

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени
М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА МАГНЕТИЗМА

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

«Магнитные свойства композитных материалов на основе ферритов»

Выполнил студент:

419 группы

Шарова Валерия Валерьевна

Подпись студента

Научный руководитель:

д.ф.-м.н., профессор Перов Николай Сергеевич

Подпись научного руководителя

Допущена к защите:

Зав. кафедрой магнетизма _____

Д. ф.-м. н., профессор Перов Н.С.

Москва
2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	7
1.1 Замещение в бариевых ферритах. Изменение структуры, намагниченности и сопротивления $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$	7
1.2 Полимерные композиты	10
1.2.1 Создание композитного материала на основе силикона и гексаферрита бария, замещенного титаном $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$	10
1.2.2 Композиты	13
1.3 Микроволновые поглощающие свойства Ni-Zn ферритов	17
1.3.1 Общая характеристика Ni-Zn ферритов.....	17
1.3.2 Микроволновые поглощающие свойства NiCoZn феррита.....	19
Глава 2. ИЗУЧАЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИХ ИЗМЕРЕНИЙ	23
2.1 Изучаемые образцы.....	23
2.2 Методика измерений.....	25
2.3 Обработка результатов	25
Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	29
3.1 Серия 1: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - незамещенные гексаферриты бария	29
3.2 Серия 2: $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$ - титанозамещенные гексаферриты	35
3.3 Серия 3: $(\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.65})\text{Fe}_2\text{O}_4$	41
3.4 Сопоставление $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$, $(\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.65})\text{Fe}_2\text{O}_4$	47
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	49
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	51

ВВЕДЕНИЕ

Современные реалии и быстрое развитие промышленности ставит перед учеными различные сложные задачи. Одна из них - это поиск новых материалов, которые бы следовали новым веяниям техники и представляли бы собой специализированные материалы со специфическими, улучшенными свойствами.

Изучение характеристика материалов с интересными магнитоэлектрическими свойствами в быстро растущей области функциональных материалов является важной задачей.

Так, в последние два десятилетия стремительно растет использование композитных материалов для удовлетворения потребностей авиационной, космической и атомной отраслей. Под композитными материалами понимают материалы, состоящие из двух или более компонентов (армирующих элементов и скрепляющей их матрицы) и обладающие свойствами, отличными от суммарных свойств компонентов.

Полимерные матричные композиты приобрели важную роль, заменив обычные металлические материалы во многих аспектах, за счёт их высокими эксплуатационными характеристиками, высокой удельной жесткостью и прочностью, способностью к экономии веса, адаптированными к любой критической структурной форме, устойчивостью к разрушению и усталости, устойчивостью к повреждениям и большей стойкостью к окислению.

Широкое распространение в технике и медицине получили и оксидные ферромагнетики – ферриты (соединения на основе оксидов железа), являющиеся полупроводниковыми магнитными материалами, которые нашли явное применение как альтернатива ферромагнитным металлам и сплавам.

Применение частиц феррита в качестве компонентов композита очень привлекательно из-за их хорошо известных электромагнитных свойств,

которые они проявляют как самостоятельный материал, важный в электронных и биомедицинских технологиях [3].

Важно и то, что интерес к ферритам как компоненту полимерного композиционного материала обусловлен возможностью использования защиты от электромагнитного излучения (радиочастоты от сотен до тысяч МГц) для покрытий, в том числе для индивидуальной защиты портативных устройств.

Также ферриты являются востребованным материалом для применения в высокочастотной электронике. Для СВЧ электроники наиболее перспективными являются ферриты, имеющие структуру магнетоплюмбита, такие как гексаферрит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и твердые растворы на его основе.

В представленной работе исследован гексаферрит бария, где в качестве замещающих железо ионов применяли титан, который имеет нулевой магнитный момент и, согласно литературным сведениям, позволяют варьировать магнитные свойства в широких пределах достаточно эффективно.

Гексаферрит бария (ферроксдюр), имеющий химическую формулу $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, – это перспективный магнитножесткий материал, на основе которого изготавливаются постоянные магниты. Он обладает чрезвычайно высокими электросопротивлением (до 10^{12} Ом·см) и коэрцитивной силой (до 280 кА/м), имеют довольно большую величину остаточной магнитной индукции (до 0.35 Тл) и относительно низкую намагниченность насыщения (до 0.47 Тл), что является важнейшим свойством постоянных магнитов.

Функциональные характеристики гексаферрита бария делают его востребованным для изготовления магнитных и магнитооптических устройств, а также элементов устройств электроники сверхвысоких частот.

Замещение атомов железа в структуре гексаферрита бария другими элементами, такими как алюминий или титан, приводит к значительному изменению физических свойств, таких как магнитная проницаемость,

намагниченность насыщения, коэрцитивная сила, температура Кюри, частота ферромагнитного резонанса, электрическая проводимость.

То есть, замещение ионов Fe^{3+} различными ионами, удовлетворяющими требованию размерности, является оптимальным способом управления физико-химическими свойствами ферритов.

Учитывая, что в литературе имеются сведения о магнитных свойствах гексаферрита бария и отсутствуют сведения о создании композиционных материалов с полимерной матрицей из силикона на их основе, данная работа представляет особый интерес.

Таким образом, понимание того, как каждый из замещающих железо элементов влияет на физические свойства твердого раствора на основе гексаферрита бария, дает нам возможность плавно настраивать характеристики феррита под конкретную инженерную задачу.

Все вышесказанное характеризует актуальность данного исследования.

Таким образом, цели, определенные в выпускной квалификационной работе представлены изучением общих характеристик и свойств композитов и их видов, изучением применения оксидных ферромагнетиков – ферритов как компонентов полимерного композиционного материала.

Задачи, определенные целями исследования:

1. изучить теоретические аспекты исследования, представив результаты в форме обзора специализированных литературных источников по вопросам влияния изменения химического состава в гексаферритах бария на магнитные свойства, рассматриваемых образцов;

2. изучить теоретические аспекты исследования, представив результаты в форме обзора специализированных литературных источников по вопросам влияния изменения процентного и массового содержания ферритов в полимерной матрице на магнитные свойства композитов;

3. исследовать серии образцов композитов на основе незамещенных гексаферритов бария, титанозамещенных и ферритов шпинели;

4. измерить и обработать экспериментальные данные о магнитных свойствах двух серий композитов при различных температурных режимах;
5. проанализировать полученные результаты;
6. сформулировать и оформить основные итоги проведенной работы в рамках исследования.

Настоящее исследование представляет собой краткий обзор различных композитов, используемых в многообразных сферах промышленности, с акцентом на конкретные характеристики и особенности композитов.

Изучение ферритов на сегодняшний день является одним из актуальных научных направлений, что подтверждается большим количеством публикаций по данной теме таких отечественных исследователей как Д. А. Винника, Н. С. Перова, В. Е. Живулина, А. Ю. Старикова, К. А. Астапович, В. А. Турченко, И. А. Сопельцовой, К. С. Степановой, К. С. Литвинюка, С. А. Гудковой, Д. А. Жеребцова, Е. А. Трофимова, А. В. Труханова, С. В. Труханова, а также ряда зарубежных ученых.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Замещение в бариевых ферритах. Изменение структуры, намагниченности и сопротивления $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

Замещение ионов Fe^{3+} ионами Ti^{4+} ($S = 0$) титана носит сложный характер. Вначале изменяется зарядовое состояние ионов Fe^{3+} и образуются двухзарядные ионы Fe^{2+} в различных неэквивалентных кристаллографических позициях [23].

Далее, для октаэдрически координированного иона Fe^{2+} с понижением температуры происходит спиновый переход из высокоспинового (HS) состояния в низкоспиновое (LS) состояние.

Механизм заполнения ионами титана следующим образом влияет на изменение намагниченности гексаферритов бария:

Ионы Fe^{2+} [VI, HS] в октаэдрах могут демонстрировать переход в LS-состояние при низких температурах. Поведение намагниченности при низких температурах в сильном магнитном поле 1 Тл для титанозамещенного гексаферрита бария с $x = 1,00$ подтверждает возможность спинового перехода $\text{Fe}^{2+}[\text{VI}, \text{HS}] \rightarrow \text{Fe}^{2+}[\text{VI}, \text{LS}]$. Низкотемпературное уменьшение намагниченности ZFC и FC является результатом перестройки магнитной структуры (см. рис. 1) [23].

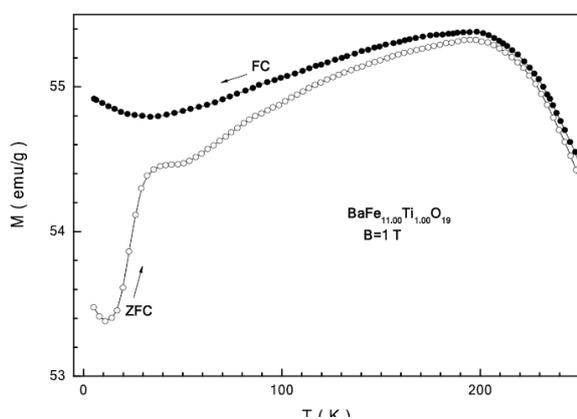


Рисунок 1. Температурная зависимость намагниченности ZFC (светлые кружки) и FC (темные кружки) для $\text{BaFe}_{11.00}\text{Ti}_{1.00}\text{O}_{19}$ в поле 1 Тл.

Концентрационные зависимости намагниченности насыщения M_s , остаточной намагниченности M_r , эффективного магнитокристаллического коэффициента K_{eff} и поля анизотропии $H_{(a)}$ при 300 (см. рис. 2) [23].

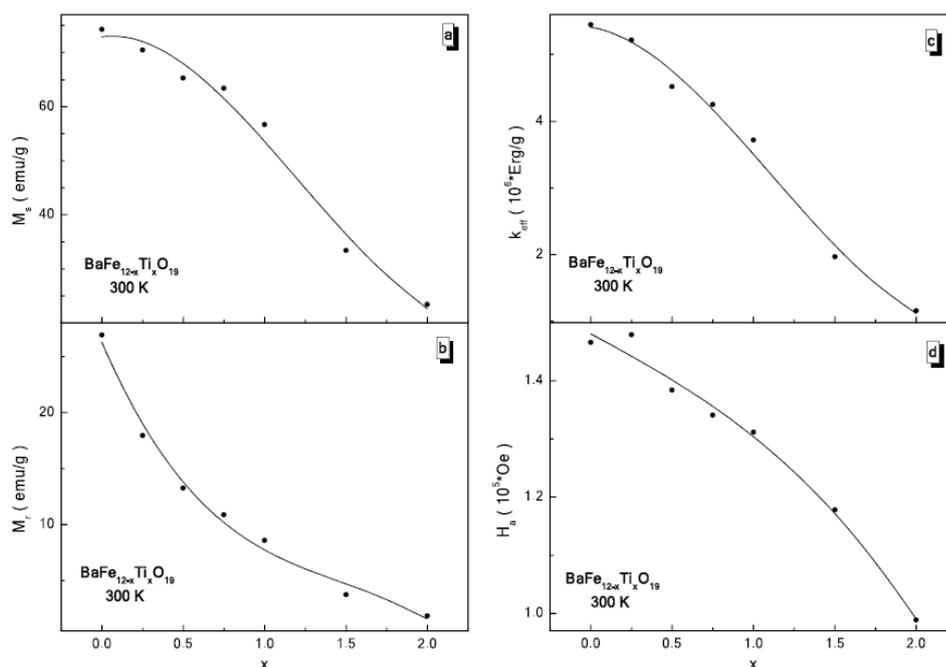


Рисунок 2. Концентрационная зависимость намагниченности насыщения M_s (а), остаточной намагниченности M_r (б), коэффициента магнитной кристаллографической анизотропии k_{eff} (в) и поля анизотропии H_a (г) для образцов $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ при комнатной температуре.

С увеличением замещения Ti^{4+} намагниченность насыщения M_s нелинейно уменьшается от максимального значения 74.3 emu g^{-1} для $x = 0.00$ до 23.4 emu g^{-1} для $x = 2.00$ [23].

Остаточная намагниченность M_r также нелинейно уменьшается от 26.9 emu/g для $x = 0.00$ до $1,9 \text{ emu/g}$ для $x = 2.00$. Также наблюдается нелинейное уменьшение эффективного магнитокристаллического коэффициента K_{eff} от $5.5 \cdot 10^6 \text{ эрг} \cdot \text{г}^{-1}$ до $1.2 \cdot 10^6 \text{ эрг} \cdot \text{г}^{-1}$.

Поле анизотропии $H_{(a)}$ немонотонно уменьшается от $1,5 \cdot 10^5 \text{ Э}$ при $x=0,00$ до $1,0 \cdot 10^5 \text{ Э}$ при $x = 2,00$ [23].

Помимо магнитных свойств, рассмотрим и электрические характеристики замещенных гексаферритов, такие как удельное сопротивление на переменном токе, действительная часть диэлектрической проницаемости и угол потерь на разных частотах.

Величина логарифма $\ln(\rho)$ сопротивления на переменном токе не меняется монотонно с концентрацией легирования. С увеличением частоты

удельное сопротивление при комнатной температуре уменьшается для всех составов (см. рис. 3) [23].

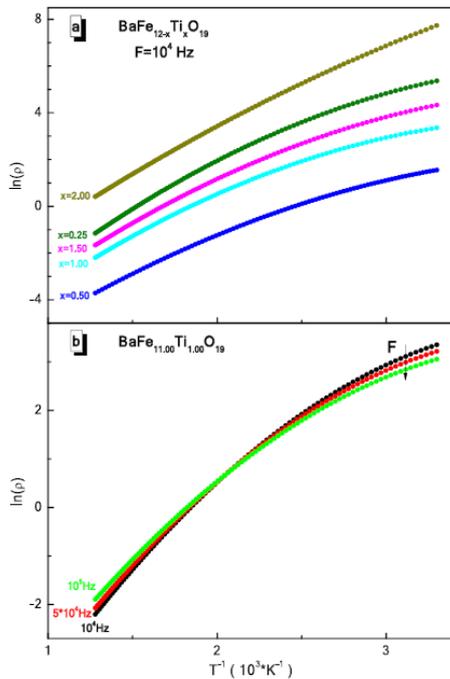


Рисунок 3. Температурная зависимость логарифма удельного сопротивления образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ на частоте 10 кГц (а) и образца с $x = 1.00$ на частотах 10, 50 и 100 кГц (б).

на переменном токе объясняется появлением двухзарядных ионов Fe^{2+} в октаэдрических позициях, что способствует прыжкам электронов.

Между разно заряженными ионами $\text{Fe}^{2+} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ с уменьшенным расстоянием прыжки электронов легче, поэтому удельное сопротивление на переменном токе уменьшается.

Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' показана на рисунке 4 [23].

Изменение сопротивления переменному току в зависимости от концентрации замещающих ионов коррелирует с изменением параметров элементарной ячейки.

В диапазоне концентраций $0.25 < x \leq 1.00$ наблюдаются минимальные значения параметра ρ и объема V . В этом же диапазоне наименьшие значения изотермического сопротивления переменного тока уменьшается.

Такое поведение сопротивления на переменном

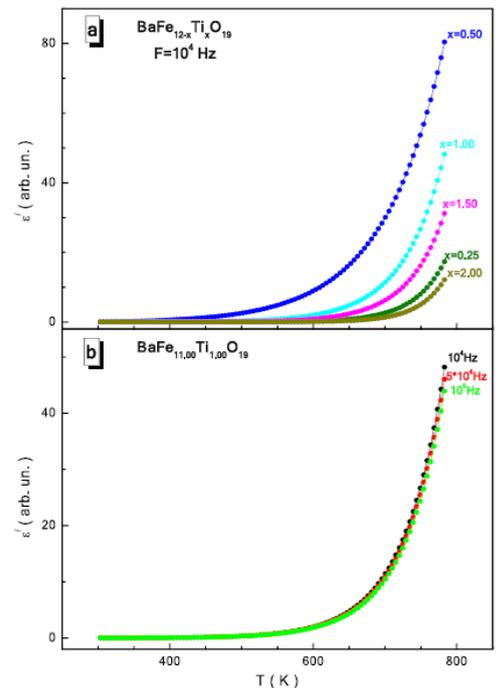


Рисунок 4. Температурная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' для $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ на частоте 10 кГц (а) и для образца с $x = 1.00$ на частотах 10, 50 и 100 кГц (б).

Эта зависимость квазиэкспоненциально возрастает с ростом температуры для всех составов и частот. Максимальное значение действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' при высоких температурах наблюдается для состава с $x = 0.50$, а минимальное значение фиксируется при $x = 2.00$. С увеличением частоты значение действительной части ϵ - диэлектрической проницаемости уменьшается. Температурная зависимость тангенса угла потерь $\text{tg}(d)$ представлена на рисунке 5 [23].

Эта зависимость характеризуется пиком в интервале температур 480–605 К.

Минимальный пик наблюдается для состава с $x = 0.50$, а максимальный пик зарегистрирован для композиции с $x = 2.00$.

С увеличением частоты пик уменьшается по величине, а также уменьшается его температура.

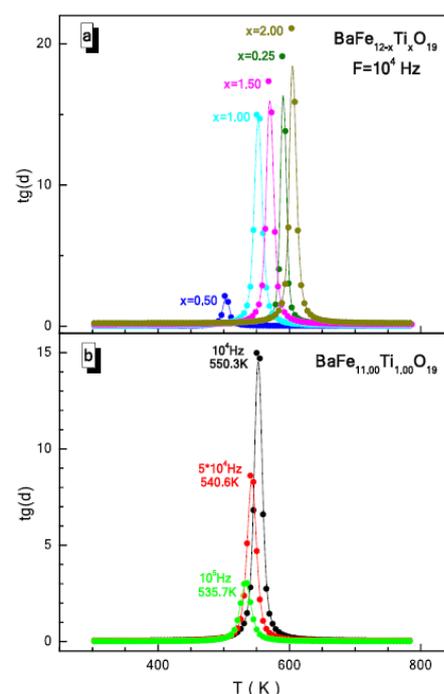


Рисунок 5. Температурная зависимость тангенсдиэлектрических потерь $\text{tg}(d)$ для образцов $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ на частоте 10 кГц (а) и для образца с $x = 1.00$ на частотах 10, 50 и 100 кГц (б).

1.2 Полимерные композиты

1.2.1 Создание композитного материала на основе силикона и гексаферрита бария, замещенного титаном $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$

Рассмотрим характеристики порошка феррита.

Исходными компонентами для приготовления образца феррита являлись порошки оксидов железа (Fe_2O_3), титана (TiO_2) и карбоната бария (BaCO_3). Исходные вещества смешивали и перетирали в течение 30 минут в агатовой ступе. В таблице 1 [6] представлен расчет массовой доли исходных веществ необходимых для синтеза образца в общей смеси шихты:

№	Химическая формула	Массовая доля компонентов		
		BaCO_3	Fe_2O_3	TiO_2
1	$\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$	0,1708	0,7601	0,0691

Таблица 1. Расчет массовой доли исходных веществ необходимых для синтеза образца в общей смеси шихты.

После перетирания полученную смесь прессовали в таблетку. Прессование производилось в металлической пресс-форме диаметром 40 мм при помощи лабораторного гидравлического пресса. Усилие прессования составляло 1.5 т/см^2 .

Полученная таблетка помещалась на платиновый лист в высокотемпературную электропечь и спекалась при температуре 1350°C в течение 5 часов.

Платиновая подложка необходима для предотвращения взаимодействия образца с элементами футеровки печи. Скорость нагрева печи составляла 400°C/ч . Скорость охлаждения печи до 900°C составляла 100°C/ч , при меньших температурах скорость охлаждения не контролировали.

Полученные в результате спекания таблетки разбивались на куски размером 2–5 мм при помощи металлической ступы. Дальнейшее измельчение проводилось при помощи шаровой мельницы. В качестве мелющих тел использовались корундовые шары.

Полученный в результате помола порошок рассеивали на фракции при помощи вибрационного станда. Для отсева использовались 8 сит с размером ячеек: 0.2; 0.16; 0.08; 0.1; 0.06; 0.08; 0.04; 0.06 мм.

На рисунках 6 и 7 [6] показаны электронные изображения поверхностей скола керамического образца. Из них видно, что поверхность образца состоит из множества микроструктур, соединенных между собой хаотичным образом.

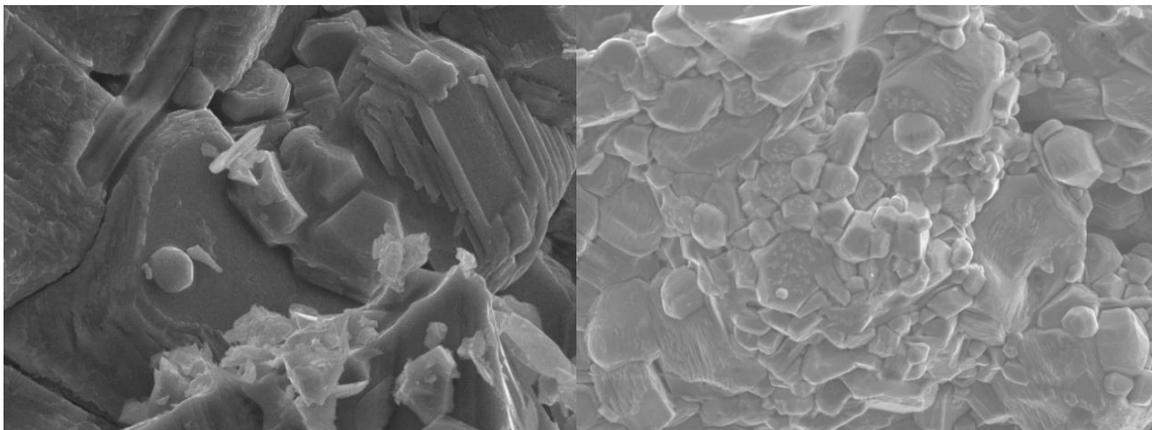


Рисунок 6. Морфология поверхности таблеток гексаферрита бария замещенного титаном.

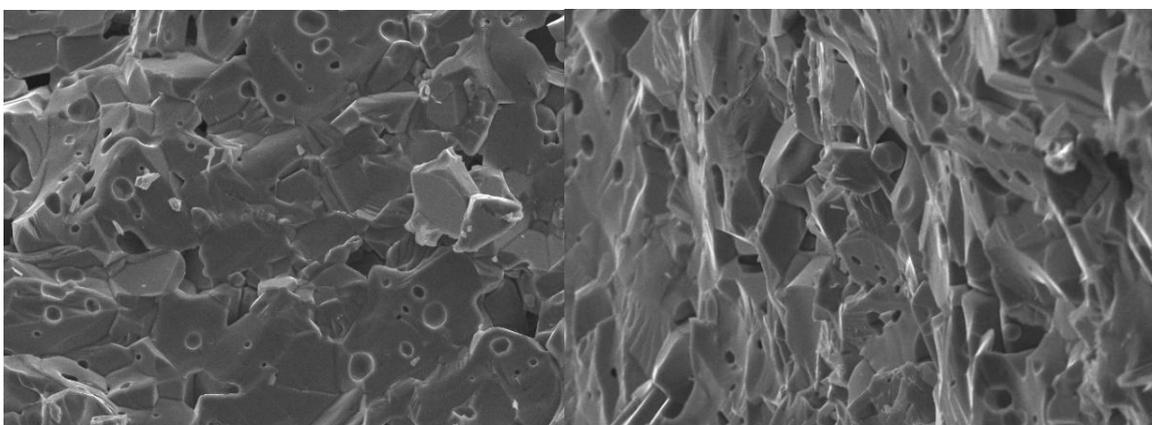


Рисунок 7. Внутренние поры зерна таблетки гексаферрита бария замещенного титаном.

Некоторые из кристаллитов имеют естественную огранку и имеют форму уплощенного шестигранника. Средний размер микроструктур варьируется в диапазоне 3 – 10 мкм.

Также было выявлено, что полученный керамический образец имеет микропоры и макропоры. Размер микропор варьируется в диапазоне от 1 до 10 мкм. Поры имеют форму шара. Указанный вид пористой структуры является закрытым. Их появление вероятнее всего связано с выделением газообразного CO_2 , который образуется при разложении карбоната бария.

Макропоры имеют размер 10 – 100 мкм. Их образование связано ростом микрокристаллов. В результате кристаллизации объём исходной шихты уменьшается, при этом образуя границы между соседними кристаллами. По мере роста кристаллитов происходит еще большее уменьшение объёма с образованием пор. Данный вид пористости открытой.

1.2.2 Композиты

Исходными компонентами для приготовления образца являлись силиконовый двухкомпонентный компаунд для литья форм марки Эластолукс – М. Плотность указанного силиконового компаунда составляет 1.04 г/см³. Плотность феррита составляет 5.2 г/см³.

Было приготовлено 2 серии образцов. В первой серии фиксировали объёмную концентрацию феррита (20 объёмных %). Во второй серии исходные вещества отмеряли в заданных процентных соотношениях (10, 20, 30, 40 и 50% феррита) и силикона соответственно. Общую навеску объемом 20 см³ смешивали в течение 5 минут в пластиковом стаканчике, далее добавляли отвердитель и ждали полного затвердевания и высыхания.

В таблицах 2 и 3 [6] представлен расчет массовой доли исходных веществ необходимых для эксперимента в зависимости от фракций BaFe₁₁TiO₁₉.

№ образца	Фракция, мм	V _ф , см ³	V _с , см ³	Феррит	Силикон	Отвердитель
1	0,1-0,16	4	16	20,820 г	16,66 г	0,333 г
2	0,08-0,1	4	16	20,777 г	16,65 г	0,334 г
3	0,06-0,08	4	16	20,820 г	16,65 г	0,333 г
4	0,04-0,06	4	16	20,810 г	16,66 г	0,333 г
5	0,04 и меньше	4	16	20,809 г	16,67 г	0,334 г

Таблица 2. Расчет массовой доли исходных веществ необходимых для эксперимента в разных процентных соотношениях, где компонент BaFe₁₁TiO₁₉ (0.04-0.06 мм).

№ образца	$V_{ф}, \text{см}^3$	$V_{с}, \text{см}^3$	Феррит	Силикон	Отвердитель
6 (10% феррита)	2	18	10,405г	18,724г	0,375 г
7 (20% феррита)	4	16	20,81 г	16,66 г	0,334 г
8 (30% феррита)	6	14	31,204 г	14,558 г	0,290 г
9 (40% феррита)	8	12	41,620 г	12,476 г	0,249 г
10 (50% феррита)	10	10	52,004 г	10,436 г	0,217 г

Таблица 3. Расчет массовой доли исходных веществ необходимых для эксперимента в разных процентных соотношениях, где компонент $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$ (0.04-0.06 мм).

На рисунках 8-10 [6] представлены внешние виды поверхности полученных пористых полимеров с содержанием 20% масс частиц $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$.

По всему объёму на материале расположены поры сферической формы. Поры образуются при отверждении связующего элемента. Размер пор варьируется в диапазоне 1–10 мкм. Светлые (белые) элементы более тяжелые, черные являются более легкими. Поры в образце расположены хаотично, и можно заметить, что чем меньше размер частиц, тем больше пор в образце.

Видно, что в образце №1 расстояние между частицами гораздо больше, чем в образце № 2 и № 3. Можно сделать вывод, что чем меньше размер частиц, тем ближе они расположены друг к другу.

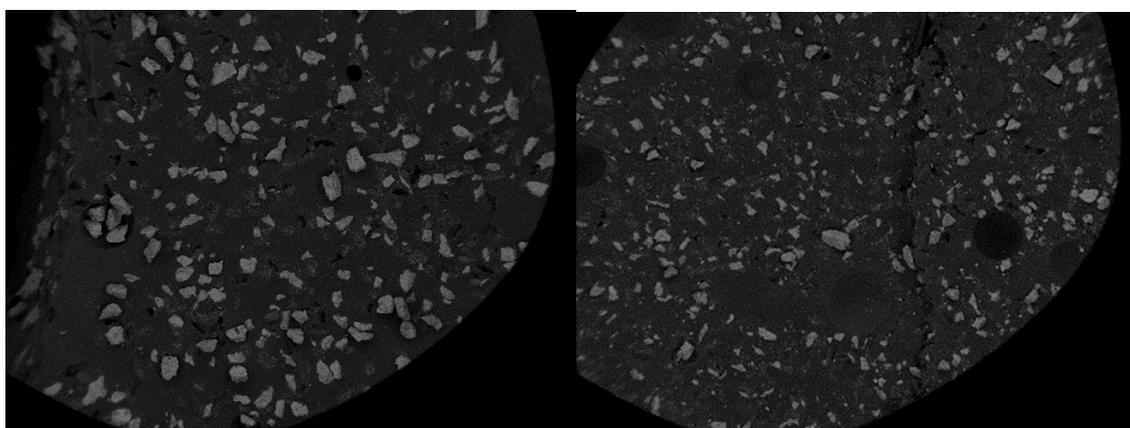


Рисунок 8. Электронное изображение образцов №1 с размером частиц 0.1-0.16 мм и № 2 с размером частиц 0.08-0.1 мм.

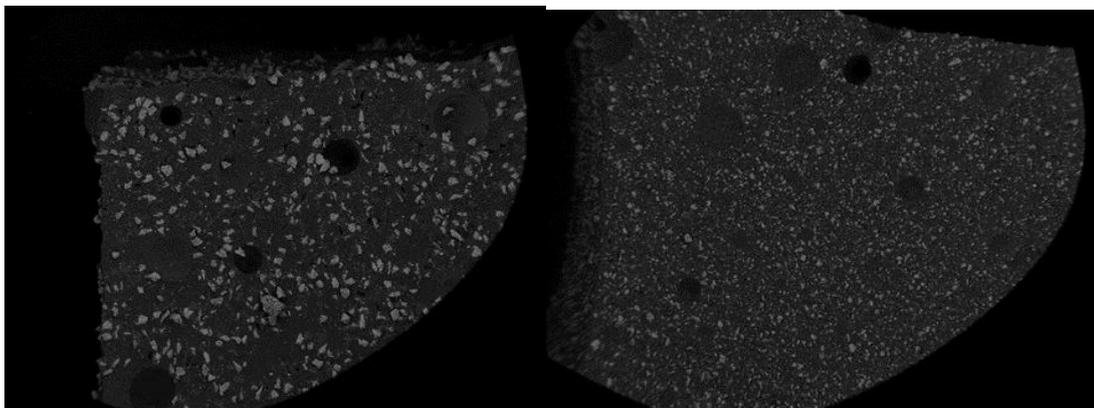


Рисунок 9. Электронное изображение образцов № 3 с размером частиц 0.06-0.08 мм и № 4 с размером частиц 0.04-0.06 мм.

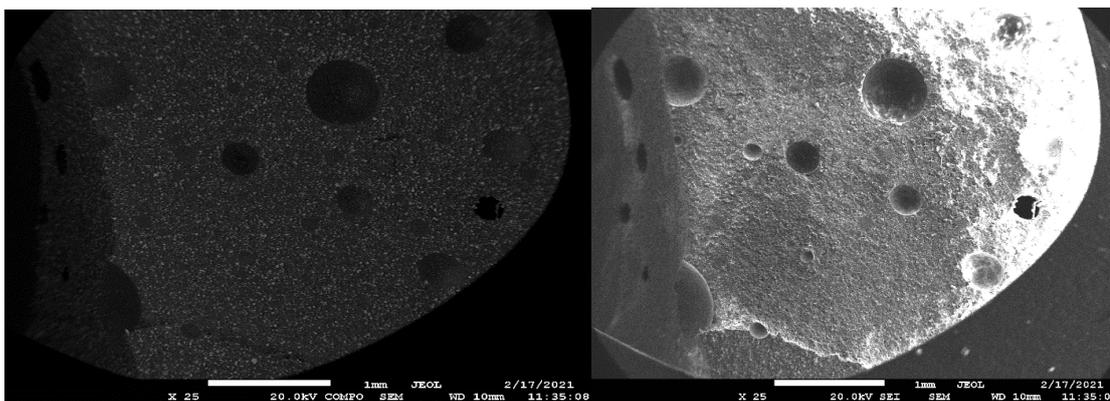


Рисунок 10. Электронное изображение образца № 5 с размером частиц 0.04 и менее мм.

Во второй серии образцов исходные вещества отмеряли в заданных процентных соотношениях (10, 20, 30, 40 и 50% феррита) и силикона соответственно.

На рисунках 11 - 13 [6] представлены электронные изображения микроструктур образцов, с разной объемной концентрацией, но одинаковыми размерами частиц феррита (0.04-0.06 мм).

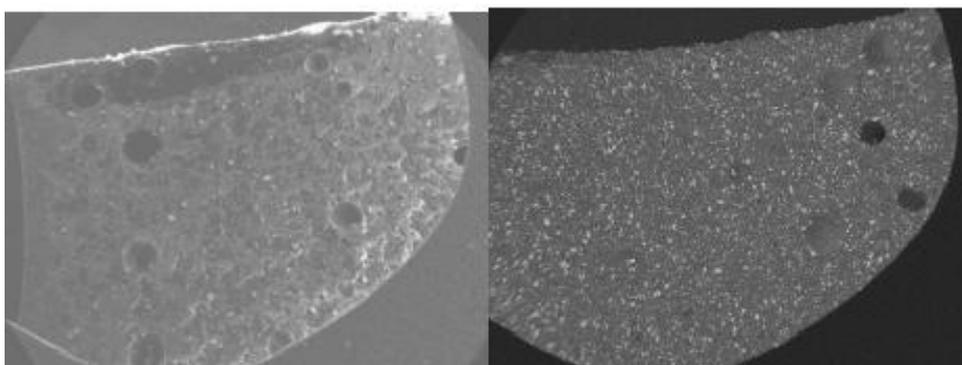


Рисунок 11. Электронное изображение образцов №6 с концентрацией феррита 10% и №7 с концентрацией феррита 20%.

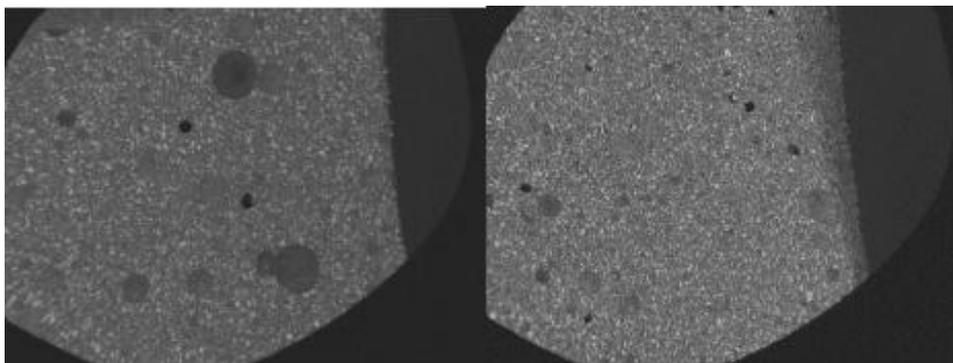


Рисунок 12. Электронное изображение образцов №8 с концентрацией феррита 30% и №9 с концентрацией феррита 40%.

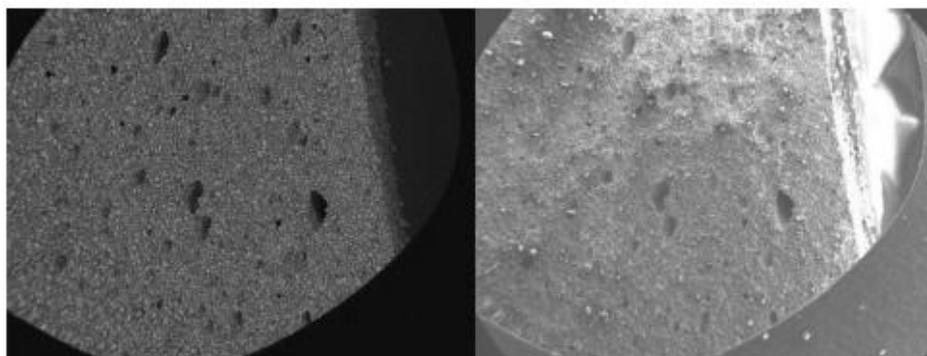


Рисунок 13. Электронное изображение образца №10 с концентрацией феррита 50%.

По данным рисункам видно, что расстояние между частицами становится меньше, при увеличении содержания феррита в образце.

Образец №10 наполненный наполовину ферритом самый вязкий и твердый, его частицы равномерно расположены в силиконе, и обладают самой высокой концентрацией. Этот образец характеризуется большей поверхностью контакта с воздухом.

Как и в предыдущих образцах, поры расположены хаотично, но в данных образцах их становится значительно больше. Поры в образцах образуются от остатков захваченного воздуха при перемешивании с отвердителем. Размер пор варьируется от 0.5 до 15 мкм. При увеличении пористости растет средний размер дефектов.

На основе полученного керамическим способом феррита и силиконового компаунда был изготовлен композитный магнитный материал.

В ходе экспериментов по созданию композитного материала было выявлено, что максимальной концентрацией магнитных частиц в таком композите, при котором материал сохраняет свои механические свойства, является концентрация 50 массовых процентов. Размер магнитных частиц также влияет на механические свойства композита.

1.3 Микроволновые поглощающие свойства Ni-Zn ферритов

1.3.1 Общая характеристика Ni-Zn ферритов

Никель-цинковые ферриты широко используются в различных компонентах для применения в высокочастотном диапазоне благодаря их высокому электрическому сопротивлению, механической твердости, и химической стабильности.

Этот феррит также особенно привлекателен для использования в высокочастотных трансформаторах и индукторах. При возникновении необходимости улучшить какие-либо свойства феррита, в него вводят небольшое количество атомов заместителя, позволяющим таким образом варьировать его магнитные свойства [2].

При приготовлении Ni-Zn феррита, многие виды добавок или заменителей были использованы для улучшения спекаемости, начальной проницаемости, стабильности в зависимости от температуры и частоты, низких магнитных потерь и т. д.

Интересным является исследование эффектов изменения состава стехиометрического Ni-Zn феррита путем частичного замещения Ni двухвалентными катионами Cu, который может влиять на атомную диффузию, кинетику спекания и собственные параметры [2].

Этот заменитель имеет большой ионный радиус, чем никель, и собственные предпочтения к двум подрешеткам в структуре шпинели, и его

включение в матрицу Ni-Zn феррита может изменить многие свойства как эффект модификации распределения катионов. Двухвалентные ионы (Me^{2+}) частично заменяют ионы Ni^{2+} в основной формуле $Ni_xZn_xFe_xO_x$.

Для приготовления образцов использовалась обычная керамическая обработка без контроля атмосферы. Сырьевые материалы (FeO^{2+} , ZnO^{2+} , NiO^{2+} , CuO^{2+}) в стехиометрических пропорциях тщательно перемешиваются в течение 2 ч с помощью шаровой мельницы.

Полученные порошки подвергаются одноосному прессованию в штампе из нержавеющей стали под давлением около N стальном штампе под давлением около Н/м без какой-либо смазки. Спрессованные гранулы (диаметр 17 мм, толщина 5-6 мм) и тороиды (внешний диаметр 16 мм, внутренний диаметр 8 мм, 4 мм толщиной) спекаются на воздухе и медленно охлаждаются в печи [2].

Для экспериментов по спеканию, гранулы и тороиды спекаются последовательно при каждой температуре: $900^\circ C$, $1000^\circ C$, $1050^\circ C$, $1100^\circ C$, $1150^\circ C$ и $1200^\circ C$, в течение 4 ч для каждой процедуры. После спекания, вес и размеры гранул измеряются для определения насыпной плотности. Скорость нагрева и охлаждения составляет около 2 C/мин, чтобы избежать разделения вторичных фаз.

На образцах, спеченных при $1100^\circ C$, влияние ионов Me^+ на некоторые физические свойства феррита Ni-Zn. Для микроструктурной характеристики полученных образцов были проведены рентгеновские дифракционные были проведены измерения с использованием FeK-излучения.

Все четыре соединения кристаллизуются в кубической симметрии, даже в присутствии ионов Яна-Теллера [12]. Отклонение значения для феррита, содержащего Cu^{2+} , может быть обусловлено присутствием ионов Cu^{2+} с большим радиусом (0.97 нм) [2].

При использовании CuO достигается значительное низкотемпературное уплотнение.

После спекания при температуре 1050° С достигается высокая плотность около 4.75 г/см, которая остается практически неизменной при более высоких температурах.

Влияние добавления CuO на плотность Ni-Zn ферритов при низких температурах в настоящее время не ясно. Возможное объяснение заключается в том, что ионы меди могут ускорять интердиффузию катионов в твердом растворе.

Также можно предположить, что CuO²⁺ может выступать в качестве агломерата, имеющего низкую температуру плавления [2].

Важно и то, что для феррита, замещенного Cu²⁺, процесс спекания процесс спекания завершается при более низких температурах, ускоряется ионами меди.

Рассмотрев заменяющие свойства ферритов, следует обратить внимание и на поглощающие свойства ферритов, на примере Ni_xCo_xZn_x феррита.

1.3.2 Микроволновые поглощающие свойства NiCoZn феррита.

Ферриты NiCoZn были приготовлены обычным методом обработки керамики. Смеси Fe₂O₃, NiO, ZnO и Co₂O₃ были спечены при температуре 1250° С в течение 2 ч. Составы ферритов NiCoZn были настроены путем изменения количества Co₂O₃ в смесях.

Размер частиц подготовленных ферритовых порошков контролировался путем пропускания измельченные частицы через сито со средней апертурой размером 74 мкм. Их фазы и кристаллические структуры были проверены на рентгеновском дифрактометре (XRD) с CuKa излучением, угол сканирования составлял от 2θ до 90°, шаг сканирования - 0.021°. Составы NiCoZn были измерены методом энергодисперсионной рентгенографии (EDX).

Для измерения микроволновых ЭМ свойств (комплексная проницаемость) на приборе Agilent - векторном сетевом анализаторе, каждый образец был изготовлен путем смешивания ферритовых порошков с воском до однородности и спрессовывался в форме кольца. Внутренний и внешний диаметры кольцевых образцов составляют 3 и 7 мм, соответственно. Весовое соотношение феррит/воск поддерживалось как постоянным и составляло 5:1 для каждого образца.

Диапазон частот, выбранных для электромагнитных измерений, составлял 0.5-14 ГГц. На основании измеренной комплексной проницаемости, было предположено, что один слой композита феррит/воск был прикреплен к металлической пластине.

Далее, поглощение электромагнитных волн обычно можно оценить по следующему соотношению:

$$RL = 20 \log |(Z_{in} - Z_0) / (Z_{in} + Z_0)| ,$$

где RL означает потери на отражение в единицах дБ.

Z_0 - это характеристический импеданс свободного пространства.

Z_{in} - входной характеристический импеданс на границе поглотителя и свободного пространства, который может быть выражен как:

$$Z_{in} = Z_0 \sqrt{\mu/\epsilon} \tanh\{j(2\pi ft/c)\sqrt{\mu/\epsilon}\} ,$$

где c - скорость света,

t - толщина ферритового поглотителя.

Для оценки характеристик поглощения электромагнитных волн, показатель RL в единицах дБ может быть рассчитан на основе выше представленных уравнений.

Широко распространено мнение, что если минимальное значение RL поглотителя меньше 20 дБ, то можно сказать, что поглотитель работает очень хорошо.

Другими словами, с точки зрения согласования импеданса, можно сказать, что Z_{in} и Z_0 приблизительно согласованы. Когда импедансы согласованы, «толщина согласования» может быть определена как толщина, связанная с минимальным значением RL на зависимости в координатах RL-f.

Здесь полоса частот поглощения электромагнитных волн (AFB) определяется как частотный диапазон, в котором значения RL меньше, чем 20 дБ. На рис. 14 показаны спектры RL для всех исследуемых образцов [5].

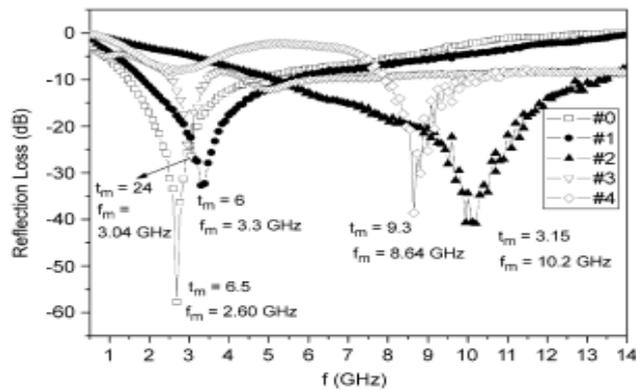


Рисунок 14. Спектры RL для всех исследуемых образцов.

На рис. 15 приведены значения RL каждого образца феррита NiCoZn с одинаковой толщиной (6 мм) [5].

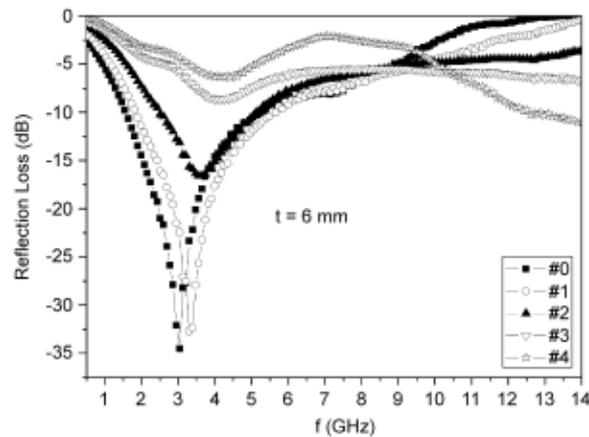


Рисунок 15. Значения RL каждого образца феррита NiCoZn с одинаковой толщиной (6 мм).

В этих условиях, с точки зрения значений RL образцы 0 и 1 имеют лучшие характеристики поглощения ЭМ. Также обнаружено, что значения RL увеличиваются (другими словами, поглощение ЭМ волн). Другими

словами, эффективность поглощения ЭМ волн ухудшается при увеличении содержания Co^{2+} в диапазоне частот 0.5-9.34 ГГц.

Если поглотители имеют одинаковую толщину, тогда они демонстрируют эффективное поглощение ЭМ волн.

Также было обнаружено, что с уменьшения содержания ферритов шпинели NiCoZn в композитах с ферритом/воском, толщина согласования уменьшается, а частота согласования увеличивается [5].

По сравнению с однослойными поглотителями, поглотители с двойными слоями ферритов демонстрируют лучшие поглощающие свойства.

Глава 2. ИЗУЧАЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИХ ИЗМЕРЕНИЙ

2.1 Изучаемые образцы

В настоящей работе были исследованы образцы феррита-шпинели, изготовленные в группе Винника Д. А. [6] и синтезированные методом твердофазного синтеза. Всего было изготовлено 3 серии образцов по 10 образцов в каждой серии.

В первой серии фиксировали объёмную концентрацию феррита (20 объёмных %). Во второй серии исходные вещества отмеряли в заданных процентных соотношениях (10, 20, 30, 40 и 50% феррита) и силикона, соответственно. Плотность феррита составляет 5.2 г/см³. Общую навеску объемом 20 см³ смешивали в течение 5 минут в пластиковом стаканчике, далее добавляли отвердитель и ждали полного затвердевания и высыхания.

Исходными компонентами для приготовления образца феррита являлись порошки оксидов железа (Fe₂O₃), титана (TiO₂) и карбоната бария (BaCO₃). Исходные вещества смешивали и перетирали в течение 30 минут в агатовой ступке.

После перетирания полученную смесь прессовали в таблетку. Прессование производилось в металлической пресс-форме диаметром 40 мм при помощи лабораторного гидравлического пресса. Усилие прессования составляло 1.5 т/см².

Полученная таблетка помещалась на платиновый лист в высокотемпературную электропечь и спекалась при температуре 1350° С в течении 5 часов.

Платиновая подложка необходима для предотвращения взаимодействия образца с элементами футеровки печи. Скорость нагрева печи составляла 400° С/ч. Скорость охлаждения печи до 900° С составляла 100° С/ч, при меньших температурах скорость охлаждения не контролировали.

Полученные в результате спекания таблетки разбивались на куски размером 2–5 мм при помощи металлической ступы. Дальнейшее измельчение проводилось при помощи шаровой мельницы. В качестве мелющих тел использовались корундовые шары.

Образцы, полученные для дальнейшего исследования, представляли собой твердые композиты размером 1 см³.

Из них вручную были отрезаны образцы, подходящие под размер штока для магнитометра, размером около 4мм × 4мм × 1мм. Характеристики изготовленных образцов представлены в таблицах 1, 2, 3.

№	Концентрация феррита (объемный %)	Размер частиц (мм)	Тип феррита
1	20	0.1-0.16	BaFe₁₂O₁₉
2	20	0.08-0.1	
3	20	0.06-0.08	
4	20	0.04-0.06	
5	20	Менее 0.04	
6	10	0.04-0.06	
7	30	0.04-0.06	
8	40	0.04-0.06	
9	50	0.04-0.06	
10	исходный порошок	0.04-0.06	

Таблица 4. Образцы серии 1.

№	Концентрация феррита (объемный %)	Размер частицы (мм)	Тип феррита
1	20	0.1-0.16	BaFe₁₁TiO₁₉
2	20	0.08-0.1	
3	20	0.06-0.08	
4	20	0.04-0.06	
5	20	Менее 0.04	
6	10	0.04-0.06	
7	30	0.04-0.06	
8	40	0.04-0.06	
9	50	0.04-0.06	
10	исходный порошок	0.04-0.06	

Таблица 5. Образцы серии 2.

№	Концентрация феррита (объемный %)	Размер частицы (нм)	Тип феррита
1	20	0.1-0.16	(Ni_{0.25}Zn_{0.1}Cu_{0.65})Fe₂O₄
2	20	0.08-0.1	
3	20	0.06-0.08	
4	20	0.04-0.06	
5	20	Менее 0.04	
6	10	0.04-0.06	
7	30	0.04-0.06	
8	40	0.04-0.06	
9	50	0.04-0.06	
10	исходный порошок	0.04-0.06	

Таблица 6. Образцы серии 3.

2.2 Методика измерений

Все измерения проводились на вибрационном магнитометре (VSM фирмы LakeShore модель 7407) в магнитном поле ± 16 кЭ в температурах 100К, 300К.

Основными магнитными параметрами, изучаемыми в данной работе, являлись намагниченность насыщения (M_s), остаточная намагниченность (M_r) и коэрцитивная сила (H_c). Проведенные измерения можно разделить на два типа: при комнатной температуре (300 К) и низкой (100 К).

Компонентом, обеспечивающим низкую температуру, являлся азот. Для всех образцов в измерениях при комнатной температуре после установки образца и его позиционирования на магнитометре была измерена величина магнитного момента в поле ± 16 кЭ. Поле для всех измерений и образцов прикладывалось в плоскости образца, для минимизации влияния анизотропии формы.

2.3 Обработка результатов

По мере завершения измерений их результаты были обработаны по следующей методике.

Для измерений при комнатной температуре полученные из эксперимента данные величины магнитного момента делились на массу образца. Таким образом, была получена удельная величина намагниченности. Затем, в поле ± 16 кЭ по полученным значениям удельного магнитного момента были построены петли гистерезиса образцов.

Для каждого из 30 образцов была рассчитана по геометрическим параметрам величина размагничивающего поля NM , где N – размагничивающий фактор, M – магнитный момент образца на единицу объема.

Фактор N по формулам соотношения размеров в плоскости и толщины был определен для каждого из 30 образцов, согласно таблице Чена [4] в таблицах ниже.

Sample	a, (мм)	b, (мм)	c, (мм)	N
S1_1	4.28	0.94	3.80	0.14
S1_2	3.82	0.75	3.49	0.14
S1_3	4.06	0.62	3.82	0.12
S1_4	4.02	0.7	3.70	0.14
S1_5	3.79	1.5	3.39	0.19
S1_6	3.94	1.6	3.91	0.19
S1_7	3.87	1.22	3.66	0.18
S1_8	4.84	0.85	4.11	0.14
S1_9	4.06	0.78	3.98	0.14

Таблица 7. Геометрические параметры вырезанных образцов и размагничивающий фактор, определенный по таблице Чена для 1 серии.

Sample	a, (мм)	b, (мм)	c, (мм)	N
S2_1	3.72	0.59	3.25	0.15
S2_2	3.64	1.02	3.54	20.14
S2_3	3.82	1.18	3.72	0.18
S2_4	4.43	1.04	3.08	0.18
S2_5	3.60	1.23	3.45	0.19
S2_6	4.16	1.35	3.13	0.18
S2_7	3.46	1.39	3.21	0.19
S2_8	3.9	0.85	3.54	0.14

S2_9	3.81	1.14	3.6	0.18
------	------	------	-----	------

Таблица 8. Геометрические параметры вырезанных образцов и размагничивающий фактор, определенный по таблице Чена для 2 серии.

Sample	a, (мм)	b, (мм)	c, (мм)	N
S3_1	4.07	1.08	3.98	0.14
S3_2	3.76	1.07	3.51	0.18
S3_3	47.6	1.55	3522	0.19
S3_4	3.61	1.11	3.39	0.18
S3_5	4.03	1.56	3.75	0.19
S3_6	3.82	0,99	3/34	0.18
S3_7	3.41	1.07	3.14	0.18
S3_8	3.63	0.93	3.59	0.14
S3_9	3.49	0.89	3.11	0.14

Таблицы 9. Геометрические параметры вырезанных образцов и размагничивающий фактор, определенный по таблице Чена для 3 серии.

Далее для образцов были построены петли гистерезиса M (H - NM), таким образом, учитывающие влияние размагничивающего поля NM . Из полученных петель были найдены значения M_r и M_s , затем было посчитано их отношение M_r/M_s .

Из петель гистерезиса по координатам пересечения зависимости M (emu/g) и оси x были получены величины коэрцитивной силы прямого и обратного хода, и определено их среднее значение во избежание влияния сдвига петли.

Таким же образом по точкам пересечения петель гистерезиса с осью y были найдены значения остаточной намагниченности, как оценка среднего от прямого и обратного хода.

Величина намагниченности насыщения была получена линейной аппроксимацией $ax+b$ участка петли, вышедшего на насыщение. Полученная из линейной аппроксимации величина b являлась искомой намагниченностью насыщения.

Дополнительно были построены петли гистерезиса для образцов равного размера феррита в матрице с различной концентрацией.

Аналогичные алгоритмы обработки результатов были применены и для измерений при 100К.

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Серия 1: BaFe₁₂O₁₉ - незамещенные гексаферриты бария

В результате измерений при комнатной температуре были определены значения удельной намагниченности (магнитный момент на массу образца) и получены их зависимости от приложенного поля с учетом размагничивающего фактора – петли гистерезиса.

Аналогичный анализ был проведен и для измерений при температуре 100К.

Соответствующие петли гистерезиса и концентрационные петли при 300К и 100К приведены на рисунках 16, 17, 18 и 19.

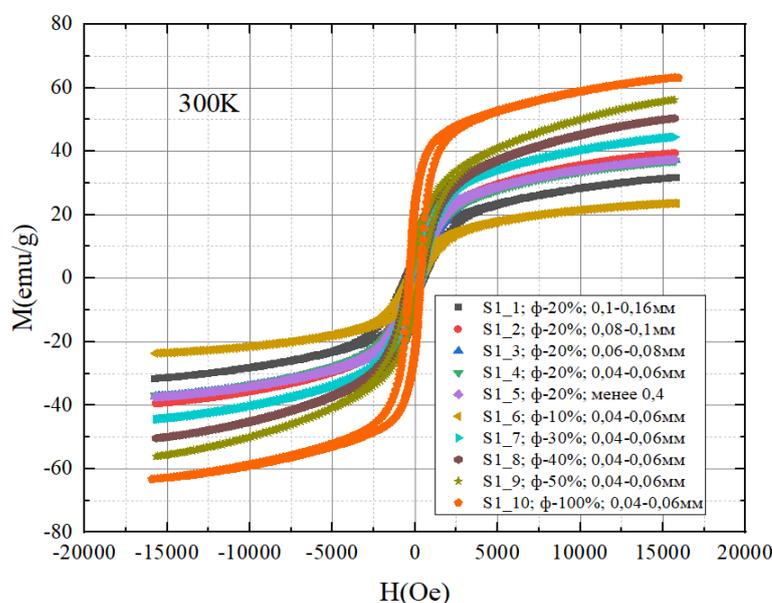


Рисунок 16. Петли гистерезиса первой серии композитных образцов с различной концентрацией и размером частиц феррита при комнатной температуре для магнитного момента единицы массы.

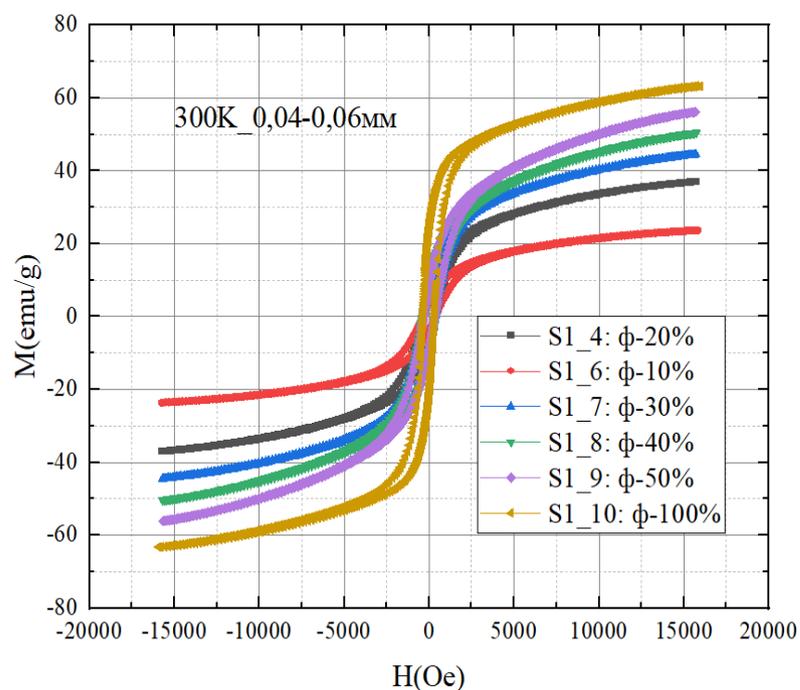


Рисунок 17. Петли гистерезиса первой серии композитных образцов с различной концентрацией частиц феррита одинакового размера при комнатной температуре для магнитного момента единицы массы.

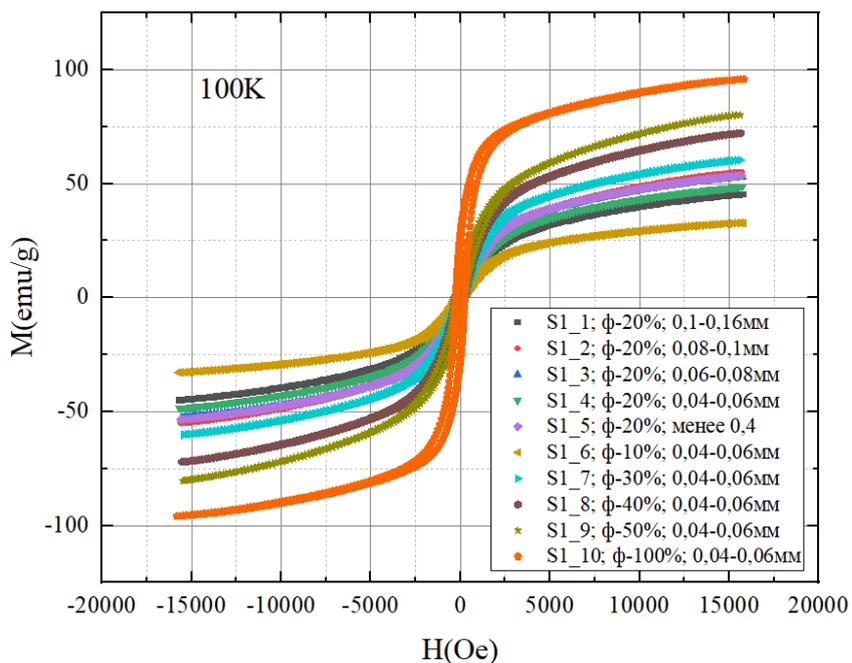


Рисунок 18. Петли гистерезиса первой серии композитных образцов с различной концентрацией и размером частиц феррита при низкой температуре (100 K) для магнитного момента единицы массы.

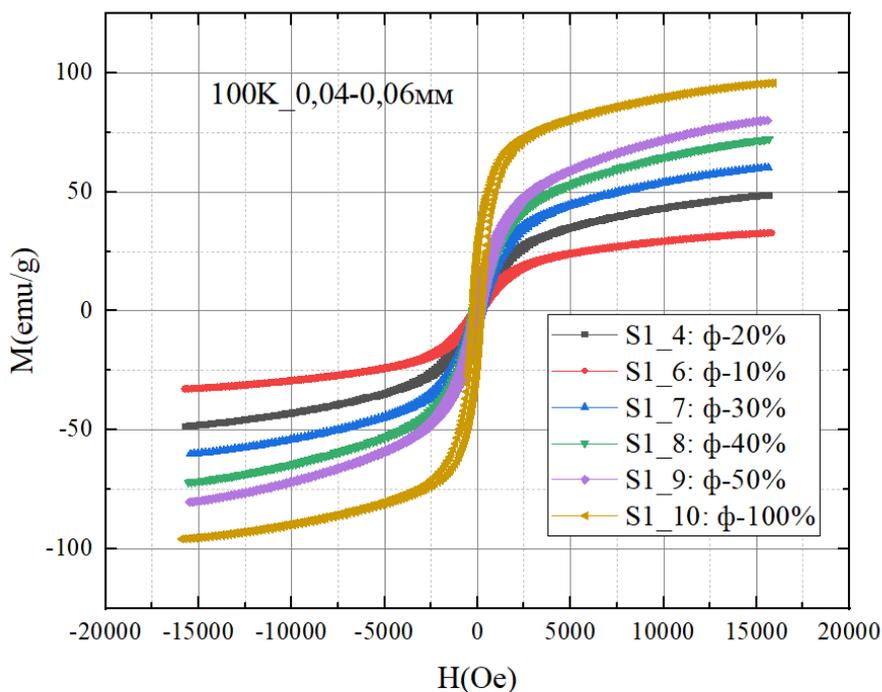


Рисунок 19. Петли гистерезиса первой серии композитных образцов с различной концентрацией частиц феррита одинакового размера при низкой температуре (100 K) для магнитного момента единицы массы.

Из представленных на Рисунках 16-19 данных видно, что образцы намагничиваются до состояния насыщения, что означает, что образцы являются ферримагнитно упорядоченными. Из петель гистерезиса были определены значения намагниченности насыщения (M_s), остаточной намагниченности (M_r) и коэрцитивной силы (H_c) (см. таб. 10).

Sample	T=300K			T=100K		
	M_s , emu/g	M_r , emu/g	H_c , Oe	M_s , emu/g	M_r , emu/g	H_c , Oe
S1_1	31.58	6.708	565.64	44.915	4.961	261.43
S1_2	39.33	5.96	380.295	54.665	4.691	236.76
S1_3	37.12	5.267	324.35	52.47	4.282	212.385
S1_4	36.92	6.584	363.02	48.21	4.455	237.7
S1_5	37.,55	7.6155	389.235	53.205	5.488	250.82
S1_6	23.56	3.8225	370.12	32.62	2.843	229.45
S1_7	44.3	8.4695	352.095	60.025	5.987	231.865
S1_8	50.19	10.108	376.305	71.835	8.53	238.93
S1_9	55.92	9.182	327.645	79.995	7.981	205.47
S1_10	63.17	22.889	334.27	95.52	24.324	236.15

Таблица 10. Значения намагниченности насыщения (M_s), остаточной намагниченности (M_r) и коэрцитивной силы (H_c) для 1 серии.

Для каждого из этих параметров были построены зависимости от изменения состава и концентрации феррита в композите в виде зависимости от порядкового номера образца. Так, изменение намагниченности насыщения M_s представлено на рисунке 20.

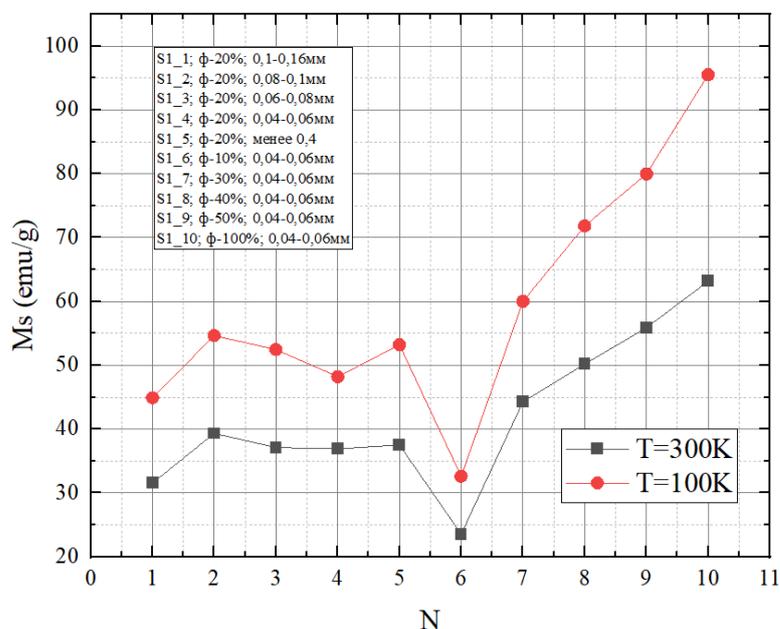


Рисунок 20. Зависимость магнитного момента единицы массы в насыщении от содержания порошка феррита в композитах первой серии при 100 K и 300 K.

В обоих случаях (при 100 K и 300 K) наблюдается заметный минимум в точке с 6 порядковым номером композита, что содержит в себе 10% порошка $BaFe_{12}O_{19}$. Из-за малой концентрации феррита он слабее прочих образцов демонстрирует отклик на воздействие внешнего магнитного поля, имея при этом еще и меньший размер самих частиц феррита.

Максимальное значение достигается для образца, представляющего собой исходный порошок.

Из графиков также стоит отметить, что магнитный момент насыщения образца с порядковым номером 9 не столь заметно отпадает по значению от исходного порошка, хотя процентное содержание феррита в матрице падает в два раза.

Преимущества, связанного с размером частиц феррита в матрице также не наблюдается, номера 1-5 слабо отличаются друг от друга по величине

момента единицы массы в насыщении, в связи, с чем наибольший интерес представляют именно образцы, различные по концентрации в композите.

Данные образцы, для 30%-50% демонстрируют практически линейный рост магнитного момента в насыщении; для 10% же имеем резкое падение отклика магнитного материала на внешнее магнитное поле, для исходного порошка непропорциональный росту концентрации отклик.

Сопоставив зависимости для комнатной температуры и низкой, можно сделать вывод о росте магнитного момента на единицу массы в насыщении в области низких температур.

Следующие параметры, что были оценены на гистерезисной кривой, это остаточный магнитный момент на единицу массы M_r и коэрцитивная сила H_c , зависимости которых от содержания феррита $BaFe_{12}O_{19}$ в полимерном композите представлены на рисунках 21 и 22 соответственно.

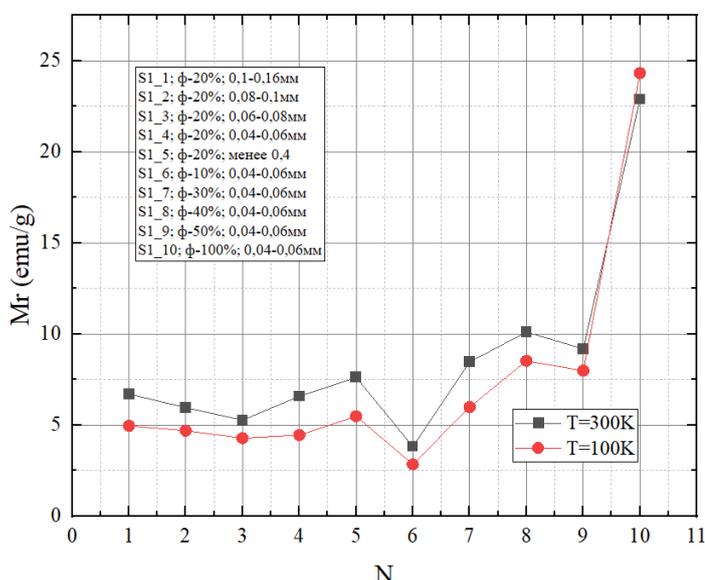


Рисунок 21. Зависимость остаточного магнитного момента единицы массы от содержания порошка феррита в композитах первой серии при 100 K и 300 K.

На графике наблюдается четкий минимум в области образца под номером 6 с наименьшей концентрацией порошка феррита (10%). Помимо этого на рисунке заметен явный максимум, что достигается для 100% (исходного) порошка, тогда как значения для других образцов не столь

значительно изменяются в пределах одного диапазона, примерно от 5 до 10 ету/г.

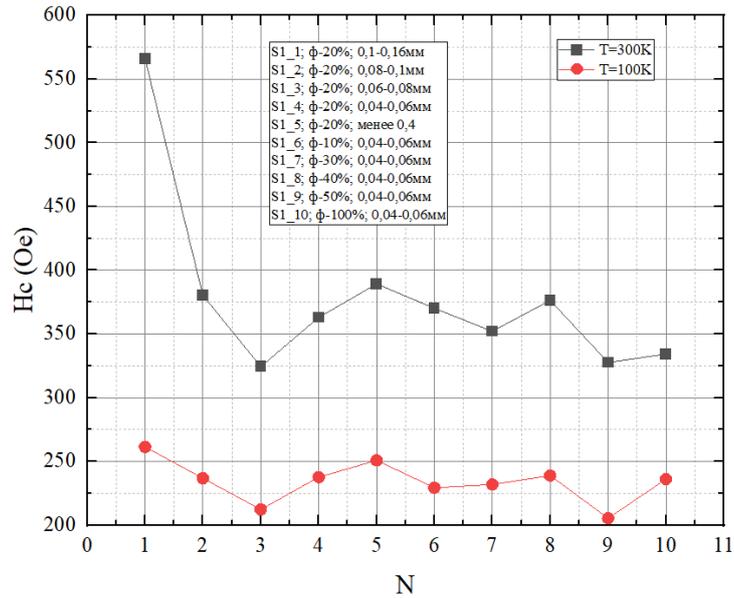


Рисунок 22. Зависимость коэрцитивной силы от содержания порошка феррита в композитах первой серии при 100 К и 300 К.

По представленной зависимости коэрцитивной силы от изменения содержания порошка феррита в матрице композита можно судить о том, что для образца под номером 1 с наибольшим размером частиц ВаFe₁₂O₁₉ наблюдается максимальное значение H_c.

Сопоставив графики можно заметить, что приращение H_c для каждого из образцов одинаково, за исключением первого, что демонстрирует резкое увеличение при комнатной температуре.

Оценка прямоугольности для петель гистерезиса каждого из образцов первой серии при температуре 300 К и 100 К приведена в таблице 11.

Sample	M _r / M _s , при T=300K	M _r / M _s , при T=100K
S1_1	0.212	0.110
S1_2	0.152	0.086
S1_3	0.142	0.082
S1_4	0.178	0.092
S1_5	0.203	0.103
S1_6	0.162	0.087

S1_7	0.191	0.100
S1_8	0.201	0.119
S1_9	0.164	0.100
S1_10	0.362	0.255

Таблица 11. Оценка прямоугольности для петель гистерезиса каждого из образцов первой серии при температуре 300 К и 100 К

По данным соотношениям можно сделать вывод, что данные образцы являются магнитомягкими и, как следствие, могут быть применены в различных инженерных изделиях, в частности для уменьшения потерь на вихревые токи в высокочастотных трансформаторах.

3.2 Серия 2: $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$ - титанозамещенные гексаферриты

В результате измерений при комнатной температуре были определены значения удельной намагниченности (магнитный момент на массу образца) и получены их зависимости от приложенного поля с учетом размагничивающего фактора – петли гистерезиса.

Аналогичный анализ был проведен и для измерений при температуре 100 К. Соответствующие петли гистерезиса и концентрационные петли при 300 К и 100 К приведены на рисунках 23, 24, 25 и 26.

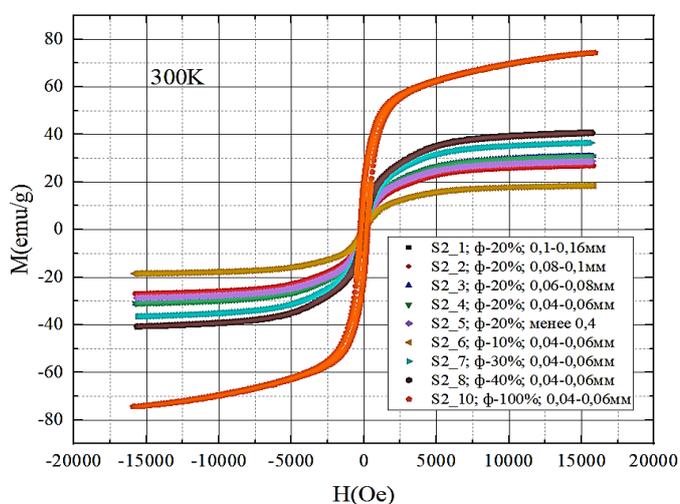


Рисунок 23. Петли гистерезиса второй серии композитных образцов с различной концентрацией и размером частиц феррита при комнатной температуре для магнитного момента единицы массы.

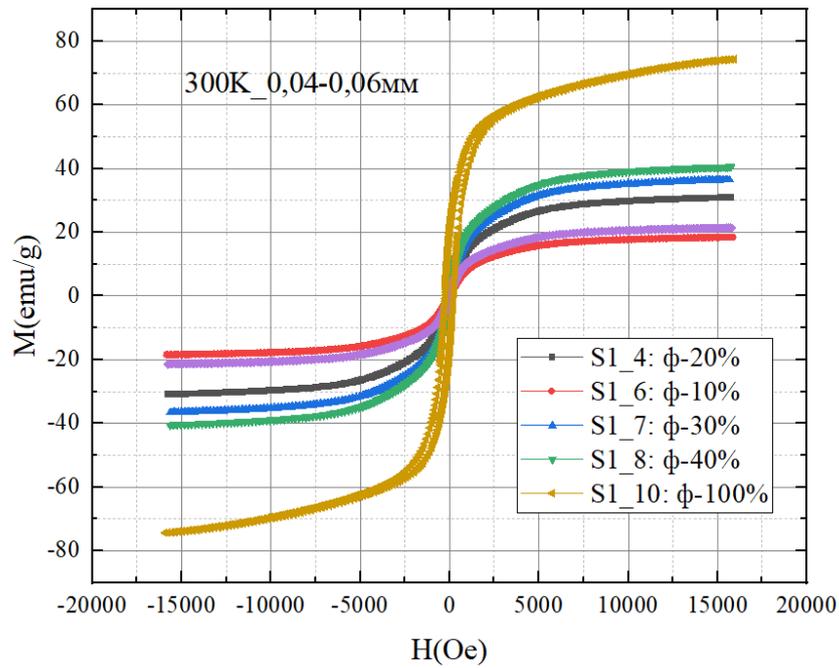


Рисунок 24. Петли гистерезиса второй серии композитных образцов с различной концентрацией частиц феррита одинакового размера при комнатной температуре для магнитного момента единицы массы.

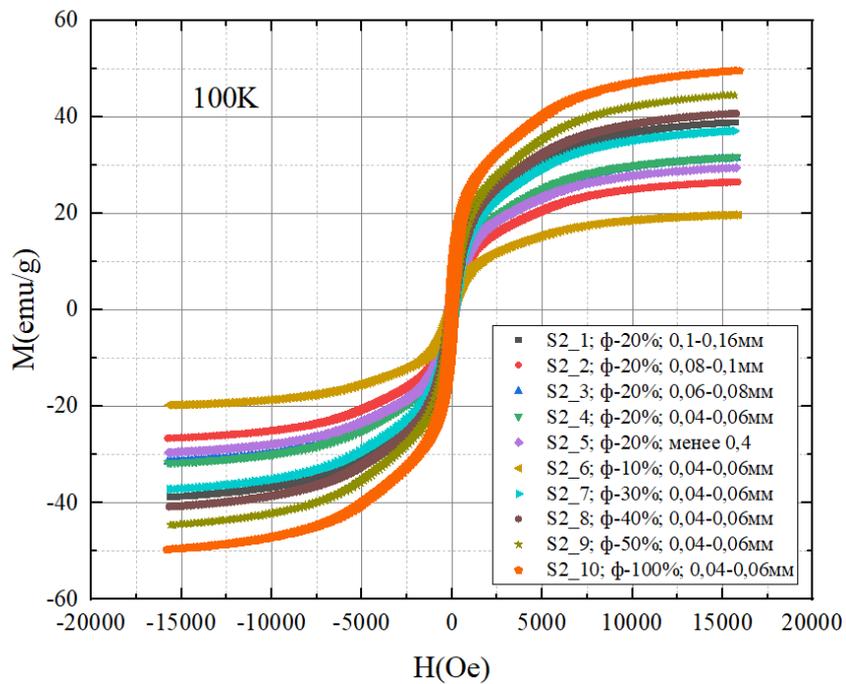


Рисунок 25. Петли гистерезиса второй серии композитных образцов с различной концентрацией и размером частиц феррита при низкой температуре (100 К) для магнитного момента единицы массы.

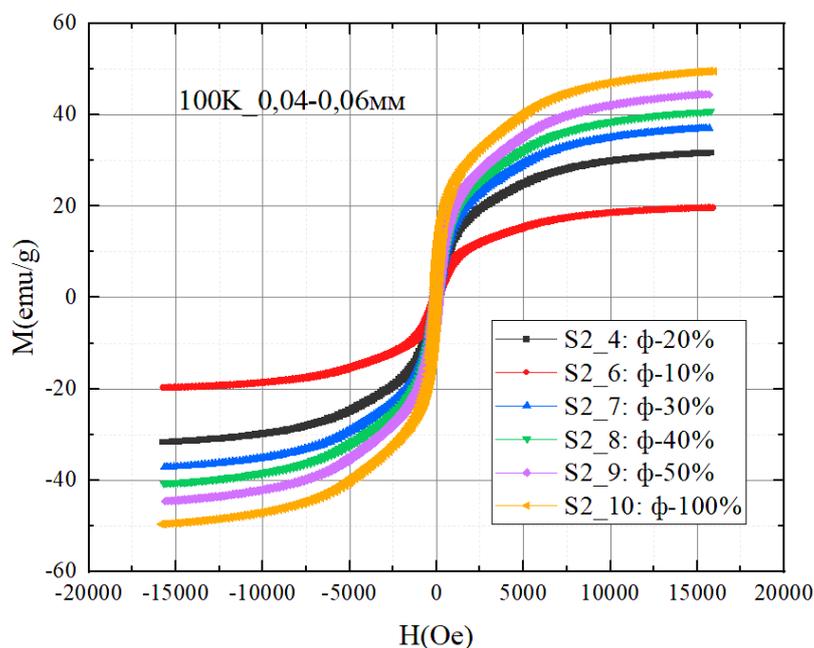


Рисунок 26. Петли гистерезиса второй серии композитных образцов с различной концентрацией и размером частиц феррита при низкой температуре (100 К) для магнитного момента единицы массы.

Из представленных на Рисунках 23-26 данных видно, что образцы намагничиваются до состояния насыщения, что означает, что образцы являются ферримагнитно упорядоченными.

Из петель гистерезиса были определены значения намагниченности насыщения (M_s), остаточной намагниченности (M_r) и коэрцитивной силы (H_c), что представлены в таблице 12.

Sample	T=300K			T=100K		
	M_s , emu/g	M_r , emu/g	H_c , Oe	M_s , emu/g	M_r , emu/g	H_c , Oe
S2_1	40.947	2.67	54.194	38.758	4.167	117.565
S2_2	26.854	1.499	61.999	26.452	2.714	141.273
S2_3	30.918	1.739	62.467	31.295	3.125	135.887
S2_4	30.83	1.833	73.92	31.58	3.765	185.099
S2_5	28.665	1.85	86.261	29.415	3.855	213.334
S2_6	18.417	0.951	74.878	19.616	2.112	186.142
S2_7	36.44	2.445	74.724	36.992	4.797	183.194
S2_8	40.416	2.804	74.542	40.581	5.6	182.686
S2_9	-	-	-	44.455	6.687	182.716
S2_10	74.216	18.856	236.388	49.469	10.095	189.09

Таблица 12. Значения намагниченности насыщения (M_s), остаточной намагниченности (M_r) и коэрцитивной силы (H_c) для 2 серии.

Для каждого из этих параметров были построены зависимости от изменения состава и концентрации феррита в композите в виде зависимости от порядкового номера образца. Так, изменение намагниченности насыщения M_s представлено на рисунке 27.

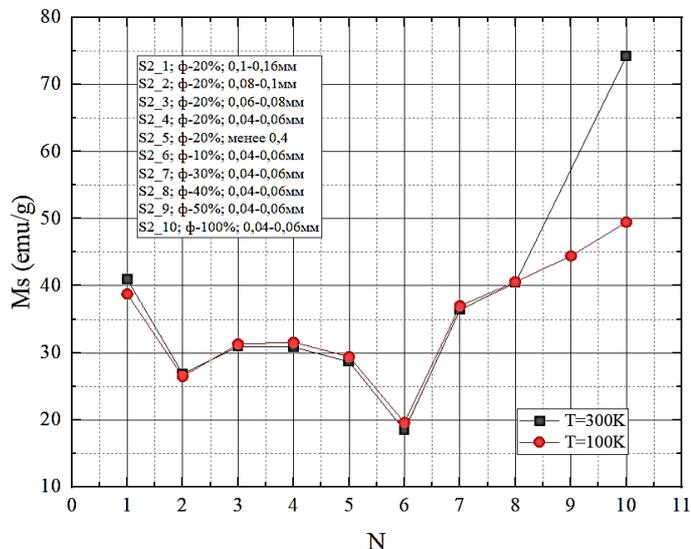


Рисунок 27. Зависимость магнитного момента единицы массы в насыщении от содержания порошка феррита в композитах второй серии при 100 К и 300 К.

В обоих случаях (при 100 К и 300 К) наблюдается заметный минимум в точке с 6 порядковым номером композита, что содержит в себе 10% порошка $BaFe_{11}TiO_{19}$.

Из-за малой концентрации феррита он слабее прочих образцов демонстрирует отклик на воздействие внешнего магнитного поля, имея при этом еще и меньший размер самих частиц феррита. Максимальное значение достигается для образца, представляющего собой исходный порошок.

Из графиков также стоит отметить, что магнитный момент насыщения образца с 9 порядковым номером не столь заметно отпадает по значению от исходного порошка, хотя процентное содержание феррита в матрице падает в два раза.

Различные по концентрации феррита в композите образцы: для 30%-50% демонстрируют практически линейный рост магнитного момента в насыщении; для 10% же имеем резкое падение отклика магнитного

материала на внешнее магнитное поле, для исходного порошка непропорциональный росту концентрации отклик.

Также минимум наблюдается и для образца под номером 2 с процентной концентрацией 20% феррита и размером частиц 0.08-0.1 мм.

Сопоставив зависимости для комнатной температуры и низкой, можно сделать вывод о практически неизменности магнитного момента на единицу массы в насыщении в области низких температур для образцов $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$.

Следующими параметрами, что были оценены на гистерезисной кривой, это остаточный магнитный момент на единицу массы M_r и коэрцитивная сила H_c , зависимости которых от содержания феррита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в полимерном композите представлены на рисунках 28 и 29 соответственно.

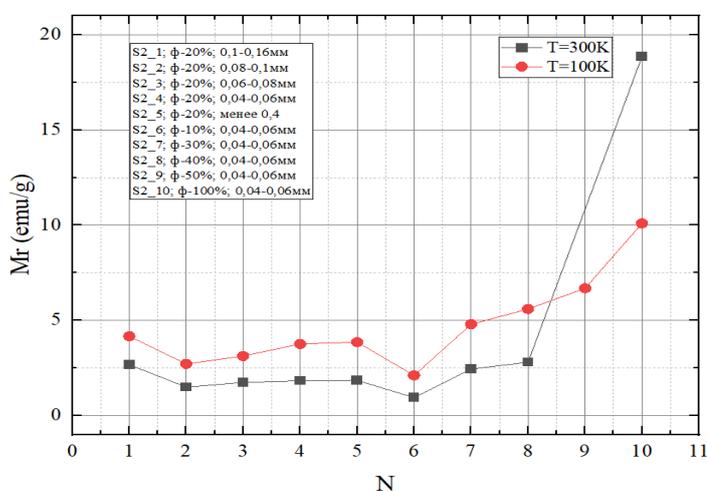


Рисунок 28. Зависимость остаточного магнитного момента единицы массы от содержания порошка феррита в композитах второй серии при 100 K и 300 K.

На графике наблюдается четкий минимум в области образца под номером 6 с наименьшей концентрацией порошка феррита (10%). Помимо этого на рисунке заметен явный максимум, что достигается для 100% порошка феррита, тогда как значения остаточного магнитного момента единицы массы для других образцов не столь значительно изменяются в пределах одного диапазона, примерно от 1 до 2,5 emu/g при комнатной температуре.

Сопоставив зависимости для 100 К и 300 К, видно, для каждого из образцов происходит равный сдвиг в сторону увеличения исследуемого параметра в области низких температур.

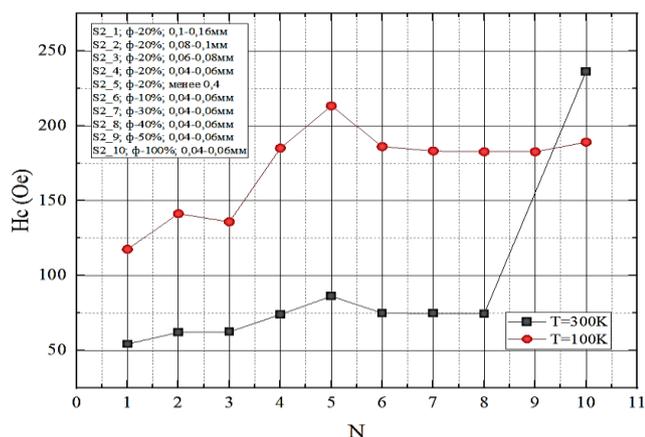


Рисунок 29. Зависимость коэрцитивной силы от содержания порошка феррита в композитах второй серии при 100 К и 300 К.

Оценив по рисунку 29 данные для коэрцитивной силы для каждого из образцов при разных температурах, можно заметить, что на обеих кривых имеются участки слабого изменения H_c . Показание по оси ОУ практически постоянно и равно 75 Ое образцов 4, и 6-9 одинакового размера частиц, разной концентрации при комнатной температуре. При низкой температуре эта величина увеличивается примерно на 110 Ое.

Оценка прямоугольности для петель гистерезиса каждого из образцов второй серии при температуре 300 К и 100 К приведена в таблице 13.

Sample	M_r / M_s , при T=300K	M_r / M_s , при T=100K
S2_1	0.065	0.108
S2_2	0.056	0.103
S2_3	0.056	0.100
S2_4	0.059	0.119
S2_5	0.065	0.131
S2_6	0.052	0.108
S2_7	0.067	0.130
S2_8	0.069	0.138
S2_9	-	0.150
S2_10	0.254	0.204

Таблица 13. Оценка прямоугольности для петель гистерезиса каждого из образцов второй серии при температуре 300 К и 100 К.

3.3 Серия 3: $(\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.65})\text{Fe}_2\text{O}_4$

В результате измерений при комнатной температуре были определены значения удельной намагниченности (магнитный момент на массу образца) и получены их зависимости от приложенного поля с учетом размагничивающего фактора – петли гистерезиса.

Аналогичный анализ был проведен и для измерений при температуре 100 К.

Соответствующие петли гистерезиса и концентрационные петли при 300 К и 100 К приведены на рисунках 30, 31, 32 и 33.

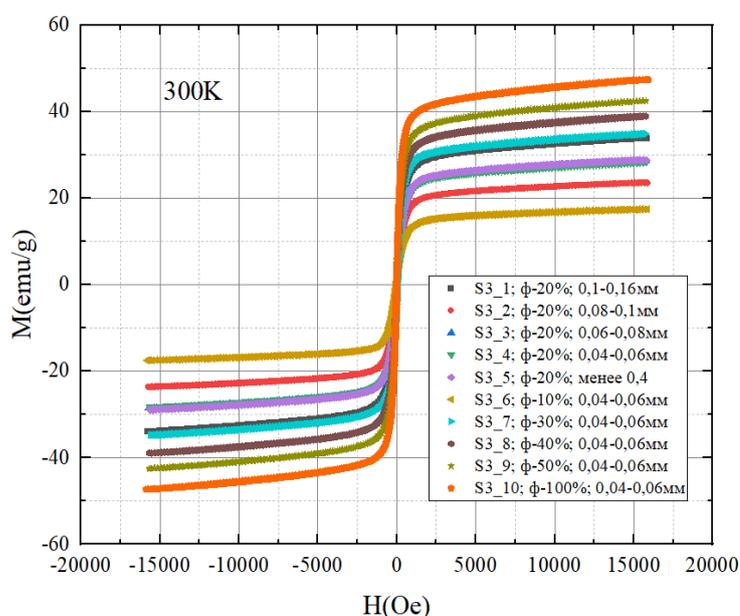


Рисунок 30. Петли гистерезиса третьей серии композитных образцов с различной концентрацией и размером частиц феррита при комнатной температуре для магнитного момента единицы массы.

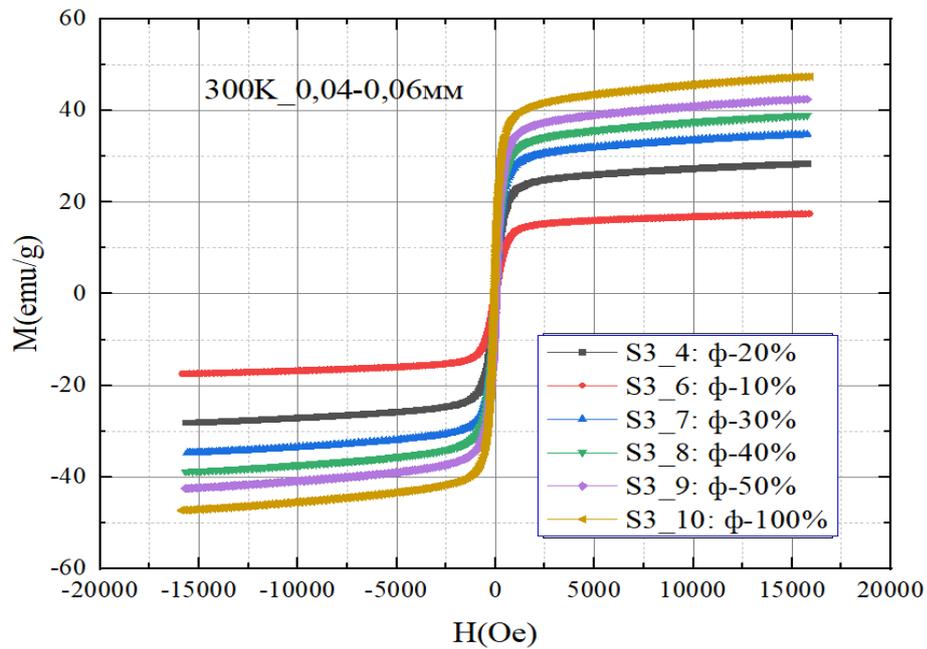


Рисунок 31. Петли гистерезиса третьей серии композитных образцов с различной концентрацией частиц феррита одинакового размера при комнатной температуре для магнитного момента единицы массы.

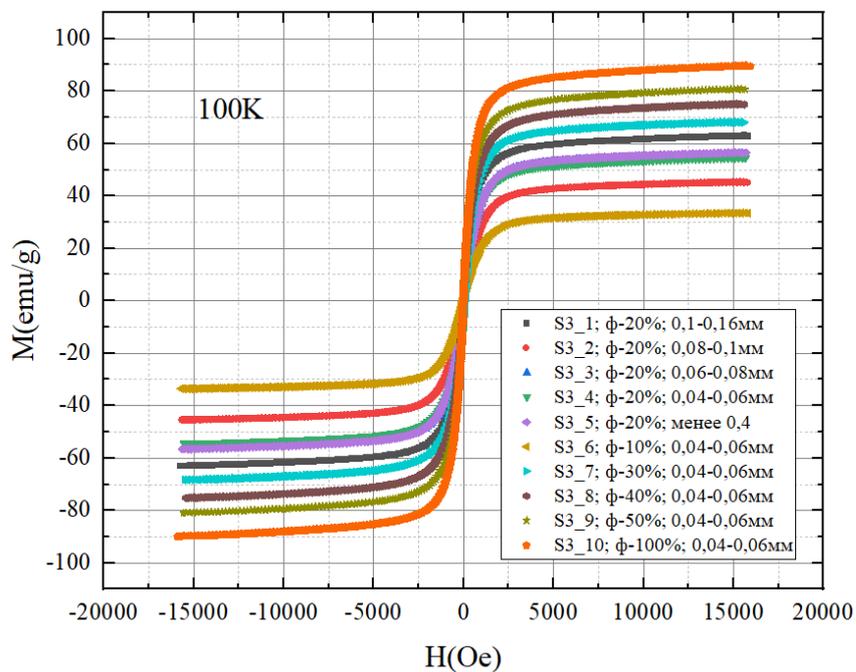


Рисунок 32. Петли гистерезиса третьей серии композитных образцов с различной концентрацией частиц феррита одинакового размера при комнатной температуре для магнитного момента единицы массы.

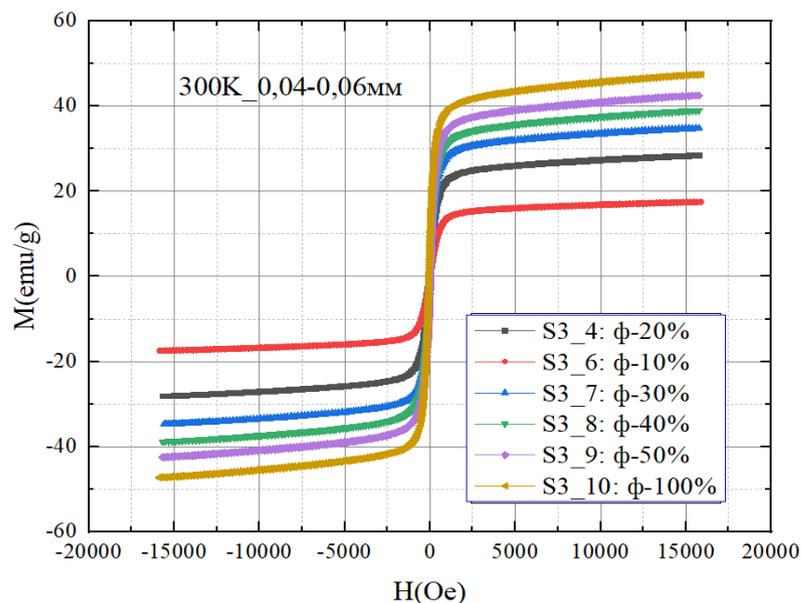


Рисунок 33. Петли гистерезиса третьей серии композитных образцов с различной концентрацией и размером частиц феррита при низкой температуре (100 K) для магнитного момента единицы массы.

Из представленных на Рисунках 30-33 данных видно, что образцы намагничиваются до состояния насыщения, что означает, что образцы являются ферромагнитно упорядоченными.

Из петель гистерезиса были определены значения намагниченности насыщения (M_s), остаточной намагниченности (M_r) и коэрцитивной силы (H_c), что представлены в таблице 14.

Sample	T=300K			T=100K		
	M_s , emu/g	M_r , emu/g	H_c , Oe	M_s , emu/g	M_r , emu/g	H_c , Oe
S3_1	33.637	0.3655	4.208	62.856	0.704	6.356
S3_2	23.504	0.47	11.419	45.195	1.102	27.089
S3_3	28.4	0.557	10.27	56.052	1.464	23.318
S3_4	28.115	0.543	9.514	54.301	1.378	21.846
S3_5	28.685	0.5	9.368	56.384	1.251	21.184
S3_6	17.356	0.307	11.151	33.348	0.714	25.833
S3_7	34.662	0.852	9.24	68.118	2.065	20.639
S3_8	38.76	0.949	9.038	74.985	2.54	20.839
S3_9	42.347	1.173	8.555	80.624	3.342	19.106
S3_10	47.128	1.27	8.23	89.399	2.663	17.516

Таблица 14. Значения намагниченности насыщения (M_s), остаточной намагниченности (M_r) и коэрцитивной силы (H_c) для 3 серии.

Для каждого из этих параметров были построены зависимости от изменения состава и концентрации феррита в композите в виде зависимости от порядкового номера образца. Так, изменение намагниченности насыщения M_s представлено на рисунке 34.

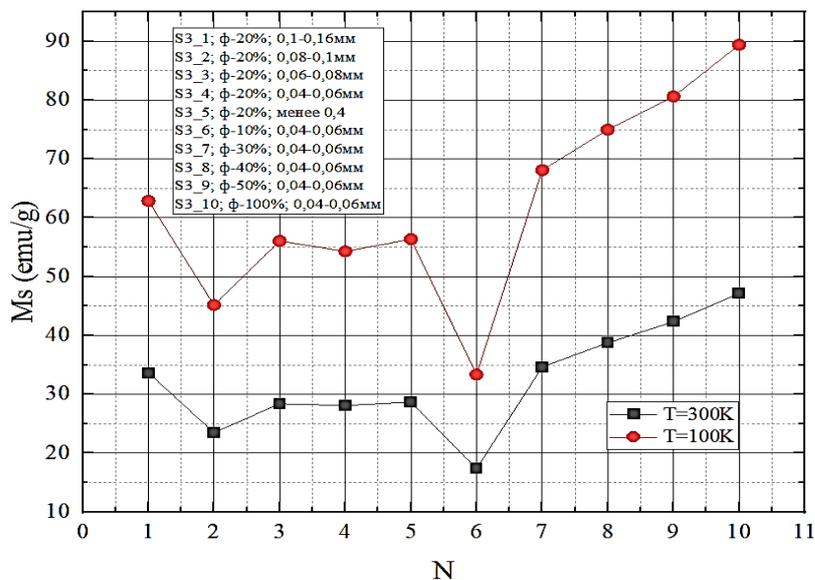


Рисунок 34. Зависимость магнитного момента единицы массы в насыщении от содержания порошка феррита в композитах третьей серии при 100 К и 300 К.

В обоих случаях (при 100 К и 300 К) наблюдается заметный минимум в точках со 2 и 6 порядковыми номерами композитов, где 6 содержит в себе 10% порошка $NiZnCuFeO$. Из-за малой концентрации феррита он слабее прочих образцов демонстрирует отклик на воздействие внешнего магнитного поля, имея при этом еще и один из меньших размеров частиц феррита.

Максимальное значение достигается для образца, представляющего собой исходный порошок.

Из графиков также стоит отметить, что магнитный момент насыщения образца с порядковым номером 9 не столь заметно отпадает по значению от исходного порошка, хотя процентное содержание феррита в матрице падает в два раза.

Преимущества, связанного с размером частиц феррита в матрице также не наблюдается, номера 1-5 слабо отличаются друг от друга по величине

момента единицы массы в насыщении, в связи, с чем наибольший интерес представляют именно образцы, различные по концентрации в композите.

Данные образцы, для 30%-50% демонстрируют практически линейный рост магнитного момента в насыщении; для 10% же имеем резкое падение отклика магнитного материала на внешнее магнитное поле, для 100% непропорциональный росту концентрации отклик.

Сопоставив зависимости для комнатной температуры и низкой, можно сделать вывод о росте магнитного момента на единицу массы в насыщении в области низких температур.

Следующие параметры, что были оценены на гистерезисной кривой, это остаточный магнитный момент на единицу массы M_r и коэрцитивная сила H_c , зависимости которых от содержания феррита $BaFe_{12}O_{19}$ в полимерном композите представлены на рисунках 35 и 36 соответственно.

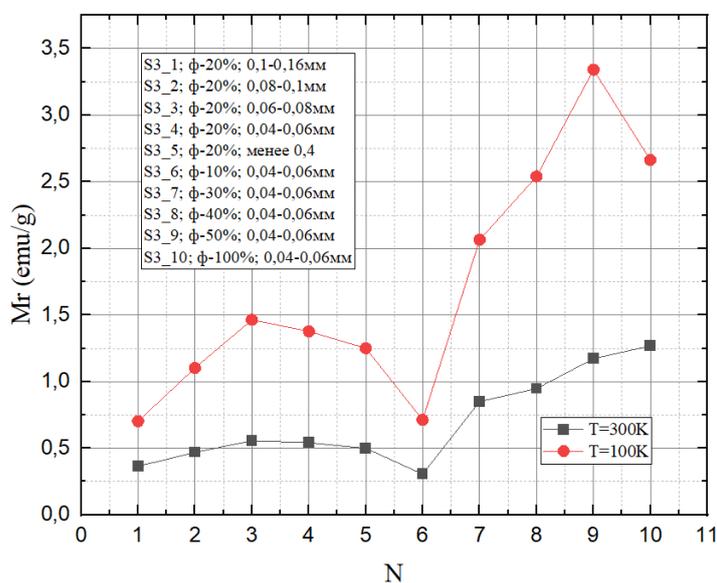


Рисунок 35. Зависимость остаточного магнитного момента единицы массы от содержания порошка феррита в композитах третьей серии при 100K и 300K.

На представленной кривой образцы под номерами 1 и 6 имеют схожее минимальное значение. Шестой образец часто демонстрирует минимальное значение в виду низкого содержания феррита в матрице (10%), а вот первый выделяется более крупным размером частиц порошка при процентной

концентрации его 20%. При температуре 100 К максимальное значение остаточного магнитного момента единицы массы достигается для 9 образца с 50%-концентрацией феррита.

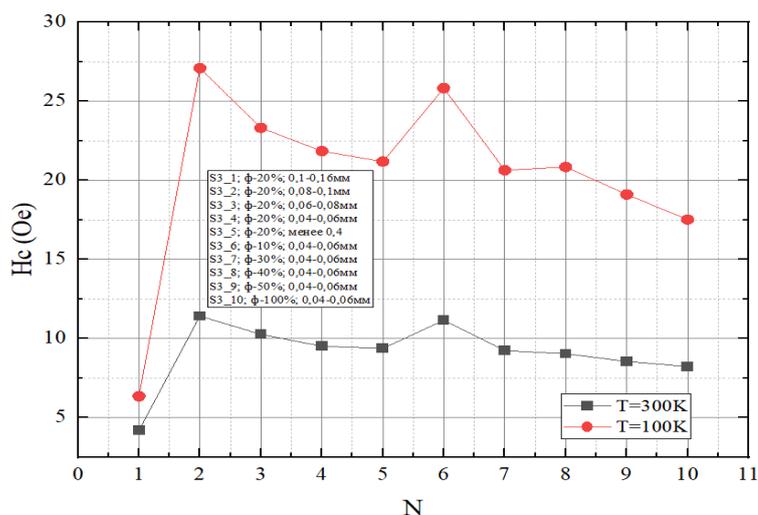


Рисунок 36. Зависимость коэрцитивной силы от содержания порошка феррита в композитах третьей серии при 100К и 300К.

Две схожие кривые для 100К и 300К демонстрируют зависимость коэрцитивной силы от различного содержания NiZnCuFeO в матрице.

Максимумы H_c наиболее выражены и примерно равны друг другу для образцов под номером 2 и 6. Минимальное значение коэрцитивной силы наблюдается для 1 образца с наибольшим значением размера частиц феррита.

Оценка прямоугольности для петель гистерезиса каждого из образцов третьей серии при температуре 300 К и 100 К приведена в таблице 15.

Sample	M_r / M_s , при T=300K	M_r / M_s , при T=100K
S3_1	0.011	0.011
S3_2	0.020	0.024
S3_3	0.020	0.026
S3_4	0.019	0.025
S3_5	0.017	0.022
S3_6	0.018	0.021
S3_7	0.025	0.030
S3_8	0.024	0.034
S3_9	0.028	0.041
S3_10	0.027	0.030

Таблица 15. Оценка прямоугольности для петель гистерезиса каждого из образцов третьей серии при температуре 300 К и 100 К.

3.4 Сопоставление $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{BaFe}_{11}\text{TiO}_{19}$, $(\text{Ni}_{0.25}\text{Zn}_{0.1}\text{Cu}_{0.65})\text{Fe}_2\text{O}_4$

Рассмотрим, на примере образца с порядковым номером 7, композита, содержащего 30% порошка феррита с размером частиц 0.04-0.06 мм, изменение основных магнитных параметров между тремя сериями при температурах 300 К, что вынесены в таблицу 16.

Sample	H_c , Oe	M_r , emu/g	M_s , emu/g
S1_7	352.095	8.47	44.3
S2_7	74.724	2.445	36.44
S3_7	3.967	0.852	34.662

Таблица 16. Изменение основных магнитных параметров между тремя сериями при температурах 300 К.

Изменение данных между тремя рассмотренными сериями представлено на рисунках 37,38,39,40.

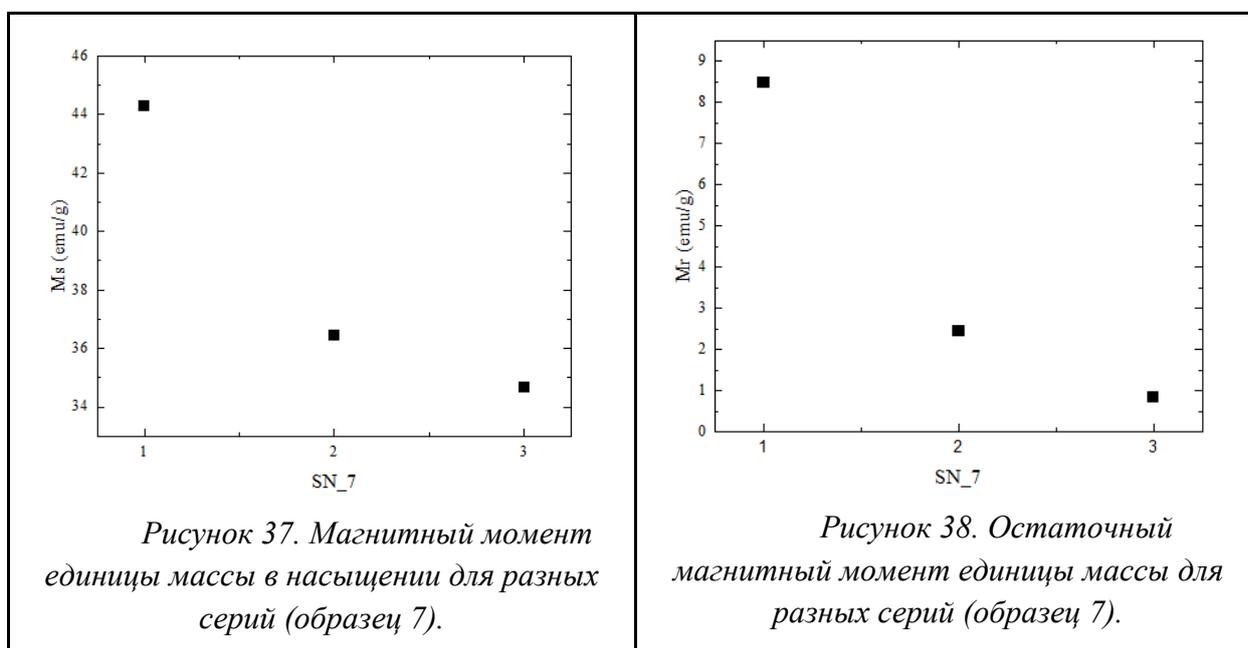


Рисунок 37. Магнитный момент единицы массы в насыщении для разных серий (образец 7).

Рисунок 38. Остаточный магнитный момент единицы массы для разных серий (образец 7).

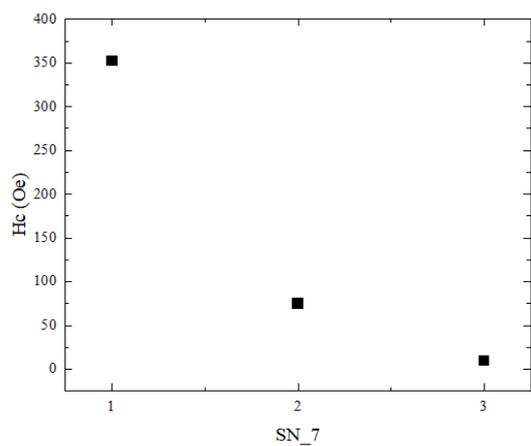


Рисунок 39. Величина коэрцитивной силы для разных серий (образец 7).

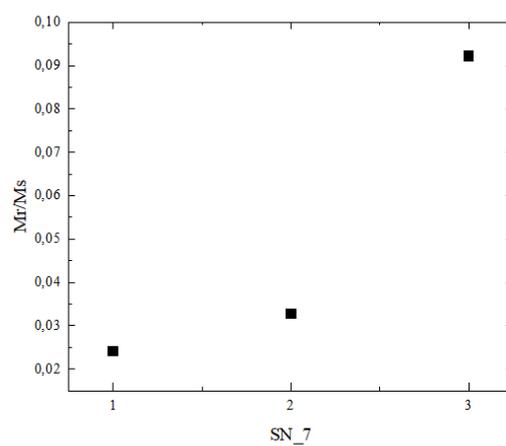


Рисунок 40. Прямоугольность петли для разных серий (образец 7).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В результате работы:

1. Были построены зависимости магнитного момента на единицу массы от внешнего магнитного поля с учетом размагничивающего фактора на магнитный момент единицы объема - петли гистерезиса для трех серий образцов композитов на основе литиевого силикона и частиц феррита при комнатной температуре и при низкой

2. Из построенных кривых были определены характерные магнитные параметры такие, как магнитный момент единицы массы в насыщении, остаточный магнитный момент единицы массы и коэрцитивная сила.

3. Полученные параметры были сопоставлены друг с другом внутри серии с анализом изменения от размера и процентного содержания феррита в композите, а также было проведено изучение изменения этих данных с температурой.

4. Для всех трех серий образцов была произведена оценка прямоугольности петли, определяемая как отношение M_s/M_r для 300 К и 100 К.

5. Также, на примере образца под номером 7 были сопоставлены между собой значения магнитного момента единицы массы в насыщении, остаточного магнитного момента, коэрцитивной силы и прямоугольности между тремя сериями с целью обнаружения закономерностей

Было обнаружено, что:

1. Для серий $BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_{11}TiO_{19}$, $(Ni_{0.25}Zn_{0.1}Cu_{0.65})Fe_2O_4$ наблюдается общий минимум магнитных параметров, таких как коэрцитивная сила H_c , остаточный магнитный момент единицы массы и магнитный момент единицы массы в насыщении в точке соответствующей

порядковому номеру образца 6, который характеризуется самым низким процентным содержанием порошка феррита в матрице композита (10%).

2. При низкой температуре и комнатной температуре 100К и 300К наблюдаются схожие характеры зависимости магнитных параметров от процентного и размерного содержания порошка феррита. Единственным отличием их друг от друга является равный сдвиг вверх по оси ОУ всех точек в области низких температур.

3. Максимальное значение магнитного момента единицы массы в насыщении для всех трех серий достигается для образца, представляющего собой исходный порошок, то есть имеющего 100% концентрацию феррита.

4. В большинстве случаев преимущества, связанного с размером частиц феррита в матрице также не наблюдается, номера 1-5 слабо отличаются друг от друга по величине момента единицы массы в насыщении, в связи, с чем наибольший интерес представляют именно образцы, различные по концентрации в композите. Данные образцы, для 30%-50%, демонстрируют практически линейный рост магнитного момента в насыщении.

5. По величине коэрцитивной силы можно сделать вывод, что данные образцы являются магнитомягкими и, как следствие, могут быть применены в различных инженерных изделиях, в частности для уменьшения потерь на вихревые токи в высокочастотных трансформаторах.

6. На основании данных седьмого образца каждой серии были оценены показатели прямоугольности, магнитного момента единицы массы в насыщении, остаточного магнитного момента единицы массы, коэрцитивной силы, можно сделать вывод, что прямоугольность монотонно возрастает для каждой последующей серии, а остальные параметры монотонно убывают.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guzdek, P. and Wzorek, M. (2015), «Magnetoelectric properties in bulk and layered composites», *Microelectronics International*, Vol. 32 No. 3, pp. 110-114. <https://doi.org/10.1108/MI-01-2015-0012>
2. E. Rezlescu, L. Sachelarie, P. D. Popa, and N. Rezlescu, Effect of Substitution of Divalent Ions on the Electrical and Magnetic Properties of Ni–Zn–Me Ferrites, *J. IEEE Transactions on Magnetics*, DOI: 10.1109/20.914348
3. Sukhleen Bindra Narang, Kunal Pubby, Nickel Spinel Ferrites: A Review, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167163>
4. D.-X. Chen, E. Pardo, and A. Sanchez, Demagnetizing Factors for Rectangular Prisms, *J. IEEE Transactions on Magnetics*, <https://doi.org/10.1109/TMAG.2005.847634>
5. JianLiang Xie, Mangui Han, Liang Chen, Renxiong Kuang, Longjiang Deng, Microwave-absorbing properties of NiCoZn spinel ferrites, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.02.124>
6. Степанова К. С., Живулин В. Е., Винник Д. А. Создание композитного материала на основе силикона и гексаферрита бария, замещенного титаном BaFe₁₁TiO₁₉ // Молодой исследователь: материалы 8-й научной выставки конференции научно-технических и творческих работ студентов: – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2021. – 521 с. С. 460-470. ISBN 978-5-696-05212-0, DOI: 10.14529/chem220112
7. Tetsuya Osaka, Electrodeposition of highly functional thin films for magnetic recording devices of the next century, *J. Electrochimica Acta* 45 (2000) 3311–3321, [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(00\)00407-2](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00407-2)
8. R.C. Kambale, P.A. Shaikh, S.S. Kamble, Y.D. Kolekar, Effect of cobalt substitution on structural, magnetic and electric properties of nickel ferrite, *J. of alloys and compounds*, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.101>

9. Kunal Pubby, S.S. Meena, S.M. Yusuf, Sukhleen Bindra Narang, Cobalt substituted nickel ferrites via Pechini's sol-gel citrate route: X-band electromagnetic characterization, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.07.038>
10. A.P.G. Rodrigues, D.K.S. Gomes, J.H. Araújo, D.M.A. Melo, N.A.S. Oliveira, R.M. Braga, Nanoferrites of nickel doped with cobalt: Influence of Co^{2+} on the structural and magnetic properties, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.09.045>
11. Xiaohui Wang, Xucai Kan, Xiansong Liu, Shuangjiu Feng, Ganhong Zheng, Zhuhongbo Cheng, Wei Wang, Zuhua Chen, Chaocheng Liu, Characterization of microstructure and magnetic properties for Co^{2+} ions doped MgFe_2O_4 spinelferrites, *J. Materials Today Communications*, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101414>
12. L. John Berchmans, R. Kalai Selvan, C.O. Augustin, Evaluation of Mg^{2+} -substituted NiFe_2O_4 as a green anode material, *J. Materials Letters*, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2003.12.008>
13. Kebede K. Kefeni, Bhekie B. Mamba, Titus A.M. Msagati, Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review, *J. Separation and Purification Technology*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.015>
14. Fariborz Sharifianjazi, Mostafa Moradi, Nader Parvin, Ali Nemati, Azadeh Jafari Rad, Niloufar Sheysi, Aliasghar Abouchenari, Ali Mohammadi, Saeed Karbasi, Zohre Ahmadi, Amirhossein Esmaeilkhani, Mohammad Irani, Amirhosein Pakseresht, Saeid Sahmani, Mehdi Shahedi Asl, Magnetic CoFe_2O_4 nanoparticles doped with metal ions: A review, *J. Ceramics international*, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.202>
15. K. Maaz, S. Karim, A. Mashiatullah, J. Liu, M.D. Hou, Y.M. Sun, J.L. Duan, H.J. Yao, D. Mo, Y.F. Chen, Structural analysis of nickel doped cobalt

ferrite nanoparticles prepared by coprecipitation route, *J. Physica B: Condensed Matter*, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.07.134>

16. Alexander Omelyanchik, Gurvinder Singh, Mikhail Volochaev, Alexey Sokolov, Valeria Rodionova, Davide Peddis, Tunable magnetic properties of Ni-doped CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by the sol–gel citrate self-combustion method, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.12.064>

17. Guohong Mu, Na Chen, Xifeng Pan, Haigen Shen, Mingyuan Gu Preparation and microwave absorption properties of barium ferrite nanorods, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.06.074>

18. Jean-Luc Mattei, Cong Nha Le, Alexis Chevalier, Azar Maalouf, Nathan Noutehou, Patrick Queffelec, Vincent Laur A simple process to obtain anisotropic self-biased magnets constituted of stacked barium ferrite single domain particles, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.10.121>

19. I.S. Edelman, T.V .Zarubina, S.A. Stepanov, T.A .Kim Magnetic properties of ferrite microparticles in borate glasses, [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(92\)90017-I](https://doi.org/10.1016/0304-8853(92)90017-I)

20. W. ROOS Formation of Chemically Coprecipitated Barium Ferrite, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1980.tb09843.x>

21. B. T. SHIRK, W. R. BUESSEM Magnetic Properties of Barium Ferrite Formed by Crystallization of a Glass, <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb12069.x>

22. Xian gyuan Liu, John Wang, Leong-Ming Gan, Ser-Choon Ng Improving the magnetic properties of hydrothermally synthesized barium ferrite, [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(99\)00123-7](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(99)00123-7)

23. Denis A. Vinnik, Andrey Yu. Starikov, Vladimir E. Zhivulin, Kseniya A. Astapovich, Vitaliy A. Turchenko, Tat'yana I. Zubar, Sergei V. Trukhanov, Jaroslav Kohout, Tomas Kmječ, Olena Yakovenko, Lyudmila Matzui, Antonio Sergio B. Sombra, Di Zhou, Rajshree B. Jotania, Charanjeet Singh, Yujie Yang,

and Alex V. Trukhanov Changes in the Structure, Magnetization, and Resistivity of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ACS Applied Electronic Materials 2021 3 (4), 1583-1593
DOI: 10.1021/acsaelm.0c01081