6$  до  $x=1,2$  приводит к снижению намагниченности насыщения от  $54,58 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$  до  $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ . Значение остаточной намагниченности монотонно уменьшается от  $31,37 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$  до  $26,17 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$  во всем концентрационном диапазоне с ростом содержания циркония. Увеличение коэрцитивной силы и немонотонное изменение намагниченности насыщения может быть обусловлено особенностями распределения ионов-заместителей по анионным координациям в структуре гексаферрита.

Для всех образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц были проведены исследования электродинамических характеристик и рассчитаны действительные и мнимые части диэлектрической и магнитной проницаемостей. Действительные части диэлектрической и магнитной проницаемостей ( $\epsilon'$ ,  $\mu'$ ) ответственны за накопление энергии от внешних электромагнитных полей в материале за счет поляризационных процессов. В свою очередь мнимые части проницаемостей ( $\epsilon''$ ,  $\mu''$ ) описывают энергетические потери (диссипацию) внешних электромагнитных полей при их взаимодействии с материалом. На рисунке 3.28 представлены частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц. Отмечено, что величина  $\epsilon'$  уменьшается с ростом частоты для всех исследованных образцов. В диапазоне частот 700 МГц – 5 ГГц снижение проницаемости наиболее заметно, в то время, как для диапазона частот 5 ГГц – 7 ГГц уменьшение величины не столь значительное.

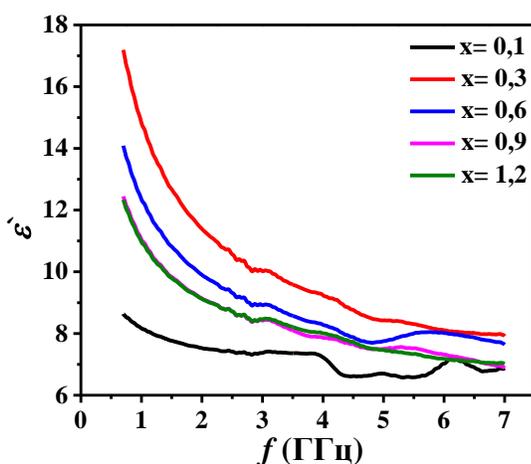


Рисунок 3.28 – Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$

Высокое значение  $\epsilon''$  в первую очередь связано с механизмами, описываемыми теорией Купса [52]. Если характер взаимодействия носителей заряда в границе зерна носит скачкообразный характер, то из-за высокой концентрации заряда на границах раздела в системе может наблюдаться усиление межфазной поляризации. При этом происходит значительное увеличение значения  $\epsilon''$ . Если при увеличении частоты излучения наблюдается уменьшение  $\epsilon''$  до постоянной величины, можно утверждать о достижении предела поляризационных потерь. С увеличением частоты излучения, носители заряда (электроны) могут изменять траекторию движения, снижая вероятность приближения к границе зерен и увеличивая вклад в общую поляризацию. Это резко снижает общую поляризацию, что приводит к наблюдаемому падению  $\epsilon''$ . Изменения в величине действительной части диэлектрической проницаемости для образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $0,6 \leq x \leq 1,2$ ) не являются линейными и могут быть объяснены вкладом второй фазы, что затрудняет однозначную интерпретацию. Следует отметить, что в однофазных составах увеличение степени замещения от  $x=0,1$  до  $x=0,3$  приводит к резкому росту действительной части проницаемости. Это может быть обусловлено формированием при гетеровалентном замещении сильной ковалентной связи Zr-O.

На рисунке 3.29 представлены частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц.

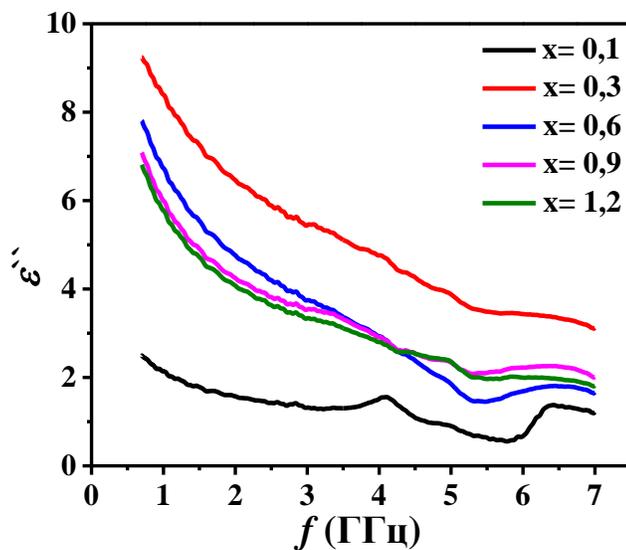


Рисунок 3.29 – Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$

По данным рисунка можно сделать вывод, что увеличение частоты приводит к снижению мнимой части диэлектрической проницаемости для всех составов. Изменения в величине мнимой части диэлектрической проницаемости для образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) не является линейным и может быть объяснено вкладом второй фазы, что затрудняет однозначную интерпретацию. Увеличение степени замещения от  $x=0,1$  до  $x=0,3$  в однофазных составах приводит к резкому увеличению мнимой части проницаемости.

На рисунке 3.30 представлены частотные зависимости действительной части магнитной проницаемости образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц.

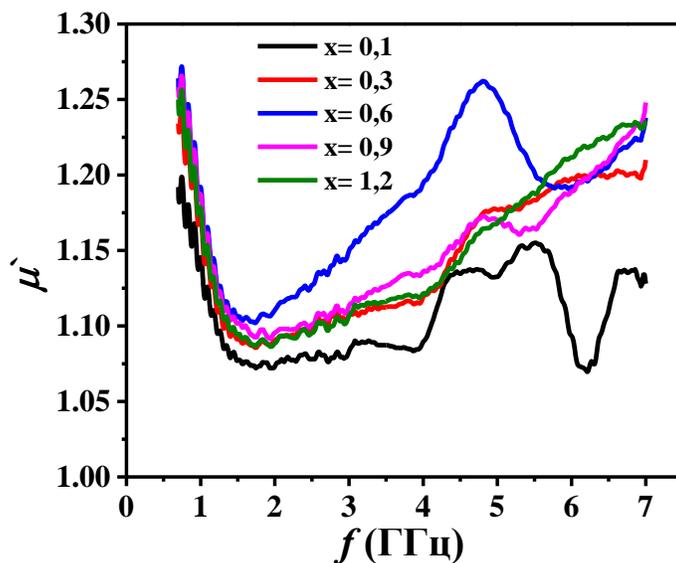


Рисунок 3.30 – Частотные зависимости действительной части магнитной проницаемости образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$

Частотное поведение комплексной магнитной проницаемости  $\mu'$  и  $\mu''$  является важным параметром для объяснения механизмов электромагнитного поглощения образцов. Значения  $\mu'$  варьируются от 1,07 до 1,275. Следует отметить, что в диапазоне до 1,5 ГГц наблюдается значительное снижение величины действительной части магнитной проницаемости. В среднем значения магнитной проницаемости для образца  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  с  $x=0,1$  ниже, чем для образцов с более высокой степенью замещения  $x \geq 0,3$ . Такое поведение магнитной проницаемости может

обуславливать поглощение магнитной составляющей излучения в данном диапазоне частот (магнитные потери).

На рисунке 3.31 представлены частотные зависимости мнимой части магнитной проницаемости образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц. Значения мнимой части магнитной проницаемости  $\mu''$  варьируются от  $-0,1$  до  $0,2$ . Отрицательные значения  $\mu''$  вызваны затуханием магнитной составляющей излучения при прохождении через материал, однако это затухание не следует ассоциировать с поглощением электромагнитной волны [176]. Такие эффекты затухания энергии излучения, по мнению авторов [177], могут быть обусловлены особенностями взаимодействия ЭМВ с зарядами в структуре. В некоторых источниках при обсуждении отрицательных величин утверждается, что в магнитных гранулированных материалах могут возникать резонансные явления, способствующие затуханию волны за счет суперпозиции падающей и отраженной волн, что и приводит к отрицательным значениям  $\mu''$  [178]. Значения магнитных проницаемостей ( $\mu'$  и  $\mu''$ ) имеют более низкие значения по сравнению со значениями диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ ), что свидетельствует о том, что основным вкладом в энергетические потери в исследуемом материале являются электрические потери.

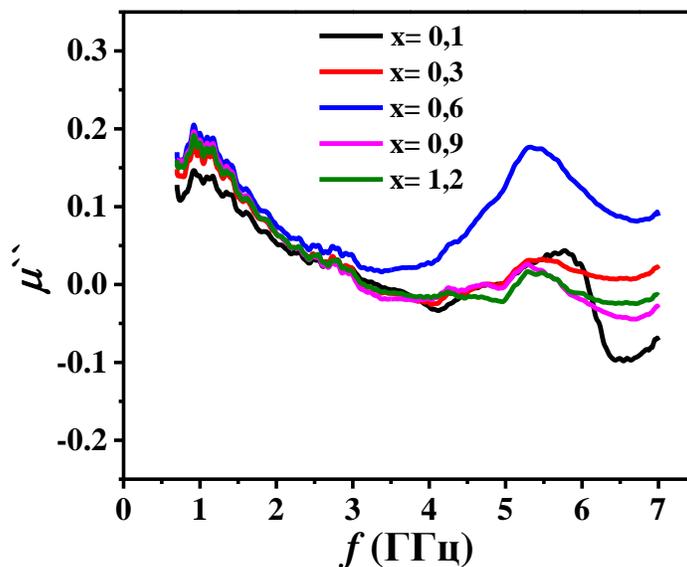


Рисунок 3.31 – Частотные зависимости мнимой части магнитной проницаемости образцов гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$

Диэлектрические и магнитные потери  $\tan\delta_E$  и  $\tan\delta_M$  рассчитывались по формулам (3.4) и (3.5) [179]. Изменение тангенсов угла диэлектрических потерь ( $\tan\delta_E$ ) и угла магнитных потерь ( $\tan\delta_M$ ) в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц для образцов гексаферрита  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) представлено на рисунках 3.32 и 3.33 соответственно.

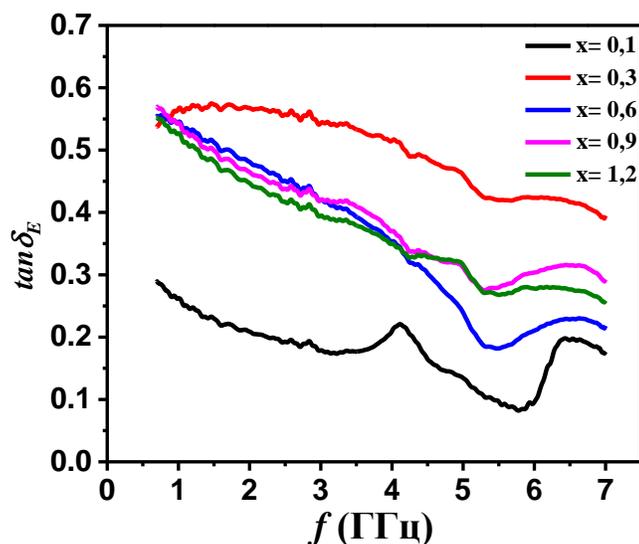


Рисунок 3.32 – Частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь в образцах гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$

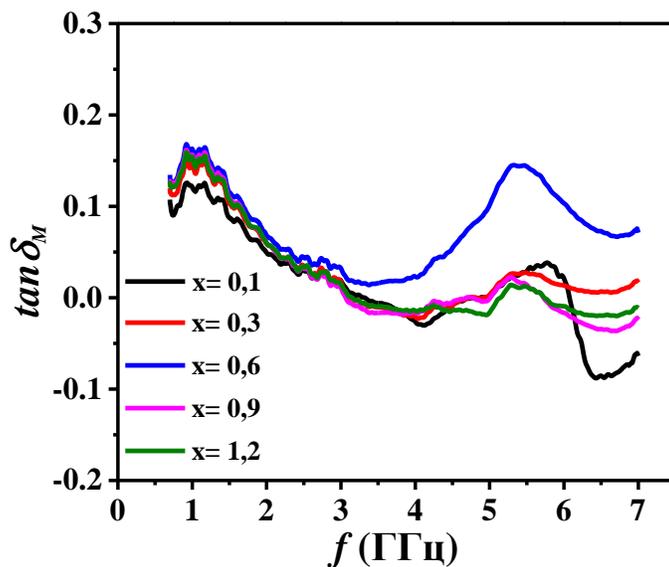


Рисунок 3.33 – Частотные зависимости тангенса угла магнитных потерь в образцах гексаферрита бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$

Диэлектрические потери исследованных образцов уменьшаются по мере увеличения частоты. Объяснение такого поведения диэлектрических потерь в ферритах может быть представлено, как и в случае с замещением оловом, на основании модели Максвелла-Вагнера [180,181] и с точки зрения феноменологической теории Купса [182]. В соответствии с этим, диэлектрические потери в феррите являются результатом двух явлений: 1) накопление делокализованных носителей заряда на поверхности зерен и 2) дефекты электрических диполей. В низкочастотном диапазоне диэлектрические потери обусловлены действием первого механизма. Диэлектрические потери в более высокочастотном диапазоне в основном определяются откликом дефектных диполей на приложенное поле.

В ряде работ предлагается следующая трактовка наблюдаемых явлений. В процессе термообработки из-за изменения зарядового состояния ионов железа  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  в феррите формируются электрические диполи. Релаксация диполей в электрическом поле уменьшается по мере увеличения диэлектрических потерь в высокочастотном диапазоне [183]. Диэлектрические потери в приложенном ЭМ поле возникают из-за примесей и дефектов кристаллической структуры [184]. Тангенс диэлектрических потерь также зависит от структуры и температуры спекания образцов, например, от стехиометрии, содержания  $Fe^{2+}$  и структурной однородности [185].

Из рисунков 3.32 и 3.33 видно, что в целом диэлектрические потери всех исследуемых образцов более значительны, чем магнитные потери, и поэтому суммарные потери энергии при взаимодействии с излучением в материале в основном состоят из диэлектрических потерь. Значения тангенса диэлектрических потерь варьируются от 0,12 до 0,58, а тангенса магнитных потерь не превышают 0,18 и имеют общую тенденцию к снижению. Таким образом, можно предположить, что основной вклад в процессы поглощения энергии электромагнитного излучения во всех исследуемых образцах гексаферрита бария  $BaFe_{12-x}Zr_xO_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) вносят диэлектрические потери. Доминирующий вклад диэлектрических потерь в исследуемых образцах может быть обусловлен увеличением проводимости за счет формирования ионных пар  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  при гетеровалентном замещении и снижением вклада магнитной подсистемы за счет фрустрации магнитной структуры при разрыве обменных связей  $Fe^{3+}-O^{2-}-Fe^{3+}$  в условиях увеличения концентрации ионов  $Zr^{4+}$ .

На основе измерения частотных зависимостей диэлектрической и магнитной проницаемостей были рассчитаны значения логарифмического показателя потерь на отражение (RL) для образцов гексаферрита бария  $BaFe_{12-x}Zr_xO_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц. На рисунке 3.34 представлены частотные зависимости показателя RL. На нем

для всех исследованных образцов отмечена область поглощения электромагнитной энергии со значением параметра RL, лежащим ниже уровня -10 дБ. Это означает, что в ней они могут поглощать до 90% энергии падающей электромагнитной волны. Для образцов с  $x=0,6$ ,  $x=0,9$  и  $x=1,2$  наблюдается широкая полоса поглощения ( $\sim 1,75$  ГГц), соответствующая значениям  $RL < -10$  дБ. Наибольшее (по модулю) значение показателя отражения (отвечающее максимальной поглощенной энергии) было достигнуто в образце со степенью замещения  $x=1,2$  ( $RL \approx -55$  дБ) на частоте около 2,4 ГГц, что превышает сопоставимое значение, полученное авторами в работе [189] ( $RL = -30,2$  дБ). В образце с замещением  $x=0,1$  на кривой логарифмического показателя RL отмечаются два локальных минимума на частотах 1,9 и 3,25 ГГц.

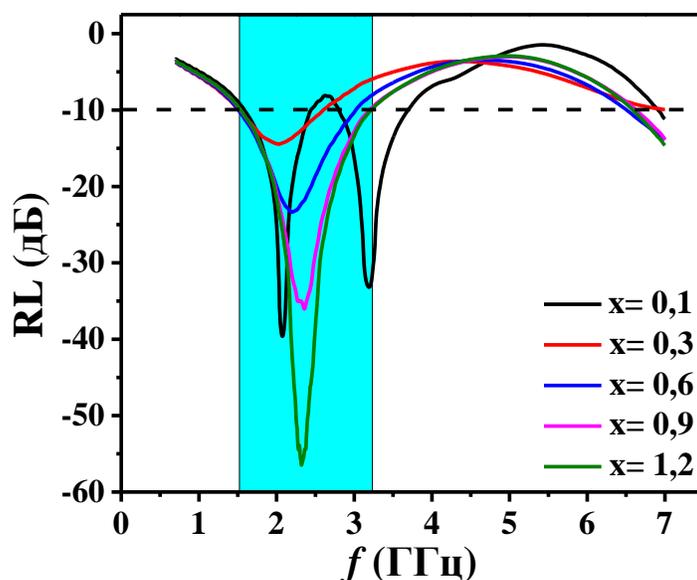


Рисунок 3.34 – Частотные зависимости показателя отражения в образцах гексаферрита бария  $BaFe_{12-x}Zr_xO_{19}$

Показано, что изменением степени концентрационного замещения ионами циркония можно контролируемо управлять амплитудно-частотными характеристиками гексаферрита бария  $BaFe_{12-x}Zr_xO_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ). Потери энергии электромагнитного излучения при взаимодействии с материалом обусловлены главным образом диэлектрическими потерями.

## ГЛАВА 4. СТРУКТУРНЫЕ, МАГНИТНЫЕ И ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННОГО ГЕКСАФЕРРИТА $\text{BaFe}_{11,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{19}$

### 4.1 Структурные параметры, магнитные и электродинамические характеристики композиционных материалов на основе $\text{BaFe}_{11,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{19}$ и ПВДФ (ГФ/ПВДФ)

Кроме составов ГФ, описанных в 3 главе, при выполнении настоящей работы методом твердофазного синтеза были также синтезированы и исследованы образцы гексаферритовой керамики в системе  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$  с различной степенью замещения железа алюминием в диапазоне  $0 \leq x \leq 1,2$ . При этом никакой из изученных нами ранее составов, в том числе и из системы Al-замещенных ГФ, не дал достаточно удовлетворительных результатов по общей эффективности электромагнитного экранирования, в основном за счет низкого поглощения.

В предшествующих работах, например, в [190–193], было продемонстрировано кардинальное изменение электрофизических характеристик феррит-диэлектрических композитов по сравнению с индивидуальными компонентами, в том числе ферритовой составляющей. Так, в частности, рост диэлектрической проницаемости мог превышать исходные значения на порядок величины. В [185] было показано проявление полупроводникового характера поведения в подобных композитах – увеличение электропроводности и эффективной диэлектрической проницаемости с ростом температуры, увеличение электропроводности и снижение диэлектрической проницаемости с частотой. Поэтому для дальнейшего совершенствования РЭМ на основе гексаферритов мы выбрали один из них, а именно обладающий самым низким уровнем эффективности по поглощению (соответствующий значению  $x=0,3$ ), с тем, чтобы наиболее отчетливо продемонстрировать возможности улучшения экранирования за счет создания на основе ГФ и ПВДФ полимерных композитов и введения в состав композита дополнительных компонентов.

#### 4.1.1 Структурные параметры гексаферрита $\text{BaFe}_{11,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{19}$

Спектры дифракции рентгеновских лучей для порошкообразного гексаферрита бария ГФ после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда представлены на рисунке 4.1.

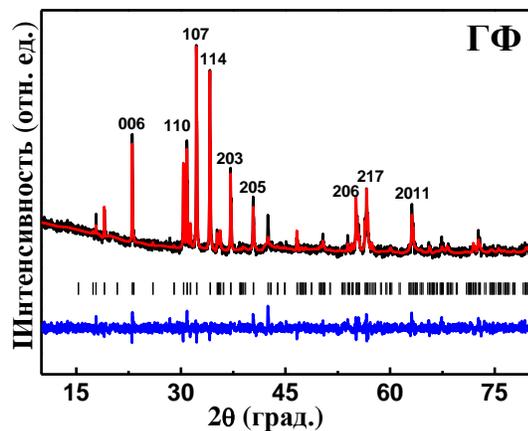
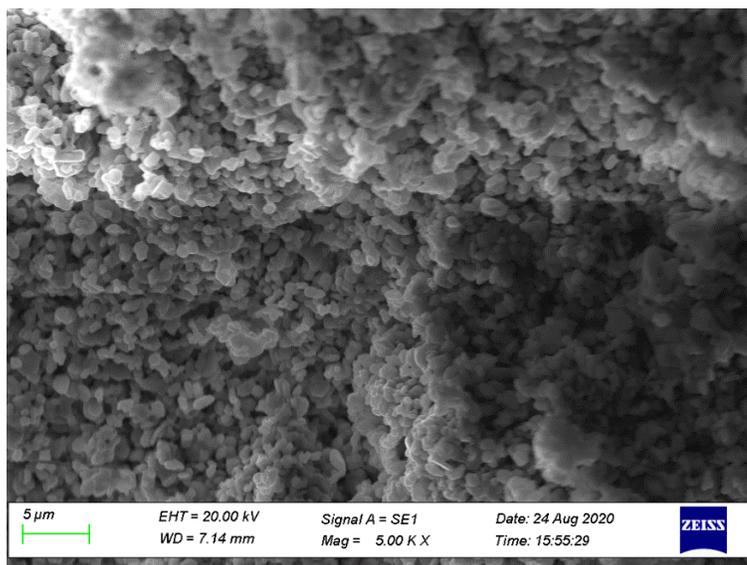


Рисунок 4.1 – Спектр рентгеновской дифракции образца ГФ после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда

Качественный фазовый анализ образца ГФ был проведен по данным дифракции рентгеновских лучей по сопоставлению дифракционных максимумов и их принадлежности структуре типа магнетоплюмбита (пространственная группа  $R\bar{3}m/mc$ ). Экспериментальные результаты дифракции рентгеновских лучей сравнивали с результатами из базы данных для  $BaFe_{12}O_{19}$  (карты ICDD № 00-007-0276 и 00-027-1029) [194]. Образец являлся однофазным составом, содержащим две формульные единицы ГФ в элементарной ячейке ( $Z=2$ ). Параметры элементарной ячейки  $a = 5,8854 \text{ \AA}$ ,  $c = 23,1756 \text{ \AA}$ , объем элементарной ячейки  $V = 695,21 \text{ \AA}^3$ . Микроструктура поверхности и распределение зерен по размеру для образца ГФ представлены на рисунке 4.2.



#### Рисунок 4.2 – СЭМ-изображение для образца ГФ

Распределение частиц по размерам было определено с использованием формулы (3.3) аналогично способу, подробно описанному в разделе 3.1.2. Распределение зерен по размеру хорошо описывается функцией Гауссовского распределения. Размер зерен варьировался в широком диапазоне от 310 нм до 1,7 мкм, и функция Гаусса описывала распределение с низким параметром подгонки. Наиболее вероятный размер зерна составил 758 нм.

#### 4.1.2 Структурные параметры композитов ГФ/ПВДФ

Для исследования структурных параметров, магнитных и электродинамических характеристик в зависимости от состава композиционного материала были приготовлены составы на основе порошка ГФ, диспергированного в полимерной матрице ПВДФ. Образцы композиционных материалов получались в результате термопрессования смеси порошков с различным соотношением фаз: 5 масс.% ПВДФ + 95 масс.% ГФ; 10 масс.% ПВДФ + 90 масс.% ГФ; 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ и 20 масс.% ПВДФ + 80 масс.% ГФ.

Спектры дифракции рентгеновских лучей для композиционных материалов ГФ/ПВДФ представлены на рисунке 4.3. В проведении полнопрофильного анализа не было необходимости, поскольку температура термопрессования никак не влияет на фазовый состав и кристаллическую структуру порошка ГФ. Дифракционные максимумы, наблюдаемые в порошке ГФ, также присутствуют во всех образцах композиционных материалов. Относительная интенсивность характерных дифракционных пиков ПВДФ в композитах слабее, чем в чистом полимере, и по отношению к ГФ, что можно объяснить доминированием высокоинтенсивных пиков от ГФ [195,196], особенно заметной при низкой концентрации полимера. Следует отметить, что ПВДФ имеет несколько полиморфных модификаций  $\alpha$ -,  $\beta$ -, и  $\gamma$ -фазы. При этом, две из них ( $\beta$ - и  $\gamma$ -) являются наиболее перспективными с точки зрения использования их электрических свойств. Все три фазы ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -фазы) характеризуются интенсивным пиком в области  $20^\circ$ .

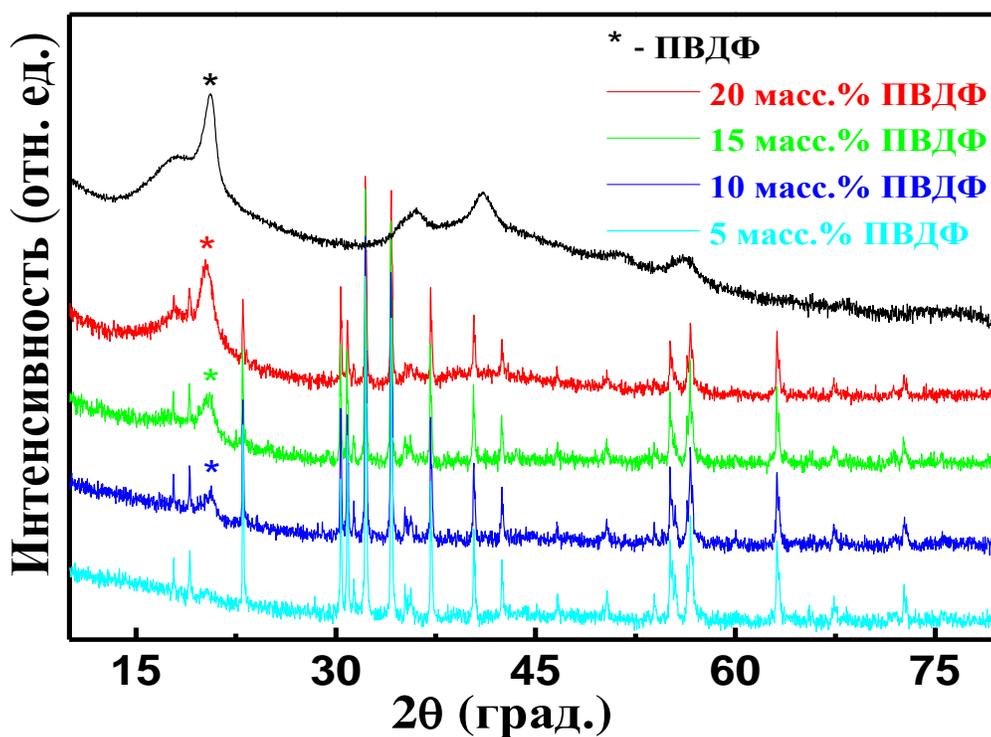


Рисунок 4.3 – Спектры рентгеновской дифракции образцов ПВДФ и композиционных материалов на основе ГФ с различным содержанием ПВДФ

Тем не менее, только  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаза имеют дополнительные пики в области  $18^\circ$ , а  $\beta$ -фаза имеет четкий дифракционный максимум в области  $2\theta \approx 20,4^\circ$ , что позволяет легко отделить от нее интересующие нас модификации. В то же время, изоструктурная близость и наличие дифракционных максимумов в области углов  $18-21^\circ$  затрудняют идентификацию и особенно – разделение  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз. Однако ее удалось провести, используя инфракрасную спектроскопию с Фурье-преобразованием (ИКФС, или FTIR). В результате совместного использования обоих методов дало возможность однозначно интерпретировать полиморфную модификацию отдельными фазами ПВДФ [197,198]. На рисунке 4.4 показаны спектры пропускания ИКФС для образцов композиционных материалов ГФ/ПВДФ с различной концентрацией ПВДФ в диапазоне  $400-1600\text{ см}^{-1}$ . Характерными пиками на спектре пропускания являются следующие:  $840, 879, 1072, 1162, 1279, 1402\text{ см}^{-1}$ .

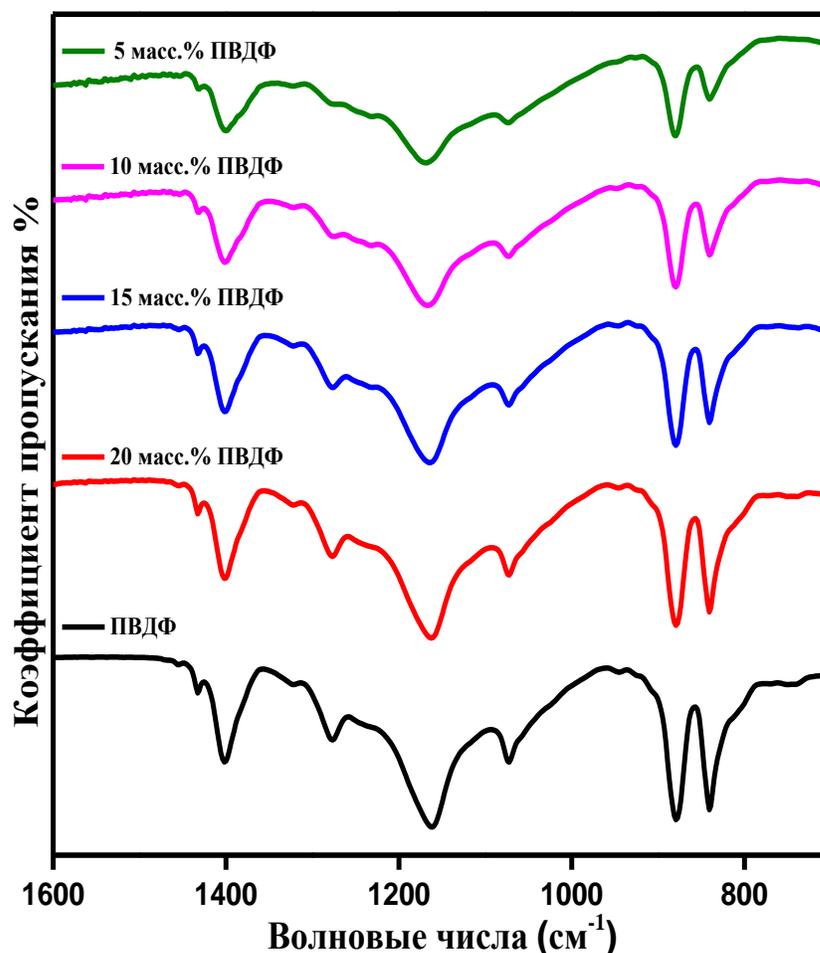


Рисунок 4.4 – Спектры ИКФС образцов ПВДФ и композиционных материалов на основе ГФ с различным содержанием ПВДФ

Локальные минимумы (пики) в области полос пропускания при  $1402$  и  $1072$   $\text{см}^{-1}$  обусловлены колебательными модами  $-\text{CH}_2$ -групп [199]. Пики в области  $1162$ - $1277$  и  $1402$   $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебательным модам  $-\text{C}-\text{F}$ - и  $-\text{CF}_2$ -групп соответственно [195]. Для  $\beta$ -кристаллической фазы ПВДФ характерны локальные минимумы в области полос  $840$ ,  $1270$  и  $1420$   $\text{см}^{-1}$ . Для  $\gamma$ -кристаллической фазы ПВДФ характерны локальные минимумы в области полос  $810$ ,  $835$  и  $1220$   $\text{см}^{-1}$  [200]. Результаты исследований методом ИКФС сосуществование как  $\gamma$ -, так и  $\beta$ -фазы как в исходном образце ПВДФ, так и в композиционных материалах ГФ/ПВДФ (рисунок 4.4). Поскольку дипольный момент в полимерной цепи не равен нулю, присутствие  $\beta$ -фазы может быть полезно для применения в электромагнитном экранировании [13]. На рисунках 4.5-4.8 представлены СЭМ-изображения композиционных материалов ГФ/ПВДФ с различной концентрацией ПВДФ:  $10$  масс.% ПВДФ +  $90$  масс.% ГФ (рисунок 4.5);

15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ (рисунок 4.6) и 20 масс.% ПВДФ + 80 масс.% ГФ (рисунок 4.7). Видно, что формирование композиционных материалов с различным соотношением ПВДФ и ГФ никак не влияет на микроструктуру порошка-наполнителя, незначительно изменяя при этом общую плотность образца.

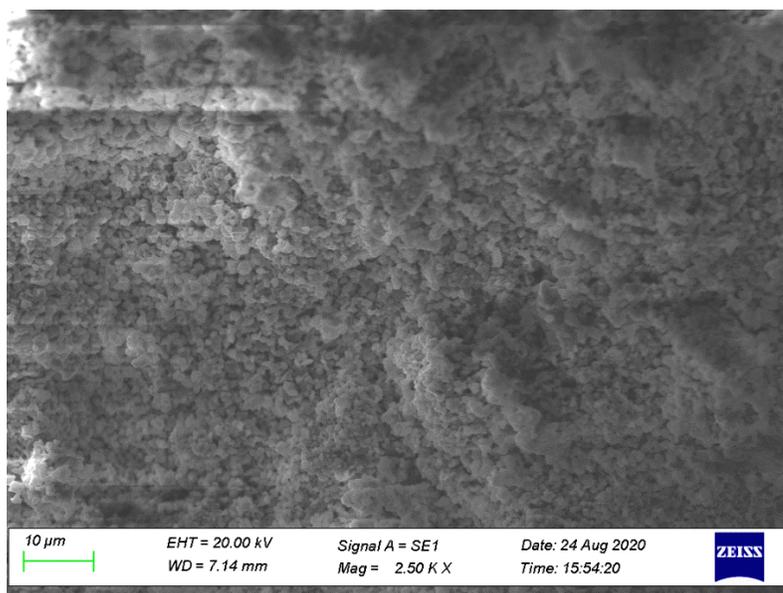


Рисунок 4.5 – СЭМ изображение образца композиционного материала  
10 масс.% ПВДФ + 90 масс.% ГФ

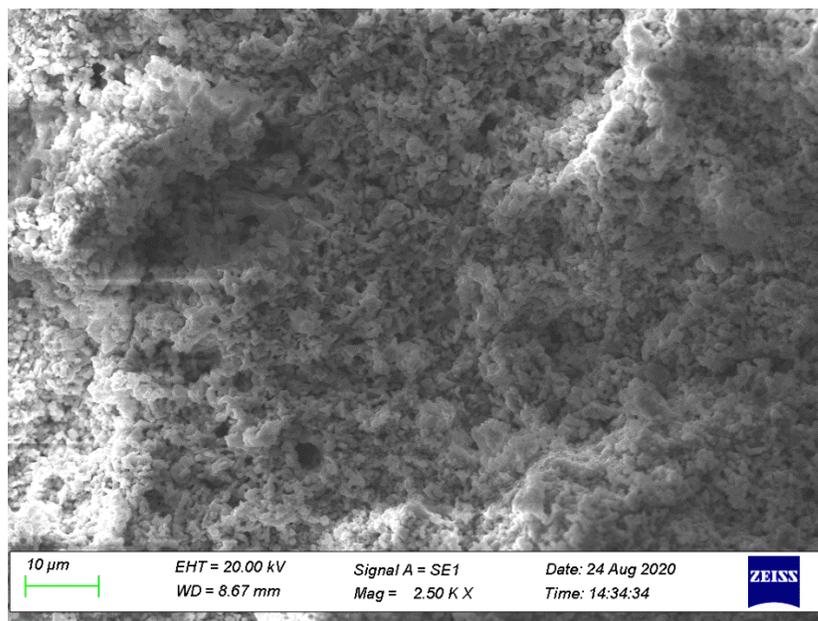


Рисунок 4.6 – СЭМ изображение образца композиционного материала  
15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ

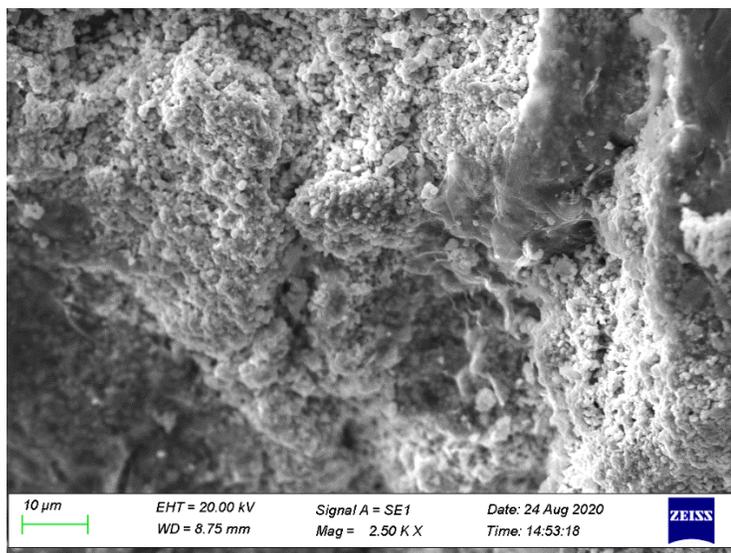


Рисунок 4.7 – СЭМ изображение образца композиционного материала  
20 масс.% ПВДФ + 80 масс.% ГФ

#### 4.1.3 Магнитные и электродинамические характеристики композитов ГФ/ПВДФ

Полевые зависимости удельной намагниченности гексагонального феррита и всех образцов композиционных материалов (5 масс.% ПВДФ, 10 масс.% ПВДФ, 15 масс.% ПВДФ и 20 масс.% ПВДФ), полученные методом вибрационной магнитометрии, представлены на рисунке 4.8.

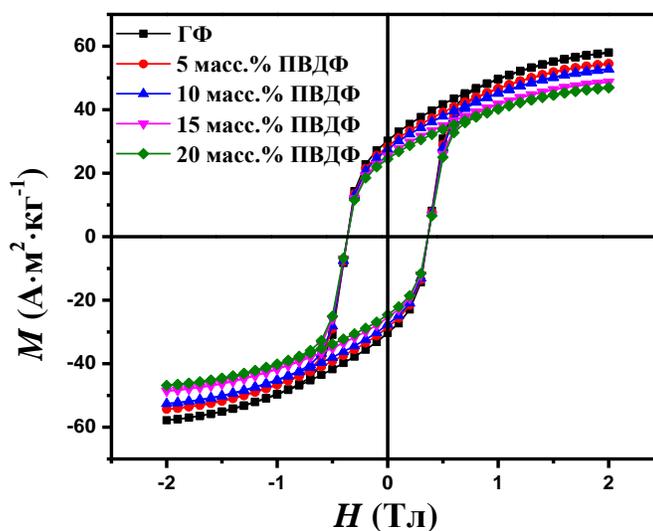


Рисунок 4.8 – Полевые зависимости удельной намагниченности композиционных материалов на основе ГФ с различным содержанием ПВДФ

Основные магнитные характеристики (намагниченность насыщения  $M_s$ , остаточная намагниченность  $M_r$ , коэрцитивная сила  $H_c$  и коэффициент прямоугольности  $S_q$  или соотношение  $M_r/M_s$ ) представлены в таблице 4.1. Как и ожидалось, порошок ГФ имеет самые высокие значения  $M_s$  и  $M_r$  среди всех исследованных образцов – 57,9 и 30,2 А·м<sup>2</sup>·кг<sup>-1</sup> соответственно. Установлено, что при увеличении доли ПВДФ в композиционных составах от 5 до 20 масс.% значения намагниченности насыщения и остаточной намагниченности снижаются пропорционально от 54,4 до 46,9 А·м<sup>2</sup>·кг<sup>-1</sup> (для  $M_s$ ) и от 28,4 до 24,4 А·м<sup>2</sup>·кг<sup>-1</sup> (для  $M_r$ ).

Таблица 4.1 – Основные магнитные характеристики образцов композиционных материалов на основе ГФ с различной концентрацией ПВДФ (5-20 масс.%)

Образец	$M_s$ (А·м <sup>2</sup> ·кг <sup>-1</sup> )	$H_c$ (Э)	$M_r$ (А·м <sup>2</sup> ·кг <sup>-1</sup> )	$S_q = M_r/M_s$
ГФ	57,9	2925	30,2	0,52
5 масс.% ПВДФ + 95 масс.% ГФ	54,4	2749	28,4	0,52
10 масс.% ПВДФ + 90 масс.% ГФ	52,7	2661	27,4	0,52
15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ	48,6	2457	25,3	0,52
20 масс.% ПВДФ + 80 масс.% ГФ	46,9	2369	24,4	0,52

Это можно объяснить тем, что ПВДФ является полимером, не проявляющим магнитных свойств. В этом случае, значение намагниченности насыщения и остаточной намагниченности для композитов обусловлены влиянием ферромагнитных частиц ГФ и по величине магнитные характеристики пропорциональны концентрации ГФ в композиционном материале [201]. Коэрцитивная сила композиционных образцов также максимальна для порошка ГФ (2,95 кЭ). При увеличении доли ПВДФ также отмечена тенденция уменьшения  $H_c$  от 2,75 (для 5 масс.% ПВДФ) до 2,37 кЭ (для 20 масс.% ПВДФ). Это можно объяснить снижением интенсивности межзеренного взаимодействия [202] и уменьшением поля анизотропии [171]. Несмотря на общее снижение магнитной энергии и коэрцитивной силы все образцы композиционных материалов могут характеризоваться как магнито жесткие составы [203] и могут быть использованы на практике в качестве постоянных магнитов [204]. Уменьшение намагниченности насыщения и остаточной намагниченности является соразмерным, о чем свидетельствует практически неизменное значение коэффициента квадратности петли.

Параметр  $S_q$  во всех образцах составляет 0,52, что очень близко к нормальному соотношению в керамических составах ферритов (0,5) [194], что свидетельствует о сохранении размеров частиц магнитной фазы и их статистическом распределении в полимерной матрице без формирования преимущественного направления (текстуры).

Электродинамические характеристики (диэлектрическая проницаемость и магнитная проницаемость) образцов композиционных материалов с различной долей ПВДФ были измерены на частоте 2,45 ГГц. Существуют четыре основных вклада в суммарную поляризацию в материале: межфазная, дипольная, ионная и электронная поляризация. Ионная и электронная поляризации не зависят от температуры и вносят наибольший вклад на высоких частотах, в то время как межфазная и дипольная поляризации зависят от температуры и играют доминирующую роль на более низких частотах [171,203]. Следует отметить, что наиболее существенным вкладом в процессы поглощения или отражения электромагнитной волны в исследуемых материалах на частоте 2,45 ГГц является вклад ионной поляризации.

На рисунке 4.9 представлены концентрационные зависимости действительной (левая шкала) и мнимой (правая шкала) частей диэлектрической проницаемости для образцов композиционных материалов ГФ/ПВДФ с различной концентрацией ПВДФ

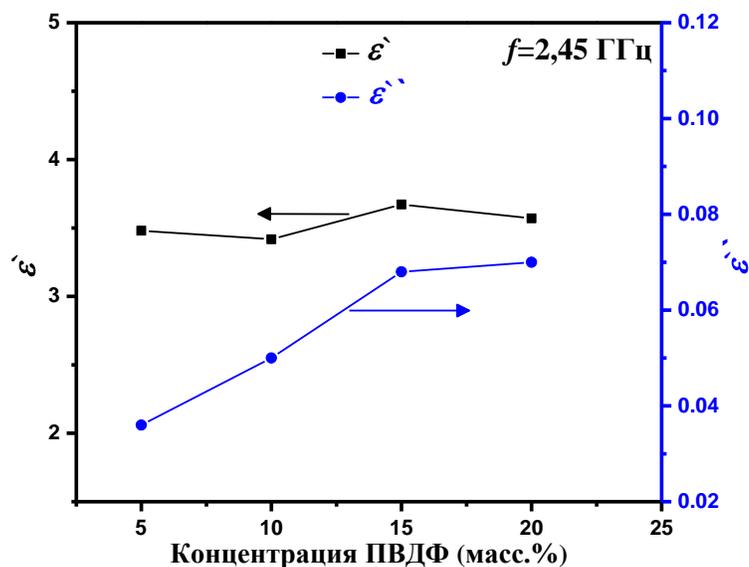


Рисунок 4.9 – Концентрационные зависимости действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости композиционных материалов на основе ГФ с различным содержанием ПВДФ

Следует отметить, что диэлектрическая проницаемость композиционных материалов изменяется нелинейно с ростом концентрации ПВДФ. Так, действительная часть проницаемости незначительно изменяется в области значений 3,79-3,53. В то же время мнимая часть диэлектрической проницаемости резко увеличивается от 0,036 (для 5 масс.% ПВДФ) до 0,069 (для 15 масс.% ПВДФ) с последующим незначительным увеличением до 0,071 (для 20 масс.% ПВДФ).

На рисунке 4.10 представлены концентрационные зависимости действительной (левая шкала) и мнимой (правая шкала) частей магнитной проницаемости для образцов композиционных материалов ГФ/ПВДФ с различной концентрацией ПВДФ

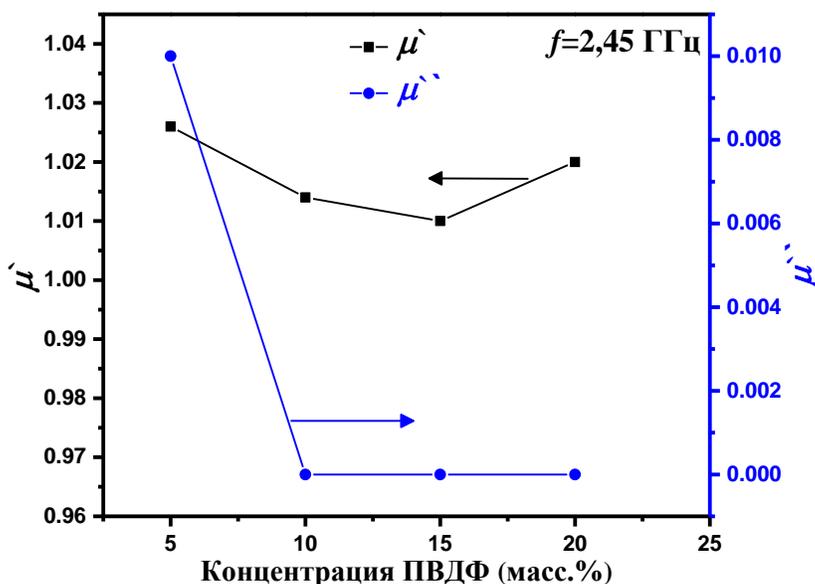


Рисунок 4.10 – Концентрационные зависимости действительной и мнимой частей магнитной проницаемости композиционных материалов на основе ГФ с различным содержанием ПВДФ

Показано, что магнитная проницаемость композиционных материалов также зависит от доли ПВДФ. Действительная часть магнитной проницаемости изменяется нелинейно от 1,024 до 1,021 с ростом доли ПВДФ от 5 до 20 масс.%. Минимальное значение (1,011) отмечено для композиционного материала 15 масс.% ПВДФ. Мнимая часть магнитной проницаемости резко уменьшается от 0,010 (для 5 масс.% ПВДФ) до 0,002 (для всех остальных составов) с увеличением доли ПВДФ.

Относительная проницаемость также является существенным фактором для понимания природы электромагнитного поглощения или отражения. Соотношение относительных

значений магнитной и электрической проницаемости и согласование волновых импедансов на границе раздела сред являются необходимым условием для формирования антенных устройств в приемо-передающих устройствах.

На рисунке 4.11 представлены концентрационные зависимости относительной электрической (левая шкала) и магнитной (правая шкала) проницаемостей для образцов композиционных материалов ГФ/ПВДФ с различной концентрацией ПВДФ

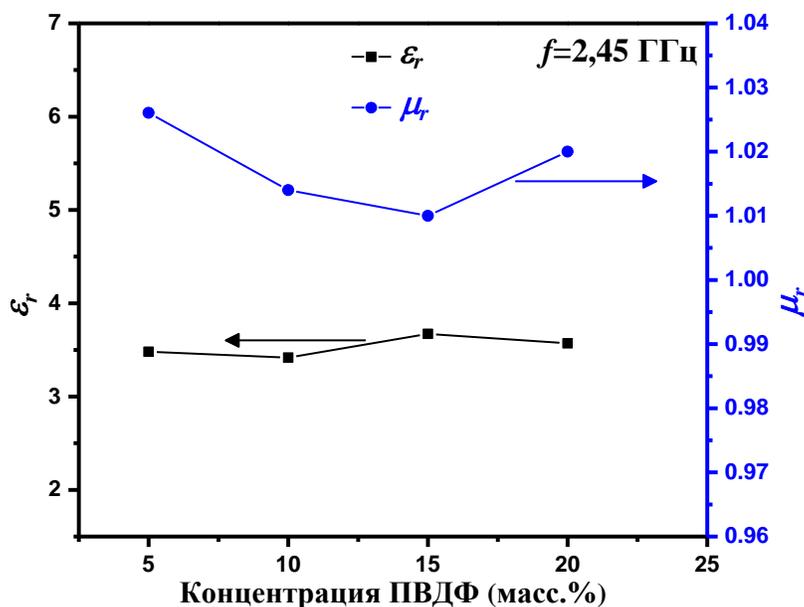


Рисунок 4.11 – Концентрационные зависимости относительной электрической и магнитной проницаемости композиционных материалов на основе ГФ с различным содержанием ПВДФ

Очевидно, что значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon_r$ , а также  $\mu'$  и  $\mu_r$  всех исследуемых композиционных материалов демонстрируют схожее поведение. Минимальное значение  $\epsilon_r$  отмечено для образца 10 масс.% ПВДФ, что важно при использовании таких видов композитов в качестве подложки для антенных применений для увеличения коэффициента усиления антенны. Величина  $\mu_r$  имеет низкое значение, которое играет существенную роль в снижении экранирующего поглощения почти до нуля, как показано на рисунке 4.12. На рисунке 4.12 представлены графики зависимости эффективности экранирования за счет поглощения ( $SE_A$ ), за счет отражения ( $SE_R$ ) и суммарная эффективность экранирования ( $SE_T$ ) в зависимости от содержания ПВДФ в образце.

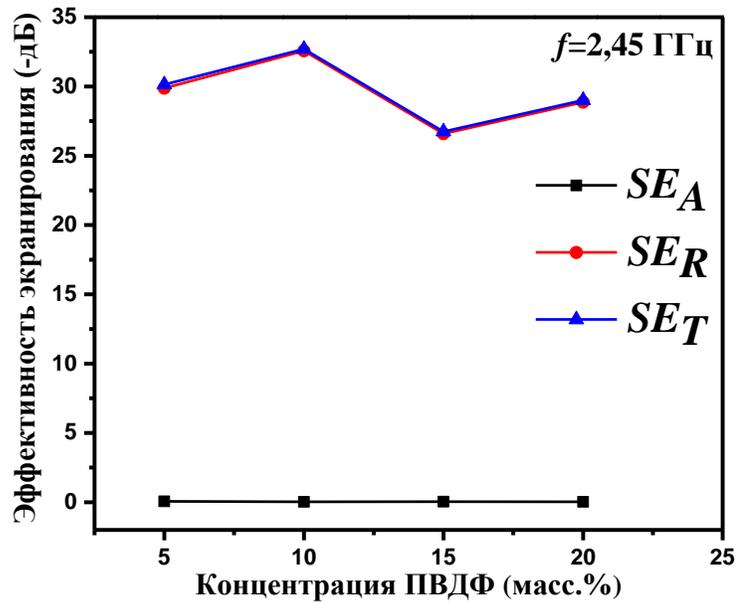


Рисунок 4.12 – Концентрационные зависимости параметров экранирования  $SE_R$ ,  $SE_A$  и  $SE_T$  композиционных материалов на основе ГФ с различным содержанием ПВДФ

Основным вкладом в общую эффективность экранирования ( $SE_T$ ) является отражение с наибольшим значением для образца 10 масс.% ПВДФ + 90 масс.% ГФ. Следовательно, исследуемые композиционные материалы могут быть использованы для применений в области электромагнитного экранирования в качестве отражателя электромагнитных волн, а также в области антенных технологий (в качестве подложек для активных элементов передающих устройств).

На рисунке 4.13 представлены концентрационные зависимости диэлектрических (левая шкала) и магнитных (правая шкала) потерь для исследуемых композиционных материалов. Следует отметить низкие значения потерь для образцов с концентрацией ПВДФ, начинающейся с 10 масс.% на частоте 2,45 ГГц.

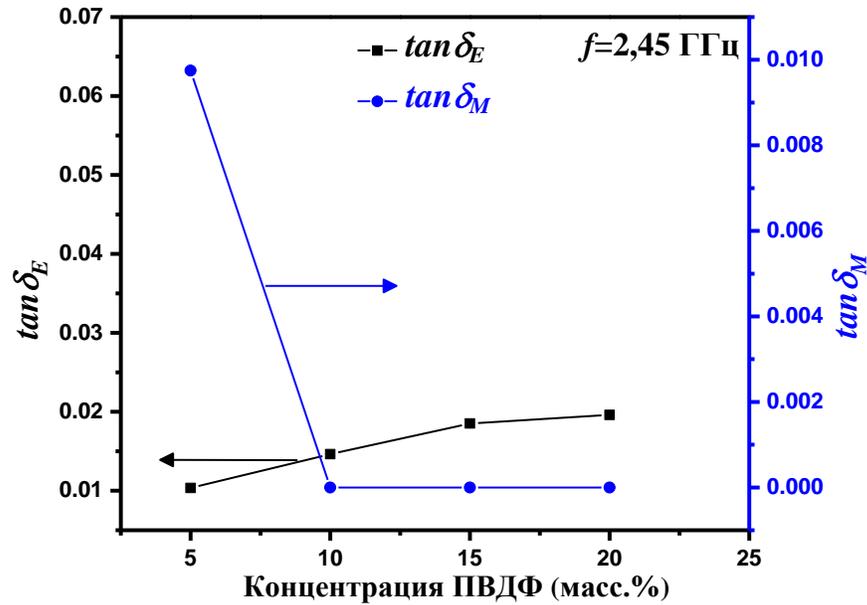


Рисунок 4.13 – Концентрационные зависимости тангенса угла диэлектрических и магнитных потерь композиционных материалов на основе ГФ с различным содержанием ПВДФ на частоте 2,45 ГГц

Магнитные потери в материале обусловлены процессами перемангничивания (потери на гистерезис), естественного ферромагнитного резонанса и резонанса доменных стенок [205]. Кроме этого, при наличии проводимости в материале значительная часть электромагнитной энергии преобразуется в вихревые токи, вносящие вклад в общий баланс потерь. Снижение вихревых токов в радиоэлектронных материалах является важной задачей современного материаловедения. Следующее выражение позволяет рассчитать коэффициент потерь на вихревые токи:

$$K_e = f^{-1} \mu'' (\mu')^{-2} \quad (4.1)$$

На рисунке 4.14 представлены концентрационные зависимости потерь на вихревые токи, рассчитанные в соответствии с выражением (4.1). Показано, что потери на вихревые токи незначительны и для составов с концентрацией ПВДФ, начиная с 10 масс.%, практически равны нулю. Следовательно, основной вклад в общее ослабление энергии электромагнитного излучения может быть обусловлен магнитными потерями. Можно предположить, что природа магнитных потерь обусловлена процессами резонанса доменных стенок, т.к. частоты

поглощаемой энергии при естественном ферромагнитном резонансе для гексагональных ферритов М-типа значительно выше (для незамещенного ГФ бария вблизи 51 ГГц).

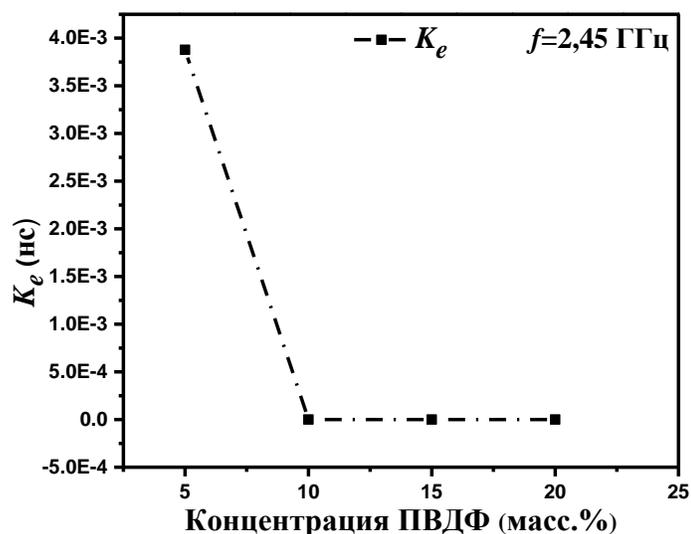


Рисунок 4.14 – Концентрационная зависимость коэффициента потерь на вихревые токи в композиционных материалах ГФ/ПВДФ на частоте 2,45 ГГц

В частотном диапазоне от 700 МГц до 7 ГГц были проведены исследования параметра  $SE_A$  для композиционных материалов с различным содержанием ПВДФ: 5%, 10%, 15%, 20%, 40%, 60%, и 80 масс.%. Широкий выбор концентраций продиктован необходимостью поиска и обоснования оптимального содержания ПВДФ. Уровень эффективности экранирования за счет поглощения рассчитывался из измеренных значений коэффициентов отражения и пропускания. Установлено, что максимальные значения  $SE_A$  наблюдались в области частот 5-7 ГГц. На рисунке 4.15 представлены частотные зависимости этого показателя для всех исследуемых составов композита.

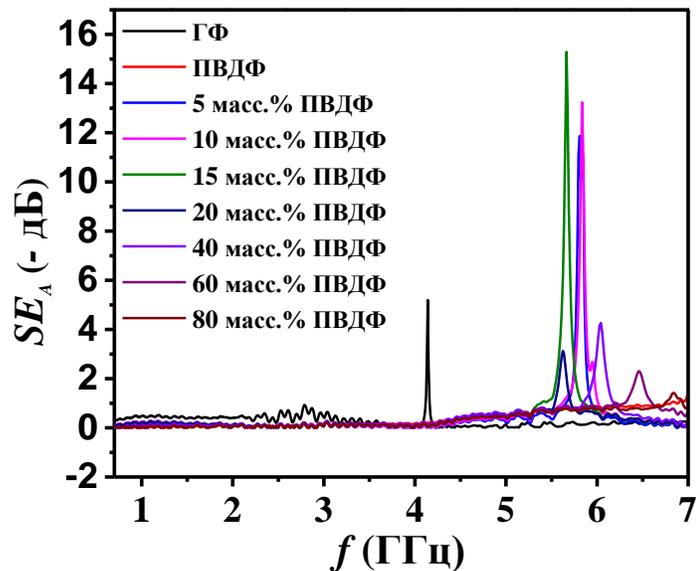


Рисунок 4.15 – Частотные зависимости показателя эффективности экранирования за счет поглощения для образцов композиционных материалов на основе ГФ

Наиболее высокие уровни поглощения электромагнитного излучения наблюдались в образцах с 5%, 10% и 15 масс.% ПВДФ. Максимальная эффективность (-15 дБ) была отмечена для образца 15 масс.% ПВДФ+85 масс.% ГФ на частоте 5,63 ГГц. Именно данный состав был выбран для разработки композиционного материала с добавлением эксфолиированного графита (ЭГ), эффективно поглощающего энергию электромагнитного излучения. Результаты исследования поглощающих свойств исследуемых композиционных материалов и выяснение влияния ЭГ на электродинамические характеристики будут рассмотрены в разделе 4.2.

#### 4.1.4 Потенциал практической реализации композитов ГФ/ПВДФ на примере антенных технологий

Для минимизации потерь в композите ГФ/ПВДФ была проведена оценка потенциала практической реализации рассматриваемых материалов в зависимости от содержания ПВДФ в композите, поскольку за счет выбора оптимальной концентрации можно легко контролировать электрические свойства. Чтобы проиллюстрировать влияние содержания ПВДФ на свойства композита, нами проведено сопоставление с характеристиками его коммерческого аналога марки FR4, который является наиболее распространенным материалом, используемым в качестве подложки в конструкции антенны типа Bluetooth благодаря его оптимальным

электродинамическим характеристикам и низкой стоимости. В таблице 4.2 представлены значения  $\tan\delta_E$ ,  $\tan\delta_M$ ,  $\epsilon_r$  и  $\mu_r$  для обоих типов материалов.

Таблица 4.2 – Сопоставление электродинамических характеристик FR4 и композиционных материалов на основе ГФ с различной концентрацией ПВДФ (5-20 масс.%) на частоте 2,45 ГГц

Образец	$\tan\delta_E$	$\tan\delta_M$	$\tan\delta_E + \tan\delta_M$	$\epsilon_r$	$\mu_r$
FR4	0,025	0	0,025	3,8	1
5 масс.% ПВДФ + 95 масс.% ГФ	0,0103	0,0097	0,020	3,48	1,026
10 масс.% ПВДФ + 90 масс.% ГФ	0,0146	0	<b>0,0146</b>	3,418	1,014
15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ	0,0185	0	0,0185	3,673	1,01
20 масс.% ПВДФ + 80 масс.% ГФ	0,0196	0	0,0196	3,57	1,02

При сравнении эксплуатационных параметров видно, что RF4 имеет значительный уровень диэлектрических потерь, и по показателю суммарных потерь наилучшие эксплуатационные параметры достигаются в композитах ГФ/ПВДФ при концентрации 10 масс.% ПВДФ. Ожидается, что наилучшая эффективность излучения антенны с использованием в качестве подложки композита будет достигаться именно в таком составе.

Для экспериментальной проверки пригодности материала разработана модель круглой патч-антенны (КПА), предназначенной для анализа влияния концентрации ПВДФ (масс.%) на ее рабочие характеристики, в частности на коэффициент отражения, и для сопоставления с результатами, полученными для FR4. Моделирование КПА проводилось с использованием меди в качестве материала для металлизации. КПА предназначена для работы в диапазоне, отведенном для промышленных, научных и медицинских целей (~2,45 ГГц). Антенна состоит из круглого металлического патча (пятна в форме диска) толщиной  $t$ , соединенного 50-омной микрополосковой линией с длиной  $L_f$  и шириной  $W_o$ , напечатанной с верхней стороны подложки из ГФ/ПВДФ, имеющей толщину  $h$ , устройства, и отражающего элемента (экрана), напечатанного с ее обратной стороны. Модель КПА показана на рисунке 4.16.

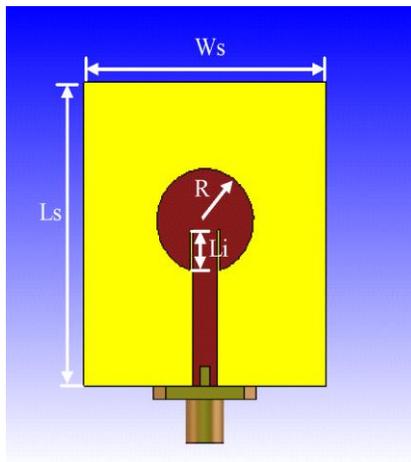


Рисунок 4.16 – Изображение модели КПА

Использование микрополосковой линии обусловлено простотой ее изготовления. Для управления согласованием импедансов между патчем и микрополосковой линией используется метод, использующий согласование за счет выбора длины вставки  $L_i$ . Импеданс микрополосковой линии  $Z_c$  определяется ее шириной  $W_0$  и рассчитывается с помощью выражения [206,207]:

$$Z_c = \begin{cases} \left[ \frac{60}{\sqrt{\epsilon_{reff}}} \ln \left[ \frac{8h}{W_0} + \frac{W_0}{4h} \right] \right], & \frac{W_0}{h} \leq 1 \\ \left[ \frac{120\pi}{\sqrt{\epsilon_{reff}} \left[ \frac{W_0}{h} + 1.393 + 0.667 \ln \left[ \frac{W_0}{h} + 1.444 \right] \right]} \right], & \frac{W_0}{h} > 1 \end{cases} \quad (4.2)$$

Антенна проектируется в соответствии со следующими этапами:

- Определение значений диэлектрической постоянной подложки  $\epsilon_r$ , резонансной частоты  $f_r$  (Гц) и высоты подложки  $h$  (см);
- Определение радиуса  $R$  (см) патча по формулам [206,207]:

$$R = \frac{F}{\left( 1 + \frac{2h}{\pi \epsilon_r F} \left[ \ln \left( \frac{\pi F}{2h} \right) + 1.7726 \right] \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (4.3)$$

$$F = \frac{8.791 \times 10^9}{f_r \sqrt{\epsilon_r}} \quad (4.4)$$

В таблице 4.3 перечислены все аспекты предлагаемой модели КПА. Кривые зависимости коэффициента отражения ГФ/ПВДФ от частоты, приведенные на рисунке 4.17, демонстрируют отличное совпадение с аналогичной зависимостью для FR4, при этом пиковое значение соответствует частоте 2,45 ГГц.

Таблица 4.3 – Геометрические параметры антенны в модели КПА

$W_s$ (мм)	$L_s$ (мм)	$W_f$ (мм)	$L_f$ (мм)	$R$ (мм)	$L_i$ (мм)	$h$ (мм)	$t$ (мм)
60	60	3	14	18	5	7	0,035

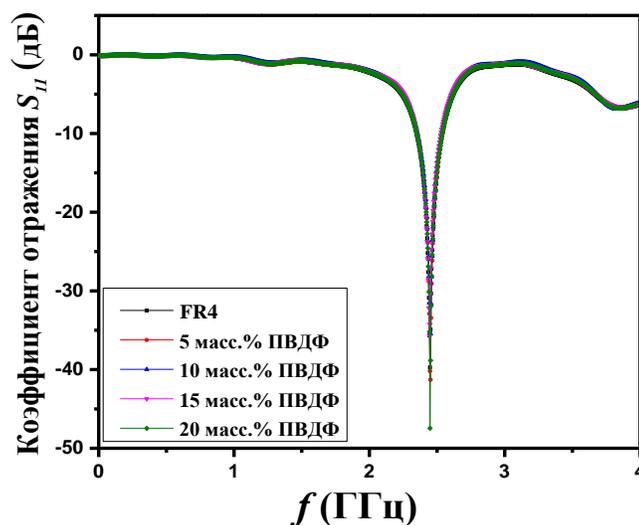
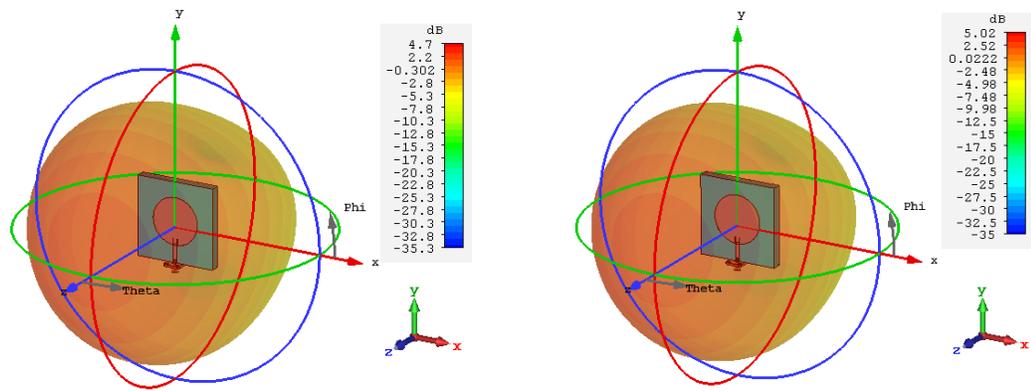


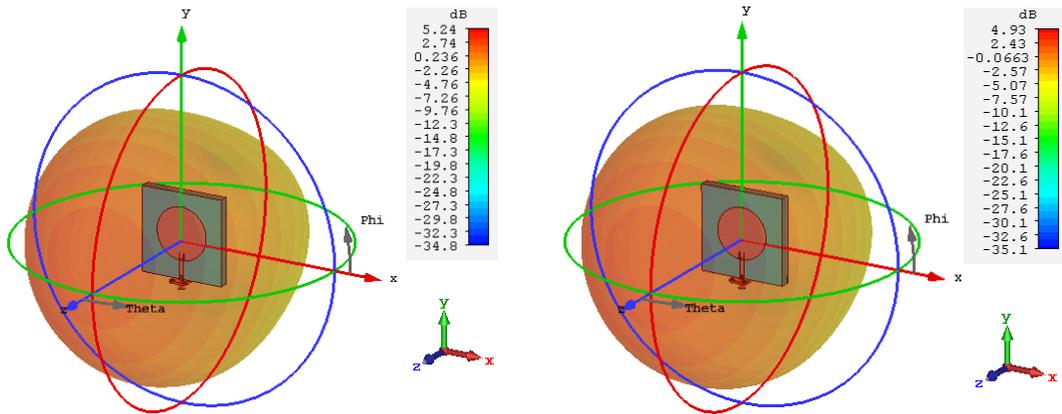
Рисунок 4.17 – Частотные зависимости коэффициента отражения в рамках предложенной модели КПА при использовании в качестве подложки композиционных материалов на основе ГФ с различной концентрацией ПВДФ (5-20 масс.%) и FR4

Соответствующие диаграммы направленности антенны приведены на рисунке 4.18. Показано, что предложенный композиционный материал на основе ПВДФ и ГФ обеспечивает более высокий коэффициент усиления и эффективность излучения для всех концентраций ПВДФ, чем FR4, и обеспечивает по указанным показателям оптимальные результаты (5,24 дБ и 79,8% соответственно) при содержании ПВДФ 10 масс.% (рисунок 4.18, б). Сравнение показателей для композита с различной концентрацией ПВДФ и FR4 приведено также в таблице 4.4.



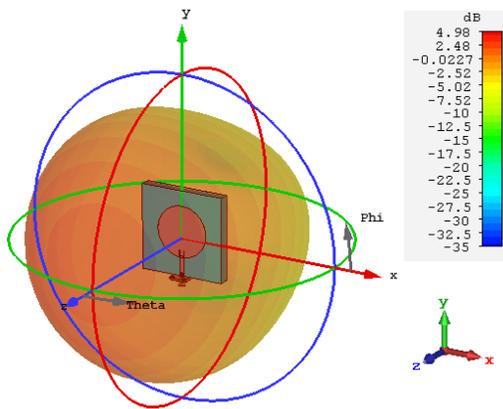
(a) FR4

(b) 5 масс. % ПВДΦ



(c) 10 масс. % ПВДΦ

(d) 15 масс. % ПВДΦ



(e) 20 масс. % ПВДΦ

Рисунок 4.18 – Диаграммы направленности антенны в рамках предложенной модели КПА при использовании в качестве подложки композиционных материалов на основе ГФ с различной концентрацией ПВДΦ (5-20 масс.%) и FR4

Таблица 4.4 – Коэффициент усиления и эффективность излучения (к.п.д.) предлагаемой антенны для различных материалов, используемых в качестве подложки

Характеристика антенны	FR4	5 масс.% ПВДФ	10 масс.% ПВДФ	15 масс.% ПВДФ	20 масс.% ПВДФ
Эффективность излучения (%)	72,2	76,7	79,8	76,1	76,3
Коэффициент усиления (дБ)	4,7	5,02	5,24	4,93	4,98

## 4.2 Свойства композиционных материалов на основе ГФ/ПВДФ с добавками эксфолиированного графита (ГФ/ПВДФ/ЭГ)

### 4.2.1 Структурные параметры композитов ГФ/ПВДФ/ЭГ

Согласно проведенным исследованиям (см. рисунок 4.15) максимальное поглощение в диапазоне частот 5-7 ГГц было отмечено для композиционного материала, содержащего 15 масс.% ПВДФ+85 масс.% ГФ. Для установления влияния наноразмерной фракции производного углерода (ЭГ) были приготовлены образцы композиционных материалов при номинальном соотношении магнитного порошка ГФ (85 масс.%) и матрицы ПВДФ (15 масс.%) с добавлением ЭГ в соотношении 2,5 масс.% (С1), 5 масс.% (С2) и 7,5 масс.% (С3) от массы ГФ+ПВДФ. Спектры дифракции рентгеновских лучей для исходных компонентов (ЭГ и ГФ) представлены на рисунках 4.18 и 4.1 соответственно.

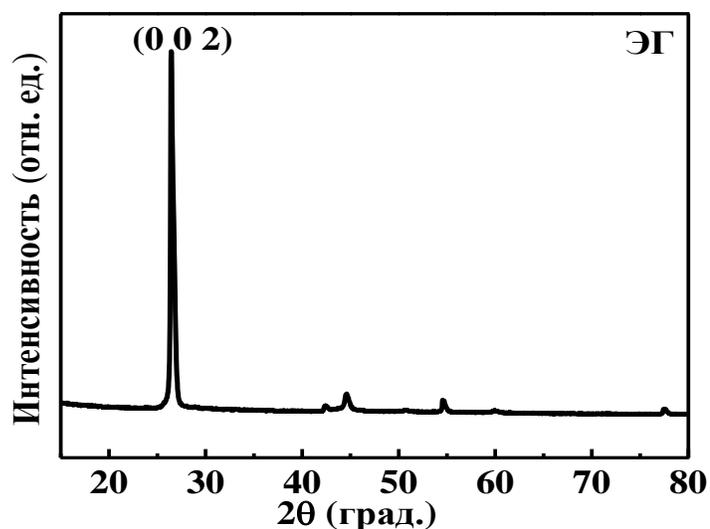


Рисунок 4.18 – Спектры рентгеновской дифракции образца ЭГ

Параметры кристаллической структуры для порошка гексагонального феррита были детально обсуждены в разделе 4.1.1. На рисунке 4.18 показан заметный характерный дифракционный пик графита при  $2\theta=26.4^\circ$  для атомной плоскости (002), что было подтверждено базой данных (карта ICDD № 00-056-0159).

На спектрах дифракции рентгеновских лучей для образца композиционного материала на основе 15 масс.% ГФ+85 масс.% ПВДФ (рисунок 4.19) отчетливо видны дифракционные максимумы, соответствующие гексагональному ферриту.

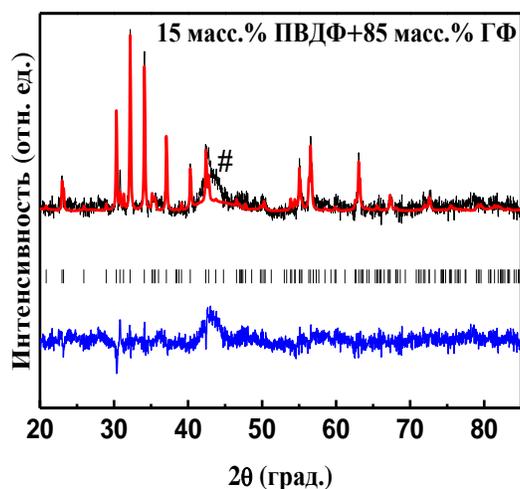


Рисунок 4.19 – Спектр рентгеновской дифракции образца композиционного материала, содержащего 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ, после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда

Спектры дифракции рентгеновских лучей для образцов композиционных материалов С1 (15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с добавлением 2,5 масс.% ЭГ), С2 (15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с добавлением 5 масс.% ЭГ) и С3 (15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с добавлением 7,5 масс.% ЭГ) представлены соответственно на рисунках 4.20-4.22. Результаты обработки данных рентгеновской дифракции представлены в таблице 4.5.

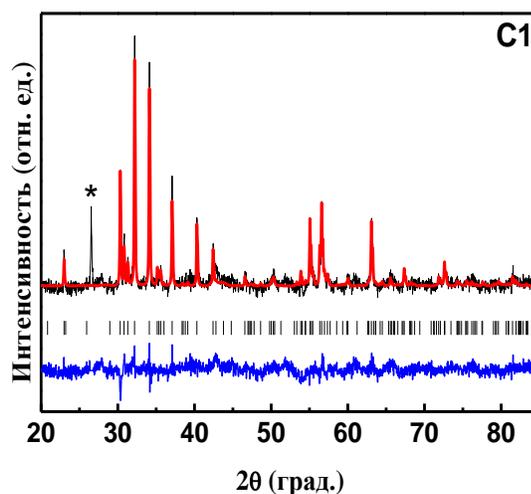


Рисунок 4.20 – Спектр рентгеновской дифракции образца композиционного материала С1 после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда

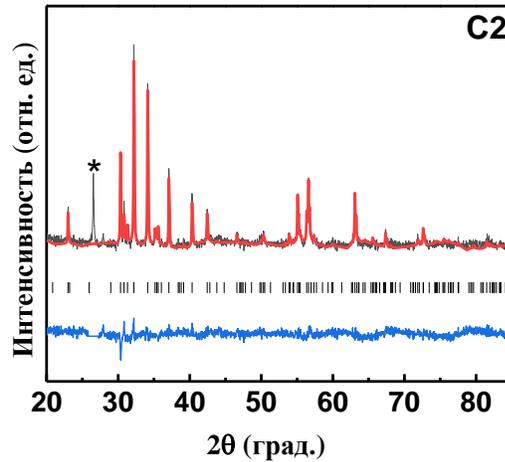


Рисунок 4.21 – Спектр рентгеновской дифракции образца композиционного материала С2 после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда

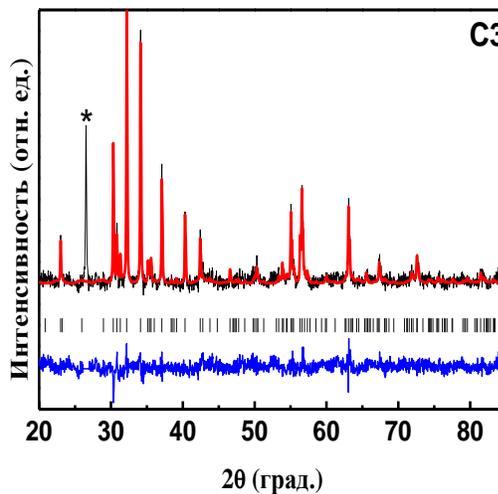


Рисунок 4.22 – Спектр рентгеновской дифракции образца композиционного материала С3 после проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда

Следует отметить, что относительные значения интенсивности характерных дифракционных пиков ПВДФ-полимера в композитах слабее по сравнению с ГФ, что можно объяснить доминированием и наличием высокоинтенсивных пиков от ГФ.

После проведения полнопрофильного анализа по методу Ритвельда с использованием методики обработки, описанной в разделе 3.1.1, были определены кристаллографические характеристики образцов, и значения факторов, представляющих оценку уровня соответствия экспериментальной и модельной рентгенограмм (таблица 4.5). Полученные данные

свидетельствуют о том, что обработка спектров рентгеновской дифракции является релевантной.

Таблица 4.5 – Координаты ионов, параметры элементарной ячейки и факторы соответствия для образцов композиционного материала 85 масс.% ГФ + 15 масс.% ПВДФ с добавлением ЭГ

Параметры структуры \ x	C1	C2	C3	15 масс.% ПВДФ+85 масс.% ГФ	ГФ
$a, (\text{Å})$	5,8898	5,8899	5,8917	5,8936	5,8897
$c, (\text{Å})$	23,185	23,1874	23,195	23,209	23,1966
$V, (\text{Å}^3)$	696,54	696,634	697,26	698,14	696,85
<b>Fe3/ Al3 (4f<sub>IV</sub>)</b>					
$z$	0,030	0,0297	0,028	0,040	0,0262
<b>Fe4/ Al4 (4f<sub>VI</sub>)</b>					
$z$	0,189	0,1901	0,1908	0,199	0,1898
<b>Fe5/Al5 (12k)</b>					
$x$	0,172	0,172	0,173	0,168	0,165
$z$	0,6102	0,6080	0,6081	0,6107	0,6076
<b>O1 (4e)</b>					
$z$	0,157	0,142	0,144	0,132	0,150
<b>O2 (4f)</b>					
$z$	0,566	0,564	0,560	0,561	0,550
<b>O3 (6h)</b>					
$x$	0,181	0,167	0,169	0,16	0,171
<b>O4 (12k)</b>					
$x$	0,159	0,166	0,169	0,188	0,165
$z$	0,053	0,055	0,053	0,054	0,0537
<b>O5 (12k)</b>					
$x$	0,501	0,494	0,503	0,483	0,5026
$z$	0,147	0,148	0,148	0,149	0,151
<b><math>R_{wp}, \%</math></b>					
	1,808	2,850	2,893	1,712	2,142
<b><math>R_{exp}, \%</math></b>					
	2,275	1,813	2,360	1,738	1,865
<b><math>R_B, \%</math></b>					
	1,255	1,579	1,101	1,081	1,282
<b><math>\chi^2</math></b>					
	0,795	1,572	1,226	0,985	1,149

На рисунке 4.23 представлено СЭМ-изображение композиционного материала, содержащего 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ. По данным рисункам можно сделать вывод, что формирование композиционных материалов с различным соотношением ПВДФ и ГФ

никак не влияет на микроструктуру порошка-наполнителя, незначительно изменяя при этом общую плотность образца. На рисунке 4.24 представлено СЭМ-изображение ЭГ. Фракция ЭГ представляется как тонкие листы с толщиной от 50 до 70 нм и планарными размерами до 100 МКМ.

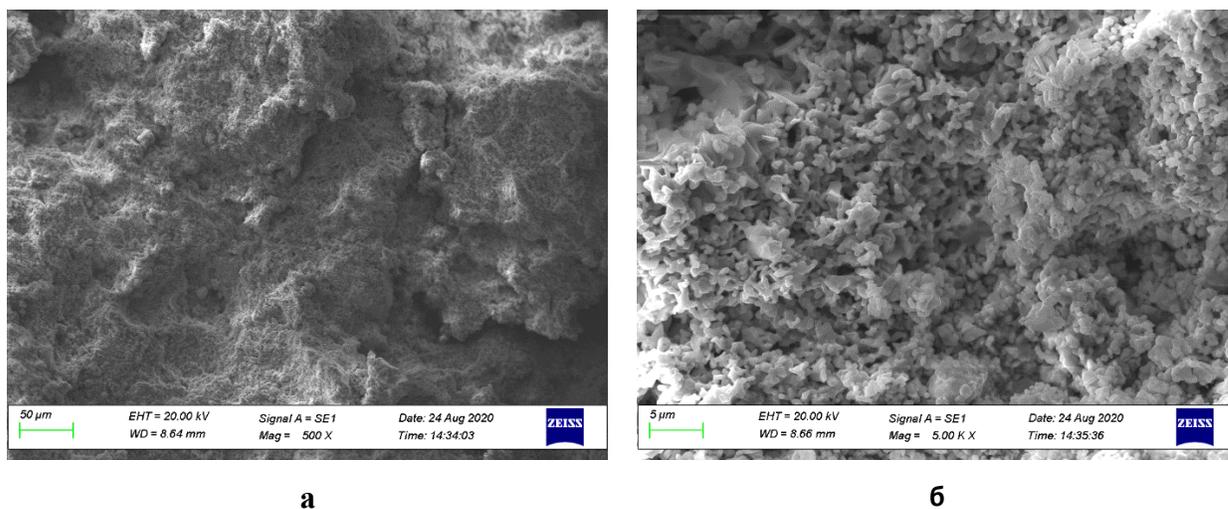


Рисунок 4.23 – СЭМ изображение образца композиционного материала 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с увеличением 500<sup>×</sup> (а) и 5000<sup>×</sup> (б)

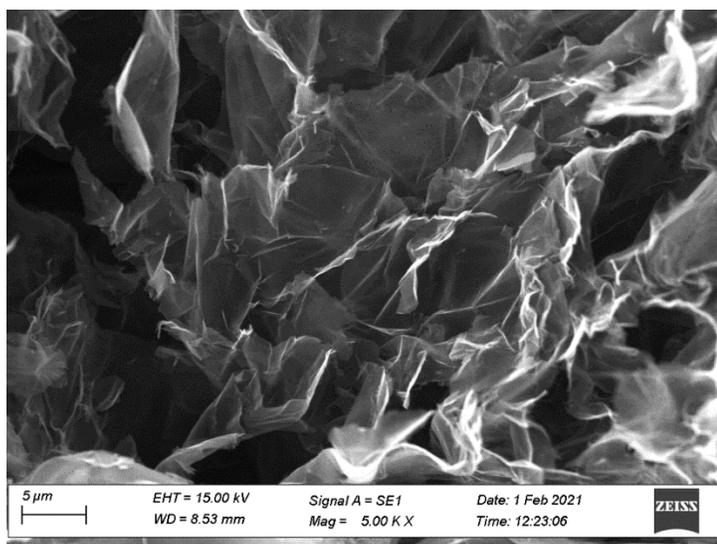
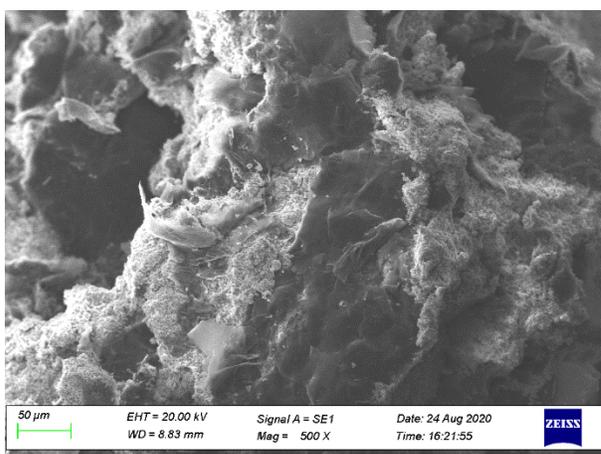
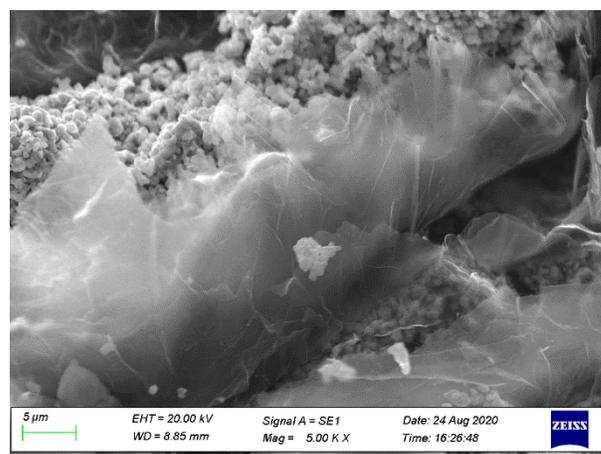


Рисунок 4.24 – СЭМ изображение образца ЭГ с увеличением 5000<sup>×</sup>

На рисунке 4.25 представлено СЭМ-изображение композиционного материала С1, содержащего 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с добавлением 2,5 масс.% ЭГ.



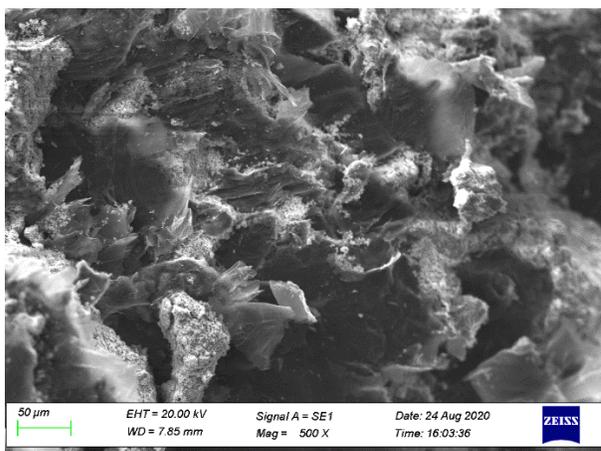
**а**



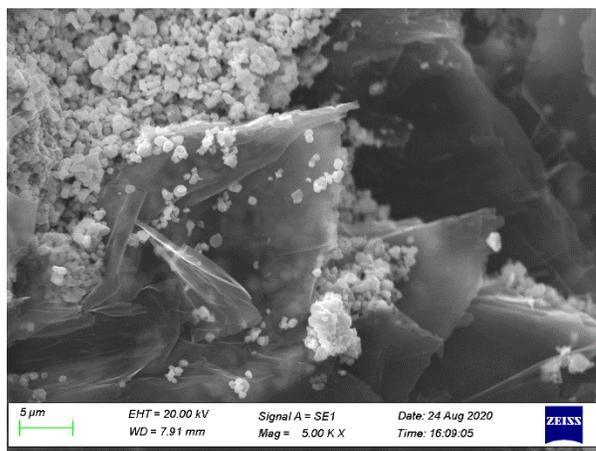
**б**

Рисунок 4.25 – СЭМ изображение образца композиционного материала С1, содержащего 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ и 2,5 масс.% ЭГ, с увеличением 500<sup>×</sup> (а) и 5000<sup>×</sup> (б)

На рисунке 4.26 представлено СЭМ-изображение композиционного материала С2 (15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с добавлением 5 масс.% ЭГ).



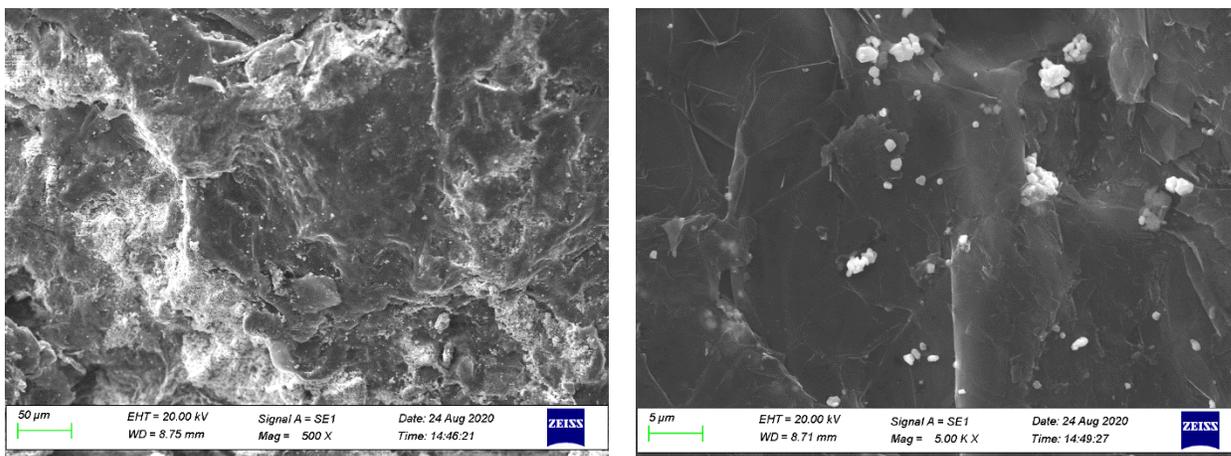
**а**



**б**

Рисунок 4.26 – СЭМ изображение образца композиционного материала С2, содержащего 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ и 5 масс.% ЭГ, с увеличением 500<sup>×</sup> (а) и 5000<sup>×</sup> (б)

На рисунке 4.27 представлено СЭМ-изображение композиционного материала С3 (15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с добавлением 7,5 масс.% ЭГ).



а

б

Рисунок 4.27 – СЭМ изображение образца композиционного материала СЗ, содержащего 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ и 7,5 масс.% ЭГ, с увеличением 500× (а) и 5000× (б)

Все образцы композиционных материалов имеют хорошую равномерность распределения компонентов.

#### 4.2.2 Результаты рамановских исследований композитов ГФ/ПВДФ/ЭГ

Методом рамановской спектроскопии (комбинационного рассеяния света) исследованы колебательные (динамические) моды ионов в узлах подрешетки образца ГФ и охарактеризован подготовленный образец ЭГ. На рисунке 4.28 представлен спектр комбинационного рассеяния ГФ в диапазоне  $100\text{-}800\text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре. Он иллюстрирует совокупность интенсивных и слабых комбинационных колебательных мод, соответствующих волновым числам  $\sim 177, 329, 411, 514, 617$  и  $680\text{ см}^{-1}$ . Рамановский сдвиг в области  $\sim 177\text{ см}^{-1}$  эквивалентен колебательной моде шпинельного блока. Рамановский сдвиг  $\sim 329$  и  $\sim 411\text{ см}^{-1}$  соответствует вибрации октаэдрического участка ( $12k$ ). Колебательная мода  $\sim 514$  и  $617\text{ см}^{-1}$  может быть смешанной модой в октаэдрических участках  $12k$ ,  $2a$  и  $4f_2$  из-за колебаний химических связей железо-кислород. И, наконец, рамановский сдвиг  $\sim 680\text{ см}^{-1}$  можно отнести к колебательной моде тригонального бипирамидального участка ( $2b$ ), которая необходима для различения шпинельных и гексагональных структур [208,209].

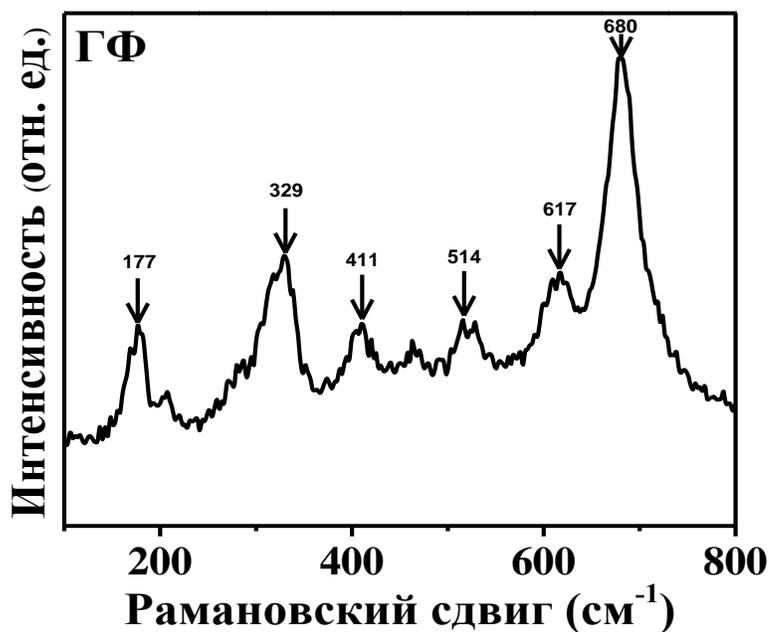


Рисунок 4.28 – Спектр комбинационного рассеяния для образца ГФ

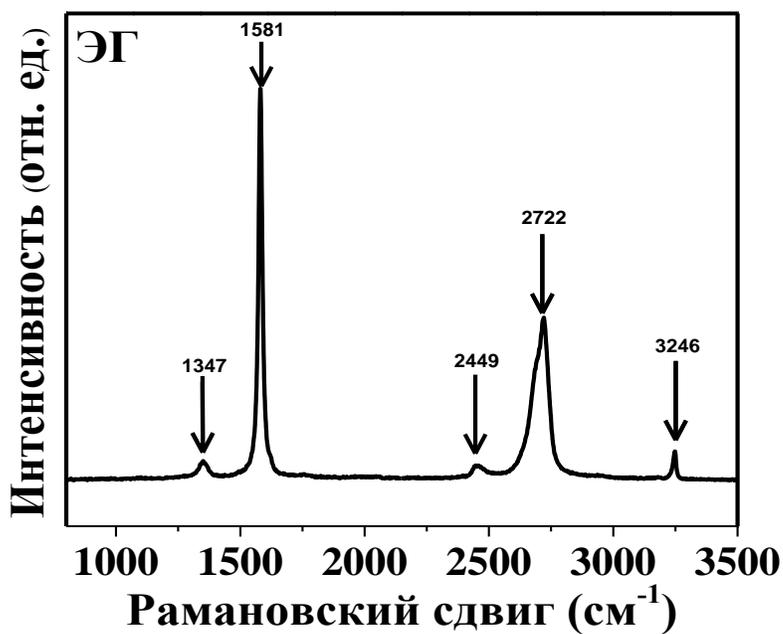


Рисунок 4.29 – Спектр комбинационного рассеяния для образца ЭГ

На рисунке 4.29 показан спектр комбинационного рассеяния ЭГ в диапазоне 800-3500 см<sup>-1</sup> при комнатной температуре. Отмечено наличие наиболее значимых пиков ЭГ: G (~1581 см<sup>-1</sup>) и G' (~2721 см<sup>-1</sup>). Указанные пики соответствуют колебательной моде C=C для sp<sup>2</sup>

гибридизации углерода. Полосы D ( $\sim 1347 \text{ см}^{-1}$ ), G\* ( $\sim 2449 \text{ см}^{-1}$ ) и 2D' ( $\sim 3246 \text{ см}^{-1}$ ), согласно литературе, могут быть отнесены к дефектным (беспорядочным) индуцированным полосам, возникающим из-за двойного резонанса при рамановской обработке. Также, как указано в [210–212], характерные пики G и G' зависят от многих факторов, таких как тип исходного материала, используемого для приготовления ЭГ, и сам процесс получения.

Результаты исследования методом комбинационной спектроскопии образцов композиционных материалов C1, C2 и C3 представлены на рисунках 4.30 (в диапазоне 100-800  $\text{см}^{-1}$ ) и 4.31 (в диапазоне 800-3500  $\text{см}^{-1}$ ).

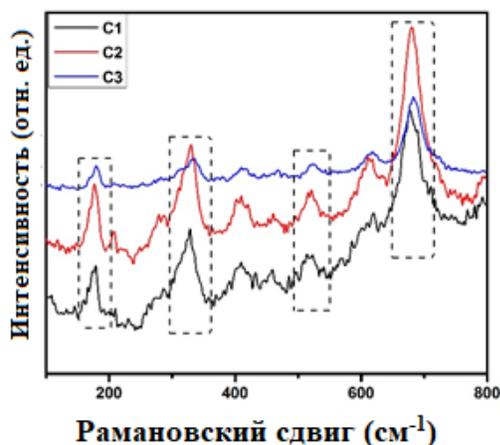


Рисунок 4.30 – Спектры комбинационного рассеяния для образцов композиционного материала 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ в диапазоне 100-800  $\text{см}^{-1}$

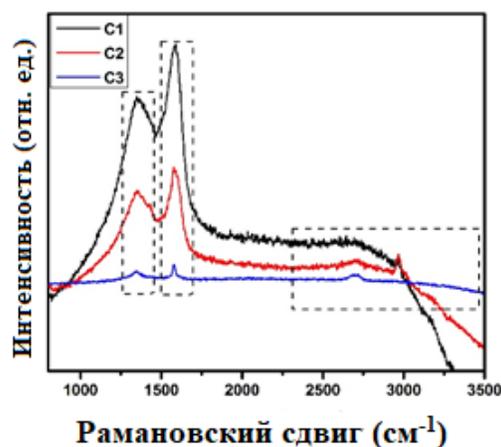


Рисунок 4.31 – Спектры комбинационного рассеяния для образцов композиционного материала 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ в диапазоне 800-3500  $\text{см}^{-1}$

Следует отметить наличие характерных пиков в диапазоне  $100-800\text{ см}^{-1}$ , что соответствует вкладу ГФ. Показано, что с ростом содержания фазы ЭГ в композиционных материалах интенсивность пиков в этом диапазоне снижается. Пики G и D в диапазоне  $800-3500\text{ см}^{-1}$  с очень слабыми интенсивностями, наблюдаемыми для образца С3, можно объяснить агломерацией ЭГ за счет увеличения его массовой концентрации в композите. Так, исследуемая часть измеряемой пробы может содержать более высокую или низкую концентрацию ЭГ, что будет влиять на интенсивность образующихся пиков. Также установлено, что пики G\*, G' и 2D' исчезли после получения композита, что может быть связано с особенностями компактирования ЭГ.

#### 4.2.3 Магнитные, электрические и электродинамические характеристики композитов ГФ/ПВДФ/ЭГ

Полевые зависимости удельной намагниченности гексагонального феррита, композиционного материала 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ и всех образцов композиционных материалов с добавлением ЭГ представлены на рисунке 4.32.

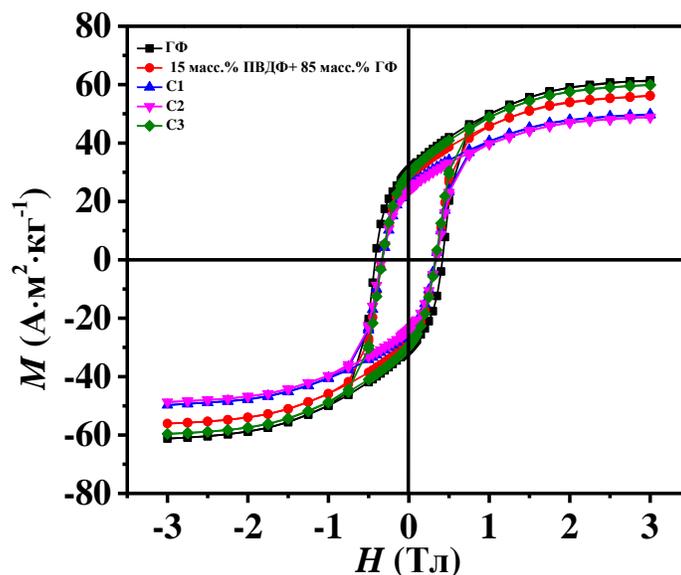


Рисунок 4.32 – Полевые зависимости удельной намагниченности ГФ и композиционного материала 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ

Основные магнитные характеристики (намагниченность насыщения  $M_s$ , остаточная намагниченность  $M_r$ , коэрцитивная сила  $H_c$  и коэффициент прямоугольности  $S_q$ , или соотношение  $M_r/M_s$ ), полученные при измерении полевых зависимостей удельной намагниченности методом вибрационной магнитометрии, представлены в таблице 4.6. Как и

ожидалось, порошок ГФ имеет самые высокие значения  $M_s$  и  $M_r$  среди всех исследованных образцов. Установлено, что при смешивании с ПВДФ в композиционном материале значения намагниченности насыщения и остаточной намагниченности снижаются до  $56,02 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$  (для  $M_s$ ) и  $28,15 \text{ A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$  (для  $M_r$ ).

Таблица 4.6 – Основные магнитные характеристики образцов композиционных материалов на основе ГФ и ПВДФ с различной концентрацией ЭГ

Образец	$M_s$ ( $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ )	$H_c$ (кЭ)	$M_r$ ( $\text{A}\cdot\text{m}^2\cdot\text{кг}^{-1}$ )	$S_q = M_r/M_s$
ГФ	61,01	4,1	30,56	0,5
15 масс.% ПВДФ+85 масс.% ГФ	56,02	3,3	28,15	0,5
С1	49,49	3,3	24,77	0,5
С2	48,77	3,3	23,9	0,49
С3	59,79	3,3	29,44	0,49

Это можно объяснить тем, что ПВДФ является полимером, не проявляющим магнитных свойств. В этом случае, значение намагниченности насыщения и остаточной намагниченности для композитов обусловлены влиянием ферромагнитных частиц ГФ и по величине магнитные характеристики пропорциональны концентрации ГФ в композиционном материале. Ожидаемым явилось также то, что увеличение содержания ЭГ приведет к снижению  $M_s$  и  $M_r$ , за исключением образца С3, в котором эти значения оказались выше, чем для аналогов (С1 и С2). Подобное увеличение намагниченности наблюдалось и ранее авторами работы [163], что, как уже упоминалось ранее, можно отнести на счет влияния пористости и неконтролируемых процессов агломерации. Усиление обменных взаимодействий через ЭГ за счет электронов проводимости также можно считать вероятным, хотя и довольно экзотическим, объяснением этого эффекта [213,214].

Значения  $M_s$  композитов определяется фазой гексаферрита [201] поскольку ЭГ и ПВДФ являются диамагнитными веществами. Уменьшение намагниченности приводит к увеличению поля магнитной анизотропии в соответствии с соотношением  $H_a = 2K/M_s$ , где  $K$  – постоянная одноосной магнитной анизотропии. Увеличение  $H_a$  может способствовать усилению поглощения электромагнитных излучений в высокочастотном диапазоне [215]. В то же время коэрцитивная сила  $H_c$  магнитных материалов определяется в основном их магнитокристаллической анизотропией. Однако коэрцитивность полученных композитов

уменьшалась при добавлении ЭГ и ПВДФ, что связано с усилением обменного взаимодействия и уменьшением полей анизотропии [216]. Кроме того, значение  $H_c$  у всех образцов выше 1 кЭ, что указывает на формирование магнитотвердого материала [217], перспективного для создания постоянных магнитов [218]. Значения параметра  $S_q$  составляют почти 0,5, что указывает на то, что полученные композиты содержат гексаферритовый материал [219].

На рисунке 4.33 показаны значения электропроводности на переменном токе ( $\sigma_{AC}$ ) в зависимости от частоты при комнатной температуре для гексаферрита ГФ и композита на его основе ПВДФ (15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ). На рисунке 4.34 показаны значения электропроводности на переменном токе ( $\sigma_{AC}$ ) в зависимости от частоты при комнатной температуре для композиционного материала на основе 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ. При сравнении частотных зависимостей отмечено, что значение  $\sigma_{AC}$  увеличивается с увеличением частоты как для гексаферрита, так и для композиционного образца 15 масс.% ПВДФ+85 масс.% ГФ.

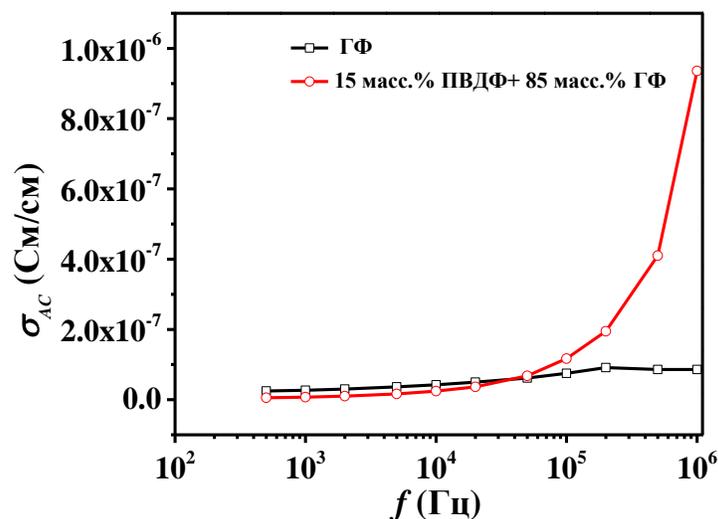


Рисунок 4.33 – Частотные зависимости электрической проводимости гексаферрита и композиционного материала 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ

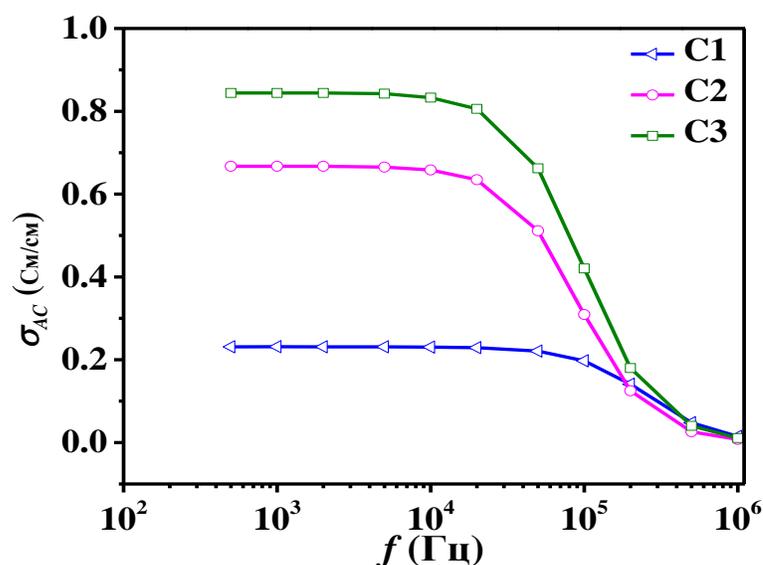


Рисунок 4.34 – Частотные зависимости электрической проводимости композиционного материала 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ

Многие авторы [220–222] обсуждали свойства композиционных материалов на основе гексаферрита и проводящих матриц. Они интерпретировали возрастающую с частотой проводимость в рамках моделей Купса и приближения поляризации пространственного заряда [223]. Более того, при увеличении концентрации ЭГ проводимость, как и ожидается, значительно возрастает, что особенно заметно на низких частотах. Это объясняется более высокой электропроводностью ЭГ, чем у ГФ, и высокой степенью поликристалличности ЭГ. Однако показано, что электропроводность композиционных материалов с различным содержанием ЭГ уменьшается с увеличением частоты. Проводимость на переменном токе зависит как от поверхностного слоя, так и от проводимости композита, представляющего собой совокупность емкостей и сопротивлений (проводящих включений, разделенных диэлектриком). С другой стороны, такая система имеет характерное время перезарядки  $\tau \approx RC$ . Если электрическая емкость на высокой частоте не успевает перезарядаться, это затрудняет протекание тока и вызывает резкое снижение значения электропроводности [191,224,225].

Изменение действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) композитов ГФ/ПВДФ/ЭГ с частотой (в диапазоне 700 МГц – 7 ГГц) показано на рисунках 4.35 и 4.36 соответственно.

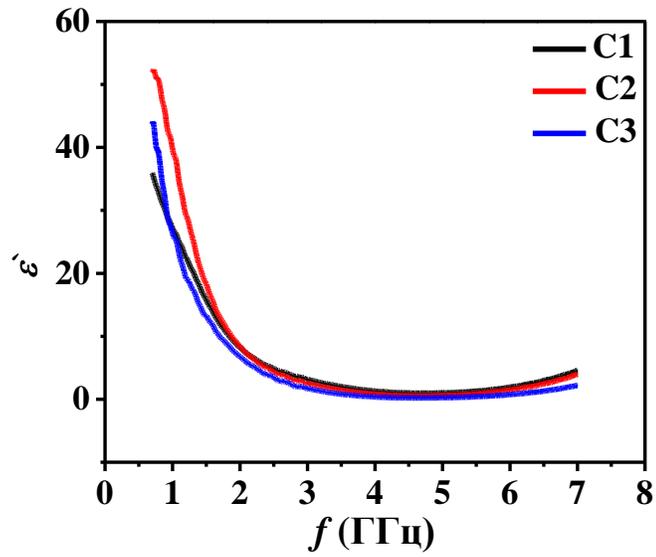


Рисунок 4.35 – Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости композиционного материала 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ

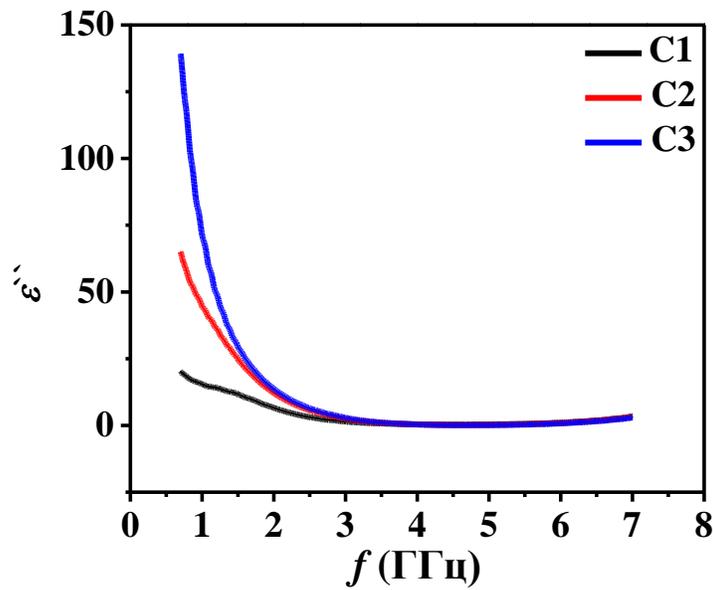


Рисунок 4.36 – Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости композиционного материала 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ

Отмечено снижение значение действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости с ростом частоты. Такое поведение является вполне типичным поведением для ферритов. На более низких частотах снижение происходит резко, а на более высоких частотах оно менее выражено. Следует отметить, что высокое значение диэлектрической проницаемости в первую очередь можно объяснить в соответствии с принципом теории Купса [223], согласно которому диэлектрические потери обусловлены задержкой поляризации относительно скорости электрического поля в электромагнитной волне, что приводит к диссипации энергии. В этом случае диэлектрическая проницаемость уменьшается до тех пор, пока не будет достигнута постоянная величина, так как поляризация не может отслеживать изменения выше определенной частоты электрического поля [226]. С ростом частоты электроны проводимости более часто изменяют свое направление движения, и вероятность того, что электроны преодолеют границу зерна, уменьшается. Общая поляризация резко уменьшается, что приводит к снижению наблюдаемой диэлектрической проницаемости [222]. Следует напомнить, что в любом материале могут быть четыре основных фактора поляризации (электронная, ионная, дипольная и межфазная поляризация). Электронная и ионная поляризация основную роль играют на высоких частотах (от  $10^3$  до  $10^6$  ГГц) и при этом не зависят от температуры. На низких частотах доминирующую роль играют дипольная и межфазная поляризация, причем обе зависят от температуры. Если с ростом температуры межфазная поляризация увеличивается, то дипольная наоборот уменьшается и не проявляется на высоких частотах [221,222]. Поэтому можно предположить, что в нашем случае единственным процессом поляризации, участвующим в поглощении электромагнитных волн, является межфазная поляризация.

Изменение действительной и мнимой частей магнитной проницаемости ( $\mu'$ ,  $\mu''$ ) с частотой (в диапазоне 700 МГц – 7 ГГц) показано на рисунках 4.37 и 4.38 соответственно. При этом  $\mu'$ , и  $\mu''$  увеличиваются с увеличением частоты, а после достижения максимума в районе ~4,5 ГГц начинают уменьшаться. Все образцы демонстрируют резонансный пик на высокой частоте, как на это указывается и в литературе [227].

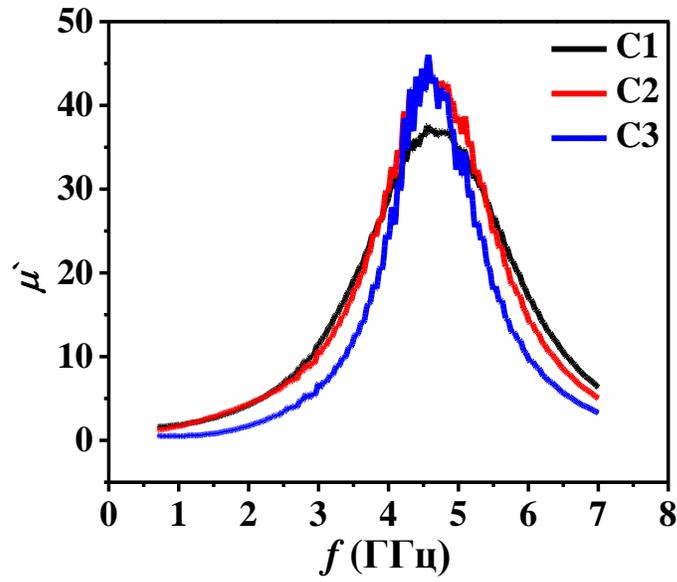


Рисунок 4.37 – Частотные зависимости действительной части магнитной проницаемости композиционного материала 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ

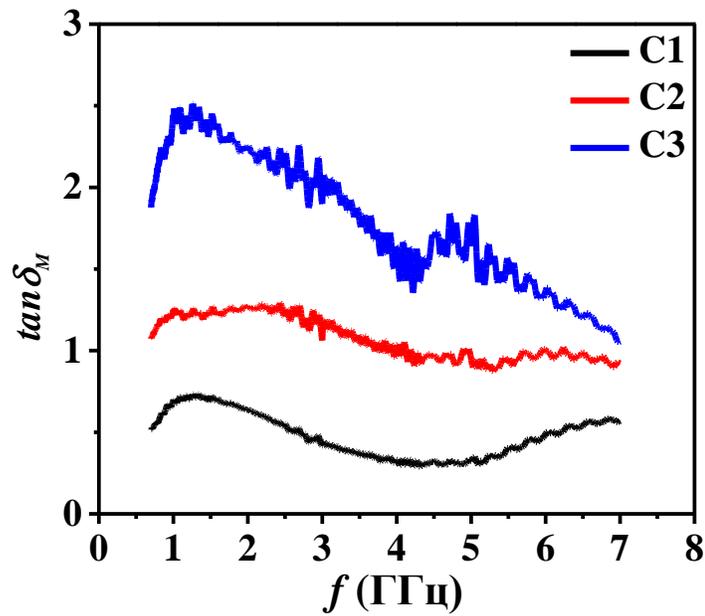


Рисунок 4.38 – Частотные зависимости мнимой части магнитной проницаемости композиционного материала 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ

В [228–230] авторы отмечали, что этот пик существует только за пределами определенной концентрации наполнителя в композите. Более того, как наблюдалось в наших образцах, увеличение концентрации ЭГ приводит к значительно более выраженному резонансу, особенно на кривых  $\mu''$ . В магнитных материалах мнимая часть проницаемости обусловлена потерями энергии на поглощение. Также следует отметить, что эти высокие значения проницаемости и их уменьшение при увеличении частоты могут быть связаны с низкими полями анизотропии и, следовательно, с низкой частотой ферромагнитного резонанса (ФМР), обнаруженными для композитов в работах [229–232].

Частотные зависимости диэлектрических и магнитных потерь композитов ГФ/ПВДФ/ЭГ в диапазоне 700 МГц – 7 ГГц показаны на рисунках 4.39 и 4.40 соответственно.

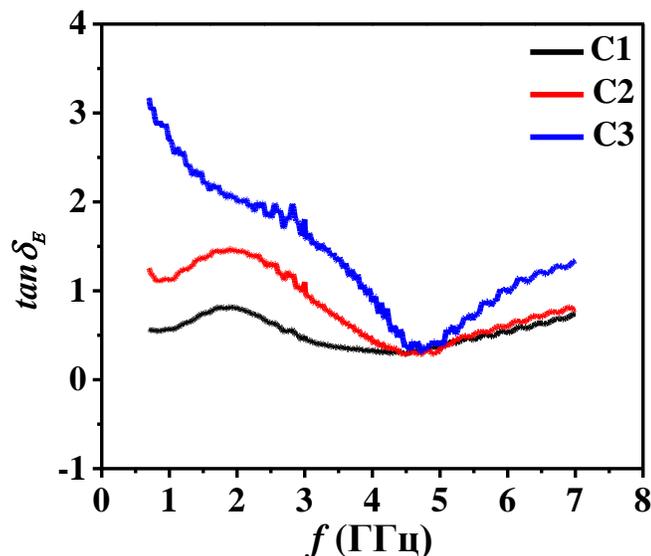


Рисунок 4.39 – Частотные зависимости электрических потерь в композиционном материале 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ

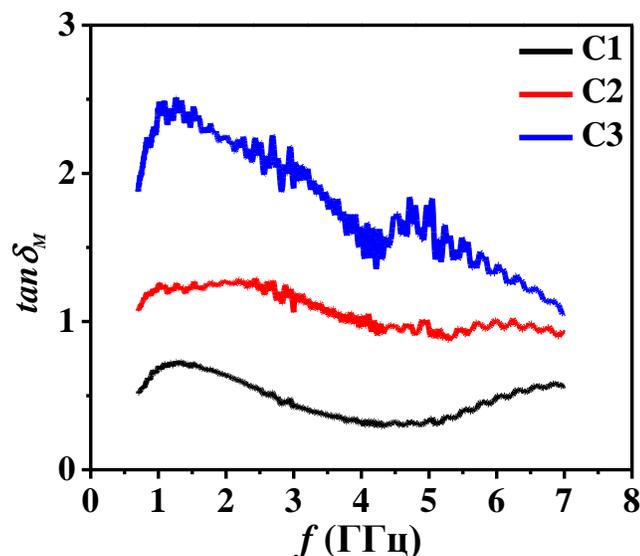


Рисунок 4.40 – Частотные зависимости магнитных потерь в композиционном материале 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ

Диэлектрические и магнитные потери увеличивались по мере увеличения массовой концентрации ЭГ, как показано на рисунках 4.39 и 4.40. Увеличение электромагнитных потерь за счет увеличения ЭГ может быть одним из факторов увеличения поглощения. Наблюдаемые в эксперименте потери могут быть вызваны гистерезисными потерями, резонансом доменных стенок, естественным ФМР, потерями на вихревые токи в магнитном наполнителе, а также резонансами в ячейках анализатора цепей [233]. Тангенс магнитных потерь в данном случае может возникать от сочетания нескольких факторов. Но частота ФМР в гексаферрите значительно выше данного диапазона, а другие компоненты композита не проявляют магнитных свойств. Вклад потерь на вихревые токи в тангенс угла полных магнитных потерь  $\tan \delta_M = \mu''/\mu'$  выражается членом в виде  $\delta_e(f)$ . Согласно [234,235], эта часть в коэффициенте относительных потерь  $\tan \delta_M / \mu' = \mu''/\mu'^2$  может быть записана как

$$\delta_e/\mu' = K_e f, \quad (4.5)$$

где  $K_e$  – коэффициент вихретоковых потерь, зависящий от электропроводности и размера включений (толщины пластины или диаметра частиц) в магнитодиэлектрическом композите.

Поэтому, если магнитные потери связаны с вихревыми токами, то, согласно выражению (4.5), значение  $K_e$  должно оставаться неизменным на любой частоте, что и наблюдается на частотах выше 2,5 ГГц, как показано на рисунке 4.41. Однако ниже 2,5 ГГц потери на вихревые токи не являются основным источником потерь, поэтому можно сделать вывод о том, что

потери в этой области вызваны сочетанием потерь на вихревые токи и резонанс доменных стенок.

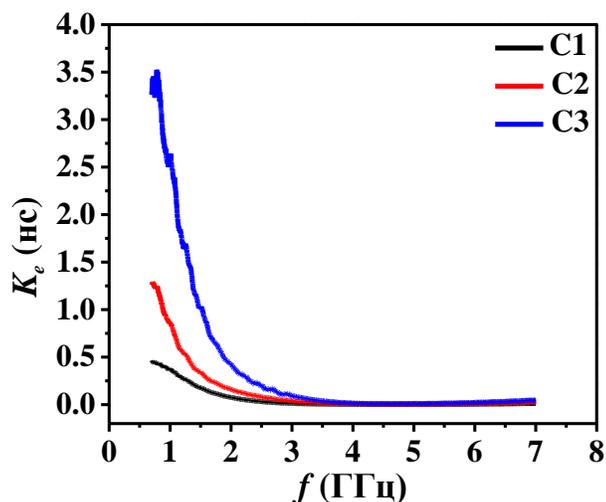


Рисунок 4.41 – Частотные зависимости коэффициента потерь на вихревые токи в композиционном материале 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ

Итоговая эффективность экранирования в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц представлена на рисунке 4.42. Максимальное значение эффективности экранирования, составляющее более  $|-50$  дБ было обнаружено в образце C2 на частоте около 2,4 ГГц.

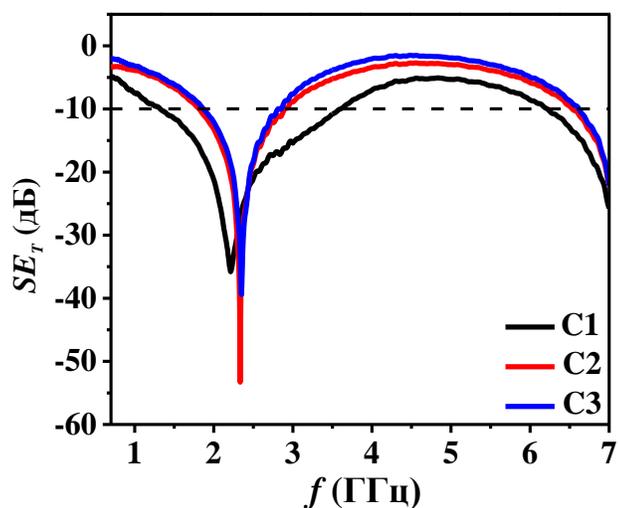


Рисунок 4.42 – Частотные зависимости общей эффективности экранирования для композиционного материала 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ

Также стоит отметить, что общая эффективность экранирования достигается за счет высокого поглощения и низкого отражения, частотные зависимости которых представлены на рисунках 4.43 и 4.44 соответственно.

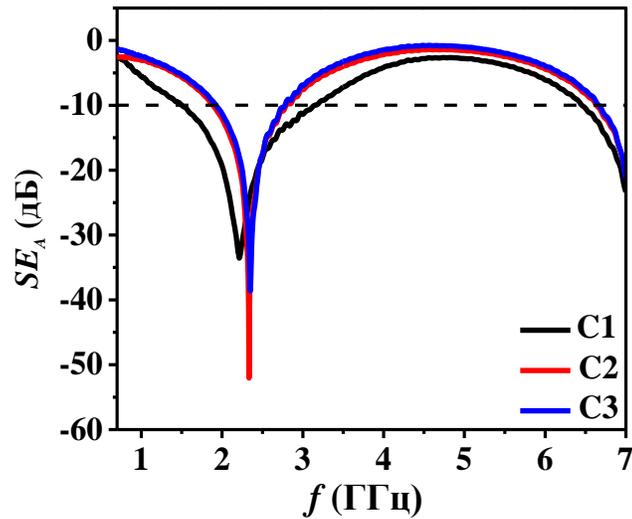


Рисунок 4.43 – Частотные зависимости эффективности экранирования за счет поглощения для композиционного материала 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ

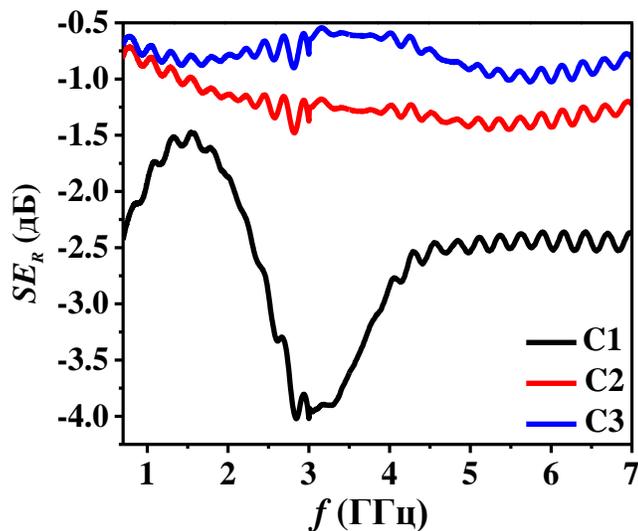


Рисунок 4.44 – Частотные зависимости эффективности экранирования за счет отражения для композиционного материала 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ

Эффективность экранирования за счет поглощения составляет более  $|-40 \text{ дБ}|$ , что приводит к эффективности поглощения, превышающей 99,9% [236]. Все исследованные композиты могут быть использованы в качестве электромагнитных экранирующих материалов. Тем не менее, более низкая концентрация ЭГ в композите приводит к достаточно высокому поглощению с наиболее высокой полосой пропускания. Увеличение концентрации ЭГ приводит к увеличению поглощения с одновременным уменьшением полосы пропускания. Ожидалось, что увеличение концентрации ЭГ повысит эффективность экранирования за счет поглощения, чего в нашем случае не произошло. Поэтому в качестве практической рекомендации можно предложить следующее: предпочтительная массовая доля ЭГ в композитах не должна превышать 5 масс.%, чтобы избежать агломерации углеродных материалов внутри композиционного материала, снижающей результативность поглощения электромагнитного экранирования, но все же будет приемлемой для данного применения композитов.

## Выводы

1. Методом твердофазных реакций синтезированы образцы гексаферритов бария  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ). Установлено, что в диапазоне концентраций  $x \leq 0,3$  составы являются однофазными и описываются пространственной группой  $R\bar{6}_3/mmc$ . При увеличении степени замещения выше  $x=0,6$  в образцах отмечается наличие примесных фаз, идентифицированных как исходные оксиды  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  (соответственно до 10 и 17 масс.% при максимальной степени замещения), что может быть обусловлено низкими скоростями диффузии ионов-заместителей и достижением предела изоморфного вхождения в кристаллическую решетку гексаферрита.
2. Вторая фаза затрудняет рост зерен основной фазы, что особенно заметно в случае Zr-замещенных составов, для которых характерно более значительное её выделение (по объему в среднем вдвое выше). Размер зерен гексаферрита монотонно уменьшается с увеличением степени замещения железа катионами олова во всем диапазоне исследованных составов. В случае замещения цирконием до выпадения второй фазы наблюдается увеличение размера зерен, после чего начинается его плавное снижение.
3. Установлено, что увеличение степени замещения ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в гексаферритах  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  и  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  ( $0,1 \leq x \leq 1,2$ ) ионами Sn и Zr приводит к снижению намагниченности насыщения и остаточной намагниченности за счет фрустрации магнитной структуры и разрыва обменных связей  $\text{Fe}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Fe}^{3+}$ . Показано, что в обоих составах значения намагниченности и остаточной намагниченности закономерно уменьшаются с ростом степени замещения. Наряду с этим отмечается разнонаправленный характер поведения коэрцитивной силы, которая при увеличении степени замещения от 0,1 до 1,2 снижается более чем в 4,6 раза для  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  и возрастает практически в 2,5 раза для  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ .
4. Установлена существенная корреляция электродинамических характеристик обоих изученных типов гексаферритов бария с их химическим составом, обусловленная в первую очередь ослаблением связей между магнитоактивными ионами  $\text{Fe}^{3+}$  в структуре феррита и изменением диэлектрических потерь при диамагнитных замещениях. Обнаружено, что максимальные значения (по модулю) логарифмического показателя отражения электромагнитного излучения соответствуют образцам с наибольшей степенью замещения  $x=1,2$ , а именно:  $RL \approx -41$  дБ на частоте около 2,8 ГГц для  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$  и  $RL \approx -55$  дБ на частоте около 2,4 ГГц для  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$  на толщине 10 мм. Уровню ниже -10 дБ соответствует полоса частот около 2 ГГц. Показано, что основной вклад в ослабление энергии

электромагнитного излучения обусловлен процессами поглощения за счет диэлектрических потерь.

5. Получены композиционные материалы ГФ/ПВДФ на основе порошкообразного гексаферрита  $\text{BaFe}_{11,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{19}$  (ГФ) в полимерной матрице с варьируемым соотношением магнитной и полимерной (ПВДФ) фаз. Установлено, что при увеличении доли ПВДФ от 5 до 20 масс.% значения намагниченности насыщения, остаточной намагниченности и коэрцитивной силы снижаются пропорционально содержанию ГФ, что можно объяснить снижением интенсивности межзеренного взаимодействия и уменьшением поля анизотропии.

6. Результаты исследований электродинамических характеристик указывают на возможность практического использования композитов ГФ/ПВДФ в антенных технологиях за счет преимуществ перед материалом-аналогом FR4. Показано, что материал с 10 масс.% ПВДФ характеризуется более высокими показателями по коэффициенту усиления и эффективности излучения (5,2 дБ и 80 % соответственно) за счет более низкого уровня диэлектрических потерь, демонстрируя при этом равномерную диаграмму направленности в широком диапазоне частот, а эффективность экранирования за счет отражения на уровне 32 дБ.

7. Показано, что использование в композиционном материале ГФ/ПВДФ добавок эксфолиированного графита значительно увеличивает эффективность экранирования, в первую очередь за счет процессов поглощения энергии излучения. Основным фактором увеличения поглощения в композитах этого типа является рост электропроводности.

Наибольшее ослабление энергии электромагнитного излучения наблюдается в области частот 2,4 ГГц. Максимальная эффективность экранирования ( $>|-50|$  дБ) достигнута в образце с содержанием 5% ЭГ.

8. Все исследованные графит-содержащие композиты могут быть использованы на практике в качестве материалов, экранирующих электромагнитное излучение. При этом предпочтительный выбор какого-либо из них зависит от поставленных задач и конкретных требований к параметрам материала по частоте, широкополосности или уровню экранирования.

## Публикации автора по теме диссертации

1. **M.A. Darwish**, A.I. Afifi, A.S. Abd El-Hameed, H.F. Abosheisha, A.M.A. Henaish, D. Salogub, A.T. Morchenko, V.G. Kostishyn, V.A. Turchenko, A.V. Trukhanov Can hexaferrite composites be used as a new artificial material for antenna applications? // *Ceramics International*, 47 (2021) 2615-2623. (WoS, Scopus, BAK)
2. **M.A. Darwish**, H.F. Abosheisha, A.T. Morchenko, V.G. Kostishyn, V.A. Turchenko Impact of the Zr-substitution on phase composition, structure, magnetic, and microwave properties of the BaM hexaferrite // *Ceramics International*, (2021). (WoS, Scopus, BAK)
3. A.V. Trukhanov, **M.A. Darwish**, L.V. Panina, A.T. Morchenko, V.G. Kostishyn, V.A. Turchenko, D.A. Vinnik, E.L. Trukhanova, K.A. Astapovich, A.L. Kozlovskiy, M. Zdorovets, S.V. Trukhanov Features of crystal and magnetic structure of the  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$  ( $x \leq 2$ ) in the wide temperature range // *Journal of alloys and compounds*, 791 (2019) 522–529. (WoS, Scopus, BAK)
4. S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, M.M. Salem, E.L. Trukhanova, L.V. Panina, V.G. Kostishyn, **M.A. Darwish**, A.V. Trukhanov, T.I. Zubar, D.I. Tishkevich Preparation and investigation of structure, magnetic and dielectric properties of  $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$  bicomponent ceramics // *Ceramics International*, 44 (2018) 21295–21302. (WoS, Scopus, BAK)
5. M.M. Salem, L.V. Panina, E.L. Trukhanova, **M.A. Darwish**, A.T. Morchenko, T.I. Zubar, S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov Structural, electric and magnetic properties of  $(\text{BaFe}_{11.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{BaTiO}_3)_x$  composites // *Composites Part B: Engineering*, 174 (2019) 107054. (WoS, Scopus, BAK)
6. F.G. Agayev, S.H. Jabarov, G.S. Ayyubova, M.N. Mirzayev, S.V. Trukhanov, E.L. Trukhanova, **M.A. Darwish**, S.V. Podgornaya, D.A. Vinnik, T.P. Hoang, N.T. Dang, A.V. Trukhanov Structure and thermal properties of  $\text{BaFe}_{11.1}\text{In}_{0.9}\text{O}_{19}$  hexaferrite // *Physica B: Condensed Matter*, 580 (2020) 411772. (WoS, Scopus, BAK)
7. **M.A. Darwish**, V.G. Kostishyn, V.V. Korovushkin, I.M. Isaev, A.T. Morchenko, L.V. Panina, S. V. Trukhanov, K.A. Astapovich, V.A. Turchenko, A.V. Trukhanov, Tuning the Magnetic Order in Sc-Substituted Barium Hexaferrites // *IEEE Magnetism Letters*, 10 (2019) 2509805. (WoS, Scopus, BAK)

8. A.V. Trukhanov, K.A. Astapovich, M.A. Almessiere, V.A. Turchenko, E.L. Trukhanova, V.V. Korovushkin, A.A. Amirov, **M.A. Darwish**, D. V. Karpinsky, D.A. Vinnik, D.S. Klygach, M.G. Vakhitov, M.V. Zdorovets, A.L. Kozlovskiy, S.V. Trukhanov Peculiarities of the magnetic structure and microwave properties in Ba (Fe<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>)<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (x<0.1) hexaferrites // Journal of Alloys and Compounds, 822 (2020) 153575. (WoS, Scopus, BAK)
9. **M.A. Darwish**, A.V. Trukhanov, O.S. Senatov, A.T. Morchenko, S.A. Saafan, K.A. Astapovich, S.V. Trukhanov, E.L. Trukhanova, A.A. Pilyushkin, A.S.B. Sombra, D. Zhou, R.B. Jotania, C. Singh Investigation of AC-Measurements of Epoxy/Ferrite composites // Nanomaterials, 10 (2020) 429. (WoS, Scopus, BAK)
10. A.V. Trukhanov, K.A. Darwish, M.M. Salem, O.M. Hemeda, M.I. Abdel Ati, **M.A. Darwish**, E.Y. Kaniukov, S.V. Podgornaya, V.A. Turchenko, D.I. Tishkevich, T.I. Zubar, K.A. Astapovich, V.G. Kostishyn, S.V. Trukhanov Impact of the heat treatment conditions on crystal structure, morphology and magnetic properties evolution in BaM nanohexaferrites // Journal of Alloys and Compounds, 866 (2021) 158961. (WoS, Scopus, BAK)

## Список литературы

- [1] H. Wei, M. Wang, W. Zheng, Z. Jiang, Y. Huang, 2D  $Ti_3C_2T_x$  MXene/aramid nanofibers composite films prepared via a simple filtration method with excellent mechanical and electromagnetic interference shielding properties, *Ceram. Int.* 46 (2020) 6199–6204. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.087>.
- [2] Y. Liu, M. Lu, K. Wu, S. Yao, X. Du, G. Chen, Q. Zhang, L. Liang, M. Lu, Anisotropic thermal conductivity and electromagnetic interference shielding of epoxy nanocomposites based on magnetic driving reduced graphene oxide@ $Fe_3O_4$ , *Compos. Sci. Technol.* 174 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.02.005>.
- [3] X. Wu, B. Wen, A cauliflower-shaped nickel @ porous calcium silicate core-shell composite: Preparation and enhanced electromagnetic shielding performance, *Compos. Sci. Technol.* 199 (2020) 108343. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108343>.
- [4] Z. Yang, Y. Zhang, B. Wen, Enhanced electromagnetic interference shielding capability in bamboo fiber@polyaniline composites through microwave reflection cavity design, *Compos. Sci. Technol.* 178 (2019) 41–49. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.04.023>.
- [5] B. Comercial, D.E.P. Pesqueros, DIRECTIVE 2014/30/EU OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 26 February 2014 on the harmonisation of the laws of the Member States relating to electromagnetic compatibility, (2014).
- [6] R. Peymanfar, S. Ghorbanian-Gezaforodi, E. Selseleh-Zakerin, A. Ahmadi, A. Ghaffari, Tailoring  $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3/La/Sr$  nanocomposite using a novel complementary method as well as dissecting its microwave, shielding, optical, and magnetic characteristics, *Ceram. Int.* 46 (2020) 20896–20904. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.139>.
- [7] B. Ji, S. Fan, L. Wang, C. Luan, S. Kou, J. Deng, L. Cheng, L. Zhang, Flexible and stretchable  $Ti_3SiC_2$ -based composite films for efficient electromagnetic wave absorption, *Ceram. Int.* 46 (2020) 22635–22642. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.026>.
- [8] T. Pan, Y. Zhang, C. Wang, H. Gao, B. Wen, B. Yao, Mulberry-like polyaniline-based flexible composite fabrics with effective electromagnetic shielding capability, *Compos. Sci. Technol.* 188 (2020) 107991. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.107991>.
- [9] S. Sankaran, K. Deshmukh, M.B. Ahamed, S.K. Khadheer Pasha, Recent advances in electromagnetic interference shielding properties of metal and carbon filler reinforced flexible polymer composites: A review, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 114 (2018) 49–71.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.08.006>.

- [10] L. Long, P. Xiao, H. Luo, W. Zhou, Y. Li, Enhanced electromagnetic shielding property of cf/mullite composites fabricated by spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 45 (2019) 18988–18993. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.139>.
- [11] Y. Zhang, L. Wang, J. Zhang, P. Song, Z. Xiao, C. Liang, H. Qiu, J. Kong, J. Gu, Fabrication and investigation on the ultra-thin and flexible Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Tx/co-doped polyaniline electromagnetic interference shielding composite films, *Compos. Sci. Technol.* 183 (2019) 107833. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.107833>.
- [12] J. Gao, J. Luo, L. Wang, X. Huang, H. Wang, X. Song, M. Hu, L.C. Tang, H. Xue, Flexible, superhydrophobic and highly conductive composite based on non-woven polypropylene fabric for electromagnetic interference shielding, *Chem. Eng. J.* 364 (2019) 493–502. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.190>.
- [13] S. Acharya, P. Alegaonkar, S. Datar, Effect of formation of heterostructure of SrAl<sub>4</sub>Fe<sub>8</sub>O<sub>19</sub>/RGO/PVDF on the microwave absorption properties of the composite, *Chem. Eng. J.* 374 (2019) 144–154. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.05.078>.
- [14] Ü. Özgür, Y. Alivov, H. Morkoç, Microwave ferrites, part 1: fundamental properties, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 20 (2009) 789–834. <https://doi.org/10.1007/s10854-009-9923-2>.
- [15] P.B. Braun, J. Hornstra, J.I. Leenhouts, *Philips Res, Rep.* 12 (1957) 491–548.
- [16] C. Sudakar, G.N. Subbanna, T.R.N. Kutty, Wet chemical synthesis of multicomponent hexaferrites by gel-to-crystallite conversion and their magnetic properties, *J. Magn. Mater.* 263 (2003) 253–268.
- [17] A. Moitra, S. Kim, S.G. Kim, S.C. Erwin, Y.K. Hong, J. Park, Defect formation energy and magnetic properties of aluminum-substituted M-type barium hexaferrite, *Comput. Condens. Matter.* 1 (2014) 45–50. <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2014.11.001>.
- [18] T. Kimura, Magnetolectric hexaferrites, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 3 (2012) 93–110. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125101>.
- [19] N. Tran, D.H. Kim, B.W. Lee, Influence of Fabrication Conditions on the Structural and the Magnetic Properties of Co-doped BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Hexaferrites, *J. Korean Phys. Soc.* 72 (2018) 731–736.
- [20] R.C. Pullar, Multiferroic and magnetoelectric hexagonal ferrites, in: *Mesosopic Phenom. Multifunct. Mater.*, Springer, 2014: pp. 159–200.
- [21] J.J. Went, G.W. Rathenau, E.W. Gorter, G.W. van Oosterhout, Hexagonal Iron-Oxide Compounds as Permanent-Magnet Materials, *Phys. Rev.* 86 (1952) 424–425.

<https://doi.org/10.1103/PhysRev.86.424.2>.

- [22] J.L. Snoek, Non Metallic Magnetic Material for High Frequencies, 1946.
- [23] W.-Y. Zhao, P. Wei, H.-B. Cheng, X.-F. Tang, Q.-J. Zhang, FTIR Spectra, Lattice Shrinkage, and Magnetic Properties of CoTi-Substituted M-Type Barium Hexaferrite Nanoparticles, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 2095–2103. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01690.x>.
- [24] H.J. VAN HOOK, Thermal Stability of Barium Ferrite ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 579–581. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb13821.x>.
- [25] S. Shafiu, H. Sözeri, A. Baykal, Solvothermal synthesis of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrites: Without calcinations, *J. Supercond. Nov. Magn.* 27 (2014) 1593–1598. <https://doi.org/10.1007/s10948-014-2490-7>.
- [26] Y. Goto, T. Takada, Phase diagram of the system  $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 43 (1960) 150–153.
- [27] G. SLOCCARI, Phase Equilibrium in the Subsystem  $\text{BaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{BaO}\cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 489–490. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1973.tb12531.x>.
- [28] A.A. BALLMAN, Growth of Piezoelectric and Ferroelectric Materials by the CzochraIski Technique, *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 112–113. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1965.tb11814.x>.
- [29] C.R. Phillips, Y.C. Poon, Immobilization of cells, Springer Science & Business Media, 2012.
- [30] K. Haneda, C. Miyakawa, H. Kojima, Preparation of High-Coercivity  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 57 (1974) 354–357.
- [31] Y. Du, H. Lu, Y. Zhang, T. Wang, Magnetic properties and high temperature composition of the  $\text{La}_x\text{Ba}_{(1-x)}\text{Fe}_{(12-x)}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$  ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 31–34 (1983) 793–794. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-8853\(83\)90688-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0304-8853(83)90688-1).
- [32] H.B.T.-H. of F.M. Stäblein, Chapter 7 Hard ferrites and plastoferrites, in: Elsevier, 1982: pp. 441–602. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1574-9304\(05\)80093-8](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1574-9304(05)80093-8).
- [33] J. S. REED, R.M. FULRATH, Characterization and sintering behavior of Ba and Sr ferrites, *J. Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 207–211.
- [34] B. Durand, P. JM, Some characteristics of the ferrite  $\text{Ba}_3\text{Fe}(\text{II})_4\text{Fe}(\text{III})_2\text{O}_9$ , (1981).
- [35] J. Lipka, A. Grusková, M. Michalíková, M. Miglierini, J. Sláma, I. Tóth, The optimalization of the Ba-hexagonal ferrite phase formation, *J. Magn. Magn. Mater.* 140 (1995) 2209–2210.
- [36] R.C. Pullar, M. D TAYLOR, A.K. Bhattacharya, Novel aqueous sol–gel preparation and characterization of barium M ferrite,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  fibres, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 349–352.
- [37] R.C. Pullar, S.G. Appleton, A.K. Bhattacharya, The manufacture, characterisation and

- microwave properties of aligned M ferrite fibres, *J. Magn. Mater.* 186 (1998) 326–332.
- [38] R.C. Pullar, M.D. Taylor, A.K. Bhattacharya, A halide free route to the manufacture of microstructurally improved M ferrite ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  and  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) fibres, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22 (2002) 2039–2045.
- [39] R.C. Pullar, A.K. Bhattacharya, Crystallisation of hexagonal M ferrites from a stoichiometric sol–gel precursor, without formation of the  $\alpha\text{-BaFe}_2\text{O}_4$  intermediate phase, *Mater. Lett.* 57 (2002) 537–542.
- [40] H. Neumann, H.P.J. Wijn, Polycrystalline Hexagonal  $\text{Fe}_2\text{W}$  with Varying Ferrous Contents, *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (1968) 536.
- [41] R.C. Pullar, Hexagonal ferrite fibres and nanofibres, in: *Solid State Phenom.*, Trans Tech Publ, 2016: pp. 1–68.
- [42] N.J. Shirtcliffe, S. Thompson, E.S. O’Keefe, S. Appleton, C.C. Perry, Highly aluminium doped barium and strontium ferrite nanoparticles prepared by citrate auto-combustion synthesis, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 281–287.
- [43] Y. Liu, M.G.B. Drew, J. Wang, M. Zhang, Y. Liu, Efficiency and purity control in the preparation of pure and/or aluminum-doped barium ferrites by hydrothermal methods using ferrous ions as reactants, *J. Magn. Mater.* 322 (2010) 366–374.
- [44] A. Deschamps, F. Bertaut, Sur la substitution de barym par une terre rare dans ihexaferrite  $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *CR Hebd, Seans. Acad. Sci.* 244 (1957) 3069–3072.
- [45] J. Versteegen, A survey of a group of phosphors, based on hexagonal aluminate and gallate host lattices, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 1623.
- [46] T.M. Perekalina, M.A. Vinnik, R.I. Zvereva, A.D. Shchurova, Magnetic properties of hexagonal ferrites with weak exchange coupling between sublattices, *Sov Phys JETP.* 32 (1971) 813–814.
- [47] R.S. Devan, B.K. Chougule, Effect of composition on coupled electric, magnetic, and dielectric properties of two phase particulate magnetoelectric composite, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 14109.
- [48] S. Narendra Babu, J.-H. Hsu, Y.S. Chen, J.G. Lin, Magnetoelectric response in lead-free multiferroic  $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$  composites, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 07D904.
- [49] S. Kumar, R. Kumar, B.H. Koo, H. Choi, D.U. Kim, C.G. Lee, Structural and electrical properties of  $\text{Mg}_2\text{TiO}_4$ , *J. Ceram. Soc. Japan.* 117 (2009) 689–692.
- [50] L.G. Van Uitert, Dielectric properties of and conductivity in ferrites, *Proc. IRE.* 44 (1956) 1294–1303.

- [51] R. Parker, B.A. Griffiths, D. Elwell, The effect of cobalt substitution on electrical conduction in nickel ferrite, *Br. J. Appl. Phys.* 17 (1966) 1269.
- [52] C.G. Koops, On the Dispersion of Resistivity and Dielectric Constant of Some Semiconductors at Audiofrequencies, *Phys. Rev.* 83 (1951) 121–124. <https://doi.org/10.1103/physrev.83.121>.
- [53] Ю.В. Каби́ров, В.Г. Гавриляченко, А.А. Кленушкин, Е.В. Чебанова, Гексаферрит стронция соединение с колоссальной диэлектрической проницаемостью, *Инженерный Вестник Дона*. 30 (2014).
- [54] C.M. Fang, F. Kools, R. Metselaar, R.A. De Groot, Magnetic and electronic properties of strontium hexaferrite SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> from first-principles calculations, *J. Phys. Condens. Matter.* 15 (2003) 6229.
- [55] B. Gorshunov, A. Volkov, I. Spektor, A. Prokhorov, A. Mukhin, M. Dressel, S. Uchida, A. Loidl, Terahertz BWO-spectroscopy, *Int. J. Infrared Millimeter Waves.* 26 (2005) 1217–1240.
- [56] P.M. Nikolić, L. Zivanov, O.S. Aleksić, D. Samaras, G.A. Gledhill, J.D. Collins, FIR optical properties of single crystal Ba- and Sr-hexaferrite, *Infrared Phys.* 30 (1990) 265–269.
- [57] A.S. Mikheykin, E.S. Zhukova, V.I. Torgashev, A.G. Razumnaya, Y.I. Yuzyuk, B.P. Gorshunov, A.S. Prokhorov, A.E. Sashin, A.A. Bush, M. Dressel, Lattice anharmonicity and polar soft mode in ferrimagnetic M-type hexaferrite BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> single crystal, *Eur. Phys. J. B.* 87 (2014) 1–9.
- [58] S.-P. Shen, J.-C. Wu, J.-D. Song, X.-F. Sun, Y.-F. Yang, Y.-S. Chai, D.-S. Shang, S.-G. Wang, J.F. Scott, Y. Sun, Quantum electric-dipole liquid on a triangular lattice, *Nat. Commun.* 7 (2016) 1–6.
- [59] H.W.F. Sung, C. Rudowicz, Physics behind the magnetic hysteresis loop - A survey of misconceptions in magnetism literature, *J. Magn. Magn. Mater.* 260 (2003) 250–260. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)01339-2](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(02)01339-2).
- [60] A.D.M. Charles, A.N. Rider, S.A. Brown, C.H. Wang, Multifunctional magneto-polymer matrix composites for electromagnetic interference suppression, sensors and actuators, *Prog. Mater. Sci.* 115 (2021) 100705. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100705>.
- [61] J. Smit, H.P.J. Wijn, *Ferrites* (Eindhoven: Philips Technical Library), (1959).
- [62] K.P. Belov, Y. V Jergin, L.I. Koroleva, R.Z. Levitin, A. V Pedko, Die magnetokristalline Anisotropie hexagonaler ferromagnetischer Stoffe in der Nähe des Curie-Punktes, *Phys. Status Solidi.* 12 (1965) 219–224.
- [63] I.C. Heck, *Magnetic Material and Its Applications*, (1974).
- [64] H.B.G. Casimir, J. Smit, U. Enz, J.F. Fast, H.P.J. Wijn, E.W. Gorter, A.J.W. Duyvesteyn, J.D.

- Fast, J.J. De Jong, Rapport sur quelques recherches dans le domaine du magnétisme aux laboratoires Philips, (1959).
- [65] V. Pillai, P. Kumar, D.O. Shah, Magnetic properties of barium ferrite synthesized using a microemulsion mediated process, *J. Magn. Mater.* 116 (1992) L299–L304.
- [66] F.K. Lotgering, P.R. Locher, R.P. Van Staple, Anisotropy of hexagonal ferrites with M, W and Y structures containing Fe<sup>3+</sup> and Fe<sup>2+</sup> as magnetic ions, *J. Phys. Chem. Solids.* 41 (1980) 481–487.
- [67] F.M.M. Pereira, A.S.B. Sombra, A review on Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexagonal ferrites for use in electronic devices, in: *Solid State Phenom.*, Trans Tech Publ, 2013: pp. 1–64.
- [68] H. Ghayour, M. Abdellahi, M.G. Nejad, A. Khandan, S. Saber-Samandari, Study of the effect of the Zn<sup>2+</sup> content on the anisotropy and specific absorption rate of the cobalt ferrite: the application of Co<sub>1-x</sub> Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite for magnetic hyperthermia, *J. Aust. Ceram. Soc.* 54 (2018) 223–230.
- [69] D.O. Smith, G.P. Weiss, K.J. Harte, Measured Relaxation Times for the Uniaxial-Anisotropy Spectrum in Nonmagnetostrictive Permalloy Films, *J. Appl. Phys.* 37 (1966) 1464–1465.
- [70] D.O. Smith, NEGATIVE ANISOTROPY IN NICKEL-IRON FILMS, *Appl. Phys. Lett.* 2 (1963) 191–193.
- [71] I. Hashim, H.A. Atwater, In situ magnetic and structural analysis of epitaxial Ni<sub>80</sub>Fe<sub>20</sub> thin films for spin-valve heterostructures, *J. Appl. Phys.* 75 (1994) 6516–6518.
- [72] O. Kitakami, K. Goto, T. Sakurai, A study of the magnetic domains of isolated fine particles of Ba ferrite, *Jpn. J. Appl. Phys.* 27 (1988) 2274.
- [73] L. Rezlescu, E. Rezlescu, P.D. Popa, N. Rezlescu, Fine barium hexaferrite powder prepared by the crystallisation of glass, *J. Magn. Mater.* 193 (1999) 288–290.
- [74] T. Hirayama, Q. Ru, T. Tanji, A. Tonomura, Observation of magnetic-domain states of barium ferrite particles by electron holography, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 418–420.
- [75] R.A.M. Scott, Piezomagnetism and magnetostriction in magnetic materials, (1966).
- [76] J.L. Snoek, Gyromagnetic resonance in ferrites, *Nature.* 160 (1947) 90.
- [77] R. Boll, Dunne Bänder aus weichmagnetischen Werkstoffen und ihre Anwendungsformen, (1961).
- [78] P.I. Slick, Ferrites for non-microwave applications, *Ferromagn. Mater. A Handb. Prop. Magn. Ordered Subst.* (1980) 189–241.
- [79] Е.С. Боровик, В.В. Еременко, А.С. Мильнер, Лекции по магнетизму, (2005).
- [80] Д.М. Казарновский, С.А. Яманов, Радиотехнические материалы, М. Высш. Школа.

(1972).

- [81] C. Surig, K.A. Hempel, Magnetic anisotropy of chemically coprecipitated Zn/sub 2/W ferrite, *IEEE Trans. Magn.* 30 (1994) 997–999.
- [82] L.M. Silber, E. Tsantes, P. Angelo, Ferromagnetic resonance in a uniaxial anisotropic ferrite: BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, *J. Appl. Phys.* 38 (1967) 5315–5318.
- [83] H.L. Glass, Ferrite films for microwave and millimeter-wave devices, *Proc. IEEE.* 76 (1988) 151–158.
- [84] G. Mu, N. Chen, X. Pan, K. Yang, M. Gu, Microwave absorption properties of hollow microsphere/titania/M-type Ba ferrite nanocomposites, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 43110.
- [85] R.C. Pullar, S.G. Appleton, A.K. Bhattacharya, The microwave properties of aligned hexagonal ferrite fibers, *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998) 973–975.
- [86] M.G.B.J.M.G.J. Shankaramurthy, Structural , dielectric , magnetic and electromagnetic interference nanoferrites, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 3502–3509. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-8285-4>.
- [87] S. Gong, Z.H. Zhu, M. Arjmand, U. Sundararaj, J.T.W. Yeow, W. Zheng, Effect of carbon nanotubes on electromagnetic interference shielding of carbon fiber reinforced polymer composites, *Polym. Compos.* 39 (2018) E655–E663. <https://doi.org/10.1002/pc.24084>.
- [88] G.S. and C.B.P. Biao Zhao, Jiushuai Deng, Rui Zhang, Luyang Liang, Bingbing Fan, Zhongyi Bai, Recent Advances on the Electromagnetic Wave Absorption Properties of Ni Based Materials, *Eng. Sci.* 3 (2018) 5–40. <https://doi.org/10.30919/es8d735>.
- [89] T.-T. Li, A.-P. Chen, P.-W. Hwang, Y.-J. Pan, W.-H. Hsing, C.-W. Lou, Y.-S. Chen, J.-H. Lin\*, Synergistic effects of micro-/nano-fillers on conductive and electromagnetic shielding properties of polypropylene nanocomposites, *Mater. Manuf. Process.* 33 (2018) 149–155. <https://doi.org/10.1080/10426914.2016.1269924>.
- [90] O. Erogul, E. Oztas, I. Yildirim, T. Kir, E. Aydur, G. Komesli, H.C. Irkilata, M.K. Irmak, A.F. Peker, Effects of Electromagnetic Radiation from a Cellular Phone on Human Sperm Motility: An In Vitro Study, *Arch. Med. Res.* 37 (2006) 840–843. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.arcmed.2006.05.003>.
- [91] S. Engels, N. Schneider, N. Lefeldt, C.M. Hein, M. Zapka, A. Michalik, magnetic compass orientation in a migratory bird, *Nature.* (2014). <https://doi.org/10.1038/nature13290>.
- [92] В.И. Ефанов, А.А. Тихомиров, Электромагнитная совместимость радиоэлектронных средств и систем. Учебное пособие, (2012).
- [93] Z. Ding, S.Q. Shi, H. Zhang, L. Cai, Electromagnetic shielding properties of iron oxide

- impregnated kenaf bast fiberboard, *Compos. Part B Eng.* 78 (2015) 266–271. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.03.044>.
- [94] H. Tang, X. Jian, B. Wu, S. Liu, Z. Jiang, X. Chen, W. Lv, W. He, W. Tian, Y. Wei, Y. Gao, T. Chen, G. Li, Fe<sub>3</sub>C/helical carbon nanotube hybrid: Facile synthesis and spin-induced enhancement in microwave-absorbing properties, *Compos. Part B Eng.* 107 (2016) 51–58. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.003>.
- [95] A. Tugirumubano, S.J. Vijay, S.H. Go, L.K. Kwac, H.G. Kim, Investigation of Mechanical and Electromagnetic Interference Shielding Properties of Nickel – CFRP Textile Composites, *J. Mater. Eng. Perform.* 27 (2018) 2255–2262. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3334-6>.
- [96] P. Bhawal, S. Ganguly, T.K. Das, S. Mondal, N.C. Das, Mechanically robust conductive carbon clusters confined ethylene methyl acrylate-based flexible composites for superior shielding effectiveness, *Polym. Adv. Technol.* 29 (2018) 95–110. <https://doi.org/10.1002/pat.4092>.
- [97] P. Sawai, P.P. Chattopadhyaya, S. Banerjee, Synthesized reduce Graphene Oxide (rGO) filled Polyetherimide based nanocomposites for EMI Shielding applications, *Mater. Today Proc.* 5 (2018) 9989–9999. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.10.197>.
- [98] A.K. Singh, A. Shishkin, T. Koppel, N. Gupta, A review of porous lightweight composite materials for electromagnetic interference shielding, *Compos. Part B Eng.* 149 (2018) 188–197. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.05.027>.
- [99] J.-C. Huang, EMI shielding plastics: A review, *Adv. Polym. Technol.* 14 (1995) 137–150. <https://doi.org/10.1002/adv.1995.060140205>.
- [100] Y. Zhang, X. Wang, M. Cao, Confinedly implanted NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-rGO : Cluster tailoring and highly tunable electromagnetic properties for selective-frequency microwave absorption, 11 (2018) 1426–1436.
- [101] M.-S. Cao, X.-X. Wang, W.-Q. Cao, J. Yuan, Ultrathin graphene: electrical properties and highly efficient electromagnetic interference shielding, *J. Mater. Chem. C.* 3 (2015) 6589–6599. <https://doi.org/10.1039/C5TC01354B>.
- [102] C. Luo, W. Duan, X. Yin, J. Kong, Microwave-Absorbing Polymer-Derived Ceramics from Cobalt-Coordinated Poly(dimethylsilylene)diacetylenes, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 18721–18732. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b03995>.
- [103] Y. Song, L. He, X. Zhang, F. Liu, N. Tian, Y. Tang, J. Kong, Highly Efficient Electromagnetic Wave Absorbing Metal-Free and Carbon-Rich Ceramics Derived from Hyperbranched Polycarbosilazanes, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 24774–24785. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b07646>.

- [104] X. Yang, Z. Wang, L. Shao, Construction of oil-unidirectional membrane for integrated oil collection with lossless transportation and oil-in-water emulsion purification, *J. Memb. Sci.* 549 (2018) 67–74. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.071>.
- [105] N. Wu, C. Liu, D. Xu, J. Liu, W. Liu, Q. Shao, Z. Guo, Enhanced Electromagnetic Wave Absorption of Three-Dimensional Porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/C Composite Flowers, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 12471–12480. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b03097>.
- [106] M. Cao, C. Han, X. Wang, M. Zhang, Y. Zhang, J. Shu, H. Yang, X. Fang, J. Yuan, Graphene nanohybrids: excellent electromagnetic properties for the absorbing and shielding of electromagnetic waves, *J. Mater. Chem. C.* 6 (2018) 4586–4602. <https://doi.org/10.1039/C7TC05869A>.
- [107] S. Zhou, J. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Huang, G. Zhao, Y. Liu, Facile preparation of multiscale graphene-basalt fiber reinforcements and their enhanced mechanical and tribological properties for polyamide 6 composites, *Mater. Chem. Phys.* 217 (2018) 315–322. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.06.080>.
- [108] C. Wang, V. Murugadoss, J. Kong, Z. He, X. Mai, Q. Shao, Y. Chen, L. Guo, C. Liu, S. Angaiah, Z. Guo, Overview of carbon nanostructures and nanocomposites for electromagnetic wave shielding, *Carbon N. Y.* 140 (2018) 696–733. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.09.006>.
- [109] Z. Yang, X. Hao, S. Chen, Z. Ma, W. Wang, C. Wang, L. Yue, H. Sun, Q. Shao, V. Murugadoss, Z. Guo, Long-term antibacterial stable reduced graphene oxide nanocomposites loaded with cuprous oxide nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* 533 (2019) 13–23. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.053>.
- [110] F. Ren, Z. Guo, Y. Shi, L. Jia, Y. Qing, P. Ren, D. Yan, Lightweight and highly efficient electromagnetic wave-absorbing of 3D CNTs/GNS@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ternary composite aerogels, *J. Alloys Compd.* 768 (2018) 6–14. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.209>.
- [111] L.-C. Jia, D.-X. Yan, X. Jiang, H. Pang, J.-F. Gao, P.-G. Ren, Z.-M. Li, Synergistic Effect of Graphite and Carbon Nanotubes on Improved Electromagnetic Interference Shielding Performance in Segregated Composites, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 11929–11938. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b03238>.
- [112] H. Yu, T. Wang, B. Wen, M. Lu, Z. Xu, C. Zhu, Y. Chen, X. Xue, C. Sun, M. Cao, Graphene/polyaniline nanorod arrays: synthesis and excellent electromagnetic absorption properties, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 21679–21685. <https://doi.org/10.1039/C2JM34273A>.
- [113] R. Bera, A. Maitra, S. Paria, S.K. Karan, A.K. Das, A. Bera, S.K. Si, L. Halder, A. De, B.B.

- Khatua, An approach to widen the electromagnetic shielding efficiency in PDMS/ferrous ferric oxide decorated RGO–SWCNH composite through pressure induced tunability, *Chem. Eng. J.* 335 (2018) 501–509. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.178>.
- [114] W.-L. Song, M.-S. Cao, M.-M. Lu, S. Bi, C.-Y. Wang, J. Liu, J. Yuan, L.-Z. Fan, Flexible graphene/polymer composite films in sandwich structures for effective electromagnetic interference shielding, *Carbon N. Y.* 66 (2014) 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.08.043>.
- [115] N. Onar, A.C. Akşit, M.F. Ebeoglugil, I. Birlik, E. Celik, I. Ozdemir, Structural, electrical, and electromagnetic properties of cotton fabrics coated with polyaniline and polypyrrole, *J. Appl. Polym. Sci.* 114 (2009) 2003–2010. <https://doi.org/10.1002/app.30652>.
- [116] C. Wang, M. Zhao, J. Li, J. Yu, S. Sun, S. Ge, X. Guo, F. Xie, B. Jiang, E.K. Wujcik, Y. Huang, N. Wang, Z. Guo, Silver nanoparticles/graphene oxide decorated carbon fiber synergistic reinforcement in epoxy-based composites, *Polymer (Guildf)*. 131 (2017) 263–271. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.10.049>.
- [117] Y.-W. Nam, S.K. Sathish Kumar, V.A. Ankem, C.-G. Kim, Multi-functional aramid/epoxy composite for stealth space hypervelocity impact shielding system, *Compos. Struct.* 193 (2018) 113–120. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.03.046>.
- [118] Y. Li, T. Jing, G. Xu, J. Tian, M. Dong, Q. Shao, B. Wang, Z. Wang, Y. Zheng, C. Yang, Z. Guo, 3-D magnetic graphene oxide-magnetite poly(vinyl alcohol) nanocomposite substrates for immobilizing enzyme, *Polymer (Guildf)*. 149 (2018) 13–22. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.06.046>.
- [119] Y. Sun, S. Luo, H. Sun, W. Zeng, C. Ling, D. Chen, V. Chan, K. Liao, Engineering closed-cell structure in lightweight and flexible carbon foam composite for high-efficient electromagnetic interference shielding, *Carbon N. Y.* 136 (2018) 299–308. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.084>.
- [120] A. Muzaffar, M.B. Ahamed, K. Deshmukh, M. Faisal, S.K.K. Pasha, Enhanced electromagnetic absorption in NiO and BaTiO<sub>3</sub> based polyvinylidene fluoride nanocomposites, *Mater. Lett.* 218 (2018) 217–220. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.02.029>.
- [121] L. Lyu, J. Liu, H. Liu, C. Liu, Y. Lu, K. Sun, R. Fan, N. Wang, N. Lu, Z. Guo, E.K. Wujcik, An Overview of Electrically Conductive Polymer Nanocomposites toward Electromagnetic Interference Shielding, *Eng. Sci.* 2 (2018) 26–42. <https://doi.org/10.30919/es8d615>.
- [122] S. Geetha, K.K. Sathesh Kumar, C.R.K. Rao, M. Vijayan, D.C. Trivedi, EMI shielding: Methods and materials—A review, *J. Appl. Polym. Sci.* 112 (2009) 2073–2086.

<https://doi.org/10.1002/app.29812>.

- [123] S. Biswas, S.S. Panja, S. Bose, Tailored distribution of nanoparticles in bi-phasic polymeric blends as emerging materials for suppressing electromagnetic radiation: challenges and prospects, *J. Mater. Chem. C*. 6 (2018) 3120–3142. <https://doi.org/10.1039/C8TC00002F>.
- [124] N. Serra, Epoxy-graphite resistive composites: Formulation, characterization and applications, (2012).
- [125] E. Fortunati, F. D'angelo, S. Martino, A. Orlacchio, J.M. Kenny, I. Armentano, Carbon nanotubes and silver nanoparticles for multifunctional conductive biopolymer composites, *Carbon N. Y.* 49 (2011) 2370–2379.
- [126] S.K. Swain, I. Jena, Polymer/carbon nanotube nanocomposites: a novel material, *Asian J. Chem.* 22 (2010) 1.
- [127] P. Saini, M. Arora, Microwave absorption and EMI shielding behavior of nanocomposites based on intrinsically conducting polymers, graphene and carbon nanotubes, *New Polym. Spec. Appl.* 3 (2012) 73–112.
- [128] D.D.L. Chung, Materials for electromagnetic interference shielding, *Mater. Chem. Phys.* (2020) 123587.
- [129] D.D.L. Chung, Electromagnetic interference shielding effectiveness of carbon materials, *Carbon N. Y.* 39 (2001) 279–285.
- [130] X. Fu, D.D.L. CHUNG, Submicron-diameter-carbon-filament cement-matrix composites, *Carbon (New York, NY)*. 36 (1998) 459–462.
- [131] M.H. Al-Saleh, G.A. Gelves, U. Sundararaj, Copper nanowire/polystyrene nanocomposites: lower percolation threshold and higher EMI shielding, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 42 (2011) 92–97.
- [132] C.A. Balanis, *Antenna theory: analysis and design*, John wiley & sons, 2016.
- [133] Предоставление сервисов в сетях спутниковой связи, (n.d.).
- [134] S. Bae, Y.K. Hong, J.J. Lee, J.H. Park, J. Jalli, G. Abo, H.M. Kwon, C.K.K. Jayasooriya, Miniature and higher-order mode ferrite mimo ring patch antenna for mobile communication system, *Prog. Electromagn. Res. B*. 25 (2010) 53–74. <https://doi.org/10.2528/PIERB10071910>.
- [135] S. Bae, Y.K. Hong, J.J. Lee, J.H. Park, J. Jalli, G.S. Abo, W.M. Seong, S.H. Park, J.S. Kum, W.K. Ahn, G.H. Kim, Dual-band ferrite chip antenna for global positioning system and bluetooth applications, *Microw. Opt. Technol. Lett.* 53 (2011) 14–17. <https://doi.org/10.1002/mop.25672>.
- [136] J. Lee, Y.-K. Hong, J. Park, W.-M. Seong, G.-H. Kim, A. Morisako, M-type Hexaferrite for

- Gigahertz Chip Antenna Applications, *IEEE Magn. Lett.* 2 (2011) 5000204. <https://doi.org/10.1109/LMAG.2011.2177074>.
- [137] J. Lee, Y.K. Hong, W. Lee, G.S. Abo, J. Park, W.M. Seong, S. Bae, No Title, *IEEE Magn. Lett.* 4 (2013) 5000104.
- [138] J. Lee, Y.-K. Hong, W. Lee, G.S. Abo, J. Park, W.-M. Seong, W.-K. Ahn, Control of magnetic loss tangent of hexaferrite for advanced radio frequency antenna applications, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 73909. <https://doi.org/10.1063/1.4793089>.
- [139] J. Lee, Y.-K. Hong, S. Bae, J. Jalli, G.S. Abo, J. Park, W.-M. Seong, S.-H. Park, W.-K. Ahn, Low loss  $\text{Co}_2\text{Z}$  ( $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ )–glass composite for gigahertz antenna application, *J. Appl. Phys.* 109 (2011) 07E530. <https://doi.org/10.1063/1.3563056>.
- [140] S. Bae, Y.K. Hong, J.J. Lee, J. Jalli, G.S. Abo, A. Lyle, I.T. Nam, W.M. Seong, J.S. Kum, S.H. Park, New Synthetic Route of Z-Type ( $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) Hexaferrite Particles, *IEEE Trans. Magn.* 45 (2009) 2557–2560. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2009.2018883>.
- [141] S. Bae, Y.K. Hong, J.J. Lee, J. Jalli, G.S. Abo, A. Lyle, W.M. Seong, J.S. Kum, Low loss Z-type barium ferrite ( $\text{Co}_2\text{Z}$ ) for terrestrial digital multimedia broadcasting antenna application, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07A515. <https://doi.org/10.1063/1.3073940>.
- [142] J.J. Lee, S. Bae, Y.K. Hong, J. Jalli, G.S. Abo, W.M. Seong, S.H. Park, C.J. Choi, J.G. Lee, Novel Ni–Mn–Co ferrite for gigahertz chip devices, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 07A514. <https://doi.org/10.1063/1.3068023>.
- [143] J. Lee, Y.-K. Hong, W. Lee, G.S. Abo, J. Park, R. Syslo, W.-M. Seong, S.-H. Park, W.-K. Ahn, High ferromagnetic resonance and thermal stability spinel  $\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.3-x}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite for ultra high frequency devices, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 07A516. <https://doi.org/10.1063/1.3678300>.
- [144] V.G. Harris, Modern microwave ferrites, *IEEE Trans. Magn.* 48 (2012) 1075–1104. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2011.2180732>.
- [145] J. Lee, Y.K. Hong, W. Lee, G.S. Abo, J. Park, N. Neveu, W.M. Seong, S.H. Park, W.K. Ahn, Soft M-type hexaferrite for very high frequency miniature antenna applications, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 109–112. <https://doi.org/10.1063/1.3679468>.
- [146] S. Bae, Y.-K. Hong, J.-J. Lee, J. Jalli, G.S. Abo, W.-M. Sung, G.-H. Kim, S.-H. Park, J.-S. Kum, H.M. Kwon,  $\text{CO}_2\text{Z}$  hexaferrite T-DMB antenna for mobile phone applications, *IEEE Trans. Magn.* 45 (2009) 4199–4202. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2009.2022412>.
- [147] S. Bae, Y. Hong, J. Lee, W. Seong, J. Kum, W. Ahn, S. Park, G.S. Abo, J. Jalli, J. Park, Miniaturized Broadband Ferrite T-DMB Antenna for Mobile-Phone Applications, *IEEE Trans.*

- Magn. 46 (2010) 2361–2364. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2010.2044376>.
- [148] S. Bae, Y.K. Hong, A. Lyle, Effect of Ni–Zn ferrite on bandwidth and radiation efficiency of embedded antenna for mobile phone, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 07E929. <https://doi.org/10.1063/1.2838619>.
- [149] Y. Cheon, J. Lee, J. Lee, Quad-band monopole antenna including LTE 700 MHz with magneto-dielectric material, *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.* 11 (2012) 137–140. <https://doi.org/10.1109/LAWP.2012.2184517>.
- [150] W. Lee, Y. Hong, J. Lee, D. Gillespie, K.G. Ricks, F. Hu, J. Abu-Qahouq, Dual-Polarized Hexaferrite Antenna for Unmanned Aerial Vehicle (UAV) Applications, *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.* 12 (2013) 765–768. <https://doi.org/10.1109/LAWP.2013.2270948>.
- [151] N. Neveu, Y.-K. Hong, J. Lee, J. Park, G. Abo, W. Lee, D. Gillespie, Miniature hexaferrite axial-mode helical antenna for unmanned aerial vehicle applications, *IEEE Trans. Magn.* 49 (2013) 4265–4268. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2013.2242870>.
- [152] H. Mosallaei, K. Sarabandi, Magneto-dielectrics in electromagnetics: concept and applications, *IEEE Trans. Antennas Propag.* 52 (2004) 1558–1567. <https://doi.org/10.1109/TAP.2004.829413>.
- [153] S. Koulouridis, G. Kiziltas, Y. Zhou, D.J. Hansford, J.L. Volakis, Polymer–Ceramic Composites for Microwave Applications: Fabrication and Performance Assessment, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 54 (2006) 4202–4208. <https://doi.org/10.1109/TMTT.2006.885887>.
- [154] İ. Çuhadar, M. Dursun, Unmanned Air Vehicle System’s Data Links, *J. Autom. Control Eng.* 4 (2016) 189–193. <https://doi.org/10.18178/joace.4.3.189-193>.
- [155] Y. Cui, P. Luo, Q. Gong, R. Li, A Compact Tri-Band Horizontally Polarized Omnidirectional Antenna for UAV Applications, *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.* 18 (2019) 601–605. <https://doi.org/10.1109/LAWP.2019.2897380>.
- [156] C.S. You, W. Hwang, Design of load-bearing antenna structures by embedding technology of microstrip antenna in composite sandwich structure, *Compos. Struct.* 71 (2005) 378–382. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2005.09.021>.
- [157] J. Kim, Y. Rahmat-Samii, Planar inverted-F antennas on implantable medical devices: Meandered type versus spiral type, *Microw. Opt. Technol. Lett.* 48 (2006) 567–572. <https://doi.org/10.1002/mop.21409>.
- [158] P. Soontornpipit, C.M. Furse, Y.C. Chung, Design of implantable microstrip antenna for communication with medical implants, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.* 52 (2004) 1944–

1951. <https://doi.org/10.1109/TMTT.2004.831976>.
- [159] H. Mosallaei, K. Sarabandi, Magneto-dielectrics in electromagnetics: Concept and applications, *IEEE Trans. Antennas Propag.* 52 (2004) 1558–1567. <https://doi.org/10.1109/TAP.2004.829413>.
- [160] X. Zhang, T. Ekiert, K.M. Unruh, J.Q. Xiao, M. Golt, R. Wu, High frequency properties of polymer composites consisting of aligned Fe flakes, *J. Appl. Phys.* 99 (2006) 08M914. <https://doi.org/10.1063/1.2175657>.
- [161] J. Smit, H.P.J. Wijn, Physical properties of ferrimagnetic oxides in relation to their technical applications, Philips Tech. Libr. Eindhoven. (1959).
- [162] K.C. Han, H. Do Choi, T.J. Moon, W.S. Kim, K.Y. Kim, Dispersion characteristics of the complex permeability-permittivity of Ni-Zn ferrite-epoxy composites, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 3567–3570. <https://doi.org/10.1007/BF00351866>.
- [163] O.S. Yakovenko, L.Y. Matzui, L.L. Vovchenko, A. V Trukhanov, I.S. Kazakevich, S. V Trukhanov, Y.I. Prylutsky, U. Ritter, Magnetic anisotropy of the graphite nanoplatelet–epoxy and MWCNT–epoxy composites with aligned barium ferrite filler, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 5345–5358. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0776-4>.
- [164] A. V Trukhanov, V.G. Kostishyn, L. V Panina, S.H. Jabarov, V. V Korovushkin, S. V Trukhanov, E.L. Trukhanova, Magnetic properties and Mössbauer study of gallium doped M-type barium hexaferrites, *Ceram. Int.* 43 (2017) 12822–12827. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.172>.
- [165] Y. Takada, T. Nakagawa, M. Tokunaga, Y. Fukuta, T. Tanaka, T.A. Yamamoto, T. Tachibana, S. Kawano, Y. Ishii, N. Igawa, Crystal and magnetic structures and their temperature dependence of Co<sub>2</sub>Z-type hexaferrite (Ba,Sr)<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>Fe<sub>24</sub>O<sub>41</sub> by high-temperature neutron diffraction, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 43904. <https://doi.org/10.1063/1.2204334>.
- [166] K.H. Alt, A.J. Lockyer, D.P. Coughlin, J.N. Kudva, J. Tuss, Overview of the DoD’s rf multifunction structural aperture (MUSTRAP) program, in: *Smart Struct. Mater. 2001 Smart Electron. MEMS, International Society for Optics and Photonics, 2001*: pp. 137–146.
- [167] J. Yeo, S.-G. Moon, J.-Y. Jung, Antennas for a battery-assisted RFID tag with thin and flexible film batteries, *Microw. Opt. Technol. Lett.* 50 (2008) 494–498. <https://doi.org/10.1002/mop.23127>.
- [168] E. Abad, S. Zampolli, S. Marco, A. Scorzoni, B. Mazzolai, A. Juarros, D. Gómez, I. Elmi, G.C. Cardinali, J.M. Gómez, F. Palacio, M. Cicioni, A. Mondini, T. Becker, I. Sayhan, Flexible tag microlab development: Gas sensors integration in RFID flexible tags for food logistic, *Sensors*

- Actuators, *B Chem.* 127 (2007) 2–7. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2007.07.007>.
- [169] S.E. Lee, S.P. Choi, K.S. Oh, J. Kim, S.M. Lee, K.R. Cho, Flexible magnetic polymer composite substrate with Ba<sub>1.5</sub>Sr<sub>1.5</sub>Z hexaferrite particles of vhf/low uhf patch antennas for uavs and medical implant devices, *Materials (Basel)*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13041021>.
- [170] K.M. Batoo, S. Kumar, C.G. Lee, Alimuddin, Finite size effect and influence of temperature on electrical properties of nanocrystalline Ni-Cd ferrites, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 1072–1078. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.12.002>.
- [171] I. Soibam, S. Phanjoubam, H.B. Sharma, H.N.K. Sarma, R. Laishram, C. Prakash, Effects of Cobalt substitution on the dielectric properties of Li-Zn ferrites, *Solid State Commun.* 148 (2008) 399–402. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.09.029>.
- [172] A. Thakur, P. Mathur, M. Singh, Study of dielectric behaviour of Mn–Zn nano ferrites, *J. Phys. Chem. Solids*. 68 (2007) 378–381. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.11.028>.
- [173] A.A. Zaky, R. Hawley, *Dielectric solids*, Routledge/Thoemms Press, 1970.
- [174] S.T. Assar, H.F. Abosheiasha, D.-E.A. Mansour, M.A. Darwish, Preparation and investigation of epoxy/Li<sub>0.5</sub>Al<sub>x</sub>Fe<sub>2.5-x</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for electronic packaging applications, *J. Alloys Compd.* 821 (2020) 153533. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153533>.
- [175] C.B. Kolekar, P.N. Kamble, S.G. Kulkarni, A.S. Vaingankar, Effect of Gd<sup>3+</sup> substitution on dielectric behaviour of copper-cadmium ferrites, *J. Mater. Sci.* 30 (1995) 5784–5788. <https://doi.org/10.1007/BF00356721>.
- [176] Y. Wang, H. Guan, C. Dong, X. Xiao, S. Du, Y. Wang, Reduced graphene oxide (RGO)/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites for dielectric loss properties and electromagnetic interference shielding effectiveness at high frequency, *Ceram. Int.* 42 (2016) 936–942. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.022>.
- [177] J. Zhao, J. Lin, J. Xiao, H. Fan, Synthesis and electromagnetic, microwave absorbing properties of polyaniline/graphene oxide/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites, *RSC Adv.* 5 (2015) 19345–19352. <https://doi.org/10.1039/C4RA12186D>.
- [178] C. Wang, X. Han, X. Zhang, S. Hu, T. Zhang, J. Wang, Y. Du, X. Wang, P. Xu, Controlled synthesis and morphology-dependent electromagnetic properties of hierarchical cobalt assemblies, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 14826–14830. <https://doi.org/10.1021/jp1050386>.
- [179] P. Zhou, J. Zhang, H. Zhu, L. Wang, X. Wang, Z. Song, Q. Zhang, M. Yu, Z. Liu, T. Xu, W. Feng, X. Feng, Silica-Modified Ordered Mesoporous Carbon for Optimized Impedance-Matching Characteristic Enabling Lightweight and Effective Microwave Absorbers, *ACS*

- Appl. Mater. Interfaces. 12 (2020) 23252–23260. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b23287>.
- [180] K.W. Wagner, Dielectric relaxation in distributed dielectric layers, *Ann. Phys.* 40 (1913) 817.
- [181] J.C. Maxwell, *Electricity and magnetism*, Dover New York, 1954.
- [182] C. Kittel, Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles, *Phys. Rev.* 70 (1946) 965.
- [183] S.B. Narang, A. Singh, K. Singh, High frequency dielectric behavior of rare earth substituted Sr-M hexaferrite, *J. Ceram. Process. Res.* 8 (2007) 347.
- [184] R. V Mangalaraja, P. Manohar, F.D. Gnanam, M. Awano, Electrical and magnetic properties of Ni<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/silica composite prepared by sol-gel method, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 2037–2042.
- [185] M.A. Darwish, A. V Trukhanov, O.S. Senatov, A.T. Morchenko, S.A. Saafan, K.A. Astapovich, S. V Trukhanov, E.L. Trukhanova, A.A. Pilyushkin, A.S.B. Sombra, D. Zhou, R.B. Jotania, C. Singh, Investigation of AC-Measurements of Epoxy/Ferrite Composites, *Nanomater.* 10 (2020). <https://doi.org/10.3390/nano10030492>.
- [186] Y. Li, Y. Huang, S. Qi, L. Niu, Y. Zhang, Y. Wu, Preparation, magnetic and electromagnetic properties of polyaniline/strontium ferrite/multiwalled carbon nanotubes composite, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 3659–3666. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.001>.
- [187] A. Goldman, Ferrite Processing, *Mod. Ferrite Technol.* (2006) 151–216.
- [188] M. Kurian, S. Thankachan, D.S. Nair, A. E. K., A. Babu, A. Thomas, B. Krishna K. T., Structural, magnetic, and acidic properties of cobalt ferrite nanoparticles synthesised by wet chemical methods, *J. Adv. Ceram.* 4 (2015) 199–205. <https://doi.org/10.1007/s40145-015-0149-x>.
- [189] L. Deng, Y. Zhao, Z. Xie, Z. Liu, C. Tao, R. Deng, Magnetic and microwave absorbing properties of low-temperature sintered BaZr<sub>x</sub>Fe<sub>(12-x)</sub>O<sub>19</sub>, *RSC Adv.* 8 (2018) 42009–42016. <https://doi.org/10.1039/C8RA08783K>.
- [190] V.A. Astakhov, R.I. Shakirzyanov, A.T. Morchenko, Z. V Mingazheva, S.P. Kurochka, Modeling the Permittivity of Ferrite-Dielectric Composites, *J. Nano- Electron. Phys.* 8 (2016) 3043–3044. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(3\).03044](https://doi.org/10.21272/jnep.8(3).03044).
- [191] M.M. Salem, A.T. Morchenko, L. V Panina, V.G. Kostishyn, V.G. Andreev, S.B. Bibikov, A.N. Nikolaev, Dielectric and Magnetic Properties of Two-Phase Composite System: Mn-Zn or Ni-Zn ferrites in Dielectric Matrices, *Phys. Procedia.* 75 (2015) 1360–1369. <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2015.12.152>.
- [192] A.T. Morchenko, Modeling the structure and conditions of the absorption of electromagnetic

- radiation in magnetic composites using effective medium approximations, *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 78 (2014) 1209–1217. <https://doi.org/10.3103/s1062873814110203>.
- [193] R.I. Shakirzyanov, V.G. Kostishyn, A.T. Morchenko, I.M. Isaev, V. V Kozlov, V.A. Astakhov, Synthesis and Property Study of Films of Microwave-Absorbing Composites Consisting of  $\text{Mn}_{0.5792}\text{Zn}_{0.2597}\text{Fe}_{2.1612}\text{O}_4$  Inclusions and the  $-\text{[(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_m\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_n\text{]}_k$ -Polymer Matrix, *Russ. J. Inorg. Chem.* 65 (2020) 829–833.
- [194] M. Mehdipour, H. Shokrollahi, Comparison of microwave absorption properties of  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , and  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  particles, *J. Appl. Phys.* 114 (2013). <https://doi.org/10.1063/1.4816089>.
- [195] S. Acharya, C.S. Gopinath, P. Alegaonkar, S. Datar, Enhanced microwave absorption property of Reduced Graphene Oxide (RGO)–Strontium Hexaferrite (SF)/Poly (Vinylidene) Fluoride (PVDF), *Diam. Relat. Mater.* 89 (2018) 28–34. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.07.024>.
- [196] T. Ben Ghzaïel, W. Dhaoui, F. Schoenstein, P. Talbot, F. Mazaleyrat, Substitution effect of  $\text{Me} = \text{Al, Bi, Cr}$  and  $\text{Mn}$  to the microwave properties of polyaniline/ $\text{BaMeFe}_{11}\text{O}_{19}$  for absorbing electromagnetic waves, *J. Alloys Compd.* 692 (2017) 774–786. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.075>.
- [197] P. Banerjee, Y. Bhattacharjee, S. Bose, Lightweight Epoxy-Based Composites for EMI Shielding Applications, *J. Electron. Mater.* 49 (2020) 1702–1720. <https://doi.org/10.1007/s11664-019-07687-5>.
- [198] H. Horibe, Y. Sasaki, H. Oshiro, Y. Hosokawa, A. Kono, S. Takahashi, T. Nishiyama, Quantification of the solvent evaporation rate during the production of three PVDF crystalline structure types by solvent casting, *Polym. J.* 46 (2014) 104–110. <https://doi.org/10.1038/pj.2013.75>.
- [199] M.H.A. El Salam, G.M. Elkomy, H. Osman, M.R. Nagy, F. El-Sayed, Structure-electrical conductivity of polyvinylidene fluoride/graphite composites, *J. Reinf. Plast. Compos.* 31 (2012) 1342–1352. <https://doi.org/10.1177/0731684412459286>.
- [200] D. Ponnamma, A. Erturk, H. Parangusan, K. Deshmukh, M.B. Ahamed, M. Al Ali Al-Maadeed, Stretchable quaternary phasic PVDF-HFP nanocomposite films containing graphene-titania- $\text{SrTiO}_3$  for mechanical energy harvesting, *Emergent Mater.* 1 (2018) 55–65. <https://doi.org/10.1007/s42247-018-0007-z>.
- [201] S. Mortazavinik, M. Yousefi, Preparation, magnetic properties and microwave absorption of  $\text{Zr-Zn-Co}$  substituted strontium hexaferrite and its nanocomposite with polyaniline, *Russ. J. Appl. Chem.* 90 (2017) 298–303. <https://doi.org/10.1134/S1070427217020215>.

- [202] Z. Jia, C. Wang, A. Feng, P. Shi, C. Zhang, X. Liu, K. Wang, G. Wu, A low-dielectric decoration strategy to achieve absorption dominated electromagnetic shielding material, *Compos. Part B Eng.* 183 (2020) 107690. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107690>.
- [203] A. Thakur, P. Mathur, M. Singh, Study of dielectric behaviour of Mn-Zn nano ferrites, *J. Phys. Chem. Solids.* 68 (2007) 378–381. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.11.028>.
- [204] M.A. Darwish, S.A. Saafan, D. El- Kony, N.A. Salahuddin, Preparation and investigation of dc conductivity and relative permeability of epoxy/Li–Ni–Zn ferrite composites, *J. Magn. Magn. Mater.* 385 (2015) 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.02.068>.
- [205] Y. Wang, F. Luo, W. Zhou, D. Zhu, Dielectric and electromagnetic wave absorbing properties of TiC/epoxy composites in the GHz range, *Ceram. Int.* 40 (2014) 10749–10754. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.064>.
- [206] D.-G. Fang, *Antenna theory and microstrip antennas*, CRC Press, 2017.
- [207] P. Cech, A. Pietrikova, Design of microstrip antennas for 2.45 ghz on different substrates, *Proc. Int. Spring Semin. Electron. Technol.* 2019-May (2019) 1–6. <https://doi.org/10.1109/ISSE.2019.8810266>.
- [208] J. Mohammed, J. Sharma, K.U. Yerima, T. Tchouank Tekou Carol, D. Basandrai, A. Kumar, P.K. Maji, A.K. Srivastava, Magnetic, Mössbauer and Raman spectroscopy of nanocrystalline Dy<sup>3+</sup>-Cr<sup>3+</sup> substituted barium hexagonal ferrites, *Phys. B Condens. Matter.* 585 (2020) 412115. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412115>.
- [209] W.Y. Zhao, P. Wei, X.Y. Wu, W. Wang, Q.J. Zhang, Lattice vibration characterization and magnetic properties of M -type barium hexaferrite with excessive iron, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 10–15. <https://doi.org/10.1063/1.2884533>.
- [210] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.B.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1558–1565. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.034>.
- [211] A.D. Lueking, H.R. Gutierrez, D.A. Fonseca, E. Dickey, Structural characterization of exfoliated graphite nanofibers, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 751–759. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.11.023>.
- [212] S.K. Singh, M.J. Akhtar, K.K. Kar, Impact of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZnO and BaTiO<sub>3</sub> on the microwave absorption properties of exfoliated graphite/epoxy composites at X-band frequencies, *Compos. Part B Eng.* 167 (2019) 135–146. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.012>.

- [213] M. Agarwal, E.G. Mishchenko, Long-range exchange interaction between magnetic impurities in graphene, *Phys. Rev. B.* 95 (2017) 75411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.075411>.
- [214] L. Chen, D. Yu, F. Liu, Magnetism in nanopatterned graphite film, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 2006–2009. <https://doi.org/10.1063/1.3033223>.
- [215] S. Acharya, J. Ray, T.U. Patro, P. Alegaonkar, S. Datar, Microwave absorption properties of reduced graphene oxide strontium hexaferrite/poly(methyl methacrylate) composites, *Nanotechnology.* 29 (2018). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aaa805>.
- [216] M. Mozaffari, S. Manouchehri, M.H. Yousefi, J. Amighian, The effect of solution temperature on crystallite size and magnetic properties of Zn substituted Co ferrite nanoparticles, *J. Magn. Mater.* 322 (2010) 383–388. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.09.051>.
- [217] T. Tachibana, T. Nakagawa, Y. Takada, T. Shimada, T.A. Yamamoto, Influence of ion substitution on the magnetic structure and permeability of Z-type hexagonal Ba-ferrites:  $\text{Ba}_3\text{Co}_{2-x}\text{Fe}_{24+x-y}\text{Cr}_y\text{O}_{41}$ , *J. Magn. Mater.* 284 (2004) 369–375. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.06.056>.
- [218] K. Pathmanathan, J.R. Stevens, Improved analysis of ionic conductivity relaxation using the electric modulus with a Cole-Davidson distribution, *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 5128–5132. <https://doi.org/10.1063/1.347052>.
- [219] M.A. Darwish, A.I. Afifi, A.S. Abd El-Hameed, H.F. Abosheisha, A.M.A. Henaish, D. Salogub, A.T. Morchenko, V.G. Kostishyn, V.A. Turchenko, A. V. Trukhanov, Can hexaferrite composites be used as a new artificial material for antenna applications?, *Ceram. Int.* 47 (2021) 2615–2623. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.108>.
- [220] P. Poddar, H. Srikanth, S.A. Morrison, E.E. Carpenter, Inter-particle interactions and magnetism in manganese–zinc ferrite nanoparticles, *J. Magn. Mater.* 288 (2005) 443–451. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.09.135>.
- [221] S. Ohsaki, K. Hono, H. Hidaka, S. Takaki, Characterization of nanocrystalline ferrite produced by mechanical milling of pearlitic steel, *Scr. Mater.* 52 (2005) 271–276. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.10.020>.
- [222] B.P. Rao, O. Caltun, W.S. Cho, C.-O. Kim, C. Kim, Synthesis and characterization of mixed ferrite nanoparticles, *J. Magn. Mater.* 310 (2007) e812–e814. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.10.771>.
- [223] S. Son, M. Taheri, E. Carpenter, V.G. Harris, M.E. McHenry, Synthesis of ferrite and nickel ferrite nanoparticles using radio-frequency thermal plasma torch, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 7589–7591. <https://doi.org/10.1063/1.1452705>.

- [224] H.M. Zaki, AC conductivity and frequency dependence of the dielectric properties for copper doped magnetite, *Phys. B Condens. Matter.* 363 (2005) 232–244. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2005.03.026>.
- [225] V.A. Astakhov, R.I. Shakirzyanov, A.T. Morchenko, Z. V. Mingazheva, S.P. Kurochka, Modeling the permittivity of ferrite-dielectric composites, *J. Nano- Electron. Phys.* 8 (2016) 3–5. [https://doi.org/10.21272/jnep.8\(3\).03044](https://doi.org/10.21272/jnep.8(3).03044).
- [226] Q. Wang, Y. Cui, X. Yang, H. Yang, Hydrothermal synthesis and magnetic properties of  $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}/\text{Co}_y\text{La}_z\text{Fe}_{3-y-z}\text{O}_4$  composites, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 20 (2009) 425–432. <https://doi.org/10.1007/s10854-008-9746-6>.
- [227] C. Wang, X. Han, X. Zhang, S. Hu, T. Zhang, J. Wang, Y. Du, X. Wang, P. Xu, Controlled Synthesis and Morphology-Dependent Electromagnetic Properties of Hierarchical Cobalt Assemblies, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 14826–14830. <https://doi.org/10.1021/jp1050386>.
- [228] Y. Peng, X. Wu, Z. Chen, W. Liu, F. Wang, X. Wang, Z. Feng, Y. Chen, V.G. Harris, BiFeO<sub>3</sub> tailored low loss M-type hexaferrite composites having equivalent permeability and permittivity for very high frequency applications, *J. Alloys Compd.* 630 (2015) 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.026>.
- [229] V. Babayan, N.E. Kazantseva, I. Sapurina, R. Moučka, J. Stejskal, P. Sába, Increasing the high-frequency magnetic permeability of MnZn ferrite in polyaniline composites by incorporating silver, *J. Magn. Magn. Mater.* 333 (2013) 30–38. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.12.045>.
- [230] T.J. Klemmer, K.A. Ellis, L.H. Chen, B. Van Dover, S. Jin, Ultrahigh frequency permeability of sputtered Fe-Co-B thin films, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 830–833. <https://doi.org/10.1063/1.371949>.
- [231] W. Zhang, Y. Bai, X. Han, L. Wang, X. Lu, L. Qiao, J. Cao, D. Guo, Magnetodielectric Bi-Co-Ti substituted M-type hexaferrite with high and matching permeability and permittivity in very high frequency, *Mater. Res. Bull.* 48 (2013) 3850–3853. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.05.082>.
- [232] A.B. Ustinov, A.S. Tatarenko, G. Srinivasan, A.M. Balbashov, Al substituted Ba-hexaferrite single-crystal films for millimeter-wave devices, *J. Appl. Phys.* 105 (2009) 53–57. <https://doi.org/10.1063/1.3067759>.
- [233] W. Shen, B. Ren, S. Wu, W. Wang, X. Zhou, Facile synthesis of rGO/SmFe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ternary nanocomposites: Composition control for superior broadband microwave absorption performance, *Appl. Surf. Sci.* 453 (2018) 464–476. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.05.150>.

- [234] R. Shu, J. Zhang, C. Guo, Y. Wu, Z. Wan, J. Shi, Y. Liu, M. Zheng, Facile synthesis of nitrogen-doped reduced graphene oxide/nickel-zinc ferrite composites as high-performance microwave absorbers in the X-band, *Chem. Eng. J.* 384 (2020) 123266. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123266>.
- [235] Y. Zhou, J. Muhammad, X. Zhang, D. Wang, Y. Duan, X. Dong, Z. Zhang, Novel nanocapsules with Co-TiC twin cores and regulable graphitic shells for superior electromagnetic wave absorption, *RSC Adv.* 8 (2018) 6397–6405. <https://doi.org/10.1039/c8ra00040a>.
- [236] D. Micheli, R. Pastore, A. Vricella, A. Delfini, M. Marchetti, F. Santoni, *Electromagnetic Characterization of Materials by Vector Network Analyzer Experimental Setup*, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46140-5.00009-1>.

**Список используемых сокращений (аббревиатур)**

<b>Сокращенное наименование</b>	<b>Термин на русском языке</b>
ЭМ	Электромагнитный
ЭМИ	Электромагнитное излучение
ЭМВ	Электромагнитные волны
ЭМС	Электромагнитная совместимость
ЭМЭ	Электромагнитное экранирование
ЭМП	Электромагнитное поглощение
РПМ	Радиопоглощающий материал
РЭМ	Радиоэкранирующий материал
LTE	Стандарт беспроводной высокоскоростной передачи данных для мобильных телефонов и других терминалов
Bluetooth	Один из видов беспроводных персональных сетей, обеспечивающих обмен информацией между устройствами
БЛС, БЛВС, WLAN	Беспроводная локальная сеть, например, технология Wi-Fi
АМ/ФМ, AM/FM	Амплитудная и частотная модуляция
РЧ	Радиочастоты
ВЧ	Высокая частота, высокочастотный
L, S, C, J, K, Ku, Ka, V, W	Обозначения частотных диапазонов
УВЧ	Ультравысокая частота (300-3000 ГГц)
СВЧ	Микроволны, волны сверхвысокочастотного диапазона
УКВ, ОБЧ	Ультракороткие волны (очень высокая частота)
ЭСР	Электростатический разряд
РЧИ	Радиочастотная идентификация
4G, 5G	Стандарты 4 и 5 поколений телекоммуникаций и мобильной связи
GSM	Глобальная система мобильных коммуникаций
PCS	Система персональной мобильной связи
TDMB	Наземное цифровое мультимедийное вещание
DVB-H	Цифровое телевизионное вещание в портативном исполнении
GPS	Глобальная система позиционирования (спутниковая навигационная система)
УВД	Система управления воздушным движением
БПЛА, БЛА	Беспилотный летательный аппарат
К.п.д	Коэффициент полезного действия, эффективность
КПА	Кольцевая (круглая) патч-антенна
ФШ	Феррит-шпинель
ГФ	Гексаферрит
ВаМ	Гексаферрит М-типа
<b>Н, J, M, S, R*, R, U, W, X, Y, Z</b>	Различные типы структур и блоков в гексаферритах

КМ	Композиционные материалы
МД	Магнитоэлектрики, магнитоэлектрические материалы
ПП	Проводящий полимер (обладающий собственной электропроводностью)
ПМК	Полимерные матричные композиты
ППК	Проводящие полимерные композиты
ПВДФ, PVDF	Поливинилиденфторид
ПВС, PVA	поливиниловый спирт
SWCNH	Одностенный углеродный нанохорн
УНТ	Углеродные нанотрубки
Многослойные УНТ	Многослойные углеродные нанотрубки
RGO	Восстановленный оксид графена
ЭГ, EG	Экслоирированный (расшелушенный) графит
МКА	Магнитокристаллическая анизотропия
ОЛН	Ось легкого намагничивания, или «легкая ось»
ПЛН	Плоскость легкого намагничивания (анизотропия типа ПЛН)
ОТН	Ось трудного намагничивания
КЛН	Конус легкого намагничивания
ВМ	Вибрационный магнитометр
ФМР	Ферромагнитный резонанс
РДС (РДГ)	Резонанс доменных стенок (границ)
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
ИК	Инфракрасный
ИКФС, FTIR spectroscopy	ИК Фурье-спектроскопия

**Условные обозначения встречающихся в тексте физических величин**

<b>Условное обозначение</b>	<b>Название физической величины (характеристики)</b>
$H$	Напряженность магнитного поля
$I$	Намагниченность (магнитный момент единицы объема)
$I_s$	Намагниченность насыщения
$B$	Магнитная индукция (индукция магнитного поля)
$M$	Удельная намагниченность (значение, отнесенное к единице массы)
$M_s$	Намагниченность насыщения (удельная)
$M_r$	Остаточная намагниченность (удельная)
$S_q$	Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса
$H_c$	Коэрцитивная сила
$K (K_1, K_2, K_u, \dots)$	Константы магнитной анизотропии
$H_A$	Эффективное поле магнитной анизотропии
$T_C$	Точка (температура) Кюри
$f$	Частота
$f_c$	Критическая частота вихрековых потерь
$\sigma_{AC}$	Электропроводность переменного тока
$K_e$	Вклад потерь на вихревые токи
$\delta_e(f)$	Вклад потерь на вихревые токи в тангенс угла полных магнитных потерь
$\tau$	Время перезарядки или время релаксации
$C$	Электрическая ёмкость
$R$	Электрическое сопротивление
$Z$	Импеданс
$\rho$	Удельное электрическое сопротивление. Плотность
$\sigma$	Электропроводность
$\lambda$	Длина ЭМ волны в материале
$\lambda_0$	Длина ЭМ волны в свободном пространстве
$d$	Толщина образца материала
$\mu, \epsilon$	Магнитная и диэлектрическая проницаемость
$\mu_{eff}$	Эффективное значение магнитной проницаемости
$\mu_i$	Начальная магнитная проницаемость
$\mu_r = \sqrt{\mu'^2 + \mu''^2}$ $\epsilon_r = \sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2}$	Относительная магнитная и диэлектрическая проницаемость (модули их комплексных значений)
$\mu', \mu''$	Действительная и мнимая части магнитной проницаемости
$\epsilon', \epsilon''$	Действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости
$\tan \delta_M = \mu''/\mu'$	Тангенс угла магнитных потерь
$\tan \delta_E = \epsilon''/\epsilon'$	Тангенс угла диэлектрических потерь
$f_g$	Гиромагнитная критическая частота (спиновой релаксации)
$f_r$	Резонансная частота (ФМР)
$\gamma$	Гиромагнитное отношение
$R$	Радиус диска патч-антенны
$L_s, W_s$	Размеры подложки патч-антенны
$h$	Толщина подложки патч-антенны

$t$	Толщина диска патч-антенны
$L_f, W_o$	Длина и ширина микрополосковой линии
$L_i$	Длина вставки микрополосковой линии
$Z_c$	Импеданс микрополосковой линии
$Z_{in}$	Входной импеданс (волновое сопротивление) РЭМ
$Z_o$	Волновое сопротивление (импеданс) свободного пространства
$S_{ij}$	Комплексные коэффициенты передачи/отражения
RL	Логарифмический показатель потерь на отражение
$R, T$	Коэффициенты отражения и пропускания ЭМВ
$SE_A$ $SE_R$ $SE_M$ $SE_T$	Эффективность экранирования: за счет поглощения, отражения, множественных переотражений и общая эффективность соответственно
$P, E, H$	Мощность, амплитудные значения векторов напряженности электрического и магнитного поля в ЭМВ
$t, i$	Индексы, относящиеся к прошедшей и падающей части излучения
$c$	Скорость света в вакууме
$W_p$	Массовая доля фазы $p$
$N$	Количество фаз в системе
$S_p$	Масштабный коэффициент фазы $p$ в методе Ритвельда
$M_p$	Молекулярная масса фазы $p$ (масса формульной единицы)
$Z_p$	Количество формульных единиц в элементарной ячейке
$a, c$	Параметры элементарной ячейки гексаферрита
$V, V_p$	Объем элементарной ячейки
$d$	Межплоскостное расстояние
$h, k, l$	Индексы Миллера
CN	Координационное число (к.ч.)
$R_{wp}$ $R_{exp}$ $R_B$ $\chi^2$	Факторы расходимости (достоверности) модели подгонки структуры (профильный, ожидаемый, брэгговский, Пирсона)
$d_i$	Размер (диаметр) частицы
$S$	Полная площадь частиц на рассматриваемом участке
$P_i$	Доля частиц с размером $d_i$
$x$	Степень замещения железа в структуре гексаферрита