

На правах рукописи

*Вагнер*

Вагнер Дмитрий Викторович

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ РАДИОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ ФЕРРИТОВ

Специальность  
01.04.03 «Радиофизика»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Томск-2019

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет», на кафедре радиоэлектроники.

**Научный руководитель:** кандидат физико-математических наук,  
доцент **Доценко Ольга Александровна**

**Официальные оппоненты:**

**Гынгазов Сергей Анатольевич**, доктор технических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», ведущий научный сотрудник;

**Минин Роман Владимирович**, кандидат технических наук, научно-исследовательский отдел структурной макрокинетики Томского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН» (г. Красноярск)

Защита состоится 24 декабря 2019 г. в 15 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.268.04, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» по адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 40, ауд. 201.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ТУСУРа по адресу: 634034. г. Томск, ул. Красноармейская, 146 и на официальном сайте организации: <https://postgraduate.tusur.ru/urls/vxsy0l0m>

Автореферат разослан 24 октября 2019 г.

Ученый секретарь совета,  
профессор, д.т.н.



Акулиничев Ю.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

В последние годы на объектах автоматизированных систем управления применяется большое количество аппаратуры: современные радиостанции, средства радионаблюдения, устройства охраны и сигнализации, компьютеры нового поколения. Использование этой аппаратуры в целом позволяет значительно ускорить и улучшить обработку, сбор, хранение и передачу информации, необходимой для управления автоматизированными процессами, а также облегчить работу обслуживающего персонала. Однако наличие такого большого количества радиоэлектронных средств приводит к возникновению побочного электромагнитного излучения (ПЭМИ), что может привести к утечке информации и вывести оперативную аппаратуру из строя. Безопасным ПЭМИ является только в том случае, если оно равно нулю на границе контролируемой зоны объекта. Создание таких условий возможно двумя способами. Первый – увеличение радиуса контролируемой зоны. Второй – использование материалов (в виде жестких и гибких экранов), поглощающих ПЭМИ непосредственно внутри помещений. Так как реализация первого способа возможна только за редким исключением, необходимо решать проблему, используя материалы, поглощающие электромагнитное излучение. Большая часть корпусов и конструкций современной высокочастотной радиоаппаратуры состоит из металлических материалов. Известно, что при падении электромагнитной волны на металлическую поверхность образуется пучность магнитной составляющей электромагнитного излучения. Нанесение магнитного радиопоглощающего материала позволяет снизить интенсивность отраженного излучения. Перспективными материалами для изготовления защитных покрытий, снижающих излучение СВЧ диапазона, являются оксидные ферритмагнетики с гексагональной кристаллической структурой (гексаферриты).

Термином гексаферриты в литературе принято обозначать широкий класс тройных окислов с гексагональной кристаллической структурой, основным магнитоактивным ионом в которых является ион трехвалентного железа. Гексаферриты используются для изготовления магнитных композиционных материалов. При этом магнитные характеристики композиционных материалов могут варьироваться в очень широких пределах, что и определяет интерес к ним как с точки зрения их практического использования, так и с точки зрения развития представлений о природе ферритмагнетизма и возможности создания новых магнитных материалов с необходимыми магнитными свойствами. Высокие значения полей магнитной кристаллографической анизотропии (МКА), присущие гексагональным ферритам, дают возможность использовать их в технических устройствах, работа которых основана на явлении резонанса во внутренних магнитных полях в диапазоне СВЧ. Увеличивается количество работ, посвященных использованию композитов на основе гексагональных ферритмагнетиков для разработки элементов магнитной записи информации и решения проблемы электромагнитной совместимости (ЭМС) радиоэлектронных устройств.

К настоящему времени библиография, посвященная исследованию свойств полимерных материалов на основе гексаферритов, весьма обширна. Однако в подавляющем большинстве работ исследуются структурные либо магнитные характеристики композитов, зависящие от химического состава, легирования другими элементами, термообработки, воздействия механической активации и т.д. Лишь в очень немногочисленных работах предприняты попытки проследить взаимосвязь магнитных параметров и структуры композиционного материала, а именно, расположения кристаллитов в материале, размера кристаллитов, а также их формы. Одним из методов изменения структуры является воздействие на композиционный материал магнитным полем в процессе его изготовления (магнитное текстурирование). Этот метод, используемый для текстурирования сплошных поликристаллических материалов, известен достаточно давно. Имеется необходимость в исследовании возможности применения магнитной обработки композиционных материалов для изменения их электромагнитных свойств. Применение порошков гексагональных ферритов для изготовления магнитно-текстурированного композиционного материала данным методом является наиболее обоснованным, так как частицы порошка имеют несферическую форму и высокие значения полей анизотропии, что позволит получить материалы с высокой степенью текстуры. Данный способ позволит улучшить радиопоглощающие свойства материалов без изменения химического состава наполнителя, и без увеличения его количества в готовом изделии. Исходя из вышесказанного, реализация данного способа получения радиопоглощающего материала является актуальной задачей в радиофизике.

#### **Цели и задачи диссертационной работы.**

Перед данной работой поставлены следующие цели:

1. разработка методики получения композиционных радиоматериалов с улучшенными магнитными характеристиками для решения задач электромагнитной совместимости и других практических применений;
2. экспериментальное исследование электромагнитного отклика и спектров диэлектрической и магнитной проницаемости композиционных материалов на основе порошков оксидных гексагональных ферримагнетиков.

Для достижения этих целей были поставлены и решены следующие теоретические и экспериментальные задачи:

1. проведен аналитический обзор литературных источников по теме диссертации, и анализ возможных способов влияния на величину электромагнитных параметров композитов на основе гексагональных ферримагнетиков;
2. разработано устройство для текстурирования магнитных композиционных материалов постоянным магнитным полем;
3. модернизирован комплекс для исследования магнитных свойств магнитоупорядоченных материалов «Магнитометр Н-04»;
4. выбраны объекты исследования: порошки оксидных гексагональных ферримагнетиков Y-, Z-, W-, U-типа;

5. изготовлены образцы композиционных материалов на основе порошков гексаферритов;

6. проведены исследования морфологии поверхности образцов композиционных материалов методом сканирующей электронной микроскопии;

7. проведены исследования структуры образцов композиционных материалов методом рентгенофазового анализа;

8. проведены исследования электромагнитного отклика экспериментальных образцов композиционных материалов;

9. из результатов измерения электромагнитного отклика вычислены спектры диэлектрической и магнитной проницаемости композиционных материалов;

10. проведена оценка эффективности метода магнитного текстурования композиционных материалов на основе гексаферритов, для определения возможности его применения при изготовлении радиоматериалов с улучшенными магнитными характеристиками.

**Научная новизна.** Впервые был предложен способ изготовления текстурованного магнитного полимерного материала на основе гексаферритов путем внесения его в постоянное магнитное поле во время полимеризации и воздействия на него ультразвука.

Впервые измерены спектры коэффициентов отражения и прохождения полимерных композиционных материалов на основе гексаферритов Y-, W-, Z- и U-типа.

Впервые вычислены спектры диэлектрической и магнитной проницаемости композиционных материалов на основе гексаферритов Y-, W-, Z- и U-типа. Показано, что одновременное воздействие магнитного поля и ультразвука на композиционный магнитный материал на основе порошка гексаферрита в процессе его полимеризации увеличивает значения магнитной проницаемости.

**Научная значимость заключается в следующем:**

1. полученные в диссертационной работе результаты способствуют расширению области применения метода магнитного текстурования для исследования фундаментальных свойств композиционных радиоматериалов на основе порошков гексаферритов;

2. получены экспериментальные данные по зависимости комплексной магнитной проницаемости изотропных и анизотропных образцов композиционных материалов с разным фазовым составом от частоты, указывающие на новые свойства композитов на основе порошков ферритов с гексагональной структурой;

3. предложенный способ изготовления текстурованных композиционных материалов на основе гексаферритов с плоскостью легкого намагничивания применим для других композитов с различными магнитными наполнителями;

4. предложенный способ изготовления текстурованных магнитных композиционных материалов позволяет изменять рабочий диапазон частот

радиоаппаратуры, за счет увеличения (или уменьшения) значения коэффициента отражения.

### **Практическая значимость.**

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы:

1. для уменьшения количества исходного сырья при изготовлении радиоматериалов с высокими электромагнитными характеристиками на основе порошков гексаферритов с плоскостью легкого намагничивания;
2. для решения задач электромагнитной совместимости на предприятиях радиоэлектронной промышленности;
4. для расчета радиоэлектронных устройств, при разработке которых используют магнитные композиционные радиоматериалы (сердечники катушек индуктивности, поглотители, фазовращатели и др.);
5. для оценки влияния текстуры магнитных композиционных материалов на основе порошков гексаферритов с плоскостью легкого намагничивания на изменение электромагнитных характеристик изделий на их основе.

### **Методы исследования.**

Для реализации поставленных задач применялись экспериментальные методы и численный расчет.

Исследование электромагнитных характеристик композиционных радиоматериалов на основе порошков гексаферритов проводилось волноводным  $R-T$  методом с использованием коаксиальной измерительной ячейки.

Экспериментальное исследование морфологии поверхности образцов композиционных материалов на основе гексагональных ферритов проводилось методом сканирующей электронной микроскопии.

Экспериментальное исследование внутренней структуры композиционных материалов на основе гексаферритов проводилось методом рентгенофазового анализа.

Вычисление спектров диэлектрической и магнитной проницаемости проводилось модифицированным методом Бейкера-Джарвиса.

### **На защиту выносятся следующие положения:**

1. Техническое решение, основанное на одновременном воздействии в процессе полимеризации постоянного магнитного поля величиной 4 кЭ и ультразвуковых колебаний на магнитный композиционный материал, содержащий порошок гексаферрита с плоскостью легкого намагничивания размером не более 80 мкм и эпоксидного клея, позволяет избежать образования агломератов магнитной фазы и градиентной структуры вдоль вертикальной оси образца, что приводит к возникновению степени текстуры до 73 % для композита на основе порошка гексаферрита  $BaCo_{2,4}Ti_{0,4}Fe_{23,2}O_{41}$ , и до 86 % для композита на основе порошка гексаферрита  $Ba_2NiCuFe_{12}O_{22}$ .

2. Полимеризация в постоянном магнитном поле величиной 4 кЭ с воздействием ультразвуковых колебаний композиционного магнитного материала, содержащего 70 масс. % порошка гексаферрита  $BaCo_{2,4}Ti_{0,4}Fe_{23,2}O_{41}$  размером менее 80 мкм, приводит к выстраиванию плоскостей легкого намагничивания кристаллитов гексаферрита вдоль направления постоянного

магнитного поля и увеличению значений действительной части магнитной проницаемости в 1,4 раза в диапазоне частот 0,1–1 ГГц и мнимой части магнитной проницаемости в 1,9 раз в диапазоне частот 1–4 ГГц.

3. Полимеризация в постоянном магнитном поле величиной 4 кЭ, с воздействием ультразвуковых колебаний, композиционного магнитного материала, содержащего 75 масс. % порошка гексаферрита  $\text{Ba}_2\text{NiCuFe}_{12}\text{O}_{22}$  размером менее 60 мкм, приводит к выстраиванию плоскостей легкого намагничивания кристаллитов гексаферрита вдоль направления постоянного магнитного поля, и увеличению значений действительной части магнитной проницаемости в 1,5 раза в диапазоне частот 100–800 МГц и мнимой части магнитной проницаемости более чем в 2 раза в диапазоне частот 0,75–5 ГГц.

**Достоверность результатов работы обеспечивается:**

1. сравнением результатов работы с независимыми экспериментальными данными, их соответствием и согласованностью между собой;
2. анализом реальных инструментальных погрешностей;
3. проведением измерений электромагнитных характеристик исследуемых образцов различными методами на поверенном оборудовании и аттестованными методиками центра коллективного пользования (ЦКП) Томского государственного университета «Центр радиофизических методов измерения, диагностики и исследований параметров природных и искусственных материалов», аккредитованного на техническую компетентность.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертационной работы были представлены на конференциях различного уровня: 1) X Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2013); 2) IV Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы радиофизики – 2012» (г. Томск, 2012); 3) Международной конференции студентов и молодых ученых «Современные проблемы радиотехники и телекоммуникаций РТ – 2013» (г. Севастополь, 2013); 4) V Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы радиофизики – 2013» (г. Томск, 2013); 5) IX Международной научно-практической конференции «Электронные средства и системы управления» (г. Томск, 2013); 6) III Всероссийской микроволновой конференции (г. Москва, 2015); 7) Международной молодежной научной школе «Актуальные проблемы радиофизики» (г. Томск, 2017); 8) Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы радиофизики АПР-2017» (г. Томск, 2017); 9) Двадцать четвертой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых учёных (г. Томск, 2018).

По теме диссертации опубликовано 13 работ, в том числе: 5 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 7 статей в журналах, входящих в базу данных SCOPUS и Web of Science, 1 патент на полезную модель. Подана заявка на изобретение.

**Личный вклад автора.** Данная диссертационная работа выполнялась в Томском государственном университете на радиофизическом факультете на кафедре радиоэлектроники. Автором собрана установка для текстурования

магнитных диэлектриков постоянным магнитным полем, изготовлены экспериментальные образцы, измерены коэффициенты отражения и прохождения, вычислены электромагнитные характеристики исследуемых материалов, а также проведена обработка полученных данных. Автор принимал непосредственное участие в модернизации установки для измерения кривых намагничивания магнитных материалов в импульсном магнитном поле, проводил измерения магнитных характеристик на данной установке. Совместно с научным руководителем диссертационной работы, к.ф.-м.н. доцентом О.А. Доценко поставлена научная задача, обсуждены и опубликованы основные результаты исследований.

**Структура и объём работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырёх разделов, заключения, списка литературы и приложений. Работа содержит 105 страниц, 89 рисунков, 8 таблиц, 4 приложения. Список литературы 79 источников.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Работа начинается с **введения**, в котором рассмотрена актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы и задачи исследования; приведены защищаемые положения; показаны достоверность, научная новизна и практическая значимость полученных результатов; кратко изложено содержание работы.

В **первом разделе** проводится аналитический обзор литературных источников по трем направлениям.

В первой части обзора рассматриваются статические и динамические электромагнитные характеристики магнитных композиционных материалов на основе ферритов с гексагональной структурой. Определено, что в настоящее время применение магнитных композиционных материалов в современной технике наиболее эффективно, чем сплошных материалов. Для применения композиционного материала при производстве определенного типа устройств необходимо знать его электромагнитные характеристики, а также их зависимость от частоты и температуры. Основное внимание при изготовлении композитов уделяется его наполнителям: размер, форма, электромагнитные свойства. Наиболее подходящими наполнителями для изготовления магнитного полимерного композита являются ферриты с гексагональной структурой, так как они обладают высокими значениями магнитной проницаемости в области высоких частот, низкой электропроводностью, анизотропными свойствами, высокими значениями удельной намагниченности. Наиболее известны гексагональные ферриты, которые содержат барий и кобальт в качестве двухвалентных катионов. Существуют гексаферриты, содержащие и другие катионы, например ферриты М-, W-, Z- и Y-типа, содержащие стронций, цинк, никель, магний, медь и другие. Гексагональные ферриты являются ферромагнитными материалами, и их магнитные свойства неразрывно связаны с их внутренней кристаллической структурой. Все они обладают определенной энергией магнитокристаллической анизотропии, то есть их намагниченность имеет предпочтительную ориентацию внутри структуры кристалла. Их можно

разделить на две основные группы: группа с легкой осью намагничивания (одноосные гексаферриты) и группа с легкой плоскостью (или конусом) намагничивания (ферроксилены).

Во второй части раздела рассматриваются методы синтеза гексаферритов, которые могут использоваться в качестве наполнителей для изготовления композиционных материалов. К самым распространенным методам синтеза относятся: керамический метод, метод химического осаждения, метод золь-гель горения, самораспространяющийся высокотемпературный синтез. От способа синтеза сплошных ферритов зависят их электрические и магнитные характеристики, а также механические свойства, что, в свою очередь, оказывает влияние на свойства композитов на их основе. Проводится сравнение магнитных характеристик гексаферритов W-, Z-, Y-типа, синтезированных различными методами.

Приведен обзор методов воздействия на электромагнитные характеристики композиционных материалов на основе гексаферритов. Основное количество статей посвящено гексаферритам W-, M-, Z- и Y-типа. Влиять на характеристики гексаферритов можно в результате воздействия на них дополнительного обжига, механической активацией, добавлением примесей других материалов, воздействием внешнего магнитного поля. Показано, как изменяются динамические (магнитная и диэлектрическая проницаемость) и статические (намагниченность насыщения, коэрцитивная сила) характеристики магнитных композитов от различных внешних воздействий.

В третьей части раздела рассмотрены способы производства материалов на магнитной основе с упорядоченной структурой, реализуемые различными установками и приборами. Изготовление текстурованных образцов сплошных материалов известно с середины XX века. Существует ряд методов, с помощью которых изготавливаются магнитные материалы с текстурованным расположением кристаллитов. Например, текстурованные образцы можно получить из гексагональных ферритов, так как их частицы имеют несферическую форму. Кристаллы этих ферритов растут преимущественно в базисной плоскости и медленнее всего – вдоль оси  $c$ .

Рассмотрены механизм и принцип работы различных установок для создания текстурованных материалов из ферритов и других магнитных материалов при помощи воздействия на них внешнего магнитного поля. Как правило, все они предназначены для сплошных материалов, и имеют ряд недостатков: слипание частиц активной фазы, в результате которого образуются большие агломераты, которые трудно сориентировать в магнитном поле; ограничение размера зерен магнитного порошка; громоздкость установок; низкая механическая прочность получаемых образцов; отсутствие выбора для матрицы материала; необходимость контроля плотности порошка в брикетах в течение всего технологического процесса, чтобы не возникла слабая механическая фиксация частиц, что может привести к разрушению текстуры; требование большого количества исходных материалов и другие.

В результате проведенного литературного обзора можно сделать вывод, что существуют различные типы гексагональных ферритов, которые находят свое применение в современной СВЧ технике. Гексаферриты являются наиболее перспективными материалами, которые применяются в радиотехнике. Одно из самых важных достоинств данных материалов – это сохранение электромагнитных свойств в микроволновом диапазоне частот.

Основной задачей на сегодняшний день является нахождение наиболее эффективного способа воздействия на характеристики материалов, с целью их улучшения. К данным характеристикам относятся: магнитная проницаемость, диэлектрическая проницаемость, намагниченность насыщения, коэрцитивная сила и другие.

Существуют различные методы синтеза гексагональных ферритмагнетиков, которые известны достаточно давно, а также множество способов воздействия на их электромагнитные характеристики. Это позволяет достигать различных значений величин магнитных и диэлектрических характеристик у гексаферритов одного химического состава.

Одним из самых эффективных методов является обработка материалов при полимеризации магнитным полем, так как позволяет получать материалы с высокими электромагнитными свойствами, затрачивая на их изготовление значительно меньше материала. Также применение данного способа, в отличие от других, не приводит к изменению химического состава. Из этого следует, что данный способ позволит уменьшить размеры радиоматериалов на основе ферритов и расширить область их применения.

Известны различные методы изготовления сплошных поликристаллических магнитных материалов на основе различных магнитных наполнителей путем создания в объеме материала магнитной текстуры. Для реализации данных методов разработаны установки и приборы, которые позволяют в результате воздействия на материал магнитных полей, создать новые анизотропные поликристаллические материалы с улучшенными характеристиками.

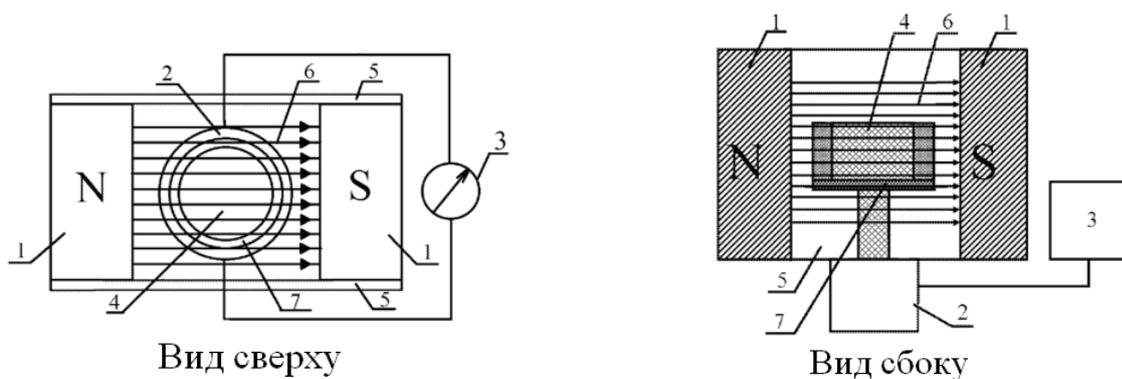
На данный момент в современной СВЧ технике все чаще применяются композиты с магнитным наполнителем, за счет ряда своих достоинств по сравнению со сплошным магнитным материалом: 1) более низкий вес; 2) наименьшие затраты исходного сырья для его изготовления; 3) возможность добавления в композиционный материал сегнетоэлектрической фазы, которая позволяет изменять характеристики материала и воздействовать на их величину электрическим полем; 4) возможность изготовления композитов различной формы. Из результатов, полученных при аналитическом обзоре литературы, обнаружено, что практически нет исследований, посвященных оценке зависимости электромагнитных характеристик магнитных композиционных материалов от обработки его внешним постоянным магнитным полем.

Исходя из этого, была разработана установка для текстурования магнитных композиционных материалов внешним магнитным полем, которая позволяет создать анизотропные магнитные композиционные материалы с улучшенными характеристиками.

Во **втором разделе** описаны принцип работы и конструкция установки для текстурирования магнитных диэлектриков постоянным магнитным полем, приводится описание экспериментальных средств исследования электромагнитных параметров, методики проведения измерений, обоснование достоверности получаемых результатов и оценка погрешности измерений.

Принципиальная схема разработанного устройства для текстурирования магнитных диэлектриков постоянным магнитным полем представлена на рисунке 1.

Электромагнит (позиция 1) состоит из двух обмоток и двух ферромагнитных сердечников (позиция 5) диаметром 10 см. Зазор между сердечниками можно изменять в пределах от 10 до 70 мм. Изменение расстояния между сердечниками приводит к изменению величины магнитного поля, создаваемое ими. Источником питания электромагнита является прибор УИП-1 (позиция 3), который питается от сети переменного тока 220 В частоты  $50 \pm 5$  Гц.



1 – постоянные магниты, 2 – электромотор, 3 – блок питания,  
4 – фторопластовая форма, 5 – магнитопровод, 6 – силовые линии постоянного магнитного поля, 7 – ультразвуковая пластинка

Рисунок 1 – Принципиальная схема установки

Изменение величины напряжения на источнике питания приводит к изменению тока в обмотках, а, значит, и величины магнитного поля. Электромотор (позиция 2) в установке используется для вращения образца в магнитном поле. Применение ультразвуковой пластины (позиция 7) позволяет получать равномерное распределение наполнителя в объеме текстуруемого композиционного материала. Для передачи напряжения на ультразвуковую пластину используется подвижный контакт. Конструкция контакта позволяет с легкостью присоединять на контактную пару проводники, по которым проходит сигнал от источника переменного напряжения (низкочастотного генератора сигналов) и проводить юстировку в различных эксплуатационных условиях, а также позволяет минимизировать негативное влияние от

неоднородного металлического объекта на однородность магнитного поля внутри рабочей зоны магнита.

Для изготовления текстурованного композиционного материала жидкая суспензия, которая включает в себя магнитный наполнитель и связующее, помещается в форму (позиция 4). Форма изготовлена из фторопласта и позволяет получить готовые образцы в виде тороидальной шайбы с внешним диаметром 7 мм и внутренним диаметром 3 мм. Форма закрепляется при помощи пластмассовой струбцины на электромотор, таким образом, что ее плоскость расположена параллельно силовым линиям постоянного магнитного поля (позиция 6). Затем производится подача питающего напряжения от источников на ультразвуковую пластину и электромотор, который начинает вращаться с необходимой частотой. Ультразвуковая пластина включается автоматически на заданный промежуток времени. После этого включается электромагнит и задается необходимая величина постоянного магнитного поля. Установка находится во включенном состоянии до полной полимеризации образца, длительность которой зависит от используемых исходных материалов. Полученный материал вынимается из заготовки, после чего подвергается механической обработке. Механическая обработка включает в себя исключение дефектов и шероховатостей внешних поверхностей материала, а также доведение образца до необходимых размеров с целью полного перекрытия коаксиального волновода стандарта  $3.05 \times 7$  мм для измерения частотных зависимостей коэффициентов отражения и прохождения. Для оценки эффективности работы установки и определения характеристик текстуры образца, производится сравнение его свойств с аналогичным по геометрии и составу образцом, но полученным без внешнего воздействия на него внешним постоянным магнитным полем.

Для исследования электромагнитных характеристик изготовленных образцов радиопоглощающих материалов использовались средства измерения, описанные в данном разделе. Для измерения намагниченности насыщения использовался автоматизированный комплекс для исследования магнитных свойств материалов «Магнитометр Н-04». Чтобы уменьшить погрешность измерения данного комплекса, была проведена его модернизация, а именно изготовлен новый индукционный датчик, в виде компенсационной катушки, который позволил значительно улучшить точность проводимых измерений. Для измерения спектров коэффициентов отражения и прохождения использовался измеритель Р4М-18 (НПП МИКРАН, Томск) предназначенный для частотно-панорамного определения комплексных  $S$ -параметров, а также других характеристик нелинейных цепей.

Вычисление спектров комплексных диэлектрической и магнитной проницаемости, по результатам измеренных коэффициентов отражения и прохождения, проводился методом Бейкера-Джарвиса. Метод Бейкера-Джарвиса является наиболее точным для вычисления значений комплексных диэлектрической и магнитной проницаемости, так как при проведении вычислений учитывается только размер измерительной ячейки и размер образца, в отличие от метода Николсона-Росса-Вейра, где необходимо

дополнительно учитывать расстояние от образца до плоскостей калибровки. Это позволяет значительно упростить вычисления и уменьшить их ошибку.

**Третий раздел** посвящен экспериментальному исследованию удельной намагниченности исследуемых гексагональных ферритмагнетиков и структуры композиционных радиоматериалов на их основе.

Исследовались образцы магнитно-текстурованных и нетекстурованных композиционных материалов, состав наполнителя которых приведен в таблице 1. В качестве связующего материала использовался эпоксидный клей. Технология изготовления образцов подробно описана в основном тексте работы.

Таблица 1 – Исследуемые образцы

№	Состав наполнителя	Размер частиц, мкм	Содержание наполнителя, масс. %	Толщина образца, мм	Величина магнитного поля*, кЭ
1	$BaCo_{2,4}Ti_{0,4}Fe_{23,2}O_{41}$	80	70:30	2,53	0
2	$BaCo_{2,4}Ti_{0,4}Fe_{23,2}O_{41}$	80	70:30	2,50	4
3	$Ba_2NiCuFe_{12}O_{22}$	60	75:25	3,43	0
4	$Ba_2NiCuFe_{12}O_{22}$	60	75:25	3,39	4
5	$BaCo_{0,6}Zn_{1,4}Fe_{16}O_{27}$	80	70:30	2,30	0
6	$BaCo_{0,6}Zn_{1,4}Fe_{16}O_{27}$	80	70:30	2,34	4
7	$Ba_4CoZnFe_{36}O_{60}$	80	65:35	2,49	0
8	$Ba_4CoZnFe_{36}O_{60}$	80	65:35	2,50	4

Примечание: \* поле приложено параллельно плоскости образца.

Исследование кривых намагничивания порошков гексаферритов (наполнителя) проводилось в импульсных намагничивающих полях до величин  $H \approx 19$  кЭ на автоматизированном комплексе для исследования магнитных свойств магнитоупорядоченных материалов «Магнитометр Н-04». Полевые зависимости удельной намагниченности ( $\sigma$ ) измерялись при убывании намагничивающего поля от максимальной величины. Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Величины удельной намагниченности насыщения гексаферритов

Формула гексаферрита	Тип гексаферрита	$\sigma$ , Гс·см <sup>3</sup> /г
$BaCo_{0,6}Zn_{1,4}Fe_{16}O_{27}$	W-тип	80,7
$Ba_4CoZnFe_{36}O_{60}$	U-тип	68,4
$BaCo_{2,4}Ti_{0,4}Fe_{23,2}O_{41}$	Z-тип	51,6
$Ba_2NiCuFe_{12}O_{22}$	Y-тип	31,9

Морфология поверхности композитов определялась методом сканирующей электронной микроскопии на приборе TESCAN VEGA 3 SBH (Чехия). Образец помещали на алюминиевую подложку, покрытую углеродной проводящей лентой.

На рисунках 2 и 3 представлены фотографии морфологии поверхности образцов № 1 и № 2 (Z-тип), изготовленных в результате обработки магнитным полем, направленным параллельно плоскости образца (рисунок 3) и без обработки (рисунок 2).

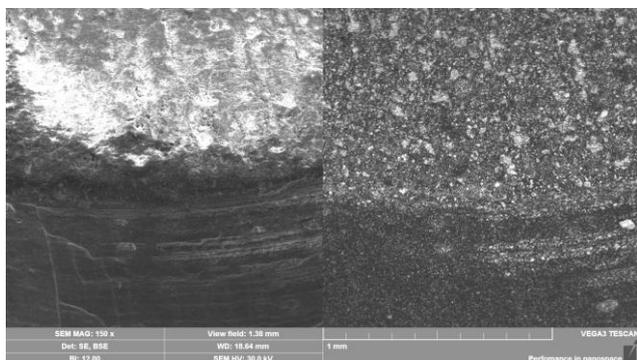


Рисунок 2 – Морфология поверхности образца № 1

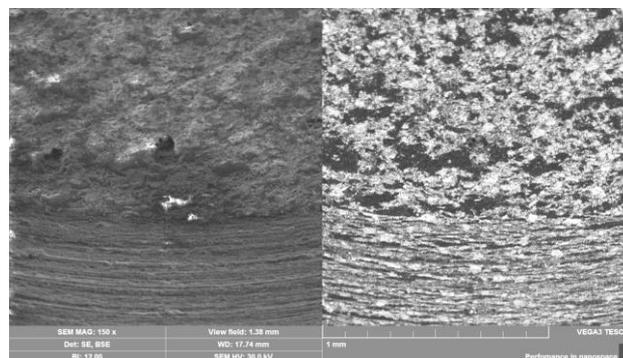


Рисунок 3 – Морфология поверхности образца № 2

На поверхности композитов видны области наполнителя – частицы серого цвета с гексагональной формой. Частицы наполнителя преимущественно имеют размер 40 – 50 мкм. Область черного цвета соответствует полимерной матрице (эпоксидный клей). Наблюдается отсутствие воздушных пор и других внешних дефектов на поверхности образцов.

Внешняя структура образцов № 1 и № 2 имеет существенные различия. Во-первых, поверхность образца, перпендикулярная силовым линиям магнитного поля имеет «листовую» текстуру. Во-вторых, на поверхности образца, параллельной направлению силовых линий магнитного поля, частицы наполнителя занимают большую площадь. В результате можно утверждать, что частицы гексагонального феррита выстроились вдоль направления внешнего постоянного магнитного поля в виде слоев, между которыми располагается связующий материал.

Фотографии морфологии поверхности образцов № 3 и № 4 (Y-тип) представлены на рисунках 4 и 5.

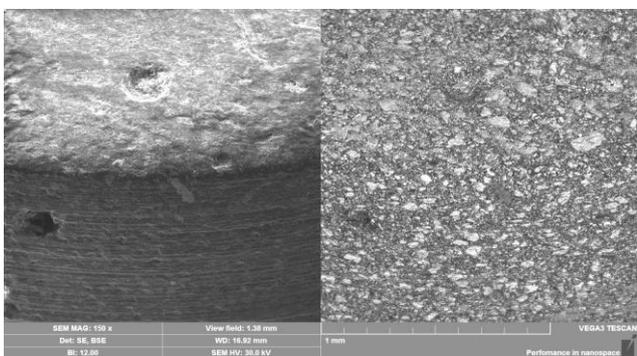


Рисунок 4 – Морфология поверхности образца № 3

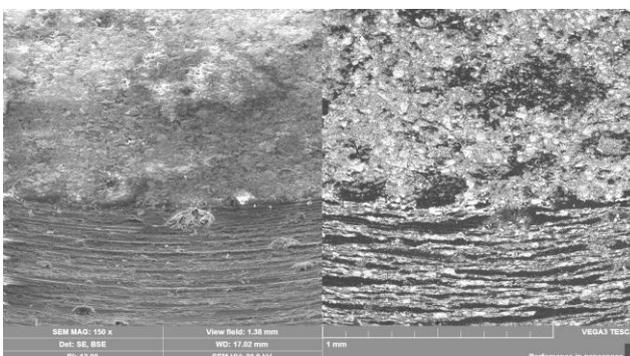


Рисунок 5 – Морфология поверхности образца № 4

Образцы имеют поверхностную структуру аналогичную образцам на основе гексаферритов Z-типа. Частицы наполнителя преимущественно имеют размер 50 мкм.

Результаты исследований морфологии поверхности остальных образцов из таблицы 1 приведены в основном тексте работы.

Исследование структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Исследования выполнены в Материаловедческом центре коллективного пользования ТГУ, г. Томск.

На рисунке 6 приведены рентгеновские дифракционные диаграммы магнитных полимерных композиционных материалов на основе  $\text{Ba}_3\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{23,2}\text{O}_{41}$  (образец № 1, образец № 2). На рентгенограммах видно, что произошло перераспределение интенсивности отражения рентгеновских лучей от плоскости магнитно-текстурованного образца. Причем интенсивность пика отражения от базисной плоскости, соответствующей плоскости легкого намагничивания, увеличилась почти в 3 раза, в то время как другие отражения уменьшились. Это соответствует степени текстуры образца, равной 73 %.

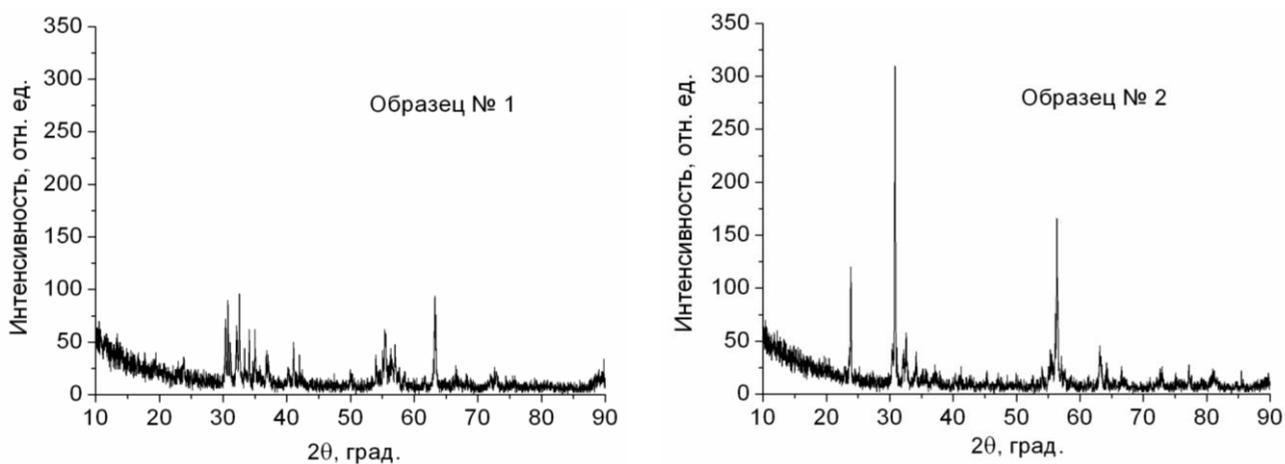
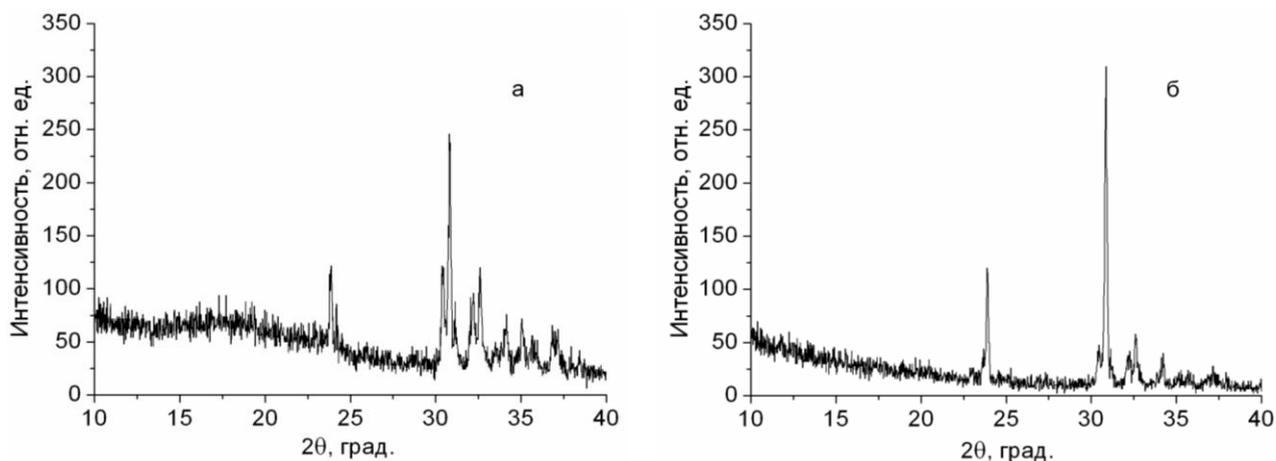


Рисунок 6 – Рентгеновские дифракционные диаграммы

На рисунке 7 приведено сравнение рентгеновских дифракционных диаграмм двух образцов магнитного полимерного композиционного материала на основе  $\text{Ba}_3\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{23,2}\text{O}_{41}$ . Первый был изготовлен при помощи установки для магнитного текстурования с дополнительным воздействием ультразвука в процессе полимеризации, второй – без воздействия ультразвука.

Обнаружено, что пики отражения от базисной плоскости, соответствующей плоскости легкого намагничивания у образца, изготовленного без воздействия ультразвука, значительно меньше и соответствуют степени текстуры 57 %, что значительно ниже, чем степень текстуры у образца, полимеризованного с применением ультразвука (73 %).

Тем самым определено, что воздействие ультразвука на образец, находящийся в магнитном поле во время полимеризации, позволяет получать равномерное распределение наполнителя в объеме магнитно-текстурованного композиционного материала, увеличивая степень текстуры и, следовательно, электромагнитные характеристики.



а – магнитно-текстурованный образец, изготовленный без применения ультразвука; б – магнитно-текстурованный образец, изготовленный с применением ультразвука

Рисунок 7 – Рентгеновские дифракционные диаграммы магнитных полимерных композиционных материалов на основе  $\text{Ba}_3\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{23,2}\text{O}_{41}$

Исследование структурных параметров образцов композиционных материалов на основе гексагонального ферримагнетика Y-типа приведено в основном тексте работы.

**Четвертый раздел** посвящен экспериментальному исследованию частотных зависимостей коэффициентов отражения, диэлектрической (ДП) и магнитной проницаемости (МП) экспериментальных образцов композиционных материалов на основе гексаферритов.

На рисунках 8 и 9 изображены рассчитанные спектры ДП и МП исследуемых образцов № 1 и № 2. Действительные части ДП имеют значения  $\epsilon' \approx 5,0$  отн. ед. во всем исследуемом частотном диапазоне. Значения мнимых частей ДП особенностей не имеют, их значения составляет  $\epsilon'' \approx 0,8-0,9$  отн. ед.

Отсутствие областей дисперсии ДП указывает на то, что в исследуемом диапазоне частот в композиционных материалах присутствует только электронная поляризация.

Действительная часть начальной магнитной проницаемости образца № 1 составляет  $\mu' \approx 2,5$  отн. ед, образца № 2  $\mu' \approx 3,5$  отн. ед. При переходе в область более высоких частот ее значения уменьшаются до  $\mu' \approx 1,0$  отн. ед.

На спектрах мнимой части магнитной проницаемости наблюдаются две области дисперсии. Это вызвано проявлением резонанса доменных границ на частоте 1,5 ГГц и естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) – на частоте 4 ГГц. В диапазоне частот 1–6 ГГц мнимая часть магнитной проницаемости образца № 1  $\mu'' \approx 0,7$  отн. ед., образца № 2  $\mu'' \approx 1,2$  отн. ед. В результате можно сделать вывод, что магнитная обработка материала приводит к увеличению значений действительной части начальной магнитной проницаемости магнитно-текстурованного образца композиционного материала на основе порошка данного феррита в отличие от аналогичного материала без магнитной текстуры, на 40 % в диапазоне частот 0,1–1 ГГц,

мнимая часть магнитной проницаемости увеличивается на 90 % в диапазоне частот 1–4 ГГц. Это происходит за счет выстраивания плоскостей частиц наполнителя в направлении параллельном поверхности образца.

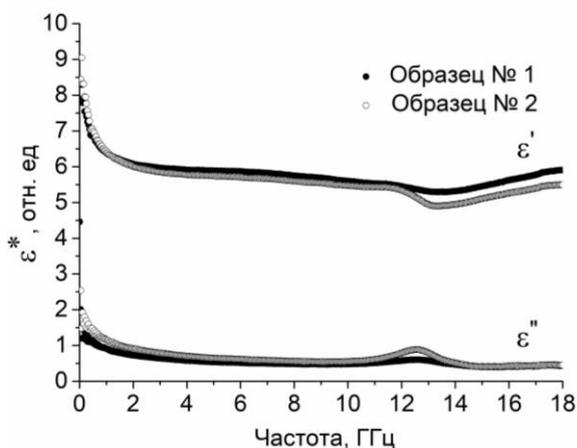


Рисунок 8 – Спектры диэлектрической проницаемости

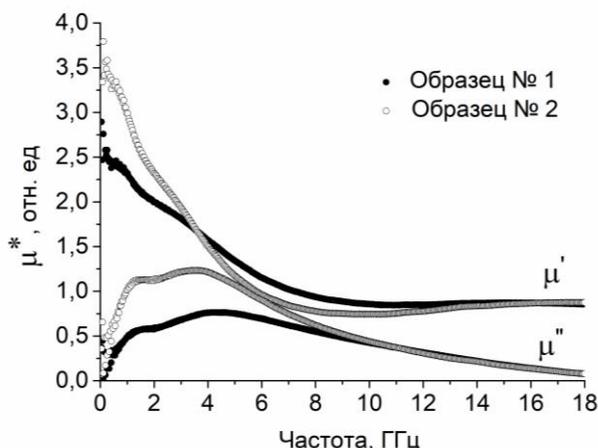


Рисунок 9 – Спектры магнитной проницаемости

На рисунке 10 изображены спектры коэффициентов отражения композиционных материалов на основе порошка гексаферрита  $\text{BaCo}_{2,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{23,2}\text{O}_{41}$ .

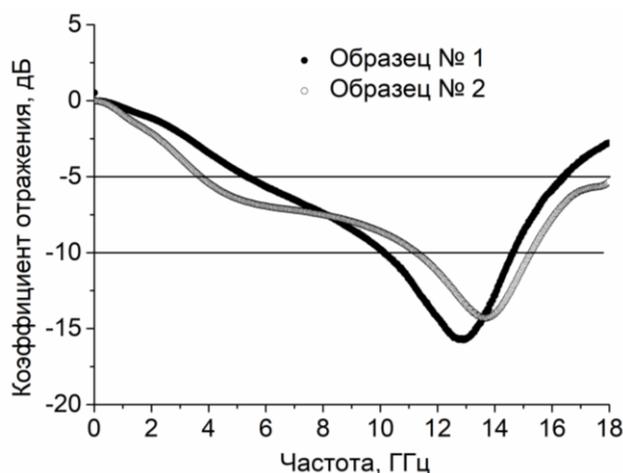


Рисунок 10 – Спектры коэффициентов отражения образцов № 1 (нетекстурованного) и № 2 (магнитно-текстурованного)

Коэффициент отражения нетекстурованного композиционного материала (образец № 1) меньше минус 5 дБ в диапазоне частот 5,4–16,3 ГГц. Коэффициент отражения магнитно-текстурованного материала (образец № 2) меньше минус 5 дБ в диапазоне частот 3,7–18 ГГц. Таким образом, показано, что магнитное текстурирование предложенным способом позволяет получить материал с улучшенными поглощающими свойствами без изменения концентрации активной фазы, что проявляется в увеличении ширины рабочей полосы частот.

Спектры диэлектрической и магнитной проницаемости исследуемых образцов № 3 и № 4 изображены на рисунках 11, 12. Значение действительной части ДП образца № 4 ( $\epsilon' \approx 6,5$  отн. ед.) выше на 36 % в диапазоне частот 0,1–1 ГГц и на 20 % в диапазоне частот 1–10 ГГц, чем у образца № 3 ( $\epsilon' \approx 5,5$  отн. ед.). Значения мнимой части ДП образца № 4 увеличились в результате его обработки магнитным полем на 90 % в диапазоне частот 1–10 ГГц, по сравнению с образцом № 3 изготовленного без внешних воздействий.

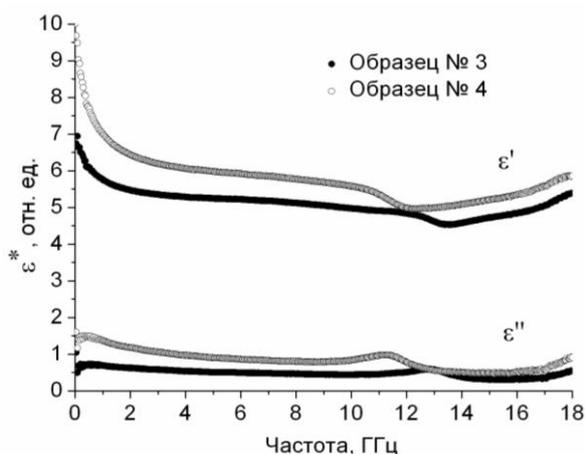


Рисунок 11 – Спектры диэлектрической проницаемости

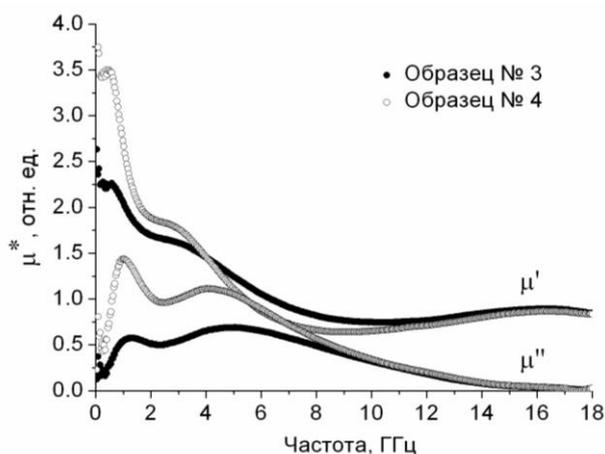


Рисунок 12 – Спектры магнитной проницаемости

Рост значений ДП связан с тем, что гексаферрит  $\text{Ba}_2\text{NiCuFe}_{12}\text{O}_{22}$ , используемый в качестве наполнителя в исследуемом композиционном материале, является проводящим материалом. Его проводимость составляет  $8,2 \text{ кОм}^{-1}$ . Выстраивание частиц данного порошка в сонаправленном направлении приводит к возникновению проводящих структур внутри образца.

Действительная часть начальной магнитной проницаемости для нетекстурованного образца № 3 составляет  $\mu' \approx 2,25$  отн. ед. Обработка магнитным полем привела к ее увеличению, и для образца № 4 она примерно равна  $\mu' \approx 3,5$  отн. ед., что на 56 % выше. При переходе в область более высоких частот у образцов наблюдается уменьшение значения МП до  $\mu' \approx 1,0$  отн. ед.

На спектрах мнимой части магнитной проницаемости наблюдаются две области дисперсии. Это вызвано проявлением резонанса доменных границ на частоте 1,2 ГГц и ЕФМР – на частоте 5 ГГц. В диапазоне частот 0,75–5 ГГц мнимая часть магнитной проницаемости образца № 4 увеличивается более чем в 2 раза относительно МП образца № 3, и составляет  $\mu'' \approx 1,2$  отн. ед. Исходя из приведенных данных, можно утверждать, что обработка материала постоянным магнитным полем приводит к изменению электромагнитного отклика и значительно увеличивает значения магнитной проницаемости, что аналогично композитам на основе порошка гексаферрита  $\text{BaCo}_{2,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{23,2}\text{O}_{41}$ .

На рисунке 4.7 изображены измеренные спектры коэффициентов отражения композиционных материалов на основе гексаферрита  $\text{Ba}_2\text{NiCuFe}_{12}\text{O}_{22}$  в диапазоне частот 0,01–18 ГГц. Коэффициент отражения

образца № 3 меньше минус 10 дБ в диапазоне частот 6,1–12,2 ГГц. Коэффициент отражения образца № 4 меньше минус 10 дБ в диапазоне частот 4,4–12,6 ГГц. Изменение рабочей полосы частот связано с изменением диэлектрической и магнитной проницаемости исследуемого материала.

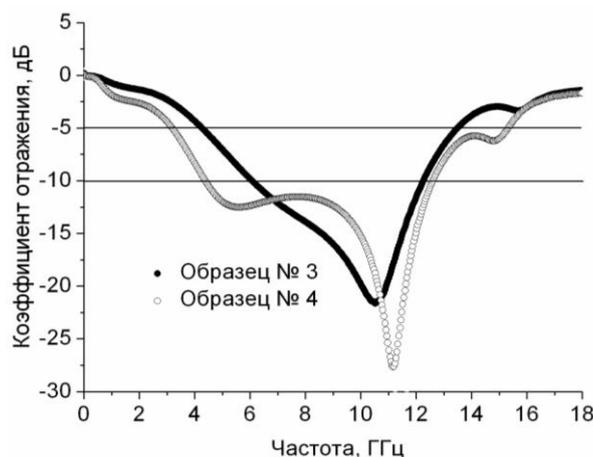


Рисунок 13 – Спектры коэффициентов отражения образцов № 3 (нетекстурованного) и № 4 (магнитно-текстурованного)

Результаты исследований частотных зависимостей коэффициентов отражения, диэлектрической и магнитной проницаемости остальных экспериментальных образцов из таблицы 1 приведены в основном тексте работы.

**В заключении изложены основные результаты исследования:**

1. Разработана установка для текстурования магнитных диэлектриков постоянным магнитным полем.
2. Модернизирован комплекс для исследования магнитных свойств магнитоупорядоченных материалов «Магнитометр Н-04».
3. Измерены значения намагниченности насыщения порошков гексаферритов  $\text{Ba}_3\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{23,2}\text{O}_{41}$ ,  $\text{Ba}_2\text{NiCuFe}_{12}\text{O}_{22}$ ,  $\text{BaCo}_{0,6}\text{Zn}_{1,4}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  и  $\text{Ba}_4\text{CoZnFe}_{36}\text{O}_{60}$ .
4. Изготовлены композиционные материалы на основе порошков гексаферритов.
5. Исследована морфология поверхности образцов композиционных материалов методом сканирующей электронной микроскопии. Показано, что воздействие внешнего магнитного поля приводит к перераспределению положения частиц в структуре образца.
6. Измерены рентгеновские дифракционные диаграммы композиционных материалов на основе порошков гексаферритов  $\text{Ba}_3\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{23,2}\text{O}_{41}$  и  $\text{Ba}_2\text{NiCuFe}_{12}\text{O}_{22}$ . Показано, что интенсивность пиков отражения от базисной плоскости, соответствующей плоскости легкого намагничивания у образцов, изготовленных в нормальных условиях, значительно меньше, чем у образцов, изготовленных при воздействии на них внешнего магнитного поля и ультразвуковых колебаний.

7. Измерены спектры коэффициентов отражения и прохождения композиционных материалов на основе порошков гексагональных ферритов.

8. Вычислены спектры комплексной магнитной и диэлектрической проницаемости методом Бейкера-Джарвиса исследуемых композиционных материалов. Показано, что значения магнитной проницаемости композиционных материалов на основе порошков гексаферритов  $\text{Ba}_3\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{23,2}\text{O}_{41}$  и  $\text{Ba}_2\text{NiCuFe}_{12}\text{O}_{22}$ , имеющих плоскость легкого намагничивания, увеличивается в результате их обработки магнитным полем и ультразвуком во время полимеризации.

9. Рассчитаны спектры коэффициентов отражения исследуемых композиционных материалов на основе порошка гексаферрита  $\text{Ba}_2\text{NiCuFe}_{12}\text{O}_{22}$  для определения достоверности измерений.

10. Разработан способ изготовления радиопоглощающего материала, и подана заявка на изобретение

Результаты диссертационного исследования внедрены в научную и производственную деятельность предприятия.

Разработанная установка для текстурования магнитных диэлектриков постоянным магнитным полем используется в учебном процессе на радиофизическом факультете Томского государственного университета.

## СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Статьи в журналах, включенных в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук:*

1. Доценко О.А. Микроволновые характеристики композиционных смесей, содержащих наноразмерные порошки сегнетоэлектриков и ферритов / О. А. Доценко, В.И. Суслев, **Д.В. Вагнер**, О.А. Кочеткова // Доклады Томского государственного университета систем управления и радиоэлектроники. – 2012. – Т. 2, № 2 (26). – Ч. 2. – С. 59–62.

2. Доценко О.А. Влияние внешнего магнитного поля на структуру и электромагнитные характеристики композита, содержащего бариевый феррит Z-типа / О.А. Доценко, К.О. Фролов, К.В. Дорожкин, **Д.В. Вагнер** // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т. 61, № 10 (730). – С. 119–123.

3. **Вагнер Д.В.** Структура, магнитные характеристики и электромагнитный отклик гексагональных ферримагнетиков Y-типа и композиционных материалов на их основе / Д.В. Вагнер, О.А. Доценко, В.А. Журавлев // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62, № 4. – С. 21-28.

4. Доценко О.А. Исследование электромагнитных характеристик порошков мультиферроиков в частотном диапазоне 3-12 ГГц / О.А. Доценко, **Д.В. Вагнер**, О.А. Кочеткова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2012. – Т. 55, № 8/2. – С. 179–180.

5. Доценко О.А. Функциональные радиоматериалы для обеспечения электромагнитной совместимости радиоэлектронных средств / О.А. Доценко, **Д.В. Вагнер**, О.А. Кочеткова // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56, № 8/2. – С. 260–262.

*Патенты:*

6. Патент 165067 Российская Федерация, МПК H01F 38/00, Устройство для текстурирования магнитных диэлектриков постоянным магнитным полем / О.А. Доценко, В.И. Сусяев, В.А. Журавлев, **Д.В. Вагнер**, К. О. Фролов: заявитель и патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (ТГУ) (RU). – № 2015156023/07; заявл.: 28.12.2015, опубл.: 13.09.2016.

*Публикации в прочих научных изданиях:*

7. **Wagner D.V.** Electromagnetic properties of W – hexaferrites composites with magnetic texture / D.V. Wagner, O.A. Dotsenko, O.A. Ulyanova // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040: International Conference for Young Scientists «High Technology: Research and Applications 2014», HTRA 2014. Tomsk, Russian Federation. March 26–28, 2014. – Tomsk, 2014. – P. 29–33.

8. **Wagner D.V.** Electromagnetic Properties of Z – Hexaferrites Composites with Magnetic Texture / D.V. Wagner O.A. Dotsenko, // 15th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices. Erlagor, Altai, Russian Federation, 30 June – 04 July, 2014. – Erlagon, 2014. – P. 132–136.

9. Dotsenko O.A. Electromagnetic properties of texture composite materials based on hexagonal ferrites/multiwalled carbon nanotubes / O.A. Dotsenko, K.O. Frolov, **D.V. Wagner** // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 116: International Conference on Advanced Materials and New Technologies in Modern Materials Science 2015. Tomsk, Russian Federation, November 09–11 November, 2015. – Томск, 2015. – P. 012038.

10. Dotsenko O.A. Effect of magnetic field treatment on the electromagnetic properties of polymer composite based on barium hexaferrite at microwave frequencies / O.A. Dotsenko, K.O. Frolov, V.I. Suslyayev, **D.V. Wagner** // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1772: 13th International Conference of Students and Young Scientists on Prospects of Fundamental Sciences Development, PFSD 2016. Tomsk, Russian Federation, April 26 – 29, Tomsk, 2016. – P. 040006.

11. Dotsenko O.A. Effect of Temperature on the Magnetic Permeability of Hexagonal Ferrites / O.A. Dotsenko, K.O. Frolov, **D.V. Wagner**, V.S. Dotsenko, D.V. Aksentev // Key Engineering Materials. – 2018. – Vol. 781: 13th International Conference on Radiation-Thermal Effects and Processes in Inorganic Materials, RTEP 2017. Tomsk, Russian Federation, October 9 – 14, 2017. – P. 36–40.

12. Zhuravlev V.A. Magnetocrystalline anisotropy of the multiphase samples of the hexaferrites  $Ba_2Ni_{2-x}Cu_xFe_{12}O_{22}$  studied by the ferromagnetic resonance method / V.A. Zhuravlev, V.I. Suslyayev, Y.M. Lopushnyak, **D.V. Wagner**, O.A. Dotsenko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019.

– Vol. 479: 3<sup>rd</sup> International Conference on New Material and Chemical Industry, NMCI 2018. Sanya, China, November 17 – 19, 2018. – P. 012073.

13. Zhuravlev V.A. Influence of the reagent types on the characteristics of barium hexaferrites prepared by mechanochemical method / V.A. Zhuravlev, A.A. Nevmyvaka, V.I. Itin, V.A. Svetlichnyi, I.N. Lapin, **D.V. Wagner** // Materials Today Communications. – 2019. – Vol. 21. – P. 100614-1–9.

## БЛАГОДАРНОСТИ

В заключение автор выражает глубокую благодарность доценту В.А. Журавлеву за помощь в работе, доценту В.И. Суслеяеву за полезные обсуждения результатов. А также благодарит научного сотрудника лаборатории новых материалов и перспективных технологий И.Н. Лапина за помощь в проведение исследований морфологии поверхности исследуемых материалов методом сканирующей электронной микроскопии и инженера-исследователя К.О. Фролова за помощь в автоматизации установки для текстурирования магнитных диэлектриков постоянным магнитным полем.