

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Дарвиш Мустафа Адел Абделаиз Элсайед

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

01.04.10 Физика полупроводников

Автореферат диссертации
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

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. [1,2], что обычно определяют как электромагнитные помехи, в том числе на радиочастотах [3].

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 [4]. 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 [5,6].

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 [7]:

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

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

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 [7]:

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

Следовательно, устранение электромагнитных помех можно осуществить путем оптимизации параметра SE_T за счет варьирования значений SE_A или SE_R . Но если параметр SE_A пропорционален электропроводности σ и относительной магнитной проницаемости μ_r , то величина SE_R пропорциональна σ и обратно пропорциональна μ_r [7]:

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

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

где ω – угловая частота ($\omega = 2\pi f$), а ε_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 имеющих место и при комнатной температуре. Как выясняется, гексаферриты М-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), главным образом 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 BaM 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 σ , относительная проницаемость μ_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 M-типа и композитов на его основе, а также анализ их применимости для электромагнитного экранирования и в антенных системах.

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 (Al^{3+}) и двух гетеровалентных (Sn^{4+} и Zr^{4+}), обладающих ионными радиусами ниже и выше замещаемого катиона 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 установления 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 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 **BaM** четырехвалентных катионов Sn^{4+} и 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: $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$;

- разработаны 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), 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 BaM 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 SnO_2 и 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 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 создание 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 Cu-K α , $\lambda = 1,54$ Å), работающего в диапазоне углов дифракции 2θ от 20° до 80°.

Для исследования химического строения некоторых приготовленных композитных образцов использовали FTIR-спектрометр Nicolet 380 (Thermo Scientific, Waltham, MA, USA), спектральный диапазон 4000-400 см $^{-1}$, разрешение 1 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 см $^{-1}$ при длине волны лазера 532 нм и мощности 10 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 МГц двухзондовым методом с помощью измерителя RLC. Поверхности каждого дискообразного образца были покрыты серебряной пастой для улучшения его контакта с 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 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».

Апробация работы

Результаты работы были представлены на следующих международных конференциях:

- 1- **M. Darwish**, O. Senatov, A. Pilyushkin, A. Trukhanov, A. Morchenko, L. Panina, V. Korovushkin, K. Astapovich Effect of isovalent and non-isovalent substitutions on electrical and magnetic properties of barium Hexaferrite \ IWAMO 2019 - International Workshop on Advanced Magnetic Oxides (15-17 April 2019 - Aveiro, Portugal), p. 82.
- 2- **A. Moustafa Darwish**, Oleg Senatov, Andrey Pilyushkin, A. Samokhvalov, Larisa Panina, Alexander Morchenko, Alex Trukhanov Electrical and magnetic properties of Ba

- hexaferrite with iso- and heterovalent cation substitutions \ 10th Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2019) Uppsala, Sweden August 26-30, 2019, p. 923.
- 3- K.A. Astapovich, A.V. Trukhanov, **M.A. Darwish**, S.V. Trukhanov, V.A. Turchenko, L.V. Panina, T.I. Zubar Crystal and magnetic structure of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($x \leq 2$) investigated in the wide temperature range \ 10th Joint European Magnetic Symposia (JEMS 2019) Uppsala, Sweden August 26-30, 2019, p. 917.
- 4- **M.A. Darwish**, V.G. Kostishin, I.M. Isaev, A.T. Morchenko, V.V. Korovushkin, K.A. Astapovich, S.V. Trukhanov, A.V. Trukhanov, L.V. Panina Influence of Sc-Substitution on Crystal Structure, Magnetic and Electrical Properties of Barium Hexaferrite \3rd International Baltic Conference on Magnetism, IBCM 2019, Kaliningrad, Russia, 18-22 Aug 2019, p. 93.

Публикации

По итогам выполнения диссертационной работы было опубликовано 10 статей, и все они включены в базу данных WoS/Scopus.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, списка литературы из 236 наименований, и заключения. Работа представлена на 159 страницах, имеет 11 таблиц и 89 рисунков.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность темы диссертационного исследования, формулируются основная цель и конкретные задачи работы, указываются её научная новизна и практическая значимость, а также изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации представлен обзор литературы, посвященный результатам научных исследований в области процессов получения гексаферритов и различных функциональных материалов на основе гексаферрита бария с различными замещениями в его структуре, создаваемых для применения в антеннах и электромагнитных экранах.

Все гексаферриты имеют весьма сложные типы плотноупакованной кристаллической структуры [8], которые могут быть интерпретированы по-разному, но в первом приближении могут рассматриваться как «молекулярные» комбинации трех сортов ферритовых соединений: **S** (шпинель, MeFe_2O_4), **M** ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) и **H** ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$). В частности, **W**-феррит ($\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$) может рассматриваться как

комбинация $\mathbf{M} + 2\mathbf{S}$, X-феррит ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$) – как $\mathbf{W} + \mathbf{M} = 2\mathbf{M} + 2\mathbf{S}$, Z-феррит ($\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$) – как $\mathbf{M} + \mathbf{Y}$, U-феррит ($\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$) – как $\mathbf{Z} + \mathbf{M} = 2\mathbf{M} + \mathbf{Y}$ и т.д.

На рисунках 1 и 2 в качестве примера показана кристаллическая структура гексаферрита $\mathbf{M}$ -типа. Изображения укладки его слоев, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, были опубликованы в [9]. Другие, более сложные гексаферриты, составлены подобным образом.

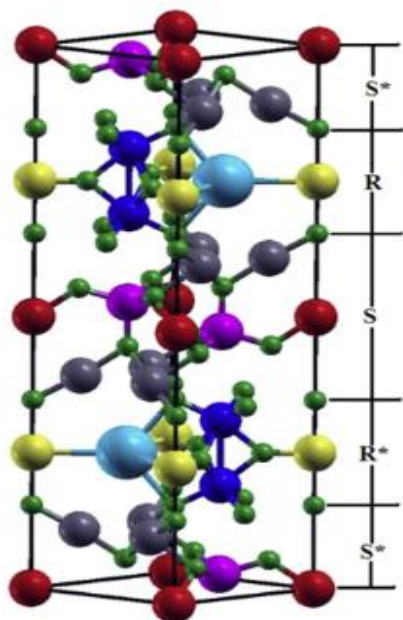


Рисунок 1 – Кристаллическая структура гексаферрита бария $\mathbf{M}$ -типа $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Красными, лиловыми, серыми, синими и желтыми шариками представлены катионы железа в узлах $2a$, $4f_1$, $12k$, $4f_2$ и $2b$ соответственно. Маленькие зеленые шарики – анионы кислорода, большие голубые шарики – катионы бария [10]

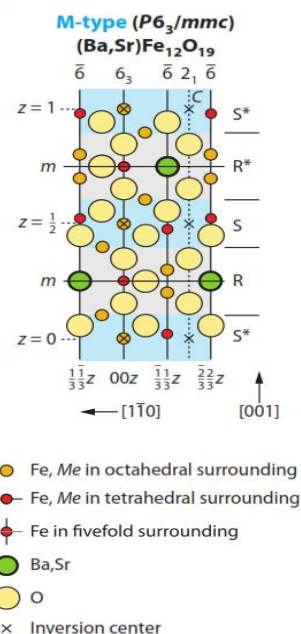


Рисунок 2 – Схематическое изображение кристаллической структуры гексаферрита $\mathbf{M}$ -типа $(\text{Ba,Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ [11]

Поскольку BaM является наиболее важным для промышленности ферритом, его химический состав и структура изучены более подробно, чем у других гексаферритов. При этом различия в протекающих реакциях и конечном продукте сильно зависят от используемого производственного процесса. И хотя исследованиям фазовых превращений в оксидных системах, имеющих место в процессе твердофазного синтеза гексаферритов, посвящено большое количество публикаций, тем не менее, до сих пор не сложилось общепринятого и полного понимания происходящих процессов и единой точки зрения на все аспекты проблемы.

Актуальность работы обусловлена тем обстоятельством, что за последнее время электромагнитное излучение (ЭМИ), проявляющееся как помехи в виде электромагнитного загрязнения, стало серьезной проблемой из-за бурного развития телерадиокоммуникационных технологий и широкого использования электронных

устройств [12]. Помехи, вызываемые электромагнитным шумом и возникающие либо из естественных источников (полярные сияния, грозы, солнечные вспышки и т.д.), либо в результате человеческой деятельности (освещение, линии электропередач, каналы телекоммуникаций, электронные устройства и т.д.), в пределах частотного диапазона конкретного источника излучения могут влиять на функционирование или ухудшать производительность другого электронного устройства или электрической цепи, приводить к искажению или потере передаваемых и хранимых данных [13]. Нарушение может быть вызвано электромагнитными взаимодействиями, электромагнитной индукцией или проводимостью. Антропогенный электромагнитный шум также воздействует на жизнедеятельность биологических объектов, нарушая естественные процессы в их организме, в частности, влияя на здоровье человека [14].

В связи с этой проблемой возникла необходимость ввести понятие так называемой электромагнитной совместимости, которое относится к способности оборудования или материала экранировать ЭМИ таким образом, чтобы оно не влияло на работоспособность другого оборудования (да и на свою собственную тоже) [15]. Использование традиционных металлов или металл-содержащих композитов в качестве защитных экранов ограничено из-за их высокой плотности, низкой механической гибкости, коррозии, рутинных и дорогостоящих 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 [16,17]. Необходимыми для стандартного защитного материала обычно являются высокая электропроводность, отличная термостойкость и низкая плотность [18].

Для учета факторов, способствующих достижению высоких уровней защиты, в данной главе рассмотрены возможные механизмы потерь энергии ЭМИ в ферритовых материалах.

По результатам анализа состояния дел в области разработок и исследования гексаферритовых материалов в качестве предмета и объекта изысканий в данной работе были выбраны гексаферриты **М**-типа с различными видами и степенью диамагнитных замещений, а также композиты на их основе, ориентируясь в первую очередь на проведение исследований в области экранирования ЭМИ и принимая во внимание то, что эти материалы могут обеспечивать нужный результат как за счет отражения, так и за счет поглощения ЭМВ. При этом в большинстве публикаций указывается, что гексаферрит и его композиты могут быть использованы в основном для электромагнитного экранирования в диапазоне от 8 до 60 ГГц. Нами изучаются экранирующие свойства выбранных гексаферритов и композитов на их основе в полосе частот L, S, C и J

диапазонов (до 8 ГГц), т.е. работа проводится с целью создания материалов, перспективных для использования в таких востребованных приложениях, как мобильная связь, беспроводные сети, радары, LAN, GPS, Wi-Fi, Bluetooth, телевидение, спутниковые связь и телерадиовещание и т.п.

Во второй главе обсуждаются особенности проведения технологических и экспериментальных исследований и экспериментальные методы исследования свойств образцов.

Для получения образцов гексаферритовой керамики ($\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$) с диамагнитными гомо- и гетеровалентными замещениями катионов железа был использован стандартный двухступенчатый метод твердофазного синтеза.

Для приготовления композитов «ПВДФ/ $\text{BaFe}_{11.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{19}$ /эксфолированный графит» (ЭГ) методом термопрессования смесь порошков гексаферрита ($\text{BaFe}_{11.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_{19}$), ПВДФ и графита, взятых в необходимых пропорциях, растирали в агатовой ступке до получения однородного состояния. Затем смесь помещали в форму и в течение 15 минут подвергали воздействию давления ~ 50 МПа при температуре до $\sim 190^\circ\text{C}$ (рисунок 3).

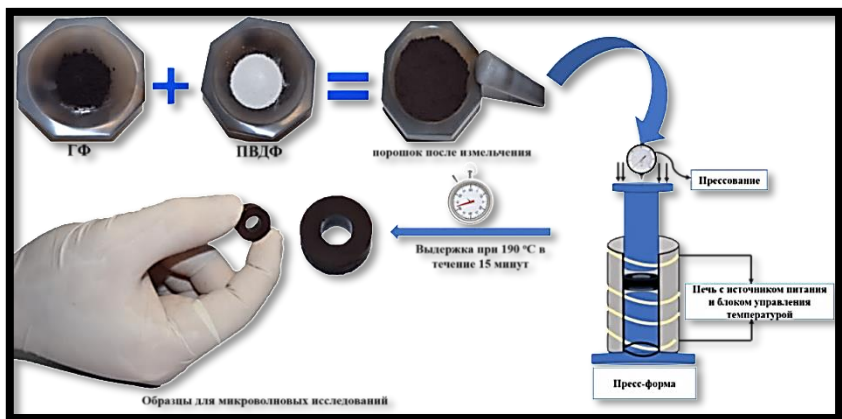


Рисунок 3 – Схема процесса получения тороидальных образцов композитов

Придаваемая образцам форма (диски диаметром 13 мм и толщиной 4 мм или кольца диаметром 16/7 мм и высотой 7 или 10 мм) определялась требованиями, предъявляемыми к ним спецификой последующего исследования электрических, магнитных и микроволновых свойств.

Для исследования свойств образцов использовались следующие основные методы измерений:

- Рентгеновская дифракция и рентгенофазовый анализ; инфракрасная Фурье спектроскопия; спектроскопия комбинационного рассеяния; сканирующая электронная микроскопия; измерение электропроводности переменного тока; вибрационная магнитометрия; векторный анализ цепей.

В третьей главе приводятся и анализируются результаты экспериментальных исследований по влиянию диамагнитных замещений на фазовый состав, структурные, магнитные и электродинамические свойства поликристаллического гексаферрита $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Sn,Zr})_x\text{O}_{19}$.

Качественный фазовый анализ образцов гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ ($0,1 \leq x \leq 1,2$) был проведен по данным дифракции рентгеновских лучей путем сопоставления дифракционных максимумов и определения их принадлежности структуре типа магнетоплюмбита (пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$). В образцах $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ со степенью замещения $x \geq 0,6$ отмечено появление примесей второй фазы, соответствующих исходным компонентам (SnO_2 и ZrO_2).

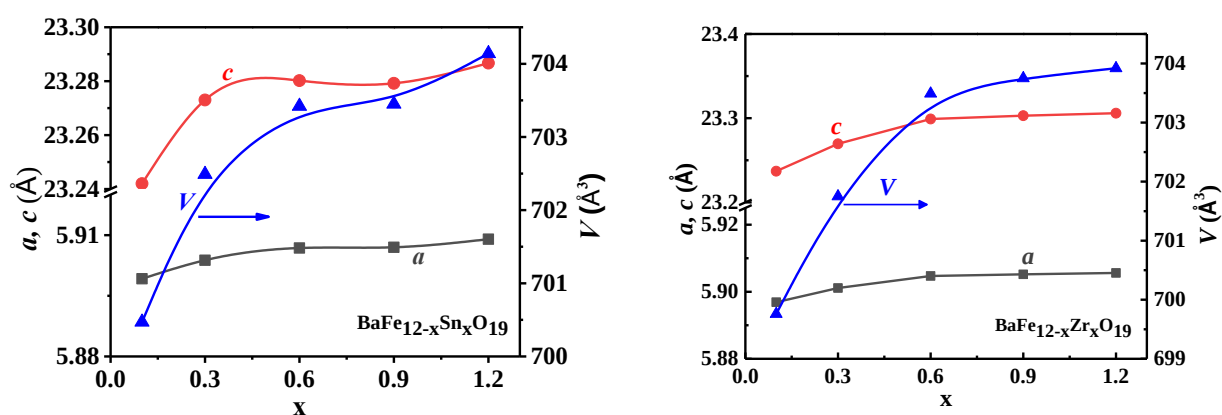


Рисунок 4 – Концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки a и c (левая шкала) и объема элементарной ячейки V (правая шкала)

Наиболее интенсивное увеличение указанных параметров было отмечено для составов с уровнями замещения $x=0,1$; $0,3$ и $0,6$ (рисунок 4). Скорости изменения параметра a в диапазоне замещений от $x=0,1$ до $x=0,6$ для обоих типов замещений хорошо коррелируют друг с другом. 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 их Sn-замещенных аналогов. Увеличение параметров элементарной ячейки и скорости их изменения с ростом степени замещения 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 Fe^{3+} и Zr^{4+} . 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.

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 диапазоне от $x=0,6$ до $x=1,2$ значительно меньше, чем для диапазона $0,1 \leq x \leq 0,6$. 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 $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ в диапазоне $0,6 \leq x \leq 1,2$ можно объяснить более интенсивным фазообразованием примесей для Zr-замещенных составов по сравнению с Sn-замещенными составами.

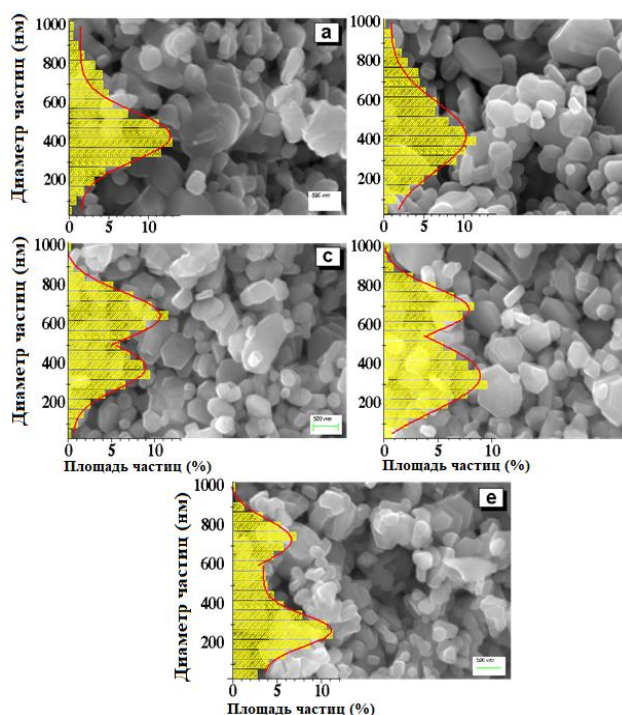


Рисунок 5 – СЭМ-изображения с гистограммами распределения частиц по размеру для образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$: а) $x = 0,1$; б) $x = 0,3$; в) $x = 0,6$; д) $x = 0,9$; е) $x = 1,2$

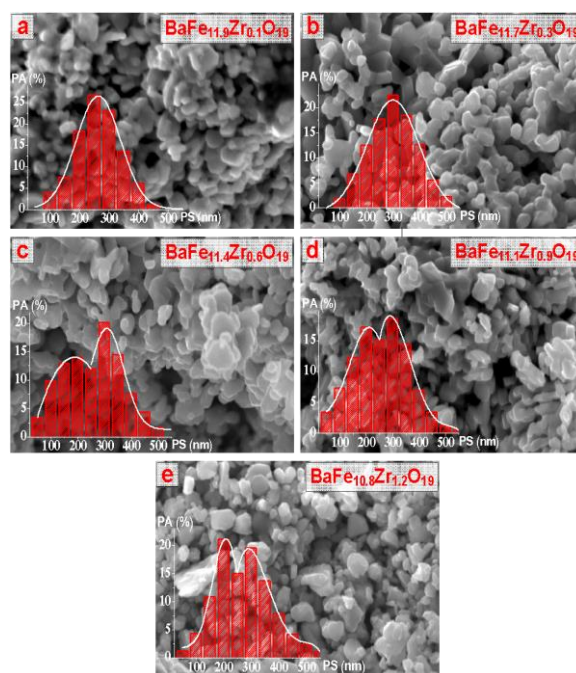


Рисунок 6 – СЭМ-изображения с гистограммами распределения частиц по размеру для $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$: а) $x = 0,1$; б) $x = 0,3$; в) $x = 0,6$; д) $x = 0,9$; е) $x = 1,2$

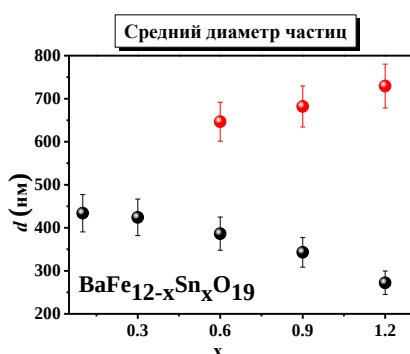


Рисунок 7 – Среднее значение размера частиц двух фаз в образцах: $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ (черные точки) и SnO_2 (красные точки)

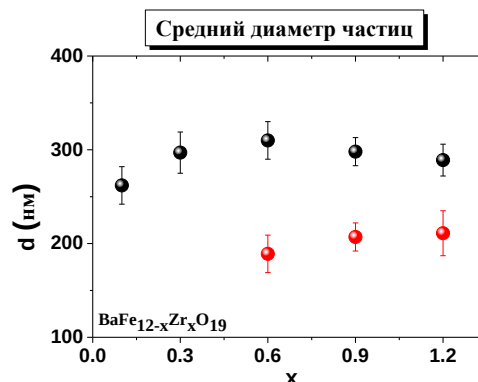


Рисунок 8 – Среднее значение размера частиц двух фаз в образцах: $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ (черные точки) и SnO_2 (красные точки)

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 5 а и б, рисунок 7). 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. Увеличение степени замещения до $x=0,6$ и более привело к появлению второго пика в распределениях размеров (рисунок 5 с,d,e, рисунок 7). Причиной этого может быть появление второй фазы (SnO_2) в структуре образцов. Таким образом, два размера зерен для состава $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ с $x=0,6$ соответствуют основной фазе со структурой магнетоплюмбита (386 нм) и примесной фазе оксида олова (646 нм). В микроструктуре образца с $x=0,6$ хорошо прослеживается гексагональная структура зерен. Дальнейшее увеличение степени замещения приводит к уменьшению наиболее вероятного размера “мелкой фракции” (основная фаза гексаферрита). Одновременно размер частиц “крупной фракции” (примесная фаза оксида олова) увеличивается до 682 нм для образца с $x = 0,9$ и до 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 количества зерен “мелкой фракции” по отношению к количеству частиц “крупной фракции”. Это может быть обусловлено затруднением роста зерен при увеличении в кристаллической решетке концентрации катионов Sn^{4+} , которые могут формировать локальные дефекты и препятствовать их росту.

Образец $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ с $x=0,1$ имеет средний размер зерна 262 нм (рисунок 6 и 8). Увеличение степени замещения до $x=0,3$ приводит к увеличению размера до 297 нм. Результаты исследования фазового состава показали наличие примесной фазы ZrO_2 , начиная со значений $x \geq 0,6$. Одновременно на гистограммах 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 гексаферрита также увеличился до 311 нм, а размер зерна примесной фазы ZrO_2 составил 189 нм. Дальнейшее увеличение концентрации ионов Zr^{4+} 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 увеличился – соответственно до 207 и 211 нм. Формирование примесной фазы ZrO_2 в диапазоне замещений $0,6 \leq x \leq 1,2$ может препятствовать росту частиц основной гексагональной фазы. Из-за различий ионного радиуса Fe^{3+} и Zr^{4+} и изменения среднего размера зерна с ростом степени замещения уменьшается пористость образцов. Ферриты с большим размером зерен имеют более

регулярную структуру в их расположении (периодичность) и подходят для создания материалов с микроволновым поглощением [19]. Неоднородность распределения частиц по размеру может быть связана с методом синтеза.

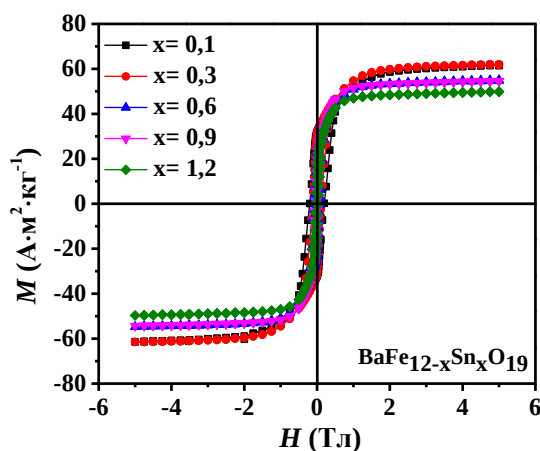


Рисунок 9 – Полевые зависимости удельной намагниченности образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$

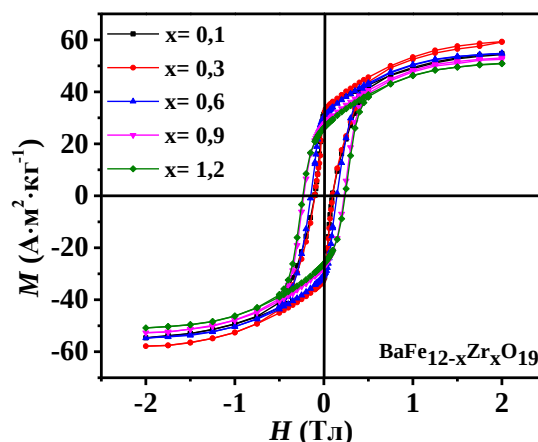


Рисунок 10 – Полевые зависимости удельной намагниченности образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$

По данным петель гистерезиса всех образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ видно, что они выходят в состояние магнитного насыщения во внешних магнитных полях до 5 Тл (рисунок 9). Увеличение степени замещения приводит к значительному уменьшению коэрцитивной силы и остаточной намагниченности и к немономонному изменению намагниченности насыщения. Так, при увеличении степени замещения от $x=0,1$ до $x=1,2$ отмечено снижение коэрцитивной силы более чем в 4,6 раза, а остаточной намагниченности – практически в 2 раза. Это может быть обусловлено несколькими факторами: фрустрацией магнитной структуры за счет разрыва обменных связей $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ при замещении ионов железа диамагнитными ионами, соответствующим снижением концентрации магнитоактивных ионов железа и ослаблением интенсивности обменных взаимодействий. Также на магнитные характеристики гексаферрита влияют и особенности распределения ионов-заместителей по кислородным координациям, что может вызывать изменение ферромагнитного упорядочения. Свой вклад может вносить и увеличение параметров элементарной ячейки. Известно, что в сложных оксидах ионов переходных металлов интенсивность обменных взаимодействий определяется 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 свойства исследуемых составов.

Что касается образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$, то из рисунка 10 видно, что они не приходят к состоянию магнитного насыщения даже во внешних магнитных полях до 2 Тл. Увеличение степени замещения ионами циркония приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы за счет увеличения магнитокристаллической анизотропии. Так, при увеличении степени замещения от $x=0,1$ до $x=1,2$ отмечено постепенное увеличение коэрцитивной силы более чем в 2 раза. При этом намагниченность насыщения изменяется немонотонно: до $x=0,6$ происходит рост, а дальнейшее увеличение степени замещения до $x=1,2$ приводит к её снижению. Значение остаточной намагниченности монотонно уменьшается 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 узлов в структуре гексаферрита.

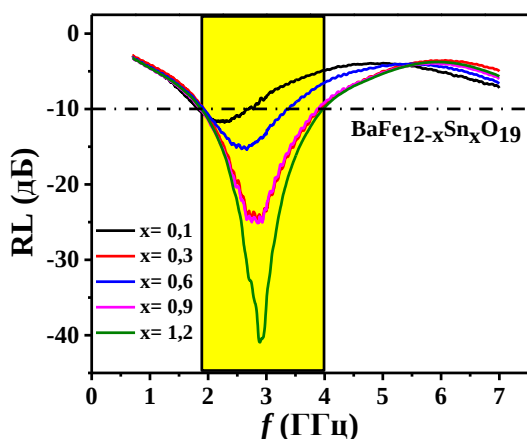


Рисунок 11 – Частотные зависимости коэффициента отражения в $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$

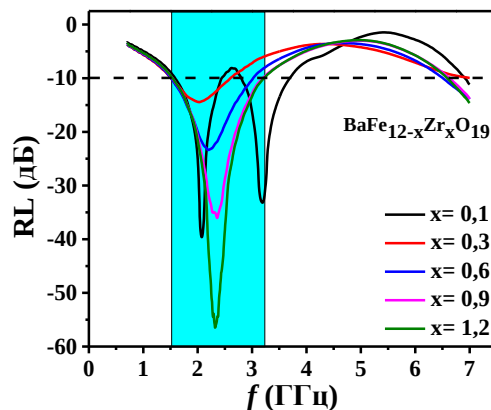


Рисунок 12 – Частотные зависимости коэффициента отражения в $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$

На основе измерения частотных зависимостей диэлектрической и магнитной проницаемостей были определены логарифмические показатели отражения (RL) для образцов замещенного гексаферрита бария обоих составов в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц (рисунки 11-12). Для всех исследованных образцов отмечена область поглощения электромагнитной энергии со значением параметра RL, лежащим ниже уровня -10 дБ, в которой поглотится до 90% энергии падающей электромагнитной волны.

Частотные зависимости коэффициента отражения для образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ с $x=0,1$ и $x=0,3$ практически идентичны. Для образцов с $x=0,3$, $x=0,9$ и $x=1,2$ отмечено наличие широкой полосы поглощения (~2 ГГц) со значениями $\text{RL} < -10$ дБ. Максимальное значение (по модулю) коэффициента отражения (соответствующее максимальной поглощенной энергии) отмечено для образца со степенью замещения $x=1,2$ ($\text{RL} \approx -41$ дБ) на частоте около 2,8 ГГц.

Для образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zr}_x\text{O}_{19}$ со степенями замещения $x=0,6$, $x=0,9$ и $x=1,2$ наблюдается широкая полоса поглощения ($\sim 1,75$ ГГц), соответствующая значениям $\text{RL} < -10$ дБ. Наибольшее (по модулю) значение коэффициента отражения было достигнуто в образце $x=1,2$ ($\text{RL} \approx -55$ дБ) на частоте около 2,4 ГГц, что превышает сопоставимое значение, полученное авторами в работе [20] ($\text{RL} = -30,2$ дБ). В образце с замещением $x=0,1$ на кривой коэффициента отражения отмечаются два локальных минимума при частотах 1,9 и 3,25 ГГц.

Показано, что за счет изменения степени замещения катионов железа диамагнитными катионами олова и циркония можно контролируемо управлять амплитудно-частотными характеристиками гексаферрита бария. Потери энергии электромагнитного излучения при взаимодействии с материалом обусловлены главным образом диэлектрическими потерями.

В четвертой главе приводятся и анализируются результаты экспериментальных исследований фазового состава, структурных, магнитных и электродинамических свойств поликристаллического гексаферрита $\text{BaFe}_{11,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{19}$ (в дальнейшем – ГФ) и полимерных композитов, разработанных на его основе.

Качественный фазовый анализ образца исходного гексаферрита $\text{BaFe}_{11,7}\text{Al}_{0,3}\text{O}_{19}$ (ГФ), выступающего в роли наполнителя, был проведен из рентгенограмм по сопоставлению дифракционных максимумов и их принадлежности структуре типа магнетоплюмбита (пространственная группа $\text{R}\bar{6}_3/\text{mmc}$). Для исследования структурных параметров, магнитных и электродинамических характеристик композиционных материалов в зависимости от их состава термопрессованием смеси порошков были изготовлены образцы в виде ГФ, диспергированного в полимерной матрице ПВДФ (ГФ/ПВДФ), с различным соотношением компонентов: 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.

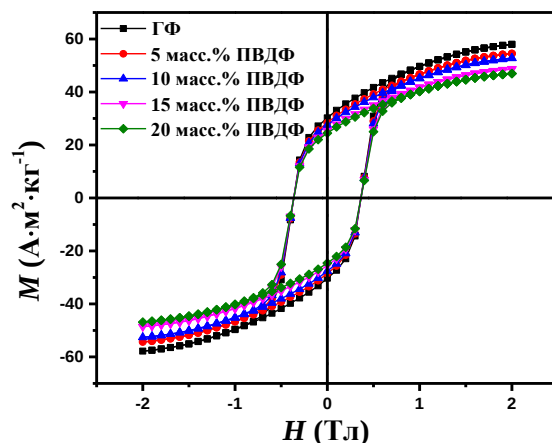


Рисунок 13 – Полевые зависимости удельной намагниченности композиционных материалов ГФ/ПВДФ от содержания полимерной составляющей

Как и ожидалось, среди всех исследованных образцов чистый порошок ГФ имеет самые высокие значения намагниченности насыщения M_s ($57,9 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$) и остаточной намагниченности M_r ($30,2 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$). Установлено, что при увеличении доли ПВДФ в композите от 5 до 20 масс.% их значения соответственно снижаются от 54,4 до 46,9 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ и от 28,4 до 24,4 $\text{A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, что можно объяснить тем, что ПВДФ является полимером, не проявляющим сильномагнитных 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. Коэрцитивная сила H_c образцов также максимальна в порошке ГФ (2,95 кЭ). При увеличении доли ПВДФ также отмечена тенденция к уменьшению H_c от 2,75 кЭ (для 5 масс.% ПВДФ) до 2,37 кЭ (для 20 масс.% ПВДФ). Это можно объяснить снижением интенсивности межзеренного взаимодействия [21] и уменьшением поля анизотропии. Несмотря на общее снижение магнитной энергии и коэрцитивной силы все образцы композиционных материалов характеризуются как магнито жесткие составы [22] и могут быть использованы на практике в качестве постоянных магнитов. Уменьшение намагниченности насыщения и остаточной намагниченности является соразмерным, о чем свидетельствует практически неизменная величина коэффициента прямоугольности петли гистерезиса S_q . Значение этого параметра во всех образцах, равное 0,52, очень близко к нормальному соотношению в керамических составах ферритов (0,5), что свидетельствует о сохранении размеров частиц магнитной фазы и об их статистическом распределении в полимерной матрице, т.е. без формирования какого-либо преимущественного направления (текстуры).

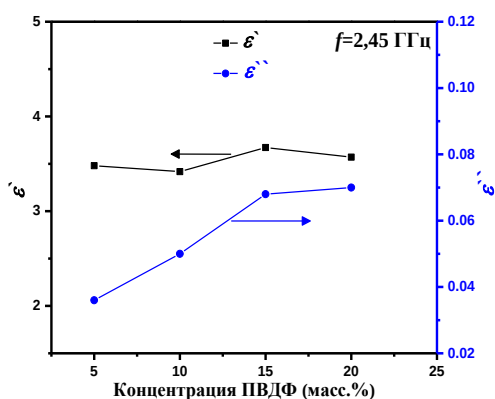


Рисунок 14 – Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости композиционных материалов на основе ГФ от содержания ПВДФ

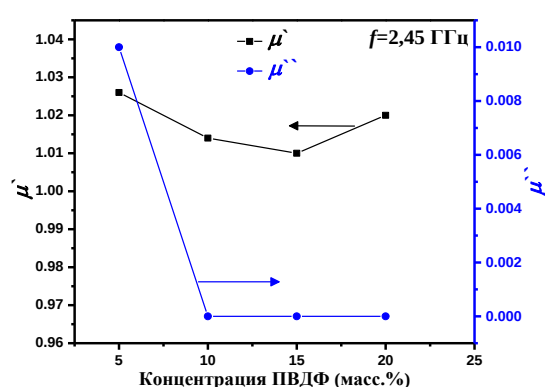


Рисунок 15 – Зависимость комплексной магнитной проницаемости композиционных материалов на основе ГФ от содержания ПВДФ

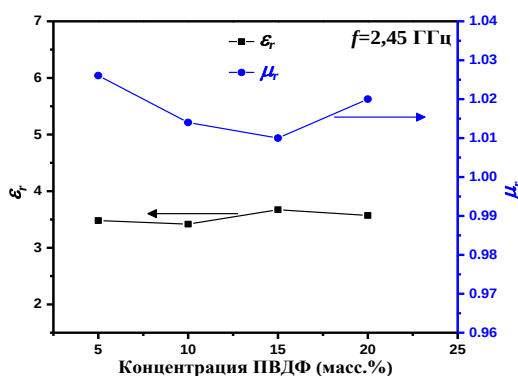


Рисунок 16 – Зависимость относительных значений электрической и магнитной проницаемостей композиционных материалов на основе ГФ от содержания ПВДФ

Значения комплексной диэлектрической проницаемости композитов изменяются нелинейно с ростом концентрации полимера (рисунок 14). Но если при росте содержания ПВДФ от 5 до 15 масс.% действительная часть проницаемости изменяется незначительно (в пределах 3,53-3,79), то её мнимая часть резко увеличивается от 0,036 до 0,069 с последующим плавным увеличением до 0,071 (при 20 масс.% ПВДФ).

На рисунке 15 представлены зависимости действительной и мнимой частей магнитной проницаемости от содержания ПВДФ в композите. Её действительная часть изменяется нелинейно от 1,024 до 1,021 с ростом доли ПВДФ от 5 до 20 масс.%. Минимальное значение (1,011) отмечено для материала с 15 масс.% полимера. Мнимая часть магнитной проницаемости резко уменьшается от 0,010 (для 5 масс.% ПВДФ) до 0,002 (для остальных концентраций). Существенным фактором понимания природы электромагнитного поглощения или отражения служит значение относительной проницаемости. Соотношение относительных значений магнитной и электрической проницаемости и согласование волновых импедансов на границе раздела сред являются

необходимым условием для проектирования антенных систем в прямо-передающих устройствах.

На рисунке 16 представлены концентрационные зависимости относительных значений электрической и магнитной проницаемостей. Очевидно, что для всех исследованных композиционных материалов значения ε' и ε_r , а также μ' и μ_r демонстрируют сходное поведение. Минимальное значение ε_r отмечено в образце с 10 масс.% ПВДФ, что представляет интерес для увеличения коэффициента усиления при использовании таких композитов в качестве подложек антенн. Величина μ_r имеет низкое значение, что играет существенную роль в снижении параметра экранирования по поглощению почти до нуля.

На рисунке 17 представлены графики зависимости эффективности экранирования за счет поглощения (SE_A), за счет отражения (SE_R) и суммарная эффективность экранирования (SE_T) от содержания ПВДФ в образце. Основной вклад в значение общей эффективности экранирования (SE_T) вносит отражение, обладающее наибольшим значением параметра SE_R в образце с 10 масс.% ПВДФ + 90 масс.% ГФ. Таким образом, исследуемые композиционные материалы могут быть использованы в системах электромагнитного экранирования в качестве отражателя электромагнитных волн, а также в области антенных технологий (в качестве подложек активных элементов передающих устройств).

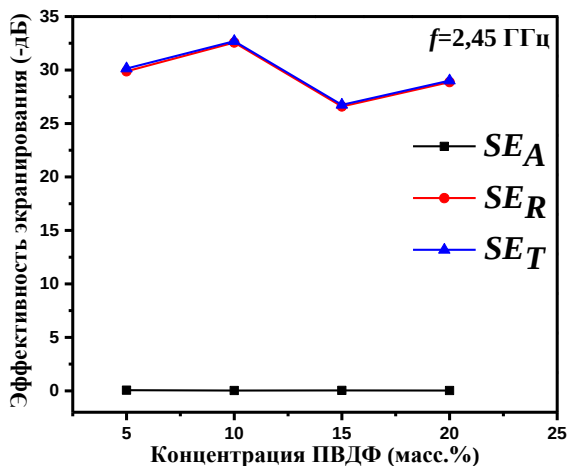


Рисунок 17 – Концентрационные зависимости параметров экранирования SE_R , SE_A и SE_T композиционных материалов ГФ/ПВДФ

На рисунке 18 представлены концентрационные зависимости диэлектрических и магнитных потерь для исследуемых композиционных материалов. Магнитные потери в материале могут быть обусловлены процессами перемагничивания (потери на гистерезис), естественного ферромагнитного резонанса и резонанса доменных стенок [23]. Кроме того,

при наличии у материала заметной электропроводности значительная часть электромагнитной энергии преобразуется в вихревые токи, тоже вносящие вклад в общий баланс потерь. Снижение вихревых токов в радиоэлектронных материалах обычно является одной из важных задач материаловедения. В нашем случае в зависимости от решения задачи предполагаемого использования материала могут быть поставлены задачи как уменьшения, так и увеличения электрических потерь.

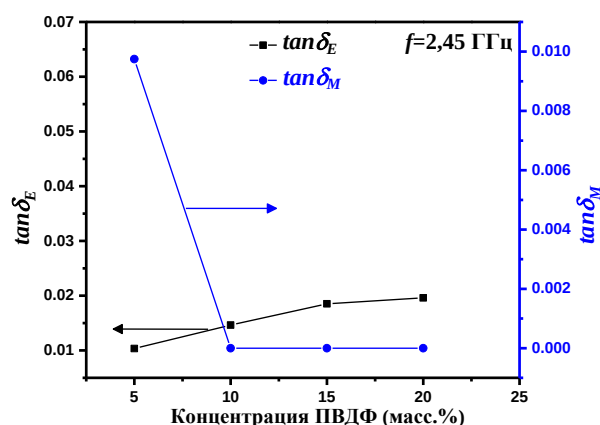


Рисунок 18 – Концентрационные зависимости тангенса угла диэлектрических и магнитных потерь композиционных материалов ГФ/ПВДФ на частоте 2,45 ГГц

Для минимизации потерь в композитах ГФ/ПВДФ была проведена оценка потенциала практической реализации рассматриваемых материалов в зависимости от содержания ПВДФ, поскольку за счет выбора оптимальной концентрации можно легко контролировать электрические свойства. Чтобы проиллюстрировать влияние содержания ПВДФ на свойства разработанного композита, нами проведено сопоставление с характеристиками его коммерческого аналога марки FR4, который является наиболее распространенным материалом, используемым в качестве подложек в конструкции антенн типа Bluetooth благодаря оптимальным электродинамическим характеристикам и низкой стоимости. В таблице 1 представлены значения $\tan \delta_E$, $\tan \delta_M$, ε_r и μ_r для обоих типов материалов.

Таблица 1 – Сопоставление параметров материала FR4 и композиционных материалов ГФ/ПВДФ с различной концентрацией полимера на частоте 2,45 ГГц

Образец	$\tan \delta_E$	$\tan \delta_M$	$\tan \delta_E + \tan \delta_M$	ε_r	μ_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	0,0146	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

Для проверки пригодности использования материала в антенных приложениях была 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. Модель КПА показана на рисунке 19, а в таблице 2 перечислены все аспекты предлагаемой модели. Кривые зависимости коэффициента отражения ГФ/ПВДФ от частоты, приведенные на рисунке 20, демонстрируют отличное совпадение с аналогичной зависимостью для FR4, при этом пиковое значение соответствует частоте 2,45 ГГц.

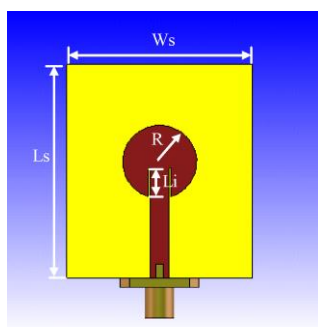


Рисунок 19 – Схематическое изображение модели КПА

Таблица 2 – 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

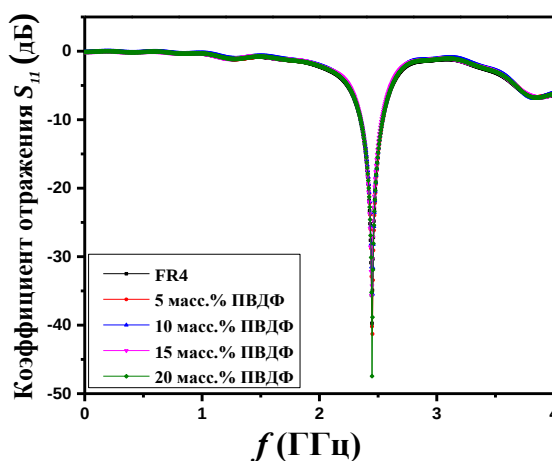


Рисунок 20 – Частотные зависимости коэффициента отражения в рамках предложенной модели КПА при использовании в качестве подложки композиционных материалов на основе ГФ с различной концентрацией ПВДФ (5-20 масс.%) и FR4

Показано, что предложенный композиционный материал ГФ/ПВДФ для всех исследованных концентраций ПВДФ обеспечивает более высокий коэффициент усиления и эффективность излучения, чем FR4, и обеспечивает по указанным показателям

оптимальные результаты (5,24 дБ и 79,8% соответственно) при содержании ПВДФ 10 масс.%. Сравнение показателей для композита с различной концентрацией ПВДФ и FR4 приведено в таблице 3.

Таблица 3 – Коэффициент усиления и эффективность излучения (к.п.д.) предлагаемой патч-антенны при использовании различных материалов 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

Согласно проведенным исследованиям максимальное значение показателя поглощения в диапазоне частот 5-7 ГГц было достигнуто в композиционном материале с 15 масс.% ПВДФ+85 масс.% ГФ ГФ/ПВДФ (рисунок 21). Для демонстрации влияния добавок наноразмерной фракции производного углерода (эксфолиированный графит – ЭГ) на свойства материала нами были приготовлены образцы композитов ГФ/ПВДФ/ЭГ 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.

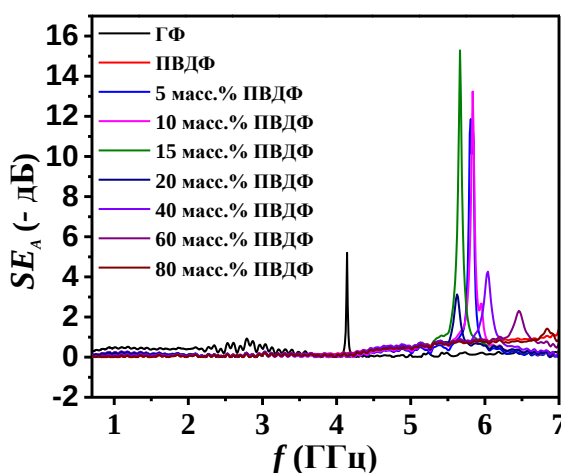


Рисунок 21 – Частотные зависимости показателя эффективности экранирования за счет поглощения для образцов композиционных материалов на основе ГФ

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 22. ПВДФ является полимером, не проявляющим сильномагнитных свойств. В этом случае значение

намагниченности насыщения и остаточной намагниченности композитов обусловлены влиянием ферромагнитных частиц ГФ и по величине эти магнитные характеристики должны быть пропорциональны концентрации ГФ в композиционном материале.

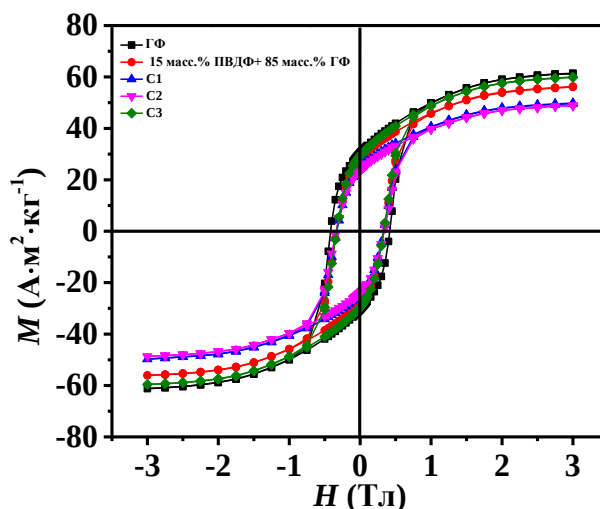


Рисунок 22 – Полевые зависимости удельной намагниченности ГФ и композиционного материала 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ

Ожидаемым явилось также то, что увеличение содержания ЭГ приводит к снижению M_s и M_r , за исключением образца С3, в котором эти значения оказались выше, чем для С1 и С2. Подобное увеличение намагниченности наблюдалось и ранее авторами работы [24], 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 [25,26].

Значения M_s композитов определяются фазой гексаферрита, поскольку ЭГ и ПВДФ являются диамагнитными веществами. Уменьшение намагниченности приводит к увеличению поля магнитной анизотропии $H_a = 2K/M_s$, где K – постоянная одноосной магнитной анизотропии ГФ. Увеличение H_a может способствовать усилению поглощения электромагнитных излучений в высокочастотном диапазоне [27]. 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, по-видимому, связано с усилением обменного взаимодействия и уменьшением полей анизотропии [28]. Кроме того, значение H_c у всех образцов оказалось выше 1 кЭ, что указывает на формирование магнитотвердого материала, перспективного для создания постоянных магнитов.

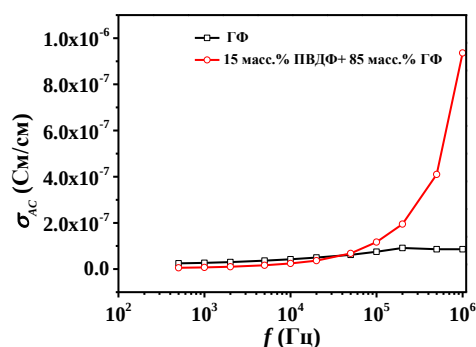


Рисунок 23 – Частотные зависимости электропроводности гексаферрита ГФ и композиционного материала, содержащего 15 масс.% ПВДФ и 85 масс.% ГФ

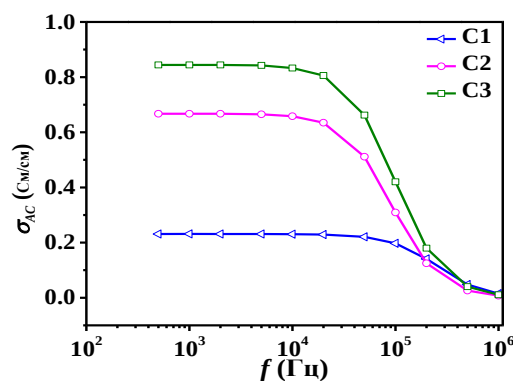


Рисунок 24 – Частотные зависимости электропроводности композиционного материала с 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ и различной концентрацией ЭГ

На рисунке 23 показаны значения электропроводности на переменном токе (σ_{AC}) в зависимости от частоты при комнатной температуре для гексаферрита ГФ и композита на его основе (15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ). На рисунке 24 приведены значения электропроводности на переменном токе (σ_{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 σ_{AC} увеличивается с увеличением частоты как для гексаферрита, так и для композиционного образца 15 масс.% ПВДФ+85 масс.% ГФ. В то же время образцы с добавками даже незначительного количества графита при частоте выше 100 кГц демонстрируют поведение, имеющее противоположную тенденцию.

Авторы [29,30] 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 [31]. 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 [32].

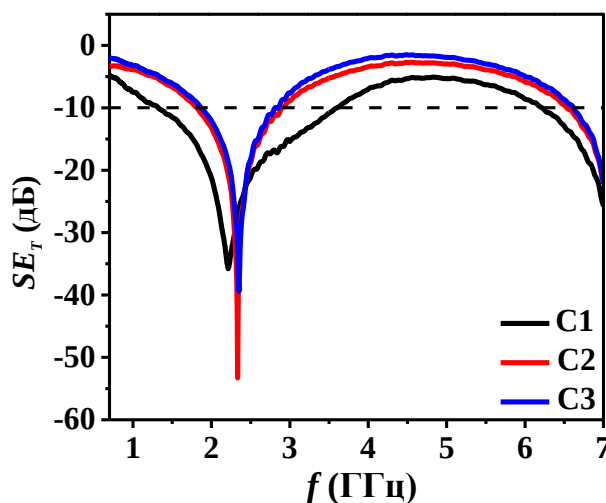


Рисунок 25 – Частотные зависимости общей эффективности экранирования для композиционного материала 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ с различной концентрацией ЭГ

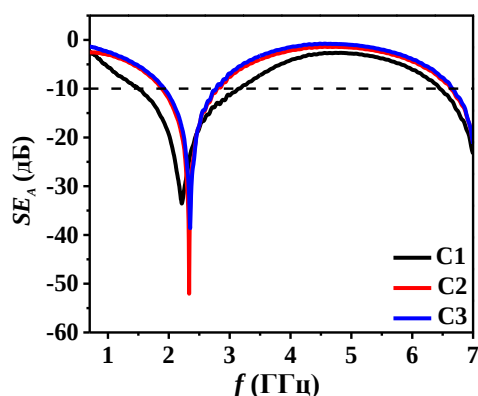


Рисунок 26 – Частотные зависимости эффективности экранирования за счет поглощения для композиционного материала с 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ и различной концентрацией ЭГ

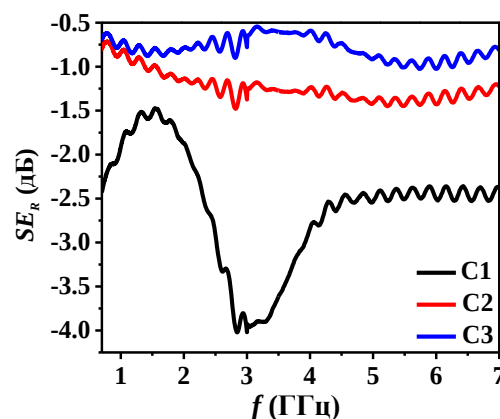


Рисунок 27 – Частотные зависимости эффективности экранирования за счет отражения для композита с 15 масс.% ПВДФ + 85 масс.% ГФ и различной концентрацией ЭГ

Итоговая эффективность экранирования в диапазоне частот 700 МГц – 7 ГГц представлена на рисунке 25. Максимальное значение эффективности экранирования, составляющее более $|-50 \text{ дБ}|$ было обнаружено в образце C2 на частоте около 2,4 ГГц. Также стоит отметить, что общая эффективность экранирования достигается за счет высокого поглощения и низкого отражения, частотные зависимости которых представлены на рисунках 26 и 27 соответственно. Эффективность экранирования за счет поглощения составляет более $|-40 \text{ дБ}|$, что приводит к эффективности поглощения, превышающей 90% [33]. Все исследованные композиты могут быть использованы в

качестве электромагнитных экранирующих материалов. При этом 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 SnO_2 и 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 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 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.

Литература

- [1] H. Wei, M. Wang, W. Zheng, Z. Jiang, Y. Huang, 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 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] 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>.
- [4] 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).
- [5] R. Peymanfar, S. Ghorbanian-Gezaforodi, E. Selseleh-Zakerin, A. Ahmadi, A. Ghaffari, Tailoring $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3/\text{La}/\text{Sr}$ 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>.
- [6] 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>.
- [7] 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>.
- [8] P.B. Braun, J. Hornstra, J.I. Leenhouts, *Philips Res. Rep.* 12 (1957) 491–548.
- [9] 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.
- [10] 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>.
- [11] T. Kimura, Magnetoelectric hexaferrites, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 3 (2012) 93–110. <https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-020911-125101>.
- [12] 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>.
- [13] 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>.
- [14] 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>.
- [15] 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>.
- [16] Y. Zhang, X. Wang, M. Cao, Confinedly implanted NiFe_2O_4 -rGO : Cluster tailoring and highly tunable electromagnetic properties for selective-frequency microwave absorption, *11* (2018) 1426–1436.

- [17] 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/10.1016/j.memsci.2017.11.071>.
- [18] 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/10.1016/j.matchemphys.2018.06.080>.
- [19] A. Goldman, Ferrite Processing, *Mod. Ferrite Technol.* (2006) 151–216.
- [20] L. Deng, Y. Zhao, Z. Xie, Z. Liu, C. Tao, R. Deng, Magnetic and microwave absorbing properties of low-temperature sintered $\text{BaZr}_x\text{Fe}_{(12-x)}\text{O}_{19}$, *RSC Adv.* 8 (2018) 42009–42016. <https://doi.org/10.1039/C8RA08783K>.
- [21] 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/10.1016/j.compositesb.2019.107690>.
- [22] 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>.
- [23] 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>.
- [24] 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>.
- [25] 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>.
- [26] 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>.
- [27] 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>.
- [28] 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>.
- [29] 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>.
- [30] 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>.
- [31] 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>.
- [32] 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>.
- [33] 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>.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ

(в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, и входящие в базы данных WoS и Scopus)

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 Magnetics 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 $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{12}\text{O}_{19}$ ($x < 0.1$) 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)