

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ "КИЇВСЬКИЙ  
ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО"

ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. В.І. ВЕРНАДСЬКОГО  
НАН УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ФЕДОРЧУК ОЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ**

УДК 537.635, 621.372.852.15

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**НВЧ ФЕРИТИ ТА КОМПОЗИЦІЙНІ РЕЗОНАНСНІ ЕЛЕМЕНТИ НА ЇХ**  
**ОСНОВІ З КЕРОВАНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ**

153 – Мікро- та наносистемна техніка (Автоматизація та приладобудування)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ Федорчук О.П.

Науковий керівник: академік НАН України, доктор хімічних наук, професор Білоус  
Анатолій Григорович.

Київ – 2020

## АНОТАЦІЯ

Федорчук О.П. НВЧ ферити та композиційні резонансні елементи на їх основі з керованими властивостями. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 153 – Мікро- та наносистемна техніка (Автоматизація та приладобудування) – виконана в Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти та науки України та Інституті загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ, 2020.

Дисертаційна робота присвячена розробці методики синтезу нанорозмірних феримагнітних матеріалів зі структурою гранату та шпінелі при синтезі методом осадження з водних розчинів та розробці магнітокерованих композиційних резонансних елементів, які складаються з немагнітного високочастотного діелектричного резонатора та магнітної плівки на основі синтезованих магнітних наночастинок й можуть бути використані в якості невзаємних елементів (вентилі, циркулятори, фазообертачі), у системах безпроводного зв'язку: GSM, Wi-Fi, 5G, в радарних системах.

В дисертації було синтезовано феритові матеріали методом співосадження з водних розчинів при постійному значенні рН. При синтезі фериту зі структурою гранату  $Y_3AlFe_4O_{12}$  використовувались чотири методики, пов'язані з порядком осадження гідроксидів відповідних металів. Під час першого синтезу проводилось одночасне осадження гідроксидів Fe, Al, Y при визначеному значенні рН, як осаджувач використовувався розчин їдкого натру. Значення параметру рН середовища реактора утримувалось на постійному рівні, проте підбиралось і змінювалось індивідуально для кожного осаджуваного металу на кожній стадії осадження під час всіх чотирьох синтезів. Під час другого синтезу осаджували гідроксид заліза, після цього одночасно осаджували гідроксиди алюмінію та ітрію.

Третій синтез проводився за умови одночасного осадження гідроксидів Fe та Al, потім осаджувався гідроксид Y. Четвертий синтез проводився аналогічно третьому, але в якості осаджувача використовувався розчин аміаку. Проведені порівняльні дослідження властивостей синтезованих наночастинок феритів зі структурою гранату  $Y_3AlFe_4O_{12}$ , показано вплив порядку осадження металів в процесі синтезу на швидкість формування кристалічної структури фериту, властивості наночастинок та технологічність процесу осадження. Дослідження отриманих частинок показали, що вказані модифікації процесу синтезу сильно впливають на коефіцієнт фільтрації, від якого залежить час процесу фільтрації та відмивки частинок від небажаних йонів  $Na^+$ . При одночасному осадженні гідроксидів Fe та Al коефіцієнт фільтрації зріс втричі у порівнянні з випадком одночасного осадження всіх металів. Відмивання частинок проводилось для усунення йонів натрію в продукті, оскільки вони збільшують втрати на високих частотах. Частинки, отримані в четвертому синтезі, не містять йонів натрію, однак при використанні аміаку в якості осаджувача можливе часткове розчинення осаду, порушується стехіометрія продукту. Також знижується коефіцієнт фільтрації.

На основі синтезованих частинок отримана феритова кераміка. Завдяки властивостям синтезованих частинок феритів стало можливим спікання кераміки за температури 1350-1400°C, що на 100-150 °C нижче від температур, які, як правило, використовують при спіканні феритової кераміки із структурою гранату. Це дозволяє знизити вимоги (включаючи ціну) до необхідного обладнання для спікання. Всі синтезовані керамічні зразки мають високу густину, схожі електрофізичні параметри, однак за шириною феромагнітного резонансу (ФМР) найкращими є зразки, виготовлені з частинок, отриманих синтезом за методикою 3 та 4. Згідно з результатами досліджень на скануючому електронному мікроскопі найбільш рівномірний розподіл атомів металів виявився для кераміки виготовленої з частинок, отриманих синтезом за методикою 3. При цьому дослідження магнітних властивостей свідчать, що намагніченість та коерцитивна сила для усіх зразків

кераміки мало відрізняється, незважаючи на різницю в намагніченості частинок. Дана інформація свідчить, що структура гранату при термообробці, скоріше формується при використанні частинок синтезованих за методикою №3.

Методом твердофазного синтезу синтезовано кераміку  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{--ZnO}$ . Пояснена природа збільшення температурної стабільності й добротності у багатофазних системах на основі тетратитанату барію. При синтезі в системі  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{--ZnO}$  утворюється дві фази:  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  і  $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ , за рахунок різниці знаку температурного коефіцієнту діелектричної проникності відбувається об'ємна термокомпенсація коефіцієнту діелектричної проникності і, як наслідок, температурна стабілізація діелектричної проникності. Також додаткова фаза  $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  має більш високу добротність, ніж основна, через що підвищується добротність всієї системи в цілому.

Методом осадження з водних розчинів було синтезовано ферити зі структурою шпінелі  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$ . Дослідження показали, що найвищу намагніченість мають частинки фериту складу  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . З використанням синтезованих частинок феритів зі структурою шпінелі  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  було виготовлено магнітокеровані композиційні резонатори у вигляді резонатора на основі  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{--ZnO}$  резонатора з нанесеною на торець плівкою, яка складалась із нанорозмірних частинок фериту та фотополімеру. Плівки полімеризувались під дією ультрафіолетового (УФ) світла. Проводилась оптимізація товщини магнітних плівок. Вперше досліджено електрофізичні властивості отриманих композиційних елементів. Показано, що подібні структури відзначаються можливістю керування резонансною частотою внаслідок впливу зовнішнього постійного магнітного поля (феромагнітний резонанс) при збереженні достатньо високого значення добротності композиційного резонансного елементу. Зміщення складає порядку 71 МГц на частоті близько 11 ГГц при зміні напруженості магнітного поля в діапазоні  $H = 0\text{--}3500$  Е. Добротність резонансного елементу з

магнітною плівкою знизилась у порівнянні з резонатором без магнітної плівки від 6100 до 1700 на частоті порядку 12,77 ГГц.

Дослідження показали, що отримані композиційні резонатори є невзаємними елементами. Було здійснено моделювання вимірювальної комірки та композиційного резонатора за допомогою *Ansys HFSS*. Визначено, що при оптимальному її розміщенні у вимірювальній комірці (у точці максимуму магнітного поля) можливе досягнення прямих втрат порядку 0,2-0,8 дБ, при цьому невзаємність спектру передачі енергії на частотах ФМР лишається великою (від 34 дБ). Показано, що немагнітний діелектричний резонатор концентрує енергію в об'ємі магнітної плівки, внаслідок чого мала за об'ємом феритова плівка починає в рази сильніше впливати на властивості системи, в якій знаходиться композиційний резонансний елемент. Тому можна говорити про синергетичний ефект, який проявляється при роботі складових композиційного резонансного елемента.

У порівнянні з іншими невзаємні елементами отримані резонатори мають такі переваги як простота виготовлення, широкі можливості мініатюризації та сумісність з планарною технологією.

**Ключові слова:** осадження з водних розчинів, структура гранату, нікель-цинкові ферити, композиційні елементи, невзаємність властивостей, феромагнітний резонанс, техніка НВЧ.

## ABSTRACT

Fedorchuk O.P. Microwave ferrites and composite resonance elements based on them with controlled properties. - Qualified scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the Doctor of Philosophy degree in specialty 05.27.01 - Solid State Electronics (Engineering) - completed at the National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" of the Ministry of Education and Science of

Ukraine and Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, 2020.

The dissertation is dedicated to the development of the synthesis technique of nanosized ferromagnetic materials with the structure of garnet and spinel by the method of coprecipitation from aqueous solutions and to the development of magnetically tuned composite resonant elements consisted of a nonmagnetic high-quality dielectric resonator and of a magnetic film based on synthesized magnetic particles. These elements can be used as non-reciprocal elements (circulators, phase shifter), in wireless communication systems: GSM, Wi-Fi, 5G, in radar systems.

Ferrite materials were synthesized in the dissertation by the method of coprecipitation from aqueous solutions at constant pH. In the synthesis of ferrite with the structure of the garnet  $\text{Y}_3\text{AlFe}_4\text{O}_{12}$  four approaches were used, these approaches were related to the order of deposition of the corresponding metals hydroxides. During the first synthesis, the simultaneous precipitation of Fe, Al, Y hydroxides at a certain pH was carried out, as a precipitate was used sodium hydroxide solution. The pH in the reactor was kept constant but was individually selected and varied for each deposited metal at each deposition stage during all four syntheses. During the second synthesis iron hydroxide was precipitated at the first stage, aluminum and yttrium hydroxides were precipitated after. The third synthesis was carried out under the condition of simultaneous precipitation of Fe and Al hydroxides, then Y hydroxide was precipitated. The fourth synthesis was carried out similarly to the third, but the solution of ammonia was used as a precipitator. Comparative studies of the properties of synthesized ferrite nanoparticles with the structure of the garnet  $\text{Y}_3\text{AlFe}_4\text{O}_{12}$  were carried out. Studies of the obtained particles showed that named modifications of the synthesis process strongly affect the filtration coefficient, affecting a time of the process of filtering and washing of particles from unwanted  $\text{Na}^+$  ions. With the simultaneous deposition of Fe and Al hydroxides the filtration coefficient increased threefold compared with the case of simultaneous precipitation of all metals. Particle washing was performed to eliminate the sodium ions in the product as they increase

the loss at high frequencies. The particles obtained in the fourth synthesis do not contain sodium ions, however, when using ammonia as a precipitator, partial dissolution of the precipitate is possible, the stoichiometry of the product is broken. The filter coefficient is also reduced.

Ferrite ceramics were obtained on the basis of the synthesized particles. Due to the properties of the synthesized ferrite particles it was possible to sinter ceramics at a temperature of 1350-1400°C, that is 100-150°C lower than the temperatures that are usually used in the sintering of ferrite ceramics with garnet structure. It allowed to reduce the requirements to the necessary equipment including a cost of equipment. All synthesized ceramics samples have a high density, similar electrophysical parameters, but according to the width of the ferromagnetic resonance (FMR) the best samples made from particles obtained by approach 3 and 4. According to the results of the scanning electron microscope, the most uniform distribution of metal atoms was for ceramics made from the material synthesized by the 3rd approach. In this case the investigations of magnetic properties indicate that the magnetization and the coercive force for all ceramic samples differ little, despite the notable difference in the magnetization of the particles. This information indicate that the structure of garnet during heat treatment was formed faster when when the particles synthesized by the approach №3 were used.

The BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>–ZnO ceramics were synthesized by the solid-phase synthesis method. The nature of the increase in temperature stability and  $Q$ -factor in multiphase systems based on barium tetratitanate is explained. When synthesizing in the BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub>–ZnO system two phases forms: BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and BaZn<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>11</sub>. Due to the difference in the signs of the temperature coefficients of dielectric constant for this two phases the volumetric thermal compensation of the dielectric constant appears and, as a consequence, the thermal stability improves. The additional phase BaZn<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>11</sub> also has a higher  $Q$ -factor than the main phase, which increases a  $Q$ -factor of the whole system.

Ferrites with the spinel structure Ni<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9, 0.95, 1$  were synthesized by precipitation from aqueous solutions. Studies showed that the

highest magnetization have ferrite particles of composition  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Using synthesized ferrite particles with a spinel structure  $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  magnetically tuned composite resonators were fabricated in the form of a  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ -ZnO-based resonator with an end face film consisting of nanosized ferrite particles and a photopolymer. The films were polymerized by ultraviolet (UV) light. The thickness of the magnetic films was optimized. Electrophysical properties of the obtained nonlinear elements were first investigated. It is shown that such structures has the ability to change the resonance frequency due to the influence of an external constant magnetic field (ferromagnetic resonance) while maintaining a sufficiently high value of  $Q$ -factor. The resonance frequency change reached the value of 71 MHz at a frequency of 11 GHz with a change in the magnetic field strength in the range  $H = 0\text{-}3500$  E.  $Q$ -factor of the resonant element with a magnetic film decreased compared to a resonator without a magnetic film from 6100 to 1700 at the frequency of 12.77 GHz.

Studies showed that the obtained composite resonators are non-reciprocal elements. The measuring cell and composite resonator were modeled using Ansys HFSS. It is determined that with its optimal placement in the measuring cell (at the point of the maximum of the magnetic field) it is possible to achieve direct losses of 0.2-0.8 dB, while the non-reciprocity of the energy transmission spectrum at FMR frequency (from 34 dB) remains large. It is shown that a non-magnetic dielectric resonator concentrates energy in the volume of a magnetic film, causing a small volume of ferrite film to affect significantly stronger the properties of the composite resonance element. Therefore, we can talk about the synergy of a work of the composite resonant element components.

Compared to other non-reciprocal elements, the resulting resonators have such advantages as simplicity of manufacture, extensive miniaturization capabilities and compatibility with the planar technology.



**Keywords:** precipitation from aqueous solutions, garnet structure, nickel-zinc ferrite, composite elements, non-reciprocity of properties, ferromagnetic resonance, microwave technique.

## СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Розробка композиційних магнітокерованих наногетероструктур на основі «товста плівка фериту нікелю зі структурою шпінелі – діелектричний резонатор  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ » / К.Д. Соловйова, **О.П. Федорчук**, М.О. Попов [та ін.]. // Укр. Хім. Журн. – 2016. – Т. 82, №5. – С. 10-14. (Особистий внесок здобувача: створення композиційних елементів, оптимізація фізичних параметрів елементів, проведення НВЧ досліджень, обробка результатів досліджень, участь у обговоренні результатів і в підготовці рукопису статті).
2. Нанорозмірні оксидні магнетики: синтез, властивості, застосування / А.Г. Білоус, О.І. Товстолиткін, С.О. Солопан, Ю.Ю. Шлапа, **Федорчук О.П.** // Укр. Хім. Журн. – 2017. – Т. 83, №3. – С. 24. (Особистий внесок здобувача: проведення НВЧ досліджень, обробка результатів НВЧ досліджень, участь у обговоренні результатів і в підготовці рукопису статті).
3. **Fedorchuk O.P.** Magnetically Tuned Composite Elements on the Base of the System «Dielectric Resonator/Ferrite film» / **O.P. Fedorchuk**, M.A. Popov. // Electronics and Communications. – 2017. – V. 22, №1. – P. 20-26. (Особистий внесок здобувача: створення композиційних елементів, проведення НВЧ досліджень, обробка результатів НВЧ досліджень, участь у обговоренні результатів, підготовка рукопису статті).
4. Synthesis, Properties and Applications of Some Magnetic Oxide Based Nanoparticles and Films / A. Belous, A. Tovstolytkin, S. Solopan, Yu. Shlapa, **O. Fedorchuk**. // Acta Phys. Pol. A. – 2018. – V. 133, №4. – P. 1006-1012. (Особистий внесок здобувача: участь у синтезі нанорозмірних частинок феритів, участь в підготовці рукопису статті).
5. Microwave composite structures on the base of nickel-zinc ferrite  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles in the photopolymer matrix / M.A. Popov, **O.P. Fedorchuk**, Solopan S.O. [et al]. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. –

2019. – V. 469. – P. 398-404. (Особистий внесок здобувача: створення та оптимізація фізичних параметрів композиційних елементів, проведення НВЧ досліджень, обробка результатів НВЧ досліджень, участь у обговоренні результатів, підготовка рукопису статті).
6. Nickel-zinc spinel nanoferrites: magnetic characterization and prospects of the use in self-controlled magnetic hyperthermia / A.I. Tovstolytkin, M.M. Kulyk, V.M. Kalita, S.M. Ryabchenko, V.O. Zamorskyi, **O.P. Fedorchuk**, S.O. Solopan, A.G. Belous // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – V. 473. – P. 422-427. (Особистий внесок здобувача: визначення розмірів частинок феритів та внутрішніх механічних напруженостей на основі рентгенограм, участь у синтезі нанорозмірних частинок феритів, участь у обговоренні результатів).
  7. Синтез нанорозмірних магнітних матеріалів на базі оксидних систем і створення невзаємних композиційних елементів на їх основі / **О.П. Федорчук**, С.О. Солопан, М.О. Попов [та ін.]. // *Український хімічний журнал*. – 2019. – Т. 85, №7. – С. 16-23. (Особистий внесок здобувача: участь у синтезі нанорозмірних частинок феритів, проведення НВЧ досліджень, моделювання з використанням ПЗ Ansys HFSS, обробка результатів досліджень, участь у обговоренні результатів, підготовка рукопису статті).
  8. Magnetically tunable composite ferrite-dielectric microwave elements / Anatolii Belous, **Oleksandr Fedorchuk**, Sergii Solopan [et al]. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – V. 505. (Особистий внесок здобувача: участь у синтезі нанорозмірних частинок феритів, проведення НВЧ досліджень, моделювання з використанням ПЗ Ansys HFSS, обробка результатів досліджень, участь у обговоренні результатів, підготовка рукопису статті).
  9. Білоус А.Г., Солопан С.О., Шлапа Ю.Ю., **Федорчук О.П.** Синтез, властивості та застосування феромагнітних матеріалів // *Збірник тез доповідей “XX Українська конференція з неорганічної хімії” – Дніпро (Україна). – 17-20 вересня, 2018. – С. 9.*

10. Solopan S.O., Skorokhod A.A., **Fedorchuk O.P.** Microwave Ferromagnetic Materials with Spinel Structure: Influence on Properties of Synthesis Features // Abstract book “XVI International conference on physics and technology of thin films and nanosystems”. – Ivano-Frankivsk (Ukraine). – 15-20 May, 2017. – P. 355.
11. **Федорчук О.П.** Дослідження магнітокерованих двошарових резонансних НВЧ елементів у вигляді системи «діелектричний резонатор – товста плівка фериту нікелю» // Збірник тез доповідей “Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України”. – Київ (Україна). – 17-18 листопада, 2016. – С. 56.
12. Solovyova K.D., **Fedorchuk O.P.** Synthesis and properties of thick nanocrystalline films of M-type barium ferrite and nickel ferrite with spinel structure // Abstract Book “Ukrainian conference with international participation “Chemistry, physics and technology of surface” devoted to the 30th anniversary of the founding of Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine and Workshop "Nanostructured biocompatible/bioactive materials”. – Kyiv (Ukraine). – 17-18 May, 2016. – P. 151.
13. Tovstolytkin A.I., Polek T.I., **Fedorchuk O.P.**, Solopan S.O., Belous A.G. Interparticle interactions in polymer - nanoferrite composites and their manifestation in ferromagnetic resonance spectra // Proceedings of the “VI International conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2018). – Kyiv (Ukraine). – 27-30 August, 2018.
14. **Fedorchuk O.P.**, Solopan S.O., Stupin Yu.D., Khomenko B.S. Influence of synthesis conditions on the physical and chemical properties of the yttrium iron garnet // Abstract book “Ukrainian conference with international participation “CHEMISTRY, PHYSICS AND TECHNOLOGY OF SURFACE” and Workshop “METAL-BASED BIOCOMPATIBLE NANOPARTICLES: SYNTHESIS AND APPLICATIONS”. – Kyiv (Ukraine). – 15-17 May, 2019. – P. 66.
15. **Федорчук О.П.**, Солопан С.О., Попов М.А. Синтез нанорозмірних феритів і створення невзаємних композиційних елементів на їх основі // Матеріали

конференції “Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України”. – Київ (Україна). – 30 травня, 2019.

16. Anatolii Belous, **Fedorchuk Oleksandr**, Sergii Solopan, Popov Maksym, Zavislyak Igor. Magnetically controlled nanocomposite for microwave elements // Proceedings of the “2019 IEEE 9th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties” (NAP-2019). – Odesa (Ukraine). – 15-20 September, 2019.
17. Пат. на корисну модель 123709, МПК H01M 6/50 (2006.01), H01M 6/52 (2006.01), H01F 1/10 (2006.01), H01F 1/34 (2006.01). Метод синтезу нікель-марганець-цинкових НВЧ феритів зі структурою шпінелі / Білоус А.Г., Солопан С.О., Ступін Ю.Д., Хоменко Б.С., Коваленко Л.Л., **Федорчук О.П.** Заявл. 24.07.2017; Опубл. 12.03.2018; бюл. № 5/2016.

## ЗМІСТ

	Стор.
АНОТАЦІЯ	2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	18
ВСТУП	20
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	26
1.1. Природа магнітних властивостей феритів	26
1.2. Структура та застосування феритів-гранатів	28
1.3. Структура та застосування феритів зі структурою шпінелі	31
1.4. Феромагнітний резонанс	33
1.5. Невзаємність властивостей феритів. Матриця $S$ -параметрів	35
1.6. Методи синтезу нанорозмірних частинок феритів зі структурою шпінелі та гранату	37
1.7. Керовані композиційні резонансні структури	46
1.7.1. Керовані резонатори з використанням п'єзоелектричних матеріалів та перетворювачів.	49
1.7.2. Керовані резонансні елементи на основі мікроелектромеханічних систем ( <i>MEMS</i> )	51
1.7.3. Оптично керовані діелектричні резонатори	53
1.7.4. Діелектричні резонатори, керовані варакторами	54
1.7.5. Магнітокеровані діелектричні резонатори	55
1.7.6. Переваги та недоліки існуючих керованих резонансних елементів	57
1.8. НВЧ високодобротні діелектричні матеріали	58
АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРИ ТА ОБГРУНТУВАННЯ ПОСТАВЛЕНИХ ЗАДАЧ	60
РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ РЕАГЕНТИ, МЕТОДИ СИНТЕЗУ І ДОСЛІДЖЕННЯ	63

2.1. Вихідні реагенти	63
2.2. Методи синтезу	63
2.2.1. Синтез осадженням з водних розчинів.	63
2.2.2. Виготовлення діелектричних резонаторів на основі $\text{BaTi}_4\text{O}_9$	65
2.2.3. Створення магнітних плівок на поверхні немагнітного діелектричного резонатора	66
2.2.4. Спікання кераміки феритів зі структурою гранату $\text{Y}_3\text{AlFe}_4\text{O}_{12}$	67
2.3. Методи дослідження	68
2.3.1. Хімічний аналіз	68
2.3.2. Розрахунок коефіцієнту фільтрації при відмиванні наночастинок феритів від йонів натрію та концентрації йонів натрію у промивних водах після відмивання синтезованих наночастинок феритів	70
2.3.3. Рентгенівський дифракційний аналіз	71
2.3.4. Просвічуюча електронна мікроскопія	72
2.3.5. <i>EDX</i> -аналіз	73
2.3.6. Диференціальний термічний аналіз	73
2.3.7. Вимірювання діелектричної проникності кераміки	74
2.3.8. Вимірювання магнітних характеристик синтезованих наночастинок феритів та кераміки	75
2.3.9. Дослідження спектрів передачі енергії магнітокерованих композиційних резонансних елементів	75
2.3.10. Розрахунок добротності магнітокерованих композиційних резонансних елементів	77
<b>РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНИХ МАГНІТНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ СТРУКТУРОЮ ГРАНАТУ <math>\text{Y}_3\text{AlFe}_4\text{O}_{12}</math></b>	<b>79</b>
3.1. Особливості осадження наночастинок з водних розчинів	79

3.2. Властивості нанорозмірних частинок фериту $Y_3AlFe_4O_{12}$ зі структурою гранату, синтезованих методом послідовного осадження	84
3.3. Полікристалічні об'ємні матеріали зі структурою гранату $Y_3AlFe_4O_{12}$ та їх властивості	90
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3	93
РОЗДІЛ 4. РОЗРОБКА КОМПОЗИЦІЙНИХ РЕЗОНАНСНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ВИСОКОДОБРОТНИХ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ РЕЗОНАТОРІВ І МАГНІТНОЇ ПЛІВКИ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ	95
4.1. Керування характеристиками композиційних структур	95
4.2. Поведінка намагніченості в твердих розчинах феритів $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$ ) зі структурою шпінелі, суперобмінна взаємодія	101
4.3. Синтез нанорозмірних частинок зі структурою шпінелі $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$ )	104
4.4. Природа термостабільності властивостей високодобротних діелектриків в системі $BaTi_4O_9-ZnO$	108
4.5. Синтез плівок на основі магнітних наночастинок і фотополімеру	110
4.6. Розробка магнітокерованих композиційних резонансних елементів	112
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4	117
РОЗДІЛ 5. ВЛАСТИВОСТІ МАГНІТОКЕРОВАНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ РЕЗОНАНСНИХ ЕЛЕМЕНТІВ «НЕМАГНІТНИЙ ВИСОКОДОБРОТНИЙ ДІЕЛЕКТРИЧНИЙ РЕЗОНАТОР / МАГНІТНА ФЕРИТОВА ПЛІВКА»	119
5.1. Вплив магнітного поля на спектр передачі енергії й добротність композиційних резонансних елементів	119
5.2. Невзаємний композиційний резонатор та плівка фериту, невідповідність – результат синергетичного ефекту	123



5.3. Порівняння магнітокерованих композиційних резонансних елементів з відомими керованими елементами, перспективи використання	126
ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5	129
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	131
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ	134

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

Умовне позначення	Значення	Розмірність
ФМР	феромагнітний резонанс	-
ЗІГ (YIG)	залізо-ітрієвий гранат	-
YAIG	алюміній-залізо-ітрієвий гранат	-
ДР	діелектричний резонатор	-
НВЧ	надвисокі частоти	-
УФ	ультрафіолет, ультрафіолетове випромінювання	-
$S_{ij}$	параметри матриці розсіювання (відбивання, передача енергії)	дБ
$E$	напруженість електричного поля	В/м (СІ)
$B$	Магнітна індукція	Тл (СІ), Гс (СГС)
$H$	напруженість магнітного поля	А/м (СІ), Е (СГС)
$H_a$	поле анізотропії	А/м (СІ)
$H_c$	коерцитивна сила	А/м (СІ)
$M$	намагніченість	А/м (СІ), ерг/(Гс·см <sup>3</sup> )
РФА (XRD)	рентгенофазовий аналіз	-
DTA	диференційний термічний аналіз	-
MEMS (MEMS)	мікроелектромеханічні системи	-
$\omega$	колова (циклічна) частота	рад/с (СІ)
$\varepsilon$	відносна діелектрична проникність	-
$\mu$	відносна магнітна проникність	-

$\chi$	магнітна сприйнятливість	-
$\alpha$	Гільбертова константа затухання	-
$\gamma$	гіромагнітне співвідношення	Гц/Тл (СІ), Гц/Е (СГС)
<i>SEM</i>	скануюча електронна мікроскопія	-
$T_C$	температура Кюрі	К, °С
$a, c$	параметри кристалічної ґратки	нм, Å
<i>EDS</i>	енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія	-
$\lambda$	довжина хвилі електромагнітного випромінюванні	м

## ВСТУП

**Актуальність.** Розвиток сучасних систем зв'язку вимагає використання функціональних матеріалів з високим рівнем електрофізичних властивостей, а також створення на їх основі нової елементної бази. Важливим класом матеріалів, які використовуються в системах зв'язку та радіолокації, є надвисокочастотні магнітні матеріали (ферити) із структурою гранату та шпінелі. Матеріали зі структурою гранату в промисловості одержуються методом твердофазного синтезу, який забезпечує механічну однорідність і не забезпечує досягнення хімічної однорідності (однорідності на молекулярному рівні). Наслідком цього є збільшення втрат енергії в феримагнітних матеріалах. Крім того, даний метод вимагає високих температур спікання кераміки, для чого необхідне дороге обладнання.

Відомі також методи синтезу осадженням з водних розчинів. Даний метод синтезу дозволяє отримувати хімічно однорідні матеріали при великому об'ємі вихідного продукту. Однак прийняті варіанти синтезу феритів осадженням з водних розчинів дають аморфний осад, який повільно фільтрується, відмивається й потребує високотемпературного нагріву, а це призводить до агломерації частинок. Особливо актуально це для феритів-гранатів, оскільки температури спікання кераміки сягають відмітки 1500°C. Через це синтезовані продукти потребують додаткового помолу, відбувається забруднення мелючими тілами. Тому є необхідність в розробці методу синтезу феритів, який давав би можливість отримувати м'які осади й, відповідно, слабоагломеровані наночастинки, які б добре фільтрувались і відмивались та дозволяли спікати кераміку при низьких температурах.

Важливою проблемою є також створення елементів для систем надвисокочастотного зв'язку, властивості яких керувалися б за допомогою зовнішніх електричних чи магнітних полів. При розробці систем зв'язку важливими компонентами є немагнітні високодобротні діелектричні резонатори (ДР), на основі

яких розробляються радіофільтри, диплексери, твердотільні генератори. Один з недоліків ДР – параметрами діелектричних резонаторів (резонансна частота) неможливо керувати зовнішніми електричними чи магнітними полями, хоча така необхідність виникає при розробці ряду систем.

Один з можливих варіантів розробки резонансних елементів з керованою частотою резонансу – це розробка композиційних резонансних елементів, які представлятимуть собою високодобротний діелектричний резонатор з нанесеною на нього магнітною плівкою на основі феритів із шпінельною структурою, резонансною частотою яких можна керувати зовнішнім магнітним полем. Цього можна досягнути за допомогою плівки на основі магнітних матеріалів у композиційному резонаторі. Однак енергетичні втрати у надвисокочастотному діапазоні (НВЧ) в таких матеріалах значні у порівнянні з немагнітними діелектриками, що є великим недоліком. Діелектричні ж матеріали на основі немагнітних матеріалів мають високу добротність, проте вони нездатні змінювати властивості під дією електричних та магнітних полів. Тому актуальною є розробка методу синтезу слабкоагломерованих частинок феритів зі структурою гранату, який забезпечив би спікання керамічних зразків при відносно низькій температурі (менше 1400°C) і низькі втрати енергії в матеріалі, а також розробка композиційних резонансних елементів у вигляді високодобротного діелектричного резонатора з нанесеною на нього магнітною плівкою на основі феритів із шпінельною структурою, властивості якого (резонансна частота) будуть змінюватись під дією зовнішнього магнітного поля.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана відповідно до планів науково-дослідної роботи кафедри мікроелектроніки Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»: ініціативна НДР «Керовані частотноселективні пристрої НВЧ на основі відрізків неоднорідних ліній» (2018-2019 рр., № державної реєстрації 0117U006755), а також Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України: договір № 7/14 “Синтез і властивості феримагнітних

наноструктур і їх можливе використання в медицині і НВЧ техніці” (2014–2016 рр., № державної реєстрації 0114U002690).

**Мета і задачі дослідження.** Мета роботи – розробка методики синтезу слабоагломерованих наночастинок феримагнітного матеріалу зі структурою гранату  $Y_3AlFe_4O_5$  та зі структурою шпінелі  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  осадженням з водних розчинів, створення магнітних плівок на основі наночастинок фериту  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  зі структурою шпінелі та композиційних резонансних елементів «немагнітний діелектрик / магнітна плівка», властивостями яких можна керувати зовнішнім магнітним полем.

**Для досягнення мети необхідно було виконати наступні задачі:**

- синтез методом осадження з водних розчинів слабоагломерованих наночастинок зі структурою гранату та шпінелі, які даватимуть змогу спікати кераміку при відносно низьких температурах;
- одержання керамічних зразків і дослідження властивостей кераміки виготовленої із синтезованих слабоагломерованих наночастинок феритів зі структурою гранату;
- одержання товстих плівок на основі наночастинок із структурою шпінелі та фотополімеру;
- розробка і дослідження композиційних резонансних елементів на основі феритової плівки та немагнітного діелектричного резонатора;
- аналіз можливого використання отриманих композиційних діелектричних резонаторів.

**Об’єкти досліджень.** Наночастинки фериту зі структурою гранату  $Y_3AlFe_4O_{12}$  та зі структурою шпінелі  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ , магнітокеровані композиційні резонатори «немагнітний резонатор / магнітна плівка».

**Предмет досліджень.** Умови й закономірності синтезу феритів зі структурою гранату та шпінелі методом осадження з водних розчинів, за яких отримуватимуться м’які осади й слабоагломеровані наночастинки, які б добре фільтрувались і

відмивались; принципи функціонування магнітокерованих композиційних резонаторів «немагнітний резонатор / магнітна плівка» та вимоги до використовуваних матеріалів при їх розробці.

**Методи дослідження.** Методами хімічного аналізу (титриметрія) визначали кількісний склад одержаних сполук за металами. Даними рентгенофазового аналізу підтверджували фазовий склад та визначали параметри кристалічної ґратки для кристалічних наночастинок. Методом диференційного термічного аналізу досліджувалась втрата ваги, а також зміна енергії при нагріванні (охолодженні) отриманих матеріалів. Використовуючи просвічуючу електронну мікроскопію (ТЕМ) досліджували морфологію, форму, розміри наночастинок та їх схильність до агломерації. За допомогою полуменевої атомно-емісійної спектроскопії визначали концентрації йонів натрію у відмивних водах при синтезі феритів. Методами вимірювання магнітних характеристик (використовуючи вібраційний магнітометр, систему вимірювання магнітних характеристик оснащену надпровідним квантовим інтерферометром) досліджували магнітні властивості синтезованих наночастинок феритів при температурі 293 К. Хвилевідними методами вимірювався спектр коефіцієнту передачі енергії магнітокерованими композиційними резонансними елементами. За допомогою атомної сорбційної мікроскопії визначали концентрації йонів натрію у відмивних водах після відмивання частинок феритів, синтезованих осадженням з водних розчинів.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше синтезовано феритові матеріали методом співосадження з водних розчинів при постійному значенні рН. Проведені порівняльні дослідження властивостей наночастинок феритів зі структурою гранату  $Y_3AlFe_4O_{12}$ , показано вплив порядку осадження металів в процесі синтезу на швидкість формування кристалічної структури фериту та технологічність процесу осадження, хімічну однорідність одержуваного продукту, на якість кераміки, отримуваної із синтезованих нанорозмірних частинок фериту.

Пояснена природа збільшення температурної стабільності й добротності у багатофазних системах на основі тетратитанату барію. Вперше досліджено електрофізичні властивості композиційних резонансних систем, які складаються з високодобrotnого матеріалу на основі немагнітної системи  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$  та магнітної складової, де в якості магнітної складової використовуються товсті плівки нікель-цинкових феритів зі структурою шпінелі. Показано, що подібні структури відзначаються можливістю керування резонансною частотою внаслідок впливу зовнішнього постійного магнітного поля (феромагнітний резонанс) при збереженні достатньо високого значення добротності композиційного резонансного елементу. Показано, що немагнітний діелектричний резонатор концентрує енергію в об'ємі магнітної плівки, внаслідок чого мала за об'ємом феритова плівка починає в рази сильніше впливати на властивості системи, в якій знаходиться композиційний резонансний елемент. Визначено, що композиційний резонансний елемент здатен працювати в якості керованого вентиля з високим значенням розв'язки. Визначено, що є можливим створення композиційних елементів з високою електромагнітною розв'язкою та малими втратами енергії для хвиль, які проходять в «прямому» напрямі відносно резонансного елементу.

**Практичне значення одержаних результатів.** Підвищено технологічність процесу синтезу феритів методом співсаджання з водних розчинів при постійному значенні рН, кераміка на основі синтезованих частинок задовольняє вимогам відповідних стандартів ДСТУ. Отримано патент України на корисну модель синтезу феритів зі структурою шпінелі. Розроблена нова елементна база у вигляді композиційних резонансних елементів для створення нових, універсальних та більш компактних пристроїв техніки надвисоких частот.

**Особистий внесок здобувача.** Постановка задач, аналіз, обговорення отриманих результатів та їх інтерпретація виконані автором спільно з науковим керівником д-р. хім. наук, проф., академіком НАН України Білоусом А. Г. Виготовлення композиційних резонансних елементів здійснювалось автором.



Експериментальні дані щодо властивостей та характеристик композиційних резонансних елементів, що наведені у дисертаційній роботі, одержані безпосередньо автором. Вивчення структурних особливостей синтезованих матеріалів виконані спільно з канд. хім. наук, н.с. Солопаном С. О.. Інтерпретація магнітних властивостей виконана автором спільно з д-р. фіз.-мат. наук, проф. Товстолиткіним О. І., канд. фіз.-мат. наук Поповим М.О..

**Апробація результатів дисертаційної роботи.** Основні результати роботи доповідались на конференціях: «International Conference of Oxide Materials for Electronic Engineering – fabrication, properties and applications» (Львів, 29 травня – 2 червня, 2017); «XVI International conference on physics and technology of thin films and nanosystems» (Івано-Франківськ, 15-20 травня, 2017); Наукова конференція молодих учених ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України (Київ, 17-18 листопада, 2016); «Ukrainian conference with international participation «Chemistry, physics and technology of surface» (Київ, 17-18 травня, 2016); «Nanotechnologies and Nanomaterials» (NANO-2018, Київ, 27-30 серпня, 2018); XX Українська конференція з неорганічної хімії, (м. Дніпро, 17-20 вересня, 2018).

**Публікації.** За результатами роботи опубліковано 8 статей у наукових журналах, 8 тез доповідей, отримано 1 патент України на корисну модель.

**Структура роботи.** Дисертаційна робота складається зі вступу, п'ятих розділів, висновків, списку використаних джерел (148 найменувань). Загальний обсяг роботи становить 149 сторінок, що містять 7 таблиць, 62 ілюстрації.

## РОЗДІЛ 1

### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

#### 1.1. Природа магнітних властивостей феритів

Феритами називаються хімічні сполуки оксиду заліза  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  й оксидів інших металів. Склад феритів описується загальною формулою  $(M_2^{k+}O_k^{2-})_{m/2}(Fe_2^{3+}O_3^{2-})_n$ , де  $M$  - характеризує метал,  $k$  - його валентність,  $m$  і  $n$  - цілі числа [1]. Аніони  $O^{2-}$  формують каркас кристалічної ґратки, в проміжках між йонами кисню розташовуються катіони  $\text{Fe}^{3+}$  та  $M^{k+}$ , які мають менший радіус. Кулонівська взаємодія між катіонами та аніонами призводить до формування певної кристалічної ґратки і до певного розташування у ній іонів. Кристалічна структура феритів може бути кубічною (шпінелі, гранати), орторомбічною (ортоферити), гексагональною (гексаферити).

Окрім кристалічної решітки в феритах та інших магнітних матеріалах розглядають умовну магнітну решітку або решітки. Магнітну решітку матеріалів формують неспарені електронні магнітні моменти (спіни) в електронних оболонках атомів, які входять до складу матеріалу. Саме наявність неспарених електронів в оболонках атомів речовини та упорядкованість їх розташування визначають магнітні властивості матеріалу. Так матеріали, до складу яких входять атоми, в електронних оболонках яких відсутні неспарені електрони, не проявляють магнітних властивостей і називаються діамагнетиками [2]. Якщо в атомах матеріалу наявні некомпенсовані магнітні моменти, але при цьому магнітні моменти не мають дальньої упорядкованості розташування, то матеріал характеризується слабкими магнітними властивостями. Такі матеріали називають парамагнетиками.

У феритах та феромагнетиках наявна магнітна структура з дальнім порядком, тому дані матеріали вирізняються сильними магнітними властивостями. Магнітні властивості феромагнетиків сильніші, оскільки через їх структуру всі магнітні моменти у магнітному полі можуть бути зорієнтованими в одному напрямі (рис.

1.1а). Прикладом таких матеріалів є метали Fe, Ni, Co, Gd та Dy. Магнітна структура феритів більш складна і може складатись із кількох магнітних підрешіток. По своїй суті ферити є некомпенсованими антиферомагнетиками. Якщо у антиферомагнетиках магнітні підрешітки компенсують один одного (рис. 1.1б) і магнітні властивості не проявляються на макрорівні, то в феритах така компенсація є неповною. Причиною неповної компенсації може бути як різна величина магнітного моменту магнітних підрешіток, так і неколінеарність магнітних моментів (рис. 1.1в – 1.1е). Саме з цих причин ферити є магнітними матеріалами. І хоча вони й поступаються за магнітними характеристиками феромагнетикам, проте магнетизм феромагнетиків становить значний інтерес для технічних застосувань. Вирішальним для практики є той факт, що більшість феромагнетиків є металами, феромагнітне упорядкування сприяє підвищенню провідності [2] (можна вважати, що електронна провідність і феромагнетизм є взаємозалежними характеристиками) і їх неможливо застосовувати в умовах високих частот через високі втрати енергії. Тому для електротехнічного застосування, наприклад, заліза й пермалою за частоти всього в 50 Гц феромагнітний матеріал використовується у вигляді багатошарових структур, де шари фериту чергуються з ізолюючими прошарками.

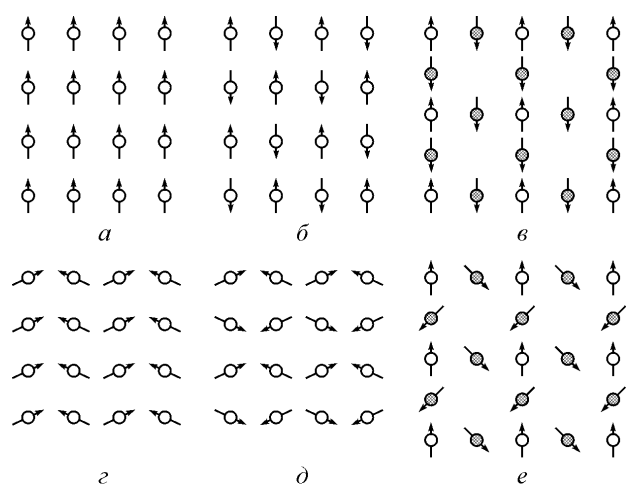


Рис. 1.1. Варіанти упорядкування магнітних моментів атомів у кристалі [2]: а – у феромагнітній структурі, б – у колінеарній антиферомагнітній структурі, в – у некомпенсованій антиферомагнітній структурі, г, д, е – варіанти упорядкування неколінеарних антиферомагнітних структур.

В той же час у феримагнетиках досягається сполучення «сильного» магнетизму з діелектричними властивостями на рівні елементарної кристалічної комірки. Таким чином, перевагою феримагнетиків є те, що їхні необхідні для технічного застосування магнітні властивості (висока магнітна проникність, велике магнітне насичення) поєднуються з високим електричним опором, який є наслідком низької електронної провідності. Це особливо важливо в техніці НВЧ. Тому з точки зору технічного застосування в діапазоні НВЧ некомпенсована антиферромагнітна структура має ряд переваг і поширення набули саме ферити.

Ферити використовують в якості магнітних матеріалів в радіотехніці, електроніці, автоматиці, обчислювальній техніці (ферритові поглиначі електромагнітних хвиль, антени, сердечники, елементи пам'яті, постійні магніти і т. д.). Часто в даних цілях використовуються ферити зі структурою гранату та структурою шпінелі. Ортоферити мають невелику намагніченість, оскільки характеризуються неколінеарним антиферромагнетизмом тільки при дуже низьких температурах (порядку декількох К) [3]. Гексаферити володіють високими полями анізотропії [4] й проявляють сильний магнетизм лише в дуже сильних магнітних полях, а також, в основному, є магнітожорсткими матеріалами і, відповідно, вносять значні втрати енергії в діапазоні НВЧ внаслідок перемагнічування матеріалу.

## 1.2. Структура та застосування феритів-гранатів

Одним з найбільш відомих матеріалів зі структурою гранату є залізо-ітрієвий гранат (ЗІГ). ЗІГ має кубічну структуру (рис. 1.2) та відноситься до просторової групи  $Ia\bar{3}$ . Катіони в ЗІГ розміщуються в трьох підгратках (додекаедричній 24, октаедричній 16 та тетраедричній 24). Така структура може бути представлена загальною формулою  $\{R_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$ , де дужки {}, [] та () позначають позиції в додекаедричній, октаедричній та тетраедричній підгратках відповідно [5]. Додекаедричні положення в стандартному представленні зайняті йонами  $Y^{3+}$ , тетраедричні та октаедричні положення зайняті йонами  $Fe^{3+}$  у співвідношенні 2:3.

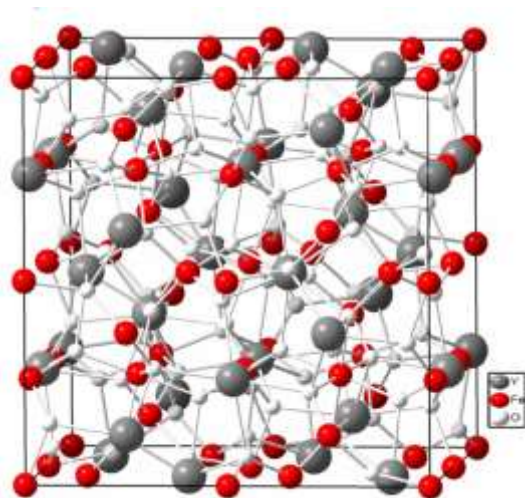


Рис. 1.2. Елементарна комірка фериту зі структурою гранату [5].

Йони ітрію – немагнітні, магнітні властивості обумовлені йонами  $\text{Fe}^{3+}$  в тетраедричній та октаедричній підґратках. Хоча магнітні моменти останніх мали б бути розташованими антипаралельно, проте йони заліза тетраедричної підґратки можуть покидати свої позиції й займати положення в додекаедричній підґратці, йони ітрію займають, відповідно, вільні вузли в ґратці. Через це спонтанна намагніченість в матеріалі може зростати. Проте ферити зі структурою гранату характеризуються невисокими значеннями намагніченості насичення й магнітною анізотропією ( $4\pi M_s = 1750$  Гс та  $H_a = 40$  Е для залізо-ітрієвого гранату [6]) у порівнянні з іншими класами феритів. Тим не менше, ферити-гранати мають надзвичайно вузьку лінію ФМР ( $< 1$  Е для монокристалів) і, відповідно, низькі енергетичні втрати поза областю ФМР. Внаслідок указаних особливостей ферити-гранати знаходять застосування у магнітооптичних фільтрах [7], магніто-оптичних пристроях запису інформації [8, 9, 10, 11], рис. 1.3.; в магнітних невзаємних пристроях НВЧ, в лініях затримки, резонаторах, імпульсних сепараторах, мультиканальних передавачах й як складові в масивах фазованих радарних систем [12, 13], сенсорів магнітного поля [14], та ін. [15]. Ферити-гранати в більшості випадків витісняють ферити інших класів там, де це є можливим. Також вони використовуються в нових розробках у сфері зв'язку, електроніки й НВЧ техніки та ін., зокрема: пропонується їх використання в пристроях логіки на спінових хвилях [13], керованих струмом термоелектричних

покриттях з використанням спін-ефектів [16], в системах 5G зв'язку [17], в біоматеріалах й при створенні паливних комірок [18, 19, 20], при створенні метаматеріалів та поглинаючих покриттів [21], рис. 1.4., при розробці нових матеріалів спінтроники [22] та ін.



Рис. 1.3. Структура магнітооптичного диску для запису інформації з використанням плівки фериту гранату [23].

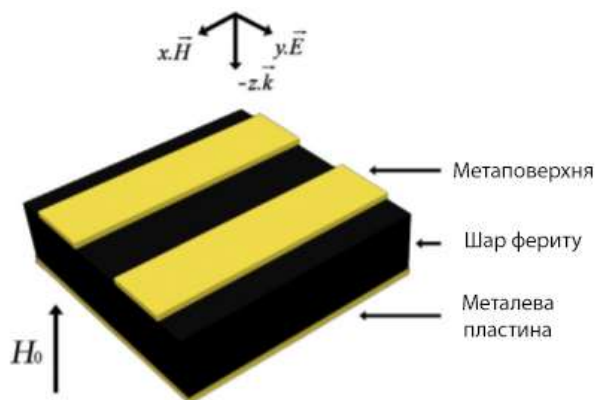


Рис. 1.4. Поглинач НВЧ випромінювання з використанням фериту-гранату [22].

В останній час значний науковий і практичний інтерес представляють ферити із структурою гранату, в яких залізо частково заміщене алюмінієм [24, 25, 26, 27, 28, 29]. Такі полікристалічні ферити характеризуються низькими діелектричними та магнітними втратами, зменшується значення коерцитивної сили матеріалу (при цьому також зменшується намагніченість насичення матеріалу), дещо зростає значення діелектричної проникності. Залізо-алюміній ітрієві гранати все частіше використовуються в техніці НВЧ та оптиці.

### 1.3. Структура та застосування феритів зі структурою шпінелі

Загальна формула окисних шпінелей має вигляд  $AB_2O_4$ . Структура «нормальної» шпінелі представлена на рис. 1.5. Елементарна комірка містить умовно вісім формульних одиниць  $MeFe_2O_4$ : 32 йона кисню утворюють 64 тетраедричних і 32 октаедричних положення, з яких 8 тетраедричних і 16 октаедричних зайняті катіонами. Ці положення називаються відповідно А і Б положеннями або підгратками. Просторова група - кубічна  $Fd3m$ . У залежності від розподілу катіонів у структурі розрізняють такі види феришпінелей:

- структура нормальної шпінелі, в якій всі йони  $M^{2+}$  займають підгратку А, структурна формула таких феритів  $M^{2+}[Fe_2^{3+}]O_4^{2-}$ ;
- структура оберненої шпінелі, в якій всі йони  $M^{2+}$  знаходяться в підгратці Б, а йони  $Fe^{3+}$  порівну розподілені між підгратками А і Б, структурна формула для феритів зі структурою оберненої шпінелі  $Fe^{3+}[M^{2+}Fe^{3+}]O_4^{2-}$  (може спостерігатись у  $Fe_3O_4$ ,  $NiFe_2O_4$ ,  $CoFe_2O_4$  [30]);
- змішана або частково обернена структура шпінелі, в якій йони  $M^{2+}$  та  $Fe^{3+}$  можуть одночасно знаходитися в А і В підгратках, зі структурною формулою  $M_{1-x}^{2+}Fe_x^{3+}[M_x^{2+}Fe_{2-x}^{3+}]O_4^{2-}$ , де  $0 \leq x \leq 1$  ( $AFe_2O_4$ ,  $A = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$  [31]).

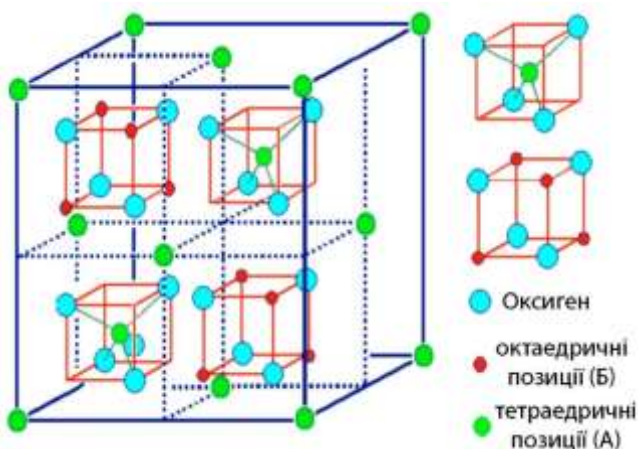


Рис. 1.5. Кристалічна структура шпінелі [31].

Характерними особливостями феритів зі структурою шпінелі є висока варіативність магнітних характеристик при можливості досягнення значень

намагніченості насичення 2000-5000 Гс (0,2-0,5 Тл) [32] та можливість створення матеріалів з заданим рівнем магнітних властивостей. Можна отримувати ферити-шпінелі з різноманітними формами та властивостями петлі магнітного гістерезису (рис. 1.6.) для створення пристроїв запису та збереження інформації, використання в *RAM*-пам'яті. За умови, що ферит має прямокутну форму петлі гістерезису та високе значення коерцитивної сили, тобто після припинення дії зовнішнього магнітного поля необхідно прикласти значне поле, щоб розмагнітити матеріал, можливе створення магнітних енергонезалежних пристроїв збереження інформації (*SSD*). У випадку малих значень коерцитивної сили можливе створення енергозалежної *RAM*-пам'яті з високою швидкістю перемикавання.

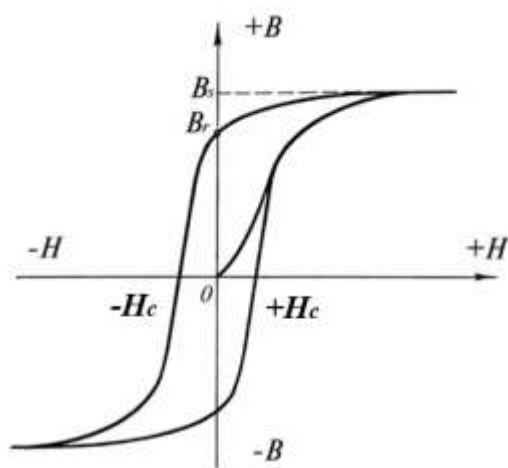


Рис. 1.6. Типова петля магнітного гістерезису матеріалу з сильними магнітними властивостями, замість індукції  $B$  можливе використання намагніченості матеріалу  $M$ ,  $H_c$  — коерцитивна сила

В техніці надвисоких частот та при створенні магнітних приладів через малі енергетичні втрати й вузьку лінію ФМР порівняно з іншими феритами-шпінелями використовують літєву шпінель. На її основі створюються керамічні магніти і пристрої, які працюють в НВЧ і міліметровому діапазонах [33]. Марганець-цинкові та магній-марганцеві шпінелі використовуються при виготовленні сердечників магнітів через високу намагніченість та значну коерцитивну силу. Ферит нікелю використовують для високопотужних пристроїв: вентилів (рис. 1.7.), фазообертачів, циркуляторів, антен.





а



б

Рис. 1.7. Феритовий вентиль (зразок фериту знаходиться всередині хвилеводу) – а, феритовий фільтр для гасіння високочастотних шумів – б.

#### 1.4. Феромагнітний резонанс

Унікальною особливістю сильних магнетиків є феромагнітний/антиферомагнітний резонанс. Феромагнітний резонанс (ФМР) є одним з різновидів електронного магнітного резонансу. Зовнішній прояв ФМР – вибіркове поглинання феромагнетиком енергії електромагнітного поля при частотах, що збігаються з власними частотами прецесії магнітних моментів електронної системи магнітного зразка у внутрішньому ефективному магнітному полі [34, 35, 36, 37, 38]. Тобто ФМР – це порушення у всьому об’ємі зразка коливань однорідної прецесії вектора намагніченості, що викликаються магнітним НВЧ полем, перпендикулярним постійному намагнічуючому полю. У найпростішому випадку (плоский зразок в паралельному зовнішньому полі) частота ФМР обчислюється за формулою Ч. Кіттеля [34]:

$$f = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{B(B + \mu_0 M)}, \quad (1.1)$$

де  $\gamma$  – гіромагнітне відношення (відношення дипольного магнітного моменту елементарної частинки або системи елементарних частинок до механічного моменту),  $M$  – намагніченість феромагнетика,  $\mu_0$  – магнітна проникність вакууму.

Основні характеристики ФМР – резонансні частоти, релаксація, форма і ширина ліній поглинання, нелінійні ефекти, що визначаються колективною багатоелектронною природою фери- й феромагнетизму.

При поясненні процесів, що відбуваються в магнітних матеріалах, окрім фононних хвиль виділяють ще один специфічний тип елементарних збуджень, а саме – спінові хвилі (магнони), які являють собою коливання намагніченості, що поширюються по кристалу. Магнони мають енергію  $\hbar\omega_m$  та імпульс  $\hbar q_m$  [34]. Відхилення магнітного моменту одного атома від рівноважної орієнтації, яка, наприклад, для феромагнетика відповідає паралельному розташуванню спінів всіх атомів, передається по кристалу за рахунок обмінних сил сусідніх атомів. У магнітному кристалі наявний зв'язок між двома типами елементарних збуджень – магнонами й фононами. Пружні й магнітні коливання можуть взаємодіяти одне з одним, оскільки пружні деформації приводять до змін намагніченості, а зміни намагніченості викликають пружні деформації.

Зазвичай мають справу з неоднорідним ФМР – збудженням магнітним НВЧ полем неоднорідних типів колективних коливань (спінових хвиль з  $k \neq 0$ ), специфічних саме для магнетиків з далеким порядком. Існування кількох типів резонансних коливань, гілок ФМР (спінових хвиль з  $k \neq 0$ ), поряд з коливаннями типу однорідної прецесії (з  $k = 0$ ) абсолютно змінює характер магнітної релаксації і розширює лінію поглинання при ФМР у порівнянні з електронно парамагнітним резонансом (ЕПР). З квантово-механічної точки зору процеси релаксації описуються як розсіяння спінових хвиль один на одному, на теплових коливаннях (фононах) і на електронах провідності (в металах). Основну роль в розширенні лінії грають статичні неоднорідності: домішкові атоми, пори, дислокації, найдрібніші шорсткості на поверхні зразка. Найбільш вузька лінія (з  $H = 0,53$  Е) спостерігалася в монокристалі з'єднання  $Y_3Fe_5O_{12}$  – ітрієвому фериті зі структурою граната. У металевих феромагнетиках один з головних механізмів розширення ліній ФМР, про що неявно говорилося вище, пов'язаний зі скін-ефектом: НВЧ-поле через вихрові

струми стає неоднорідним і тому збуджує широкий спектр спінових хвиль. Істотну роль в розсіянні спінових хвиль в металевих феромагнетиках грає також взаємодію хвиль з електронами провідності.

Нелінійні ефекти ФМР визначаються зв'язком між однорідною прецесією магнітних моментів і неоднорідними типами коливань. Через такий зв'язок зі збільшенням амплітуди напруженості магнітного поля  $H$  до деякої критичної величини  $H_{кр}$  починається швидке (експоненціальне) зростання коливань з певними хвильовими числами (так зване нестабільне збудження коливань). Такий пороговий характер нестабільного збудження обумовлений тим, що при досягненні  $H_{кр}$ , деякі з спінових хвиль з  $k \neq 0$  не встигають отримувати ними (від хвиль з  $k = 0$ ) енергію передавати іншим спіновим хвилям або фононам. Дане значення  $H_{кр}$  також називають полем феромагнітного резонансу ( $H_{ФМР}$ ).

### 1.5. Невзаємність властивостей феритів. Матриця $S$ -параметрів

Ферити застосовуються в техніці НВЧ в якості матеріалів для невзаємних компонентів. Невзаємність же виникає внаслідок феромагнітного резонансу. Під невзаємністю феритів розуміють стимульовану магнітним полем вибірковість (анізотропію) поглинання енергії феритом внаслідок феро- та феромагнітного резонансу. Для даних матеріалів має значення напрям проходження електромагнітної хвилі через систему/тракт, якщо прикладене зовнішнє постійне магнітне поле: в одному напрямку поглинання практично відсутнє, цей напрям називають «прямим» і говорять про «пряме» проходження хвилі, в протилежному напрямку поглинання може сягати значних величин в області частот ФМР (у одноелементних промислових вентилів невзаємність складає 20 дБ) й говорять про «зворотне» проходження хвилі. Величину невзаємності називають розв'язкою й вимірюють в децибелах або разях як відношення потужності сигналів, які проходять у прямому та зворотному напрямку. При цьому вибірковість поглинання спостерігається тільки в області частот ФМР, що важливо. В НВЧ системах

компоненти із вказаними властивостями використовуються в якості циркуляторів, фазообертачів, вентилів. Невзаємні компоненти здатні захищати генератори в НВЧ системах від потрапляння на їх виходи відбитих від навантаження сигналів (рис. 1.8). Без такого захисту можливе самозбудження генератора, нестабільна його робота або несправність, тому невідзаємні компоненти виконують також захисну функцію.

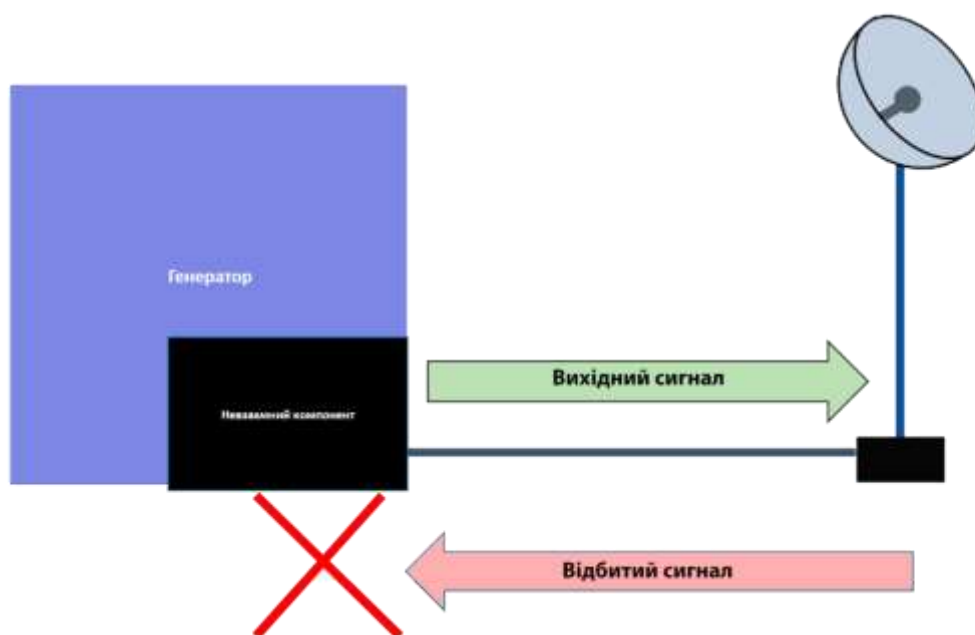


Рис. 1.8. Принцип дії невідзаємних компонентів НВЧ систем.

При розгляді невідзаємності елементів важливо, однак, правильно інтерпретувати спостережувані характеристики, розрізняти анізотропію характеристик невідзаємного компонента й відбивання в системі, яка містить невідзаємний компонент. На практиці найчастіше для детального опису передавальних характеристик НВЧ компонентів та систем використовують матрицю  $S$ -параметрів (матрицю розсіювання). У випадку системи з одним входом та виходом (двопортова система, рис. 1.9) дана матриця містить 4 параметри:  $S_{11}$ ,  $S_{12}$ ,  $S_{21}$ ,  $S_{22}$ .

$S_{11}$ ,  $S_{22}$  представляють собою коефіцієнти відбивання для вхідного та вихідного порту відповідно, для вимірів у електричні кола підключають узгоджене навантаження.  $S_{12}$ ,  $S_{21}$  є коефіцієнтами передачі енергії.  $S_{12}$  є коефіцієнтом зворотної

передачі енергії, тобто від вихідного до вхідного порту,  $S_{21}$  є коефіцієнтом прямої передачі від вхідного до вихідного порту відповідно.



Рис. 1.9. Двопортова система із вхідними та вихідними параметрами [39].  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $V_1$ ,  $V_2$  – вхідні та вихідні струми та напруги відповідно;  $a_i$ ,  $b_i$  – падаюча та відбита хвиля відносно відповідного порту системи.

Якщо позначити падаючу на порт 1 хвилю як  $a_1$ , відбиту від порту хвилю як  $b_1$ , а відповідні хвилі для порту 2 як  $a_2$  і  $b_2$ , то

$$S_{11} = \frac{b_1}{a_1}, \quad S_{22} = \frac{b_2}{a_2}. \quad (1.2)$$

$$S_{21} = \frac{b_2}{a_1}, \quad S_{12} = \frac{b_1}{a_2}. \quad (1.3)$$

Комплексна оцінка параметрів матриці розсіювання дає змогу оцінити придатність компонентів НВЧ систем для різних застосувань. Наприклад, для вентилів та фільтрів коефіцієнти відбивання повинні мати мінімальне значення.

## 1.6. Методи синтезу нанорозмірних частинок феритів зі структурою шпінелі та гранату

На сьогодні в НВЧ пристроях ферити найчастіше використовуються у вигляді керамічних зразків. Проблеми отримання кераміки феритів особливо актуальні для феритів зі структурою гранату, для яких температура спікання кераміки перевищує

значення 1500-1700°C. Для досягнення таких температур необхідне дороге обладнання, тому йде пошук можливостей зниження температури спікання. Одна із головних умов зниження температури спікання – зменшення розмірів частинок матеріалу, з яких спікається кераміка, послаблення їх агломерації. Властивості частинок матеріалів напряду залежать від методу та умов синтезу.

На сьогодні розроблено ряд загальних методів синтезу магнітних наночастинок [40]. Більшість з них можна використовувати для синтезу феримагнітних частинок зі структурою гранату та шпінелі. При цьому методи, в яких використовуються м'які умови синтезу, зокрема в розчинах при протіканні хімічних реакцій гідролізу із подальшим осадженням, виявляються найбільш ефективними для отримання слабкоагломерованих нанорозмірних частинок із вузьким розподілом за розмірами.

Для синтезу феритів в промисловості використовується метод твердофазного синтезу. Суть даного методу полягає у механічному перемішуванні реагентів, у випадку феритів це оксиди металів. Наприклад, для синтезу частинок фериту зі структурою гранату  $Y_3Fe_5O_{12}$  змішуються  $Y_2O_3$  та  $Fe_2O_3$ . Утворюється продукт, однорідний на макрорівні, проте неоднорідний хімічно. Крім того, є необхідною додаткова термообробка за високих температур, для алюмінієвого гранату її значення сягає 1700°C, що приводить до значного росту частинок ( $> 1$  мкм). Через це потрібен додатковий помол продукту й відбувається забруднення мелючими тілами. Тому, розробка методу синтезу слабко агломерованих частинок фериту зі структурою гранату, який би одночасно забезпечив відносно низьку температуру спікання і отримання кераміки з малими втратами енергії ( $tg \delta$ ), високою густиною і т.д. є важливою проблемою.

**Гідротермальний синтез.** При синтезі методом гідротермального синтезу використовуються фізико-хімічні процеси у закритих системах, які протікають у водних розчинах при температурах понад 100°C і тиску вище 1 атм. [41]. За таких умов у водних розчинах солей металів фактично відбувається утворення

гідрооксидів та їх взаємодія з утворенням відповідних наночастинок оксидів феритів.

Контроль над розмірами та формою наночастинок здійснюється шляхом зміни часу та температури обробки. Властивості одержаних матеріалів відповідно залежать від форми та розмірів наночастинок яка також може залежати від концентрації вихідних реагентів, їх співвідношення, типу розчинника та осаджувача [42]. Визначальний характер на фазовий склад одержаних продуктів мають також умови термічного розкладу прекурсору та рН середовища.

Зустрічається дуже мало робіт, присвячених синтезу феритів із структурою гранату методом гідротермального синтезу. В роботі [43] було синтезовано залізо-ітрієвий гранат для подальшої розробки сонячних батарей. При синтезі 100 мл розчину реагентів  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  та осаджувача NaOH після перемішування піддавався нагріву до температури  $180^\circ C$  протягом 10 год у тефлоновій ємності. Кінцева мета роботи була досягнена, однак детальних результатів досліджень синтезованих нанорозмірних частинок матеріалу не було наведено. В роботі [44] було синтезовано залізо-ітрієвий гранат з додаванням диспрозію  $Dy^{3+}$ . Використовувався метод мікрохвильового гідротермального синтезу й додаткове обладнання для обробки мікрохвильовим випромінюванням. Завдяки цьому зменшився час синтезу та енергозатрати, була покращена кінетика процесу. Були отримані слабкоагломеровані частинки з середнім розміром порядку 20 нм.

Судячи з наявних наукових робіт гідротермальний синтез більш широко використовується при синтезі феримагнітних наночастинок із структурою шпінелі. Виділяють 3 основні підходи до синтезу феритів-шпінелей методом гідротермального синтезу: гідроліз, окиснення, нейтралізація змішаних гідроксидів металів [45].

В літературі значну увагу приділено умовам синтезу та властивостям одержаних матеріалів [46, 47]. Наприклад, показано як впливають різні умови синтезу, зокрема, тип вхідних реагентів [48], концентрація [49], час і температура

нагрівання [50, 51] на властивості отриманих матеріалів. Проведені широкі дослідження щодо вивчення властивостей феримагнітних наночастинок, синтезованих гідротермальним методом, зокрема, ефективності нагрівання їх під дією зовнішнього змінного магнітного поля [52, 53].

З точки зору синтезу феритів метод гідротермального синтезу має такий недолік як технічна складність реалізації процесу через високі температури та тиск і, відповідно, дороговизна необхідного обладнання. Крім того, метод гідротермального синтезу не може забезпечити синтез значних кількостей матеріалу внаслідок специфіки технології.

**Золь-гель синтез.** Золь-гель метод синтезу – це загальна назва сукупності процесів, які включають приготування розчину прекурсору, послідовне перетворення його спочатку в золь, а потім в гель за рахунок процесів гідролізу і конденсації, подальше старіння, висушування і термообробку продукту (рис. 1.1). Іноді в літературі золі поділяють на колоїдні (тверда дисперсна фаза утворена частинками) і полімерні [54]. Золь-гель метод може бути представлений схемою, зображеною на рис. 1.10.

Перевагою золь-гель методу синтезу нанорозмірних частинок матеріалів, в тому числі феритів, є висока хімічна однорідність одержуваних продуктів, яка дозволяє суттєво знизити температуру і тривалість термообробки кераміки; можливість контролювати розмір частинок і їх структуру на різних стадіях синтезу за рахунок зміни тривалості реакції, температури, концентрації та хімічного складу реагентів [55]. Для отримання наноструктур із заданими характеристиками особливо важливою є стадія утворення конденсованих форм при гідролізі прекурсорів, яка визначає морфологію і фазовий склад одержуваних продуктів [56]. Наприклад, при утворенні золів розподіл наночастинок за розмірами визначається тривалістю утворення зародків, розмір нанокристалів зростає із збільшенням тривалості реакції і з підвищенням температури [57].



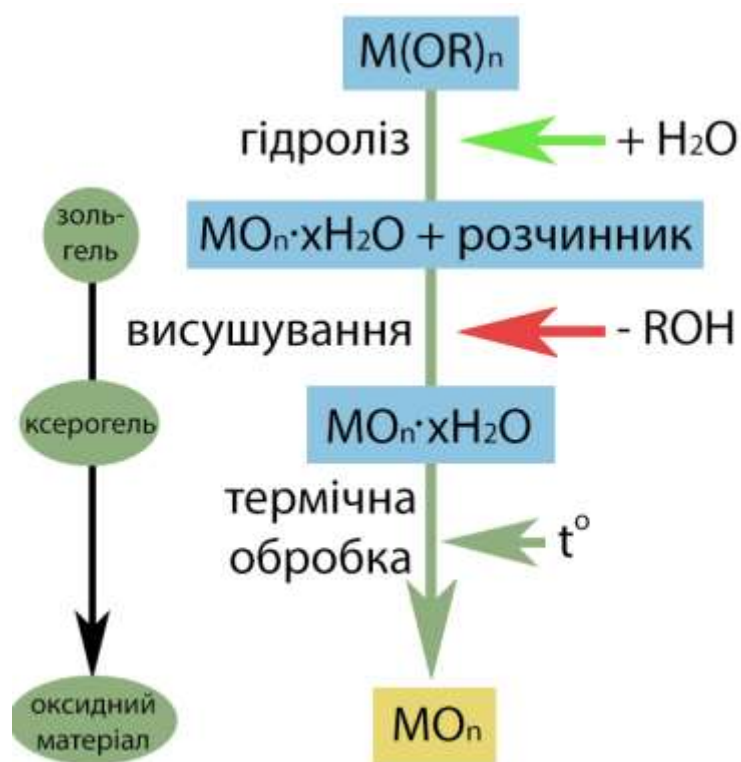


Рис. 1.10. Загальна схема золь-гель синтезу наночастинок феримагнітних матеріалів.

Золь-гель синтез та його різновиди виявляються досить універсальними при синтезі феритів та феритів-гранатів і шпінелей зокрема. Так в цілому ряді робіт [58, 59, 60] методами золь-гель технології синтезовувались гранати більшості рідкоземельних елементів, ЗІГ, залізо-алюмінієві гранати, змішані гранати, не менше робіт присвячено і синтезу інших феритових матеріалів [61, 62, 63, 64].

Однак цей метод не завжди є ефективним через цілий ряд особливостей золь-гель синтезу. Наприклад, неможливим є отримання великих об'ємів продукту даним методом. Також в більшості випадків при синтезі використовуються дорогі алкоксиди металів, які потребують додаткових умов при роботі (відсутність вологи, інертна атмосфера). Крім того, використання золь-гель синтезу для отримання наночастинок, здатних окиснюватися киснем повітря, не завжди дозволяє проводити термообробку на повітрі для випаровування розчинників.

**Синтез в мікроемульсіях.** Мікроемульсії являють собою високодисперсні системи, які утворюються двома взаємно нерозчинними рідинами, наприклад, олія

та вода, й можуть містити поверхнево-активні речовини. Існують прямі мікроемульсії (олія/вода), в яких краплини органічної фази розподілені у водному середовищі, і зворотні мікроемульсії (вода/олія), в яких краплі водної фази розташовані в органічній рідині (рис..1.). При синтезі наночастинок краплі мікроемульсії служать «нанореакторами», в якому протікає синтез. Для синтезу наночасток, як правило, готують дві мікроемульсії: мікроемульсії вихідних солей та осаджувача, при перемішуванні відбувається взаємодія крапель водного розчину солей з краплями водного розчину осаджувача. В результаті в краплях мікроемульсії протікає хімічна реакція між водним розчином солей і осаджувача, що призводить до утворення наночасток.

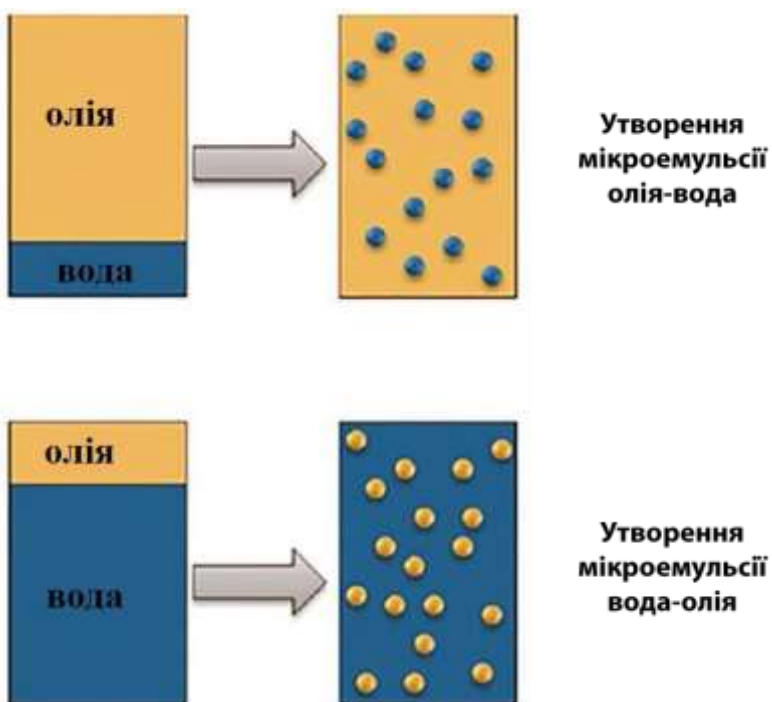


Рис. 1.11. Утворення мікроемульсій типу вода-олія і олія-вода.

В роботі [27] було синтезовано залізо-ітрієвий та залізо-алюміній-ітрієвий  $Y_2AlFe_5O_{12}$  гранати. Для синтезу використовувались нітрати відповідних металів та цетилтриметиламоній бромід (СТАВ) в якості поверхнево активної речовини (ПАР), в якості осаджувача використовували мікроемульсії на основі  $NH_4OH$ . В роботі було показано, одержані частки є аморфними і потребують додаткової термообробки, і навіть після термообробки при температурі  $900^\circ C$  та  $1000^\circ C$  наночастинки феритів

залишаються неодноразними. Частинки виявились однофазними після термообробки при температурі 1100°C, їх розмір при цьому збільшився до 100-120 нм для YIG та 180-200 нм для  $Y_2AlFe_5O_{12}$ .

При синтезі феримагнітних наночастинок  $MFe_2O_4$  ( $M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg$ , та  $Cd$ ), як правило, використовуються зворотні мікроемульсії. Зокрема в роботі [65] були синтезовані наночастинок  $MnFe_2O_4$  з розмірами 4-15 нм. Використовували мікроемульсію вода-метилбензен у присутності ПАР додецилбензосульфону натрію. Було показано, що змінюючи співвідношення вода-олія, температуру, атмосферу, при якій проводиться синтез, та вихідні реагенти можна впливати на розміри синтезованих наночастинок, їх фазовий склад. В роботі [66] здійснено синтез в прямих мікроемульсіях наночастинок  $CoFe_2O_4$  та  $MnFe_2O_4$ .

В цілому синтез в мікроемульсіях добре проявив себе при синтезі феритів-шпінелей, однак через особливості феритів-гранатів синтез нанорозмірних часток даних матеріалів ускладнюється, що нівелює переваги даного методу перед іншими. Крім того, основними недоліками цього методу є використання великої кількості дорогих реагентів, а саме ПАР та розчинників. Також метод синтезу в мікроемульсіях не дозволяє реалізувати синтез великої кількості (близько 1 гр. в 1 л реакторі) матеріалу, що значно обмежує його використання на практиці.

**Розклад прекурсорів.** Головна ідея даного методу синтезу – розклад прекурсорів під впливом різних факторів, наприклад, температури, світла, ультразвуку, тощо. Ефективність розкладу прекурсорів зростає при синтезі феритів внаслідок відносно низької температури розкладу металорганічних прекурсорів. Для отримання слабкоагломерованих частинок з малими розмірами часто використовують покриваючі або стабілізуючі агенти. При цьому розміри синтезованих наночастинок, їх розподіл по розмірах й інші властивості залежать від концентрації вихідних реагентів та швидкості їх змішування [67]. В роботі [68] синтезовано наночастинок сполук  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CoFe_2O_4$ , та  $CuFe_2O_4$  з використанням ультразвукової обробки та стабілізаторів чи полімерів. Авторами

[69] показано, що морфологію та розміри наночастинок можна контролювати змінюючи температуру, час та силу ультразвукової обробки.

Недоліком методу розкладу прекурсорів є вимога близькості температури розкладу різних прекурсорів, що робить складним отримання однофазного продукту [70].

**Співосадження.** Одним із методів синтезу наночастинок феритів є осадження із водних розчинів. В реакції осадження солі металів розчиняються в звичайному розчиннику, наприклад воді, після чого додають осаджувач для отримання нерозчинного продукту [71, 72]. В багатьох випадках для проходження реакції осадження потрібна додаткова стадія, наприклад, відновлення, або термообробка. Важливою перевагою даного методу синтезу є можливість отримати велику кількість продукту.

В роботах [73, 74] осадженням з водних розчинів синтезовано нанорозмірні частинки феритів зі структурою гранату. В роботі [73] було синтезовано частинки залізо-ітрієвого гранату  $Y_3Fe_5O_{12}$ , при осажденні використовувались розчини нітратів металів, в якості осаджувача використовувався розчин аміаку  $NH_4OH$ . Осадження проводилось при різному відношенні розчину солей та осаджувача. Виявилось, що від даного співвідношення залежав тип проміжної фази при утворенні структури гранату. При відношенні розчину нітратів металів до розчину осаджувача 1:1 відбувалось формування проміжної фази  $YFeO_3$ , зменшення даного співвідношення вело до формування тетрагональної проміжної фази  $YIG$ , що дозволило знизити температуру термообробки осаду від 850 до 750°C. Вдалося синтезувати частинки малих розмірів (до 50 нм), однак частинки демонстрували сильну агломерацію. В роботі [74] проводився синтез залізо-алюмінієвого гранату  $Y_3Al_5O_{12}$  при підтримці постійного значення рН в реакторі, в якості осаджувача використовувались карбонат амонію  $(NH_4)_2CO_3$  та гідрогенкарбонат амонію  $NH_4HCO_3$ . Для карбонату амонію рН в процесі осадження підтримувалось на більш високому рівні й очікувалось більш швидке й повне осадження металів. Однак

виявилось, що у випадку  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  осад містить надлишок  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , що свідчить про неповне осадження алюмінію. В цілому автори вирішили, що значення рН при осадженні впливає на хімічний склад осаду, але не є ключовим фактором, що, однак, не узгоджується із підходом авторів роботи [73].

В роботах [75-79] проводився синтез наночастинок феришпінелей  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , де  $\text{M} - \text{Co}, \text{Mn}, (\text{Mn}, \text{Zn}), (\text{Ni}, \text{Zn})$ , із водних розчинів. Як осаджувач використовувався натрій гідроксид. Реакції співосадження наночастинок змішаних феритів були ускладнені рядом проблем, зокрема, різним рН осадженням гідроксидів та розчинністю гідроксидів. Наприклад, у випадку наночастинок  $(\text{Mn}, \text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , гідроксид  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  починав осаджуватися при рН 2,6, в той час як  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  – при рН 9,4. У випадку цинковмісних шпінелей катіони  $\text{Zn}^{2+}$  проявляли амфотерність – осаджувались як  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  при рН = 7,6, але при рН = 9 відбувалося утворення аніонів  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{-2}$  [80].

Проте, використовуючи даний метод синтезу важко контролювати процеси зародження та росту нанокристалів, що не дозволяє синтезувати наночастинок з необхідними властивостями [81, 82, 83]. Причина цього полягає у наступному: відповідно до поглядів Веймарна [84] процес осадження протікає в дві стадії, стадія 1 – утворення в розчині центрів кристалізації у вигляді комплексів чи агрегатів молекул; стадія 2 – ріст кристалічних зародків.

Кінетика першої стадії осадження описується рівнянням Веймарна:

$$W = k \frac{Q - h}{L} = k \frac{P}{L} = kU, \quad (1.4)$$

де  $W$  – швидкість хімічного осадження;  $Q$  – загальна кількість твердої речовини, яка утворюється в розчині в одиниці об'єму;  $L$  – розчинність мікрочастинок;  $P$  – абсолютне пересичення;  $U$  – відносне пересичення в початковий момент осадження (дану стадію називають індукційним періодом осадження).

Кінетика другої стадії осадження визначається дифузійним ростом зародків й описується рівнянням дифузії Нейєса-Нернста:

$$V = \frac{D}{\delta} S(Q' - L'), \quad (1.5)$$

де  $V$  – швидкість;  $D$  – коефіцієнт дифузії;  $\delta$  – довжина дифузійного шляху;  $S$  – поверхня частинки;  $Q'$  – концентрація розчину;  $L'$  – розчинність частинок осаду при даному ступені їх дисперсності.

Вирази (1.4 -1.5) свідчать, що властивості отриманого матеріалу залежать від великої кількості факторів (розчинність частинок, концентрація матеріалу та осаджувача в об'ємі реактора і т.д., які також залежать від різних умов середовища). Використовуючи даний метод синтезу важко контролювати процеси зародження та росту кристалів, що в результаті приводить до утворення аморфного осаду, який погано фільтрується і відмивається, а після термообробки утворюється сильноагломерований продукт, який вимагає значного механічного помелу [85, 86, 87]. При збільшенні концентрації збільшується ріст наночастинок та розподіл за розмірами. На загальний розмір, чистоту продукту та процес агломерації значно впливає вибір осаджувача. Одним з найскладніших питань також є вплив рН середовища на процес осадження. Тому наразі при використанні синтезу осадженням з водних розчинів важко контролювати процеси зародження та росту нанокристалів, що часто не дозволяє синтезувати наночастинок з необхідними властивостями [88, 89, 90].

Однак, незважаючи на вищесказане, удосконалення методу синтезу феритів осадженням з розчинів дозволить отримувати великі об'єми матеріалів, а також цей метод є відносно простим у застосуванні й не потребує складного обладнання чи специфічних реагентів у порівнянні з іншими відомими методами синтезу.

## 1.7. Керовані композиційні резонансні структури.

З розвитком НВЧ систем (зв'язок, радіолокація) висуваються нові вимоги до пристроїв та виникає необхідність у новій елементній базі пристроїв НВЧ. Важливим напрямком дослідження є розробка елементів, які були б здатними змінювати свої

властивості під дією зовнішніх чинників й при цьому мали б невеликі енергетичні втрати в діапазоні надвисоких частот. Розроблені різні підходи до створення таких елементів.

Один з найпростіших та найбільш ранніх варіантів реалізації переналаштовуваного резонатора (фільтра) зображено на рис. 1.12 [91]. Фільтр включає кілька діелектричних резонаторів, розміщених у спеціальних порожнинах (вертикальних слотах) металевого корпусу. Розрахунок фізичних параметрів наведеної структури проводився з використанням методу узгодженої моди. Конфігурація відбиваючих перегородок, що налаштовувалась вручну, забезпечувала досягнення необхідного коефіцієнту зв'язку між резонаторами й конфігурацію полів, за рахунок чого змінювалась робоча частота структури. На рис. 1.13 показані досягнені зміни резонансної частоти у випадку забезпечення ідеальної електричної границі (*perfect electric wall, PEW*) та ідеальної магнітної границі (*perfect magnetic wall, PMW*) між слотами (порожнинами, що містять діелектричні резонатори) отриманого фільтра,  $f_e$  та  $f_m$  відповідно.



Рис. 1.12. Типовий керований резонансний елемент на основі діелектричних резонаторів [90].

У жовтні 2008-го року була опублікована робота, в якій описувався фільтр з використанням конусоподібних діелектричних резонаторів (рис. 1.14), що дозволяв керувати і центральною частотою, і шириною смуги пропускання [92].

Ширина смуги такого фільтра керувалась за допомогою керуючих пластин, розташованих біля діелектричних резонаторів. Дані пластини рухались за допомогою керуючих гвинтів, вмонтованих в корпус конструкції. Ширина смуги змінювалась від 5 до 20 МГц, центральна частота – від 1930 до 1960 МГц при добротності порядку 16000. Пізніше з використанням даного підходу також було досягнуто зміщення частоти в 200 МГц.



Рис. 1.13. Зміщення резонансної частоти керованого фільтра, показаного в роботі [91].

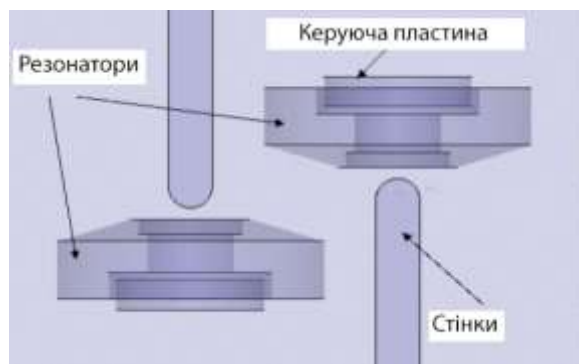


Рис. 1.14. Керований фільтр з конусоподібними діелектричними резонаторами [92].

Порівняно з іншими реалізаціями керованих фільтрів показані конструкції забезпечують невеликі можливості керування частотою. Вони також мають значні



габарити, механічне керування зумовлює величезний для НВЧ приладів час перемикання.

### 1.7.1. Керовані резонатори з використанням п'єзоелектричних матеріалів та перетворювачів.

Вперше про механічно керовані діелектричні резонатори повідомлялось у 1987-у році. На рисунку 1.15 показані 2 конфігурації керованих діелектричних резонаторів, представлені у патенті Вакіно [93]. На рисунку 1.15а п'єзоелектричний перетворювач поміщений над верхівкою резонатора, він діє як налаштувальна пластина, відстань між ним та резонатором залежить від поданої постійної напруги. Така конструкція дає змогу змінювати частоту резонансу. Зміщення пластини на 4 мм дає зміщення частоти на 8%.

На рисунку 1.15б до п'єзоперетворювача під'єднано другий діелектричний диск, який знаходиться біля діелектричного резонатора для налаштування. В даному випадку зміщення частоти досягало 12% при зміщенні діелектричного диска на відстань до 4 мм.

Керований за допомогою п'єзоелектричної складової фільтр на основі діелектричного матеріалу, що працює в режимі поперечного магнітного поля ( $TM$  чи  $TME$  мода), продемонстрований в [94]. Резонатор досить компактний й створювався для посилення можливості переналаштування.

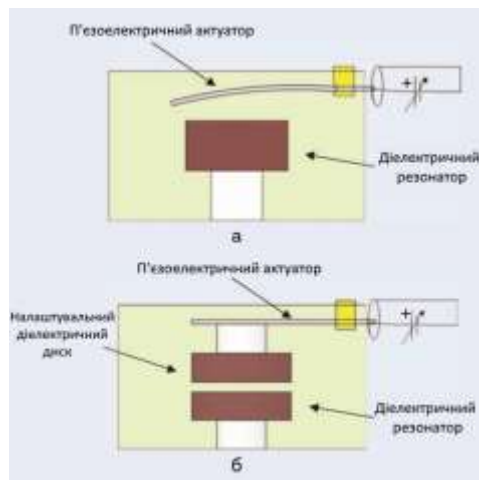


Рис. 1.15. Керований діелектричний резонатор, винайдений у 1987-у році (патент Вакіно) [93].

Рис. 1.16 показує конфігурацію резонатора. Резонатор розміщений безпосередньо на нижній стінці передавальної лінії, через що  $TME$  мода є домінантною. При помітному збільшенні зміщення резонансної частоти, порівняно з попередніми прикладами, добротність складає порядку 2000 навіть при дуже малому проміжку між стінкою лінії та резонатором. Більші значення добротності можна досягти збільшенням проміжку. При зміні проміжку на 2 мм частота змінювалась від 4 до 8,5 ГГц.

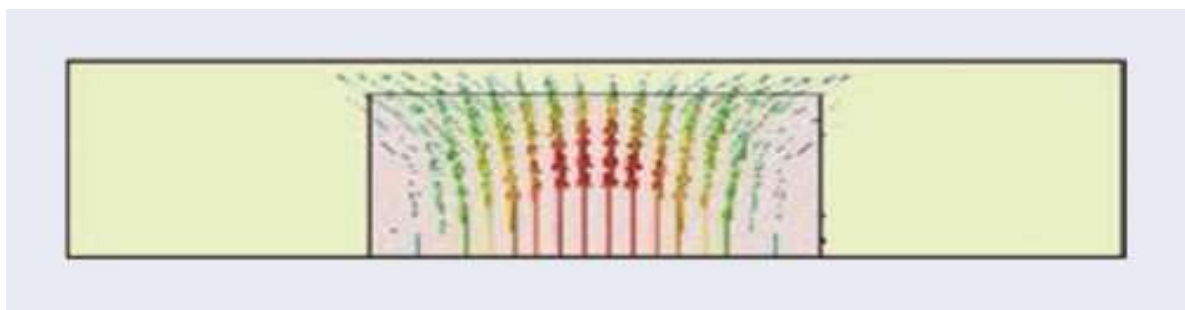


Рис. 1.16. Розподіл магнітного поля у діелектричному резонаторі, що працює в режимі поперечного магнітного поля [94].

Про механічно керовані двополюсні фільтри з металевим корпусом із «зникаючою» модою повідомлялось у роботах [95, 96, 97]. Ці фільтри також відомі як гребінчаті хвилевідні фільтри або постфільтри. В роботі [95] для налаштування використовуються *MEMS*-перетворювачі, в [96] – п'єзоелектричні, а в [97] – варактори. Порівняння зміни добротності керованих фільтрів на основі діелектричних резонаторів, які працюють в  $TM$  режимі, з добротністю гребінчастих хвилеводів близького розміру представлено рис. 1.17. Видно, що за добротністю такі фільтри програють працюючим у  $TM$  режимі фільтрам на ДР за розмірів щілини менше 1,5 мм, проте зі збільшенням щілини переганяють їх.

В цілому елементи з п'єзоперетворювачами мають високу добротність (енергія витрачається тільки в моменти перемикування перетворювачів), широкі можливості керування робочою частотою. До недоліків елементів на механічних та п'єзоелектричних перетворювачах можна віднести відносно малу швидкодію як

наслідок механічної природи керування частотою. Також є обмеження, пов'язані з мініатюризацією таких елементів.

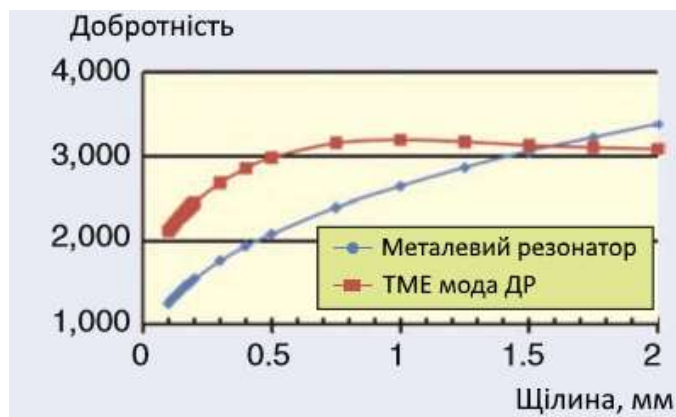


Рис. 1.17. Залежність добротності від щілини між керуючим елементом й діелектричним резонатором/металевим гребнем гребінчастого хвилевода [98].

### 1.7.2. Керовані резонансні елементи на основі мікроелектромеханічних систем (*MEMS*)

Про керовані *MEMS*-фільтри повідомлялось в роботі [99]. Основний блок пристрою складався з діелектричного резонатора, працюючого в режимі  $TE_{01\delta}$ , керуючого диска та *MEMS* компонент. *MEMS*-перетворювачі разом з диском введені для заміни налаштувальних гвинтів та перегородок, що використовувались в [91]. Всі компоненти знаходились в металевому корпусі, як показано на рисунку 1.18, 1.19. Переналаштування відбувалось при зміщенні керуючого диска вздовж осі  $z$  за допомогою перетворювачів. За відсутності постійної напруги на перетворювачах диск знаходиться на найближчій до резонатора позиції, тобто керуюча щілина  $h$  має мінімальну ширину. Це положення відповідає найбільшому значенню частоти резонансу. При прикладенні напруги диск віддаляється від резонатора й частота резонансу зменшується.

Діапазон переналаштування резонатора визначається силою зв'язку між модами, якою можна керувати за допомогою зміни відстані між діелектричним резонатором і щілинними лініями диска. Зміщення частоти у зазначеній роботі становило близько 500 МГц.

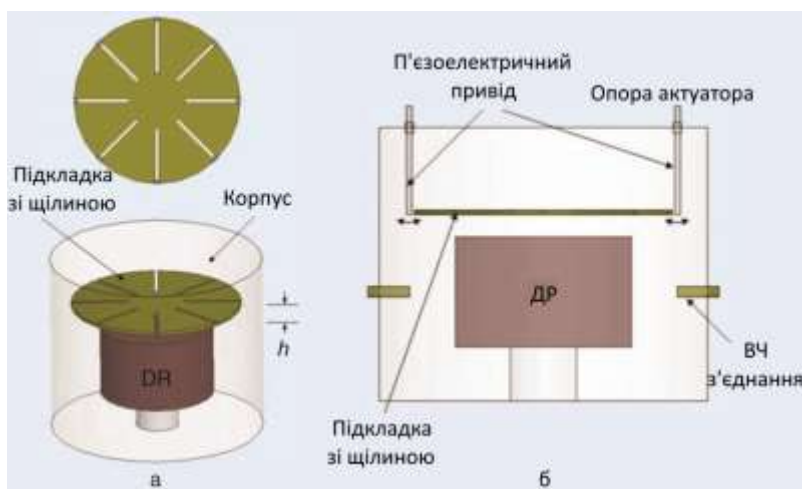


Рис. 1.18. Малюнок (а) та схема керованого резонатора (б), представленого в [99].



Рис. 1.19. Фотографії керованого резонатора, представленого в [99].

Є певні обмеження при розробці подібних *MEMS*-керованих елементів [99]. Програмне забезпечення *EM (HFSS)* та *MEMS (CoventorWare) simulation tools* дозволили визначити оптимальний розмір керуючого диска для досягнення максимального діапазону перебудови частоти і максимальної  $Q$ , беручи до уваги механічні характеристики структури. Найбільш важливими конструктивними параметрами цієї структури є керуючий проміжок  $h$  і діаметр керуючого диска  $d$ , так як вони мають найбільший вплив на діапазон перебудови і  $Q$  діелектричного резонатора. З використанням симуляції були отримані залежності зсуву резонансної частоти й зміни добротності елементу від ширини керуючого зазору та діаметра керуючого диска (рис. 1.20). Звідси висновок, що диск більшого діаметру разом із забезпеченням більшого діапазону переналаштування призводить до проблем з механічною стабільністю та до викривлень, що обмежує можливості у створенні даних *MEMS* керованих елементів.

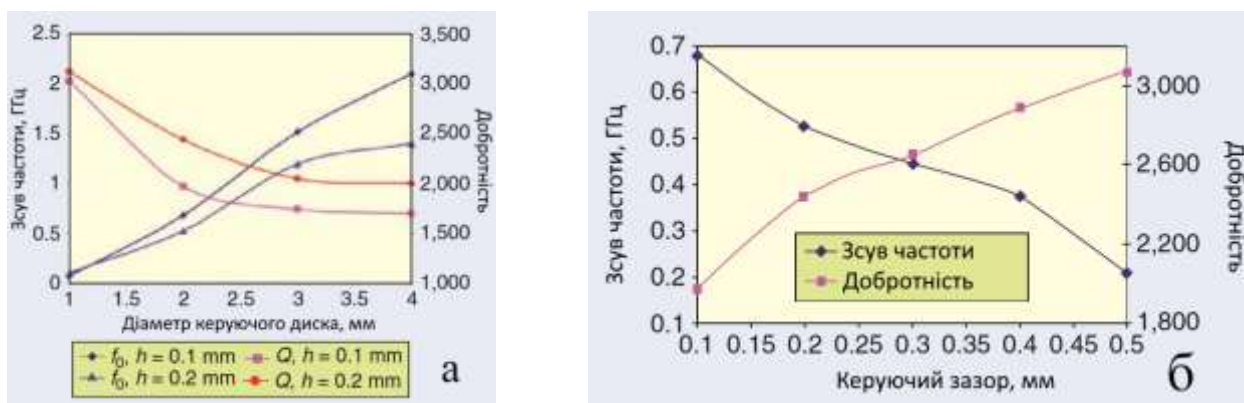


Рис. 1.20. Зсув частоти резонансу й добротність резонансу як функція діаметру керуючого диска при ширині керуючого зазору 0,1 та 0,2 мм (а) та як функція керуючого зазору при постійному діаметрі диска (б) [99].

Додатково симуляція показала, що для елементів даної конструкції зміна ширини керуючого проміжку на 0,7 мм призводить до зсуву частоти з 15,65 ГГц до 16,45 ГГц (приблизно на 800 МГц).

Недоліки таких елементів схожі з недоліками елементів на перетворювачах — значна інерційність й проблеми з мініатюризацією, можливість прилипання контактних поверхонь системи.

### 1.7.3. Оптично керовані діелектричні резонатори

Діелектричний резонатор з інтегрованим світлочутливим матеріалом продемонстровано в роботі [100], щоб показати можливість налаштування діелектричного резонатора оптичним шляхом. Зразок арсеніду галію був поміщений на верхній частині діелектричного резонатора і опромінений джерелом світла (рис. 1.21). Ідея полягає в тому, що, оскільки провідність зразка змінюється при опроміненні, електромагнітні граничні умови зміняться, викликаючи зсув резонансної частоти. Використання сильного білого світла із загальною потужністю  $100 \text{ мВт/см}^2$  викликало зсув резонансної частоти на 15 МГц для діелектричного резонатора, що працює на частоті 10 ГГц.

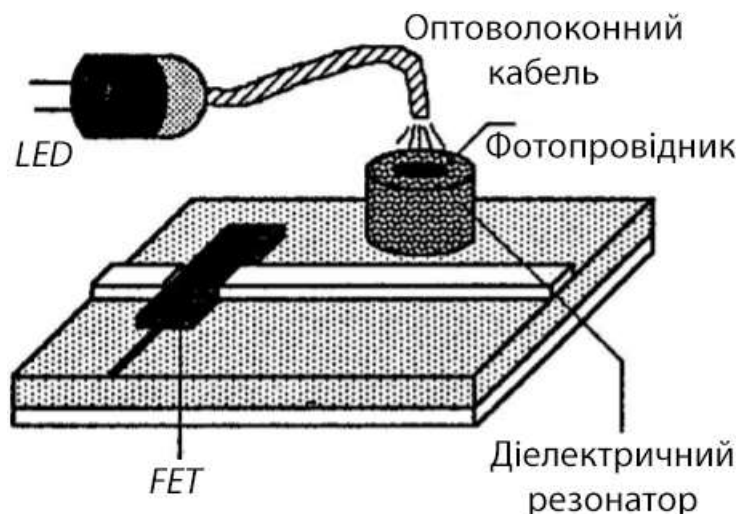


Рис. 1.21. Малюнок оптично керованого діелектричного резонатора [100].

Недолік оптично керованих резонаторів – слабкі зміни характеристик елементів, перевага – мала інерційність.

#### 1.7.4. Діелектричні резонатори, керовані варакторами

Про діелектричні резонатори, в яких для переналаштування використовуються варактори, повідомлялось в роботах [101, 102]. Підкладка з металевим кільцем навантажена двома варакторами, розміщеними на поверхні [101] резонатора, зображена на рисунку 1.22а, 1.22б [101]. Металеве кільце поміщене на підкладку, яка знаходиться біля діелектричного резонатора (рис. 1.22б).

Принцип дії елементів – контроль розподілу поля в безпосередній близькості від діелектричного резонатора шляхом зміни граничних умов на металевому кільці за рахунок використання варакторів. В результаті відбувається зміщення центральної частоти приладу. За частот близько 3,5 ГГц було досягнене зміщення частоти на 1,6 % при добротності близько 8000.

Через використання металевих та напівпровідникових складових такі елементи непридатні для використання при надвисоких частотах й чутливі до більшості впливів середовища.

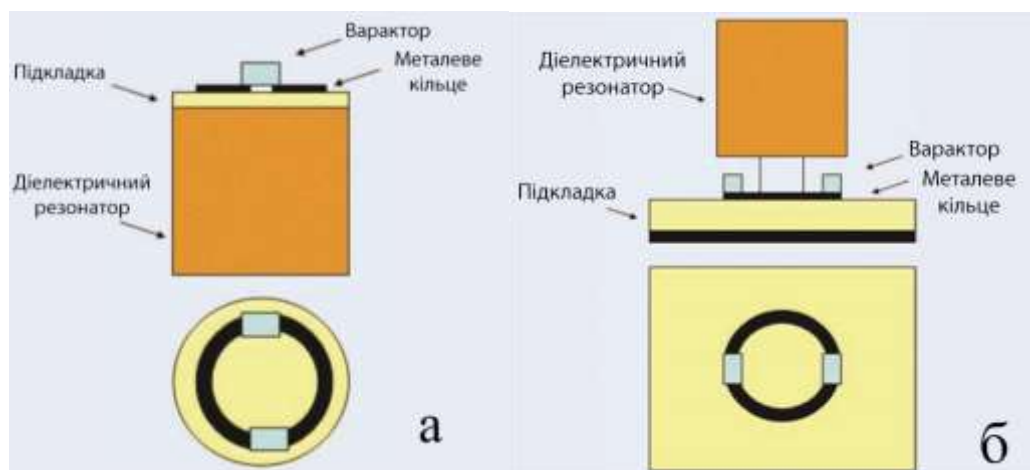


Рис. 1.22. Керований варакторами діелектричний резонатор. Варактори знаходяться на підкладці (а) на поверхні діелектричного резонатора й (б) біля резонатора [101, 102].

#### 1.7.5. Магнітокеровані діелектричні резонатори

Про магнітокеровані діелектричні резонатори повідомляється в роботах [100], [103]. Принцип дії полягає в керуванні картиною силових ліній магнітного поля в околі діелектричного резонатора з використанням феритового матеріалу, що, в свою чергу, призводить до зміни резонансної частоти. Керований діелектричний резонатор був реалізований в роботі [103] шляхом розміщення феритового диска з малими втратами енергії електромагнітної хвилі в безпосередній близькості від високочастотного діелектричного резонатора. Прикладене магнітне поле використовувалось для контролю магнітних властивостей фериту і, отже, розподілу поля в околиці і всередині діелектричного резонатора. Такі зміни напруженості магнітного поля викликали помітний зсув резонансної частоти.

На рисунку 1.23 зображено 2 конфігурації з використанням намагніченого в осьовому напрямку та по колу фериту, про які повідомлялось в [103].

Фотографії приладів, створених з використанням цієї концепції, показані на рисунках 1.12 і 1.13. Для фільтра з поляризованим по колу феритовим матеріалом



були досягнуті величини зсуву центральної частоти й добротності в 30 МГц й 4000 відповідно.



Рис. 1.23. Схема керованого фільтра на діелектричних резонаторах з використанням (а) фериту, намагніченого вздовж осевого напрямку й (б) по колу [103].

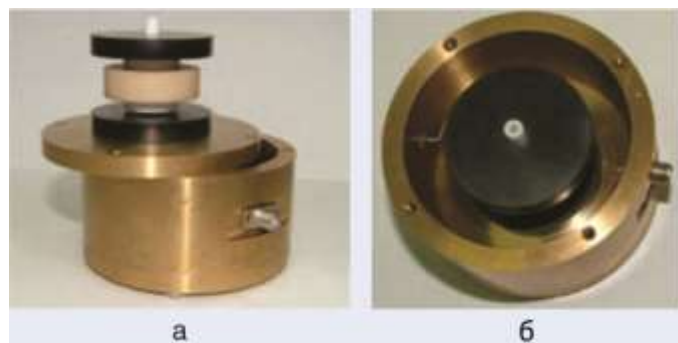


Рис. 1.24. Фотографії двополюсного керованого фільтра на діелектричних резонаторах з використанням намагніченого по колу фериту [103].

Недоліком такої реалізації керованих елементів у порівнянні з іншими є постійні втрати енергії на перемагнічування фериту, перевагою – мала інерційність контролю характеристик.

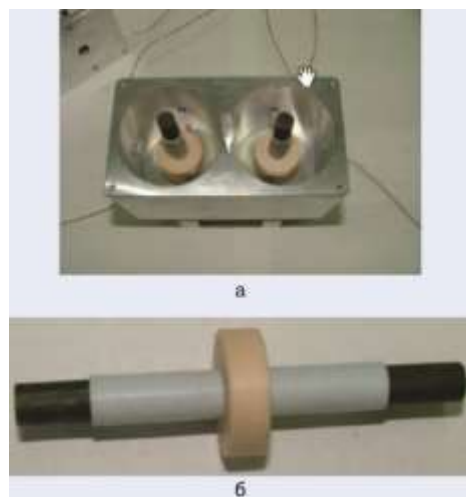


Рис. 1.25. Фотографії двополюсного керованого фільтра на діелектричних резонаторах з використанням намагніченого вздовж геометричної осі фериту [103].



### 1.7.6. Переваги та недоліки існуючих керованих резонансних елементів.

Всі перераховані керовані елементи мають свої переваги та недоліки. Для порівняння перерахованих елементів наведено таблицю 1.1. Наприклад, керовані елементи, в основу яких покладено механічне керування, мають високу добротність, але й високу інерційність перемикавання. Використання МЕМС та інших перетворювачів дає можливість зменшити габарити керованих елементів, розширити їх частотний діапазон, однак залишаються певні конструктивні обмеження [99]. Крім того, механічне керування є набагато більш інерційним у порівнянні з польовим.

Показані елементи з використанням варакторів використовують польове керування, однак містять високопровідні компоненти, що не допустимо для техніки НВЧ. Показане в [100] оптичне керування не дозволило досягти прийнятних можливостей керування передавальними характеристиками отриманого керованого елементу.

Таблиця 1.1

Порівняння керованих елементів різної реалізації

Спосіб керування	Зміщення частоти, МГц	Добротність	Час перемикавання	Джерело
МЕМС	>800	3000 (16 ГГц)	мкс	[99]
Механічні перетворювачі	велике, залежно від геометрії	16000 (2 ГГц)	мс	[91]
П'єзоелектричні перетворювачі	4500	-	мкс	[93, 94]
Варактори	56	8000 (3,5 ГГц)		[102]
Оптичне керування	>20	-	нс	[100]
Магнітний диск	30	4000	нс	[103]

Існують також розробки з використанням об'ємних зразків феритів та немагнітних резонаторів. Перевагою використання саме феритів є мала інерційність подібних пристроїв, можливість реалізації в планарній технології. Однак ферити, які являються магнітними діелектриками, внаслідок перемагнічування можуть вносити відчутні втрати енергії у всьому частотному робочому діапазоні обладнання, в якому вони використовуються. Тому використання об'ємних зразків в ряді випадків є недоцільним.

### 1.8. НВЧ високодобротні діелектричні матеріали

Для створення композиційних та інших елементів для техніки НВЧ та комунікацій необхідними є матеріали з високою добротністю у відповідних частотних діапазонах. Дослідженню різноманітних НВЧ діелектриків, здатних працювати у сантиметровому та міліметровому діапазоні хвиль, присвячена праця [104]. Було проведене розгорнуте дослідження систем  $\text{BaO-TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ ,  $(\text{La, Sr, Ca})(\text{Ti, Al})\text{O}_3$  та інших.

В системі  $\text{BaO-TiO}_2$  утворюються різні фази, зокрема,  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ ,  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ . Описано дослідження авторів матеріалів на основі  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ . Для зазначених матеріалів виявилось можливим досягнення надзвичайно малих значень температурного коефіцієнту частоти ( $\tau_f$ ), що означає зменшення чутливості значення робочих частот матеріалу до температурних змін. Всі матеріали синтезовувались методами твердофазного синтезу й синтезом з водних розчинів. Для  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  було досягнуто значення добутку добротності на частоту  $Qf = 61,1$  ТГц [105]. В [106, 107] показано, що на властивості кераміки  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  впливають наявність домішок, температура, час та швидкість синтезу частинок матеріалу й спікання кераміки, інші фактори. Тому отримання однофазної щільної кераміки є ускладненим. Однак  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  відрізнявся високою загальною термостабільністю діелектричних властивостей. Досягнуте значення  $Qf = 46$  ТГц за умови обробки синтезованих частинок в азотній кислоті,  $\tau_f = 2$  ppm/град.

$\text{BaTi}_4\text{O}_9$  з домішками оксид цинку  $\text{ZnO}$  синтезовувався та досліджувався в [108]. При додаванні оксиду цинку відбувалось підвищення добротності матеріалу та температурної стабільності. Отримувались матеріали з добротністю порядку  $Qf = 110$  ТГц. Окрім того, для даного матеріалу було досягнуто близьких до нуля значень ТК $\epsilon$ .

Матеріали системи  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$  почали досліджувати їх з 1950-х років [109]. Досліджувались  $\text{ZrTiO}_4$ ,  $\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{TiO}_4$ ,  $\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{Ti}_z\text{O}_4$  ( $x + y + z = 2$ ) [109, 110, 111]. Найвища добротність була продемонстрована матеріалами системи  $\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{TiO}_4$ . Якщо для  $\text{ZrTiO}_4$  досягнуто значень  $Qf = 28$  ТГц, при цьому  $\tau_f = 58$  ppm/град., то після заміщення цинку  $\text{Zn}$  станомом  $\text{Sn}$  та утворення  $\text{Zr}_{0,2}\text{Sn}_{0,8}\text{TiO}_4$  спостерігалось зростання добротності та термостабільності:  $Qf = 49$  ТГц,  $\tau_f = 0$  ppm/град.. На добротність кераміки значно впливає наявність та тип домішки, швидкість нагріву при термообробці. Наприклад, при введенні  $\text{ZnO}$  та  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  [112] було досягнуто добротності 60,9 ТГц.

Для систем  $(\text{La}, \text{Sr}, \text{Ca})(\text{Ti}, \text{Al})\text{O}_3$  зі структурою перовськіту автор [104] підкреслює, як і у випадку  $\text{BaO-TiO}_2$ , можливість керування  $\tau_f$ . Так  $\text{SrTiO}_3$  та  $\text{CaTiO}_3$  є фазами з додатним  $\tau_f$ , в той же час для  $\text{LaAlO}_3$  і  $\text{NdAlO}_3$  його значення менше від нуля. Тому, створюючи тверді розчини з використанням вказаних фаз, можна варіювати значення  $\tau_f$  за рахунок зміни співвідношень фаз. Характеристики, яких вдалось досягти відповідно до джерел, такі: для  $\text{LaAlO}_3$  досягнуто значення  $Qf = 68$  ТГц при  $\tau_f = -44$  ppm/град [113], в той же час для твердих розчинів при меншому значенні  $Qf = 30\text{-}50$  ТГц вдається досягти широкого діапазону значень  $\tau_f$ . Так для  $0,6\text{CaTiO}_3\text{-}0,4\text{NdAlO}_3$  значення температурного коефіцієнту частоти рівне  $\tau_f = 114$ , в той час як для  $0,7\text{CaTiO}_3\text{-}0,3\text{NdAlO}_3$   $\tau_f = -2$ .

Матеріали  $\text{A}(\text{B}'_{1/3}\text{B}''_{2/3})\text{O}_3$  зі структурою перовськіту можуть в широких межах змінювати свої електрофізичні властивості при заміщенні катіонів у підрешітках А, В', В''. Найширше в літературі описані  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  (BZT),  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  (BMT),  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (BZN),  $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (BCN),  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (BMN),

тверді розчини на їх основі. При цьому повідомляється про досягнення високих значень добротності:  $Q_f$  до 150 ТГц для BZT [114], до 320 ТГц для BMT [115], до 96 ТГц для BZN [116], до 60 ТГц для BCN [117]. Однак для досягнення високої добротності та температурної стабільності в даних матеріалах є необхідним відпал при високих температурах [118], що удорожчує синтез. При цьому необхідним є усунення нестачі відповідних елементів у процесі синтезу внаслідок їх випаровування [119, 120]. Разом з тим нестехіометрія кінцевого продукту в межах понад 0,01 формульної одиниці здатна сильно збільшувати пористість продукту та знижувати добротність.

Заміною матеріалів  $A(B'_{1/3}B''_{2/3})O_3$  мали стати діелектрики на основі ніобатів зі структурою колумбіту  $MNb_2O_6$ , де М – двозарядний катіон [109]. Дані матеріали здатні досягати порівняних електрофізичних властивостей при меншій вартості й менших температурах термообробки при синтезі. В літературі зустрічаються данні про отримання керамічних зразків із добротністю від 1,28 до 104 ТГц,  $\tau_f$  від - 80 до 13,3.

Виходячи із аналізу умов синтезу різних високодобротних НВЧ діелектриків і рівня електрофізичних властивостей, якого можна досягнути, доцільним для розробки композиційного резонансного елементу вибрати матеріали на основі тетратитанату барію (наприклад  $BaTi_4O_9$ -ZnO), які включають недорогі компоненти, спікання кераміки відбувається при відносно невисоких температурах (1300-1350°C), є можливість впливати на температурну стабільність. При цьому варто з'ясувати природу зміни термостабільності властивостей і електричної добротності по мірі зміни концентрації ZnO в системі  $BaTi_4O_9$ -ZnO, що є відсутнім в літературі.

### **Аналіз літератури та обґрунтування поставлених задач**

Згідно з літературними джерелами ферити набули широкого використання в системах, які працюють за надвисоких частот. Причиною цього є поєднання сильного магнетизму та малої електричної (електронної) провідності. Серед феритів

для техніки НВЧ виділяються ферити зі структурою гранату внаслідок надзвичайно низьких втрат енергії для монокристалічних зразків та ферити зі структурою шпінелі через можливість досягнення високих значень намагніченості. Особливо важливим є отримання слабкоагломерованих наночастинок феритів, оскільки на практиці в основному використовуються керамічні (полікристалічні) зразки. Однак залишається невирішеним ряд питань.

Варто виділити питання синтезу феритів зі структурою гранату, оскільки він пов'язаний із значними технічними труднощами. Наразі основним методом синтезу феритів-гранатів є метод твердофазного синтезу, який не забезпечує хімічної однорідності продукту й потребує термообробки продукту за температур понад  $1500^{\circ}\text{C}$  й подальшого його помолу. Серед інших методів придатним для промислового виробництва і універсальним є осадження з розчинів. При осадженні з розчинів отримується високооднорідний продукт, але через особливості процесу синтезу важко контролювати властивості отримуваних частинок, різні джерела повідомляють про різні результати при дотриманні подібних умов синтезу [121, 26]. Тому розробка й удосконалення методики синтезу осадженням з водних розчинів нанорозмірних слабкоагломерованих частинок феритів зі структурою шпінелі й, особливо, гранату є важливою задачею.

Водночас, в системах зв'язку все більш необхідними стають компоненти, здатні змінювати свої властивості при зовнішніх впливах і при цьому зберігати високі значення добротності. Станом на сьогодні існують різноманітні розробки з використанням компонент різної природи. Основна ідея при розробці керованих елементів – поєднання нечутливих до впливів діелектричні компонент з керуючим елементом. Всі вони мають свої переваги та недоліки. З точки зору техніки надвисоких частот необхідним є польовий контроль властивостей елементів внаслідок малої інерційності й, відповідно, меншого часу перемикання. При цьому компоненти елементу повинні мати малу електронну/електричну провідність. Зазначеним вимогам задовольняють ферити. Відомі реалізації магнітокерованих

елементів використовують об'ємні зразки феритів, що збільшує габарити пристрою та втрати на перемагнічування. З іншого боку, для зменшення втрат на перемагнічування поза областю ФМР, які вносить ферит, можна спробувати зменшити частку фериту у композиційному елементі й підбирати ферит з меншою коерцитивною силою. В ряді випадків більш доцільним є створення магнітокерованих композиційних елементів, до складу яких буде входити незначний об'єм фериту, наприклад, у вигляді плівки. Тому отримання магнітних плівок на основі феритів та розробка композиційних резонансних елементів «високодобротний немагнітний діелектрик / магнітна плівка», властивостями яких можна керувати зовнішнім магнітним полем, є важливою задачею.

Відповідно до відомих застосувань феритів та теоретичних суджень магнітокеровані композиційні резонансні елементи можуть бути використані як більш універсальна альтернатива існуючим НВЧ фільтрам, циркуляторам, вентилям та іншим невзаємним пристроям НВЧ. У такому випадку їх можна буде використати як елементну базу сучасних систем безпроводного зв'язку й радіолокації, в радарних системах.

## РОЗДІЛ 2

### ВИХІДНІ РЕАГЕНТИ, МЕТОДИ СИНТЕЗУ І ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Вихідні реагенти

Для синтезу нанорозмірних феримагнітних частинок зі структурою гранату  $\text{Y}_3\text{AlFe}_4\text{O}_{12}$  методом осадження в якості вихідних реагентів використовувались:  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – “ч.д.а.”,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – “ч.д.а.”,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – “х.ч.”.

Для синтезу нанорозмірних феримагнітних частинок зі структурою шпінелі  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0; 0,5; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ ) методою осадження в якості вихідних реагентів використовували:  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – “ч.д.а.”,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  – “ч.д.а.”,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – “х.ч.”.

В якості осаджувачів використовували 1М розчин  $\text{NaOH}$  (“ч.”) та 1М розчин розчин аміаку  $\text{NH}_4\text{OH}$  (“х.ч.”).

Для синтезу тетратитанатів барію методом твердофазного синтезу в якості вихідних реагентів використовували  $\text{BaCO}_3$  – «ос.ч.»,  $\text{TiO}_2$  – «ос.ч.» і  $\text{ZnO}$  – «ос.ч.».

Для отримання магнітних плівок використовувались: попередньо синтезовані наночастинки феритів, а також зв’язуюча речовина у вигляді УФ клею PermaBond UV-630 та розчинники (ізопропанол та ацетилацетон).

#### 2.2. Методи синтезу

##### 2.2.1. Синтез осадженням з водних розчинів.

Загальна схема синтезу матеріалів методом осадження з водних розчинів представлена на рис. 2.1. При синтезі феритів у якості вихідних реагентів використовуються розчини нітратів (солей) необхідних металів.

Розчини солей металів подавались в реактор одночасно з розчином осаджувача й отримувалася нерозчинний продукт (осад) при підтримці сталого значення рН середовища, швидкість подачі осаджувача при цьому регулювалась перистальтичним насосом (рис. 2.2).



Рис. 2.1. Загальна схема синтезу феритів методом осадження з водних розчинів.

Осадження кінцевого продукту проводили при інтенсивному перемішуванні, а час осадження визначався об'ємом розчину осаджуваних солей, швидкість подачі розчину при цьому становила від 5 до 10 мл/хв.

Після осадження проводили старіння осадів. Для цього суспензію нагрівали до 80°C протягом 1 години.

Фільтрування суспензії і промивку осаду проводили на нутч-фільтрах, на дно яких клали фільтрувальний матеріал: шар фільтрувального паперу, зверху – шар бязі. Фільтрувальний матеріал змочували дистильованою водою і, з допомогою вакууму, притягували до нутч-фільтру.

Промивання осаду на нутч-фільтрах проводили гарячою (70-80°C) дистильованою водою, заливаючи воду по стінці фільтра або на лопатку. Шар води над осадом не перевищував 3 см. Фільтрування проводили до появи глянцевої поверхні осаду, не допускаючи утворення тріщин на його поверхні. Відмивання осадів проводили бідистильованою водою з розрахунку 200 л/кг. Час відмивання для кожної партії визначали індивідуально.





Рис. 2.2. Експериментальна технологічна установка для одержання гідрооксидних порошків феритових матеріалів методом осадження при контрольованих значення рН.

Отриманий продукт висушували в сушильній шафі в кюветі шаром 5-7 см при температурі 110-120 °С.

### 2.2.2. Виготовлення діелектричних резонаторів на основі $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$

Об'ємні зразки отримувались за схемою, представленою на рис. 2.3. Було синтезовано тетратитанат барію методом твердофазного синтезу. В якості вихідних реагентів використовувалися  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  і  $\text{ZnO}$  марки «осч». На першому етапі синтезували мілкодисперсний порошок  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ . Для цього змішування вихідних реагентів проводилось в кульовому планетарно-відцентровому млині металеві барабанах яких всередині були покриті високостійкою вакуумною гумою, щоб виключити намел металу. Мелючі тіла були виготовлені з частково стабілізованного оксиду цирконію.

Для синтезу використовувались високотемпературні печі (точність регулювання  $\pm 2^\circ\text{C}$ ), в якості нагрівних елементів використовувались карбід-кремнієві нагрівачі. На другому етапі до порошку  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ , попередньо термообробленого при температурі 900°C 3 год, добавляли різну кількість  $\text{ZnO}$ , та проводили повторну гомогенізацію (помол).

Зразки пресувались напівсухим пресуванням, з використанням в якості пластифікатора 5% розчину полівінілового спирту, після чого заготовки піддавали

термообробці. Термообробку керамічних зразків проводили при температурі 1240-1250 °С протягом 2 год.

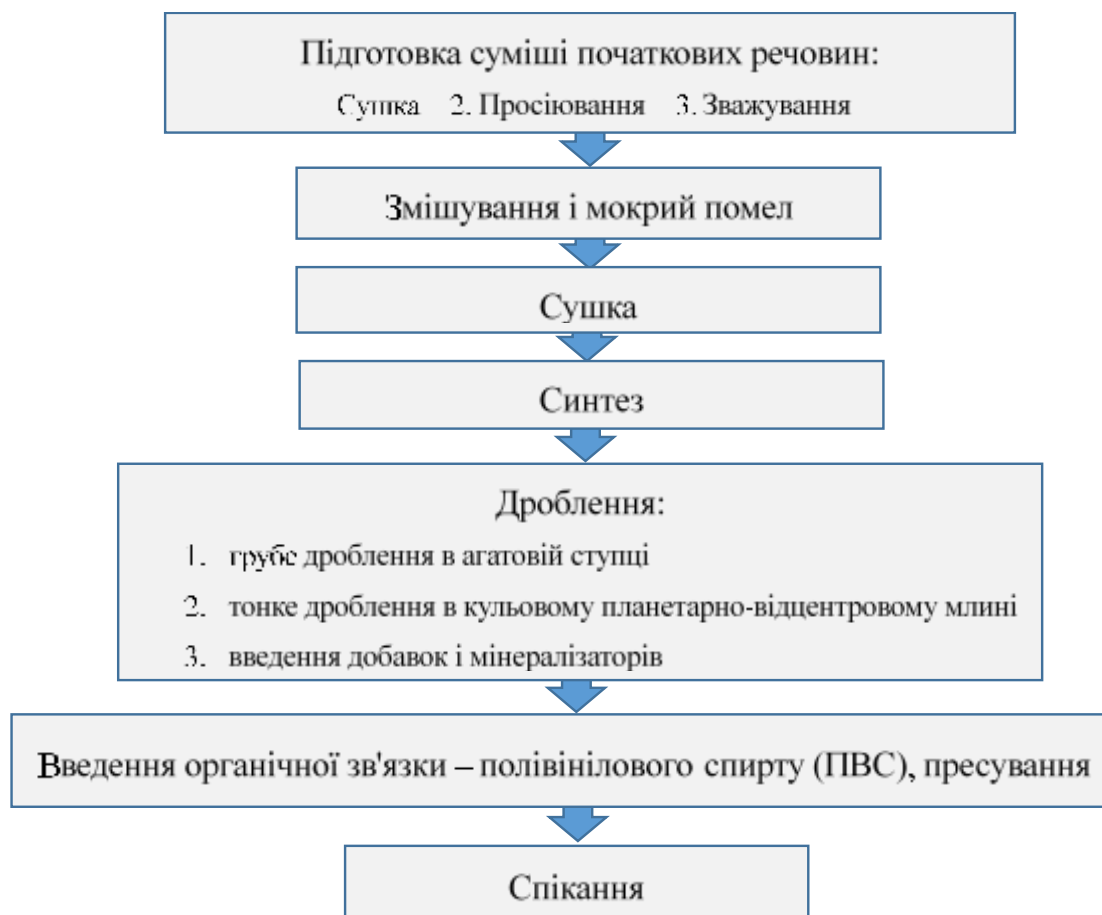


Рис. 2.3. Етапи виготовлення циліндричних резонаторів на основі  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$ .

### 2.2.3. Створення магнітних плівок на поверхні немагнітного діелектричного резонатора

Для нанесення плівок феритів на циліндричні діелектричні резонатори використовували суспензії, що склалися з нанорозмірного порошку нікель-цинкових феритів та органічної складової. В якості органічної складової використовували фотополімер (промисловий ультрафіолетовий клей *Permabond UV630*).

Суспензію перемішували за допомогою гомогенізатора *IKA T10 Standard* й наносили на торець резонатора з тетратитанату барію. Плівки фериту полімеризувались під світлом УФ як за відсутності магнітного поля, так і в перпендикулярно та паралельно направленому до осі резонатора магнітному полі величиною  $H = 2900$  Е. Використовувались дві лампи різної потужності: 8 Вт 485 нм та 36 Вт 365 нм. Експонування проводилось впродовж 60-и та 10-и хвилин відповідно.

#### 2.2.4. Спінання кераміки феритів зі структурою гранату $Y_3AlFe_4O_{12}$

Для спікання кераміки фериту-гранату використовували синтезоваї висушені нанорозмірні частинки гранатів. Для одержання кристалічної структури порошок піддавали попередній термообробці «феритизації» при температурі  $900^{\circ}\text{C}$  впродовж 2 годин в муфельній печі в алундових тиглях в атмосфері повітря (рис. 2.4).



Рис. 2.4.  
Високотемпературна  
муфельна піч з  
блоком  
автоматичного  
програмного  
керування для  
спінання феритових  
матеріалів в  
атмосфері повітря.

Порошки феритів піддавали помелу в шаровому млині в металевих стаканах з металевими шарами. Помел проводили в воді впродовж 4 годин. Отриману після

помелу суспензію висушували в сушильній шафі. До висушеного порошку додавали відміряну необхідну кількість 3% водного розчину полівінілового спирту з розрахунку 15% від маси порошку і перемішували для рівномірного розподілення звязуючого по всьому об'єму порошку. Отриману масу протирали через сито з отворами 0.5 мм.

Для пресування заготовок робочі поверхні пресформи змащували гліцерином з додаванням олеїнової кислоти (5% від маси гліцерину). Тиск пресування керамічних заготовок становив 1-2 т/см<sup>2</sup>.

Отримані заготовки висушували в сушильній шафі при температурі 70-90°C та піддавали термообробці в муфельній печі при температурі 1350-1400°C впродовж 2 годин зі швидкістю нагріву 5°C/хв.

## **2.3. Методи дослідження**

### **2.3.1. Хімічний аналіз**

Методи хімічного аналізу використовували для визначення концентрації катіонів металів у розчинах вихідних реагентів. Вміст катіонів визначався за допомогою комплексометричного титрування. Використовувались методики, описані в ГОСТ 10398-76 С.11 [122] і [123]. Для прямого титрування використовували трилон Б, при зворотному титруванні надлишок трилону Б відтитровували розчином сірчаноокислого цинку концентрації 0,05 моль/дм<sup>3</sup>.

Визначення вмісту катіонів  $Y^{3+}$  у вихідних розчинах та в синтезованих порошках проводили методом комплексометричного титрування. Розчин, що містить катіони  $Y^{3+}$  титрували трилоном Б з індикатором арсеназа І, для підтримки рН середовища в межах 8-10 додавали аміачний буферний розчин, а з метою запобігання гідролізу додавали сегнетову сіль як комплексоутворювач. Похибка індикатора при титруванні не перевищувала 0,1%.

Для визначення вмісту йонів Fe розчин, що містить наважку заліза, (80-90 мг Fe), розчинену в соляній кислоті поміщають в конічну колбу, розбавляють водою до

100 см<sup>3</sup> (рН близько 1,5). До аліквоти додавали 1 см<sup>3</sup> розчину сульфосалицилової кислоти. Розчин нагрівають до 60-70°C і, не охолоджуючи, титрують з бюретки розчином трилону Б концентрації 0,05 моль/дм<sup>3</sup> до переходу темно-вишневого кольору розчину в жовтий. Забарвлення титрованого розчину порівнюють із забарвленням попередньо перетитрованого аналізованого розчину.

Визначення вмісту йонів Al проводили методом зворотнього титрування за методикою описаною в роботі [122 та 123], розчин (рН 2,5-3,0), що містив наважку алюмінію (40-43 мг Al) поміщали в конічну колбу та розбавляли водою до 100 см<sup>3</sup>, до аліквоти додавали 10 см<sup>3</sup> розчину трилону Б концентрації 0,05 моль/дм<sup>3</sup>, 15 см<sup>3</sup> буферного розчину II і кип'ятили 5 хв, після чого розчин охолоджували, додавали 0,3 см<sup>3</sup> розчину або близько 0,1 г індикаторної суміші ксиленолового оранжевого і титрували з бюретки розчином сірчаноокислого цинку концентрації 0,05 моль/дм<sup>3</sup> до переходу жовтого забарвлення розчину в стійке рожево-фіолетове.

При визначенні вмісту Ni відбирали аліквоту, що містить 82-93 мг Ni, розбавляли водою до 100 см<sup>3</sup>, додавали 10 см<sup>3</sup> буферного розчину (NH<sub>4</sub>Cl+NH<sub>3</sub>, рН 9.5–10.0), близько 0,1 г індикаторної суміші мурексида і титрували з бюретки розчином трилону Б концентрації 0,05 моль/л до зміни забарвлення жовтого в синьофіолетовий.

При визначенні вмісту Zn в розчині аліквоту, що містила 90–105 мг Zn, розбавляли водою до 100 см<sup>3</sup>, додавали 5 см<sup>3</sup> буферного розчину (NH<sub>4</sub>Cl+NH<sub>4</sub>OH, рН 9.5–10.0), близько 0.1 г індикаторної суміші еріохрома чорного Т і титрували з бюретки розчином трилону Б концентрації 0,05 моль/дм<sup>3</sup> до переходу забарвлення від червоно-фіолетового в синій.

Доля аналізованої речовини у отриманих продуктах (X) визначали із співвідношень: при прямому титруванні

$$X = \frac{V \cdot A \cdot 100}{m}; \quad (2.1)$$

при зворотньому титруванні

$$X = \frac{(V_2 - V_1) \cdot A \cdot 100}{m}; \quad (2.2)$$

де  $V$  – об'єм розчину трилону Б, витрачений на титрування або взятий для визначення,  $\text{см}^3$ ;  $V_1$  – об'єм розчину сірчаноокислого цинку,  $\text{см}^3$ ;  $V_2$  – загальний обсяг розчину аналізованого продукту,  $\text{см}^3$ ;  $A$  – маса основної речовини в аналізованому продукті;  $m$  – маса навіски продукту.

В усіх випадках за результат вимірювань приймали середнє арифметичне результатів трьох паралельних вимірювань, різниця між якими не перевищувала значення допустимої різниці, рівної 0.2 %. Границі допустимого значення сумарної похибки результатів вимірювання  $\pm 0.1$  % при довірчій ймовірності 0.95.

### **2.3.2. Розрахунок коефіцієнту фільтрації при відмиванні наночастинок феритів від йонів натрію та концентрації йонів натрію у промивних водах після відмивання синтезованих наночастинок феритів**

*Розрахунок коефіцієнту фільтрації.* Визначення йонів натрію в відмивних водах після промивки гідрооксидних порошків різним об'ємом води проводили за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії.

Коефіцієнт фільтрації осадів визначали за формулою Дарсі [124]:

$$Q = K_\phi S \frac{H}{l} \tau \quad (2.3)$$

де  $Q$  – об'єм фільтру,  $\text{см}^3$ ;  $K_\phi$  – коефіцієнт фільтрації,  $\text{см}/\text{с}$ ;  $S$  – поверхня осаду на фільтрі,  $\text{см}^2$ ;  $H$  – розрідження під фільтром,  $\text{см. вод. ст.}$ ;  $l$  – товщина шару осаду,  $\text{см}$ ;  $\tau$  – час фільтрації,  $\text{с}$ .

*Визначення концентрації йонів  $\text{Na}^+$  у промивних водах при синтезі феритів.* Визначення концентрації йонів  $\text{Na}^+$  у промивних водах здійснювалось за допомогою полуменевої атомно-емісійної спектроскопії. Даний метод є різновидом спектрального аналізу. Частина струменю крапель відмивних вод направлялась до

осередку атомізації, яким служило полум'я. Концентрація йонів  $\text{Na}^+$  визначалась за інтенсивністю їх спектру випромінювання в газовій фазі зі співвідношення [125]

$$C = I/a, \quad (2.4)$$

де  $I$  – інтенсивність емісійної спектральної лінії;  $a$  – коефіцієнт, який залежить від умов проведення процесу;  $C$  – концентрація хімічного елементу.

### 2.3.3. Рентгенівський дифракційний аналіз

**Рентгенівський фазовий аналіз (РФА).** Дифрактограми порошків одержували за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН – 4-07 з  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням і  $\text{Ni}$  фільтром ( $\lambda = 0,154178$  нм). Зйомку дифрактограми в числовому вигляді проводили при напрузі на рентгенівській трубці 30 кВ, струмі 20 мА і кроком  $0,04^\circ$ , час експонування кожної точки складав 3 секунди. Для розшифровки фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових дифракційних даних (ICDD). Розшифровку фазового складу сполук проводили з використанням комп'ютерної програми *Match*, розробленої *Dr. K. Brandenburg & Dr. H. Putz GbR (Germany)*.

**Розрахунок параметрів елементарної комірки.** Для розрахунку параметрів елементарної комірки використовували дифрактограми, одержані з допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН – 4-07 з  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванням і  $\text{Ni}$  фільтром, до якого через спеціально розроблений інтерфейс був підключений персональний комп'ютер. Дифрактограми в числовому вигляді знімали при напрузі на рентгенівській трубці 40 кВ, струмі 20 мА з кроком  $0.02^\circ$ , час експонування кожної точки складав 8 секунд. Як еталони використовували  $\text{SiO}_2$  (стандарт кута  $2\Theta$ ) та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (сертифікований стандарт інтенсивності) [126]. Згідно технічної документації, допустиме відхилення від заданого кута повороту блока детектування в автоматичному режимі  $0.001^\circ$ . Головна похибка при підрахунку імпульсів рентгенівського випромінювання після прогрівання пристрою протягом 2 годин не перевищує 0.5%. Параметри елементарної комірки та координати атомів визначали,

використовуючи програму *FullProf*, розроблену *Juan Rodríguez-Carvajal, Laboratoire Léon Brillouin (France)* [127].

Середній розмір кристалітів визначався за шириною на половині висоти дифракційних піків, використовуючи формулу Шерерра [128]:

$$d = 0,9 \cdot \lambda / \beta \cdot \cos \theta, \quad (2.5)$$

де  $D$  – розмір зерна в Å;  $\lambda$  – довжина хвилі ( $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,541$  Å);  $\beta$  – півширина на половині висоти (в радіанах),  $\theta$  – Брегівський кут. Визначення напівширини  $\beta$  (фізичне уширення рентгенівської лінії), що обумовлена дисперсністю частинок або присутністю мікродеформацій, проводили із урахуванням інструментального уширення  $b$ , яке визначалося із еталонної рентгенограми об'ємного зразку за формулою:

$$\beta = 0,5 \cdot (B - b + B(B - b)), \quad (2.6)$$

враховуючи форму дифракційних піків.

Визначення ступеня кристалічності проводили за методикою описаною в роботі [129] за допомогою програмного забезпечення *Origin Pro 9.0* з використанням одержаних рентгенограм.

Визначення ступеня деформації наночастинок проводили за методикою *Williamson-Hall* описаній в роботі [130] з використанням програмного забезпечення *Origin Pro 9.0*. Розрахунок проводили для всіх всіх піків ідентифікованих на відповідних рентгенограмах досліджуваних зразків.

#### 2.3.4. Просвічуюча електронна мікроскопія

Для визначення розмірів та морфології синтезованих наночастинок проводили електронно-мікроскопічні дослідження. Мікрофотографії знімали на трансмісійному електронному мікроскопі *JEM-1230* (фірма *JEOL*, Японія). На основі



отриманих мікрофотографій, використовуючи програму *Image Tool 3.0*, розраховували розподіл частинок по розмірам.

### 2.3.5. EDX-аналіз

EDX-аналіз здійснювався за допомогою комплексу лабораторного обладнання на базі настільного скануючого електронного мікроскопу *SEC miniSEM SNE 4500MB* (рис. 2.5) з енергодисперсійним рентгенівським аналізатором *EDAX Element PV6500/00 F*. Отримувались зображення поверхні феритової кераміки з високою роздільною здатністю (5 нм), розподіл визначених атомів по поверхні матеріалу, за необхідності визначалась також молярна частка атомів кожного виду у продуктах синтезу. Для цього готувались керамічні зразки з полірованою поверхнею. Визначення розподіл атомів по поверхні електронів здійснюється за допомогою детектування щільності/інтенсивності потоку відбитих електронів, визначення типу атомів здійснюється через детектування енергій відбитих електронів.



Рис. 2.5. Скануючий електронний мікроскоп *SNE-4500M*, який використовувався в роботі

### 2.3.6. Диференціальний термічний аналіз

Термічні ефекти, що мають місце при нагріванні наночастинок досліджували термогравіметричного (*TG*), диференційно-термічного (*DTA*) та диференційно-термогравіметричного аналізів (*DTG*) на приладах типу *SDT Q600* (Франція) та *Q-1000* ОД-102 (Угорщина). Порошок для дослідження (10–20 мг) насипали в платиновий або корундовий тигель. Як еталон для порівняння використовували

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Швидкість нагрівання складала 3–5 град/хв. Дослідження проводилися в атмосфері азоту або повітря [131].

### 2.3.7. Вимірювання діелектричної проникності кераміки

Діелектричну проникність феритової кераміки вимірювали за допомогою векторного аналізатора НВЧ кіл *Agilent N5230A PNA-L Network Analyzer* й вимірювальної комірки, яка представляла собою 3 секції *X-band* хвилеводу з площею перерізу 23\*10 мм<sup>2</sup> та двома металевими діафрагмами (рис. 2.6) [132].

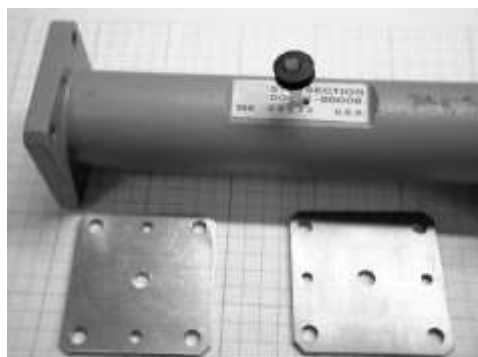


Рис. 2.6. Складові резонаторної вимірювальної секції: прямокутний хвилевід з отвором та зразком у отворі, діафрагми.

Центральна секція з діафрагмами представляла собою металевий резонатор та містила отвір по центру широкої стінки хвилеводу для введення зразків фериту, завдяки такому розміщенню мінімізовувався вплив отвору на властивості вимірювальної комірки. Дослідження проводились у сантиметровому діапазоні хвиль. Зразки мали форму стовпчиків з середньою площею перерізу 1,1\*1,1 мм<sup>2</sup>, ефективна довжина – 10 мм. При введенні феритового зразка у отриманий резонатор відбувалось зміщення та уширення резонансних піків металевого резонатора на спектрі передачі енергії. З результатів спектральних характеристик сформованого вимірювальною коміркою металевого резонатора було розраховано діелектричну проникність зі співвідношень

$$\epsilon' = \frac{V_c(f_c - f_s)}{2V_s f_s} + 1, \quad (2.7)$$

$$\epsilon'' = \frac{V_c}{4V_s} \left( \frac{1}{Q_s} - \frac{1}{Q_c} \right), \quad (2.8)$$

де  $V_c$ ,  $V_s$  – об'єм резонатора та ефективний об'єм зразка відповідно;  $f_c$ ,  $f_s$  – центральна (резонансна) частота обраного піку у пустому резонаторі та після введення зразка відповідно;  $Q_c$ ,  $Q_s$  – добротність піку до введення зразка в резонатор та після введення відповідно.

### **2.3.8. Вимірювання магнітних характеристик синтезованих наночастинок феритів та кераміки**

Для визначення петлі магнітного гістерезису та ширини феромагнітного резонансу (ФМР) феритів використовувались зразки у вигляді тонких дисків розмірами  $H = 0.7$  мм,  $D = 3$  мм. У випадку наночастинок зразки пресували в таблетки і знімали петлі гістерезису. Використовувався вібраційний магнітометр. Вимірювальний стенд складався із спектрометра РЭ1306, вимірювачів магнітної індукції Ш1-1 та Ш1-8, частотоміра ЧЗ-39, перетворювач частоти ЯЗ4-49, електромагніта та системи кріплення зразків із барабаном, що обертається, комп'ютера з самописним програмним забезпеченням на мові програмування *Pascal*.

Зразок кріпився у барабанному кріпленні між полюсами електромагніта, що давало змогу регулювати положення зразка відносно магнітного поля. За допомогою регуляторів спектрометра отримували на екрані чітку картину спектру ФМР (залежності уявної частини магнітної проникності зразка від частоти  $\mu'(f)$ ). При необхідності є змога визначення необхідних для розрахунку параметрів вручну за допомогою частотоміра та вимірювачів магнітної індукції. Отримані спектри ФМР використовували для визначення ширини ФМР.

### **2.3.9. Дослідження спектрів передачі енергії магнітокерованих композиційних резонансних елементів**

Передавальні характеристики виготовлених композиційних елементів «товста магнітна плівка / високودобротний діелектричний резонатор» були виміряні за допомогою векторного аналізатора НВЧ кіл *Agilent N5230A*. Дослідження

властивостей композиційних резонаторів проводились у сантиметровому діапазоні хвиль у вимірювальній комірці, яка представляла собою *X-band* хвилевід з площею перерізу  $23 \times 10 \text{ мм}^2$ . Досліджувані гетероструктури розміщувались на скляній підкладці товщиною 0,2 мм всередині прямокутного *X-band* хвилеводу. Вони мали форму диску з середнім діаметром  $D = 6,45 \text{ мм}$  й товщиною  $S = 1,70 \text{ мм}$ . Дані розміри ДР забезпечують знаходження основної моди резонатора в *X*-діапазоні частот (8-12 ГГц). Зовнішнє зміщуюче магнітне поле створювалось постійним магнітом з керованою відстанню між полюсами й було направлене перпендикулярно до поверхні зразка (рис. 2.7). Перед вимірюваннями здійснювалось калібрування вимірювальної комірки, для чого використовувались вбудовані в прилад алгоритми та металеві пластинки й заглушки, які дозволяли забезпечити режими короткого замикання, розриву для вимірювальної комірки.

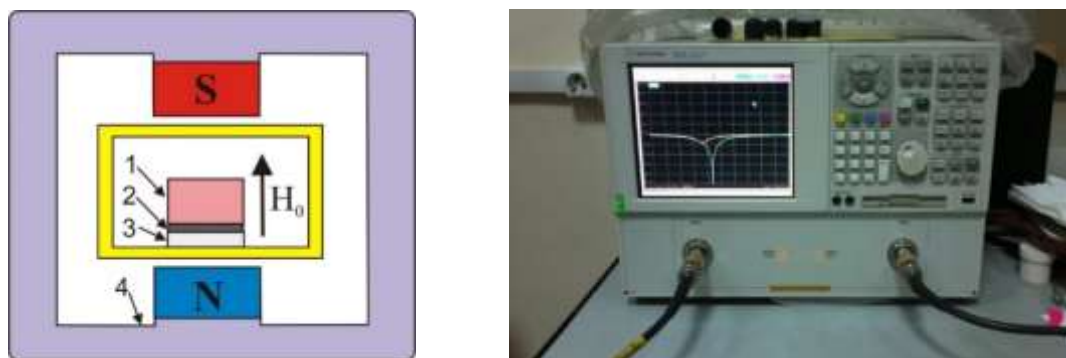


Рис. 2.7. Схематичне зображення вимірювальної комірки з композиційним резонатором всередині (зліва) та векторний аналізатор НВЧ кіл (справа). 1 – діелектричний  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$  резонатор, 2 – плівка фериту, 3 – скляна підкладка, 4 – постійний магніт з ярмом.

Структура прямокутного хвилеводу забезпечує повне екранування вимірюваних зразків (отже, втрати на перевипромінювання виключаються), а скляна підкладка віддаляє композиційний резонатор від металевих стінок, зменшуючи

втрати на вихрові струми. Сила взаємодії при необхідності регулювалася зміщенням композиційного резонатора вздовж широкої стінки хвилеводу.

Вимірювання здійснювались векторним аналізатором у режимі біжучої хвилі, оскільки в такому випадку забезпечується ефективне збудження як діелектричного резонансу в ДР, так і феромагнітного резонансу в фериті.

Були записані спектри поглинання для ряду значень магнітного поля в діапазоні частот від 8 до 12 ГГц (X-діапазон). Із вимірюваних передавальних характеристик були визначені інші важливі параметри резонансних мод.

### **2.3.10. Розрахунок добротності магнітокерованих композиційних резонансних елементів**

Добротність магнітокерованих композиційних елементів визначалась безпосередньо з їх спектрів передачі енергії. Застосовувалась як вимірювальна комірка у вигляді металевого прямокутного хвилеводу, описана в розділі 2.3.8., так і металевий циліндричний резонатор для вимірювань в режимі відбивання для частот понад 12 ГГц (рис. 2.8). В обох випадках перед вимірювання-

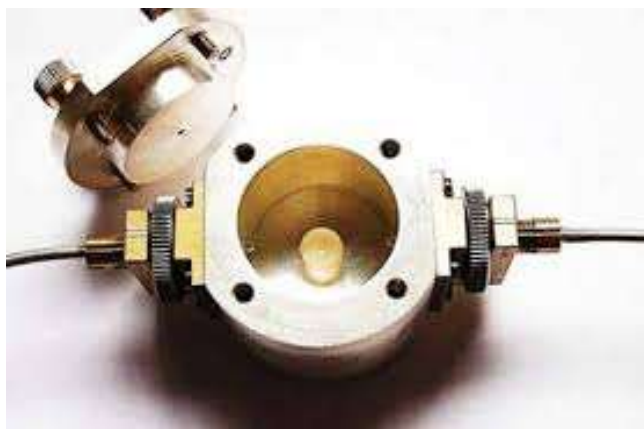


Рис. 2.8. Вимірювальна комірка у вигляді металевого циліндричного резонатора для вимірювань у режимі відбивання хвилі ( $S_{11}$ ).

ми здійснювалось калібрування вимірювальних комірок без зразка всередині.

Для розрахунку обирались піки мод немагнітного діелектрика, віддалених від частот ФМР фериту. У випадку використання прямокутного хвилеводу

використовувався спектр коефіцієнту передачі енергії ( $S_{21}$ ), визначалась резонансна частота на ширину резонансу на рівні -3 дБ, навантажена добротність елементу визначалась за стандартною формулою

$$Q_L = \frac{f_{res}}{f_{3\text{ dB}}'' - f_{3\text{ dB}}'}, \quad (2.9)$$

де  $f_{res}$  – резонансна частота обраного піку;  $(f_{3\text{ dB}}'' - f_{3\text{ dB}}')$  – частотна ширина резонансного піку на рівні втрат -3дБ. Власна добротність  $Q_0$  отримувалась із навантаженої добротності за допомогою співвідношень [133]

$$Q_0 = \frac{Q_L}{1 - S_{21}(f_{res})}, \quad (2.10)$$

$$S_{21}(f_{res}) = 10^{\frac{\alpha}{20}}, \quad (2.11)$$

де  $\alpha$  – втрати енергії, які вносить композиційний резонатор на резонансній частоті, дБ. Для конвертації втрат з децибел в рази у (2.7) використовувався дільник степеню 20, оскільки векторний аналізатор працює з частотними спектрами по напрузі, у разі роботи з потужністю сигналу дільник степеню в (2.7) потрібно замінити на 10.

У випадку використання циліндричного металевого резонатора використовувався спектр коефіцієнту відбивання енергії ( $S_{11}$ ). Спочатку за формулою (2.5) визначалась навантажена добротність  $Q_L$ , після чого власна добротність композиційного резонансного елементу визначалась як [131]

$$Q_0 = k \cdot Q_L, \quad (2.12)$$

$$k = \frac{1}{\frac{2}{d} - 1}, \quad (2.13)$$

де  $d$  – діаметр  $Q$ -кола вимірювальної комірки з композиційним резонатором на діаграмі Вольперта-Сміта.

### РОЗДІЛ 3

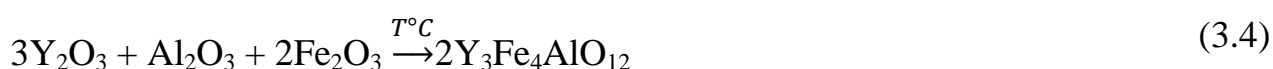
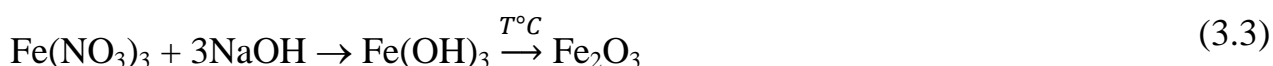
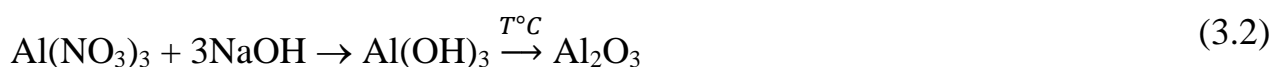
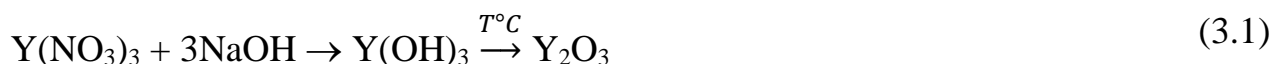
## СИНТЕЗ НАНОРОЗМІРНИХ МАГНІТНИХ МАТЕРІАЛІВ ІЗ СТРУКТУРОЮ ГРАНАТУ $\text{Y}_3\text{AlFe}_4\text{O}_{12}$

### 3.1. Особливості осадження наночастинок з водних розчинів

Властивості продукту, отриманого методом осадження з водних розчинів, залежать від великої кількості факторів. Серед найбільш складних задач при отриманні нових хімічних продуктів методом осадження є визначення впливу величини рН середовища як параметру технологічного процесу. Тобто, як правило, осадження відбувається при значному пересиченні: є надлишок або розчинів солей, або розчину осаджувача в даний момент й при цьому величина рН постійно змінюється. Це призводить до утворення великої кількості зародків відповідно до рівняння Веймарна (1.4-1.5) і, як наслідок, утворюються осади, які погано відмиваються, фільтруються і при термообробці утворюються сильноагломеровані частинки продукту (розділ 1.6).

Синтез феритів методом осадження з водних розчинів проводили при сталому значенні рН в реакторі й при відносно невисоких пересиченнях, тобто так, щоб розчини солей і осаджувача знаходились у еквімолярному співвідношенні. Оскільки ж всі гідроксиди металів осідають при певних значеннях рН, то осадження проводили при відповідному сталому значенні рН, підбраному індивідуально для кожного хімічного елементу.  $\text{Y}_3\text{AlFe}_4\text{O}_{12}$ , який синтезувався в роботі, включає Y, Fe, Al. Тому синтез проводили наступним чином: спочатку осаджувались гідроксиди металів, які осідають при нижчих значеннях рН, потім на утворений осад осаджувались гідроксиди інших металів. Згідно з літературними даними Fe і Al починають утворювати осади гідрооксидів в діапазоні рН = 3,5-5,5, в той час як утворення гідрооксиду Y починається при рН > 8,5 [134]. Синтез феритів зі структурою гранату проводився кількома шляхами відповідно до наступних рівнянь реакцій з використанням різної послідовності осадження, а також різних

осаджувачів розчину NaOH та розчину NH<sub>4</sub>OH. Схеми послідовністей реакцій при синтезі фериту Y<sub>3</sub>AlFe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> з використанням в якості осаджувача розчину NaOH представлені виразами (3.1)-(3.4).



Осадження гідрооксидів при синтезі фериту Y<sub>3</sub>AlFe<sub>4</sub>O<sub>12</sub> проводили кількома шляхами:

**Зразок №1.** Осадження проводили відповідно до схеми (рис. 3.1).

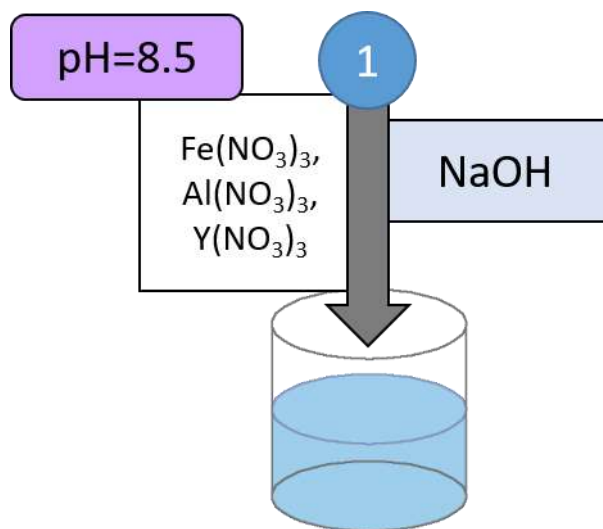


Рис. 3.1. Синтез фериту зі структурою гранату методом співосадження з водних розчинів при pH 8,8 ÷ 8,9, методика 1.

Суміш вихідних розчинів: розраховану кількість нітратів солей відповідних металів зливали в стакан в такій послідовності: Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Суміш перемішувати впродовж 20-30 хвилин.

Осадження проводили відповідно до схеми (рис. 3.1) при неперервному перемішуванні з одночасним додаванням в реактор розчину суміші солей та



осаджувача при сталому значенні рН до 8,8-8,9, з контрольованою швидкістю подачі розчинів.

**Зразок №2.** Осадження проводили поетапно відповідно до схеми (рис. 3.2).

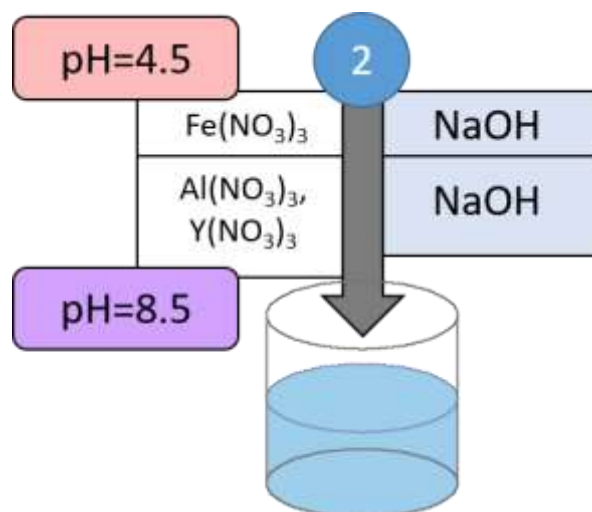


Рис. 3.2. Синтез фериту зі структурою гранату методом послідовного осадження з водних розчинів, методика 2.

На першому етапі осаджували  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  у відповідності до реакції (3.3). В реактор вливали бідистильовану воду та доводили значення рН до  $4 \div 4,5$  і послідовно, при неперервному перемішуванні по краплях додавали розчин солей  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  та осаджувач (розчин  $\text{NaOH}$ ).

На другому етапі аналогічним чином осаджували суміш солей  $\text{Al}$ ,  $\text{Y}$ . Для цього розчини солей  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  зливалися в один стакан і перемішувалися впродовж 20-30 хв. Далі розчин суміші солей  $\text{Al}$ ,  $\text{Y}$  та осаджувача по краплям при неперервному перемішуванні подавалися в реактор при сталому значенні рН =  $8,8 \div 8,9$ .

**Зразок №3.** Осадження проводили поетапно відповідно до схеми (рис. 3.3).

На першому етапі осаджували суміш гідрооксидів  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  та  $\text{Al}(\text{OH})_3$  у відповідності до реакцій (3.2), (3.3). Розраховану кількість нітратів солей відповідних металів  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  зливали в стакан, суміш перемішували впродовж 20-30 хвилин. Осадження проводили при неперервному перемішуванні, дозовано по краплям додаючи в реактор розчин суміші солей та осаджувач при рН =  $4 \div 4,5$ .

На другому етапі рН розчину доводили до  $8,8 \div 8,9$  та аналогічно проводили осадження  $Y(OH)_3$ . В якості осаджувача також використовували розчин гідроксиду натрію NaOH.

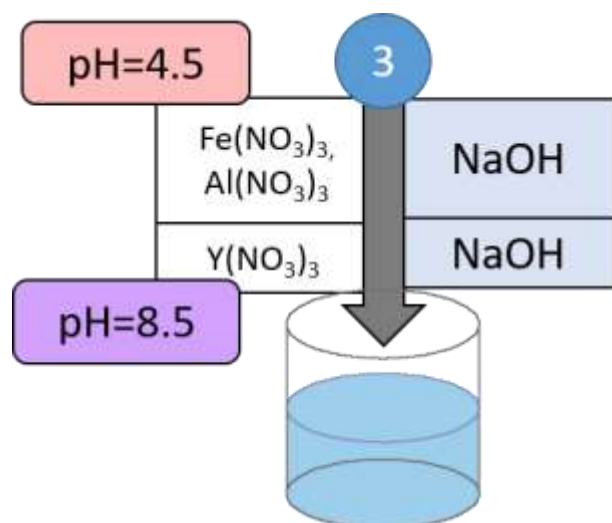


Рис. 3.3. Синтез фериту зі структурою гранату методом послідовного осадження з водних розчинів, методика 3.

**Зразок №4.** Осадження проводили поетапно відповідно до схеми (рис. 3.4) та методики, описаної для зразка 3. На першому етапі осаджували  $Fe(OH)_3$  та  $Al(OH)_3$  при рН  $4 \div 4,5$ , на другому етапі осаджували  $Y(OH)_3$  при рН  $8,8 \div 8,9$ . Відмінністю від синтезу зразка 3 полягала у використанні в якості осаджувача розчину аміаку  $NH_4OH$ . Послідовність проходження реакцій описана виразами (3.5)-(3.8).

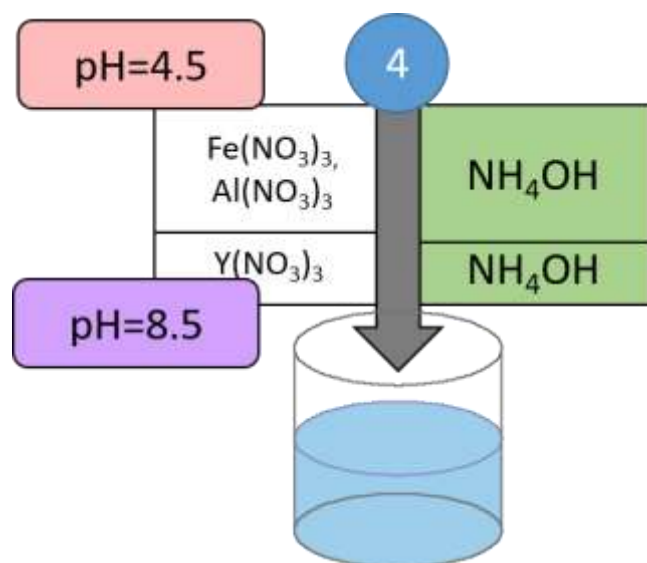
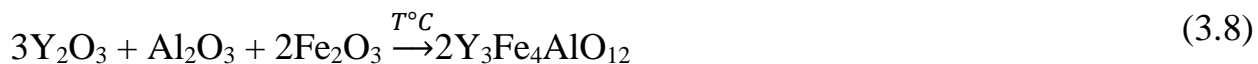
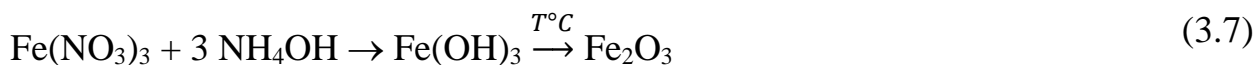
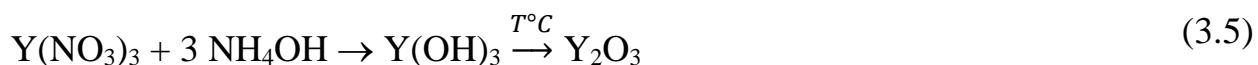


Рис. 3.4. Синтез фериту зі структурою гранату методом послідовного осадження з водних розчинів, методика 4.



Відмивання осадів проводили дистильованою водою з розрахунку 200 л/кг. Час відмивання для кожної партії визначали індивідуально.

Визначення концентрації йонів натрію в відмивних водах після промивки гідрооксидних порошків різним об'ємом води відповідно: 100 л/кг, 150 л/кг, 200 л/кг проводили за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії.

В табл. 3.1 наведено концентрації йонів натрію у відмивних водах після відмивання нанокристалічних порошків синтезованих феритів зі структурою гранату. Відмивання йонів натрію було необхідним, оскільки їх присутність збільшує енергетичні втрати в матеріалі, особливо на високих частотах.

Таблиця 3.1

Коефіцієнт фільтрації та вміст йонів натрію після відмивання різним об'ємом дистильованої води для наночастинок феритів-гранатів, синтезованих в роботі

	Коефіцієнт фільтрації, см/с	Після відмивання 100 л/кг H <sub>2</sub> O, мг/л	Після відмивання 150 л/кг H <sub>2</sub> O, мг/л	Після відмивання 200 л/кг H <sub>2</sub> O, мг/л
Методика 1	$2,2 \times 10^{-7}$	0,39	0,20	0,00
Методика 2	$5,5 \times 10^{-7}$	5,33	2,20	1,80
Методика 3	$6,5 \times 10^{-7}$	0,23	0,02	0,00
Методика 4	$1,2 \times 10^{-7}$	На відсутній	На відсутній	На відсутній

Для фериту, синтезованого за методикою №4, йони натрію у відмивних водах відсутні, оскільки осадження проводилось з використанням у якості осаджувача розчину аміаку.

Для феритів, осаджених розчином їдкого натру, прослідковується явний вплив порядку осадження металів на коефіцієнт фільтрації. Найменшим він виявляється у випадку осадження у реакторі всіх металів одночасно. У випадку, коли спочатку осаджується залізо, а потім алюміній з ітрієм (методика 2), відбувається значне зростання коефіцієнту фільтрації. При осадженні спочатку заліза з алюмінієм, а потім ітрію (методика 3) коефіцієнт фільтрації зростає майже втричі, що дозволяє значно пришвидшити процес отримання кінцевого продукту.

### **3.2. Властивості нанорозмірних частинок фериту $Y_3AlFe_4O_{12}$ зі структурою гранату, синтезованих методом послідовного осадження**

Результати диференційних термічних досліджень в широкому температурному інтервалі (0 – 900°C, рис. 3.5) показали, що для всіх синтезованих партій феритів спостерігається два температурних діапазони ендотермічних ефектів 100-200°C та 300-400°C. Перший температурний діапазон вказує на втрату сорбційної води та перетворення гідрооксидів металів на оксиди. Другий температурний діапазон 300 – 400 °C може вказувати на процес формування кристалічної структури.

Рентгенограми нанорозмірних частинок феритів зі структурою гранату, синтезованих з використанням різних методик синтезу, представлені на рис. 3.6. Проведені дослідження показали, що після термообробки в широкому температурному інтервалі (300 – 700°C) синтезовані зразки є аморфними, про що свідчить наявність аморфного гало в області 25-40° 2 $\theta$ . В той же час утворення кристалічної структури спостерігається лише при термообробці при температурі 800°C в одну стадію. Уширення ліній, що спостерігається на рентгенограмі зразків після термообробки при 800°C у порівнянні з рентгенограмою зразку

термообробленого при температурі 900°C, може свідчити про нанорозміри одержаних частинок.

На рис. 3.7 представлена мікрофотографія частинок, синтезованих з використанням методики №3, після термообробки при температурі 800°C, частинки мають середній розмір порядку 50 нм. Незалежно від використаної методики у синтезу отримувались слабкоагломеровані частинки фериту.

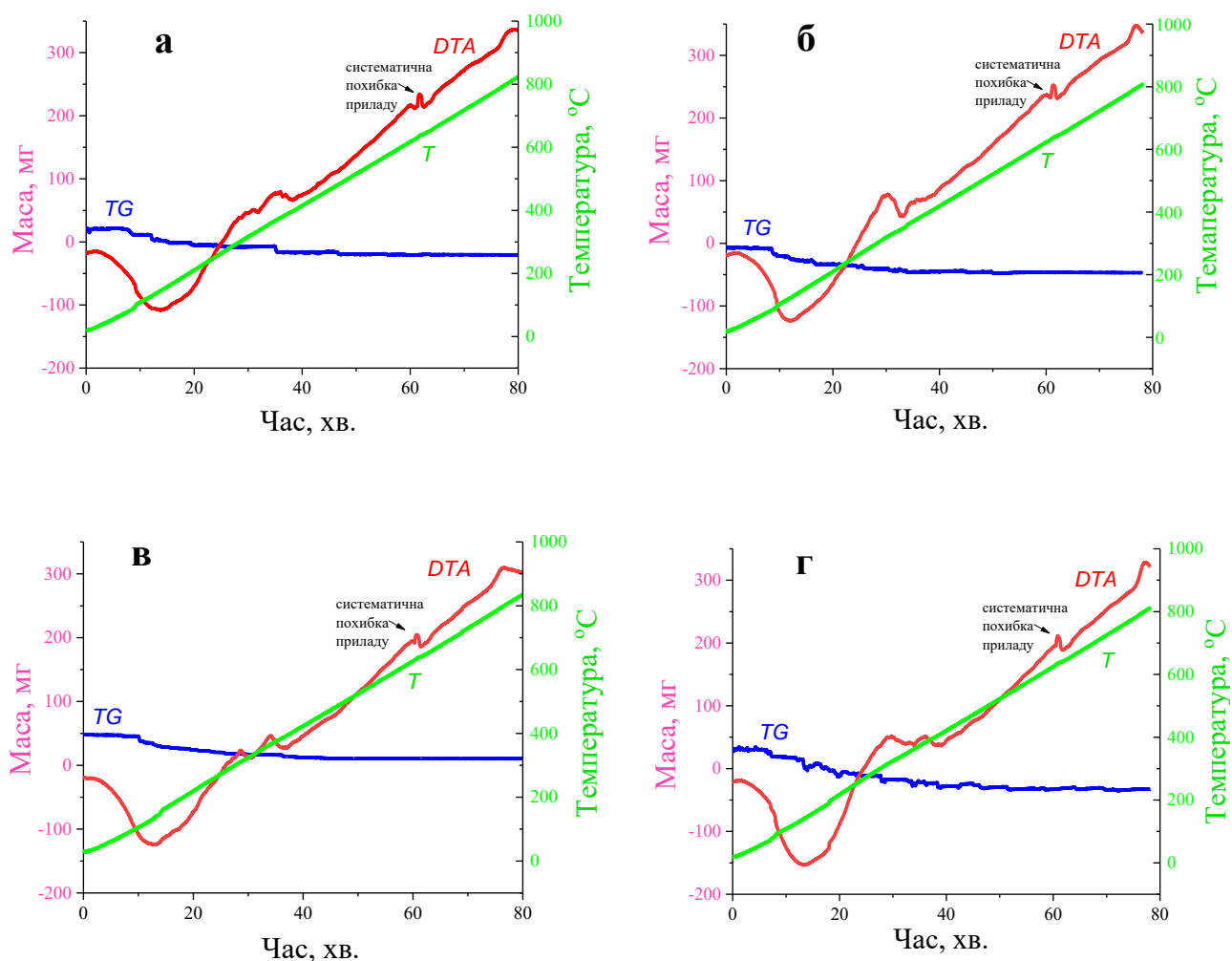


Рис. 3.5. Результати диференційного термічного аналізу синтезованих нанокристалічних частинок фериту зі структурою гранату  $\text{Y}_3\text{AlFe}_4\text{O}_{12}$ , методика 1 – а, методика 2 – б, методика 3 – в, методика 4 – г.

Для всіх синтезованих зразків термооброблених при температурі  $900^{\circ}\text{C}$  було проведено детальний аналіз рентгенограм (рис. 3.8). Результати дослідження рентгенограм (ступінь кристалічності та внутрішніх напруженостей в частках синтезованих феритів, теоретичні розміри частинок) наведено в таблиці 3.2.

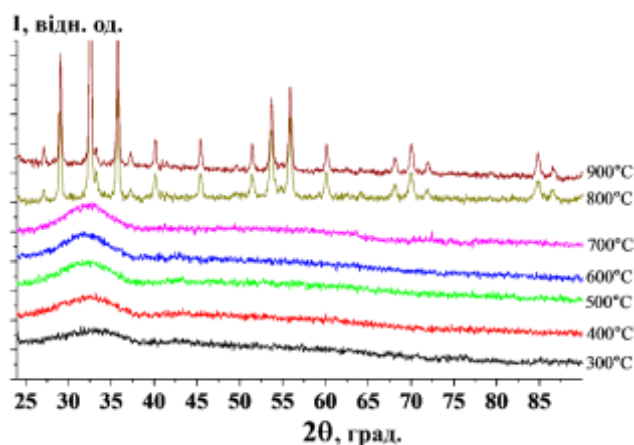


Рис. 3.6. Рентгенограма наночастинок фериту зі структурою гранату, синтезованого при одночасному осадженні заліза та алюмінію (методика 3).

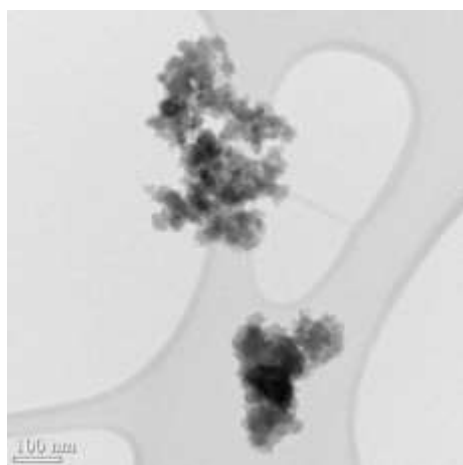


Рис. 3.7. Мікрофотографія нанорозмірних частинок фериту зі структурою гранату, синтезованих при одночасному осадженні заліза й алюмінію (методика 3), після термообробки при температурі  $900^{\circ}\text{C}$ .

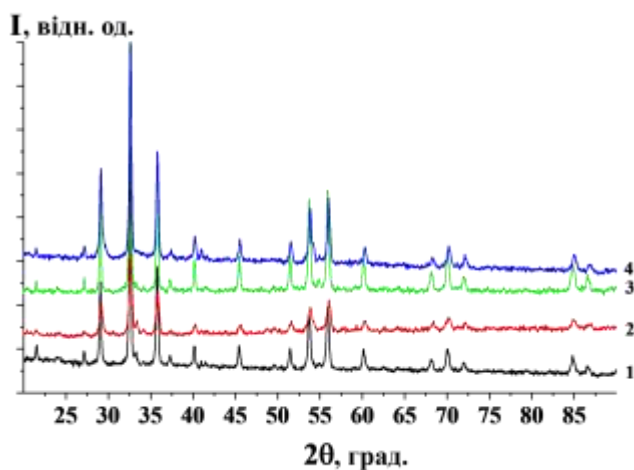


Рис. 3.8. Рентгенограми феритових порошків, одержаних осадженням з водних розчинів із використанням різних методик (криві 1-4) після термообробки при температурі  $900^{\circ}\text{C}$  впродовж 2 годин.

Таблиця 3.2

Ступінь кристалічності, теоретичні рентгенівські розміри та внутрішні механічні напруженості нанорозмірних частинок фериту зі структурою гранату  $Y_3AlFe_4O_{12}$

Зразок, №	1	2	3	4
Ступінь кристалічності, %	78	51	72	72
Розмір частинок фериту $D_{X-Ray}$ , нм	59	67	65	59
Механічна напруженість наночастинок $\varepsilon$ , $\times 10^{-3}$	0,853	1,852	0,853	0,338

Ступінь кристалічності для нанорозмірних частинок феритів-гранатів синтезованих, після термообробки при  $900^\circ\text{C}$ , для усіх партій було розраховано методом, описаним в роботі [128]. Отримані результати розрахунків показують, що ступінь кристалічності та напруженості нанорозмірних частинок залежить від методики синтезу.

Петлі магнітного гістерезису наночастинок фериту-гранату наведено на рис. 3.9, в таблиці 3.3. наведено дані стосовно дослідження намагніченості та коерцитивної сили синтезованих частинок феритів-гранатів. Незважаючи на те, що утворювані частинки є однофазними незалежно від порядку подачі реагентів у реактор в процесі осадження, результати дослідження магнітних властивостей частинок свідчать, що після термообробки при  $800^\circ\text{C}$  протягом 2 годин наночастинки, синтезовані за методикою №3, характеризуються найвищими значеннями намагніченості й малими значеннями коерцитивної сили. При цьому намагніченість кераміки, спеченої із синтезованих часток феритів-гранатів при  $1350^\circ\text{C}$ , виявляється практично однаковою (див. розділ 3.3., рис. 3.12) незалежно від порядку осадження відповідних металів у процесі синтезу. Різниця в намагніченості нанорозмірних часток фериту та її фактична відсутність у випадку кераміки можлива за умови, що в процесі синтезу при одночасному осадження Fe та Al, які займають однакові позиції у кристалічній ґратці, формування структури гранату проходить

швидше, ніж при осадженні на першому етапі лише Fe з подальшим осадженням Al та Y (рис. 3.10). Це означає більш швидке проходження процесу утворення кристалічної структури за рахунок хімічної однорідності осаду.

Таблиця 3.3

Залежність магнітних властивостей синтезованих наночастинок феритів зі структурою гранату від методики синтезу (порядку подачі реагентів) та умов

Умови термообробки	Характеристика	Синтез 1	Синтез 2	Синтез 3	Синтез 4
800°C, 2 год.	$M_s$ , А·м <sup>2</sup> /кг	3,42	1,765	3,4	1,31
	$H_c$ , Е	8,435	12,55	8,535	17,935
800°C, 5 год.	$M_s$ , А·м <sup>2</sup> /кг	2,332	2,155	2,37	1,605
	$H_c$ , Е	7,45	11,535	10,045	11,485
900°C, 2 год.	$M_s$ , А·м <sup>2</sup> /кг	3,515	2,245	4,53	1,345
	$H_c$ , Е	13,1	16,86	10,02	16,89

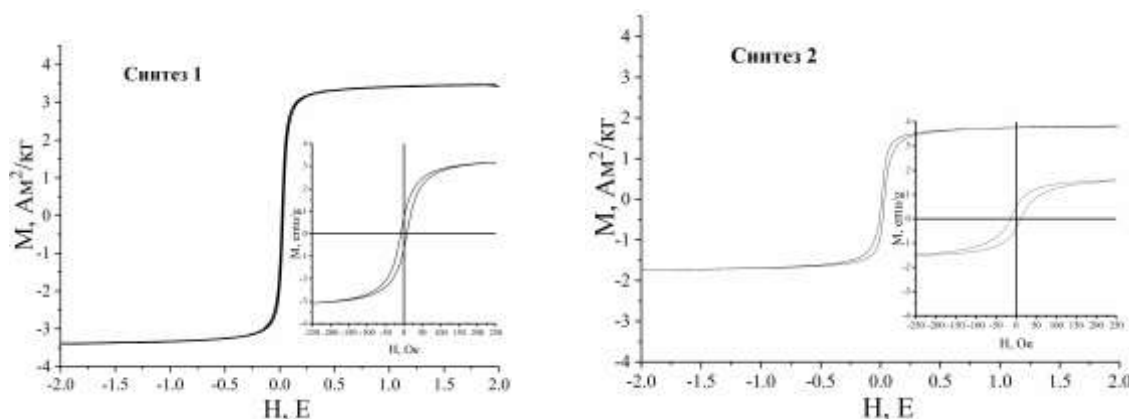


Рис. 3.9, аркуш 1. Петлі магнітного гістерезису синтезованих нанорозмірних частинок фериту зі структурою гранату після термообробки при температурі 800°C протягом 2 год.



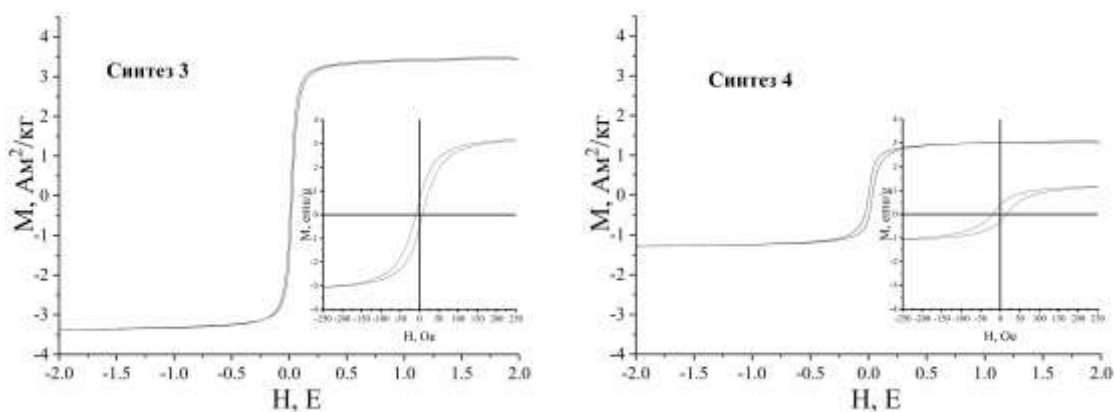


Рис. 3.9, аркуш 2. Петлі магнітного гістерезису синтезованих нанорозмірних частинок фериту зі структурою гранату після термооброби при температурі 800°C протягом 2 год.

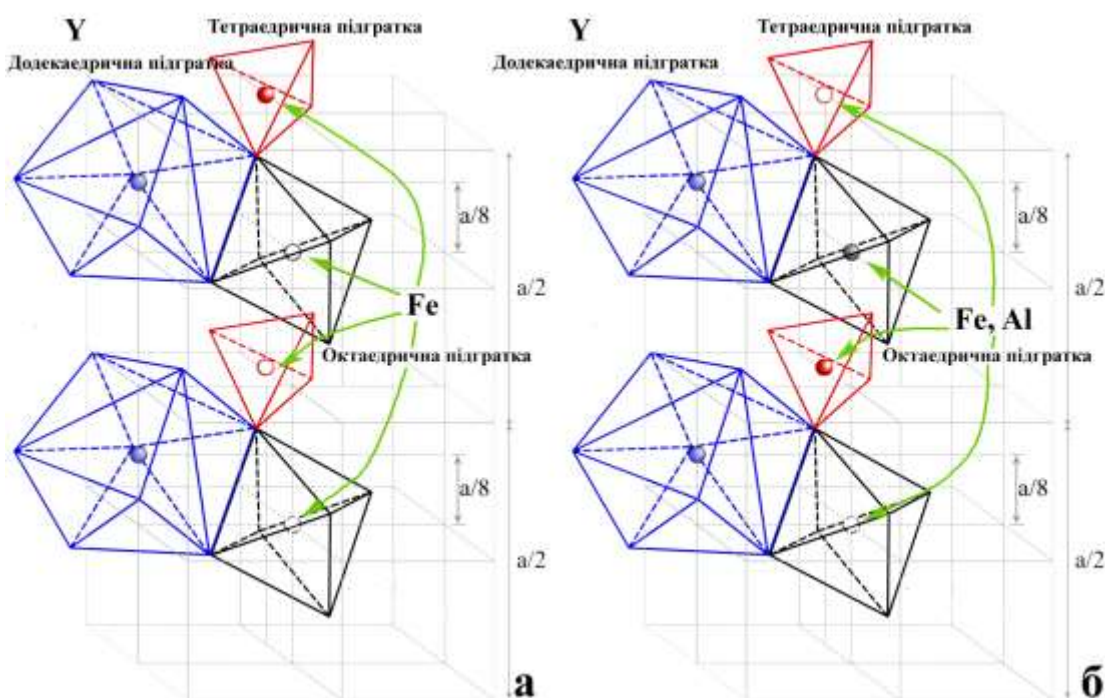


Рис. 3.10. Утворення кристалічної структури фериту-гранату при синтезі осадженням з водних розчинів: а – при осадженні заліза на першому етапі, б – при одночасному осадженні заліза та алюмінію на першому етапі. Як «а» позначено параметр елементарної комірки.



За допомогою *EDX*-мікроскопії отримана картина розподілу Fe на поверхні феритової кераміки (рис. 3.12). Відповідно до рисунку поверхня кераміки для зразка 3 у порівнянні з іншими не має помітних неоднорідностей з точки розподілу Fe, про що свідчить відсутність очевидних затемнень та засвітів.

Результати вимірів проникності та ширини ФМР представлені в таблиці 3.4. Отримані значення ширини ФМР (46-35 Е) виявились аналогічними або й кращими у порівнянні з іншими літературними даними для синтезованих феритів-гранатів (порядку 40-45 Е). При цьому найменшою ширина ФМР виявилась для кераміки, виготовленої з наночастинок фериту, синтезованих з використанням розчину аміаку.

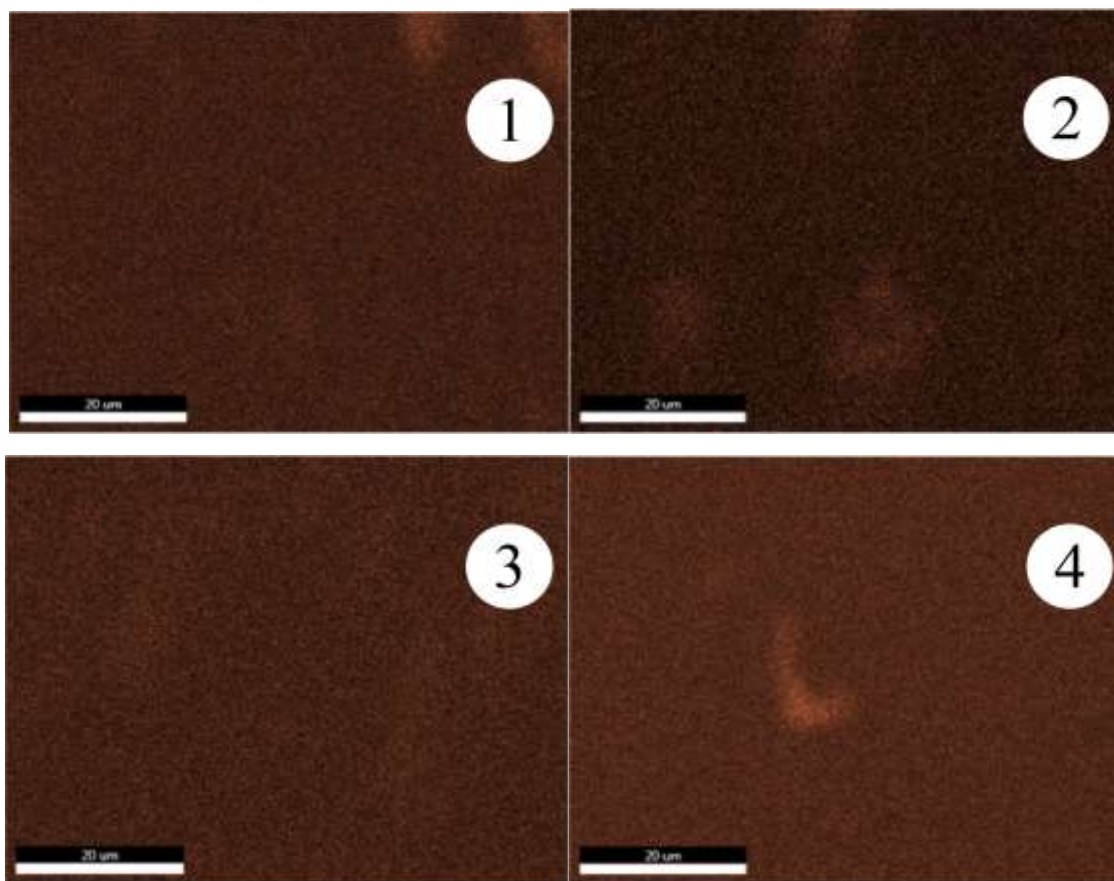


Рис. 3.12. Розподіл атомів заліза на поверхні кераміки, спеченої із частинок феритів-гранатів, синтезованих з використанням чотирьох методик синтезу з різним порядком осадження металів, цифрами позначено номер методики, яку використовували при синтезі часток.

Це пов'язано з відсутністю йонів  $\text{Na}^+$  у відповідних наночастках та кераміці. Однак через часткову розчинність осаду при використанні в якості осаджувача водного розчину аміаку, використання цієї методики для синтезу феритів із структурою гранату є недоцільним.

Таблиця 3.4

Електрофізичні властивості кераміки, виготовленої на основі синтезованих за різного порядку подачі реагентів частинок фериту зі структурою гранату

Синтез часток, методика №	№1	№2	№3	№4
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	4,93	4,97	4,85	4,96
$\epsilon'$	13.6	15.4	14.6	15.4
$\Delta H$ , Е	46	44	43	35

На рис. 3.13 наведено петлю магнітного гістерезису для кераміки, виготовленої з синтезованих наночастинок феритів-гранатів.

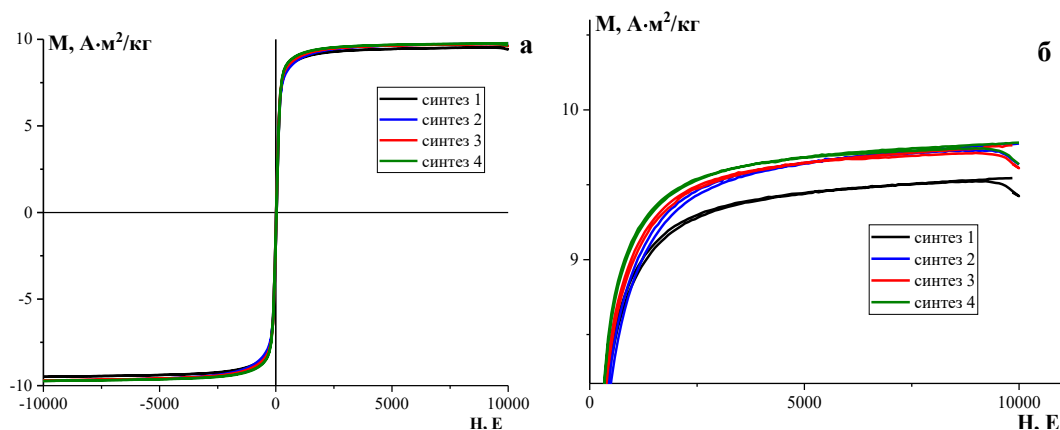


Рис. 3.13. Петля магнітного гістерезису (а) кераміки фериту-гранату, отриманої із частинок, синтезованих осадженням з водних розчинів, та її збільшений фрагмент (б).

За намагніченістю насичення й коерцитивною силою всі чотири зразки мало відрізняються один від одного. В той же час для синтезованих наночастинок після термообробки при  $800^{\circ}\text{C}$  феритів-гранатів різниця в магнітних властивостях є значною (рис.3.9). Як зазначалось у розділі 3.2. даний факт підтверджує, що при використанні методу осадження з водних розчинів формування структури фериту йде швидше, якщо спочатку одночасно осаджувати залізо та алюміній і це дозволяє покращити властивості, хімічну однорідність отримуваних наночастинок, кераміки.

Проведені на казенному підприємстві «Науково-виробничий комплекс «Іскра» (Запоріжжя) дослідження синтезованих керамічних зразків в циркуляторах показали, що параметри циркулятора, а саме коефіцієнт стоячої хвилі, є максимально наближеним до вимог ТУ на використовуваний тип циркулятора  $K_{\text{стх}}$  (норма 1,2 дБ).

### Висновки до розділу 3

Проведено осадження нанорозмірних частинок фериту зі структурою гранату  $\text{Y}_3\text{AlFe}_4\text{O}_{12}$  методом осадження з водних розчинів при сталому значенні рН в процесі осадження гідрооксидів металів.

Встановлено, що в залежності від послідовності осадження осади мають різний коефіцієнт фільтрації, від якого залежить час процесу фільтрації частинок від йонів натрію, при одночасному осадженні розчинів гідрооксидів Fe та Al з подальшим осадженням гідроксиду Y (методика №3) коефіцієнт фільтрації втричі більший в порівнянні з випадком одночасного осадження всіх гідрооксидів металів.

За результатами диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів показано, що утворення кристалічних частинок відбувається в одну стадію після термообробки при температурі  $800^{\circ}\text{C}$ . При більш низькій температурі частинки є аморфними. Показано, що всі синтезовані частинки є слабкоагломерованими, середній розмір частинок, після термообробки за температури  $800^{\circ}\text{C}$ , відповідно до мікроскопічних досліджень становив 50 нм.

Магнітні дослідження свідчать, що найбільшу намагніченість мали частинки, отримані з використанням методики №3, вони ж мали найвищий ступінь кристалічності, вирахований на основі рентгенограми.

На основі синтезованих частинок були отримані керамічні матеріали при температурі 1350°C. Синтезовані керамічні зразки мали високу густину, однак за шириною ФМР найкращими виявились зразки, виготовлені з частинок, отриманих з використанням методик №3 та №4 (за методики №4 в якості осаджувача використовувався водний розчин аміаку, а не їдкого натру, як у решті випадків). Однак при синтезі наночасток фериту з використанням як осаджувача аміаку утворюється нестабільний осад, який може частково розчинятись й порушувати стехіометрію, тому використання методики №4 є недоцільним.

## РОЗДІЛ 4

### РОЗРОБКА КОМПОЗИЦІЙНИХ РЕЗОНАНСНИХ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОСНОВІ ВИСОКОДОБРОТНИХ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ РЕЗОНАТОРІВ І МАГНІТНОЇ ПЛІВКИ ЗІ СТРУКТУРОЮ ШПІНЕЛІ

Для розробки магнітокерованих композиційних резонансних елементів необхідною була теоретична основа для визначення критеріїв вибору властивостей матеріалів, що входять в структуру.

Резонансні елементи, які створювались в роботі, включали скляну підкладку, циліндричний резонатор із  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$ , магнітну плівку, яка включала фотополімер та наночастинки фериту зі структурою шпінелі. Як і у випадку синтезованих раніше феритів-гранатів (розділ 3) використання слабкоагломерованих частинок малих розмірів дозволило отримати однорідні плівки та об'ємні зразки. Тому для синтезу феритів  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$ ) зі структурою шпінелі використовувався запропонований в розділі 3 метод осадження з водних розчинів при сталих значеннях рН з певними відмінностями, про які буде сказано далі. Тому, розглянемо яким чином можна впливати на характеристики резонансних композиційних структур.

#### 4.1. Керування характеристиками композиційних структур

В роботі [135] було наведено загальні закономірності зміни властивостей однорідних систем при введенні неоднорідностей у їх об'єм, що можна застосувати для систем, які включають ферит, подібних до наведеної в [103]. Досліджувався металевий об'ємний резонатор і неоднорідність у вигляді малого зразка матеріалу. В якості вихідних співвідношень для розрахунків використано рівняння Максвелла та теорію збурень. В якості незбуреного стану (стан 1) приймався розподіл електромагнітного поля в діелектричному резонаторі без додаткових компонент. Параметри з індексом «1» є параметрами незбуреного стану.

Рівняння Максвелла в інтегральній формі до збурення можна представити в вигляді:

$$\begin{aligned}\nabla \times E_1 &= -j\omega_1\mu_1 H_1; \\ \nabla \times H_1 &= j\omega_1\varepsilon_1 E_1.\end{aligned}\tag{4.1}$$

де  $\omega_1$  – колова (циклічна) частота резонансу зразка (діелектрика);  $\varepsilon_1, \mu_1$  – усереднена діелектрична та магнітна проникність в об’ємі резонатора до збурення,  $E_1$  – напруженість електричного поля в незбуреному стані системи,  $H_1$  – напруженість магнітного поля в незбуреному стані. Після внесення збурення розподіл полів зміниться (стан 2):

$$\begin{aligned}\nabla \times E_2 &= -j\omega_2\mu_2 H_2, \\ \nabla \times H_2 &= j\omega_2\varepsilon_2 E_2,\end{aligned}\tag{4.2}$$

де  $\varepsilon_2, \mu_2$  – усереднена діелектрична та магнітна проникність в об’ємі резонатора після збурення,  $E_2$  та  $H_2$  – напруженість електричного та магнітного полів після збурення.

Із виразів (4.1-4.2) після додавання та зведення рівнянь можна отримати [134]:

$$\begin{aligned}H_2 \cdot \nabla \times E_1^* &= j\omega_1\mu_1 H_2 H_1^*; \\ -E_2 \cdot \nabla \times H_1^* &= j\omega_1\mu_1 E_2 E_1^*; \\ H_1^* \cdot \nabla \times E_2 &= j\omega_2\mu_2 H_2 H_1^*; \\ -E_1^* \cdot \nabla \times H_2 &= j\omega_2\mu_2 H_2 H_1^*.\end{aligned}\tag{4.3}$$

$E_1^*$  та  $H_1^*$  є комплексно спряженими відносно  $E_1$  та  $H_1$ .

Після додавання виразів у 4.3 один до одного отримуємо:

$$\begin{aligned}H_2 \cdot \nabla \times E_1^* - E_2 \cdot \nabla \times H_1^* + H_1^* \cdot \nabla \times E_2 - E_1^* \cdot \nabla \times H_2 &= \\ &= j[(\omega_2\varepsilon_2 - \omega_1\varepsilon_1)E_2 \cdot E_1^* + (\omega_2\mu_2 - \omega_1\mu_1)H_2 \cdot H_1^*].\end{aligned}\tag{4.4}$$

Водночас, відповідно до властивостей векторів  $B \nabla \times A - A \cdot \nabla \times B = \nabla \cdot (A \times B)$ , звідси:

$$\begin{aligned}\nabla \cdot (H_2 \times E_1^* + H_1^* \times E_2) &= j[(\omega_2\varepsilon_2 - \omega_1\varepsilon_1)E_2 \cdot E_1^* + \\ &+ (\omega_2\mu_2 - \omega_1\mu_1)H_2 \cdot H_1^*].\end{aligned}\tag{4.5}$$



Інтегруючи обидві частини виразу по об'єму резонатора  $V$  отримуємо [134]:

$$\begin{aligned} \int_V \nabla \cdot (H_2 \times E_1^* + H_1^* \times E_2) dV = j[(\omega_2 - \omega_1) \cdot \\ \cdot \int_V (\varepsilon_1 E_2 \cdot E_1^* + \mu_1 H_2 \cdot H_1^*) dV + \omega_2 \int_V (\Delta \varepsilon E_2 \cdot E_1^* + \Delta \mu H_2 \cdot H_1^*) dV], \end{aligned} \quad (4.6)$$

де  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ,  $\Delta \mu = \mu_2 - \mu_1$ .

Вираз (4.6) є загальним для структур з невеликим включенням додаткового матеріалу відносно основного, тобто працює в межах застосування теорії збурень. Відповідно до нього ведення будь-якої неоднорідності спричиняє зміну резонансної частоти отриманої системи, що очікувано. Однак ферити вирізняються тим, що високочастотна відносна магнітна проникність ( $\mu = \chi + 1$ ) фериту, як і сприйнятливість  $\chi$ , є функцією зовнішнього магнітного поля:

$$\hat{\chi} = \begin{pmatrix} \chi & i\chi_a & 0 \\ -i\chi_a & \chi & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.7)$$

$$\chi = (\gamma M (H_B + i\alpha\omega/\gamma)) / ((H_B + i\alpha\omega/\gamma)^2 - \omega^2) = \chi' - i\chi'',$$

$$\chi_a = (\gamma M \omega) / ((H_B + i\alpha\omega/\gamma)^2 - \omega^2) = \chi_a' - i\chi_a'',$$

де  $\chi$  – тензор високочастотної магнітної сприйнятливості фериту;  $\chi'$ ,  $\chi_a'$  – дійсні компоненти тензору високочастотної магнітної сприйнятливості;  $\chi''$ ,  $\chi_a''$  – уявні компоненти тензору високочастотної магнітної сприйнятливості;  $M$  – намагніченість фериту;  $H_B$  – внутрішнє магнітне поле фериту;  $H_a$  – ефективне поле анізотропії,  $\alpha$  – Гільбертова константа затухання,  $\gamma$  – гіромагнітне співвідношення зразка фериту. Тому зміщення частоти у фериті та композиційному елементі, який міститиме ферит, є контрольованою змінною величиною.

Тепер перепишемо (4.5) скориставшись наступними перетвореннями:

$$\begin{aligned}\omega_2 \varepsilon_2 - \omega_1 \varepsilon_1 &= \omega_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1 + \varepsilon_1) - \omega_1 \varepsilon_1 = \omega_2 (\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + \omega_2 \varepsilon_1 - \omega_1 \varepsilon_1 = \\ &= \omega_2 \Delta \varepsilon + (\omega_2 - \omega_1) \varepsilon_1,\end{aligned}\quad (4.8)$$

$$\begin{aligned}\omega_2 \mu_2 - \omega_1 \mu_1 &= \omega_2 (\mu_2 - \mu_1 + \mu_1) - \omega_1 \mu_1 = \omega_2 (\mu_2 - \mu_1) + \omega_2 \mu_1 - \\ &\omega_1 \mu_1 = \omega_2 \Delta \mu + (\omega_2 - \omega_1) \mu_1.\end{aligned}\quad (4.9)$$

Інтегруємо вираз (4.5) по об'єму резонатора зі збуренням із врахуванням (4.9), тоді він матиме вигляд

$$\begin{aligned}&\int_V \nabla \cdot (H_2 \times E_1^* + H_1^* \times E_2) dV = \\ &= j \int_V [(\omega_2 \Delta \varepsilon + (\omega_2 - \omega_1) \varepsilon_1) E_2 \cdot E_1^* \\ &\quad + (\omega_2 \Delta \mu + (\omega_2 - \omega_1) \mu_1) H_2 \cdot H_1^*] dV.\end{aligned}\quad (4.10)$$

Використовуємо теорему Остроградського-Гауса й замінюємо інтеграл по об'єму в лівій частині виразу (4.10) інтегралом по поверхні, яка охоплює резонатор:

$$\int_V \nabla \cdot (H_2 \times E_1^* + H_1^* \times E_2) dV = - \oint_{\Delta S} H_2 \times E_1^* dS. \quad (4.11)$$

$dS$  представляє собою векторний елемент площі  $d\vec{S}$ , напрям якого співпадає з нормаллю до поверхні інтегрування. Водночас, якщо допустити, що резонатор знаходиться на металевій стінці хвилеводу, а це справедливо у нашому випадку, то електричне поле є перпендикулярним до металу, а отже, паралельним до вектора  $dS$ . Тому змішаний векторний добуток під знаком інтегралу в (4.11) дорівнює нулю. Тобто

$$- \oint_{\Delta S} H_2 \times E_1^* dS = 0, \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned}&j \int_V [(\omega_2 \Delta \varepsilon + (\omega_2 - \omega_1) \varepsilon_1) E_2 \cdot E_1^* \\ &\quad + (\omega_2 \Delta \mu + (\omega_2 - \omega_1) \mu_1) H_2 \cdot H_1^*] dV = 0.\end{aligned}\quad (4.13)$$

Проведемо перетворення виразу (4.13), звівши доданки відносно частот, в результаті чого отримаємо:

$$\frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_1} \approx \frac{\int_{\Delta V} (\Delta\mu H_1^* \cdot H_2 - \Delta\varepsilon E_1^* \cdot E_2) dV}{\int_V (\varepsilon_1 E_1^* \cdot E_2 + \mu_1 H_1^* \cdot H_2) dV}, \quad (4.14)$$

де  $\Delta V$  – об'єм збурення.

При невеликих зміщеннях частоти незбурений та збурений розподіли полів майже співпадають, тому вираз (4.14) у ряді випадків можна переписати наступним чином

$$\frac{\Delta\omega}{\omega_1} = \frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_1} = \frac{\int_{\Delta V} (\mu|H_1|^2 - \varepsilon|E_1|^2) dV}{\int_V (\varepsilon|E_1|^2 + \mu|H_1|^2) dV} = \frac{\Delta W_m - \Delta W_e}{W}, \quad (4.15)$$

$\Delta W_m, \Delta W_e$  - середні по часу магнітна та електрична енергія по об'єму  $\Delta V$ .

У чистому резонаторі повна енергія електричного та магнітного полів рівні, тобто у загальному випадку:

$$W = \int_V (\varepsilon \vec{E}_1 \vec{E}_1^* + \mu \vec{H}_1 \vec{H}_1^*) dV = 2 \int_V \varepsilon \vec{E}_1 \vec{E}_1^* dV = 2 \int_V \mu \vec{H}_1 \vec{H}_1^* dV. \quad (4.16)$$

Припустимо тепер, що описана раніше система являє собою діелектричний резонатор зі збуренням у вигляді фериту в магнітному полі. Враховуючи (4.16) і відповідно до прийнятого спрощення також справедливими будуть рівності  $\Delta\mu \vec{H}_1 \vec{H}_1^* = (\mu - \mu_0) \vec{H}_1 \vec{H}_1^* = [(\mu - \mu_0) \vec{H}_1] \vec{H}_1^* = [\mu_0 \chi \vec{H}_1] \vec{H}_1^* = \mu_0 \vec{m} \vec{H}_1^*$ .  $\vec{m}$  – вектор високочастотної намагніченості всередині фериту. Більш того,  $\Delta\mu \neq 0$  тільки в об'ємі магнітного матеріалу (фериту). Тому запишемо вираз для зміщення резонансної частоти резонатора ( $\omega_r$ ) під впливом збурення у вигляді малого об'єму фериту в магнітному полі:

$$\frac{\omega_2 - \omega_1}{\omega_1} = \frac{\omega_r(H) - \omega_r(H = 0)}{\omega_r(H = 0)} = - \frac{\int_{V_F} \vec{m} \vec{H}_1^* dV}{\int_{V_{DR}} \vec{H}_1 \vec{H}_1^* dV} \quad (4.17)$$

$V_F$ ,  $V_{DR}$  – об'єми феритової та немагнітної діелектричної складової композиційного резонансного елемента.

Подальші розрахунки визначатимуться робочою модою електромагнітних коливань та можливістю прийняття тих чи інших спрощень при розрахунках, хоча загальні закономірності зберігатимуться. Наприклад, в роботі [136] здійснювався розрахунок для системи, яка складалась з діелектричного резонатора та фериту, для випадку, коли робочою модою діелектричного резонатора є мода  $E_{\pm 11\delta}$ . Кінцеві вирази для опису залежності відносного зміщення частоти й зміни добротності у роботі [134] мають вигляд

$$\frac{\Delta f_r}{f_{r0}} = -(\chi' \pm \chi'_a) \frac{V_F}{V_{DR}}, \quad (4.18-4.19)$$

$$\Delta(1/2Q) = (\chi'' \pm 0.837\chi''_a) V_F K / V_{DR},$$

де  $\Delta f_r$  – зсув резонансної частоти у композиційній резонансній структурі,  $\omega_r = 2\pi f_r$ ,  $f_{r0}$  – резонансна частота композиційного резонансного елемента за відсутності магнітного поля,  $Q$  – добротність композиційного резонансного елемента,  $K$  – безрозмірний коефіцієнт.

Отже, зсув резонансної частоти композиційного резонансного елемента, який складається з високодобrotnого діелектричного резонатора і нанесеної на нього магнітного матеріалу, у загальному випадку залежить від об'єму збурення (ферит), а також намагніченості фериту (див. вираз (4.7)). При цьому вплив об'єму збурення пояснюється зміною геометрії системи й незначною зміною властивостей системи у середньому й є сталою величиною для існуючого елемента. Тож при розробці композиційних резонансних елементів варто обирати ферит з максимально можливою величиною намагніченості насичення у невеликих полях. Однак втрати на високих частотах, пов'язані з перемагнічуванням, пропорційні площі петлі магнітного гістерезису, тому є необхідним підбір фериту з мінімальним значенням коерцитивної сили. Також із виразу (4.19) слідує, що зміна добротності

композиційного резонатора обернено пропорційна вказаному відношенню об'ємів магнітної та немагнітної складових.

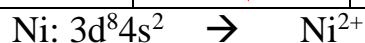
#### 4.2. Поведінка намагніченості в твердих розчинах нікель-цинкових феритів $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$ ) зі структурою шпінелі, суперобмінна взаємодія

В розділі 4.1 зазначено, що для збільшення стимульованого магнітним полем зсуву резонансної частоти композиційного елементу/резонатора, який включає ферит, необхідне використання феритів з максимально можливою намагніченістю насичення. Бажаним також є вибір магнітом'якого матеріалу. Одним з найбільш широковикористовуваних магнітом'яких НВЧ феритів з високою намагніченістю є ферит нікелю  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ . Однак в роботах [137, 138, 139] згадувались тверді розчини на основі нікелевого фериту з додаванням немагнітних йонів, зокрема нікель-цинкового фериту, з підвищеними значеннями намагніченості насичення.

На магнітні властивості матеріалу впливають як магнітні атомів/йонів у складі матеріалу, так і магнітна структура, тобто взаєморозміщення магнітних моментів йонів у елементарній комірці. Розглянемо окремі йони. Магнітні властивості йонів, як вже зазначалось, визначаються наявністю неспарених електронів на  $f$ - та  $d$ -орбіталях йону. Нижче представлено зовнішню електронну оболонку йонів заліза, нікелю, цинку. Червоними стрілками позначено електрони, які беруть участь в утворенні хімічних зв'язків й не можуть вносити вклад у магнітні властивості матеріалу, чорними – «стаціонарні» електрони на  $d$ -орбіталях йонів.

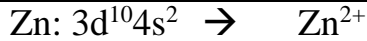


4s					
3d					



4s	
----	--

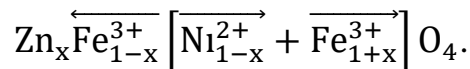
3d	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$
----	-----------------------	-----------------------	-----------------------	------------	------------



4s	$\uparrow \downarrow$				
3d	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow$

Відповідно, магнітний момент йону  $\text{Fe}^{3+}$  - 5 магнетон Бора, йону  $\text{Ni}^{2+}$  - 2 магнетони Бора, йону  $\text{Zn}^{2+}$  - 0 магнетон Бора.

Магнітні моменти йонів металів  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  рівні відповідно 0, 2, 5 магнетона Бора ( $\mu_B$ ). Йони цинку є парамагнітними. Однак, хоча цинк є парамагнітним, його додавання може призвести до збільшення намагніченості порівняно з феритом нікелю. Йони  $\text{Ni}^{2+}$  у фериті нікелю займають положення в підгратці В у структурі шпінелі (октаедричні положення), матеріал має структуру нормальної шпінелі. У той же час іони  $\text{Zn}^{2+}$  мають більший йонний радіус, ніж нікель, й займають підгратку А [138], утворюючи структуру оберненої шпінелі. Тверді розчини  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  утворюють структуру, яка має нормальний розподіл катіонів відносно Zn та обернений відносно Ni [137]:



Магнітна структура матеріалів змінюється внаслідок змін у суперобмінній взаємодії в феритах. В феритах зі структурою шпінелі зокрема йони металів в підрешітках А та В шпінелі безпосередньо взаємодіють з аніонами кисню  $\text{O}^{2-}$  згідно з теорією Нееля, однак виявилось, що йони металів впливають й один на одного. Така поведінка є можливою за умови, що дані йони взаємодіють опосередковано через аніони кисню. Тому було введено поняття суперобмінної взаємодії. Суперобмінна взаємодія створює спіновий зв'язок між магнітними йонами металів завдяки збудженому стану кисню, який знаходиться між ними. Величина суперобмінної взаємодії та направленість спінів металів у підрешітках шпінелі відносно один одного залежить від відстані А-О, В-О та кута, який утворюється в системах А-О-В (йони в підгратці А – кисень – йони підгратки В), А-О-А, В-О-В [137].

Наприклад, якщо кут А-О-В рівний  $180^\circ$ , то дана суперобмінна взаємодія виявляється максимальною, якщо ж даний кут рівний  $90^\circ$ , то суперобмінна взаємодія є мінімальною. Від всіх названих вище факторів залежить взаємна орієнтація магнітних моментів металів  $Me^{2+}$  в підрешітках А та В і, відповідно, результуюча намагніченість матеріалу.

Для фериту нікелю домінуючою є суперобмінна взаємодія А-О-В й магнітні моменти заліза в підгратці А вирівнюються в антипаралельному напрямку відносно спінів катіонів в підгратці В [138]. У випадку фериту цинку через парамагнітні властивості цинку наявна лише суперобмінна взаємодія В-О-В. Але для структур  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  величини названих взаємодій можуть бути змінені за допомогою зміни складу. Отже, орієнтацію магнітних моментів заліза можна змінити і кардинально змінити намагніченість матеріалу. Для структури  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  отриманий магнітний момент дорівнює різниці магнітних моментів октаедричних і тетраедричних підграток шпінелі, які, в свою чергу, залежать від магнітних властивостей атомів металу в решітці. Якщо позначити магнітний момент іона  $Ni^{2+}$  або іншого магнітного двовалентного іона металу як  $m$ , а момент іона  $Fe^{3+}$  як  $f = 5$ , то намагніченість однієї формульної одиниці фериту в діапазоні  $x$  в межах 0-0,5 дорівнює [137]

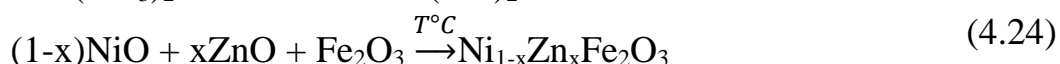
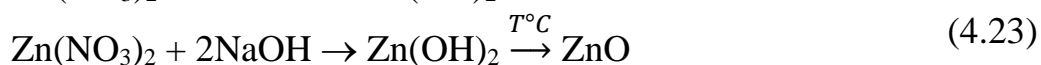
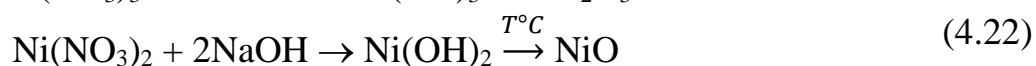
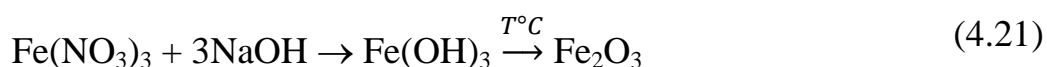
$$\begin{aligned} M &= [(1-x)m + (1+x)f] - (0 + (1-x)f) = [m - mx + f + fx] - (f - fx) = m - \\ &- mx + f + fx - f + fx = m - mx + fx + fx = m - mx + 2fx = 2fx + m(1-x) \\ &= 10x + (1-x)m = 10x + m(1-x). \end{aligned} \quad (4.20)$$

У випадку використання нікелю та цинку максимальне експериментальне значення намагніченості наближається до намагніченості одного йону заліза, тобто  $5 \mu_B$  [137]. Тому при створенні композиційного резонансного елементу використовували магнітний матеріал на основі твердих розчинів нікель-цинкових

феритів  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$ ). Розглянемо синтез наночастинок нікель-цинкового фериту.

#### 4.3. Синтез нанорозмірних частинок зі структурою шпінелі $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$ )

Синтез нанорозмірних частинок твердих розчинів нікель-цинкових феритів проводився методом співосадження з водних розчинів солей металів, де в якості осаджувача використовували розчин  $\text{NaOH}$ , за схемою, представленою на рис. 4.1. Процеси, які відбуваються в процесі синтезу і наступної термообробки можна представити співвідношеннями (4.21-4.24):



Осадження солей проводили послідовно при різних значеннях рН, підібраних індивідуально для кожного металу. На першому етапі в реактор вливали бідистильовану воду та доводили значення рН до  $4 \div 4,5$  і послідовно при неперервному перемішуванні по краплях додавали розчин солі  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  та осаджувач (розчин  $\text{NaOH}$ ). Після осаження рН маточного розчину доводили до  $7,0 \div 7,2$  і послідовно при неперервному перемішуванні по краплях додавали розчин солі  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  та осаджувач (розчин  $\text{NaOH}$ ). Після осаження рН маточного розчину вдруге підвищували до  $8,5 \div 8,7$  і послідовно при неперервному перемішуванні по краплях додавали розчин солі  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  та осаджувач.

Контроль подачі осаджувача відбувався за допомогою блоку автоматичного титрування з рН-метром, що дозволяло отримати осади при сталих значеннях рН. Величина рН маточного розчину була витримана в межах заданих значень рН і при



необхідності корегувалась розчином солі або лугу. Швидкість подачі осаджуваного розчину регулювалась перистальтичним насосом. Осадження 100 гр. кінцевого продукту проводили впродовж 4 годин при інтенсивному перемішуванні.

Після повного осадження всіх компонентів суспензію нагрівали до 80°C протягом 1 години.

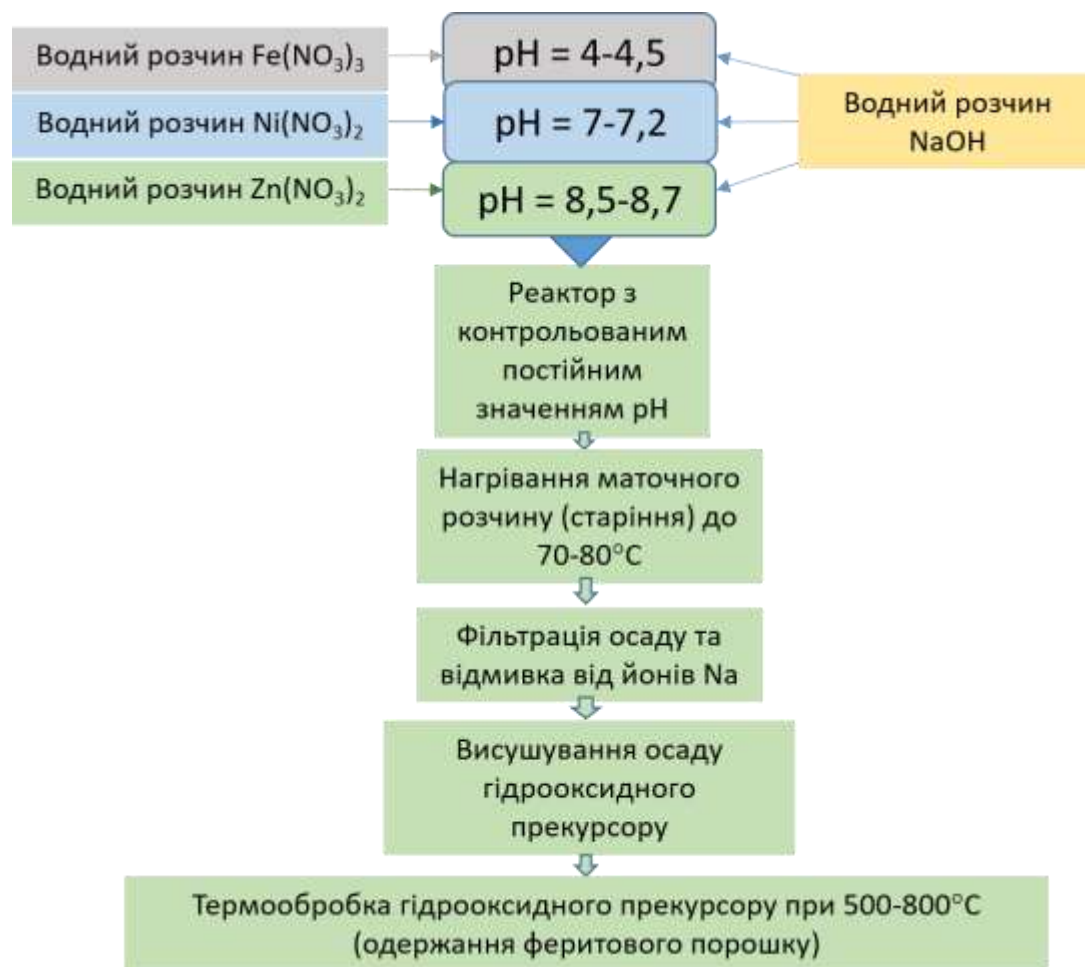


Рис. 4.1. Схема синтезу твердих розчинів нікель-цинкових феритів  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$ ) зі структурою шпінелі методом послідовного осадження з водних розчинів.

Після охолодження осад відфільтровували від маточного розчину та промивали на фільтрі бідистильованою водою. Промивку проводили до тих пір, поки

концентрація йонів натрію у відмивних водах не ставала меншою, ніж 0,1 мг/л. Отриманий продукт висушували в сушильній шафі в кюветі при температурі 110-120 °С. Кінцевий продукт отримувався після термообробки осадів у муфельній печі з блоком автоматичного програмного керування в атмосфері повітря при температурах 500 °С, 600 °С, 650 °С, 700 °С, та 800 °С протягом двох годин.

Синтезовані порошки  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$ , піддавались термообробці при різних температурах. На рис. 4.2 представлені результати рентгенофазового (РФА) аналізу осадів після термообробки при різних температурах, які відповідають складу  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Як показали результати РФА досліджень, утворення однофазних кристалічних частинок відбувається при температурах вище 500 °С в одну стадію. Збільшення температури впливає на ступінь кристалічності й розміри частинок продукту. Ступінь кристалічності синтезованих нанорозмірних частинок фериту визначався за методикою, представленою в [82] й для синтезованих частинок після термообробки при різних температурах становив: 32,7 % після термообробки при температурі 500 °С; 34,2 % при 600 °С; 41,7 % при 650 °С; 51,7 % для 700 °С; 89,1 % для 800 °С. Тому, для приготування плівок використовували частинки, синтезовані при температурі 800 °С. Розміри та морфологія частинок фериту представлені на рис. 4.3, середній розмір частинок відповідно до мікрофотографій становив 50 нм.

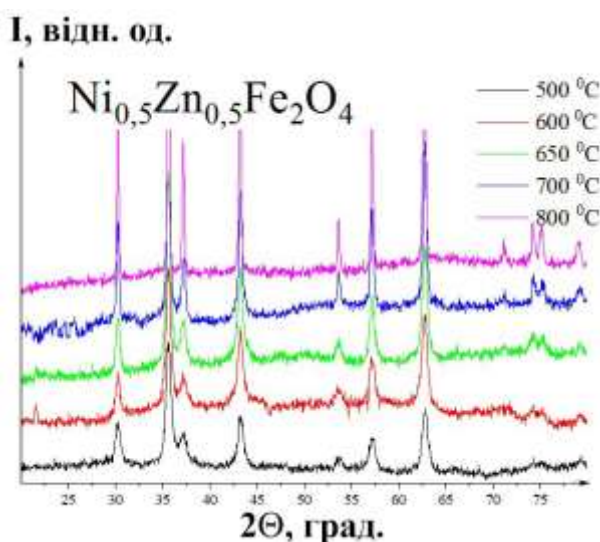


Рис. 4.2. Рентгенограма нанокристалічного порошку нікель-цинкового фериту після термообробки при різних температурах.

Проводилось визначення магнітних характеристик порошків усіх синтезованих складів (рис. 4.4) за допомогою вібраційного магнітометра *LDJ-9500*. Як видно з результатів, найвище значення намагніченості насичення спостерігається для фериту  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , при зміні вказаного співвідношення між йонами нікелю та цинку у фериті відбувається зменшення намагніченості в сформованій структурі частково оберненої шпінелі.

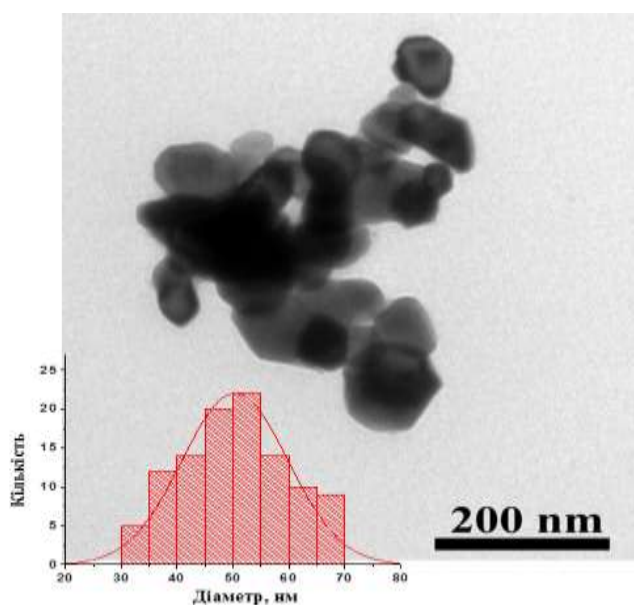


Рис. 4.3. Мікрофотографія нанокристалічного порошку нікель-цинкового фериту після термообробки при 800°C.

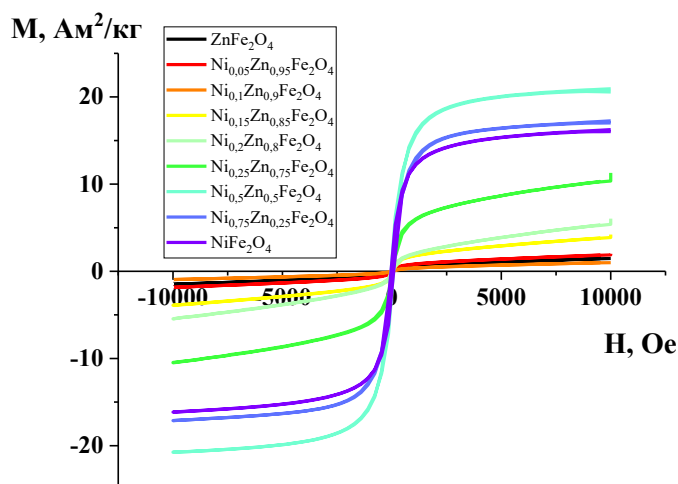


Рис. 4.4. Петлі магнітного гістерезису порошків твердих розчинів нікель-цинкових феритів.

Відповідно до отриманих результатів для роботи доцільним було використання нікель-цинкового фериту складу  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  внаслідок більш високої намагніченості насичення. Використовувались частинки, які піддавались термообробці при температурі  $800^\circ\text{C}$  через менші розміри та більш слабку агломерацію.

#### **4.4. Природа термостабільності властивостей високодобротних діелектриків в системі $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$**

Для розробки композиційного резонансного елементу використовували в якості високодобротного діелектрика матеріали на основі системи  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$ . Це пояснювалося тим, що матеріали даної системи характеризуються високою електричною добротністю, можливістю зміни величини термостабільності, шляхом зміни концентрацій  $\text{ZnO}$ . Крім того, матеріали системи можна отримувати при відносно низьких температурах. Проте залишалися не виясненими природа впливу оксиду цинку на температурну стабільність електрофізичних властивостей. Також, незрозуміло, чому з введенням оксиду цинку добротність багатofазної системи зростає порівняно з однофазним  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ . Тому розглянемо природу впливу оксиду цинку на електричну добротність і термостабільність електрофізичних властивостей системи  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$ .

В [140] повідомляється про дослідження властивостей  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  з додаванням оксидів  $\text{Mn}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$ . Вплив оксидів  $\text{Mn}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$  на добротність кінцевого матеріалу виявився негативним, однак додавання оксидів  $\text{Zr}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Ca}$  призводило до її зростання. Автори роботи [141] дослідили вплив  $\text{WO}_3$  на фазовий склад та діелектричні властивості систем  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  та  $\text{BaTi}_9\text{O}_{20}$ , був відзначений позитивний вплив на добротність та температурний коефіцієнт діелектричної проникності. Показано, що додавання невеликої кількості  $\text{WO}_3$  призводило до утворення додаткової фази  $\text{BaWO}_4$ , саме з її появою автори пов'язали зростання добротності та термостабільності до величин  $Q = 8400$  на частоті  $f = 6$  ГГц,  $\tau_f \sim 0$ .

В роботі [142] вперше було продемонстровано позитивний вплив на термостабільність електрофізичних властивостей  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  домішок  $\text{ZnO}$ . Причиною такої поведінки властивостей матеріалу було визначено появу додаткової фази  $\text{Ba}_3\text{Zn}_7\text{Ti}_{12}\text{O}_{34}$ , для якої знак температурного коефіцієнту діелектричної проникності був протилежним до знаку коефіцієнту для основної фази. Однак хімічний склад фази  $\text{Ba}_3\text{Zn}_7\text{Ti}_{12}\text{O}_{34}$  не узгоджувався з фазовою діаграмою системи  $\text{BaO-ZnO-TiO}_2$ . Подальші дослідження, описані в [143], показали, що наймовірнішим при додаванні оксиду цинку до  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  є утворення додаткової фази з хімічним складом  $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ . Для з'ясування ролі оксиду цинку в даній системі були синтезовані методом твердофазних реакцій індивідуальні фази  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ , а також матеріали системи  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$  з різною концентрацією оксиду цинку (розділ 2.2.2.).

На рис. 4.5 приведена рентгенограма синтезованого  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  й багатофазного зразка на основі  $\text{BaTi}_4\text{O}_9 - \text{ZnO}$ . Введений  $\text{ZnO}$  дозволяє знизити температуру спікання кераміки.

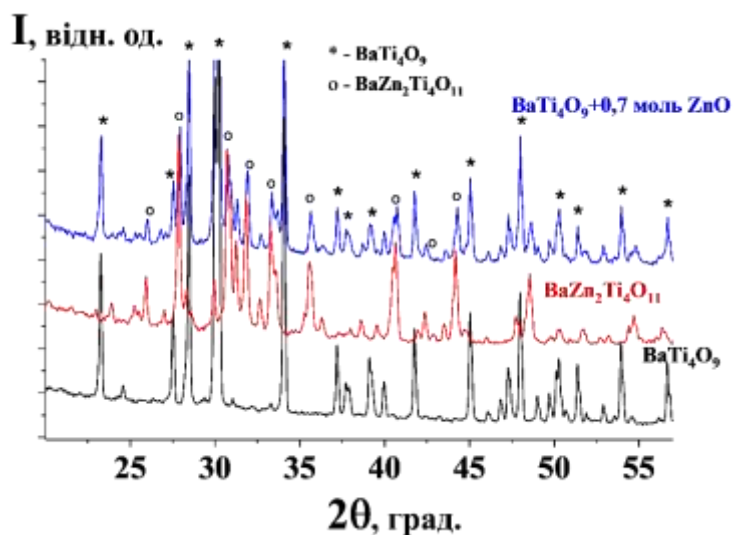
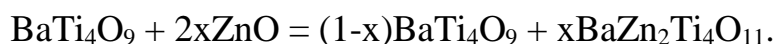


Рис. 4.5. Рентгенограма керамічних зразків  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9 - \text{ZnO}$  та кераміки з додатковою фазою  $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ .

Як видно із рис. 4.1 піки додаткової фази, які виникають в системі  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$  і піки фази  $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  співпадають. Виходячи з результатів дослідження системи  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$  взаємодію тетратитанту барію і оксиду цинку можна описати реакцією:



Незалежно від кількості оксиду цинку, який вводиться в тетратитанат барію система  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{--ZnO}$  містить тільки фази  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  і  $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ . Є ряд цікавих закономірностей, які виникають при введенні  $\text{ZnO}$  в  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ : а) якщо температурний коефіцієнт діелектричної проникності в НВЧ діапазоні знаходяться в межах  $-(3-4) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , то введення  $\text{ZnO}$  може змінювати  $\tau_\epsilon$  від від'ємних до позитивних значень; в) при появі додаткової фази  $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  електрична добротність підвищується, що зазвичай є неочікуваним, оскільки, як правило, поява додаткової фази в НВЧ діелектрику приводить до додаткових втрат (добротність знижується).

Для з'ясування впливу оксиду цинку на властивості  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  були досліджені властивості  $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  в НВЧ діапазоні. Було показано, що  $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  характеризується  $\epsilon = 20$ , позитивним температурним коефіцієнтом діелектричної проникності  $\tau_\epsilon = +2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  ( $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  характеризується від'ємним значенням  $\tau_\epsilon$ ) і високою електричною добротністю  $Q \geq 9000$  на частоті 10 ГГц ( $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  характеризується меншим значенням добротності на 10 ГГц  $Q \sim 3500-4000$ ). Це забезпечує підвищення термостабільності діелектричної проникності за рахунок ефекту об'ємної термокомпенсації, а також підвищення значення електричної добротності матеріалів по мірі введення додатково оксиду цинку. Крім того, змінюючи концентрацію  $\text{ZnO}$  в системі  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{--ZnO}$  можна змінювати значення  $\tau_\epsilon$  від від'ємних до позитивних значень. Це представляє значний практичний інтерес.

#### 4.5. Синтез плівок на основі магнітних наночастинок і фотополімеру

Плівкоутворюючі суспензії, які складалась із попередньо синтезованих нанорозмірних частинок нікель-цинкових феритів  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$ ) та фотополімеру (промисловий ультрафіолетовий клей Permabond UV630, діапазон довжин хвиль опромінювання 365-410 нм),

отримувались за допомогою гомогенізатора *IKA T10 Standard*. Далі суспензії наносились на торець циліндричного резонатора із  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$  і накривались захисним склом. Характеристики полімеру наведені в табл. 4.1, його в'язкість дозволяла ефективно заповнювати простір між резонатором та склом, при цьому не відбувалось надмірного розтікання суспензії. Використання фотополімеру дозволило зробити процес виготовлення плівок більш простим з технологічної точки зору та здійснювати їх орієнтування (намагнічування) при виготовленні, що надалі серйозно вплинуло на властивості отримуваних композиційних резонаторів.

Таблиця 4.1

## Характеристики УФ клею Permaabond UV630

Хімічний тип	Метакриловий ефір (однокомпонентний)
В'язкість, при 25°C	200 - 300 мПа·с
Густина	1,1
Довжина хвилі випромінювання, що використовується для полімеризації	365 - 420 нм
Робоча температура	від -55 до +120°C
Діелектрична міцність	12 КВ/мм
Діелектрична проникність на частоті 1 МГц, при 25°C	4

Товщина плівок регулювалась і перевірялась за допомогою електронного мікрометра. Далі здійснювалось експонування плівок, використовувались дві ультрафіолетові лампи різної потужності: 8 Вт 485 нм та 36 Вт 365 нм. Експонування проводилось впродовж 60-и та 10-и хвилин відповідно. Використання однієї малопотужної лампи призводило до неповної полімеризації плівок (добре полімеризувались приповерхневі області), використання лише лампи високої потужності призводило до утворення механічно неоднорідної поверхні плівки. Тому

використовувалось дві лампи для початкової м'якої полімеризації та подальшої полімеризації на всю глибину плівки.

Плівки фериту полімеризувались як за відсутності магнітного поля, так і в перпендикулярно та паралельно направленому до осі резонатора магнітному полі величиною  $H = 2900$  Е (рис. 4.6).

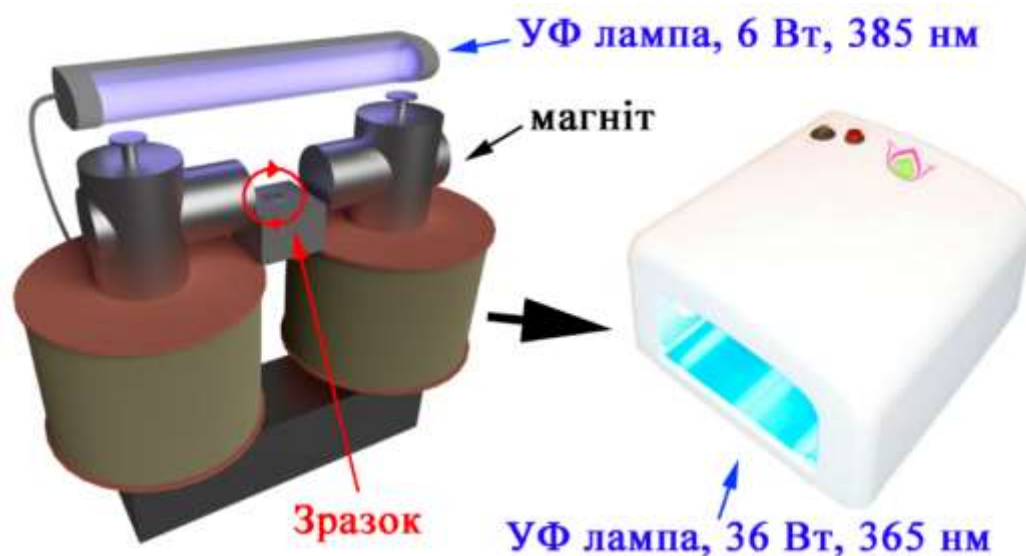


Рис. 4.6. Процес полімеризації магнітної плівки в магнітному полі під дією світла УФ ламп.

Після експонування надлишки плівкоутворюючої суспензії видалялись зі скла та відкритих поверхонь немагнітного резонатора з використанням ізопропанолу.

#### 4.6. Розробка магнітокерованих композиційних резонансних елементів

Перед виготовленням композиційних резонансних елементів для детального дослідження було вирішено визначити оптимальну товщину магнітної плівки. Для цього були створені композиційні елементи з різною товщиною плівки й проведено первинні дослідження їх характеристик. В даному випадку магнітні плівки полімеризувались без впливу магнітного поля. Результати наведено на рис. 4.7.

З точки зору досягненого зміщення частоти та величиною мінімальної добротності композиційного резонансного елементу найдоцільнішим виявилось



використання елементів з товщиною магнітної плівки 100 мкм. Тому додатково було виготовлено й досліджено композиційні резонансні елементи з товщиною плівки 100 мкм при концентрації фериту у плівкоутворюючій суспензії 175, 350, 525 мг/мл. Полімеризацію плівок проводили за відсутності зовнішнього магнітного поля. Результати вимірів спектрів передачі енергії отриманих композиційних елементів представлені на рис. 4.8. З рисунку видно, що з точки зору втрат поза областю ФМР, досягненого зміщення частоти оптимальним є виготовлення магнітних плівок при концентрації фериту у плівкоутворюючій суспензії 175 мг/мл.

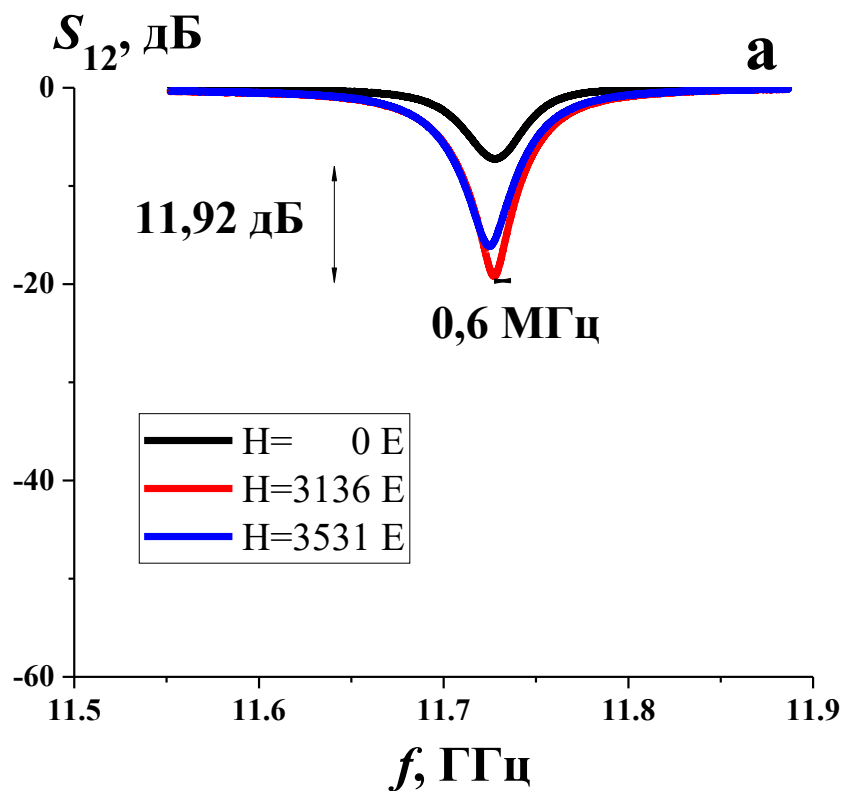


Рис. 4.7, аркуш 1. Спектри передачі енергії композиційних резонансних елементів з магнітними плівками різної товщини при різних значеннях зовнішнього магнітного поля, товщини плівок: а – 50 мкм, б – 80 мкм, в – 100 мкм, г – 200 мкм

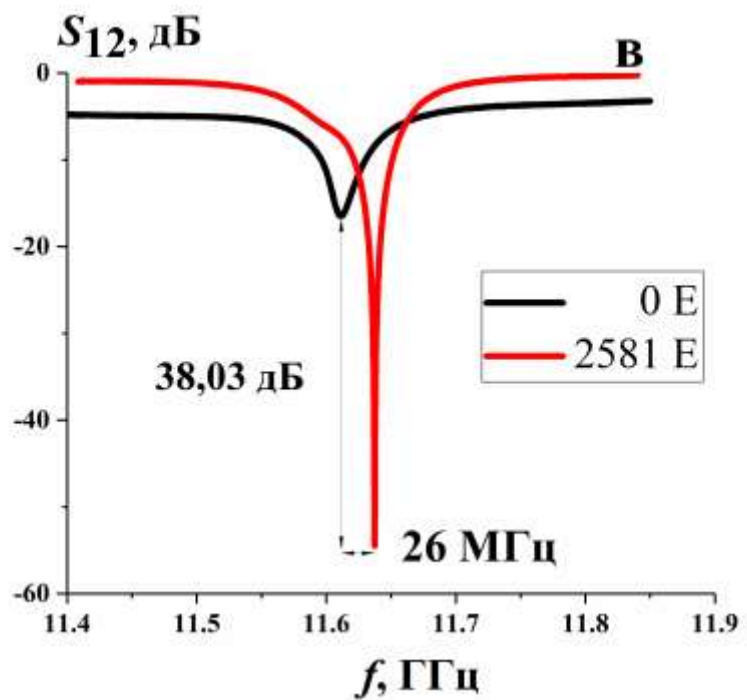
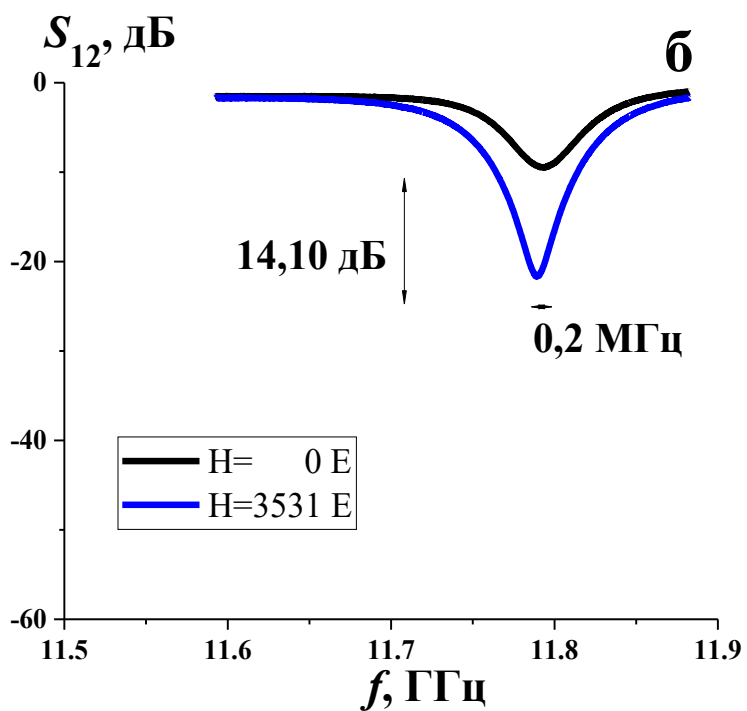


Рис. 4.7, аркуш 2. Спектри передачі енергії композиційних резонансних елементів з магнітними плівками різної товщини при різних значеннях зовнішнього магнітного поля, товщини плівок: а – 50 мкм, б – 80 мкм, в – 100 мкм, г – 200 мкм.

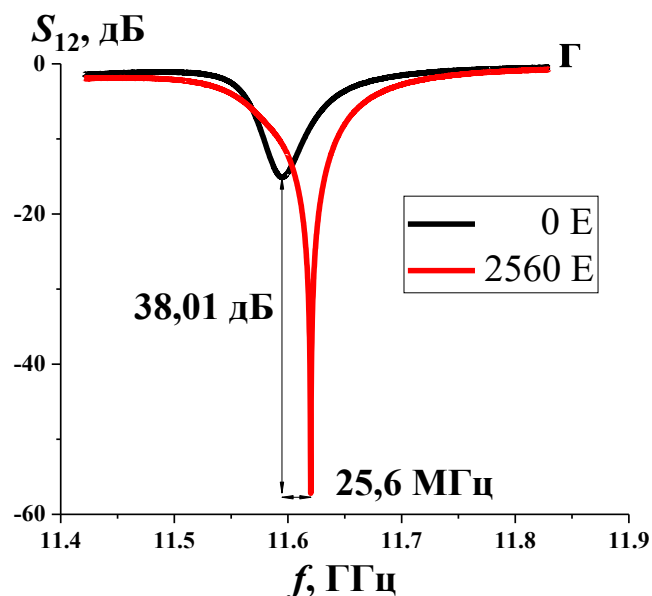


Рис. 4.7, аркуш 3. Спектри передачі енергії композиційних резонансних елементів з магнітними плівками різної товщини при різних значеннях зовнішнього магнітного поля, товщини плівок: а – 50 мкм, б – 80 мкм, в – 100 мкм, г – 200 мкм.

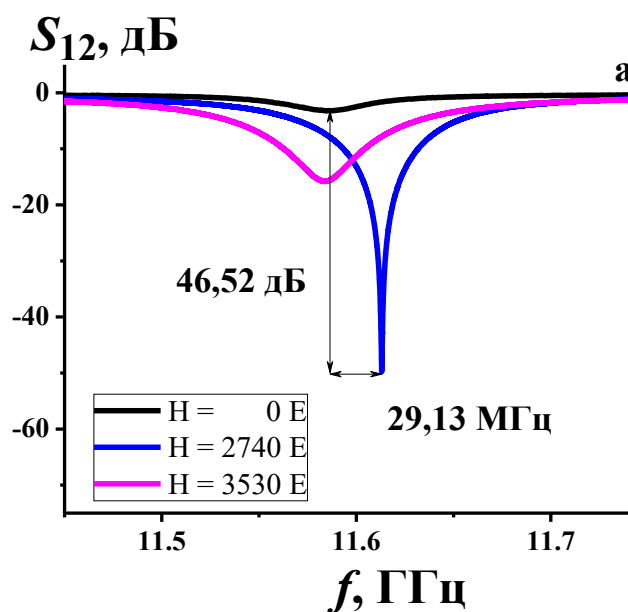


Рис. 4.8, аркуш 1. Спектри передачі енергії композиційних резонансних елементів з магнітними плівками товщиною 100 мкм, отриманих із плівкоутворюючих суспензій з різною концентрацією фериту, при різних значеннях магнітного поля, концентрації фериту: а – 175, б – 350, в – 525 мг/мл.

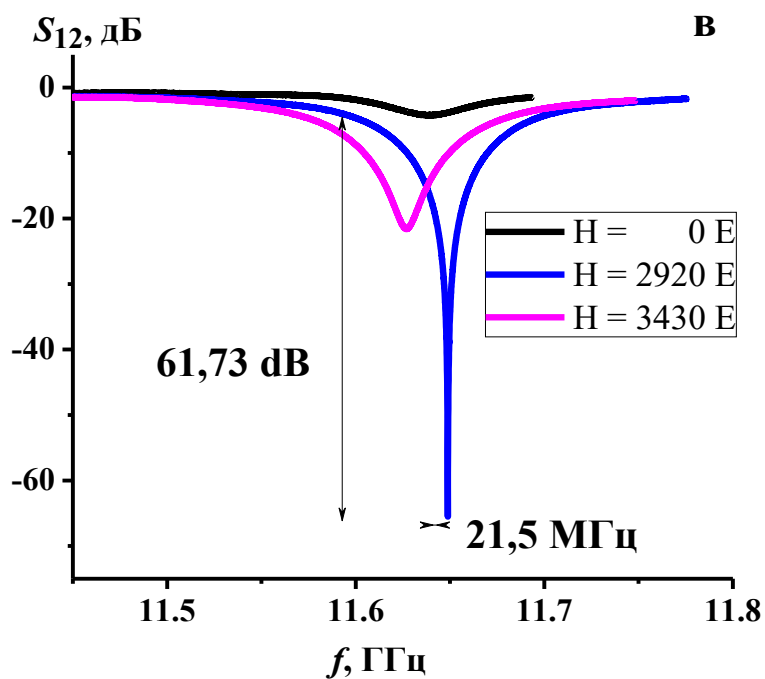
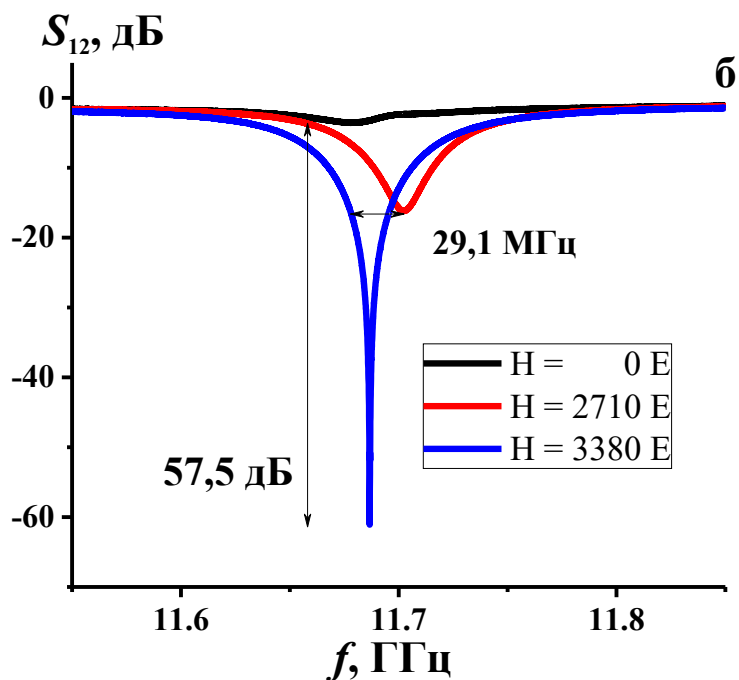


Рис. 4.8, аркуш 2. Спектри передачі енергії композиційних резонансних елементів з магнітними плівками товщиною 100 мкм, отриманих із плівкоутворюючих суспензій з різною концентрацією фериту, при різних значеннях магнітного поля, концентрації фериту: а – 175, б – 350, в – 525 мг/мл.

Виходячи з результатів дослідження при розробці композиційних резонаторів використовували магнітну плівку товщиною 100 мкм та концентрацією фериту у плівкоутворюючій суспензії 175 мг/мл. Магнітні плівки даних елементів полімеризувались у присутності зовнішнього магнітного поля, що суттєво вплинуло на зміщення резонансної частоти елементу та невзаємність спектру передачі енергії, про що буде сказано пізніше.

#### Висновки до розділу 4

Визначено критерії вибору матеріалів при розробці композиційних резонансних елементів «немагнітний діелектричний резонатор / плівка фериту». Відповідно до висновків, отриманих з використанням рівнянь Максвелла та теорії збурень, максимально можливий індукований полем зсув резонансної частоти в подібних структурах пропорційний намагніченості насичення ( $M_s$ ) використовуваного фериту. Зміна добротності такої структури при прикладанні магнітного поля обернено пропорційна відношенню об'ємів фериту та немагнітного діелектрика. Також задля зменшення втрат на перемагнічування варто підбирати матеріал з малою коерцитивною силою  $H_c$ .

Методом твердофазного синтезу синтезовано кераміку  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{--ZnO}$ . Було показано, що в системі  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{--ZnO}$  незалежно від концентрації оксиду цинку утворюється дві фази:  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  і  $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ , які характеризуються різним характером термостабільності електрофізичних властивостей (для  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$   $\text{TK}_\varepsilon < 0$ , для  $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$   $\text{TK}_\varepsilon > 0$ ). За рахунок різниці знаку температурного коефіцієнту діелектричної проникності відбувається об'ємна термокомпенсація температурного коефіцієнту діелектричної проникності і, як наслідок, температурна стабілізація діелектричної проникності. Також додаткова фаза  $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  має більш високу добротність, ніж основна, через що відбувається зростання добротності всієї системи в цілому, величина добутку добротності на частоту  $Qf$  зросла від 50-60 ТГц до 110 ТГц.

Методом осадження з водних розчинів було синтезовано ферити зі структурою шпінелі  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ,  $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$ . Середній розмір частинок становив 50 нм після термообробки при температурі 800°C. Частинки фериту є однофазними вже за температури термообробки 500°C, однак з точки зору кристалічності та розмірів оптимальною є температура термообробки 800°C. Дослідження показали, що найвищу намагніченість мають частинки фериту складу  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . З їх використанням було виготовлено магнітокеровані композиційні резонатори у вигляді  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{--ZnO}$  резонатора з нанесеною на торець плівкою, яка складалась із нанорозмірних частинок фериту та фотополімеру. Плівки полімеризувались під дією УФ світла, намагнічування плівок не проводилось. Було створено композиційні резонатори з товщинами плівок 50, 80, 100, 200 мкм та концентрацією фериту у плівкоутворюючій суспензії 175, 350, 525 мг/мл. Оптимальними з точки зору керованого магнітним полем зміщення частоти та втрат енергії поза областю ФМР виявились плівки товщиною 100 мкм та концентрацією фериту у суспензії 175 мг/мл.

## РОЗДІЛ 5

### ВЛАСТИВОСТІ МАГНІТОКЕРОВАНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ РЕЗОНАНСНИХ ЕЛЕМЕНТІВ «НЕМАГНІТНИЙ ВИСОКОДОБРОТНИЙ ДИЕЛЕКТРИЧНИЙ РЕЗОНАТОР / МАГНІТНА ФЕРИТОВА ПЛІВКА»

#### 5.1. Вплив магнітного поля на спектр передачі енергії й добротність композиційних резонансних елементів

Спектри передачі енергії композиційних резонансних елементів з феритовими плівками, полімеризованими в магнітному полі, товщиною плівки 100 мкм та концентрацією фериту у плівкоутворюючій суспензії 175 мг/мл показані на рис. 5.1.

Експериментально виявлено зміщення резонансної частоти як в бік збільшення, так і в бік зменшення. Перше спостерігається, коли напруженість зовнішнього магнітного поля менша, ніж значення поля феромагнітного резонансу, тобто при  $H < H_{FMR}$ , друге – при  $H > H_{FMR}$  й фізичною причиною цього є зміна знаку ефективної магнітної сприйнятності перед резонансом та після резонансу [144]. Максимальний зсув резонансної частоти під дією поля склав  $\Delta f = 71$  МГц для зразка, плівка якого експонувалась у магнітному полі, направленому паралельно осі резонатора  $H_{\parallel} = 2900$  Е за частот порядку 10,9-11 ГГц. Резонатор, який виготовлявся за подібних умов, але намагнічування при полімеризації проводилось у перпендикулярно направленому відносно осі зразка полі, змінював рівень поглинання й частоту в більш вузьких межах, зсув частоти склав  $\Delta f = 37$  МГц. Причиною різниці є краще колективне упорядкування окремих нанокристалічних частинок у складі плівки при намагнічуванні вздовж осі резонатора, та відповідно, більша якість утвореної плівки.

Максимальна зміна значення коефіцієнту передачі у резонансі також спостерігається для резонатора із концентрацією фериту у полімері 350 мг/мл й полем при експонуванні, направленим паралельно до осі резонатора  $H_{\perp} = 2900$  на

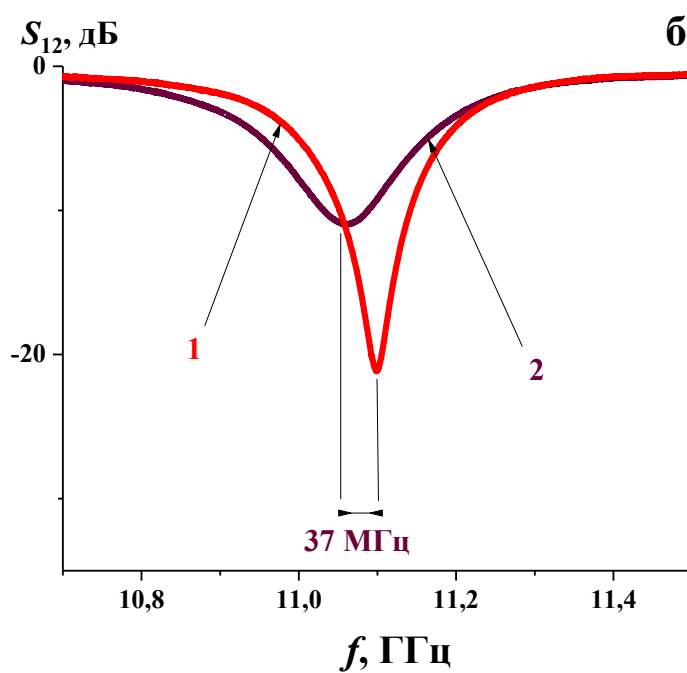
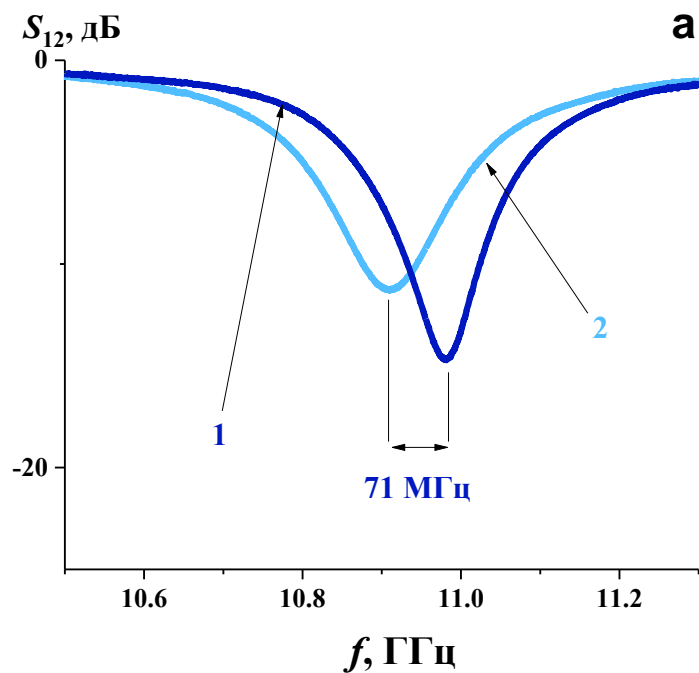


Рис. 5.1. Спектри передачі енергії композиційних резонаторів з феритовими плівками товщиною 100 мкм, полімеризованими в магнітному полі, направленому паралельно (а) та по нормалі (б) до осі резонатора. Напруженість зміщуючого магнітного поля: крива 1 – 1430 Е, крива 2 – 3530 Е.



частотах 10,9-11 ГГц. Зміна складає 53 дБ (рис. 5.2). Даний результат узгоджується з теоретичними висновками, оскільки збільшення рівня поглинання при резонансі очікується при збільшенні товщини феромагнітної плівки та концентрації частинок фериту у суспензії.

Для визначення внеску відбивання енергії в коефіцієнт передачі наведено спектри параметрів  $S_{11}$  та  $S_{22}$  (рис. 5.3). В перерахунку виходить, що на резонансній частоті за умови максимальної розв'язки відбивання не перевищує 9% за потужністю на частоті 11 ГГц, а на інших частотах в робочому діапазоні відбивання є ще меншим. Такі значення є прийнятними, тому надалі окремо не аналізували відбивання. За необхідності надалі втрати на відбиття можуть бути зменшені шляхом узгодження резонатора у хвилеводі за допомогою невеликих діелектричних вставок зі спеціальною геометрією [145].

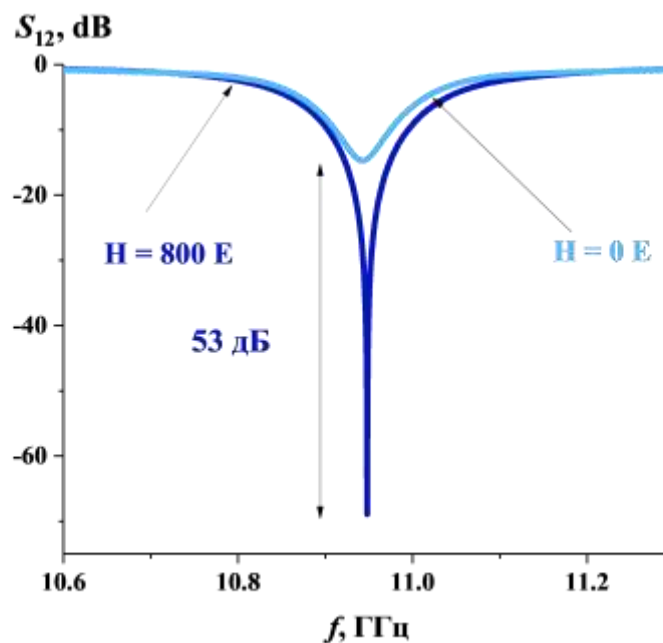


Рис. 5.2. Зміна спектру коефіцієнту передачі енергії композиційного резонансного елементу, полімеризованого в магнітному полі, паралельному до осі резонатора.

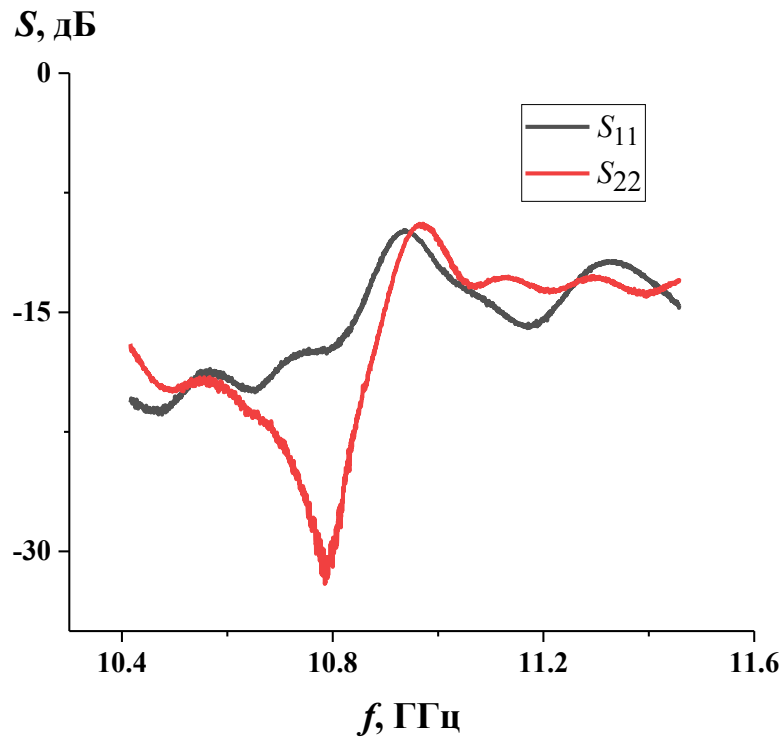


Рис. 5.3. Спектри коефіцієнта відбивання  $S_{11}$  та  $S_{22}$  композиційного резонатора при напруженості магнітного поля, яке відповідає максимальній розв'язці спектру передачі енергії  $S_{12}$  та  $S_{21}$ .

На рисунку 5.4 зображено резонансні піки спектру передачі енергії резонатора із тетратитанату барію  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  та такого ж резонатора з нанесеною на нього феритовою плівкою (композиційного резонатора) поза областю феромагнітного резонансу. Резонансний пік композиційного резонатора на рисунку було зміщено для наглядного порівняння їх ширини. Виміри проводились поза областю ФМР, оскільки саме втрати на перемагнічування, які вносить ферит у складі резонансних елементів в смузі пропускання елементу, є одними з ключових характеристик для подібних пристроїв. Внаслідок появи магнітної плівки на поверхні немагнітного резонатора відбулось значне уширення лінії ФМР і, відповідно, падіння добротності. У чисельному перерахунку відбулось зниження добротності від значення порядку

$Q_{\text{ДР}} = 6100$  до  $Q_{\text{КР}} = 1700$  на частоті порядку 12,77-12,78 ГГц ( $Qf \sim 77,9$  ТГц і 21,7 ТГц відповідно).

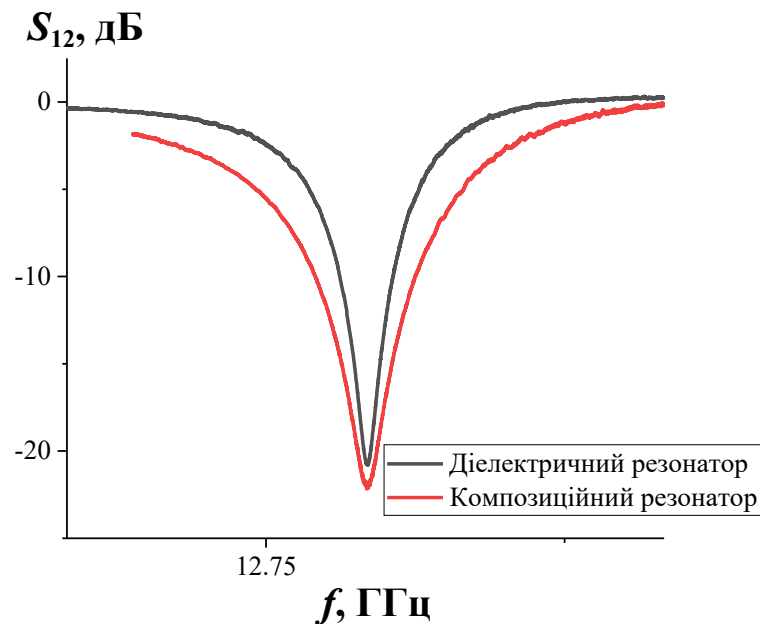


Рис. 5.4. Вплив магнітної плівки на резонансний пік композиційного резонатора.

## 5.2. Невзаємний композиційний резонатор та плівка фериту, синергетичний ефект

Експериментальні дослідження композиційних резонансних елементів у хвильовідній лінії показали, що елементи володіють сильною невзаємністю електрофізичних властивостей, величина якої сягає  $\sim 50$  (53) дБ, тобто різниця в поглинанні енергії в «прямому» та «зворотному» напрямку сягає  $\sim 99,8\%$  (рис. 5.2). Тому такі резонатори можуть бути використані при розробці пристроїв НВЧ, параметрами яких можна керувати магнітним полем. Однак, хоча спостерігалися високі значення розв'язки, прямі втрати в окремих випадках досягали значення 10-14 дБ (80 %), в той час як для технічного застосування необхідно, щоб значення прямих втрат не перевищували 1,5 дБ. Високі значення прямих втрат енергії під час експериментальних досліджень пов'язані з неоптимальністю позиціонування композиційного резонатора всередині вимірювальної комірки, при оптимальному

позиціонуванні при поширенні хвилі у зворотному напрямку збудження коливань ФМР не відбувається і втрати енергії в частотному діапазоні ФМР наближаються до втрат в немагнітному діелектричному резонаторі. Тому з метою визначення можливості отримання необхідних характеристик невзаємного елементу було проведене моделювання композиційного резонатора в хвилевідному тракті за допомогою програмного забезпечення *ANSYS HFSS* (рис. 5.5) [146].

Модель хвилеводу представляла собою повітряний паралелепіпед з металевими границями з характеристиками срібла, коливання в частотному діапазоні 8-12 ГГц подавались на вхід та вихід моделі. Характеристики модельних компонент композиційного резонансного елемента вибирались максимально наближеними до параметрів реального прототипу. Підбиралась оптимальна позиція композиційного резонатора у вимірювальній комірці. Були отримані спектри передачі та відбивання енергії, зображення напруженостей електричного та магнітного поля в хвилеводі та складових резонатора.

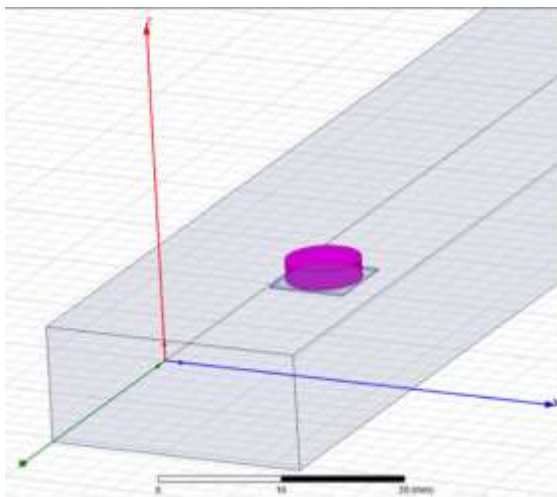


Рис. 5.5. Модель вимірювальної комірки з поміщеним в неї композиційним резонатором у вьюпорті програмного забезпечення *Ansys HFSS*.

В результаті моделювання виявлено, що при розташуванні резонатора в певних точках перерізу хвилеводу (біля вузької стінки) спостерігається власна мода  $H_{01\delta}$  (5.6) й можливе досягнення значень прямих втрат менше 0,8 дБ. Зворотні втрати при цьому досягали значень 34 дБ (рис. 5.7а), отримані оптимальні положення

узгоджуються з положеннями елементів, які використовувались при дослідженнях за допомогою векторного аналізатора, тобто поблизу вузької стінки хвилеводу. При такому положенні резонансного елемента очікуваним є збудження моди  $E$ -коливання, причиною збудження моди  $H_{01\delta}$  є відносно значні розміри резонатора у порівнянні з хвилеводом й невисоке значення діелектричної сталої, внаслідок чого значну роль відіграють стінки хвилеводу, а картина розподілу електромагнітних полів дуже чутлива до позиції елемента.

Як видно з рис. 5.8, внаслідок присутності діелектричного резонатора відбувалась концентрація енергії електромагнітного поля всередині структури, внаслідок чого, зокрема, амплітуда змінного магнітного поля в феритовій плівці перевищувала амплітуду поля в хвилеводі в 12,6 разів [147]. Таким чином, резонатор збільшує ефективність взаємодії феритової плівки з електромагнітним полем і підсилює невзаємний ефект та величину розв'язки. Для порівняння на рис. 5.76 також наведено спектр поглинання поодинокі феритової плівки з тими ж самими магнітними та діелектричними параметрами. Видно, що невзаємність коефіцієнта передачі має місце, однак величина розв'язки є значно меншою (0,2-0,8 дБ проти 34 дБ), ніж для ферит-діелектричної структури.

Таким чином в композиційних резонансних елементах можливе досягнення як високих значень розв'язки, так і малих значень втрат енергії при проходженні хвилі у відповідному напрямку.

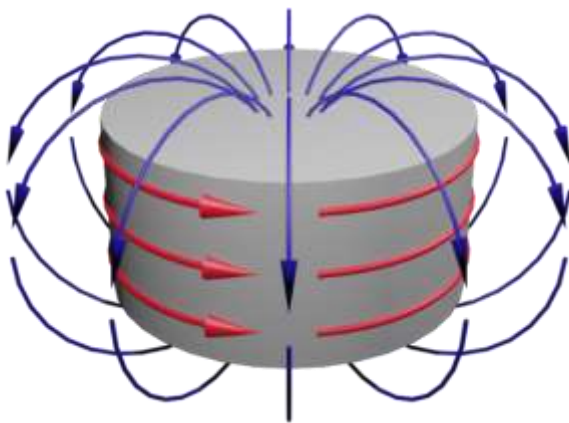


Рис. 5.6. Діелектрична мода  $H_{01\delta}$

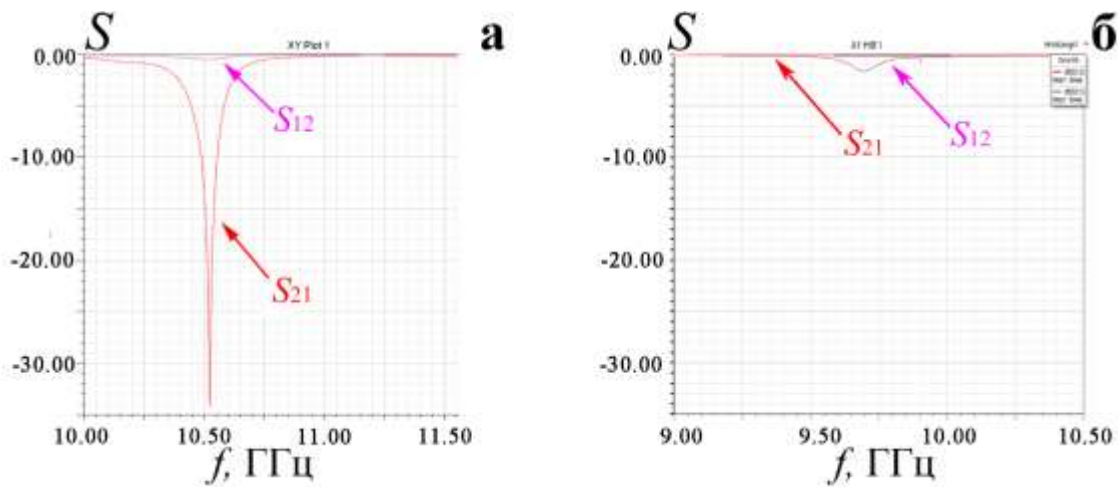


Рис. 5.7. Спектри передачі *HFSS*-моделі композиційного резонатора (а) та плівки фериту без немагнітного діелектричного резонатора (б) [145].

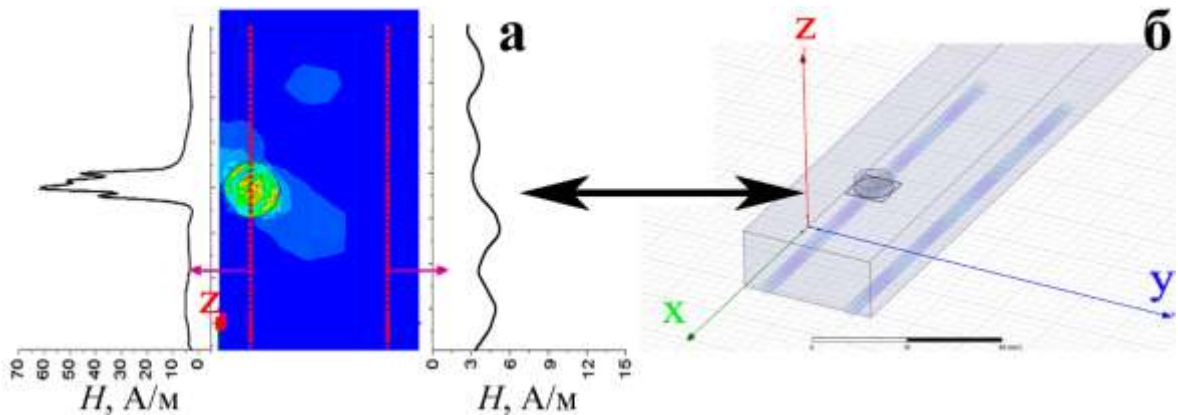


Рис. 5.8. Розподіл магнітного поля вздовж прямокутного металевго хвилеводу з поміщеним всередину композиційним резонатором.

### 5.3. Порівняння магнітокерованих композиційних резонансних елементів з відомими керованими елементами, перспективи використання

Композиційні резонансні елементи мають свої переваги та недоліки, для визначення спектру їх можливих використань можна здійснити порівняння з іншими різновидами подібних елементів та іншими існуючими приладами НВЧ, здатними виконувати подібні функції.

У порівнянні з керованими елементами на основі механічних, *MEMS*- та п'єзоелектричних перетворювачів отримані магнітокеровані композиційні резонатори простіші у виготовленні, простіші в мініатюризації й не мають конструктивних обмежень, характерних для елементів з перетворювачами. З іншого боку, магнітокеровані композиційні резонатори мають нижчу добротність і вносять більш високі втрати енергії, досягають менших величин зміщення частоти резонансу. Оптично керовані резонатори в перспективі можуть забезпечити прийнятну мініатюризацію компонентів на їх основі, однак для цього необхідне вирішення ряду питань стосовно потрапляння світла на чутливий елемент резонатора, також малими виявляються частотні зміщення, через що магнітокеровані резонансні елементи виявляються більш актуальними.

У порівнянні з варакторами в роботі [58, 59] отримані елементи вирізняються простотою конструкції та більшою придатністю для застосувань в області НВЧ.

У порівнянні з елементами, в яких використовуються об'ємні ферити, створені резонатори з плівками феритів мають менші можливості щодо керування частотою, однак використання плівки дозволяє, знову ж таки, досягти більшої мініатюрності і нижчих втрат на перемагнічування фериту, процес виготовлення та нанесення плівок є більш простим у порівнянні з використанням об'ємних феритів. При цьому, як показано в розділі 5.3.2, через синергію роботи плівки та немагнітного резонатора збільшується ефективність керування характеристиками композиційного резонатора при малому об'ємі магнітного матеріалу. Тому за умови отримання якісних плівок магнітокеровані елементи з плівками виявляються кращими.

Якщо ж порівнювати отримані резонатори з існуючими невзаємними компонентами техніки НВЧ, то можна виділити більшу універсальність, менші вимоги до зовнішнього намагнічуючого поля (4000 Е проти 6000-8000 Е) та більш високу розв'язку (30-40 дБ проти 20 дБ для моноелементних вентилів). Перелік можливих використань отриманих резонаторів наведено в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Частоти прийому-передачі користувачів безпроводного та супутникового зв'язку [148]. Індекс «\*» позначає напрям сигналу «телефон-базова станція»; індекс «\*\*» позначає напрям сигналу «базова станція – телефон»

Користувач	Частотний діапазон, МГц	Кількість каналів	Ширина каналу, МГц
<i>CDMA 450</i>	463-467.5*, 453-457.5**	-	4,5
<i>CDMA 800</i>	869-894*, 824-849**	-	5
<i>GSM 900</i>	890-915*, 935-960**	124	0,4
<i>E-GSM</i>	880-915*, 925-960**	174	0,4
<i>GSM 1900 (США)</i>	1850 – 1910*, 1930 – 1990**	299	0,4
<i>3G UMTS</i>	1920–1980*, 2110–2170**	-	60
<i>4G YOTA</i>	2500-2700	-	200
Військовий супутниковий зв'язок ( <i>SAT COM uplink</i> )	7900-8400	500	1
Різноманітні радары	8500-10550	2550	0,8
Високоточні радары	9000-9200	200	1
Погодні та морські радары	9300-9500	200	1
Поліцейські радары	10525	-	-
Комерційні мережі мобільного зв'язку, мережі зв'язку «в полі зору» ( <i>line-of-sight (LOS) communications</i> ) та електронні системи збору інформації ( <i>ENG</i> )	10550-10680	130	1
line-of-sight мережі зв'язку	10700	-	-
Комерційний зв'язок <i>X-band</i> діапазону	10700-13250	2550	1
Комерційні мережі зв'язку ( <i>Ku-band SAT COM downlink</i> )	11700-12200	500	1



## Висновки до розділу 5

Було виготовлено композиційні резонансні елементи «резонатор із  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ – $\text{ZnO}$  / магнітна плівка фериту зі структурою шпінелі», плівка складалась із наночастинок нікель-цинкового фериту зі структурою шпінелі  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  та фотополімеру. Плівки полімеризувались УФ світлом, при цьому створювались композиційні резонатори, в процесі виготовлення яких плівки полімеризувались магнітним полем, направленим паралельно до осі резонатора та по нормалі. Виявлено, що при розміщенні композиційного резонатора в вимірювальній комірці у вигляді прямокутного хвильоводу кращі можливості магнітного керування показує резонатор з плівкою, яка полімеризувалась у полі, паралельному до осі резонатора. Максимальне зміщення складає порядку 71 МГц. Також виявилось, що вказаний елемент має високу невзаємність спектру коефіцієнту передачі енергії, порядку 40 дБ. Однак спостерігались значні втрати і при «прямому» проходженні сигналу/хвилі. Тому було здійснено моделювання вимірювальної комірки та композиційного резонатора за допомогою *Ansys HFSS*. Визначено, що у випадку створення магнітної плівки теоретично можливе досягнення прямих втрат порядку 0,2-0,8 дБ, при цьому великою залишається невзаємність спектру передачі енергії (від 34 дБ), що важливо для практичного застосування.

Вигляд розподілу магнітного поля всередині композиційного резонатора вказує на те, що робочою є мода діелектричного резонатора  $H_{01\delta}$ . При цьому діелектричний резонатор нагнітає енергію всередину композиційного резонатора, через що магнітна плівка починає працювати як дуже ефективний невзаємний елемент незважаючи на малі розміри магнітної плівки. Тому можна говорити про синергію роботи складових композиційного резонансного елемента.

Отримані магнітокеровані композиційні резонансні елементи можна використовувати як більш універсальну заміну традиційних невзаємних елементів (вентилі, циркулятори, фазообертачі), у системах безпроводного зв'язку: GSM, 5G, радарні системи. У порівнянні з іншими невзаємні елементами отримані резонатори

мають такі переваги як простота виготовлення, широкі можливості мініатюризації та сумісність з планарною технологією, частотні межі обмежуються частотами ФМР використовуваного фериту.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В роботі вирішено наукову задачу розробки методики синтезу слабоагломерованих наночастинок феримагнітного матеріалу зі структурою гранату  $Y_3AlFe_4O_5$  та зі структурою шпінелі  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  ( $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 0,8; 0,85; 0,9; 0,95; 1$ ) методом осадженням з водних розчинів, який дозволив покращити електрофізичні характеристики кераміки на їх основі й зменшити температуру її спікання, створення магнітних плівок на основі наночастинок фериту  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  зі структурою шпінелі та композиційних резонансних елементів «немагнітний діелектрик / магнітна плівка», властивостями яких можна керувати зовнішнім магнітним полем.

1. Розроблено методику синтезу наночастинок феритів зі структурою гранату  $Y_3AlFe_4O_{12}$  та шпінелі  $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  методом осадженням з водних розчинів. Осадження проводилось при сталих значеннях рН. Отримано м'які осади, які добре фільтруються та відмиваються. Отримані слабоагломеровані частинки феритів розміром близько 50 нм після термообробки при температурі 800°C. При синтезі гранату використовувались 4 методики до методу синтезу, пов'язаних з порядком осадження металів. Встановлено, що порядок осадження компонентів матеріалу може сильно впливати на властивості осаджуваного матеріалу. Підвищено технологічність методу осадження з водних розчинів: коефіцієнт фільтрації осаду збільшився від 2,2 см/с до 6,5 м/с, показано, що при одночасному осадженні гідроксидів Al та Fe з наступним осадженням гідроксиду Y (методика 3) пришвидшується формування структури гранату.

2. Отримана кераміка  $Y_3AlFe_4O_{12}$  на основі синтезованих наночастинок феритів зі структурою гранату. Ширина лінії феромагнітного резонансу знаходилась в межах від 46 Е до 43 Е (методика 3) й 35 Е (методика 4). Температура спікання кераміки зменшилась на 150°C (1400°C) порівняно з температурою спікання кераміки з часток, отриманих методом твердофазного синтезу.

3. Пояснена природа зростання добротності в синтезованому діелектричному матеріалі  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$ . В таких системах утворюється додаткова фаза з вищою добротністю та протилежним за знаком температурним коефіцієнтом діелектричної проникності відносно основної фази. В отриманій багатофазній системі спостерігається підвищення добротності та термостабільності від значень  $Qf$  (добутку добротності на частоту) порядку 50-60 ТГц до значень порядку 110 ТГц, при цьому величину температурного коефіцієнту діелектричної проникності можна змінювати від позитивних до негативних значень.

4. Визначено критерії вибору матеріалів при розробці композиційних резонансних елементів «немагнітний діелектричний резонатор / плівка фериту». Відповідно до аналізу з використанням рівнянь Максвелла та теорії збурень, максимально можливий індукований полем зсув резонансної частоти в подібних структурах пропорційний намагніченості насичення ( $M_s$ ) використовуваного фериту, при цьому добротність композиційного резонатора обернено пропорційна відношенню об'ємів фериту та немагнітного діелектрика.

5. Синтезовано нанорозмірні частинки твердих розчинів феритів зі структурою шпінелі  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ , розмір часток – порядку 50 нм після термообробки при температурі 800°C. Показано, що максимальну намагніченість насичення має ферит складу  $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Виготовлено магнітні плівки на основі фериту зі структурою шпінелі та фотополімеру, які наносилися на поверхню діелектричного високодобротного резонатора із  $\text{BaTi}_4\text{O}_9\text{-ZnO}$ . Виготовлялись плівки різної товщини (50, 80, 100, 200 мкм) та концентрації фериту у плівкоутворюючій суспензії (175, 350, 525 мг/мл). Показано, що оптимальні характеристики мають резонатори з товщиною плівки 100 мкм, концентрацією фериту в суспензії 175 мг/мл. Виготовлено композиційні резонатори, магнітні плівки яких орієнтувались в процесі полімеризації магнітним полем  $H = 2900$  Е паралельно та на вздовж нормалі до осі резонатора, що вплинуло на можливості керування резонансною частотою та поглинанням енергії в отриманих композиційних резонаторах.

6. Визначено характеристики спектру коефіцієнту передачі енергії створених магнітокерованих композиційних резонансних елементів «немагнітний діелектричний резонатор / плівка фериту». Досягнуто зміщення резонансної частоти елементу на 71 МГц на частотах порядку 10-10,5 ГГц, невзаємності спектру передачі енергії на рівні 30-40 дБ. Отримані композиційні резонансні елементи можна використати для створення компактних вентилів з високим значенням розв'язки, керованих НВЧ фільтрів, при розробці гетеродинних передавачів, в радарних системах й пристроях радіолокації, GSM-зв'язку. Доброність композиційного резонатора порівняно з чистим немагнітним знизилась від 6100 до 1700.

В той же час отримані ферити зі структурою гранату можуть бути використані в магнітооптичних пристроях, пристроях і техніці зв'язку, радарних системах, сенсорах, спінтроніці, для створення метаматеріалів, біоматеріалів, термоелектричних покриттів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Левин Б. Е. Физико химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б. Е. Левин, Ю. Д. Третьяков, Л. М. Летюк. – Москва: Металлургия, 1972. – 232 с.
2. Магнетики в електроніці: навчальний посібник / Ю. М. Поплавко, О. В. Борисов, І. П. Голубєва, Ю. Д. Діденко. – Київ: НТУУ «КПІ», за заг. ред. акад. НАН України Ю. І. Якименка, 2014. – 366 с.
3. Фёдоров П. И. Ферриты / П. И. Фёдоров // Химическая энциклопедия / П. И. Фёдоров. – Москва: Большая Российская энциклопедия, 1998. – (Триптофан—Ятрохимия; т. 5). – С. 86. — 783 с.
4. Горшков В. С. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений / В. С. Горшков, В. Г. Савельев, Н. Ф. Федоров. – Москва: Высшая школа, 1988. – 400 с.
5. Thermomagnetization characteristics and ferromagnetic resonance linewidth broadening mechanism for Ca-Sn Co-substituted YIG ferrites / Y. Yan, Y. Zhong, G. Qiguang [et al]. // Ceramics International. – 2018. – №44. – P. 11718–11723.
6. Growth and properties of yttrium-iron garnet films with a higher iron content / N. I. Mezin, N. Y. Starostyuk, S. V. Yampolskii, A. A. Galkin. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – №442. – P. 189–195.
7. Inoue M. A theoretical analysis of magneto-optical Faraday effect of YIG films with random multilayer structures / M. Inoue, T. Fujii. // Journal of Applied Physics. – 1997. – №81. – P. 5659–5661.
8. Saturation magnetic properties of  $Y_{3-x}Re_xFe_5O_{12}$  (Re: Gd, Dy, Nd, Sm and La) nanoparticles grown by a sol-gel method / Z. Cheng, H. Yang, L. Yu, W. Xu. // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2008. – №19. – С. 442–447.

- 
9. Influence of surfactants on co-precipitation synthesis of Bi–YIG particles / Y. J. Wu, H. P. Fu, R. Y. Hong [et al]. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – №470. – P. 497–501.
  10. Particle size effects on magnetic properties of yttrium iron garnets prepared by a sol–gel method / R. D. Sánchez, J. Rivas, P. Vaqueiro [et al]. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – №247. – P. 92–98.
  11. On the synthesis and characterization of iron-containing garnets ( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , YIG and  $\text{Fe}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , IAG) / E. Garskaite, K. Gibson, A. Leleckaite [et al]. // *Chemical Physics*. – 2006. – №323. – P. 204–210.
  12. The influence of Fe concentration on  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} - x\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  garnets / Y. F. Chen, K. T. Wu, Y. D. Yao [et al]. // *Microelectronic Engineering*. – 2005. – №81. – P. 329–335.
  13. Serga A. A. YIG magnonics / A. A. Serga, A. V. Chumak, B. Hillebrands. // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2010. – №43. – P. 264002.
  14. Kamada O. Mixed rare-earth iron garnet ( $\text{TbY}$ )IG for magnetic field sensors / O. Kamada, H. Minemoto, S. Ishizuka. // *Journal of Applied Physics*. – 1987. – №61. – C. 3268.
  15. Li H. High microwave absorption characteristic nanomaterial preparation and mechanism analysis / H. Li, Y. Guo. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – №765. – P. 936–942.
  16. Spin-current-driven thermoelectric coating / A. Kirihaara, K. Uchida, Y. Kajiwara [et al]. // *Nature Materials*. – 2012. – №11. – P. 686–689.
  17. Sharma V. Magnetic and crystallographic properties of rare-earth substituted yttrium-iron garnet / V. Sharma, B. K. Kuanr. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – №748. – C. 591–600.
  18. Microstructure and magneto-dielectric properties of the chitosan/gelatin-YIG biocomposites / J. J. Mallmann, J. C. Góes, S. D. Figueiró [et al]. // *eXPRESS Polymer Letters*. – 2011. – №5. – P. 1041–1049.

19. New magnetic nanobiocomposite based in galactomannan/glycerol and superparamagnetic nanoparticles / N. D. Souza, R. M. Freire, A. P. Cunha [et al]. // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – №156. – P. 113–120.
20. Advanced Ceramic Technologies & Products, 2012. – 585 p. – (Springer, 2012 edition).
21. Ferrite-based metamaterial microwave absorber with absorption frequency magnetically tunable in a wide range / L. Wei, J. Wei, H. Dawei [et al]. // Materials & Design. – 2016. – №110. – P. 27–34.
22. Size-dependent Curie temperature in nanoscale  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  particles / Z. X.Tang, C. M. Sorensen, K. J. Klabunde, G. C. Hadjipanayis. // Physical Review Letters. – 1991. – №67. – P. 3602–3605.
23. Defang Shen. Garnet films for magneto-optical recording: Fourth International Symposium on Optical Storage / - Shenzhen, Guangdong Province (China), 1996. - V. 2931.
24. Bhalekar A. R. Structural, magnetic and ESR studies of  $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.2$ ) nanoparticles synthesized by a sol-gel method / A. R. Bhalekar, L. N. Singh. // Physica B: Condensed Matter. – 2019. – №570. – P. 82–93.
25. Synthesis of coral-shaped yttrium-aluminium-iron garnets by solution-combustion method / A. V. Anupama, R. Kumar, H. K. Choudhary, B. Sahoo. // Ceramics International. – 2018. – №44. – P. 3024–3031.
26. Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet (YIG) and yttrium aluminum iron garnet (YAIG) nanoferrite via sol-gel synthesis / M. A. Musa, R. S. Azis, N. H. Osman [et al]. // Results in Physics. – 2017. – №7. – P. 1135–1142.
27. Structural and Magnetic Properties of Yttrium Iron Garnet (YIG) and Yttrium Aluminum Iron Garnet (YAIG) Nanoferrites Prepared by Microemulsion Method / M. N. Akhtar, A. B. Sulong, M. A. Khan [et al]. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – №401. – P. 425–431.



- 
28. Zeng M. CO-precipitation synthesis of iron-containing garnets  $Y_3Al_{5-x}Fe_xO_{12}$  and their magnetic properties / Min Zeng. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – №393. – С. 370–375.
  29. Motlagh Z. A. Preparation of nano-sized Al-substituted yttrium iron garnets by the mechanochemical method and investigation of their magnetic properties / Z. A. Motlagh, M. Mozaffari, J. Amighian. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – №321. – P. 1980–1984.
  30. Synthesis of nonstoichiometric zinc ferrite nanoparticles with extraordinary room temperature magnetism and their diverse applications / Y. Yang, X. Liu, Y. Yang [et al]. // Journal of Materials Chemistry B. – 2013. – №1. – P. 2875–2885.
  31. Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications / B.Issa, I. M. Obaidat, B. A. Albiss, Y. Haik. // International Journal of Molecular Sciences. – 2013. – №14. – С. 21266–21305.
  32. Феррогранаты, каталог НИИ «Феррит-Домен» [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [https://www.domen.ru/files/upload/2019-01-15\\_16:20:13\\_2357cbb1716a5ba5.pdf](https://www.domen.ru/files/upload/2019-01-15_16:20:13_2357cbb1716a5ba5.pdf).
  33. Устинов А. Ферритовые материалы для устройств СВЧ-электроники. Основные критерии выбора / А. Устинов, В. Кочемасов, Е. Хасьянова. // СВЧ-электроника. – 2015. – №8. – С. 86–92.
  34. Ферромагнитный резонанс и поведение ферромагнетиков в переменных магнитных полях [Текст] : сборник статей. // Микроформы / – Москва: Изд-во иностранной лит., 1952. – (Сбор. пер. с англ.). – С. 349.
  35. Гуревич А. Г. Ферриты на сверхвысоких частотах / А. Г. Гуревич. – Москва: Физматгиз, 1960. – 409 с.
  36. Гуревич А. Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках / А. Г. Гуревич. – Москва: Наука, 1973. – 588 с.
  37. Моносов Я. А. Нелинейный ферромагнитный резонанс / Я. А. Моносов. – Москва: Наука, 1971. – 376 с.

- 
38. Magnetism. A Treatise on Modern Theory and Materials / G. T. Rado, H. Suhl. (editors), – New York: Elsevier Inc, 1963. – 688 с.
  39. Orfanidis S. J. Electromagnetic Waves and Antennas / Sophocles J. Orfanidis., 2002. – 819 с.
  40. Юрков Г. Ю. Наночастицы оксида железа (III) в матрице полиэтилена / Г. Ю. Юрков, С. П. Губин, Д. А. Панкратов [и др.]. // Неорган. материалы. – 2002. – Т. 38, № 2. – С. 186–195.
  41. Порохов А. М. Гидротермальные процессы / А. М. Порохов, И. В. Абашидзе. – Москва: Советская энциклопедия, 1988. – 567 с.
  42. Makovec D. Hydrothermal Synthesis of Manganese Zinc Ferrite Powders from Oxides / D. Makovec, M. Drofenik, A. Žnidaršič. // J. Am. Ceram. Soc. – 1999. – V. 82. – P. 1113–1120.
  43. Investigation of the improved performance with ferrites in TiO<sub>2</sub> dye-sensitized solar cell / Yuanmei Xu, Haiyan Zhang, Xueshi Li [et al.]. // Applied Surface Science. – 2017. – V 424. – P. 245-250.
  44. Sadhana K. Structural and magnetic properties of Dy<sup>3+</sup> doped Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> for microwave devices / K. Sadhana, S. Ramana Murthy, K. Praveena. // Materials Science in Semiconductor Processing. – 2015. – V. 34. – P. 305–311.
  45. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications / S. Laurent, D. Forge, M. Port [et al.]. // Chemical Review. – 2008. – V. 108. – P. 2064–2110.
  46. Алымов М. И. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов [учебное пособие] / М. И. Алымов, В. А. Зеленский. – Москва: МИФИ, 2005. – 51 с.
  47. Willard M. A. Chemically prepared magnetic nanoparticles / M. A. Willard, L. K. Kurihara, E. E. Carpenter [et al.]. // Int. Mater. Rev. – 2004. – V. 49. – P. 125–170.

- 
48. Sousa M. H. New electric double-layered magnetic fluids based on copper, nickel, and zinc ferrite nanostructures / M. H. Sousa, F. A. Tourinho. // J. Phys. Chem. B. – 2001. – V. 105. – P. 1168–1175.
  49. Critical enhancements of MRI contrast and hyperthermic effects bydopant-controlled magnetic nanoparticles / J.-t. Jang, H. Nah, J.-H. Lee [et al].// Chem. Int. Ed. – 2009. – V. 48. – P. 1234–1238.
  50. Li Z. Preparation of water-soluble magnetite nanocrystals from hydrated ferric salts in 2-pyrrolidone: mechanism leading to  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  / Z. Li, Q. Sun, M. Gao // Angew. Chem., Int. Ed. – 2004. – V. 44. – P. 123–126.
  51. Rozman M. Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrites / M. Rozman, M. Drofenik. // J. Am. Ceram. Soc. – 1995. – V. 78. – P. 2449–2455.
  52. Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction / J.-H. Lee, J.-t. Jang, J.-s. Choi [et al]. // Nat. Nanotechnol. – 2011. – V. 6. – P. 418–422.
  53. Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: A combined theoretical and experimental study / B. Mehdaoui, A. Meffre, J. Carrey [et al]. // Adv. Funct. Mater. – 2011. – V. 21. – P. 4573–4581.
  54. Максимов А. И. Основы золь-гель-технологии нанокомпозитов / А. И. Максимов, В. А. Мошников. – Санкт-Петербург: Элмор, 2007. – 255 с.
  55. Raoufi D. The effect of heat treatment on the physical properties of sol–gel derived ZnO thin films / D. Raoufi, T. Raoufi // Appl. Surf. Sci. – 2009. – V. 255. – P. 5812–5817.
  56. Нанохимия: учебное пособие / Под ред. Г.Б. Сергеев. – Москва: Изд-во МГУ, 2007. – 336 с.
  57. Елисеев А. А. Функциональные наноматериалы / А. А. Елисеев, А. В. Лукашин; под ред. Ю. Д. Третьякова – Москва: Физматлит, 2010. – 456 с.
  58. Investigation of Rare Earth Garnet and its Physical Properties Synthesized by Facile Sol-Gel Method / M. A. Janifer, S. Anand, V. M. Vinosel, S. Pauline. // Materials Today: Proceedings. – 2019. – №8. – С. 337–345.

- 
59. Butkute S. Sol-gel combustion synthesis of high-quality chromium-doped mixed-metal garnets  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  and  $\text{Gd}_3\text{Sc}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  / S. Butkute, E. Gaigalas, A. Beganskiene [et al]. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 739. – P. 504–509.
  60. Magnetic nanosized rare earth iron garnets  $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ : Sol-gel fabrication, characterization and reinspection. / O. Opuchovic, A. Kareiva, K. Mazeika, D. Baltrunas. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, – 2017. – V. 422. – P. 425–433.
  61. Comparison of lithium ferrite powders prepared by sol-gel and solid state reaction methods / S. Soreto Teixeira, F. Amarala, M.P.F. Graça, L.C. Costa. // *Materials Science & Engineering B*. – 2020. – №225, 114529.
  62. Sintering-dependent mechanical and magnetic properties of spinel cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) ceramics prepared via sol-gel synthesis / L. E. Caldeira, W. C. Guaglianoni, J. Venturini [et al]. // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – P. 2465-2472.
  63. Structural elucidation and dielectric behavior evaluation of sol-gel synthesized Co–Al co-substituted M-type hexaferrite materials / Sh. G. Syed, R. Ejaz, A. H. Nizamani [et al]. // *Ceramics International*. – 2020. – V. 46. – P. 4914-4923.
  64. Li J.-J. Investigating the formation and magnetic properties of the  $\text{Dy}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3$  orthoferrite prepared by sol-gel method / J.-J. Li, J.-G. Cao // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – V. 321. – P. 3997-4000.
  65. Liu C. Reverse micelle synthesis and characterization of superparamagnetic  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite nanocrystallites / C. Liu, B. Zou [et al]. // *J. Phys. Chem. B*. – 2000. – V. 104. – P. 1141–1145.
  66. Liu C. Chemical control of superparamagnetic properties of magnesium and cobalt spinel ferrite nanoparticles through atomic level magnetic couplings / C. Liu, B. Zou [et al]. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 6263–6267.

- 
67. Hyeon T. Synthesis of highly crystalline and monodisperse cobalt ferrite nanocrystals / T. Hyeon, Y. Chung, J. Park [et al]. // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 106. – P. 6831–6833.
  68. Kataby G. Self-assembled monolayer coatings on amorphous iron and iron oxide nanoparticles: thermal stability and chemical reactivity studies / G. Kataby, T. Prozorov [et al]. // Langmuir . – 1997. – V. 13, N 23. – P. 6151–6158.
  69. Hassanjani-Roshana A. Synthesis of iron oxide nanoparticles via sonochemical method and their characterization / A. Hassanjani-Roshana, M. Reza [et al]. // Particuology. – 2011. – V. 9. – P. 95–99.
  70. Han M. H. Development of synthesis method for spinel ferrite magnetic nanoparticle and its superparamagnetic properties: a dis. ...doctor of philosophy in chemistry / M. H. Han. – Georgia, 2009. – 178 p.
  71. Yang Y. Synthesis of nonstoichiometric zinc ferrite nanoparticles with extraordinary room temperature magnetism and their diverse applications / Y. Yang [et al] // J. Mater. Chem. C. – 2013. – V. 1. – P. 2875–2885.
  72. Song Q. Size and shape controlled synthesis and superparamagnetic properties of spinel ferrites nanocrystals: a dissertation of a doctor of philosophy in chemistry / Q. Song. – Georgia, 2005. – 216 p.
  73. An insight into formation mechanism of rapid chemical Co-precipitation for synthesizing yttrium iron garnet nano powders / J. Liu, Q. Jin, Sh. Wang [et al]. // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – V. 208. – P. 169-176.
  74. The effect of precipitant on co-precipitation synthesis of yttrium aluminum garnet powders / M. Zeng, Y. Ma, Y. Wang, C. Pei. // Ceramics International. – 2012. – V. 38. – P. 6951–6956.
  75. Aqueous ferrofluids based on manganese and cobalt ferrites / F. A. Tourinho, R. Franck and R. Massart // J. Mater. Sci. – 1990. – V. 25. – P. 3249–3254.

- 
76. Micellar factors which play a role in the control of the nanosize particles of cobalt ferrite / N. Moumen, I. Lisiecki, M. P. Pileni, V. Briois // *Supramol Sci.* – 1995. – V. 2. – P. 161–168.
  77. Synthesis and magnetic properties of manganese and cobalt ferrite ferrofluids / F. Tourinho, R. Franck, R. Massart, R. Perzynski // *Prog. Colloid Polym. Sci.* – 1989. – V. 79. – P. 128–134.
  78. Synthesis and properties of Mn-Zn ferrite ferrofluids / E. Auzans, D. Zins, E. Blums, R. Massart // *J. Mater. Sci.* – 1999. – V. 34. – P. 1253–1260.
  79. New aqueous magnetic fluids / D. Zins, V. Cabuil, R. Massart // *J. Mol. Liq.* – 1999. – V. 83. – P. 217–232.
  80. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions [Text] / M. Pourbaix, M. Zoubov N. Nitrogen – Houston: NACE International, 2<sup>nd</sup> ed., 1974. – 644 p.
  81. Cannas C. Spherical nanoporous assemblies of iso-oriented cobalt ferrite nanoparticles: synthesis, microstructure, and magnetic properties / C. Cannas, A. Ardu [et al] // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 6364–6371.
  82. Synthesis of cobalt ferrite nano-particles and their magnetic characterization / M. M. El-Okr, M. A. Salema, M. S. Salim [et al] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2011. – V. 323. – P. 920–926.
  83. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles prepared by wet chemical route / K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain [et al] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2007. – V. 308. – P. 289.
  84. Weimarn P.P. von. The precipitation laws / P.P. von Weimarn // *Chemical Review.* – 1926. – V. 2. – P. 217.
  85. Spherical nanoporous assemblies of iso-oriented cobalt ferrite nanoparticles: synthesis, microstructure, and magnetic properties / C. Cannas, A. Ardu, A. Musinu [et al]. // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 6364–6371.

- 
86. Synthesis of cobalt ferrite nano-particles and their magnetic characterization / M. M. El-Okr, M. A. Salema, M. S. Salim [et al]. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2011. – V. 323. – P. 920–926.
  87. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles prepared by wet chemical route / K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain [et al]. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – V. 308, N 2. – P. 289.
  88. Spherical nanoporous assemblies of iso-oriented cobalt ferrite nanoparticles: synthesis, microstructure, and magnetic properties / C. Cannas, A. Ardu [et al]. // Chem. Mater. – 2008. – V. 20. – P. 6364–6371.
  89. Synthesis of cobalt ferrite nano-particles and their magnetic characterization / M. M. El-Okr, M. A. Salema, M. S. Salim [et al]. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2011. – V. 323. – P. 920–926.
  90. Synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) nanoparticles prepared by wet chemical route / K. Maaz, A. Mumtaz, S. K. Hasanain [et al]. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2007. – V. 308. – P. 289.
  91. Xiao-Peng L. Modeling of cylindrical dielectric resonators in rectangular waveguides and cavities / L. Xiao-Peng, K. A. Zaki // IEEE Trans. Microwave Theory Tech. – 1993. – V. 41. – P. 2174–2181.
  92. Multiple band and multiple frequency dielectric resonators tunable filters for base stations: proc. of 38th European Microwave Conf., Dec. 2008 / M/A-COM Inc. Corporate Strategic Research and Development, 2008. – P. 488–491.
  93. U.S. Patent 4 692 712. Dielectric resonator device / K. Wakino, H. Tamura, and Y. Ishikawa.; Sept. 1987.
  94. Tunable compact dielectric resonator filters: proc. of 2009 European Microwave Conference (EuMC), Sept. 2009, Rome / University of Waterloo. – Center for Integrated RF Engineering (CIRFE), 2009. – P. 559–562.
  95. M. Memarian and R. R. Mansour, “Dual-mode half-cut dielectric resonator filters,” in Proc. IEEE-IMS, June 2009. – P. 1465–1468.

- 
96. Zaki K.A. New results in dielectric-loaded resonators / K.A. Zaki, C. Chunming // IEEE Trans. Microwave Theory Tech. – 1986. – V. 34. – P. 815–824.
  97. Xiao-Peng L. Modeling of cylindrical dielectric resonators in rectangular waveguides and cavities / L. Xiao-Peng, K. A. Zaki // IEEE Trans. Microwave Theory Tech. – 1993. – V. 41. – P. 2174–2181.
  98. Mansour R. R. High-Q tunable dielectric resonator filters / R. R. Mansour // IEEE Microwave Magazine. – 2009. – V. 10. – P. 84-98.
  99. Yan W. D. Tunable dielectric resonator bandpass filter with embedded MEMS tuning elements / W. D. Yan, R. R. Mansour // IEEE Trans. Microwave Theory Tech. – 2007. – V. 55. – P. 154–160.
  100. Optically tuned and FM modulated X-band dielectric resonator oscillator: proc. of 14th European Microwave Conf., Liege, Sept. 1984 / Drexel University. – Dept. of Electrical and Computer Engineering, 1984. – P. 268–273.
  101. Novel techniques for electronic tuning of dielectric resonators: proc. of 13th European Microwave Conf., Nurnberg, Sept. 1983 / Optical and Microwaves Group, Materials Applications Division. – Marconi Research Centre. – P. 791–796.
  102. Virdee B. S. Effective technique for electronically tuning a dielectric resonator / B. S. Virdee. // Electron. Lett. – 1997. – V. 33. – P. 569–574.
  103. Krupka J. Magnetically tunable filters for cellular communication terminals / J. Krupka, A. Abramowicz, K. Derzakowski // IEEE Trans. Microwave Theory Tech. – 2006. – V. 54. – P. 2329–3335.
  104. Белоус А. Г. Высокодобротные сверхвысокочастотные диэлектрики / А. Г. Белоус. – Киев: Проект «Наукова книга», 2016. – 219 с.
  105. Effects of heating rate on sintering of alkoxide derived  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$  powder / T. Fukui, C. Sakurai, M. Okayama. // Journal of materials research. – 1992. – V. 7. – P. 192-196.



- 
106. Effects of chemical treatment on loss quality of microwave dielectric ceramics / H.M. O'Bryan, J. Thomson, J.K. Plourde. // *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft.* – 1978. – V. 55. – P. 348-351.
  107. Lin W.-Y. Thermal processing and properties of  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  and  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  dielectric resonators / W.-Y. Lin, R. A. Gerhardt, R. F. Speyer, J. Y. Hsu. // *Journal of Materials Science.* – 1999. – V. 34. – P. 3021–3025.
  108. Belous A.G. The Homogeneity Range and the Microwave Dielectric Properties of the  $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  Ceramics / A.G. Belous, O.V. Ovchar, M. Macek-Krzman, M. Valant. // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2006. – V. 26. – P. 3733-3739.
  109. Rath W. Keramische sintermassen für die elektronik fortschritte auf dem gebiet der keramischen isolierstoffe für die elektrotechnik / W. Rath // *Keram. Radsch.* – 1941. – V.49. – P. 137–139.
  110. The microstructure and microwave dielectric properties of zirconium titanate ceramics in the solid solution system  $\text{ZrTiO}_4\text{--Zr}_5\text{Ti}_7\text{O}_{24}$  / C. L. Wang, H. Y. Lee, F. Azough, R. Freer. // *Journal of Materials Science.* – 1997. – V. 32. – P. 1693–1701.
  111. Wolfram W. Existence range, structural and dielectric properties of  $\text{Zr}_x\text{Ti}_y\text{Sn}_z\text{O}_4$  ceramics ( $x, y, z=4$ ) / W. Wolfram, H.E. Gobel. // *Mater. Res. Bull.* – 1981. – V. 16. – P. 1455–1463.
  112. Microwave dielectric properties of  $(\text{Zr}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{TiO}_4$  ceramics with pentavalent additives / K. H. Yoon, Y. S. Kim, E. S. Kim // *Journal of Material Research.* – 1995. – V. 10. – P. 2085-2090.
  113. Microwave dielectric properties and applications of rare-earth aluminates / S.-Y. Cho, I.-T. Kim, K.S. Hong. // *Journal of Materials Research.* – 1999. – V. 14. – P. 114-119.
  114.  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  ceramics with ultralow loss at microwave-frequencies / K. Matsumoto, T. Hiuga, K. Takada [et al]. // *1986 IEEE Transactions on ultrasonics ferroelectrics and frequency control.* – 1986. – V. 33. – P. 802-802.

115. Kolodiaznyi T. Origin of extrinsic dielectric loss in 1:2 ordered, single-phase  $\text{BaMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$  / T. Kolodiaznyi // Journal of the European Ceramic Society. – 2014. – V. 34. – P. 1741-1753.
116. Dielectric properties of  $0.95\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $0.05\text{BaZrO}_3$  ceramics at microwave frequency / Ch.L. Huang, Ch.Sh. Hsu, Sh.J. Liu. // Materials Letters. – 2003. – V. 57. – P. 3602-3605.
117. Melodetsky I. Effect of  $\text{Ba}(\text{Y}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  and  $\text{BaZrO}_3$  on the cation order and properties of  $\text{Ba}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  microwave ceramics / I. Melodetsky, P.K. Davies // J. Eur. Cer. Soc. – 2001. – V. 21. – P. 2587-2591.
118. Lattice distortion of  $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})\text{O}_3$  with ordering of B-site cations / I.-T. Kim, T.-S. Oh, Y.-H. Kim. // Journal of Materials Science Letters. – 1993. – V. 12. – P. 182–184.
119. Kawashima S. Influence of ZnO evaporation on microwave dielectric loss and sinterability of  $\text{BaZn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$  ceramics / S. Kawashima. // American Ceramic Society Bulletin. – 1993. – V. 72. – P. 120–126.
120. Shoichiro N. Ceramics for microwave dielectric resonator / N. Shoichiro. // Ferroelectrics. – 1983. – V. 49. – P. 61-70.
121. Bhalekar A.R. Structural, magnetic and ESR studies of  $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.2$ ) nanoparticles synthesized by a sol-gel method / A.R. Bhalekar, L.N. Singh. // Physica B: Physics of Condensed Matter. – 2019. – V. 570. – P. 82-93.
122. Реактивы и особо чистые вещества. комплексонометрический метод определения содержания основного вещества / ГОСТ 10398-76. Ипк издательство стандартов, Москва.
123. Пршибл Р. Комплексоны / Р. Пршибл. – Ленинград: Издатинлит, 1955.
124. Whitaker S. Flow in porous media I: A theoretical derivation of Darcy's law / Stephen Whitaker // Transport in Porous Media. – 1986. – V. 1. – P. 3-25.
125. Ольховіков Д.С. Атомно-емісійне визначення натрію в мінеральній воді з використанням флайбек-генератору для іскрової атомізації проби / Д.С.

- 
- ОЛЬХОВІКОВ, В.В. Марков, О.А. Піпа. // Системи обробки інформації. – 2013. – Т. 8. – С. 181-188.
126. Certificate of Analysis. Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-ray Powder Diffraction / National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg. – 1991. – P. 1–4.
127. Rietveld refinement guidelines / L.B. Mccusker, R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi. // Journal of Applied Crystallography. – 1999. – V. 32. – P. 36-50.
128. The Scherrer Equation Versus the 'Debye-Scherrer Equation' / U. Holzwarth, N. Gibson. // Nat Nanotechnol. – 2011. – V. 6. – P. 534.
129. Crystallization of (Na<sub>2</sub>O-MgO)-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glassy systems formulated from waste products / L. Barbieri, A. Ferrari, I. Lancellotti, C. Leonelli, J.M. Rincyn. // J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83. – P. 2515-2520.
130. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods / A. Khorsand Zak, W.H.A. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi. // Solid State Sci. – 2011. – V. 13. – P. 251-256.
131. Келлер Е.К. Комплексный термический анализ силикатов / Е.К. Келлер, А.К. Кузнецов. // Доклады Акад. Наук СССР. Сер. Хим. – 1953. – № 88. – С. 1031–1034.
132. Agilent Basics of Measuring the Dielectric Properties of Materials [Електронний ресурс] // Agilent Technologies – Режим доступу до ресурсу: <https://www.keysight.com/zz/en/assets/7018-01284/application-notes/5989-2589.pdf>.
133. Comparing unloaded Q-factor of a high-Q dielectric resonator measured using the transmission mode and reflection mode methods involving S-parameter circle fitting: proc. of 2002 IEEE MTT-S International Microwave Symposium Digest (Cat. No.02CH37278), Seattle, June 2002.
134. Чалый В. П. Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства) / В. П. Чалый. – Киев: Наукова думка, 1972. – 160 с.

- 
135. Microwave Electronics: Measurement and Materials Characterization / L. F. Chen, C. K. Ong, C. P. Neo [et al]. – Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2004. – 549 p.
  136. Popov M. A. Ferromagnetic resonance in a single crystal of iron borate and magnetic field tuning of hybrid oscillations in a composite structure with a dielectric: Experiment and theory / M. A. Popov, I. V. Zavislyak, H. L. Chumak, M. B. Strugatsky, S. V. Yagupov, G. Srinivasan // J. of Appl. Phys. – 2015. – V. 118. – P. 013903-1- 013903-9.
  137. Ситидзе Ю. Ферриты / Ю. Ситидзе, Х. Сато. – Москва: Мир, 1964. – 408 с.
  138. Influence of nickel-zinc ratio on microstructure, magnetic and dielectric properties of  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrites / Qian Liu, Li Lu, Jian-Ping Zhou, Xiao-Ming Chen, Xiao-Bing Bian and Peng Liu. // Journal of Ceramic Processing Research. – 2012. – V. 13. – P. 110-116.
  139. Valenzuela R. The Temperature Behavior of Resonant and Non-resonant Microwave Absorption in Ni-Zn Ferrites / Raul Valenzuela // Electromagnetic Waves / Raul Valenzuela. – Rijeka: InTech, 2011. – C. 387–402.
  140. Microwave dielectric properties of doped  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  / S.G. Mhaisalker, D.W. Readey, S.A. Akbar. // Journal of American Ceramics Society. – 1991. – V. 74. – P. 1894-1898.
  141.  $\text{BaO-TiO}_2\text{-WO}_3$  Microwave Ceramics and Crystalline  $\text{BaWO}_4$  / S. Nishigaki, Sh. Yano, H. Kato [et al]. // Journal of American Ceramics Society. – January 1988. – V. 71. – P 1909-1916
  142. А.с. 1021120 СССР, М. Кл. С 04 В 35/46/ Шихта для изготовления термостабильного керамического диэлектрика / В.Г. Цыкалов, В.М. Пашков, В.П. Бовтун (СССР). - № 3286870; заявл. 04.05.81; опубл. 01.02.83.
  143. The Homogeneity Range and the Microwave Dielectric Properties of the  $\text{BaZn}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$  Ceramics / Anatolii G. Belous, Oleg V. Ovchar, Marjeta Macek-Krzmanec, Matjaz Valant. // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – V. 26. – P. 3733-3739.

- 
144. Microwave composite structures on the base of nickel-zinc ferrite  $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanoparticles in the photopolymer matrix / M.A. Popov, O.P. Fedorchuk, S.O. Solopan [et al]. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2019. – V. 469. – P. 398-404.
145. Микаэлян А. Л. Теория и применение ферритов на сверхвысоких частотах / А. Л. Микаэлян. – Москва: Госэнергоиздат, 1963. – 663 с.
146. Банков С. Е. Анализ и оптимизация СВЧ структур с помощью HFSS / С. Е. Банков, А. А. Курушин, В. Д. Разевиг. – Москва: СОЛОН-Пресс, 2004. – 216 с.
147. Magnetically tunable composite ferrite-dielectric microwave elements / A. Belous, O. Fedorchuk, S. Solopan [et al]. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – V. 505. – P. 166691.
148. Whitaker J. C. The Electronics Handbook, 2nd edition / Jerry C. Whitaker. – Boca Raton: CRC Press, 2005. – 2640 с. – (Electrical Engineering Handbook).