

ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСИС»

На правах рукописи

Салогуб Дмитрий Владимирович

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ И РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА
ФЕРРИТ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
ИЗ МАГНИТОМЯГКИХ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА И
ШПИНЕЛИ

Специальность 2.2.3 – Технология и оборудование для производства
материалов и приборов электронной техники

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель
доц., к.т.н. Исаев Игорь Магомедович

МОСКВА 2025

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРОМАГ- НИТНЫХ И РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ СВОЙСТВАХ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА И ШПИНЕЛИ И МАГНИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ	11
1.1 Кристаллографические особенности магнитомягких ферритов со структурой граната и шпинели.....	11
1.2 Магнитные свойства основных типов ферритов со структурой граната и шпинели ..	21
1.3 Электрические свойства основных типов ферритов со структурой граната и шпинели	54
1.4 Особенности спектров высокочастотной магнитной и диэлектрической проницаемости, коэффициента отражения на металлической пластине основных типов ферритов со структурой граната и шпинели и композитов на их основе.....	65
1.5 Выводы по главе и постановка задачи исследования	87
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ ИХ СВОЙСТВ.....	90
2.1 Изготовление экспериментальных образцов	90
2.2 Исследование фазового состава порошков ферритового наполнителя, ферритовых образцов и феррит-полимерных композитов методами рентгенофазового анализа	96
2.3 Исследование магнитных параметров исследуемых образцов с помощью установки МК-3Э и вибрационного вибромагнетометра	104
2.4 Метод Николсона-Росса-Вира с использованием цепей векторного анализатора ...	106
2.5 Комплекс оборудования для измерения комплексной диэлектрической проницаемости, комплексной магнитной проницаемости и коэффициента отражения на металлической пластине	112
2.6 Выводы по главе 2.....	115
Глава 3. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ И РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ СВОЙСТВ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ КОМПОЗИТОВ В ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ 0,05 ГГц – 7,0 ГГц	116

3.1 Ферриты $Y_3Fe_5O_{12}$, полученные методом РТС	116
3.2. Поликристаллические ферриты-гранаты системы $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$	128
3.3 Ферриты-шпинели марок 1000НН ($Ni_{0.36}Zn_{0.66}Fe_{1.98}O_4$) и 2000НН ($Ni_{0.32}Zn_{0.68}Fe_2O_4$)	134
3.4 Влияние содержания легкоплавкой добавки Bi_2O_3 на параметры петли магнитного гистерезиса и электромагнитные характеристики феррита М1000НН.....	149
3.5 Магнитные, электромагнитные и радиопоглощающие свойства поликристаллического феррита-шпинели $Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$	160
3.6 Полимерные материалы, используемые в качестве матрицы для радиопоглощающих композиционных материалов, и их свойства	166
3.7 Выводы по главе 3	178
Глава 4. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ И РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ ИЗ ФЕРРИТОВ.....	180
4.1 Композиты с наполнителем в виде феррита $Y_3Fe_5O_{12}$	180
4.1.1 Композиты с матрицей ПВС и наполнителя в виде частиц феррита $Y_3Fe_5O_{12}$..	181
4.1.2 Композиты с матрицей Ф2М и наполнителя в виде частиц феррита $Y_3Fe_5O_{12}$..	186
4.1.3 Композиты с матрицей Ф42 и наполнителя в виде частиц феррита $Y_3Fe_5O_{12}$...	191
4.2 Композиты с наполнителем в виде феррита 2000НН	197
4.2.1 Композиты с матрицей ПВС и наполнителя в виде частиц феррита 2000НН ...	197
4.2.2 Композиты с матрицей Ф2М и наполнителя в виде частиц феррита 2000НН ...	202
4.2.3 Композиты с матрицей Ф42 и наполнителя в виде частиц феррита 2000НН.....	208
4.3 О природе двойного пика на спектрах отражения некоторых исследованных композитов	214
4.4 Выводы по главе 4	218
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	220
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	223
Приложение 1	238

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Интенсивное развитие и модернизация беспроводных технологий связи, радиолокации и т. п. создает колоссальные электромагнитные помехи (ЭМП; «микроволновое загрязнение»). Последнее пагубно влияет на здоровье людей и животных, инициирует сбои средств связи, а иногда и их выход из строя, облегчает электронное мошенничество. Борьба с ЭМП требует разработки новых радиопоглощающих материалов (РПМ) для защиты от электромагнитного излучения в широком диапазоне частот [1-10].

Вторая мировая война стала эпохой зарождения РПМ. Развитие СВЧ-технологий сразу же потребовало и защиты от микроволнового излучения. Инженеры тех лет подарили нам теорию микроволнового излучения и военные технологии, многие из которых активно используются и по нынешний день.

РПМ должны обладать низкой электропроводностью и высокими значениями магнитной и диэлектрической проницаемостей. Поэтому повышение магнитной и диэлектрической проницаемостей материалов в широком диапазоне частот позволяют уменьшить толщину радиопоглощающих покрытий (РПП) на их основе. Среди этих материалов весьма перспективными являются феррит-полимерные композиты (ФПК). В последние десятилетия активно ведется разработка и исследование ФПК как в России, так и за рубежом. Исследования Деринга В., Покусина Д.Н. показали [11-12], что наряду с интерференционными процессами на радиопоглощающие свойства материалов оказывают влияние диссипативные процессы, - магнитные и диэлектрические потери. Диссипативный механизм поглощения электромагнитного излучения, обеспечивающий превращение электромагнитной энергии в тепловую, заметно повышается при наличии резонанса доменных границ в частицах феррита, входящих в состав композита [13-16], а также при близких значениях магнитной и диэлектрической проницаемостей материала. Частотные зависимости магнитной и

диэлектрической проницаемостей определяются электропроводностью, электромагнитными свойствами и структурой материала [13-16].

Магнитная проницаемость композита определяется магнитными свойствами наполнителя из частиц ферритовой фазы, его количеством, гранулометрическим составом и особенностями распределения [13-16]. Для эффективных РПМ перспективными магнитными наполнителями из ферритов являются Ni-Zn-, Mg-Mn-Zn-ферриты со структурой шпинели и железо-иттриевые гранаты ($Y_3Fe_5O_{12}$; ЖИГ; YIG), обладающие оптимальным сочетанием магнитных свойств и электросопротивления [17-19].

Наличие межфазных границ в композиционном материале значительно влияет на его электромагнитные и электрофизические свойства. Полимерная немагнитная фаза, как правило, повышает электросопротивление материала, но снижает магнитную проницаемость. С другой стороны, наличие тонких диэлектрических фаз из полимера, обволакивающих частицы феррита с меньшим удельным электросопротивлением, согласно модели Окадзаки [20], формирует барьерную емкость, что заметно повышает диэлектрическую проницаемость композита. Причем, этот эффект заметно усиливается при использовании полярных полимеров, заметно поляризующихся в электромагнитном поле [21-23].

Выбор конкретного материала определяется диапазоном частот поглощения электромагнитного излучения. В области частот менее 1 ГГц предпочтительнее использовать в качестве наполнителей композитов ферриты-шпинели, обладающие высокими значениями магнитной проницаемости [24-27]. При более высоких частотах предпочтительнее ферриты-гранаты, обладающие меньшими значениями магнитной проницаемости, но высоким электросопротивлением в сочетании с полимерной матрицей с более высоким электросопротивлением. Свойства ферритов во многом определяются технологией их получения. Большой интерес представляет технология получения ферритов методом радиационно-термического спекания (РТС), позволяющая получать ферриты с высокими значениями эксплуатационных параметров.

Полимерная матрица в значительной степени определяет радиопоглощающие свойства композита. Выбор материала полимера определяется рабочим частотным интервалом композиционного материала. Наличие в матрице полярных полимеров типа политетрафторэтилена (ПТФЭ), поливинилиденфторида (ПВДФ) или поливинилхлорида (ПВХ) повышают диэлектрическую проницаемость композиционных материалов. С другой стороны, удельное электросопротивление полярных полимеров ниже электросопротивления неполярных полимеров. Матрица из неполярных полимеров с высоким удельным электросопротивлением позволяет увеличить рабочие частоты применения радиопоглощающего композита. Изменение соотношения полярных и неполярных звеньев в полимере позволяет регулировать его электрофизические свойства и тем самым, радиопоглощающие свойства феррит-полимерных композитов. Поэтому в качестве матрицы композитов представляют интерес сополимеры на основе полярного поливинилиденфторида П(ВДФ-ТФЭ) и аморфного неполярного полистирола (ПС).

Актуальным является поиск математических моделей с целью оценки электрофизических свойств композитов с учетом их состава и структуры, свойств

полимерной матрицы и наполнителей матрицы в зависимости от частоты электромагнитного излучения.

Степень разработанности темы исследования. Существенный вклад в изучение радиопоглощающих свойств магнитных полимерных композитов с наполнителями на основе ферромагнетиков внесла научная школа ИТПЭ РАН под руководством академика Лагарькова А.Н. и д.ф.-м.н. Розанова К.Н. Системные исследования радиопоглощающих свойств феррит-полимерных композитов на основе ферритовых наполнителей и технологии их получения выполнены в работах кафедры Технологии Материалов Электроники НИТУ «МИСИС» под руководством проф. Костишина В.Г. и доц. Исаева И.М. Имеются также многочисленные публикации зарубежных исследователей (Liu P., Sun G., Bera R., Wang M., Teber A. и др.), посвященные исследованию радиопоглощающих свойств феррит-полимерных композитов. Однако нами не обнаружено публикаций с представлением результатов исследований в диапазоне частот электромагнитных волн (ЭМВ) 0,001-7,0 ГГц феррит-полимерных композитов, содержащих наполнители на основе железо-иттриевых гранатов ($Y_3Fe_5O_{12}$). Оптимальный выбор радиопоглощающих композитов с заданными свойствами затруднен также по причине небольшого количества работ по изучению феррит-полимерных композитов с наполнителями на основе Ni-Zn-ферритов в диапазоне частот ЭМВ 0,001 – 7,0 ГГц.

Исходя из этого, в работе поставлена следующая **цель**:

– разработка технологических режимов получения радиопоглощающих феррит-полимерных композитов с использованием в качестве матрицы полярных и неполярных полимеров, а в качестве наполнителей Ni-Zn-ферритов-шпинелей и ферритов-гранатов ($Y_3Fe_5O_{12}$) и комплексное исследование электромагнитных и радиопоглощающих свойств полученных композитов. Для выполнения поставленной цели, решались **следующие задачи**:

– анализ литературных источников, посвященных получению и изучению радиопоглощающих свойств ферритов и феррит-полимерных композитов в широком частотном диапазоне;

– анализ литературных источников, посвященных сравнению различных способов получения ферритов;

– исследование влияния базового состава, легирующих добавок и технологии получения на радиопоглощающие свойства ферритов;

– исследование влияния параметров ферритовых наполнителей, природы полимерной матрицы на частотную зависимость магнитной и диэлектрической проницаемостей и электропроводность феррит-полимерных композитов;

– исследование влияния концентрации наполнителя из частиц ферритовой фазы на радиопоглощающие свойства феррит-полимерных композитов.

Научная новизна

1. Впервые изучены магнитные, электромагнитные и радиопоглощающие свойства поликристаллических ферритов $Y_3Fe_5O_{12}$, полученных методом РТС. Впервые установлено влияние технологических режимов РТС на характеристики пика отражения $K_{отр}$ $Y_3Fe_5O_{12}$ и показано, что полученный методом РТС ЖИГ может использоваться в качестве РПМ в диапазоне частот 0,7 ГГц-1,2 ГГц.

2. Впервые установлено, что в синтезированных методом керамической технологии поликристаллических ферритах-гранатах $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ с разной долей Ga ($x=0$; $x=0,38$; $x=0,63$ и $x=1,03$ форм. ед.) частотное положение пика отражения электромагнитного излучения $f_{max}K_{отр}$ снижается с 1,0 до 0,11 ГГц, а его интенсивность изменяется от $|K_{отр}|=9,0$ дБ до $|K_{отр}|=0,52$ дБ.

3. Впервые установлено, что для NiZn-ферритов 1000НН и 2000НН, полученных при температурах спекания от 1200 °С до 1400 °С, зависимости частотного положения максимума пика отражения на металлической пластине $f_{max}K_{отр}$ от частотной ширины пика отражения $\Delta fK_{отр}$ на уровне интенсивности поглощения «-10 дБ» являются линейными.

4. Впервые изучены в диапазоне частот 0,001-7,0 ГГц электромагнитные и радиопоглощающие свойства феррит-полимерных композитов ПВС-YIG, Ф2М-YIG, Ф42-YIG, ПВС-2000НН, Ф2М-2000НН и Ф42-2000НН при значениях концентрации ферритового наполнителя $C_m = 20\%$ масс.; 40% масс.; 60% масс. и 80% масс.

5. Впервые на базе полимеров Ф2М и Ф42 и NiZn-феррита 2000НН разработаны эффективные радиопоглощающие композиты, обладающие широкой полосой поглощения и потерями на отражение – 20 ÷ - 27 дБ.

Практическая значимость работы

1. Разработаны технологические режимы получения методом РТС качественных поликристаллических ферритов-гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$. В очередной раз доказана высокая энергоэффективность метода РТС при спекании ферритовой керамики.

2. Определены оптимальные технологические режимы получения ферритов-гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$, NiZn-ферритов-шпинелей 1000НН и 2000НН и феррита-шпинели

$\text{Li}_{0.37}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ с максимальным уровнем поглощения электромагнитных волн в определенных частотных диапазонах.

3. Разработан радиопоглощающий феррит химического состава $\text{Li}_{0.37}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ (патент РФ №2759859), позволяющий достигать максимальных потерь электромагнитного излучения до – 23 дБ (патент РФ №2759859).

4. Разработаны составы эффективных радиопоглощающих композитов на основе матриц из полимеров Ф2М и Ф42 и наполнителя из NiZn-феррита 2000НН. Разработки защищены НОУ-ХАУ.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Увеличение температуры РТС поликристаллических ферритов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ от 1300 °С до 1450 °С приводит к росту интенсивности их коэффициента отражения $|K_{\text{отр}}|$ на металлической пластине и смещению частотного положения $f_{\text{max}}|K_{\text{отр}}|$ в область меньших частот по линейному закону $f_{\text{max}}|K_{\text{отр}}| = -0,071T_{\text{сп РТС}} + 11,112$.

2. С ростом концентрации ионов Ga^{3+} от 0,38 ф. е. до 1,03 ф. е. в поликристаллических ферритах $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ их коэффициент отражения $K_{\text{отр}}$ на металлической пластине увеличивается от -9,0 дБ до -0,63 дБ, зависимость $K_{\text{отр}} = f(C_{\text{Ga}^{3+}})$ – близка к линейной и выражается зависимостью $y = 7,6648x - 8,1218$. При этом пик поглощения сдвигается в область меньших частот, а зависимость $f_{\text{max}}|K_{\text{отр}}|$ от $C_{\text{Ga}^{3+}}$ является квадратичной и имеет вид $y = -1,0591x^2 - 0,0118x + 1,2755$.

3. Изменение температуры спекания поликристаллических NiZn-ферритов 1000НН и 2000НН от 1200 °С до 1400 °С позволяет варьировать величину их коэффициента отражения $K_{\text{отр}}$ на металлической пластине, частотное положение $f_{\text{max}}|K_{\text{отр}}|$ и частотную ширину пика отражения $\Delta f K_{\text{отр}}$.

При этом зависимость $f_{\text{max}}|K_{\text{отр}}|$ от $\Delta f K_{\text{отр}}$ на уровне интенсивности поглощения «-10 дБ» имеет линейную зависимость и выражается, как:

$y = 0,5041x - 0,4265$ для ферритов 1000НН и $y = 0,344x - 0,2924$ для ферритов 2000НН.

4. Увеличение температуры спекания поликристаллических ферритов $\text{Li}_{0.37}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ от 950 °С до 1100 °С позволяет изменять их коэффициент отражения на металлической пластине от -13 дБ до -23 дБ, при этом частотное положение основного пика поглощения не зависит от температуры и является постоянным, а зависимость от температуры спекания минимального коэффициента отражения – близка к линейной и выражается уравнением $K_{\text{отр min}} (\text{дБ/мм}) = 41,5 - 0,058 \cdot T_{\text{сп}}$.

5. Наличие двух пиков на спектрах отражения композитов с наполнителем из порошка $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и полимерной матрицы (ПВС, Ф2М или Ф42) обусловлено явлением

интерференции, а минимум ($f_{\min} = 4,226$ ГГц) между 1-м и 2-м пиками $K_{отр}$ соответствует нулевому узлу интерференционной картины.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность представленных данных обеспечивается использованием современного аттестованного и сертифицированного оборудования и методик. Достоверность полученных результатов исследований подтверждается их успешной публикацией в ряде известных рецензируемых российских и зарубежных научных изданий.

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: **1).** XXIX Международная конференция «Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования)», Москва, МЭИ, 26-27 ноября 2021; **2).** IX International Scientific Conference «Actual problems of solid state Physics», Минск, 22-26 ноября 2021; **3).** The 4th International Baltic Conference on Magnetism 2021, Svetlogorsk, Russia August 29 - September 2, 2021; **4).** Пятый Российско-Белорусский семинар-конференция «Новые наноматериалы и их электромагнитные свойства». Томск, 4-6 апреля 2021 г.; **5).** XXV Международная конференция «Новое в магнетизме и магнитных материалах», Москва, РТУ МИРЭА, 1- 6 июля 2024; **6).** Photonic and Electromagnetic Research Symposium PIERS 2025 in Chiba. 5-9 November 2025, Chiba, Yapan

Результаты диссертационной работы использованы в процессе выполнения научно-исследовательского проекта РНФ № 19-19-00694 (2019-2021 гг.) «Разработка ферритовых композиционных материалов, как эффективных сред радиопоглощения и интенсивных магнитоэлектрических эффектов».

Разработке "Радиопоглощающий феррит" (патент РФ № 2759859, авторы Исаев И.М., Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Шакирзянов Р.И., Тимофеев А.В., Миронович А.Ю., Салогуб Д.В.), выполненной в рамках настоящей диссертационной работы и гранта РНФ № 19-19-00694, присуждена серебряная медаль и Диплом XXV Московского международного салона изобретений и инновационных технологий «Архимед-2022».

Личный вклад автора. Д. В. Салогуб проявил полную автономию в работе: самостоятельно разработал план эксперимента, лично выполнил измерения характеристик образцов ферритов и феррит-полимерных композитов, а также провел обработку и систематизацию полученных данных. Часть результатов была им самостоятельно интерпретирована. Кроме того, он принял непосредственное участие в подготовке всех научных публикаций, заявки на патент и заявок на НОУ-ХАУ. Некоторые результаты

работы вышли в печать в соавторстве с сотрудниками НИТУ МИСИС, АО «НПП «Исток. им. Шокина» (г. Фрязино Моск. обл.), НИИ ЯФ СО РАН им. Будкера (г. Новосибирск).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 10 статей, в том числе 7 статей в журналах, индексируемых в Scopus, WoS (одна из них – в журнале Q1), 1 публикация в журнале, рекомендованном ВАК РФ по специальности и 2 статьи в материалах научных конференций. Также получен Патент РФ № 2759859 на радиопоглощающий феррит, 1 НОУ-ХАУ на способ получения радиопоглощающего ЖИГ и 2 НОУ-ХАУ на радиопоглощающие композиты.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов, списка литературы из 175 источников и одного приложения. Работа изложена на 238 страницах печатного текста, содержит 20 таблиц, 168 рисунка, 61 формулу.

В приложении №1 представлен акт об использовании результатов диссертационной работы.

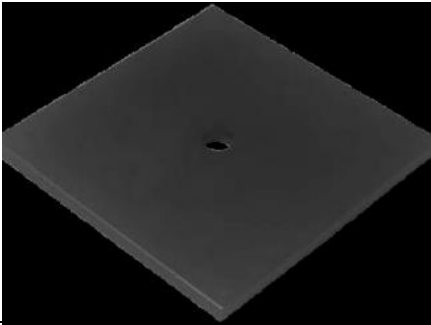
ГЛАВА 1. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ И РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ СВОЙСТВАХ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА И ШПИНЕЛИ И МАГНИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

1.1 Кристаллографические особенности магнитомягких ферритов со структурой граната и шпинели

Магнитомягкие ферриты широко используются в качестве радиопоглощающих материалов (РПМ) [12, 26]. Радиопоглощающие покрытия (РПП) из этих ферритов эффективно поглощают электромагнитное излучение в диапазоне частот от 20 МГц до 800 МГц, достигающей 96% мощности падающего излучения [5, 11]. Известны также радиопоглощающие покрытия (РПП) из композиционных материалов, содержащих ферриты [3]. Часто используются композиционные материалы из полимерной матрицы, содержащие в качестве наполнителей частицы графита или карбонильного железа с высокой электропроводностью. Материал из этих частиц в диэлектрической матрице обеспечивает повышение диэлектрической проницаемости композитов согласно механизму Окадзаки [20]. Однако, высокая электропроводность частиц наполнителя снижает рабочую частоту материала [3].

Большинство известных покрытий поглощают в определенном частотном диапазоне. Так, РПП «Луч», содержащий древесные волокна в диапазоне частот излучения от 200 МГц до 2 ГГц обеспечивает мощность отраженного сигнала 1–3%, РПП «Болото» на основе поролона обеспечивает отраженную мощность 2–3% в гигагерцовом частотном диапазоне излучения [3]. Характеристики некоторых РПП, представлены в таблице 1.1. Большинство известных РПМ эффективно работают в достаточно узком частотном диапазоне. К примеру, композиционные материалы «Мох» и «Осока» имеют малое поглощение в мегагерцовом диапазоне частот, а известные ферритовые материалы малоэффективны в гигагерцовом диапазоне [13].

Таблица 1.1 – Известные РПП

Основные параметры	
	Пластины из Ni-Zn-феррита фирмы «ТДК ИВ-107» Частотный интервал 20 – 700 МГц. Коэффициент ослабления мощности отраженного сигнала не менее 15 дБ. Толщина – 6,3 мм. Масса – до 32 кг/м²
	Композиционный материал «FrankoSorb F0006» Частотный интервал 10 – 700 МГц. Коэффициент ослабления мощности отраженного сигнала не менее 15 дБ. Толщина 22 мм. Масса до 50 кг/м²
	НПП «Радиострим» «Мох» Частотный интервал 600 МГц – 38 ГГц. Коэффициент ослабления мощности отраженного сигнала – 5 ... –30 дБ. Высота – до 1м. Масса – до 12 кг/м2.
	НПП «Радиострим» «Осока» Частотный интервал 110 МГц – 15 ГГц. Коэффициент ослабления мощности отраженного сигнала – 5...–30 дБ. Высота – до 1м. Масса до 40 кг/м2.

Для увеличения поглощаемой доли электромагнитного излучения покрытия наносятся на металлическую подложку [3]. В данном случае ослабленное излучение, проникшее через слой покрытия, отражается от металлической поверхности и дополнительно ослабляется, проникая обратно через покрытие. Для количественной оценки покрытий используется коэффициент ослабления мощности отраженного излучения $K_{отр}$ от поверхности покрытия, измеряемый в дБ. Как правило, для обеспечения интерференционного минимума отражения с уменьшением частоты излучения требуется

использование РПП большей толщины. Поэтому в области низких частот необходимо использование РПМ, сочетающие высокие значения магнитной и диэлектрической проницаемостей, что обеспечивает уменьшение длины волны в РПМ [27].

Остается актуальной проблема разработки РПМ, эффективно работающих в более широких частотных диапазонах, в частности охватывающих, как мегагерцовый, так и гигагерцовый диапазоны. Это особенно важно в производстве безэховых камер, производстве РПП для защиты от излучения различной техники, приборов и оборудования [3]. Оптимальным является разработка РПМ, значение произведения магнитной и диэлектрической проницаемостей которого, обратно пропорциональны частоте излучения. В данном случае выполняется условие интерференционного минимума отражения в широком интервале частот. Для достижения этого условия перспективна разработка композиционных материалов, содержащих ферриты [6].

Наиболее общую химическую формулу ферритов можно записать в виде $(Me_2^{k+}O_k^{2-})_{m/2}(Fe_2^{3+}O_3^{2-})_n$, где Me – катион металла со степенью окисления k; m и n – целые числа [19]. На практике широко применяются ферриты следующих видов:

1) ферриты-шпинели со структурой, изоморфной структуре минерала шпинели $MgAl_2O_4$;

2) ферриты-гранаты со структурой, изоморфной структуре минерала граната $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$;

3) ферриты с гексагональной структурой, изоморфной структуре минерала магнетоплюмбита $PbFe_{7,5}Mn_{3,5}Al_{0,5}Ti_{0,5}O_{19}$.

В качестве РПМ широкое применение получили магнитомягкие ферриты со структурами шпинели и граната. Максимальными значениями магнитной проницаемости (до 20000) в области частот менее 1 ГГц обладают ферриты со структурой шпинели [17, 19]. Ферриты со структурой граната обладают небольшими значениями магнитной проницаемости (не более 20), но их преимуществом является высокое значение удельного электросопротивления [19], что позволяет использовать эти ферриты при более высоких частотах излучения.

Простые ферриты-шпинели содержат всего 2 катиона (Me и Fe) и могут быть представлены химической формулой $(MeO)(Fe_2O_3)$ или $MeFe_2O_4$ и являются солями железной кислоты $H_2Fe_2O_4$ [28-30]. В качестве двухвалентных ионов Me^{2+} могут быть ионы Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} и Mg^{2+} . Соотношение ионов Me^{2+}/Fe^{3+} равно 1/1. К этим же ферритам можно отнести ферриты одновалентных щелочных металлов $Na_{0,5}^+Fe_{0,5}^{3+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$, $Li_{0,5}^+Fe_{0,5}^{3+}Fe_2^{3+}O_4^{2-}$, где соотношение ионов Me^{1+}/Fe^{3+} равно 0,5/1 и γ -

Fe_2O_3 с формулой $(\square_{1/3}\text{Fe}_{2/3}^{3+})\text{O}^{2-}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3^{2-}$, где $\square$ - катионная вакансия [28, 30]. В обоих случаях суммарный положительный заряд в первой скобке равен +2, что обеспечивает условие электронейтральности для структуры шпинели.

Кристаллическая структура шпинелей сформирована плотной упаковкой крупных анионов O^{2-} , образующей кубическую гранецентрированную решетку с группой симметрии $\text{Fd}3\text{m}$ [28, 30]. Элементарная ячейка шпинели образована 8 формульными единицами MeFe_2O_4 и содержит 32 аниона O^{2-} , 8 катионов Me^{2+} и 16 катионов Fe^{3+} [29]. Всего в элементарной ячейке содержится 64 тетраэдрические и 32 октаэдрические пустоты, схема которых приведена на рисунке (рисунке 1.1).

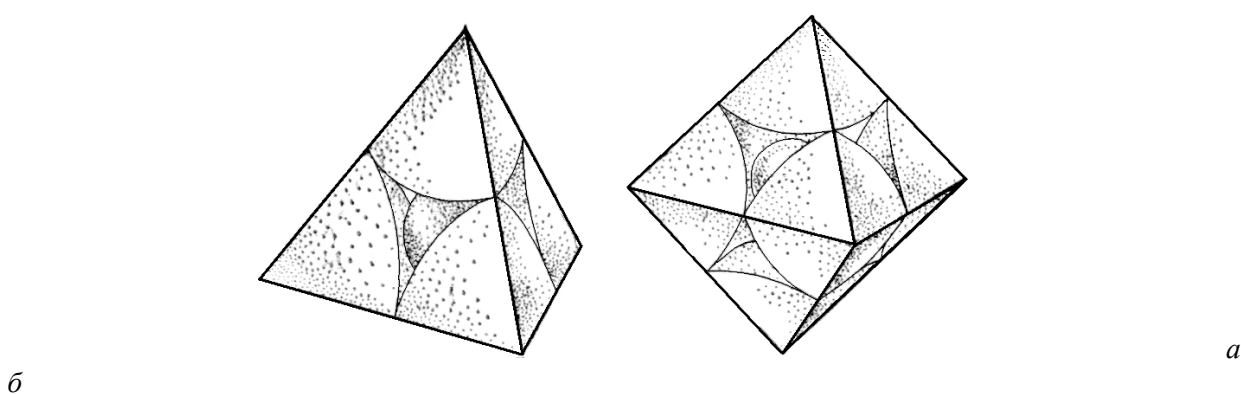


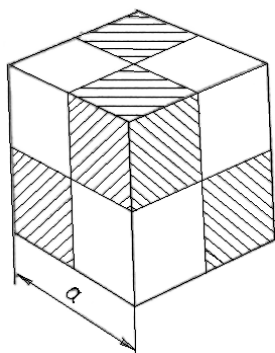
Рисунок 1.1 – Схемы тетраэдрической (а) и октаэдрической (б) пустот в структуре феррита

Пустоты в решетке шпинели заполнены частично катионами металлов. В 64-х тетраэдрических пустотах расположены только 8 катионов (8а), а в 32-х октаэдрических пустотах только 16 катионов (16d). То есть, в 8 формульных единиц MeFe_2O_4 имеется 96 пустот. Только 24 из них заполнены катионами Me^{2+} и Fe^{3+} . Известны 3 вида шпинелей, отличающихся распределением катионов Me^{2+} и Fe^{3+} в 8а- и 16d-узлах (нормальная, обращенная и смешанная). В структуре нормальной шпинели все 8 катионов Me^{2+} расположены в 8а-узлах и все 16 катионов Fe^{3+} в 16d-узлах [29]. Такой структурой обладают ферриты-шпинели ZnFe_2O_4 , CdFe_2O_4 . В структуре обращенной шпинели 8а-узлы заняты 8 ионами Fe^{3+} , а 16d-узлы заняты 8 ионами Me^{2+} и оставшимися 8 ионами Fe^{3+} . Такой структурой обладают ферриты-шпинели CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , FeFe_2O_4 [30]. В случае смешанной шпинели в 8а-узлах беспорядочно расположены 8 ионов Me^{2+} с ионами Fe^{3+} . Соотношение числа катионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Me}^{2+}$ в 8а-узлах определяет степень обращенности шпинели, которая может изменяться в пределах от 0 до 1. Структурой смешанной шпинели обладают ферриты MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 [29].

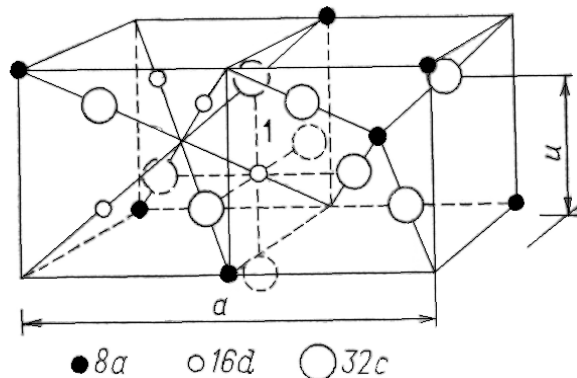
Для анализа распределения катионов в кристаллической решетке элементарную ячейку шпинели удобно разделить на 8 кубиков-октантов, где содержится только 2 катиона металла (Fe^{3+} и Me^{2+}) и 4 аниона кислорода O^{2-} [29, 30]. Особенностью этих октантов является схожее расположение ионов (рисунок 1.2, а). Поэтому для изучения особенностей структуры шпинели можно ограничиться рассмотрением расположения ионов только в двух соседних октантах, показанных на рисунке 1.3.

В восьми вершинах каждого октанта в виде куба находятся $8a$ -узлы или тетраэдрические пустоты. Четыре из этих пустот заняты катионами (черные точки на рисунке 1.2, б). Тетраэдрические пустоты в центре куба, имеются только в одном октанте из двух. Октаэдрические $16d$ -пустоты расположены в октантах, где в центре нет $8a$ -узла [29, 30].

Параметр кристаллической решетки шпинели, a можно рассчитать, учитывая величину радиуса аниона кислорода O^{2-} ($r = 0,14$ нм) [19, 29]. Исходя из кубической гранецентрированной структуры, образованной плотной упаковкой анионов, следует, что параметр ячейки должен быть равен двойной величине ребра октанта ячейки $a = 4r\sqrt{2} \approx 0,8$ нм, поскольку вдоль одного ребра элементарной ячейки располагается два кубика-октанта (рисунок 1.2 а). В таблице 1.2 приведены экспериментальные значения параметров решеток некоторых простых ферритов шпинелей.



а)



б)

Рисунок 1.2 - Схема расположения катионов в шпинельной структуре: а - схема 8 октантов в ячейке шпинели; б - схема заполнения пустот катионами в 2-х октантах

Опытные значения параметров кристаллической решетки ферритов незначительно превышают расчетные значения из представленных моделей (таблица 1.2). Отличия опытных данных от расчетных можно объяснить расширением объемов пустот крупными

катионами, которые располагаясь в тетраэдрических пустотах, раздвигают анионы O^{2-} в вершинах пустот. Это искажает решетку шпинели, оцениваемой кислородным параметром u . Параметр u определяется расстоянием между ионами O^{2-} и гранью куба в долях параметра решетки (рисунок 1.2 б) [29, 30].

Таблица 1.2 – Параметры решеток и размеры пустот ферритов-шпинелей [29]

Феррит	u	Параметр решетки, нм	Размеры пустот, нм	
			Тетраэдрические	Октаэдрические
$MgFe_2O_4$	0,381	0,838	0,058	0,072
$MnFe_2O_4$	0,385	0,850	0,067	0,072
$FeFe_2O_4$	0,379	0,840	-	-
$ZnFe_2O_4$	0,385	0,844	0,065	0,07
$CoFe_2O_4$	0,381	0,838	-	-
$Li_{0,5}Fe_{0,5}Fe_2O_4$	0,382	0,833	-	-
$NiFe_2O_4$	0,381	0,834	-	-

Для неискаженной кристаллической решетки шпинели $u = 3/8$ (0,375). В случае ферритов, вследствие раздвигания катионов кислорода, $u > 0,375$ и достигает до 0,385 (таблица 1.2). С учетом увеличения кислородного параметра в результате расширения объемов пустот можно использовать более точные выражения для расчета радиусов тетраэдрических и октаэдрических пустот: $r_{8a} = (u - 1/4)a\sqrt{3} - r_{O^{2-}}$; $r_{16d} = (5/8 - u)a - r_{O^{2-}}$. Сравнительные данные опытных величин кислородного параметра ферритов и расчетных величин по приведенным выше формулам, приведены в таблице 1.2.

Искажение кристаллической решетки шпинелей вследствие раздвигания анионов кислорода приводит к увеличению размеров тетраэдрических пустот. В результате, в этих пустотах могут помещаться относительно крупные катионы, размеры которых приведены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 - Значения ионных радиусов некоторых катионов, входящих в состав ферритов [19]

Ион	Li^+	Na^+	Cu^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
r , нм	0,068	0,097	0,072	0,066	0,074	0,066	0,074	0,064	0,072	0,069

Распределение катионов по пустотам решетки определяется не только их размерами, но и электростатической энергией катионов в подрешетках [19]. В подрешетках с различными катионами возможен ближний порядок, определяемый кулоновским

взаимодействием и борновской энергией отталкивания. В некоторых ферритах наблюдается дальний порядок расположения катионов, который приводит к нарушению симметрии кристаллической решетки $Fd3m$.

В октаэдрической подрешетке ферритов иногда наблюдаются сверхструктуры с порядками 1:1, 1:3 и 1:5, а в тетраэдрической подрешетке - порядок 1:1 [29]. В этих случаях наблюдается кооперативное смещение анионов кислорода и катионов металлов из равновесных положений [31 - 34]. Сверхструктуры искажают кубическую $Fd3m$ -решетку шпинели с формированием тетрагональной $I-42d$ и $I41md$ фаз или ромбической $Fddd$ -фазы.

Степень упорядочения в октаэдрических узлах зависит от соотношения чисел $N_{Fe^{2+}}$ и $N_{Fe^{3+}}$ катионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Максимальная энергия упорядочения достигается при равенстве концентраций $N_{Fe^{2+}} = N_{Fe^{3+}}$ в октаэдрических узлах. При условии $N_{Fe^{2+}} < N_{Fe^{3+}}$ вероятность образования упорядочения снижается [30].

Особенностью ферритов с кристаллической структурой граната является их изоморфность кристаллической решетке $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ или природного минерала граната (рисунок 1.3) [29, 30].

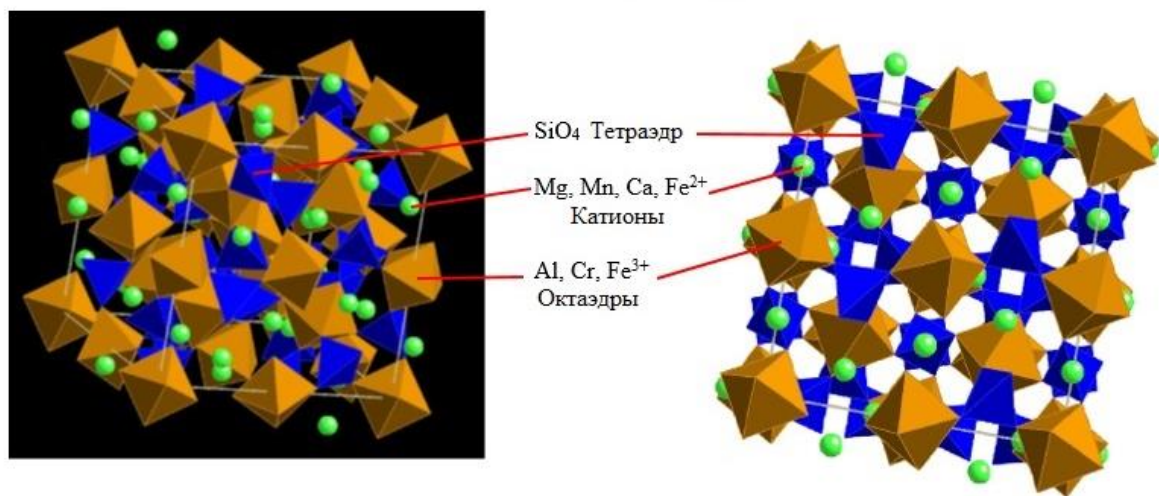


Рисунок 1.3 – Структурная схема природного минерала граната

Формулу ферритов-гранатов $R_3Fe_5O_{12}$ можно расписать в виде $(R_2^{3+}O_k^2)_{m/2}(Fe_2^{3+}O_3^{2-})_n$ ($m = 6$, $n = 5$), где R^{3+} - ион редкоземельного элемента. Феррогранаты, в отличие от феррошпинелей, кристаллизуются в объёмно-центрированной кубической решётке, образованной анионами кислорода, с параметром элементарной ячейки $a = 1,25$ нм. Как и в структуре шпинели, элементарная ячейка феррогранатов состоит из восьми формульных единиц, содержащих в сумме 24 катиона R^{3+} , 40 катионов Fe^{3+} и 96 анионов O^{2-} .

Для упрощения кристаллохимического анализа элементарную ячейку можно условно разделить на восемь идентичных октантов с ребром $a/2$. В рамках каждого октанта 96 анионов кислорода формируют три типа пустот (междоузлий): **тетраэдрические позиции (24a)**, координируемые четырьмя анионами кислорода, **октаэдрические позиции (16d)**, окружённые шестью анионами кислорода, **додекаэдрические позиции (24c)**, образованные восемью анионами кислорода (рисунок 1.4) [28, 30].

Согласно экспериментальным данным, катионы Fe^{3+} занимают в основном тетраэдрические (a) и октаэдрические (d) позиции (24 и 16 катионов соответственно), в то время как катионы R^{3+} локализуются в додекаэдрических (c) позициях. Таким образом, структурная формула феррогранатов в общем виде представляется как: $\{\text{R}_3^{3+}\} \text{Fe}_2^{3+} \text{O}_{12}^{2-}$, где:

- фигурные скобки { } обозначают катионы в **с-позициях** (R^{3+}),
- квадратные скобки [] – катионы в **d-позициях** (Fe^{3+}),
- круглые скобки () – катионы в **a-позициях** (Fe^{3+}).

Упаковка ионов кислорода в феррогранатах не является плотной, поскольку в ферритах-гранатах имеются додекаэдрические пустоты. Кроме этого, имеются искажения решетки относительно кубической симметрии [28, 30].

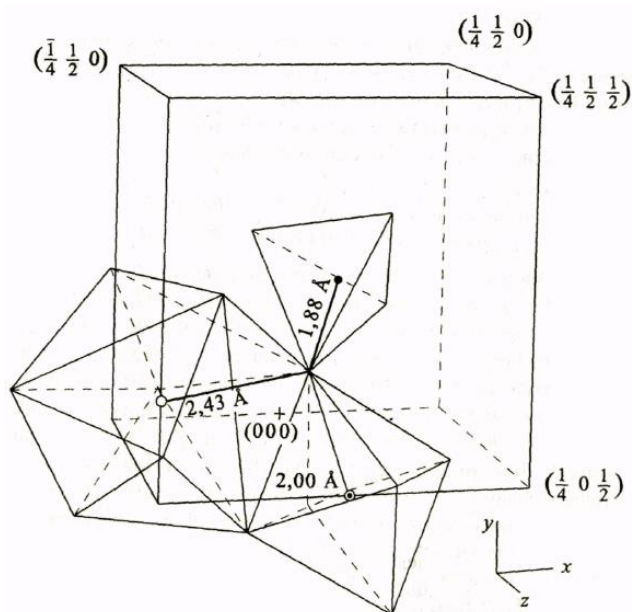


Рисунок 1.4 - Позиции катионов в координационных полиэдрах кислорода в решетке граната: ■ - 16d-позиция (0, 0, 1/2); ● - 24a-позиция (0, 1/4, 3/8); ○ - 24c-позиции (1/4, 1/8, 1/2 и 0, 1/4, 5/8); цифрами указаны координаты ионов в долях параметра ячейки [28]

Конфигурация пустот (междоузлий) в кристаллической решётке гранатов, формируемых анионами O^{2-} , представлена на рисунке 1.5. Характерной особенностью структуры является наличие общего аниона кислорода в вершине, разделяемого соседними пустотами разного типа — одним тетраэдром, одним октаэдром и двумя додекаэдрами.

Вследствие такой координации каждый анион O^{2-} оказывается непосредственно связан с несколькими катионами:

- С катионами Fe^{3+} в **a-** и **d-позициях** на расстояниях **0,188 нм** и **0,200 нм** соответственно.
- С двумя катионами R^{3+} в **c-позициях** на расстояниях **0,243 нм** и **0,237 нм** соответственно [28, 30].

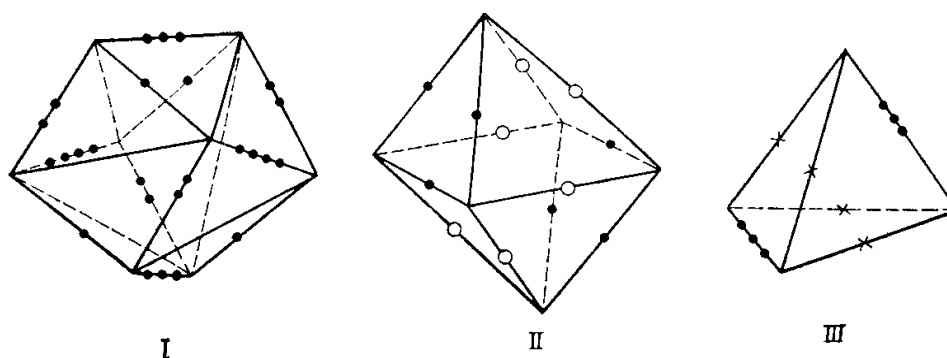


Рисунок 1.5 – Формы пустот в кристаллической решетке граната, образованных анионами O^{2-} : I - додекаэдр; II - октаэдр; III - тетраэдр; • - общее ребро додекаэдра и октаэдра; •• - общее ребро двух додекаэдров; ••• - общее ребро додекаэдра и тетраэдра; •••• - ребро додекаэдра; о - ребро октаэдра; × - ребро тетраэдра [28]

Формирование кристаллической решетки феррограната происходит только при условии, когда радиус катиона R^{3+} не превышает 0,114 нм. В этом случае выполняется критерий $r_{R^{3+}} \leq 1,7r_{Fe^{3+}}$. Этому условию соответствуют радиусы катионов редкоземельных элементов: Y^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Lu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tu^{3+} и Yb^{3+} . Поэтому в случае катионов с большим ионным радиусом (La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} и Nd^{3+}) не образуются простые феррогранаты, но часто эти катионы входят в состав твердых растворов со структурой граната [28].

Катионы Fe^{3+} в феррогранатах могут замещаться ионами других металлов, в частности Al^{3+} , Ga^{3+} , формируя твердые растворы [28]. Эти твердые растворы, широко применяются на практике, поскольку обладают новыми свойствами. На их основе были разработаны феррогранаты с высоким удельным электросопротивлением для СВЧ-техники (модуляторы, линии задержки, фазовращатели и др.) [29].

Радиусы катионов часто определяют особенности катионного распределения в ферритах-гранатах. Катионы с большим ионным радиусом склонны занимать додекаэдрические пустоты (с – позиция), с промежуточными значениями радиуса – октаэдрические (d-позиция), а с небольшим ионным радиусом - тетраэдрические пустоты (а - позиция) [28, 29]. Катионы Bi^{3+} (0,213 нм) или Ca^{2+} (0,099 нм), обладающие большим ионным радиусом, обычно располагаются в додекаэдрических положениях, а катионы Si^{4+} (0,039 нм) или V^{5+} (0,059 нм) с небольшим ионным радиусом – в тетраэдрических положениях. В значительной степени на катионное распределение в феррогранатах влияют режимы термообработки в печах спекания. Некоторые катионы (Cu^+ , Ag^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}) как правило, располагаются только с-позициях, катионы (Mn^{3+} , Re^{4+} , Rh^{4+} , Sb^{5+} , Nb^{5+} , Te^{6+}) предпочитают а-позиции, а катионы (Si^{4+} , P^{5+} , V^{5+}) - только d-позиции. Часть катионов часто располагаться одновременно в двух позициях, а катионы Li^+ , Co^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} - в трех позициях [28-30].

Иттриевый феррит-гранат широко изучен, а твердые растворы на его основе, обладающие различными электромагнитными свойствами, широко используются в СВЧ – технике [29]. На рисунке 1.6 приведена диаграмма состояния системы $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Из диаграммы следует, что иттриевый феррит до температуры 1300°C практически не имеет области гомогенности, что требует точного соблюдения состава на операции навески исходных компонентов при их синтезе [28]. Только в интервале температур $1300 - 1550^\circ\text{C}$ наблюдается узкая область гомогенности в сторону избытка оксида железа. Большое влияние на величину области гомогенности влияет парциальное давление кислорода в атмосфере печи при спекании. Ширина области гомогенности достигает максимума при 1450°C и определяется парциальным давлением кислорода в газовой среде. Увеличение парциального давления кислорода расширяет область гомогенности. Незначительные отклонения от стехиометрии или снижение парциального давления кислорода в газовой среде печи спекания могут приводить к разложению феррита иттрия с выделением вторых фаз.

Из диаграммы на рисунке 1.6 видно, что при недостатке оксида железа относительно стехиометрии в составе происходит выделение фазы YFeO_3 , а при избытке — выделение фазы Fe_3O_4 , содержащих катионы Fe^{2+} , что резко повышает электропроводность феррита. Выделение вторых фаз ухудшает свойства иттриевого феррита иттрия и твердых растворов на его основе [29].

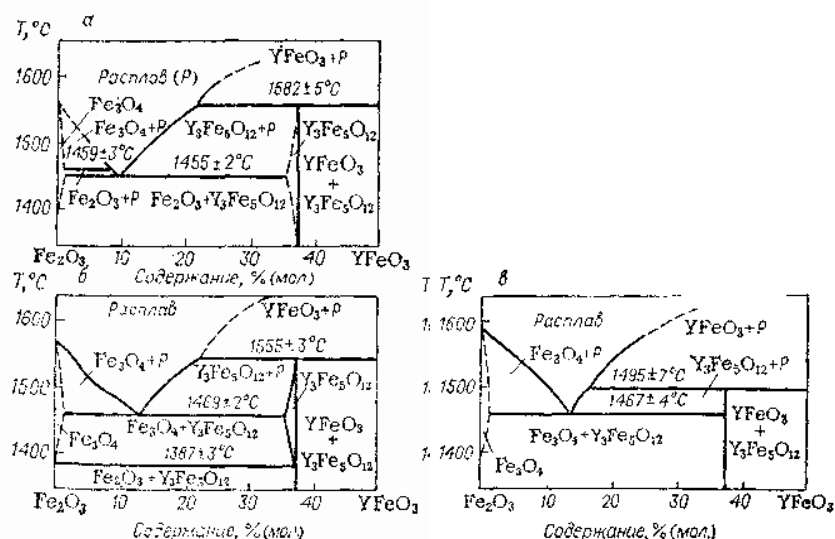


Рисунок 1.6 - Фазовые диаграммы в системе Fe_2O_3 - YFeO_3 при парциальном давлениях кислорода $p_{\text{O}_2} = 0,21 \cdot 10^5$ Па (а), $p_{\text{O}_2} = 1,01 \cdot 10^5$ Па (б) и в равновесном парциальном давлении кислорода, соответствующем диссоциации углекислого газа (в) [29]

На практике широко применяются феррогранаты, полученные замещением трехвалентных катионов иттрия и железа на катионы других металлов в соотношении 2:1, например: $\{\text{Y}_{3-2x}^{3+}\text{Ca}_{2x}^{2+}\}[\text{Fe}_2^{3+}](\text{Fe}_{3-x}^{3+}\text{FeV}_x^{5+})\text{O}_{12}$, $\{\text{Bi}_{3-2x}^{3+}\text{Ca}_{2x}^{2+}\}[\text{Fe}_2^{3+}](\text{Fe}_{3-x}^{3+}\text{FeV}_x^{5+})\text{O}_{12}$ [29].

Известны также феррогранаты, полученные частичным замещением анионов кислорода анионами фтора: $\text{Me}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ ($\text{Me} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ и др.); $\text{Me}_1^{3+}\text{Me}_{5-x}^{3+}\text{Me}_x^{2+}\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ ($\text{Me}_1^{3+} = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$; $\text{Me}^{3+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$; $\text{Me}^{2+} = \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$); $\text{Y}_{3-3x}\text{Ca}_{3x}\text{Fe}_{5-x}\text{Me}^{5+}\text{O}_{12-x}\text{F}_x$ ($\text{Me}^{5+} = \text{Sb}^{5+}, \text{Nb}^{5+}, \text{V}^{5+}$); $\text{Na}_3\text{Li}_3\text{Me}_2^{3+}\text{F}_{12}$ ($\text{Me}^{3+} = \text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{V}^{3+}, \text{Sc}^{3+}$ и др.) [29].

1.2 Магнитные свойства основных типов ферритов со структурой граната и шпинели

Ферриты со структурой граната и шпинели обладают разнообразными магнитными свойствами. Это обусловлено способностью этих ферритов к образованию различных твердых растворов при изоморфном замещении катионов металлов на другие катионы в катионной подрешетке [28-30].

Не все простые шпинели обладают магнитными свойствами. К ним можно отнести парамагнитный цинковый феррит ZnFe_2O_4 . Но весьма интересны твердые растворы нормальной шпинели ZnFe_2O_4 с простой шпинелью MeFe_2O_4 , имеющей обращенную структуру. Эти твердые растворы обладают высокими значениями магнитной проницаемости [17].

Согласно теории ферримагнетизма Нееля [35], магнетизм в ферритах-шпинелях наблюдается в случаях, когда катионы с магнитными моментами (A и B), расположенными в двух типах пустот (октаэдрических и тетраэдрических), участвуют в косвенном обменном взаимодействии через анион кислорода с отрицательным обменным интегралом. В результате, суммарный магнитный момент пары катионов, имеющих противоположное направление, равен нулю при равенстве магнитных моментов катионов, и отличен от нуля при неравенстве магнитных моментов (рисунки 1.7 и 1.8) [35]. В последнем случае формируется ферримагнетизм, когда магнитные моменты подрешеток направлены противоположно (рисунок 1.9). Ферримагнитный порядок в ферритах снижает величину намагниченности насыщения, и она в несколько раз меньше намагниченности в ферромагнетиках. Но благодаря высокому электросопротивлению ферриты могут эксплуатироваться при высоких частотах электромагнитного поля.

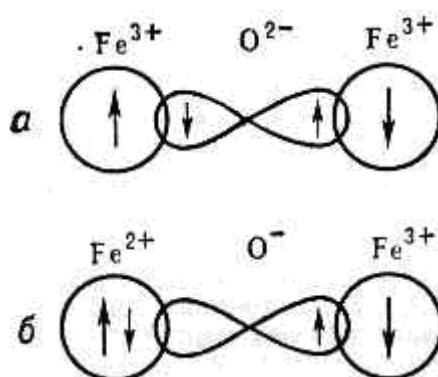


Рисунок 1.7 - Схема косвенного обменного взаимодействия: а) между катионами железа с одинаковыми магнитными моментами, б) между катионами с разными магнитными моментами [35]

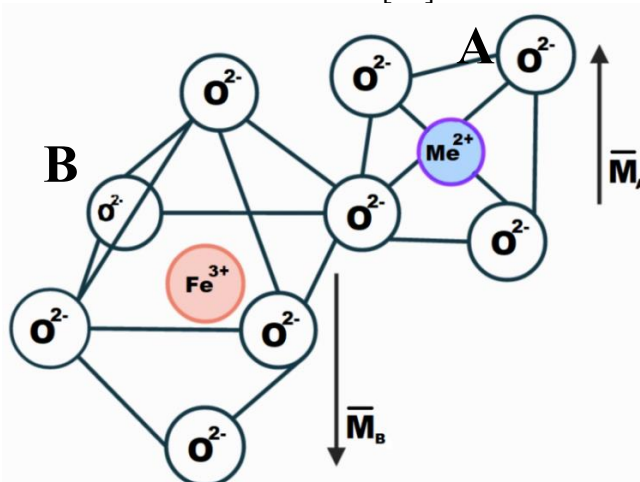


Рисунок 1.8 - Схема формирования некомпенсированного магнитного момента в ферритах-шпинелях в результате косвенного обменного взаимодействия [35]

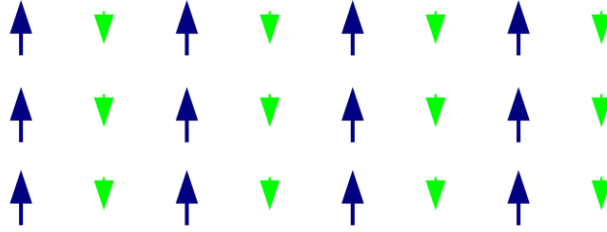


Рисунок 1.9 - Схема формирования магнитного порядка катионов в ферритах [35]

Согласно теории Нееля, на катион A действует молекулярное поле со стороны катионов B , выражаемое по формуле [35]:

$$H_{AB} = \frac{2z_{AB}A_{AB}}{N_B g_A g_B \mu_B} I_B = \gamma_{AB} I_B, \quad (1.1)$$

где: z_{AB} – число соседних катионов B катиона A ;

A_{AB} – обменный интеграл; N_B – число атомов B в решетке;

g_A и g_B – факторы Ланде для атомов A и B соответственно.

Из выражения (1.1) следует, что молекулярные поля для различных сочетаний катионов определяются выражениями: $H_{AA} = \gamma_{AA} I_A$; $H_{BB} = \gamma_{BB} I_B$; $H_{AB} = \gamma_{AB} I_B$; $H_{BA} = \gamma_{BA} I_A$, где коэффициенты $\gamma_{AB} = \gamma_{BA}$, но $\gamma_{AA} \neq \gamma_{BB}$, поскольку равенство означает эквивалентность подрешеток.

С увеличением расстояний между ионами О–А и О–В косвенное обменное взаимодействие заметно убывает [35]. Если катионы А, В и ион кислорода лежат на одной прямой, косвенное обменное взаимодействие достигает максимума, поскольку при этом перекрытие волновых функций максимально, и минимума, когда образуется прямой угол между линиями связи. На рисунке 1.10 приведены возможные варианты расположения линий связи между ионами в решетке [35].

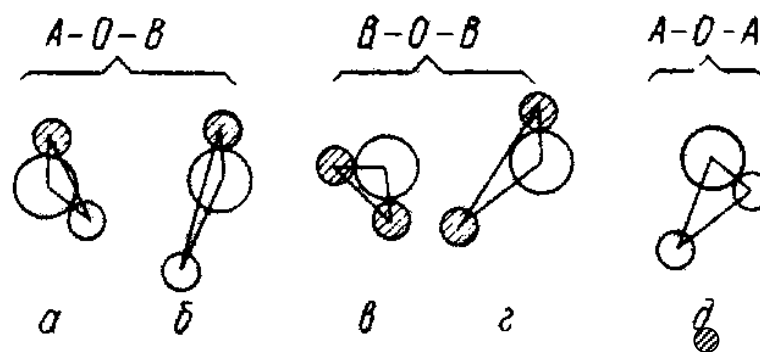


Рисунок 1.10 - Схемы ориентации катионов металла и аниона кислорода в структуре шпинели: O - анионы кислорода (32C), o - катионы позиции A (8a) ● - катионы позиции B (16d) [35]

Согласно теории Нееля, наиболее сильное косвенное обменное взаимодействие имеет место во взаимодействии $8a - O^{2-} - 16d$, а наиболее слабое по взаимодействию $8a - O^{2-} - 8a$ [35]. Взаимодействие $16a - O^{2-} - 16d$ занимает среднее значение. Преобладание косвенного обменного взаимодействия $8a - O^{2-} - 16d$ над иными типами обменных связей обуславливает формирование в кристаллической решётке феррошпинелей двух магнитных подрешёток (8a и 16d) с антипараллельной ориентацией спиновых магнитных моментов катионов. По этой причине результирующий магнитный момент феррошпинелей n_B определяется разностью магнитных моментов подрешеток 8a и 16d [35]:

$$n_B = n_B(16d) - n_B(8a) \quad (1.2)$$

В таблице 1.4 приведены значения магнитных моментов при 0 К, рассчитанных по формуле (1.2), и экспериментальными значения. Эти данные в целом подтверждают справедливость теории Нееля по намагниченности ферритов, однако имеются некоторые расхождения экспериментальных и расчетных данных. Расхождения могут быть обусловлены рядом причин [43]:

- валентное состояние части катионов Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и др., может меняться, исходя из режимов спекания и может быть не учтено при расчетах;
- кроме спиновых магнитных моментов необходимо учитывать орбитальные магнитные моменты электронов;
- магнитные моменты подрешеток могут отличаться от строгой антипараллельности;
- возможны разбиения магнитных подрешеток на отдельные подрешетки.

Хотя модель Нееля объясняет многие магнитные свойства простых ферритов, она не всегда применима к твердым растворам ферритов. Известна также модель Яфета и Киттеля, которая также не является точной для твердых растворов шпинелей, содержащих диамагнитные катионы [19, 35].

Таблица 1.4 - Опытные и теоретические значения магнитных моментов ферритов-шпинелей при 0 К [19]

Феррит	Ион		Магнитный момент, n_B			
	в $8a$ -узлах	в $16d$ -узлах	в $8a$ -узлах	в $16d$ -узлах	Теоретический расчет	Эксперимент
$MnFe_2O_4$	$Fe_{0,2}^{3+} + Mn_{0,8}^{2+}$	$Mn_{0,2}^{2+} + Fe_{1,8}^{2+}$	5	10	5	4,6
$FeFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Fe^{2+} + Fe^{3+}$	5	9	4	4,1
$CoFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Co^{2+} + Fe^{3+}$	5	8	3	3,7
$Li_{0,5}Fe_{2,5}O_4$	Fe^{3+}	$Li_{0,5}^{+} + Fe_{1,5}^{3+}$	5	7,5	2,5	2,6
$NiFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Ni^{2+} + Fe^{3+}$	5	7	2	2,3
$CuFe_2O_4$	Fe^{3+}	$Cu^{2+} + Fe^{3+}$	5	6	1	1,3
$MgFe_2O_4$	$Mg_{0,1}^{2+} + Fe_{0,9}^{3+}$	$Mg_{0,9}^{2+} + Fe_{1,1}^{3+}$	4,5	5,5	1	1,1

В твердых растворах шпинели $ZnFe_2O_4$ с простой шпинелью $MeFe_2O_4$ ион Zn^{2+} обычно занимает $8a$ -узлы. Катионное распределение такого раствора может быть представлено в виде $Zn_{\eta}^{2+}Fe_{1-\eta}^{3+}[Me_{1-\eta}^{2+}Fe_{1+\eta}^{3+}]O_4$. По модели Нееля, этот твердый раствор должен обладать результирующим магнитным моментом [35]:

$$n_B = n_B^{16d} - n_B^{8a} = n_B^{Fe^{3+}}(1+\eta) + n_B^{Me^{2+}}(1-\eta) - n_B^{Fe^{3+}}(1-\eta) - n_B^{Zn^{2+}}\eta, \quad (1.3)$$

где $n_B^{Fe^{3+}}$, $n_B^{Me^{2+}}$, $n_B^{Zn^{2+}}$ – спиновые магнитные моменты ионов (Fe^{3+} , Me^{2+} , Zn^{2+}),

η - доля катионов Zn^{2+} , замещающих катионы Me^{2+} .

Поскольку магнитный момент ионов Fe^{3+} ($n_B^{Fe^{3+}}$) равен $5\mu_B$, а ионы Zn^{2+} не обладают магнитным моментом, формула (1.3) принимает вид:

$$n_B = 5(1+\eta) + n_B^{Me^{2+}}(1-\eta) - 5(1-\eta) = 10\eta + n_B^{Me^{2+}}(1-\eta). \quad (1.4)$$

Из выражения (1.4) следует линейная зависимость n_B от η , причем величина n_B увеличивается при замещении в кристаллической решетке шпинели магнитных катионов Me^{2+} немагнитными катионами Zn^{2+} . При малых концентрациях катионов цинка замещение катионов Fe^{3+} катионами Zn^{2+} в $8a$ -позициях с вытеснением катионов Fe^{3+} в $16d$ – позиции приводит к уменьшению намагниченности тетраэдрической подрешетки и увеличению намагниченности октаэдрической подрешетки. Это обеспечивает повышение общей намагниченности феррита согласно выражению (1.4) (рисунок 1.11). Однако, как следует из данных на рисунке 1.11, с возрастанием концентрации $ZnFe_2O_4$ в растворе наблюдается отклонение от расчетных данных [28].

Одной из ключевых причин расхождения с формулой (1.4) служит миграция ионов Fe^{3+} из $8a$ - в $16d$ -позиции, ослабляющая косвенное обменное взаимодействие между соответствующими подрешётками. Данное ослабление объясняется тем, что катионы Zn^{2+} , будучи немагнитными, не участвуют в механизме косвенного обмена.

При росте концентрации Zn^{2+} происходит интенсификация косвенного обменного взаимодействия между магнитными катионами внутри самой $16d$ -подрешётки. Это, в свою очередь, вызывает её магнитное расслоение на две новые подрешётки с антипараллельной ориентацией спиновых моментов. Указанная перестройка магнитной структуры обуславливает существенное снижение намагниченности твёрдого раствора феррита по мере увеличения в нём доли $ZnFe_2O_4$.

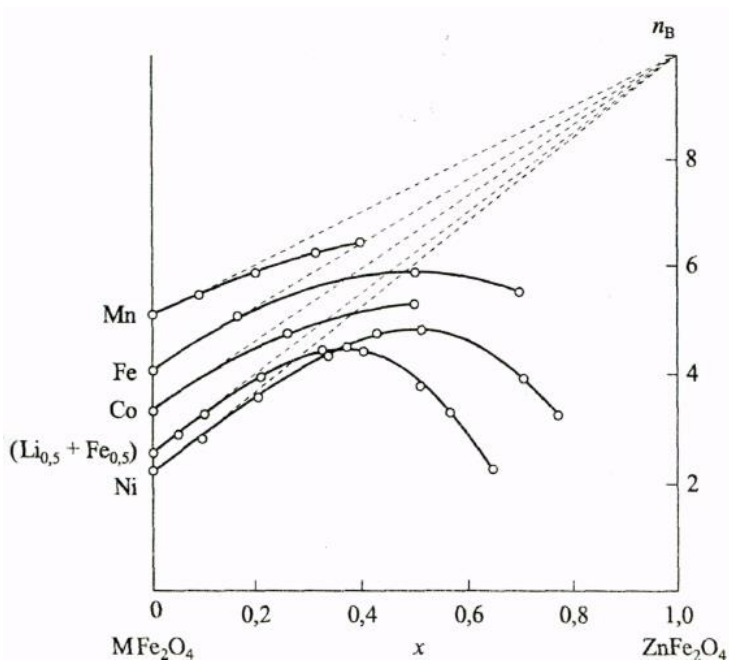


Рисунок 1.11 – Зависимость магнитного момента при 0 К твердых растворов феррошпинелей от содержания $ZnFe_2O_4$ [28]

Увеличение содержания немагнитных катионов цинка в составе ферритов-шпинелей значительно уменьшает температуру Кюри T_c (рисунок 1.12), при которой исчезает ферромагнитное упорядочение, а также усиливает температурную зависимость намагниченности насыщения σ_s (рисунок 1.13) [28]. Заметим, что удельная намагниченность насыщения ферритов σ_s в общем виде связана со значением магнитных моментов формулой: $\sigma_s = 5585n_B/M$, где M – молекулярный вес ферритов. Как видно из данных на рисунках, подтверждается снижение температуры Кюри при возрастании содержания немагнитных катионов цинка в ферритах, объясняемое заметным снижением энергии косвенного обменного взаимодействия, что значительно снижает термостабильность намагниченности ферритов [28].

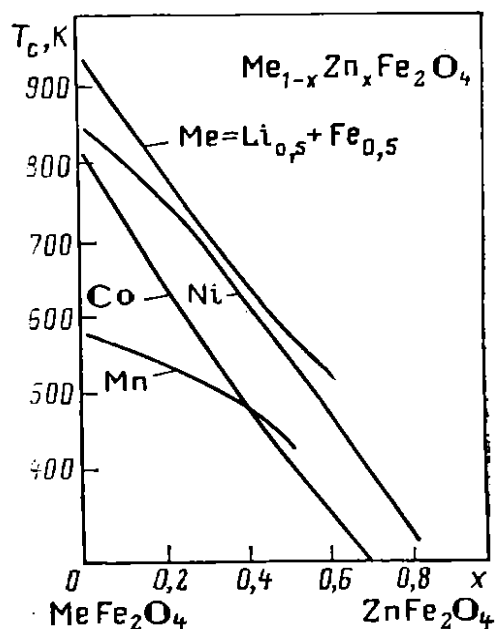


Рисунок 1.12 - Влияние содержания цинкового феррита на температуру Кюри T_c твердых растворов ферритов: 1 – $(Li_{0,5}Fe_{0,5})Fe_2O_4$; 2 – $NiFe_2O_4$; 3 – $CoFe_2O_4$; 4 – $MnFe_2O_4$ [28]

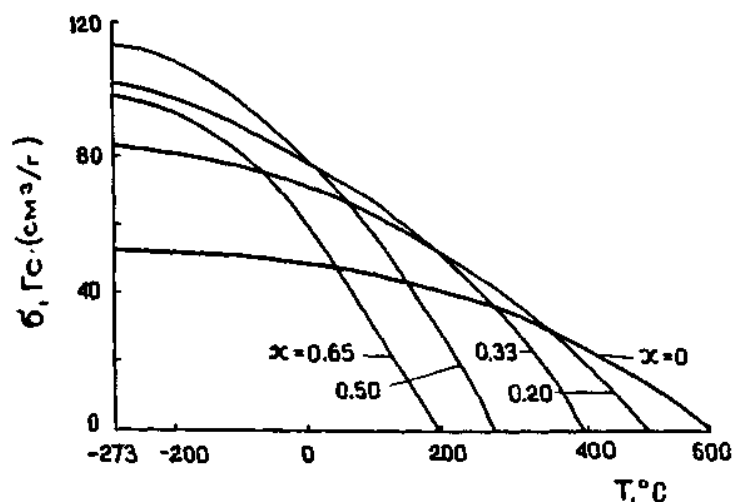


Рисунок 1.13 - Зависимость удельной намагниченности насыщения ферритов $Zn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$ от температурная [28]

Довольно часто для регулирования электромагнитных свойств наряду с замещением в структуре шпинели двухвалентных катионов друг другом, осуществляется замещение катионов Fe^{3+} другими трехвалентными катионами, в частности: Al^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} . В этом случае характер изменения свойств ферритов определяется размещением трехвалентных ионов в $8a$ - и $16d$ -положениях. Например, замещение магнитных ионов Fe^{3+} немагнитными ионами Al^{3+} , занимающими $16d$ -положения, магнитный момент снижается (рисунок 1.14) и определяется по формуле: $n_B = n_B^{16d} - n_B^{8a} = 5(1-x) + 2 - 5 = 2 - 5x$. Снижается при этом также температура Кюри. Структурная формула такого феррита имеет вид $Fe^{3+} [Ni^{2+} Al_x^{3+} Fe_{1-x}^{3+}] O_4$.

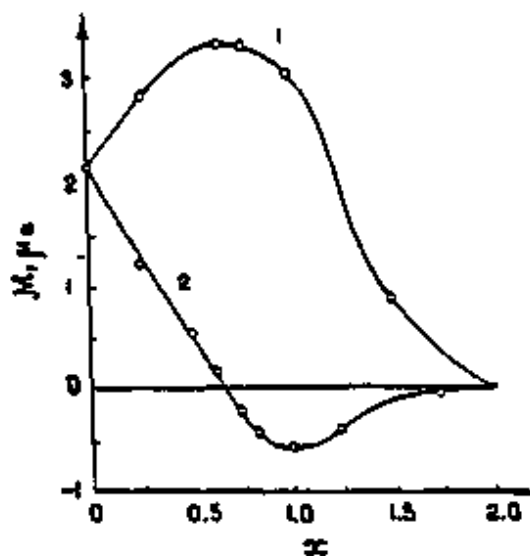
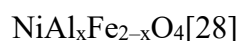


Рисунок 1.14 – Зависимость магнитного момента феррошпинелей от степени катионного замещения ферритов систем: 1 – $NiGa_xFe_{2-x}O_4$; 2 –



В случае замещения катионов Fe^{3+} трехвалентными немагнитными катионами Ga^{3+} , преимущественно располагающимися в 8а-позициях, образуются твердые растворы со структурной формулой $\text{Ga}_x^{3+}\text{Fe}_{1-x}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_4\text{O}_4$, с результирующим магнитным моментом [29]:

$$n_B = n_B^{16d} - n_B^{8a} = 5 + 2 - (1 - x)5 = 2 + 5x \quad (1.5)$$

когда замещение повышает намагниченность. Как видно из рисунка 1.14, при незначительном замещении расчетные данные согласуются с экспериментальными данными, но в дальнейшем усиливаются отклонения. Это обусловлено изменением магнитного порядка в подрешетках. Замещение катионов Fe^{3+} другими катионами обычно сильно снижает температуру Кюри T_c (рисунок 1.15).

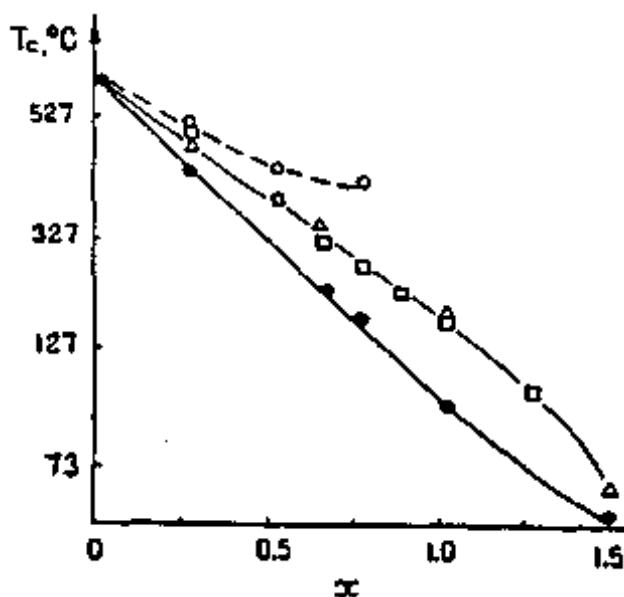


Рисунок 1.15 - Влияние степени замещения в ферритах на температуру Кюри: □ – $\text{NiSc}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$; Δ – $\text{NiAl}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$; ● – $\text{NiGa}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$; ○ – $\text{NiIn}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ [29]

Электромагнитные свойства ферритов определяются множеством технологических факторов [28]. Катионы металлов Fe, Mn, Co, Cu и др., входящие в состав ферритов, могут менять степень окисления при изменении парциального давления кислорода в печи спекания. При избытке парциального давления кислорода степень окисления катионов повышается, а при недостатке – снижается. Поэтому для получения ферритов

стехиометрического состава необходимо обеспечивать равновесное давление кислорода в печи спекания [36].

Электромагнитные свойства в феррошпинелях в значительной степени определяются катионным распределением по тетраэдрическим и октаэдрическим пустотам [29]. Это распределение в значительной степени определяется также температурой печи спекания и скоростью охлаждения печи после спекания. Наибольшую чувствительность к параметрам печи спекания показывают Mn-Zn ферриты, содержащие катионы Mn и Fe с переменной степенью окисления, а распределение катионов по подрешеткам зависит от содержания катионов цинка в составе $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$. В обзоре [37] показано, что распределение катионов марганца и цинка в Mn-Zn ферритах подчиняется виду, приведенному в таблице 1.5. Из таблицы следует, что увеличение содержания цинка не влияет на распределение катионов железа, но снижает содержание марганца в В-пустотах.

В Mn-Zn ферритах, как показали исследования, катионы Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{3+} и Fe^{3+} одновременно располагаются как в А-, так и в В-позициях, что характерно для смешанных феррошпинелей [37].

Таблица 1.5 – Структурные формулы твердых растворов $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$, полученные с учетом распределение катионов Mn^{2+} и Zn^{2+} по подрешеткам [37]

X	Формула
0,2	$(Zn_{0,2}Mn_{0,4}Fe_{0,4})[Mn_{0,4}Fe_{1,6}]O_4$
0,4	$(Zn_{0,4}Mn_{0,2}Fe_{0,4})[Mn_{0,4}Fe_{1,6}]O_4$
0,6	$(Zn_{0,4}Mn_{0,2}Fe_{0,4})[Zn_{0,2}Mn_{0,2}Fe_{1,6}]O_4$
0,8	$(Zn_{0,6}Fe_{0,4})[Zn_{0,2}Mn_{0,2}Fe_{1,6}]O_4$

Важнейшим параметром ферритов является величина их магнитной проницаемости, определяемая процессами намагничивания во внешнем поле [38]. В отсутствие внешнего магнитного поля ниже температуры Кюри ферриты разбиваются на малые области, намагниченные до насыщения, называемые доменами. Расположение и ориентации магнитных моментов доменов таковы, что феррит в целом находится в размагниченном состоянии. Это обеспечивает минимум энергии размагничивающего поля. В переходных слоях между доменами (доменных стенках) наблюдается плавное изменение ориентации элементарных магнитных моментов от одного направления к другому. Известны несколько видов доменных стенок. Наиболее часто встречаются стенки Нееля и Блоха, представленные на рисунке 1.16 [38]. Намагниченность стенки Нееля перпендикулярна плоскости стенки и создает сильное поле размагничивания, а намагниченность стенки

Блоха направлена параллельно плоскости стенки. Поэтому избыточная энергия стенки Блоха меньше, чем в случае стенки Нееля и последние встречаются реже.

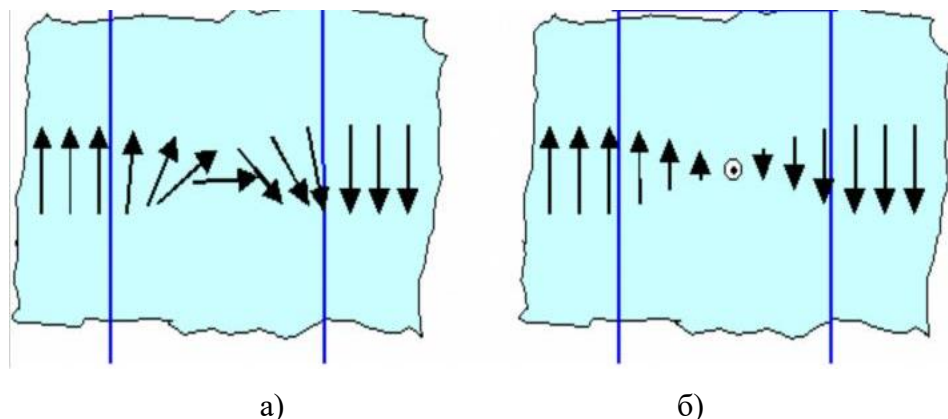


Рисунок 1.16 - Схема строения 180-градусных доменных стенок: а) Нееля, б) Блоха [38]

Форма и размеры доменов и доменных стенок определяются магнитными свойствами ферритов, а также формой и размерами тела [38].

Формирование доменной структуры можно понять из схемы, приведенной на рисунке 1.17. В намагниченном до насыщения феррите возникают размагничивающие поля, обладающие энергией. При разбиении тела на 2 домена (рисунок 1.17, б), энергия размагничивающего поля снижается, а дальнейшее увеличением числа доменов дополнительно понижает энергию поля размагничивания (рисунок 1.17, в). Формирующиеся доменные структуры стремятся к минимуму энергии размагничивающего поля [29].

Ориентация вектора намагниченности в доменах определяется ориентацией осей легкого намагничивания, которые в свою очередь определяются направлением магнитной анизотропии в феррите, формирующей поле анизотропии H_A .

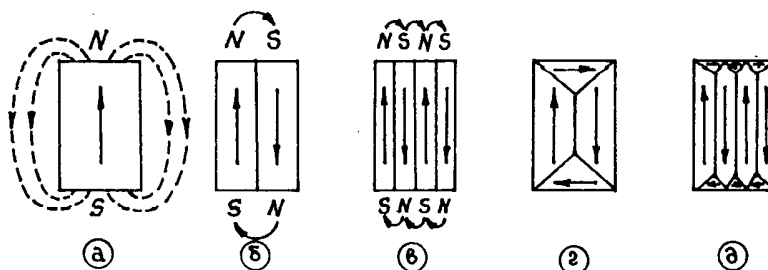


Рисунок 1.17 - Схема возможных доменных структур в ферритах [29]

Ферриты относятся к кубическим кристаллам, и энергия поля анизотропии может быть выражена в виде бесконечного ряда [35]:

$$U_A = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2) + K_2\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2 + \dots, \quad (1.6)$$

где $\alpha_{1,2,3}$ – косинусы углов, образованных направлением вектора намагниченности M и кристаллографическими осями кристаллической решетки. Значения констант анизотропии K_1 , K_2 и т.д. определяют плотности энергии магнитного поля, против сил которого необходимо совершить работу для разворота вектора намагниченности от оси легкого намагничивания. С увеличением температуры энергия хаотического теплового движения облегчает разворот вектора намагниченности, что приводит к снижению констант кристаллографической анизотропии, которые стремятся к нулю у температуры Кюри. Вблизи комнатной температуры в феррошпинелях модуль константы анизотропии K_1 превышает модули остальных констант K_2 и т.д. По этой причине напряженность магнитного поля анизотропии H_A можно оценить, используя выражение [35]:

$$H_A \approx \frac{K_1}{M}, \quad (1.7)$$

где M - намагниченность феррита.

При помещении феррита во внешнее магнитное поле происходит перестройка его доменной структуры и намагничивание феррита. Намагничивание происходит путем роста доменов, ориентированных вдоль внешнего поля за счет своих соседей, ориентированных против поля [38]. Вначале этот процесс протекает в результате смещения доменных стенок. Процессы смещения стенок в слабых полях обратимы и при снятии внешнего поля доменная структура возвращается в исходное состояние. Вид кривой намагничивания ферритов приведен на рисунке 1.18 [38].

В целом, увеличение намагниченности феррита происходит по нелинейному закону. В сильных полях доменная структура практически исчезает или не изменяется, и процесс намагничивания протекает путем вращения вектора намагниченности в феррите в сторону направления магнитного поля [38].

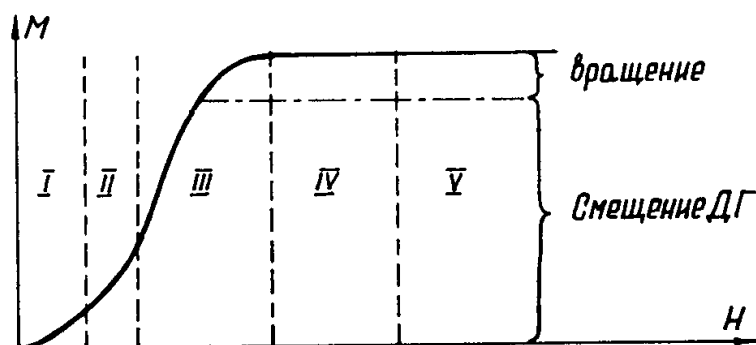


Рисунок 1.18 - Кривая намагничивания ферритов: I – область обратимого намагничивания; II – область Рэлея; III – область максимальной проницаемости; IV – область приближения к насыщению; V – область парапроцесса [38]

Процессы смещения доменных границ под действием внешнего поля, как и процессы вращения намагниченности в зависимости от величины поля протекают обратимо либо необратимо. Как правило, кривую намагничивания ферритов разбивают на несколько участков, как показано на рисунке 1.18. В слабых полях (участок I) смещение доменных границ и увеличение намагничивания почти линейное. Способность феррита изменять свою намагниченность в результате воздействия внешнего магнитного поля характеризуется магнитной проницаемостью μ [38]:

$$\mu_{\text{полн}} = B/H, \quad \mu_{\text{диф}} = dB/dH, \quad (1.8)$$

где B – индукция магнитного поля, H – напряженность магнитного поля.

В слабых магнитных полях ($H \rightarrow 0$), магнитная проницаемость слабо зависит от величины поля и называется начальной магнитной проницаемостью μ_H (рисунок 1.19) [38]. Величину магнитной проницаемости феррита можно вычислить как тангенс угла наклона касательной к кривой намагничивания. Относительная магнитная проницаемость ферритов является безразмерной величиной и показывает во сколько раз магнитная проницаемость феррита превышает магнитную проницаемость вакуума.

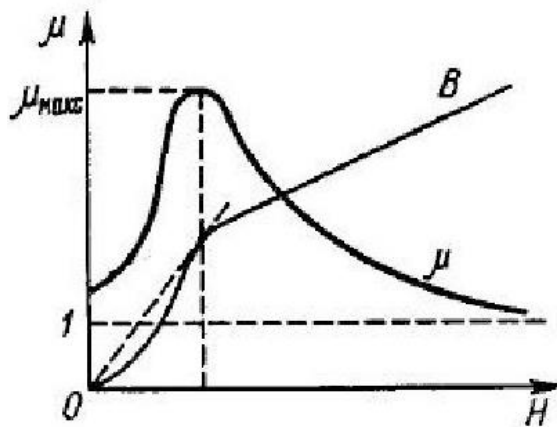


Рисунок 1.19 - Схема зависимости магнитной проницаемости ферритов от внешнего поля [38]

С увеличением внешнего поля (участок II) происходит быстрый рост намагниченности, обусловленный необратимым и скачкообразным смещением доменных границ (скачки Баркгаузена). Этот участок называется областью Рэлея и характеризуется резким увеличением магнитной проницаемости [38].

Необратимое смещение доменных стенок обусловлено наличием дефектов в кристалле феррита. В реальных структурах кристаллов доменные границы, перемещаясь, могут преодолевать потенциальные барьеры и перейти в новые равновесные состояния с минимумами энергии (рисунок 1.20). В этих случаях при снятии внешнего поля не происходит возвращение доменных стенок в исходное состояние [38].

Величина напряженности внешнего поля, приводящая к необратимому смещению стенок, определяется высотой потенциальных барьеров. Отчетливо скачки Баркгаузена проявляются в поликристаллических образцах ферритов [38].

После области Рэлея следует область максимальной магнитной проницаемости $\mu_{\max}$ (область III) где процессы необратимого смещения стенок протекают наиболее интенсивно [38].

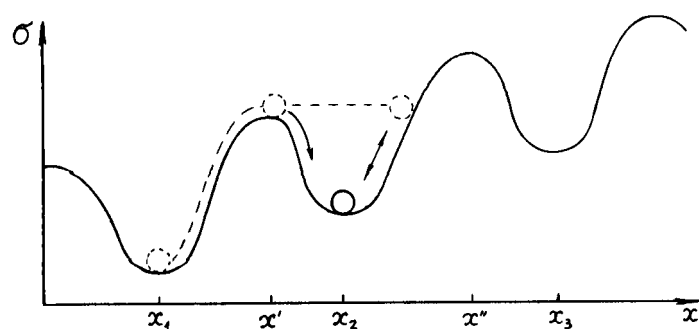


Рисунок 1.20 - Схема необратимого смещения доменной стенки через потенциальные барьеры [38]

В области IV завершаются процессы перемещения стенок, и небольшой рост намагниченности происходит за счет вращения векторов намагниченности доменов. В сильных полях в результате процессов вращения векторы намагниченности оставшихся доменов располагаются вдоль внешнего поля, с исчезновением доменной структуры. Наступает техническое насыщение ($I = I_s$) (область V) или парапроцесс, где небольшой рост намагниченности возможен за счет ориентации отдельных спиновых и орбитальных магнитных моментов, дезориентированных в результате хаотического теплового движения [38].

На величину магнитной проницаемости ферритов в значительной степени влияет подвижность доменных стенок, на которую кроме дефектов в феррите влияют константы кристаллографической анизотропии, магнитострикции, температура Кюри [38]. Плотность энергии доменной стенки определяется константой кристаллографической анизотропии, которая в свою очередь определяется катионным составом ферритов. Это можно рассмотреть на примере Mn-Zn-ферритов, которые для удобства можно представить в виде твердого раствора, образованного двумя простыми ферритами $MnFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ и сложным ферритом состава $Mn_{0,7}Fe_{0,3}Fe_2O_4$, обладающим особым свойством, отличающим его от остальных феррошпинелей, кроме феррита кобальта $CoFe_2O_4$.

Феррит марганца состава $Mn_{0,7}Fe_{0,3}Fe_2O_4$ демонстрирует аномальное сочетание положительных значений константы магнитной анизотропии K_1 и магнитострикции λ_s . Это отличает его от простых феррошпинелей, включая стехиометрический $MnFe_2O_4$, для которых характерны отрицательные величины этих параметров. Для сравнения, феррит кобальта $CoFe_2O_4$ характеризуется положительной константой анизотропии K_1 , но отрицательной магнитострикцией λ_s [28]. Поэтому твердые растворы $MnFe_2O_4$ и $Mn_{0,7}Fe_{0,3}Fe_2O_4$, обладающие противоположными знаками константы анизотропии обладают слабым полем анизотропии в результате компенсации констант [19]. Это обеспечивает легкость перемагничивания ферритов во внешнем магнитном поле и повышение магнитной проницаемости. Увеличение количества феррита цинка $ZnFe_2O_4$ в растворе влияет только на температуру Кюри T_c , определяя ход температурной зависимости константы анизотропии от температуры [36]. Снижение температуры Кюри также обеспечивает повышение магнитной проницаемости феррита, поскольку вблизи этой температуры константа анизотропии стремится к нулю.

Следовательно, константа анизотропии Mn-Zn-феррита, формируемая результирующей суммой констант анизотропии, сохраняется незначительной на всем температурном интервале, меняя знак от отрицательного при возрастании температуры до положительного в точке компенсации T_0 , близкой к комнатной (рисунок 1.21) [36, 39].

Феррит состава $Mn_{0,7}Fe_{0,3}Fe_2O_4$ представляет собой твёрдый раствор на основе $MnFe_2O_4$ и Fe_3O_4 , синтезированный при избытке оксида железа относительно стехиометрического соотношения 50 мол.%. Ключевым параметром, определяющим положение точки магнитной компенсации (T_0) в Mn-Zn ферритах, является концентрация этого избытка: с её ростом T_0 смещается в область более низких температур [19, 30]. Малые значения констант анизотропии и магнитострикции обеспечивают высокие значения магнитной проницаемости вблизи точки компенсации T_0 и температуры Кюри (рисунок 1.22).

Как видно из рисунка 1.21, константа анизотропии Mn - Zn-ферритов принимает нулевое значение в точке изменения знака константы T_0 , где меняет знак и в точке Кюри (T_c) [19]. Вблизи этих температур значения магнитной проницаемости достигают максимума, а значения магнитных потерь близки к минимуму (рисунки 1.22 и 1.23). С увеличением размера зерен в ферритах повышается подвижность доменных стенок, что также повышает магнитную проницаемость.

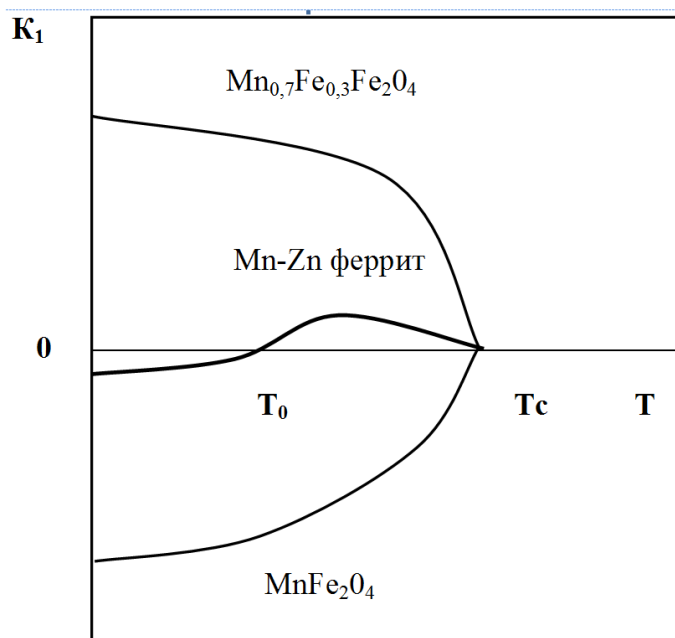


Рисунок 1.21 – Взаимосвязь зависимостей результирующей константы анизотропии K_1 Mn-Zn феррита от температуры и констант анизотропии ферритов $MnFe_2O_4$ и $Mn_{0,7}Fe_{0,3}Fe_2O_4$, образующих твердый раствор [30]

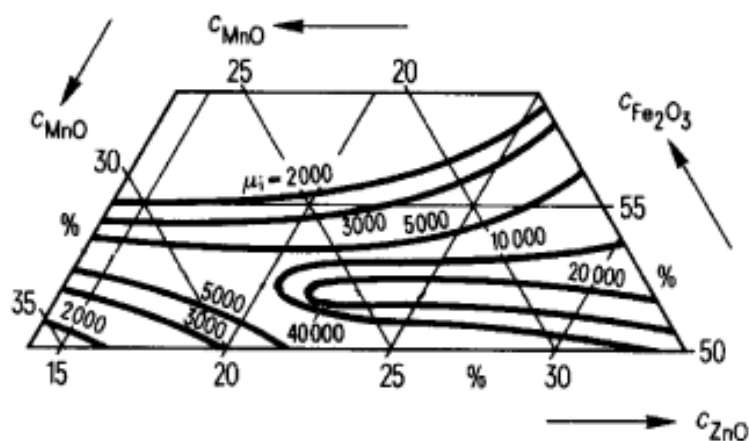


Рисунок 1. 22 – Зависимость начальной магнитной проницаемости Mn-Zn ферритов (моль. %) от базового состава [30]

С увеличением содержания избытка оксида железа в составе феррита (что равносильно увеличению количества $\text{Mn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$) эта точка T_0 смещается в область низких температур [30]. Это приводит к смещению в область низких температур пиков магнитной проницаемости и минимумов магнитных потерь, соответствующих пикам проницаемостей (рисунок 1.24). Магнитные потери в ферритах в значительной степени определяются потерями на гистерезис. Поскольку повышение магнитной проницаемости снижает потери на гистерезис, общий уровень магнитных потерь достигает минимума вблизи пиков магнитной проницаемости, достигаемых у температуры T_0 и температуры Кюри [38].

Следовательно, для достижения в ферритах вблизи температур эксплуатации высоких значений магнитной проницаемости, необходимо контролировать концентрацию катионов Fe^{2+} в их составе. На количество катионов Fe^{2+} в ферритах оказывает влияние избыток оксида железа сверх стехиометрии в базовом составе. Кроме этого, наличие примесей катионов с высокой степенью окисления (Ti^{4+} , Ge^{4+} , Si^{4+} и др.) в решетке, способно восстанавливать катионы Fe^{3+} до Fe^{2+} , изменяя магнитную анизотропию ферритов [39].

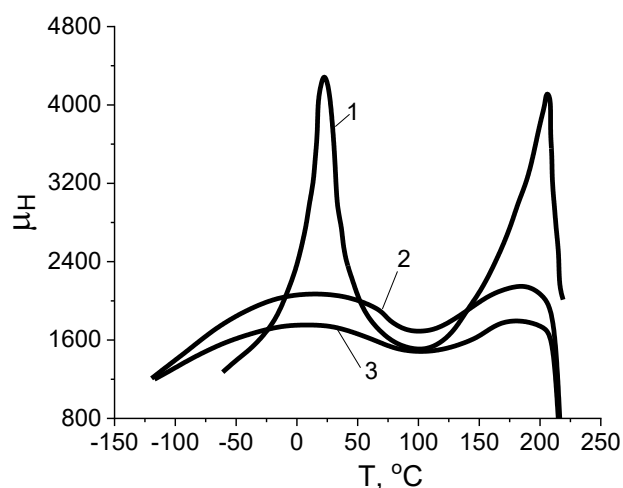


Рисунок 1.23 – Температурные зависимости магнитной проницаемости $\mu_H(T)$ в Mn-Zn ферритах со средним размером зерен: 1 – 800 мкм; 2 – 9 мкм; 3 – 7 мкм [30]

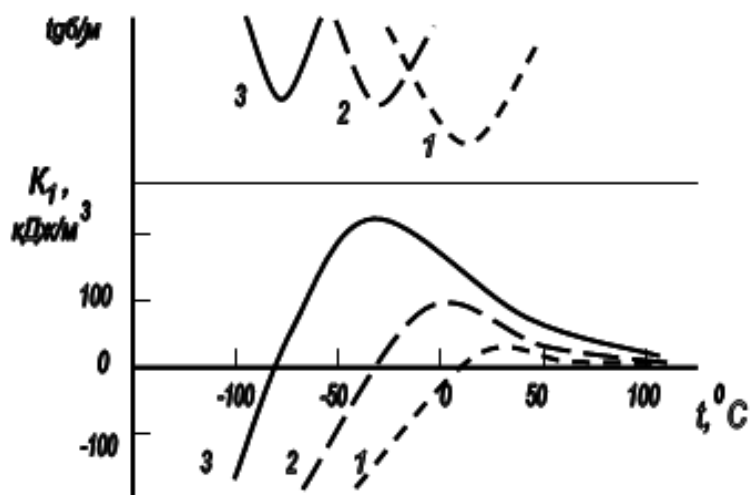


Рисунок 1.24 – Влияние избытка оксида железа сверх стехиометрии (% по массе) в Mn-Zn ферритах на зависимость константы кристаллографической анизотропии K_1 и относительного тангенса угла магнитных потерь от температуры: 1 – 2,8; 2 – 3,0; 3 – 3,3 [30]

Концентрация катионов Fe^{2+} в ферритах определяется не только избытком оксида железа, но и парциальным давлением кислорода (pO_2) в газовой фазе при спекании, которое регулирует равновесие $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$. Повышение pO_2 смещает данное равновесие в сторону окисления, снижая концентрацию ионов Fe^{2+} . В связи с этим, в технологии производства Mn-Zn ферритов обязательному контролю подлежит парциальное давление кислорода в печи, в особенности на критической стадии охлаждения [36]. Для удобства регулирования

парциального давления кислорода в печи в процессе охлаждения часто используют универсальную диаграмму, приведенную на рисунке 1.25.

Свойства некоторых Mn-Zn-ферритов приведены в таблице 1.6. Марки ферритов с относительно низкой термостабильностью свойств входят в группу I, а в группу II входят термостабильные марки. Для повышения термостабильности в ферриты вводят оксиды кобальта, кальция и других металлов.

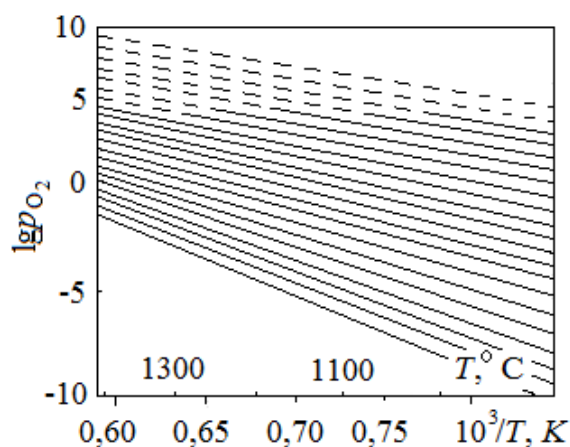


Рисунок 1.25 – Универсальная диаграмма равновесного парциального давления кислорода в газовой среде при термической обработке ферритов-шпинелей [36].

Исторически, первыми (в 40-х годах XX века) в технике из магнитомягких ферритов стали применяться Ni-Zn-ферриты. Составы Ni-Zn-ферритов были разработаны сотрудником фирмы «Филипс» Я. Сноekom [40]. По сравнению с другими известными к тому времени магнитными материалами, полученные ферриты обладали более высокой магнитной проницаемостью в сочетании с низкими потерями в килогерцовом диапазоне частот.

Таблица 1.6 – Электромагнитные параметры основных марок Mn-Zn- ферритов, полученные при измерении при амплитуде поля $H=800$ А/м и частоте 100 кГц [17]

Группа	Марка	μ_n	ρ , Ом·см	T_c , °C	Параметры петли			ρ , г/см ³
					B , Тл	B_r , Тл	H_c , А/м	
I	6000НМ	6000	10	110	0,35	0,11	8	4,6-4,8
	4000НМ	4000	50	140	0,35	0,13	8	4,6-4,8
	2000НМ	2000	50	200	0,38	0,13	24	4,4-4,6
II	2000НМ1	2000	500	200	0,38	0,12	12	4,3-4,7
	1500НМ3	1500	2000	200	0,38	0,08	16	4,37-4,7
	700НМ	700	2000	240	0,38	0,05	240	4,3

С увеличением концентрации катионов цинка в Ni-Zn-ферритах, как и в случае Mn-Zn-ферритов, заметно снижается температура Кюри T_c . Особенностью Ni-Zn-ферритов является отрицательное значение константы кристаллографической анизотропии K_1 на всем температурном интервале от 0K до T_c и убывает до нуля при T_c [19]. Отсутствие характерного для Mn-Zn-ферритов перехода через нулевое значение T_0 константы K_1 в Ni-Zn-ферритах приводит к тому, что величина магнитной проницаемости достигает максимума только у точки T_c (рисунок 1.26). Увеличение содержания феррита цинка, как и в случае других известных ферритов, повышает величину магнитной проницаемости, одновременно снижая термостабильность свойств [17].

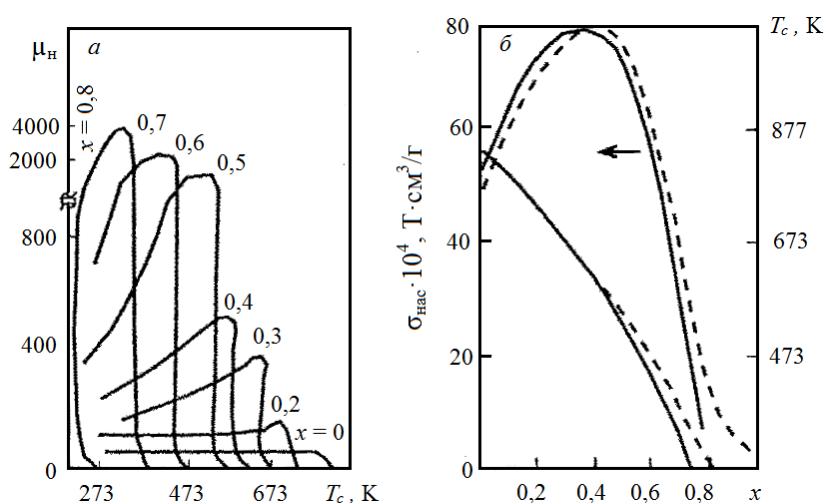


Рисунок 1.26 – Зависимости начальной проницаемости μ_H (а) и удельной намагниченности насыщения $\sigma_{нас}$ (б) от базового состава феррита системы $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ при медленном охлаждении после спекания при 1320 °C (сплошные линии) и закалке на воздухе (штриховые) [17]

Закономерности влияния базового состава и температуры спекания на начальную магнитную проницаемость Ni-Zn-ферритов приведены в работе [17]. Составы, обеспечивающие значения начальной проницаемости μ_H более 1000, при температурах спекания $T_{сп}$ не более 1320 °C близки к стехиометрическим (рисунок 1.27 а). Отклонение от стехиометрического содержания оксида железа, как в сторону избытка, так и недостатка, приводит к снижению магнитной проницаемости. Максимальные значения проницаемости ($\mu_H > 4000$) достигаются при температуре спекания $T_{сп} > 1320$ °C и коррелируют с незначительным избытком Fe_2O_3 относительно стехиометрического состава (рисунки 1.27, в, г). С ростом температуры спекания оптимум состава смещается в область больших

концентраций Fe_2O_3 , что обеспечивает дальнейшее увеличение магнитной проницаемости до 5000 (рисунок 1.27, в).

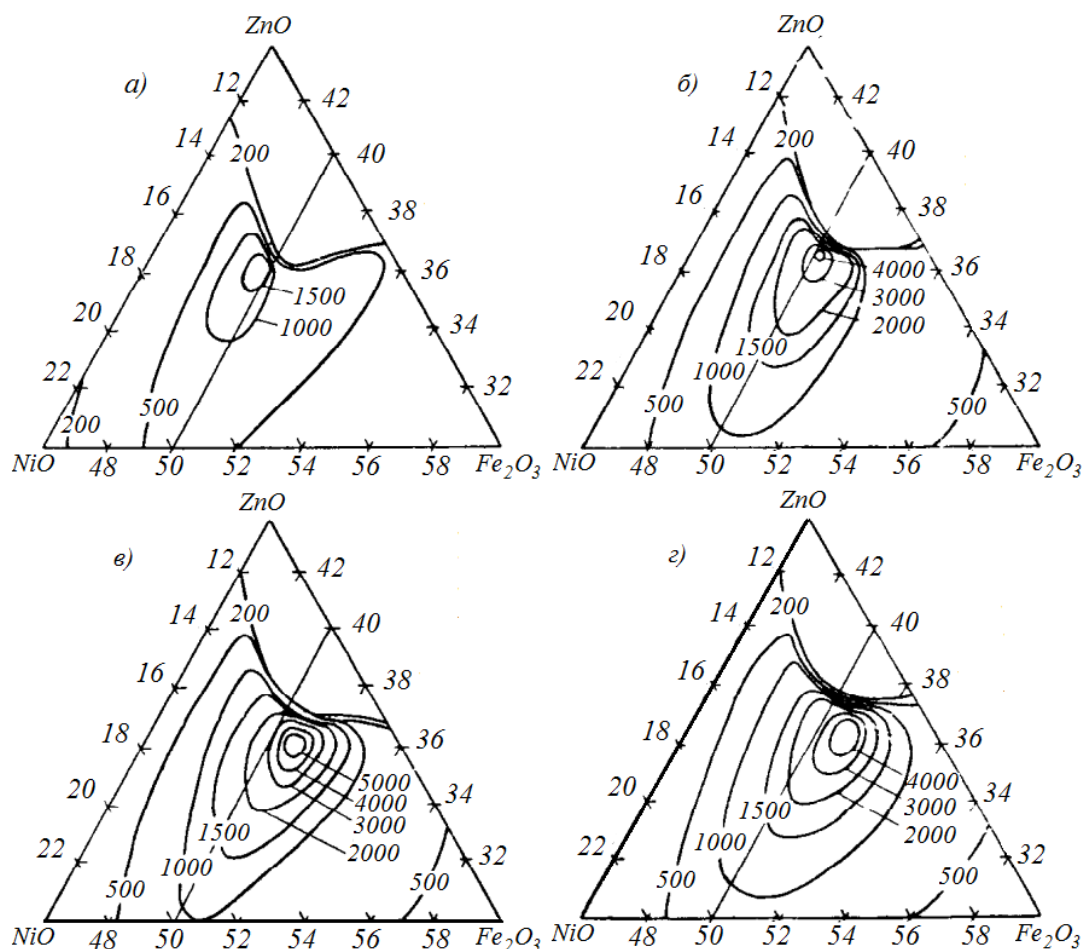


Рисунок 1.27 - Влияние температуры спекания ферритов системы $\text{NiO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ на величину начальной магнитной проницаемости μ_n , 1240° С (а) 1320° С (б), 1375° С (в) и 1420° С (г) [17]

Наиболее высокие значения магнитной проницаемости Ni-Zn - ферритов, как видно из рисунка 1.26, достигаются вблизи составов с небольшим избытком Fe_2O_3 сверх стехиометрии [17]. Установлено, что избыток Fe_2O_3 сверх стехиометрии в базовом составе повышает температуру Кюри, что обусловлено формированием твердого раствора феррита с магнетитом, обладающим высокой температурой Кюри (575°С) (рисунок 1.28). Однако, дальнейшее повышение содержания оксида железа свыше 30 моль% относительно стехиометрии, резко снижает точку Кюри из-за выделения второй фазы гематита в феррите.

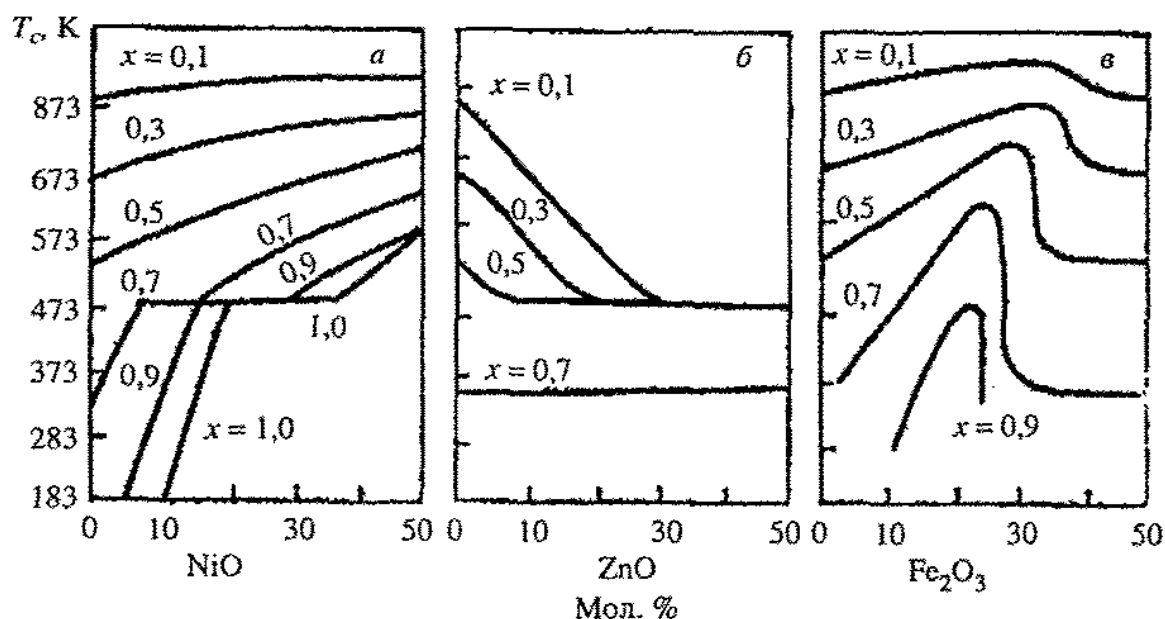


Рисунок 1.28 – Зависимость точки Кюри ферритов системы $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$: в зависимости от избытков оксидов в базовом составе: а – NiO , б – ZnO , в – Fe_2O_3 . $T_{\text{сп}} = 1320^\circ\text{C}$ [17]

Для достижения заданного количества ионов Fe^{2+} в ферритах системы $\text{Zn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и Fe_3O_4 необходимо контролировать избыток оксида железа для предотвращения выпадения второй фазы. Для сохранения однофазности необходимо проводить охлаждение после спекания в печи в соответствии с универсальной диаграммой (рисунок 1.25), как и в случае с Mn-Zn -ферритами, поскольку эта диаграмма может быть использована для спекания различных твердых растворов ферритов–шпинелей [28].

Увеличение магнитной проницаемости с ростом содержания катионов Fe^{2+} , т. е. магнетита в составе феррита в случае Ni-Zn -ферритов, обусловлено снижением величины константы магнитострикции λ_s , поскольку магнетит, обладая отрицательными значениями констант магнитострикции, способствует компенсации положительных значений констант магнитострикции никелевого феррита [19].

Промышленные марки Ni-Zn -ферритов обладают значениями магнитной проницаемости не более 4000, что ниже магнитной проницаемости Mn-Zn -ферритов, достигающих 40000. Однако они обладают значительно более высокими значениями удельного сопротивления и используются в более высокочастотном диапазоне рабочих частот [19]. Относительно высокая стабильность валентного состояния ионов Fe^{3+} в Ni-Zn -ферритах стехиометрических составов при изменении температуры определяет относительную простоту их технологии, поскольку их свойства слабо зависят от

парциального давления кислорода в печи спекания, и спекание осуществляется в воздушной среде. Свойства некоторых марок Ni-Zn ферритов приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 - Электромагнитные параметры Ni-Zn ферритов различных марок [17]

Марка	μ_n	$(\text{tg}\delta_\mu / \mu_n) \cdot 10^4$ в поле, А/м		При частоте f, МГц
		0,8	8	
7ВН	7±1	680	-	70
20ВН	20±4	300	-	30
30ВН	30±5	170	-	30
50ВН	50±10	160	-	20
150ВН	150±20	135	-	12
100НН	100±20	125	-	7
400НН1	400±80	12	25	0,1
600НН	600±80	30	50	0,1
1000НН	1000±200	50	150	0,1
2000НН	1800-2400	85	270	0,1

Mg-Zn ферриты нашли широкое применение в радиоэлектронике, несмотря на некоторое отставание от Ni-Zn ферритов по комплексу электромагнитных характеристик. Ключевым преимуществом магний-цинковой системы является использование в качестве сырья оксида магния, который отличается низкой стоимостью и отсутствием токсичности в противовес дорогостоящему и токсичному оксиду никеля [30].

Прорывные исследования электромагнитных свойств Mg-Zn ферритов были выполнены группой Сноука [40]. Несмотря на это, первоначальный интерес к данному классу материалов для практического применения был ограничен, что объяснялось их более низкой магнитной проницаемостью по сравнению с Ni-Zn аналогами. В настоящее время в связи повышением дефицитности и стоимости оксида никеля повысился интерес к Mg-Zn-ферритам в качестве альтернативы Ni-Zn-ферритам.

Особенности влияния базового состава Mg-Zn-ферритов на их электромагнитные свойства подробно изложены в работе [41]. На рисунке 1.29 приведены полученные в данной работе результаты влияния базового состава на величину начальной магнитной проницаемости ферритов системы MgO-ZnO-Fe₂O₃. Вблизи стехиометрического состава по оксиду железа μ_n достигает значений, превышающих 2000. В Mg-Zn-ферритах стехиометрических составов также наблюдается устойчивость валентного состояния ионов Fe³⁺ при высоких температурах, и спекание осуществляется в воздушной среде [41].

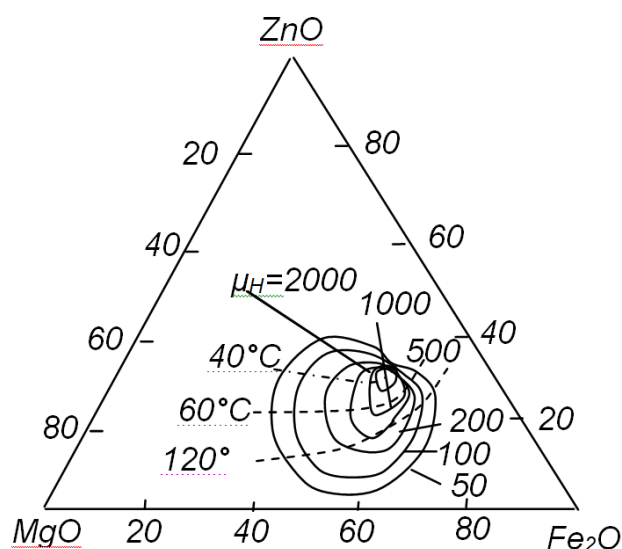


Рисунок 1.29 – Влияние базового состава [% (мол.)] на начальную магнитную проницаемость ферритов системы $\text{MgO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ [41]

Подробные исследования фазовые равновесия в тройной системе $\text{MgO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ различными методами проведены в работе [42]. Данные по влиянию температуры спекания на фазовые равновесия в системе $\text{MgO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ приведены на рисунке 1.30 [43].

Весьма перспективными являются Mg-Mn-Zn -ферриты, обладающие более высоким уровнем электромагнитных свойств по сравнению с Mg-Zn -ферритами [42]. Величина начальной проницаемости ферритов системы $\text{Mg}_{0,5-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ достигает 2000 при значениях $x=0,04\div 0,08$ (рисунок 1.31).

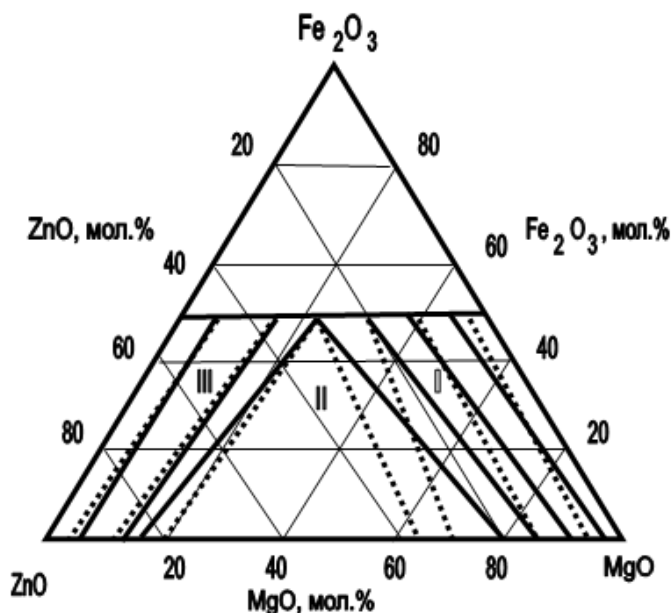


Рисунок 1.30 – Фазовые равновесия в тройной системе $\text{MgO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ после спекания при температуре 910°C (конноды в виде сплошных линий) и при температуре 1285°C (штриховые линии) [43]

Повышение содержания Fe_2O_3 в базовом составе сверх стехиометрии повышает магнитную проницаемость Mg-Mn-Zn-ферритов по аналогии с Ni-Zn-ферритами, что обусловлено возрастанием содержания магнетита в феррите [43].

Основы теории ферромагнетизма Нееля применимы не только к феррошпинелям, но и к феррогранатам. В таблице 1.8 приведены возможные способы расположения катионов Fe^{3+} и Me^{3+} вокруг аниона O^{2-} с формированием косвенного обменного взаимодействия. Значения констант анизотропии и магнитострикции некоторых простых ферритов со структурой граната приведены в таблице 1.9.

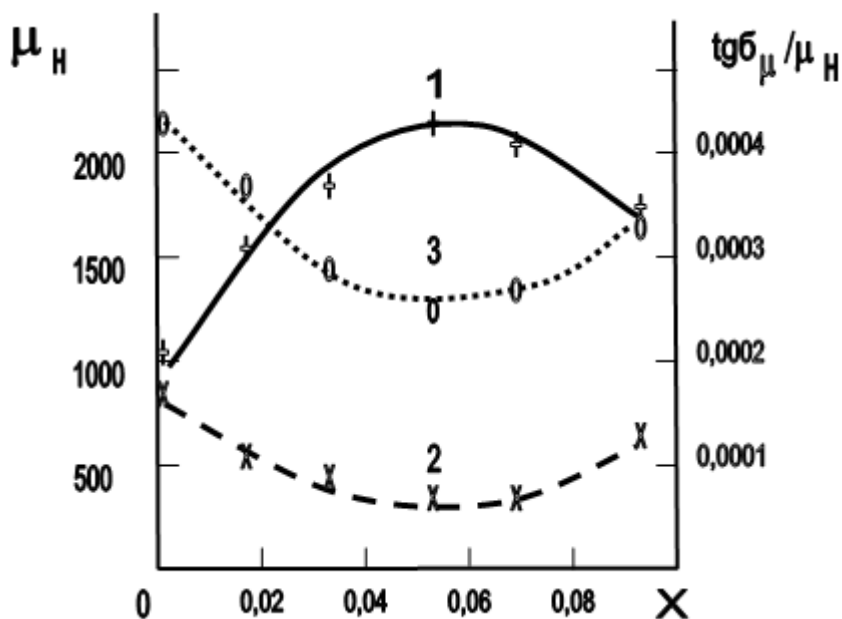


Рисунок 1.31 – Влияние базового состава ферритов системы $\text{Mg}_{0.45-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.55}\text{Fe}_2\text{O}_4$ на начальную магнитную проницаемость (1) и относительного тангенса угла потерь в зависимости от амплитуды магнитного поля - 0,8 А/м (2) и 8 А/м (3) (частота поля 100 кГц) [43]

Таблица 1.8 – Основные параметры косвенного обменного взаимодействия в структурах ферритов-гранатов [43]

Тип взаимодействия	Угол, град	Расстояние между катионами (через ион O^{2-}), пм
$Fe_d^{3+} - O^{2-} - Fe_a^{3+}$	126,6	388
$Me_C^{3+} - O^{2-} - Fe_a^{3+}$	100	443
$Me_C^{3+} - O^{2-} - Me_c^{3+}$	104,7	480
$Me_C^{3+} - O^{2-} - Fe_d^{3+}$	122,2	431(452)

Отличительной особенностью строения ферритов-гранатов является наличие трех магнитных подрешеток $24d$, $16a$ и $24c$ [43]. При изучении магнитного упорядочения в ферритах – гранатах представляет интерес два случая. В первом случае позиция $24c$ заполнена немагнитными ионами Me^{3+} типа Y, Lu. А во втором случае позиция $24c$ заполнена ионами, обладающими магнитным моментом, типа Gd, Sm, Eu, Er, Dy и др.

В первом случае, когда ион Me^{3+} – немагнитный, доминирует косвенное взаимодействие между катионами Fe^{3+} в позициях $16a$ и $24d$. Близость расстояния между этими ионами (388 пм) и большой угол взаимодействия (126,6 град) обеспечивает довольно сильное взаимодействие с отрицательным знаком [19]. Отрицательный знак константы обменного взаимодействия формирует антипараллельную ориентацию магнитных моментов подрешеток $24d$ и $16a$. С учетом количества четырех катионов Fe^{3+} в положении $16a$ и шести катионов в положении $24d$, в одной формульной единице феррограната $3Me_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ для вычисления его магнитного момента применяется формула [19]:

$$n_B = n_B^{24d} - n_B^{16a} = 10\mu_B. \quad (1.9)$$

Таблица 1.9 – Константы анизотропии и магнитострикции простых ферритов-гранатов $R_3Fe_5O_{12}$ (λ – константа магнитострикции; K_1 – константа магнитной кристаллографической анизотропии) [43]

R	$-K_1 \cdot 10^{-3}, \text{ эрг/см}^3$	$-\lambda_{111} \cdot 10^6$	$-\lambda_{100} \cdot 10^6$
Y	5,7 – 6,2	2,4 – 2,8	1,25 – 1,4
Sm	17,4	8,5	–21
Eu	38	–1,8	–21
Gd	6 – 6,7	2,9 – 3,1	–0,2–0
Tb	6,3 – 8,2	–12,0	3,3
Dy	5 – 6,3	5,9	12,5
Ho	5,0 ÷ 6,3	3,4 – 4,0	3,4 – 4,0
Er	6	4,9	–2
Tm	5,8 – 11	5,2	–1,4
Yb	6,1 – 7,2	4,5	–1,4
Lu	5,2 – 6	2,4	1,4

Во втором случае, когда катион Me^{3+} является магнитным, кристаллическая структура формирует три магнитные подрешётки: 24d, 16a и 24c. При этом, наряду с сохраняющимся косвенным обменным взаимодействием между подрешётками 24d и 16a, возникает дополнительное взаимодействие между катионами в позициях 24c и 24d. Взаимодействие 24d–16a остаётся пренебрежимо малым из-за большого межатомного расстояния и угла, близкого к 90° , что ослабляет суперобмен. Для расчёта результирующего магнитного момента ферритов-гранатов в данной конфигурации применяется формула [19]:

$$n_B = n_B^{24c} - (n_B^{24d} - n_B^{16a}) = n_B^{24c} - (6 - 4)5\mu_B = (n_B^{24c} - 10)\mu_B. \quad (1.10)$$

Отличительными особенностями электромагнитных свойств феррогранатов являются [19, 35]:

- большинство феррогранатов (кроме ферритов самария, иттрия, европия) характеризуются наличием на зависимости намагниченности насыщения I_s от температуры точки компенсации намагниченности T_0 (рисунок 1.21);
- температура Кюри большинства известных моноферритов-гранатов примерно одинакова и равна $290 \pm 15^\circ\text{C}$ [19, 35].

На рис. 1.33 представлена зависимость намагниченности насыщения феррогранатов системы $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ от температуры.

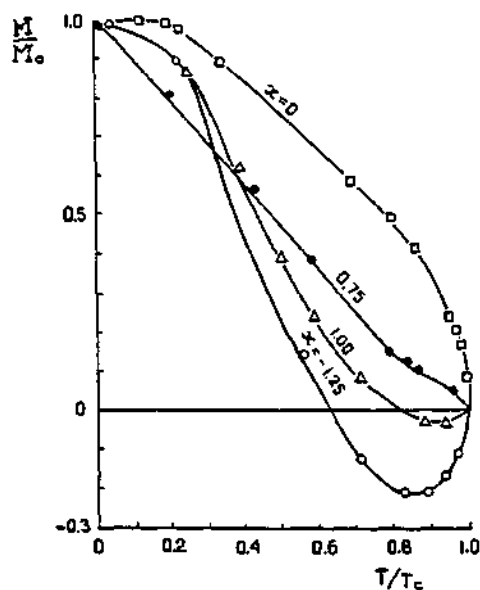


Рисунок 1.32 – Зависимость намагниченности насыщения феррогранатов системы $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ от температуры

В простых феррогранатах $3Y_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$ и $3Lu_2O_3 \cdot 5Fe_2O_3$, содержащих диамагнитные катионы Y^{3+} и Lu^{3+} , на температурной зависимости отсутствует точка компенсации намагниченности T_0 и наблюдается стандартный для ферромагнетиков вид температурной зависимости намагниченности насыщения I_s от температуры [35]. Такая отличительная особенность обусловлена тем, что косвенное обменное взаимодействие возможна только между катионами Fe^{3+} , размещенными в позициях 16a и 24d.

При определенной температуре в феррогранатах, содержащих в подрешетке 24c магнитные ионы лантаноидов, наступает состояние с нулевым общим магнитным моментом. Это объясняется формированием дополнительного косвенного обменного взаимодействия. Поскольку это взаимодействие более слабое, оно быстрее падает с ростом температуры. Следовательно, его вклад в общую намагниченность тоже уменьшается быстрее, чем вклад подрешеток 16a и 24d. На температурной зависимости намагниченности возникает точка компенсации T_0 (рис. 1.21, 1.33) [29].

При замещении одних катионов Me на другие катионы Me' в подрешетке 24c, формула феррита может быть записана в виде $Me_{3-x}Me'_xFe_5O_{12}$, и для выражения магнитного момента можно использовать выражение [29]:

$$n_B = (6 - 2x)n_B^{24c}Me + 2xn_B^{24c}Me' - (6n_B^{24a}Me - 4n_B^{16d}Me). \quad (1.11)$$

При наличии в одной подрешетке катионов разных сортов наблюдаются аномальные зависимости намагниченности насыщения от температуры (рисунок 1.32).

Опытные данные намагниченности при 0К удовлетворительно согласуются с уравнением (1.10). Однако, при образовании растворов ферритов-гранатов иттрия с лантаном, самарием, неодимом, празеодимом и европием наблюдаются результаты, отличные от расчетных данных [43]. Редкоземельные катионы (La, Pr, Nd, Sm, Eu), входящие в подгруппу церия, обладают особенностью, состоящей в противоположной ориентации спиновых и орбитальных моментов. В результате спиновые магнитные моменты ионов в подрешетке 24с ослабляют результирующую намагниченность подрешеток 24d и 16a, а орбитальные моменты способствуют ее усилению.

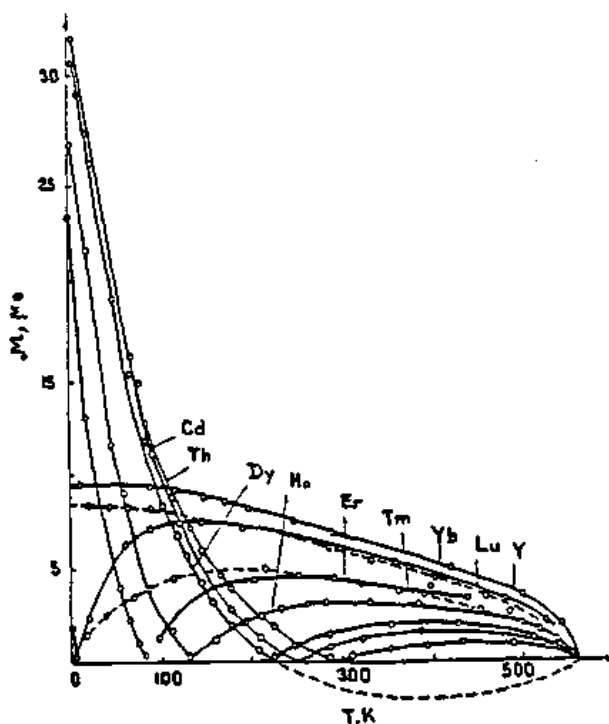


Рисунок 1.33 - Влияние температуры на магнитные моменты ферритов-гранатов различных составов $Me_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ [19]

Часто в феррогранатах используют замещения ионов Fe^{3+} в подрешетках 16a и 24d катионами Al^{3+} , Cr^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Ga^{3+} . В зависимости от своей природы, эти катионы могут занимать тетраэдрические (Al^{3+} , Ga^{3+}) или октаэдрические (Cr^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+}) позиции. При

расчете магнитных моментов в каждом случае могут быть использованы выражения [19, 35]:

– в случае замещения в позиции $24a$:

$$n_B = n_B^{24c} - (6-x)n_B^{24d} + n_B^{16d}. \quad (1.12)$$

– в случае замещения в позиции $16a$:

$$n_B = n_B^{24c} - 6n_B^{24d} + (4-x)n_B^{16a}. \quad (1.13)$$

На рисунке 1.34 показано влияние замещения ионов Fe^{3+} ионами Ga^{3+} и Cr^{3+} на величину магнитного момента феррита иттрия. Учитывая, что ионы Ga^{3+} занимают тетраэдрические пустоты, имеем собственный магнитный момент n_B

$$n_B = (6-x)n_B^{24d} - 4n_B^{16a}, \quad (1.14)$$

а ионы Cr^{3+} расположены в октаэдрических позициях, получим [19, 35]

$$n_B = 6n_B^{24d} - (4-x)n_B^{16a} - 4xn_B^{16a}. \quad (1.15)$$

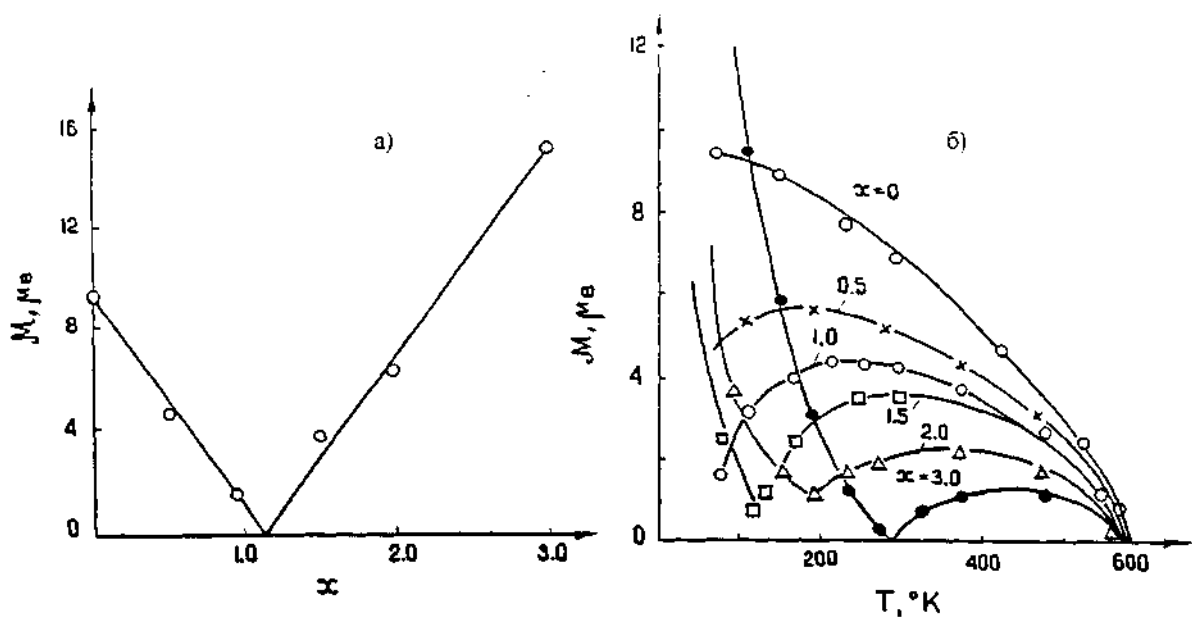


Рисунок 1.34 - Влияние состава на магнитный момент (при 0 К) для ферритов системы $YMe_xFe_{5-x}O_{12}$ [19, 35]

Расчётные значения магнитных моментов демонстрируют соответствие экспериментальным данным исключительно при низких степенях замещения (x). Наблюдаемое с ростом x расхождение, вероятно, связано с перераспределением катионов Ga^{3+} и Cr^{3+} по кристаллографическим позициям. Рост концентрации немагнитных катионов в 16а- и 24d-позициях снижает энергию косвенного обменного взаимодействия по каналу $Fe_a^{3+}-O^{2-}-Fe_d^{3+}$, что и приводит к уменьшению магнитного момента феррогранатов. При высоких уровнях замещения ($x > 0,4$) наблюдается фазовая сегрегация, существенно снижающая намагниченность насыщения в системе $Y_3Cr_xFe_{5-x}O_{12}$ [19, 35].

В случае замещения катионов Fe^{3+} катионами Cr^{3+} в подрешетке 24с в феррогранатах $Gd_3Me_xFe_{5-x}O_{12}$ наблюдается некоторое увеличение намагниченности (рис. 1.35). При высоком содержании ионов Cr^{3+} ($x > 0,4$) наблюдается резкое снижение намагниченности в результате выпадения второй фазы ($GdCrO_3$) [19, 35].

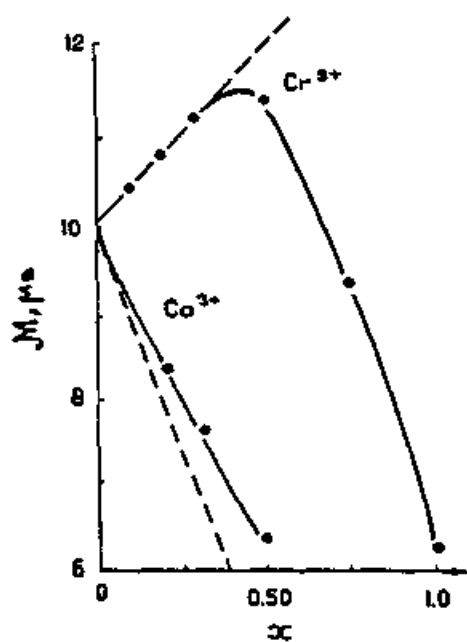


Рисунок 1.35 - Значения магнитных моментов (при 0 К) для Со- и Сг- замещенных феррогранатов состава $Gd_3Me_xFe_{5-x}O_{12}$. Сплошные кривые – расчетные данные, точки и пунктирные кривые – экспериментальные данные [19, 35]

В ферритах-гранатах возможны также типы взаимодействий $2Me^{3+} \rightleftharpoons Me^{4+} + Me^{2+}$, где $Me^{3+}=Fe^{3+}$, Y^{3+} и РЗЭ; $Me^{4+}=Zr^{4+}$, Sn^{4+} , Ge^{4+} , Si^{4+} ; $Me^{2+}=Ca^{2+}$, Mn^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} [19, 35].

В этих случаях часто наблюдаются одновременные замещения катионов Fe^{3+} и редкоземельного катиона, когда вновь вводимые катионы одновременно проникают во все три подрешетки. Появление различных катионов в подрешетках ферритов-гранатов значительно затрудняет вычисление магнитных моментов, поскольку это обуславливает заметные отклонения от трехподрешеточной модели Нееля [19].

Значения магнитных моментов некоторых феррогранатов, полученные расчетным путем по формулам (1.11) и (1.12) и экспериментальные значения, приведены в таблице 1.10. Из данных видны расхождения значений от теории, и требуется учет вклада орбитального магнитного момента редкоземельных ионов в суммарный магнитный момент. Однако, и такой прием не всегда обеспечивает удовлетворительную точность расчетов, поскольку необходимо учитывать влияние орбитального момента на величину общего момента [19].

Как и в случае ферритов-шпинелей, трехподрешеточная модель Нееля для ферритов-гранатов хорошо описывает опытные данные только при небольших количествах немагнитных катионов [19]. В случае большого количества немагнитных ионов часто применяется модель Гильо, позволяющая обеспечить более точные расчеты. Модель Гильо основана на теоретико-вероятностном подходе и опирается на следующие положения [29]:

1. Определяющий вклад в магнетизм феррогранатов вносят магнитные катионы, координированные не менее чем с двумя магнитными катионами в смежных кристаллографических позициях.

2. Рост числа активных каналов косвенного обмена, приходящихся на один магнитный катион в структуре, обуславливает повышение температуры Кюри.

При достаточно большом количестве немагнитных ионов модель Гильо также дает отклонения от эксперимента. Это обусловлено тем, что в модели Гильо изменение количества обменных связей при разбавлении немагнитными катионами не учитываются изменения геометрии обменного взаимодействия.

Таблица 1.10 - Сравнение расчетных и экспериментальных значений магнитных моментов, точки Кюри T_c и точки компенсации T_0 некоторых феррогранатов (S – спиновое квантовое число; L – орбитальное квантовое число; J – полное квантовое число ионов) [19]

Феррит	S	L	J	n_B (расчет)		n_B (эспер.)	T_c , К	T_K , К
				с учетом $2S$	с учетом $L+2S$			
$3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	0	0	0	10	10	9,44	560	—

$3\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	5/2	-5	0	20	10	9,32	578	—
$3\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	3	-3	3	26	8	5,15	566	—
$3\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	7/2	0	7	32	32	30,5	564	290
$3\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	3	3	9	26	44	31,4	568	246
$3\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	5/2	5	10	20	50	32,5	563	220
$3\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	2	6	10	14	50	27,5	567	136
$3\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	3/2	6	0	8	44	23,1	556	84
$3\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	1	5	7	2	32	2,0	549	4–20
$3\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	1/2	3	4	4	14	0	548	0–7
$3\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{Fe}_2\text{O}_3$	0	0	0	10	10	8,32	549	—

В общем случае модель Гильо позволяет получить более точное согласие опытных данных с расчетными данными по сравнению с моделью Нееля, включая ферриты систем $\text{Y}_3\text{Ca}_x\text{Me}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ (где $\text{Me} = \text{Sn}^{4+}$ или Zr^{4+}) и $\text{Y}_3\text{Me}_x\text{Fe}_{2-x}\text{Fe}_3\text{O}_{12}$ (где $\text{Me} = \text{Sc}^{3+}$ или In^{3+}) и др. (рисунок 1.36) [29].

В ферритах-гранатах возможны различные замещения катионов в подрешетках $24c$, $24d$ и $16a$. Такие замещения позволяют изучить различные виды косвенного обменного взаимодействия. Способность ферритов-гранатов к изоморфным замещениям позволяет получать ферриты с самыми разнообразными свойствами для практических целей. Широкое применение в СВЧ- и вычислительной технике получили твердые растворы ферритов-гранатов систем: $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Ge}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Mg}_x\text{Si}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$, $\text{Y}_3\text{Ca}_x\text{Si}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$, $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Me}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$, ($\text{Me} = \text{Zr}^{4+}$, Ti^{4+} , Sn^{4+}), $\text{Y}_{3-x}\text{Ca}_x\text{V}_{0,5}^{5+}\text{Fe}_{5-0,5x}\text{O}_{12}$, $\text{Y}_{3-y}\text{Bi}_y\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ и многие другие [29].

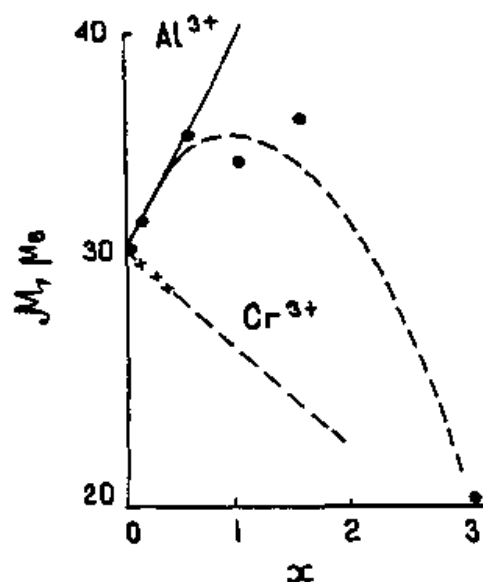


Рисунок 1.36 - Концентрационная зависимость магнитных моментов (при 0 К) для ферритов $Y_{3-x}Ca_xMe_xFe_{5-x}Fe_3O_{12}$ и $Y_3Me_xFe_{5-x}O_{12}$. Пунктирная кривая – расчетные данные; точки – экспериментальные данные: x – Zr^{4+} ; Δ – Sn^{4+} , o – In^{3+} [29]

1.3 Электрические свойства основных типов ферритов со структурой граната и шпинели

Электрические свойства ферритов позволяют оценить их поведение при воздействии электрического поля. Основным свойством материалов по отношению к электрическому полю является электропроводность. Заметное влияние на проводимость ферритов оказывает содержание Fe_2O_3 [44].

Исследования показали, что при избытке Fe_2O_3 сверх стехиометрии, электросопротивление Ni-Zn-ферритов снижается на несколько порядков, что вызвано возрастанием количества катионов Fe^{2+} (рис. 1.37) [17]. Такое изменение электросопротивления переводит феррит из состояния диэлектрика в полупроводниковое состояние.

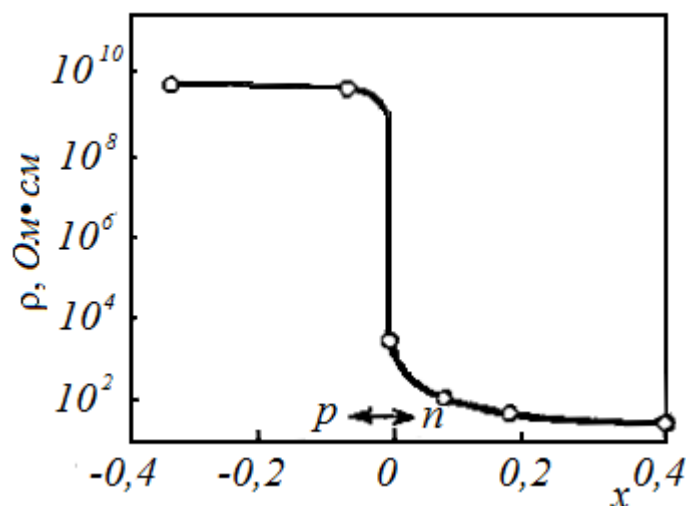


Рисунок 1.37 – Изменение электросопротивления феррита $(\text{NiO})_{0,3}(\text{ZnO})_{0,7}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1+x}$ с ростом количества Fe_2O_3 [17]

Прыжковый механизм электрической проводимости Вервея может наблюдаться не только при наличии разновалентных катионов железа в феррите, но и наличии других разновалентных катионов (например Mn^{2+} и Mn^{3+}) [17]. В общем случае прыжковый механизм Вервея может быть выражен общей схемой: $\text{Me}^{g+}_1 + \text{Me}^{r+}_2 \leftrightarrow \text{Me}^{(g-1)+}_1 + \text{Me}^{(r+1)+}_2$.

Перенос электрона иона Fe^{2+} к иону Fe^{3+} в отсутствие внешнего поля является обратимым: $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$. Преодоление энергетического барьера при прыжке осуществляется за счет энергии теплового движения. Под действием внешнего электрического поля происходит направленное движение электронов и возникает электрический ток [17].

Величина электропроводности феррита влияет на потери на вихревые токи и возрастает от температуры по экспоненциальному закону. Это вызывает заметное увеличение магнитных потерь в феррите с возрастанием температуры (рис. 1.38). Минимум потерь на температурной зависимости в случае Mn-Zn ферритов обусловлен пиком магнитной проницаемости и соответствует минимуму потерь на гистерезис [30].

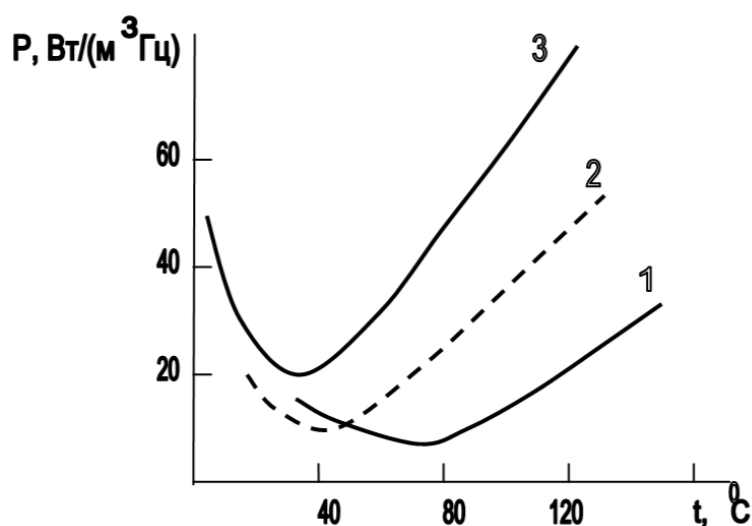


Рисунок 1.38 - Влияние температуры и содержания ионов Fe^{2+} на удельные магнитные потери Mn-Zn-ферритов в поле 0,2 Тл и частоте поля 20 кГц: 1 - $\text{Mn}_{0.59}\text{Zn}_{0.36}\text{Fe}^{2+}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 2 - $\text{Mn}_{0.56}\text{Zn}_{0.34}\text{Fe}^{2+}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$; 3 - $\text{Mn}_{0.54}\text{Zn}_{0.31}\text{Fe}^{2+}_{0.15}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [30]

Установлено, что легирование Mn-Zn-ферритов оксидами кальция, кобальта, меди и титана позволяет снизить их электропроводность, обеспечивая повышение предельной рабочей частоты их эксплуатации [30]. Это объясняется снижением вероятности перехода электронов от ионов Fe^{2+} к ионам Fe^{3+} сильным взаимодействием катионов вводимых добавок и Fe^{2+} в случае кобальта и меди либо формированием диэлектрических прослоек вдоль границ зерен в ферритах в случае кальция и титана. Например, снижение электромагнитных потерь в Mn-Zn-феррите при легировании диоксидом титана может быть объяснено образованием в кристаллической решётке катионных пар $\text{Ti}^{4+}\text{--Fe}^{2+}$. Данные пары блокируют перескок электронов между ионами Fe^{2+} и Fe^{3+} по механизму Вервея в приложенном электрическом поле.

Mn-Zn-ферриты по своим электрическим свойствам относятся к полупроводникам (ρ имеет порядок $10 - 10^2$ Ом·см) и поэтому они применяются в устройствах с рабочей частотой эксплуатации не более 100 кГц [28]. Однако, уменьшение концентрации в феррите катионов Fe^{2+} и легирование до 0,2 % масс. оксидами кальция, кобальта и титана обеспечивает увеличение рабочей частоты их применения до 0,5 - 0,9 МГц. При частотах поля более 1 МГц вместо Mn-Zn-ферритов на практике применяют Ni-Zn- и Mg-Zn-ферриты, обладающие диэлектрическими свойствами. Удельное электрическое сопротивление ферритов сильно зависит от температуры их спекания (таблица 1.11).

Таблица 1.11 - Значения удельного электрического сопротивления ферритов, спеченных при различных температурах [43]

Феррит	ρ , Ом·см при $T_{\text{сп.}}, ^\circ\text{C}$				
	1100	1200	1250	1300	1350
$\text{Ni}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	$6,3 \cdot 10^8$	$4,3 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^3$	10^3	$4,6 \cdot 10^2$
$0,7\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 0,15\text{BaO} \cdot 0,15\text{ZnO}$	—	$2 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^5$	23,3	—

Снижение электросопротивления ферритов с ростом температуры спекания объясняется увеличением содержания ионов Fe^{2+} в ферритах. К снижению ρ в результате увеличения содержания ионов Fe^{2+} приводит увеличение скорости охлаждения после спекания, а также восстановительная атмосфера в печи [44, 45].

Для большинства ферритов зависимость удельного электрического сопротивления ρ ферритов от температуры определяется выражением [17]:

$$\rho = \rho_0 \exp[E_a/(kT)] \quad (1.16)$$

где: ρ_0 – коэффициент, зависящий от природы феррита; E_a – энергия активации, лежащая в пределах 0,1-1 эВ; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. Существование перехода порядок $\rightleftharpoons$ беспорядок в области точки Кюри часто приводит к наличию излома на кривых $\ln \rho = f(1/T)$ (рисунок 1.39) [29].

При наличии в ферритах катионов с малым ионным радиусом, в частности, катионов щелочных металлов (Li, Na), с возрастанием температуры увеличивается вклад в проводимость ферритов ионной проводимости. По Френкелю [46], ионная проводимость может осуществляться несколькими механизмами: перемещением катионов по междоузлиям; последовательным эстафетным перемещением вакансий.

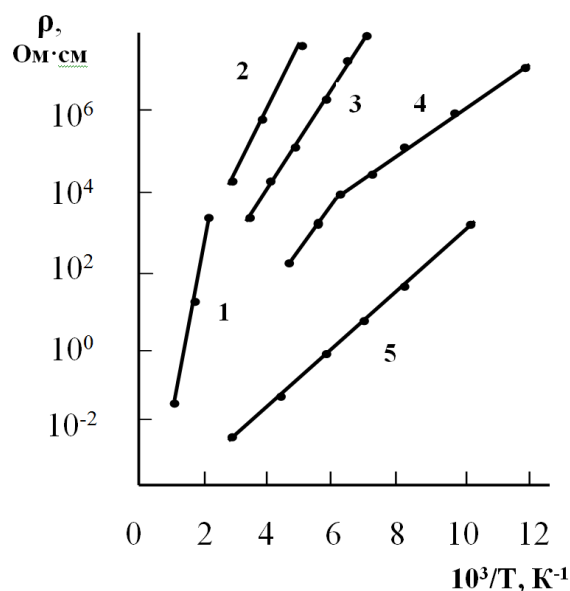


Рисунок 1.39 - Температурная зависимость удельного электрического сопротивления ферритов: 1-BaFe₁₂O₁₉; 2-Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄; 3-ZnFe²⁺W; 4-Ni_{0,64}Zn_{0,34}Fe_{2,02}O₄; 5-Fe²⁺W [43]

По аналогии с полупроводниками, зависимость электропроводности ферритов от температуры объясняется зонной моделью [47]. Собственная проводимость характерна для простых ферритов, обладающих стехиометрией с размещением в эквивалентных пустотах кристаллической решетки только одинаковых катионов с неизменной степенью окисления (ZnFe₂O₄, NiFe₂O₄, Y₃Fe₅O₁₂ и т. д.). Ширина запрещенной зоны в энергетической зоне в данном случае определяет энергию активации электрической проводимости. Примесная проводимость характерна для ферритов, содержащих в эквивалентных кристаллографических позициях катионы одного и того же элемента с разной валентностью (Mn, Fe, Co и т.д.). Энергия активации электрической проводимости в этом случае определяется расположением донорного или акцепторного уровней в запрещенной зоне [47].

В ферритах с собственной проводимостью, формирование электронно-дырочных пар происходит в результате изменения валентностей катионов. Например, это наблюдается в результате равновесия: $Fe^{3+} + Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+} + Fe^{4+}$ с образованием возбужденной пары ($Fe^{2+} + Fe^{4+}$), соответствующего образованию пары носителей: отрицательного (электрона) и положительного (дырки). Для оценки концентрации носителей (электронов n и дырок p), можно использовать статистику Ферми—Дирака [47]:

$$n = p = N_0 \exp[E_v/(2kT)], \quad (1.17)$$

где N_0 – концентрация катионов, принимающих участие в проводимости; E_b – энергия активации для образования возбужденной катионной пары, определяемая разностью потенциалов ионизации. Ширины запрещенной зоны ферритов, составляющей, по разным оценкам, от 3 до 6 эВ, позволяет отнести ферриты к диэлектрикам, их собственная проводимость при комнатной температуре чрезвычайно мала [47].

Примесная проводимость в ферритах образуется, когда часть катионов Fe^{3+} заменяется катионами с более высокой валентностью (Ti^{4+} , Sn^{4+}) [43]. В результате наступает равновесие типа: $Fe^{3+} + Fe^{3+} \leftrightarrow Ti^{4+} + Fe^{2+}$, приводящее к увеличению концентрации катионов Fe^{2+} . Путем изменения количества добавляемого катиона, можно регулировать концентрацию Fe^{2+} . В данном случае носителями являются электроны, локализованные на катионах Fe^{2+} , обеспечивая проводимость n - типа. Положительно заряженные центры $Ti^{4+}(Sn^{4+})$ играют роль дырок. Излом зависимости $\rho = f(1/T)$ в точке Кюри обусловлен наличием двух разных механизмов проводимости в ферритах – собственной и примесной [43].

Исследования показали, что подвижность носителей, рассчитанная с помощью эффекта Холла, с увеличением температуры в ферритах, как правило, уменьшается [48]. Это связано с тем, что в ферритах существуют две взаимодействующие подсистемы: подсистема носителей тока и подсистема магнитных моментов. В результате наблюдается сильная зависимость электрических свойств ферритов от их намагниченности [48]. Магнитная поляризация вокруг носителя (электрона) возникает в результате взаимодействия электронов со спинами магнитных катионов. Это значительно снижает подвижность электронов во внешнем поле. Наблюдаемое в ферритах сильное электрон-фононное взаимодействие также способствует снижению подвижности носителей [48 - 50].

Электрические свойства ферритов определяются не только электропроводностью, но и диэлектрическими свойствами. К ним можно отнести важнейшие электрофизические свойства, определяющие области применения ферритов, как диэлектрическая проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ [48].

Процессы электрической поляризации ферритов во внешнем электрическом поле, определяющие их диэлектрическую проницаемость, обусловлены смещением катионов и анионов в решетке феррита под действием напряженности электрического поля [51, 52]. В поликристаллических ферритах значение диэлектрической проницаемости во многом определяются электрофизическими свойствами границ зерен. Как правило, электропроводность ферритовых зерен значительно выше электропроводности границ зерен, насыщенных атомами примесей. В результате, на поверхности границ зерен

накапливаются электрические заряды в результате формирования барьерной емкости, которая согласно модели Окадзаки [20] повышает диэлектрическую проницаемость феррита. Формированию по границам зерен высокоомных прослоек способствует легирование примесями сорбирующихся по границам зерен оксидов (оксиды кремния, кальция, титана и др.). Величина барьерной емкости и электрофизические свойства межзеренных границ зависят от вида и количества легирующих добавок, располагающихся по границам зерен [53].

В таблице 1.12 приведены значения диэлектрической проницаемости ферритов-шпинелей. Как правило, диэлектрическая проницаемость ферритов снижается с увеличением частоты внешнего поля, что можно объяснить возрастанием проводимости границ зерен с ростом частоты согласно модели барьерной емкости Окадзаки. Как видно из таблицы, Mn-Zn-ферриты отличаются более высокими значениями диэлектрической проницаемости по сравнению с Ni-Zn-ферритами. Это можно объяснить более высокой электрической проводимостью Mn-Zn-ферритов, усиливающей вклад барьерной емкости в диэлектрическую проницаемость [17].

Величины $\rho_{эфф}$, полученных Полдером в результате расчетов по экспериментальным результатам измерений ϵ' и ϵ'' , приведены в таблице 1.12 [17]. В случае феррита с магнитной проницаемостью $\mu_n = 2000$ значения $\rho_{эфф}$ получены опытными измерениями.

Согласно исследованиям [53–55], диэлектрическая проницаемость ферритов возрастает с температурой, достигая максимума вблизи точки Кюри (T_c), за которым следует резкое снижение (рис. 1.40). Данный характер температурной зависимости, демонстрирующий синхронное поведение с магнитной проницаемостью, указывает на взаимосвязь диэлектрических и магнитных свойств в этих материалах.

Таблица 1.12 – Влияние частоты внешнего поля на диэлектрическую проницаемость некоторых ферритов [17]

Марка	$f, \text{МГц}$	ε'	$\varepsilon''\varepsilon_0\omega$	$\delta_{\text{эфф}} = \sigma_{\text{пост}} + \varepsilon''\varepsilon_0\omega$	$\rho_{\text{эфф}}$
				См/м	$\text{Ом}\cdot\text{м}$
1000НМ	0	—	—	0,77	1,30
	0,1	75 000	0,95	1,72	0,58
	1	57 000	1,67	2,44	0,41
	10	35 000	10,0	10,8	0,09
	80	20 000	100,0	100,0	0,01
700НН	0	—	—	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1000
	0,01	2 100	$0,05 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	950
	0,1	2 050	$0,05 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-3}$	950
	1	1 100	$0,10 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	910
	10	100	$0,20 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	830
2000НМ	0	—	—	0,2	4,9
	0,2	55000	0,60	0,8	1,25
	1	22000	3,96	4,19	0,24

$\delta_{\text{эфф}}$ — проводимость в переменном поле, См/м ;

$\sigma_{\text{пост}}$ — проводимость в постоянном поле, См/м ;

ε'' — мнимая компонента диэлектрической проницаемости;

ε_0 — диэлектрическая постоянная;

$\rho_{\text{эфф}}$ — удельное сопротивление.

Отмеченные закономерности характерны как для легированных оксидами кальция и титана ферритов, так и не легированных ферритов. Увеличение диэлектрической проницаемости ферритов с ростом температуры в работе [54] объясняется влиянием косвенного обменного взаимодействия между катионами на процессы электрической поляризации. Ослабление обменного взаимодействия с ростом температуры облегчает смещение анионов и катионов в ферритах во внешнем поле. С исчезновением магнитного упорядочения в точке Кюри резко увеличивается амплитуду тепловых колебаний ионов, что затрудняет электрическую поляризацию и диэлектрическую проницаемость.

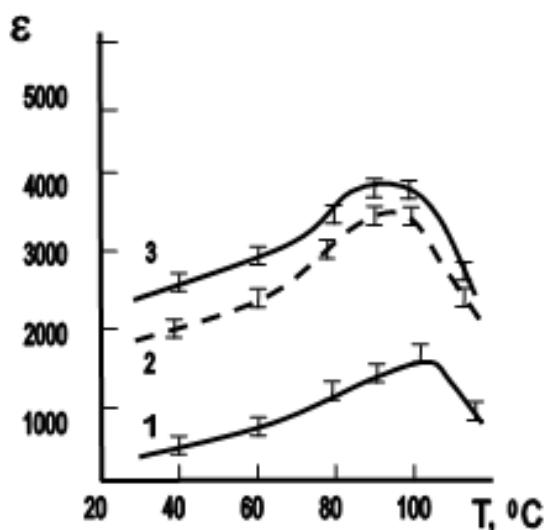


Рисунок 1.40 – Влияние легирующих добавок на диэлектрическую проницаемость в поле частотой 100 кГц феррита состава $\text{Ni}_{0,30}\text{Zn}_{0,65}\text{Fe}_{0,05}\text{Fe}_2\text{O}_4$: 1 – без добавок; 2 – с 0,5 % масс. TiO_2 ; 3 – с 0,2 % масс. CaO и 0,5 % масс. TiO_2 [54]

В работе [43] установлено значительное влияние параметров микроструктуры и легирующих добавок на диэлектрическую проницаемость Mn-Zn-ферритов (рисунки 1.41 - 1.43).

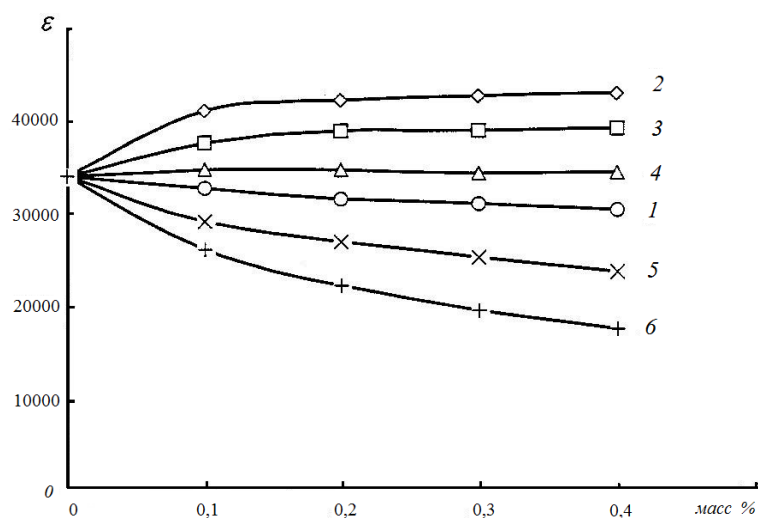


Рисунок 1.41 – Влияние количества добавок на диэлектрическую проницаемость в поле частотой 100 кГц феррита состава $\text{Mn}_{0,56}\text{Zn}_{0,34}\text{Fe}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4$: 1 – CoO ; 2 – TiO_2 ; 3 – CaO ; 4 – SiO_2 ; 5 – Al_2O_3 ; 6 – MgO [43]

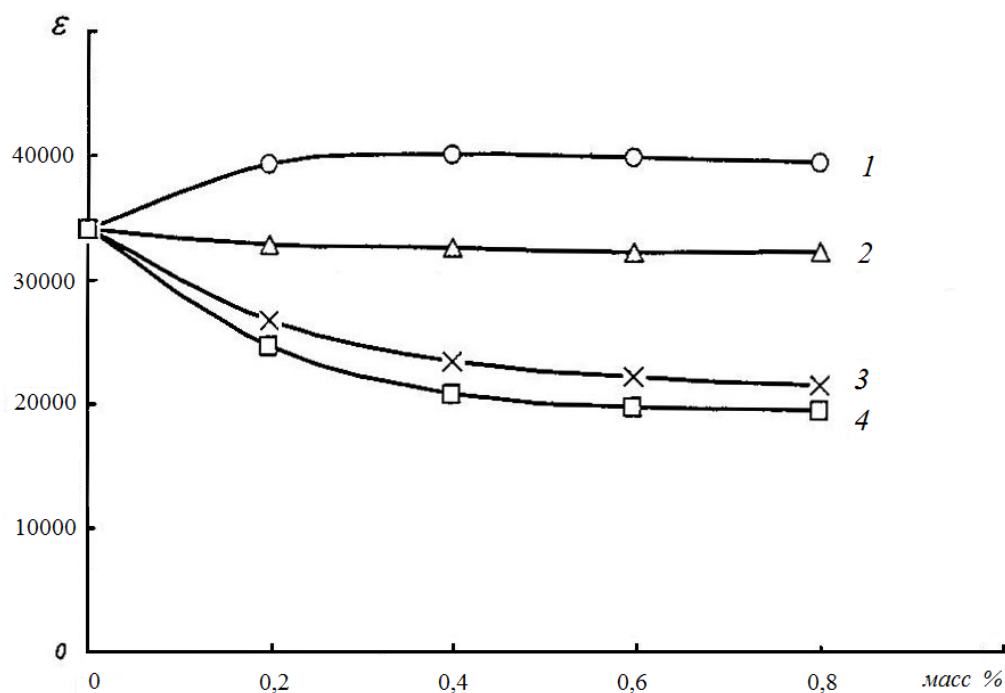


Рисунок 1.42 – Влияние количества добавок на диэлектрическую проницаемость в поле частотой 100 кГц феррита состава $Mn_{0,56}Zn_{0,34}Fe_{0,1}Fe_2O_4$: 1 – $CaSiO_3$; 2 – $CaTiO_3$; 3 – $MgTiO_3$; 4 – Mg_2TiO_4 [43]

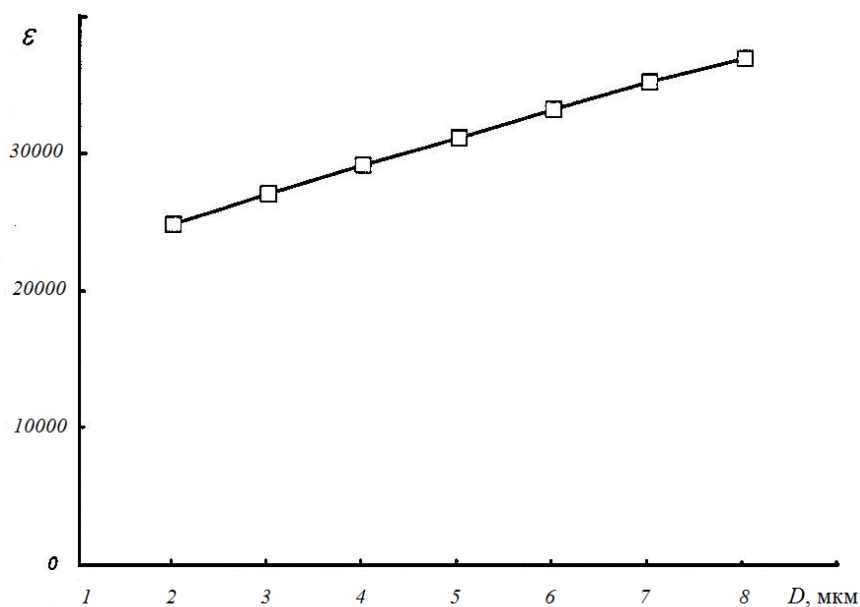


Рисунок 1.43 – Влияние среднего размера зерен на диэлектрическую проницаемость в поле частотой 100 кГц феррита состава $Mn_{0,56}Zn_{0,34}Fe_{0,1}Fe_2O_4$ и [43]

Исследования показали, что добавки могут как повышать диэлектрическую проницаемость феррита (TiO_2 и CaO), так и снижать ее величину (MgO , $MgTiO_3$ и Mg_2TiO_4) [43].

Наличие барьерных емкостей по границам зерен приводит к возникновению в ферритах емкостного электросопротивления. В работе [43] проведены расчеты активного и емкостного электросопротивлений Mn-Zn-ферритов при частоте поля 100 кГц. Показано существенное влияние толщины границы зерна d и размера зерна D на удельное электросопротивление. Учитывая типичное соотношение размеров $d/D \sim 10^{-4}$ в ферритах, можно выразить их активное удельное электросопротивление с помощью выражения $\rho_a = \rho_z + \rho_r \cdot 10^{-4}$ Ом·м, а величину емкостного удельного электросопротивления с помощью выражения $\rho_{ге} = 10^{-4} / 2\pi \cdot 10^5 \cdot 8,854 \cdot 10^{-12} \cdot \epsilon_r \sim 18 / \epsilon_r$ (Ом·м). Исследования показали (рисунок 1.44), что активное сопротивление, снижается с увеличением D .

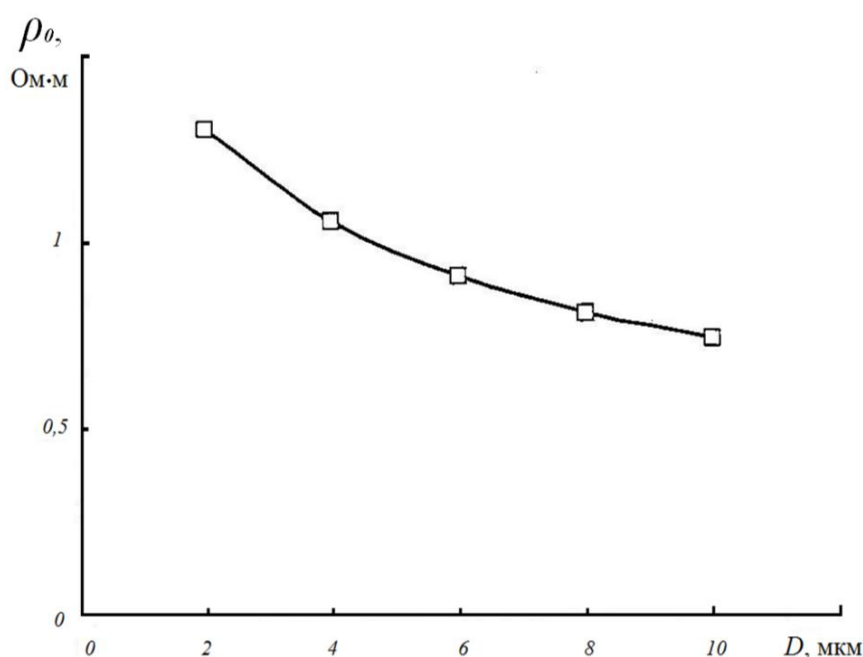


Рисунок 1.44 – Зависимость активного электросопротивления феррита состава $Mn_{0,56}Zn_{0,34}Fe_{0,1}Fe_2O_4$ от среднего размера зерен [43]

При воздействии внешнего поля на ферриты часть энергии поля превращается в тепловую и рассеивается. Рассеянная в феррите часть поля энергии составляет диэлектрические потери. Диэлектрические потери зависят от множества факторов: электропроводности, магнитной и диэлектрической проницаемостей, параметров микроструктуры [12]. В переменном поле мощность диэлектрических потерь определяется выражением:

$$P_{\sim} = U^2 2\pi f \cdot C \cdot tg\delta, \quad (1.18)$$

где: U – переменное напряжение внешнего поля, f – частота поля, C – ёмкость феррита, δ – угол диэлектрических потерь, определяемый углом сдвига фаз φ между током и напряжением в емкостной цепи.

Чем больше значение тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$, тем больше потери в феррите и тем больше тепла выделяется под действием внешнего поля [56, 57].

1.4 Особенности спектров высокочастотной магнитной и диэлектрической проницаемости, коэффициента отражения на металлической пластине основных типов ферритов со структурой граната и шпинели и композитов на их основе

По частотным зависимостям магнитной и диэлектрической проницаемостей ферритов можно оценить зависимость от частоты уровня поглощения излучения этими материалами [58]. Значительное влияние на эти зависимости оказывают вихревые токи, процессы электрической поляризации, процессы намагничивания, резонансные явления – ферромагнитный резонанс и резонанс доменных стенок. Ширина резонансных кривых зависит от диссипативных процессов в ферритах [59].

Диэлектрическую ε^* и магнитную μ^* проницаемости можно выразить в комплексном виде выражений 1.19 и 1.20, в которых действительные составляющие определяются процессами поляризации в электрическом и магнитном полях, а мнимые составляющие определяются диэлектрическими и магнитными потерями энергии электромагнитного излучения [59]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon_0\varepsilon'_r + i\varepsilon_0\varepsilon''_r, \quad (1.19)$$

$$\mu^* = \mu' + i\mu'' = \mu_0\mu'_r + i\mu_0\mu''_r, \quad (1.20)$$

где ε'_r, μ'_r – действительные части проницаемостей, ε''_r, μ''_r – мнимые части проницаемостей.

На рисунке 1.45 приведен общий вид зависимости диэлектрической проницаемости ферритов от частоты. Как следует из схемы, на низких частотах (менее 1 МГц) имеются участки падения проницаемости, вызванные процессами релаксации, а на частотах более 10 ГГц зависимость проницаемости от частоты имеет резонансный характер.

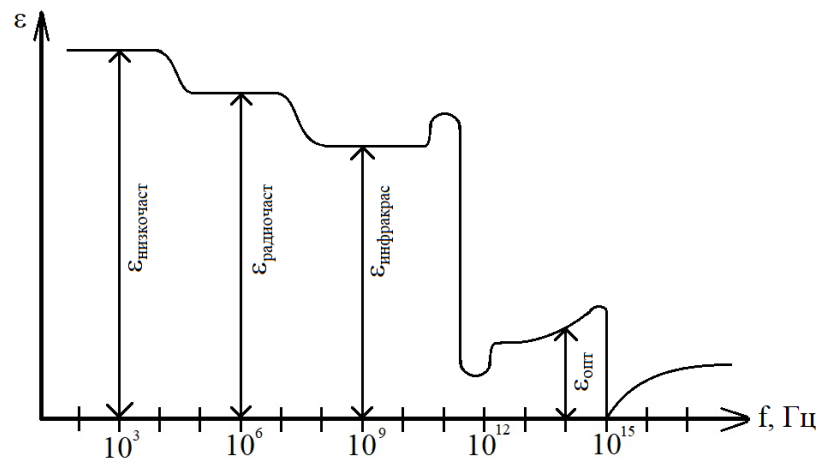


Рисунок 1.45 – Схематическое влияние частоты на диэлектрическую проницаемость ферритов ($\epsilon_{\text{низкочаст}}$ – низкочастотная; $\epsilon_{\text{радиочаст}}$ – радиочастотная; $\epsilon_{\text{инфракрас}}$ – инфракрасная; $\epsilon_{\text{опт}}$ – оптическая) [60]

Влияние частоты на магнитную проницаемость имеет схожую картину (рисунок 1.46) [61 - 63]. При низких частотах значения магнитной проницаемости определяется процессами перемещения доменных границ, вызывающих изменение намагниченности феррита. Резонанс доменных границ, возникающий при совпадении частоты внешнего поля с собственной частотой их обратимых смещений, оказывает существенное влияние на величины магнитной и диэлектрической проницаемостей. Характерно, что частота данного резонанса на порядки ниже частоты ферромагнитного резонанса.

Экспериментальные данные демонстрируют, что в низкочастотной области (ниже 10 МГц, участок I на рисунке 1.46) действительная компонента магнитной проницаемости сохраняет стабильность, в то время как мнимая компонента имеет пренебрежимо малые значения. В случае формирования резонанса доменных границ в феррите при более высоких частотах приводят к заметному возрастанию мнимой части проницаемости (участок II). С дальнейшим увеличением частоты (участок III), где протекают процессы ферромагнитного резонанса, наблюдаются пики проницаемости, а на участке IV значение действительной части проницаемости стремится к единице, а мнимой части к нулю [61, 63].

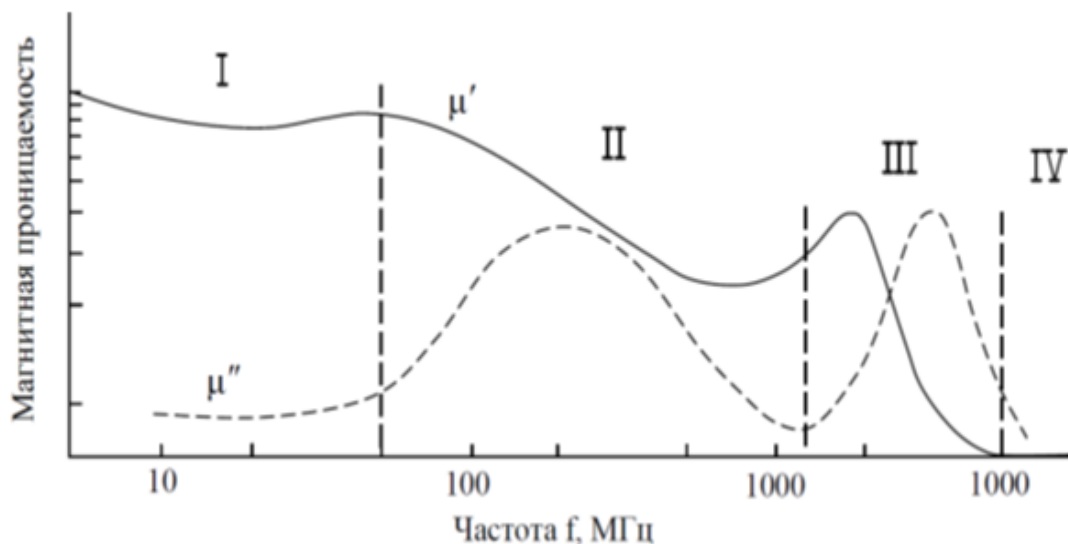


Рисунок 1.46 – Схема частотной зависимости магнитной проницаемости ферритов (μ' - сплошная линия, μ'' - пунктирная линия) [61]

Однако, резонанс доменных границ не всегда наблюдается и для его формирования необходимо выполнение некоторых условий [12]. Во-первых, доменные стенки должны быть неподвижны на границах зерен и обратимо смещаться внутри зерна вблизи положения равновесия путем деформации. Во-вторых, необходимо исключить поры и включения в зернах феррита, затрудняющие деформацию доменных границ. На рисунке 1.47 приведена схема обратимого смещения доменной границы, закрепленной на границе зерна. При выполнении перечисленных условий возникают колебания доменных границ с частотой ω_0 [63].

В слабых полях колебания стенки близки к гармоническим, частота которых ω_0 определяется выражением:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}} \quad , \quad (1.21)$$

где: m - эффективная масса доменной границы, k – коэффициент, пропорциональный квазиупругой силе.

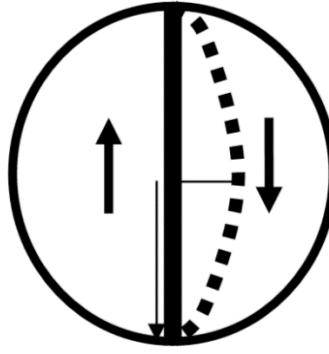


Рисунок 1.47 – Схема колебания 180° доменной стенки, закрепленной на границе зерна феррита сферической формы [64]

Величину k определяется выражением [38]:

$$k = 2\pi d I_o^2 / 3\mu\mu_o + 2\pi\sigma , \quad (1.22)$$

где: d – диаметр зерна, I_o – намагниченность, μ – магнитная проницаемость, μ_o – магнитная постоянная, σ – плотность поверхностной энергии доменной границы [19]:

$$\sigma = (2kT_c K/a)^{1/2} \quad (1.23)$$

Для оценки массы доменной границы m применима следующая формула [19]:

$$m = \frac{S}{2\pi\gamma^2 \sqrt{\frac{2kT_c}{aK} \left(1 + \frac{\mu_o H_A}{I_o}\right)}} , \quad (1.24)$$

где: S - площадь доменной границы, γ - гиромагнитное отношение H_A - напряженность поля анизотропии, a – параметр решетки. Для оценки площади доменной границы внутри зерна сферической формы можно использовать выражение $S = \pi r^2$. Тогда выражение для оценки резонансной частоты принимает вид:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{4\pi\gamma^2 \sqrt{\frac{2kT_c}{aK} \left(1 + \frac{\mu_o H_A}{I_o}\right)} \left(\frac{2rI_o^2}{3\mu\mu_o} + \sqrt{\frac{2kT_c K}{a}}\right)}{r^2}} \quad (1.25)$$

Из соотношения (1.25) видно, что для снижения частоты резонанса доменных границ требуется формирование крупнозернистой структуры и повышение магнитной проницаемости μ феррита. В случае высоких значений магнитной проницаемости ферритов ($\mu \geq 500$) выражение (1.25) принимает вид [64]:

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{8\pi\gamma^2 kT_c}{ar^2}} \quad (1.26)$$

Следовательно, для снижения частоты резонанса доменных стенок или смещения пика мнимой части магнитной проницаемости в области II (рисунок 1.48) в область низких частот, необходимо увеличивать радиус зерен r , т.е. формировать крупнозернистую структуру феррита.

На рисунках 1.48 – 1.63 приведены частотные спектры комплексных магнитных и диэлектрических проницаемостей ферритов-шпинелей [55, 56, 65 – 68]. Из приведенных результатов следует, на спектры зависят от режимов печи спекания, базового состава феррита и легирующих добавок.

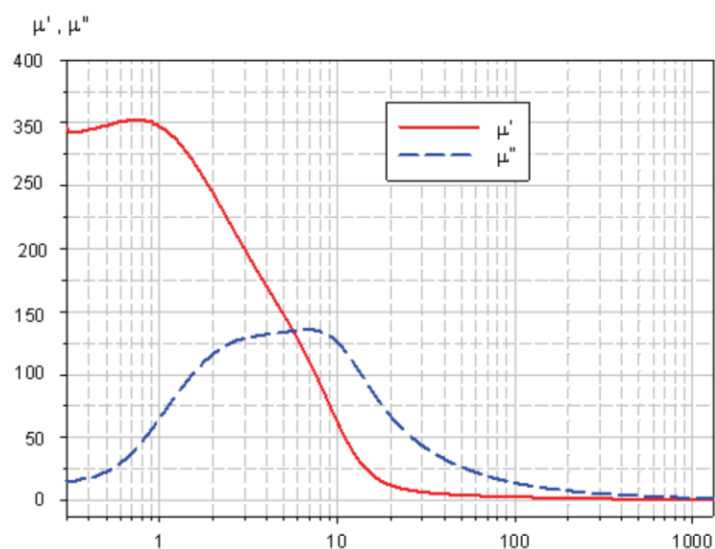


Рисунок 1.48 – Влияние частоты поля на значения составляющих магнитной проницаемости μ' (1) и μ'' (2) Ni-Zn ферритов марки 1000НН [55]

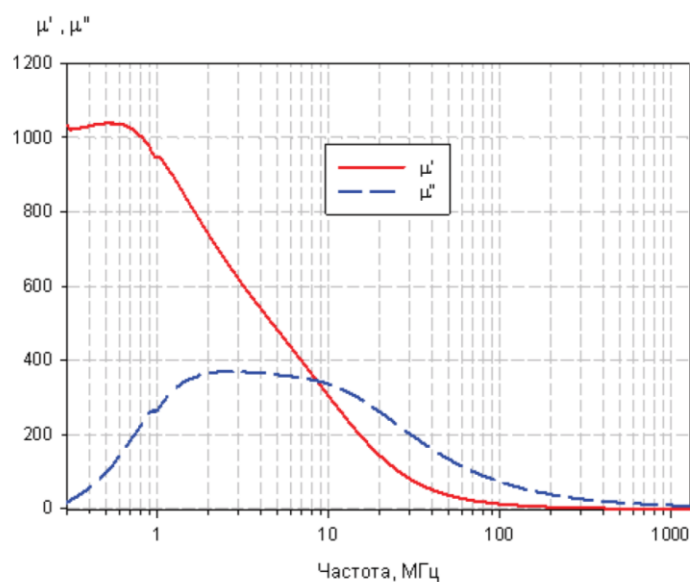
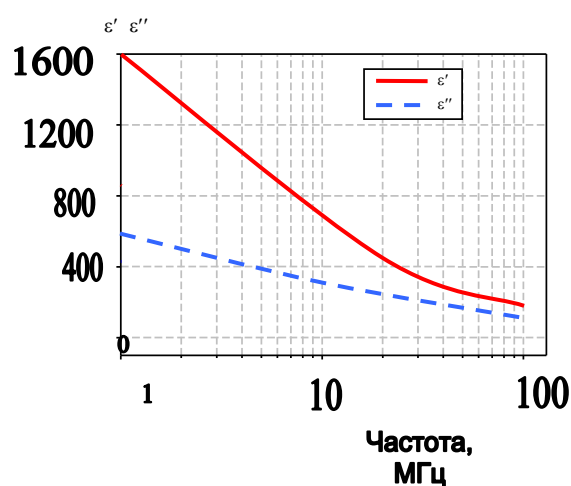
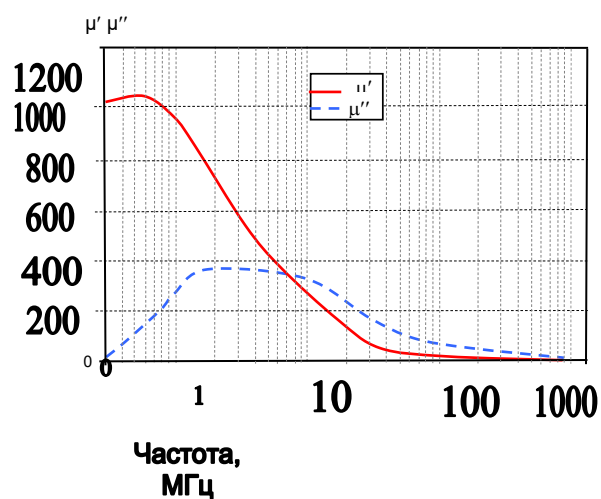


Рисунок 1.49 – Влияние частоты поля на значения составляющих магнитной проницаемости μ' (1) и μ'' (2) Ni-Zn ферритов марки 1000НН, легированного 0,1 % масс Bi_2O_3 : [55]



а)



б)

Рисунок 1.50 - Частотные зависимости компонентов диэлектрической (а) и магнитной (б) проницаемостей образцов феррита $\text{Ni}_{0.32}\text{Zn}_{0.68}\text{Fe}_2\text{O}_4$, спеченных в среде с пониженным парциальным давлением воздуха [56]

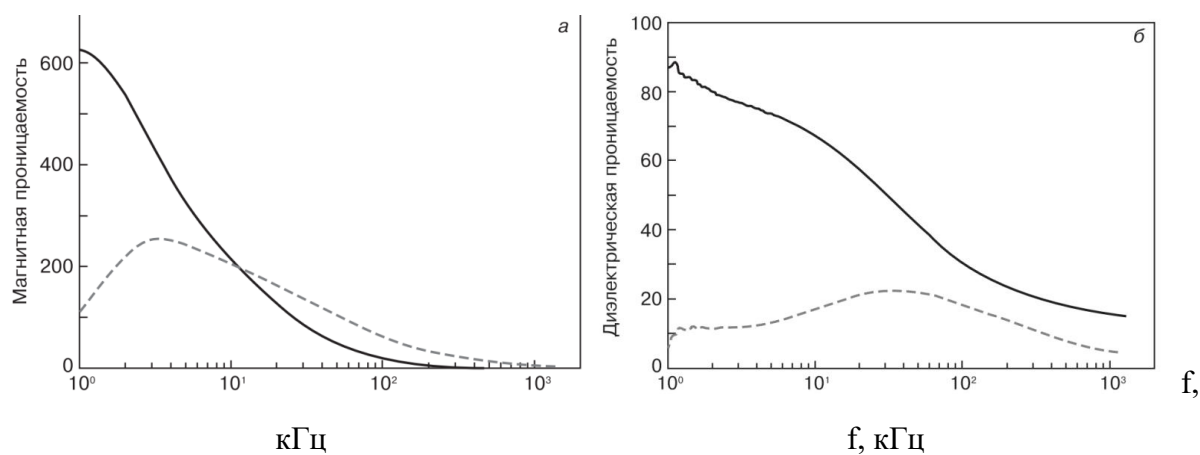


Рисунок 1.51 - Частотные зависимости магнитной (а) и диэлектрической (б) проницаемостей феррита $Mg_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ (сплошные линии - действительные части, пунктирные линии - мнимые) [65]

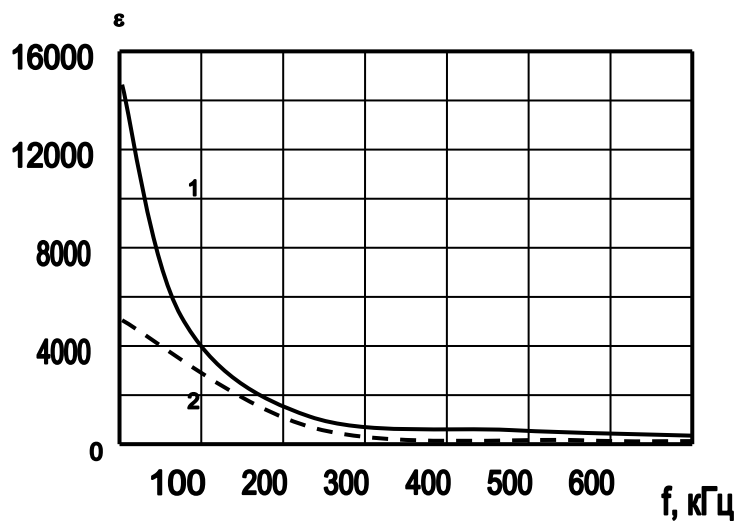


Рисунок 1.52 – Влияние частоты поля на комплексную диэлектрическую проницаемость кольцевых образцов феррита марки 2500НМС2 с толщиной 6 мм (линейная шкала): 1 - ϵ' ; 2- ϵ'' $T_{ср} = 1290$ °C [66]

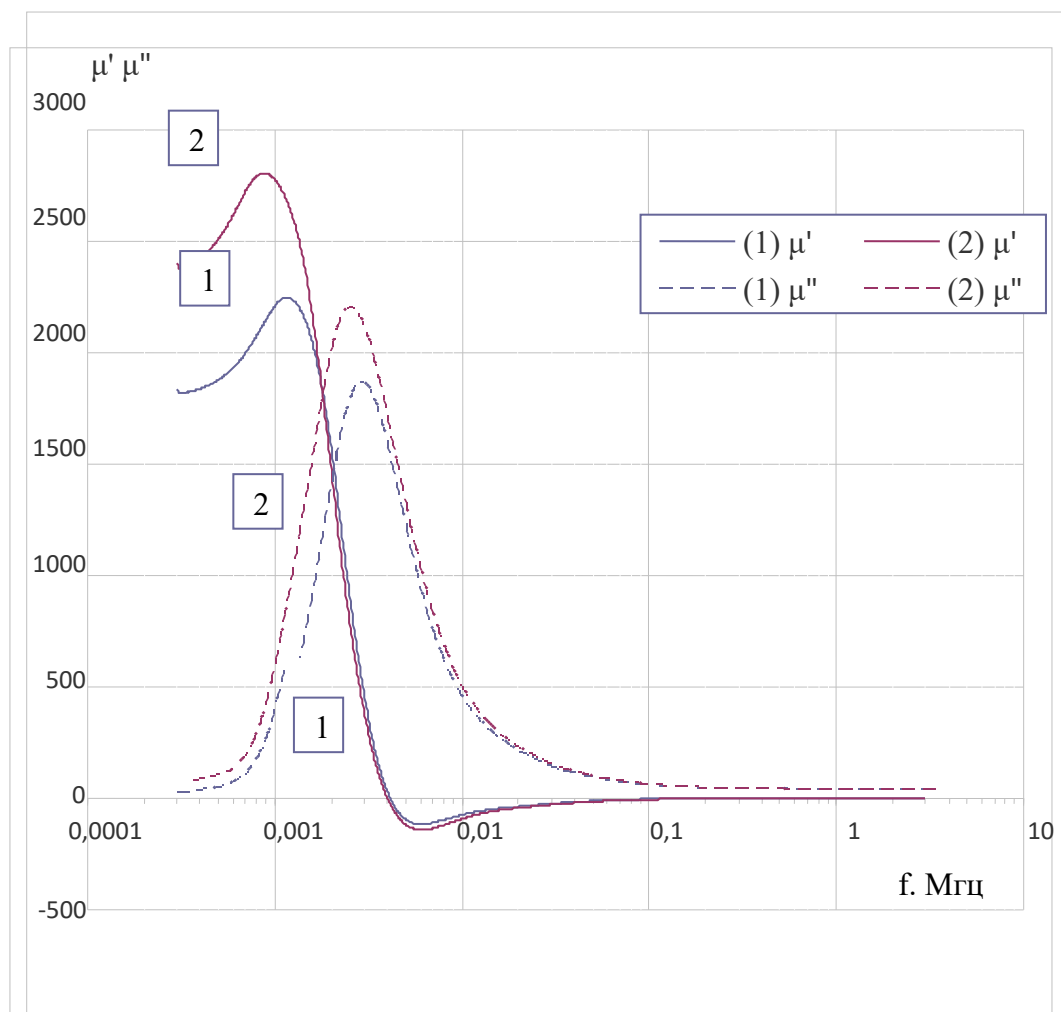


Рисунок 1.53 - Частотные зависимости магнитных проницаемостей Mn-Zn-ферритов марки 2500 НМС2, спеченных при температурах 1270 (кривые 1) и 1290°C (кривые 2) [66]

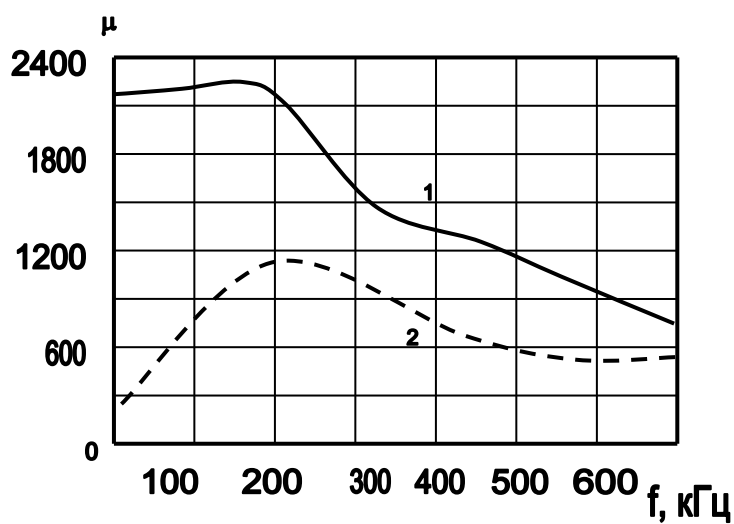


Рисунок 1.54 - Частотная зависимость комплексной магнитной проницаемости феррита марки 2000НМ: 1 - μ' ; 2- μ'' [66]

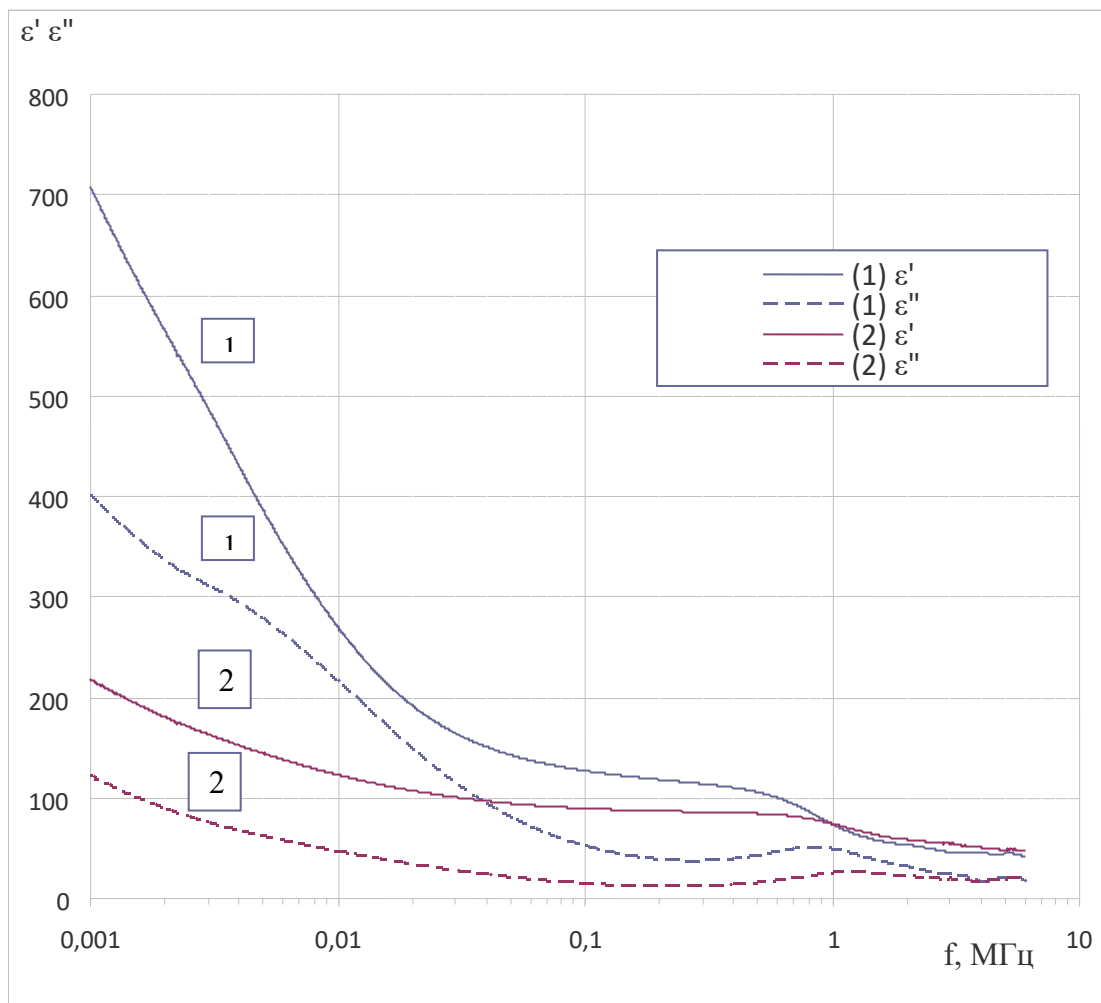


Рисунок 1.55 - Частотная зависимости диэлектрических проницаемостей Mn-Zn-ферритов марки 2500 НМС2, спеченных при $T_{сп} = 1290^\circ\text{C}$ (кривые 1) и $T_{сп} = 1270^\circ\text{C}$ (кривые 2) [65]

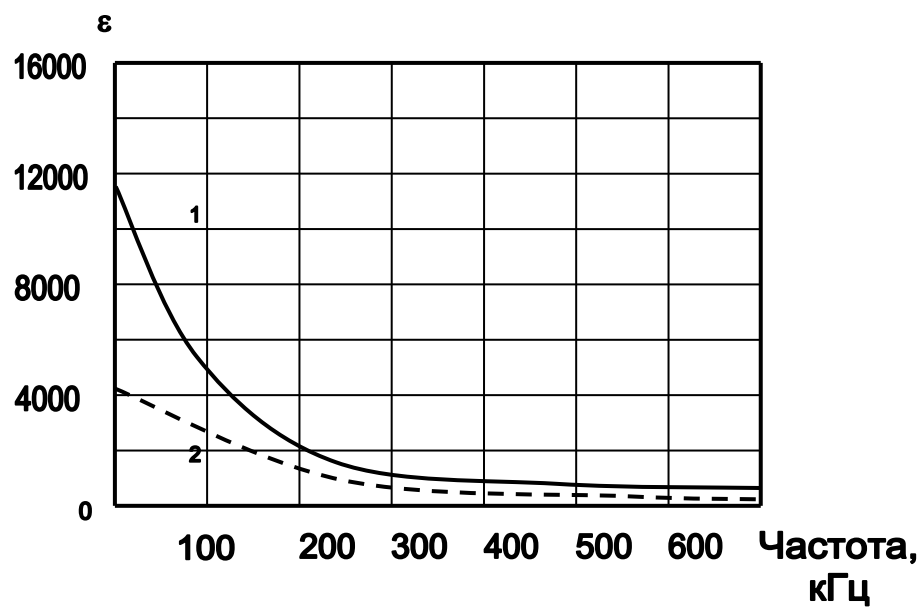


Рисунок 1.56 - Влияние частоты поля на комплексную диэлектрическую проницаемость феррита 2000НМ 1 - ϵ' ; 2- ϵ'' [65]

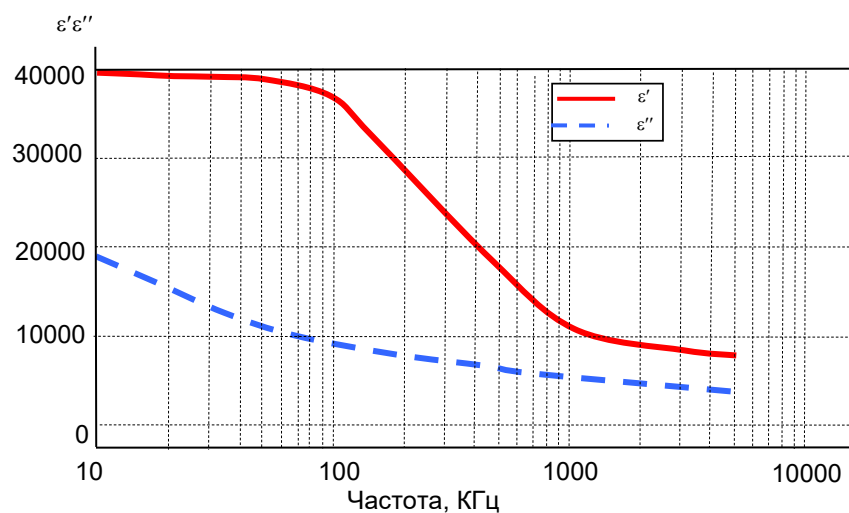


Рисунок 1.57 – Влияние частоты поля на составляющие диэлектрической проницаемости феррита состава $\text{Mn}_{0.603}\text{Zn}_{0.273}\text{Fe}_{0.124}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [65]

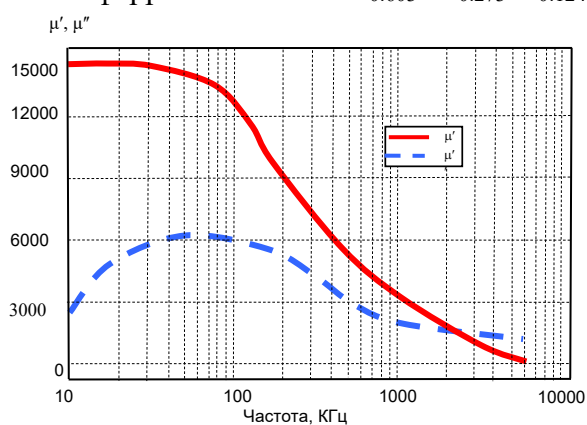


Рисунок 1.58 – Частотные зависимости составляющих магнитной проницаемости феррита состава $\text{Mn}_{0.603}\text{Zn}_{0.273}\text{Fe}_{0.124}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [65]

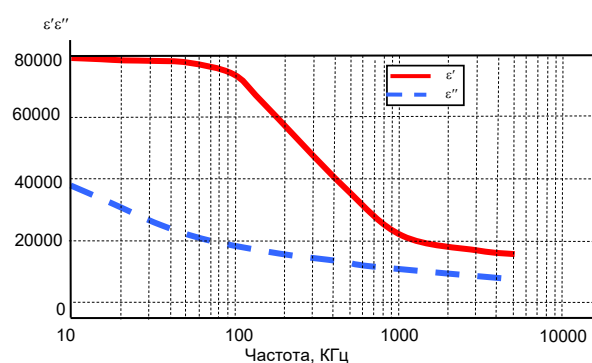


Рисунок 1.59 – Частотные зависимости составляющих диэлектрической проницаемости феррита $\text{Mn}_{0.603}\text{Zn}_{0.273}\text{Fe}_{0.124}\text{Fe}_2\text{O}_4$, легированного 0,5 % масс. TiO_2 [66]

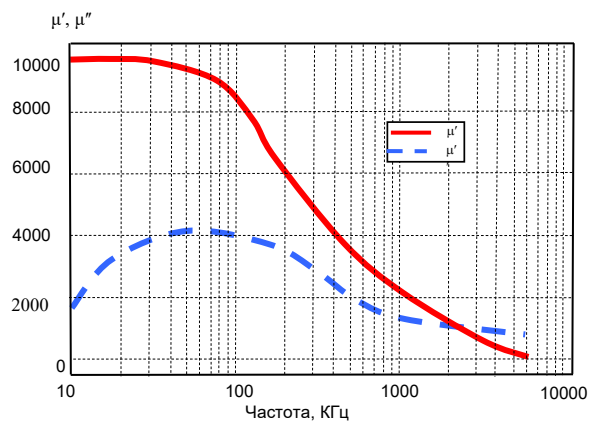


Рисунок 1.60 – Частотные зависимости составляющих магнитной проницаемости феррита состава $\text{Mn}_{0.603}\text{Zn}_{0.273}\text{Fe}_{0.124}\text{Fe}_2\text{O}_4$, легированного 0,5 % масс. TiO_2 [66]

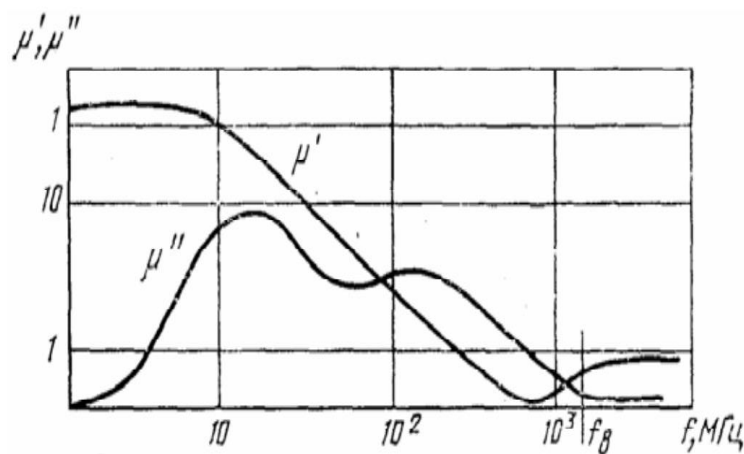


Рисунок 1.61 – Частотные зависимости составляющих магнитной проницаемости Y-феррита [67]

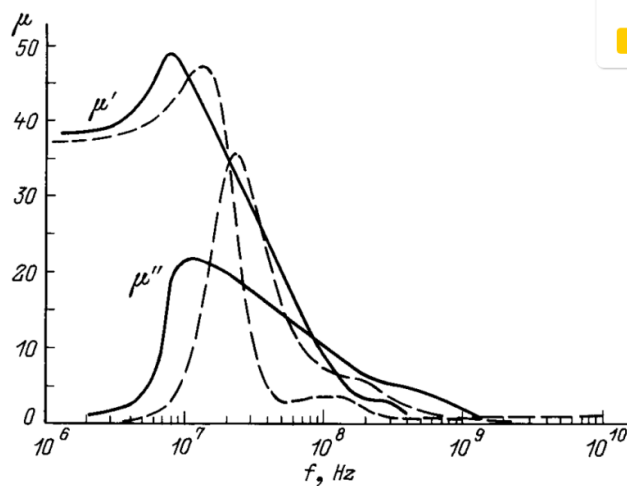


Рисунок 1.62 - Частотная зависимость действительной (μ') и мнимой (μ'') составляющих магнитной проницаемости для Al-замещенного Y-феррита $3(\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot 5[(1-X)(\text{Fe}_2\text{O}_3)X(\text{Al}_2\text{O}_3)]$ при $X = 0.7$ [68]

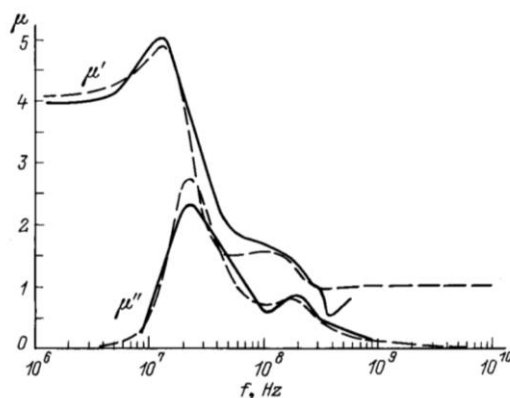


Рисунок 1.63 – Частотная зависимость действительной (μ') и мнимой (μ'') частей магнитной проницаемости для Al-замещенного Y-феррита $3(Y_2O_3) \cdot 5[(1-X)(Fe_2O_3)X(Al_2O_3)]$ при $X = 1.5$ [68]

При высоких частотах (более 1 ГГц) магнитные спектры ферритов сильно зависят от естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) [69, 70]. Основной задачей технологии радиопоглощающих ферритов является увеличение ширины пиков резонансов с целью поддержания на высоком уровне мнимой части магнитной проницаемости в широком частотном диапазоне [66].

СВЧ-ферриты на основе ферритов-гранатов обычно эксплуатируются в области частот выше 1 ГГц [71, 72], где магнитная проницаемость μ близка к единице, а магнитные потери малы. Радиопоглощающие свойства феррогранатов заметно проявляются при частотах 5 – 500 МГц, поскольку в этом интервале частот высокие значения имеет мнимая часть магнитной проницаемости (рис. 1.61 – 1.63).

С целью расширения диапазона частот, где проявляются радиопоглощающие свойства ферритов, необходимо формирование крупнозернистой и разнотелистой структуры. Важным условием получения радиопоглощающих материалов является наличие в широком частотном интервале значений компоненты μ'' , превышающих компоненту μ' [72, 73].

С целью повышения интенсивности поглощения излучения, радиопоглощающие материалы помещаются на металлической пластине. В этом случае коэффициент ослабления мощности отраженного излучения от слоя феррита при нормальном падении излучения можно выразить по формуле [3]:

$$R = \frac{\sqrt{\mu/\epsilon} \operatorname{tg}(kd\sqrt{\mu\epsilon}) - 1}{\sqrt{\mu/\epsilon} \operatorname{tg}(kd\sqrt{\mu\epsilon}) + 1} \quad (1.27)$$

где: μ и ε – магнитная и диэлектрическая проницаемости;

d – толщина слоя;

k – волновое число ($k = \omega/c$).

При малой толщине феррита выполнимо условие $kd\sqrt{|\mu\varepsilon|} \ll 1$, когда минимальное отражение соответствует условию $kd\mu'' = 1$ или $\mu'' = c/(\omega d)$, поскольку $\mu' \ll \mu''$. При условии, что $\varepsilon'' \ll 1$ второй порядок приближения вызывает условие для ε' , когда выполняется требование: $\mu' \leq \varepsilon'/3$ [74, 75]. В этом случае минимум отражения излучения имеет вид

$$\sqrt{\frac{|\varepsilon|}{\mu''}} \ll 1. \quad (1.28)$$

Исследования показали, что особенности спектра магнитной проницаемости ферритов обеспечивают два диапазона частот с заметным поглощением излучения [76, 77]. Для каждого частотного диапазона существует оптимальная (согласующая) толщина ферритового слоя: d_{m1} для низких частот и d_{m2} для высоких частот, которая обеспечивает максимальное поглощение излучения на соответствующих резонансных частотах f_{m1} и f_{m2} .

В низкочастотной области зависимость согласующей толщины d_{m1} от частоты выражена слабо, что позволяет оценивать её с помощью функции Сноэка [78]:

$$d_{m1} = c/2\pi S, \quad (1.29)$$

где c – скорость света; $S = (\mu - 1)f_u$ – параметр Сноэка.

Для ферритов-шпинелей величина параметра Сноэка, как правило, не превышает 10 ГГц, что ограничивает согласующую толщину d_{m1} значением ~ 4 мм. Следовательно, согласующая частота f_{m1} для таких покрытий лежит в диапазоне 10–2000 МГц. [79]. В случае феррогранатов эти частоты больше на порядок [80]. Установлено [81], что согласующая частота f_{m1} в несколько раз превышает частоты резонансов доменных границ или ЕФМР f_u . Значения отношения согласующих частот f_{m1}/f_u обычно повышается с увеличением магнитной проницаемости ферритов и принимает значения в пределах от 3 до 27 [81].

Высокопроницаемые Ni-Zn-ферриты со значениями начальной магнитной проницаемости более 1000 наиболее эффективно поглощают электромагнитное излучение

в частотном интервале от 10 МГц до 1000 МГц [55, 56]. Достоинством радиопоглощающих Ni-Zn-ферритов является хорошая воспроизводимость электромагнитных свойств в сочетании с простотой технологии [28]. Mg-Zn-ферриты со значениями магнитной проницаемости более 600 эффективно поглощают электромагнитное излучение в частотном интервале от 30 МГц до 3000 МГц [72]. В интервале частот от 1 ГГц до 10 ГГц заметное поглощение излучения наблюдается в феррите-гранате иттрия [74].

Частотные интервалы поглощения излучения ферритами во многом зависят от характера частотной зависимости магнитной проницаемости, которая, в свою очередь, определяются процессами резонанса доменных границ (РДГ) и ЕФМР [82-94]. ЕФМР наблюдается при близости частоты прецессии $\omega_{\text{пр}}$ спина в эффективном поле кристаллической решетки $H_{\text{эф}}$ и частоты внешнего поля [94 - 96].

Для наблюдения ЕФМР в материале можно использовать 2 способа: 1) уменьшение мощности энергии падающего излучения, 2) уменьшение мощности отраженного излучения [59]. Эффективное магнитное поле $H_{\text{эф}}$, обусловленное магнитной анизотропией феррита, можно выразить по формуле (1.5) [59]. Частота прецессии спиновых моментов в собственном поле феррита выражается формулой:

$$\omega_{\text{пр}} = \gamma \cdot H_{\text{эф}} , \quad (1.30)$$

где $\gamma = |e|g/2mc$ – гиромагнитное отношение (g -коэффициент спектроскопического расщепления, e - заряд электрона).

Остановимся более детально на электромагнитных и радиопоглощающих характеристиках поликристаллических ферритов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. В [100] представлены результаты по получению химическим методом образцов поликристаллического ЖИГ и ферритов-гранатов других составов, а также изучению их свойств касательно применения в СВЧ-устройствах. Установлено, что параметр решетки $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ $a = 12,360 \pm 0,007 \text{ \AA}$, тангенс угла потерь на частоте 20 МГц при комнатной температуре $\text{tg}\delta = 3 \cdot 10^{-3}$. Характерно, что для ЖИГ тангенс диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_\epsilon$ зависит не только от температуры окончательного обжига, но и от содержания железа. В отличие от ферритов со структурой типа шпинели при недостатке железа в гранатах тангенс потерь не уменьшается, а наоборот резко увеличивается [100]. В [101] измерены диэлектрическая проницаемость и параметры рассеяния S_{11} и S_{21} для поликристаллических образцов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Полученные значения соответствовали известным для поликристаллического

ЖИГ [102]. В [103] изучено влияние технологических параметров керамической технологии (времени измельчения в шаровой мельнице, температуры отжига) на комплексную магнитную проницаемость наноразмерных частиц ЖИГ в диапазоне частот 10 МГц – 1,0 ГГц (рис. 1.68). Было установлено, что температура спекания играет существенно большую роль в формировании электромагнитных параметров (в частности, комплексной магнитной проницаемости), чем время измельчения в шаровой мельнице. Показано, что с ростом температуры спекания растет размер зерен, уменьшается количество доменных границ. Это приводит к появлению очень подвижных доменных границ, что увеличивает магнитную проницаемость ЖИГ [103].

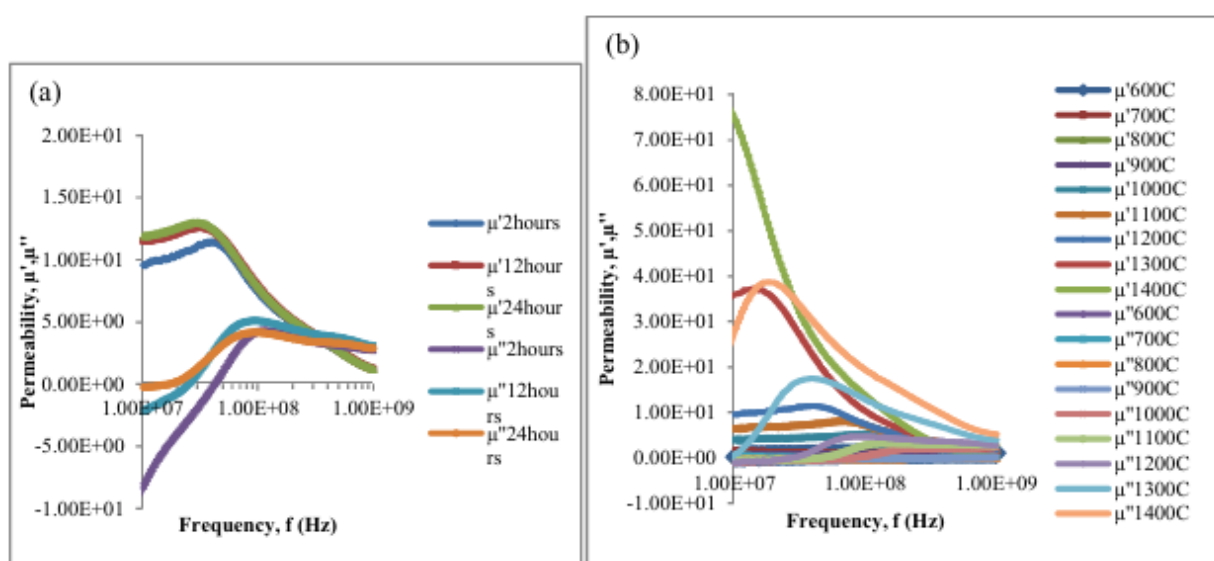


Рисунок 1.64 – Частотная зависимость комплексной магнитной проницаемости образцов $Y_3Fe_5O_{12}$, спеченных при 1200 °C при различном времени измельчения в шаровой мельнице (а) и спеченных в течение 2 час при различных значениях температуры спекания (б) [103]

В [104] получены наночастицы $Y_3Fe_5O_{12}$ методом золь-гель, методом самовозгорания и модифицированным методом смешивания оксидов. Из полученных наночастиц были изготовлены тороиды и изучены электромагнитные свойства полученных образцов в диапазоне 1 – 100 МГц. Установлено, что однофазные образцы получаются различными методами при температуре спекания 1150 °C и 1350 °C. Имело место существенное увеличение начальной магнитной проницаемости и уменьшение коэффициента потерь для образцов, полученных золь-гель методом. Полученные результаты авторы объясняют увеличением размера зерна и повышением плотности материала. В [105] наночастицы $Y_3Fe_5O_{12}$ были синтезированы методом самовозгорания. Показано, что кристаллизация YIG начинается при 950 °C, при 1150 °C образуется однофазная структура с основным пиком

<420>. Образцы имели средний размер зерен от 60 до 110 нм, высокую начальную магнитную проницаемость (58,054), высокую добротность (59,842) и низкий коэффициент потерь (0,0003). Налогиным А.Г. в своей диссертационной работе [106] представлены электромагнитные параметры поликристаллических образцов чистого $Y_3Fe_5O_{12}$, а также образцов ЖИГ с замещением части ионов Fe^{3+} ионами Ga^{3+} (см. табл. 1.13).

Таблица 1.13 – Некоторые электромагнитные свойства поликристаллических образцов $Y_3Fe_5O_{12}$ и $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ [106]

№ п/п	Химический состав	Плотность ρ , г/см ³	Намагни- ченность M_s , кА/м	Диэлект- рическая проница- емость ϵ	Тангенс диэлектр. потерь $tg\delta_\epsilon$	Тангенс магн. потерь $tg\delta_\mu$
1.	$Y_3Fe_5O_{12}$	5,119	141,71	14,8	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
2.	$Y_3Fe_5O_{12}$	5,116	140,92	14,8	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$
3.	$Y_3Fe_{4,6}Ga_{0,4}O_{12}$	5,172	93,15	14,6	$1 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
4.	$Y_3Fe_{4,6}Ga_{0,4}O_{12}$	5,151	95,54	14,8	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
5.	$Y_3Fe_{4,4}Ga_{0,6}O_{12}$	5,166	65,27	14,5	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
6.	$Y_3Fe_{4,4}Ga_{0,6}O_{12}$	5,182	66,88	15,0	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$

В [107] изучено влияние пористости на электромагнитные свойства керамики $Y_3Fe_5O_{12}$. Пористость и диаметр пор увеличивались при добавлении порообразователя путем спекания без давления. Была достигнута пористость от 32% до 62%. Магнитная проницаемость и диэлектрическая проницаемость ЖИГ-керамики уменьшалась при увеличении пористости. Пики магнитных потерь при этом смещались в область высоких частот. Таким образом, электромагнитные свойства керамических образцов $Y_3Fe_5O_{12}$ можно регулировать, изменяя их пористость.

Исходный порошок характеризовался размером наночастиц в интервале 10–21 нм. После проведения спекания микроволновым методом при температуре 1100 °С в течение 40 минут наблюдался рост частиц до диапазона 72–90 нм. После спекания микроволновым методом в течение 40 мин при температуре 1100 °С размер частиц составлял 72–90 нм. Комплексная диэлектрическая проницаемость, комплексная магнитная проницаемость, а также коэффициент отражения регистрировались в диапазоне частот 1,0 МГц – 1,8 ГГц. На рис. 1.69 представлена частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости полученных образцов [108].

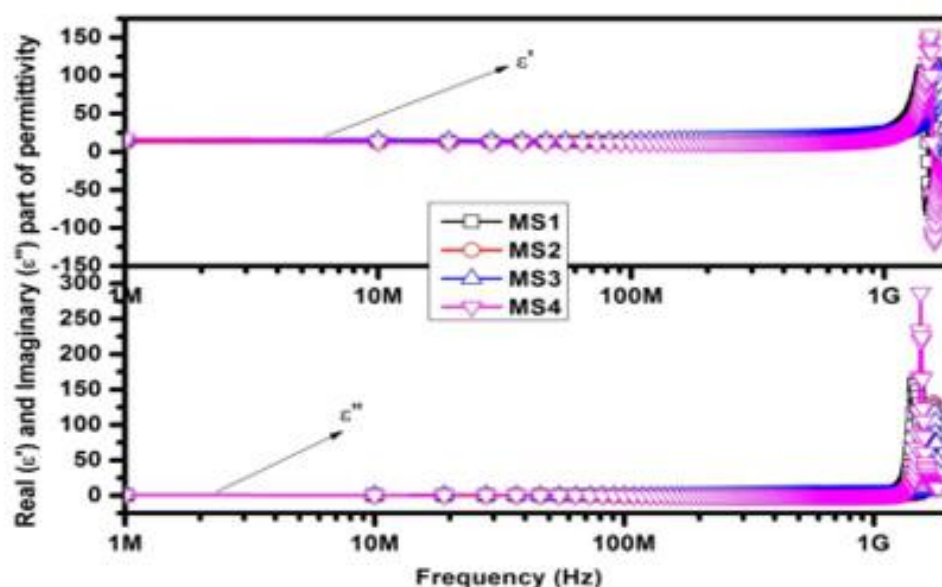


Рисунок 1.65 – Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости образцов $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$, спеченных при 1100 °С микроволновым методом [108]; MS1 – 0,0 Gd; MS2 – 0,2 Gd; MS3 – 0,4 Gd; MS4 – 0,6 Gd

Как видно из рис. 1.69, ϵ' и ϵ'' объектов исследования не изменяются в диапазоне частот от 1,0 МГц до 1,0 ГГц. После 1,0 ГГц начинается интенсивный рост значений ϵ' и ϵ'' и далее – колебания вверх-вниз (в области как плюсовых значений, так и в области минусовых значений) ϵ' и колебания в области плюсовых значений ϵ'' . Конечно, из-за сильного наложения спектров проследить их зависимость от содержания Gd не представляется возможным. Следует отметить, что на самом краю диапазона регистрации спектров ϵ' и ϵ'' (в области частот 1,6 – 1,8 ГГц) – весьма высокие значения ошибки измерения.

На рис. 1.70 представлена частотная зависимость комплексной магнитной проницаемости полученных образцов $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ ($x=0; 0,2; 0,4$ и $0,6$) [108].

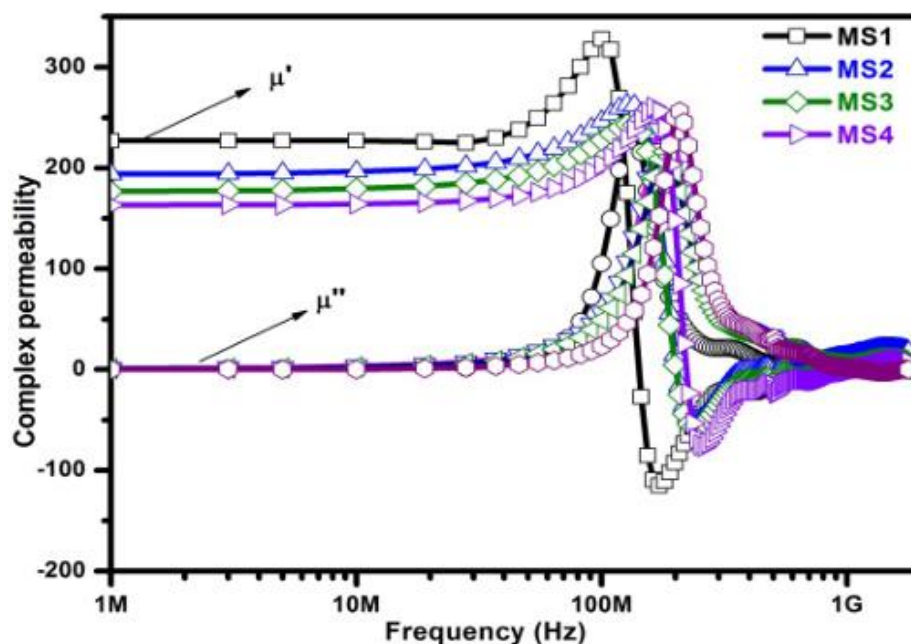


Рисунок 1.66 – Частотная зависимость комплексной магнитной проницаемости образцов $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$, спеченных при 1100 °С микроволновым методом [108]; MS1 – 0,0 Gd; MS2 – 0,2 Gd; MS3 – 0,4 Gd; MS4 – 0,6 Gd

Как видно из рис. 1.70, от частоты 1,0 МГц до частоты 50,0 МГц μ' и μ'' не зависят от частоты для всех образцов. Начиная с 50 МГц, значения μ' и μ'' растут, достигают максимумов при частоте 100 – 200 МГц, а дальше имеет место интенсивный спад. При 500–700 МГц значения μ' и μ'' достигают своих минимальных значений и при дальнейшем росте частоты не изменяются.

На рис. 1.71 представлена частотная зависимость коэффициента отражения поликристаллических ферритов $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$). Как видно из рис. 1.71, ферриты $Y_{2,6}Gd_{0,4}Fe_5O_{12}$ и $Y_{2,4}Gd_{0,6}Fe_5O_{12}$ могут использоваться в качестве РПМ в диапазоне частот 300 МГц – 1,0 ГГц.

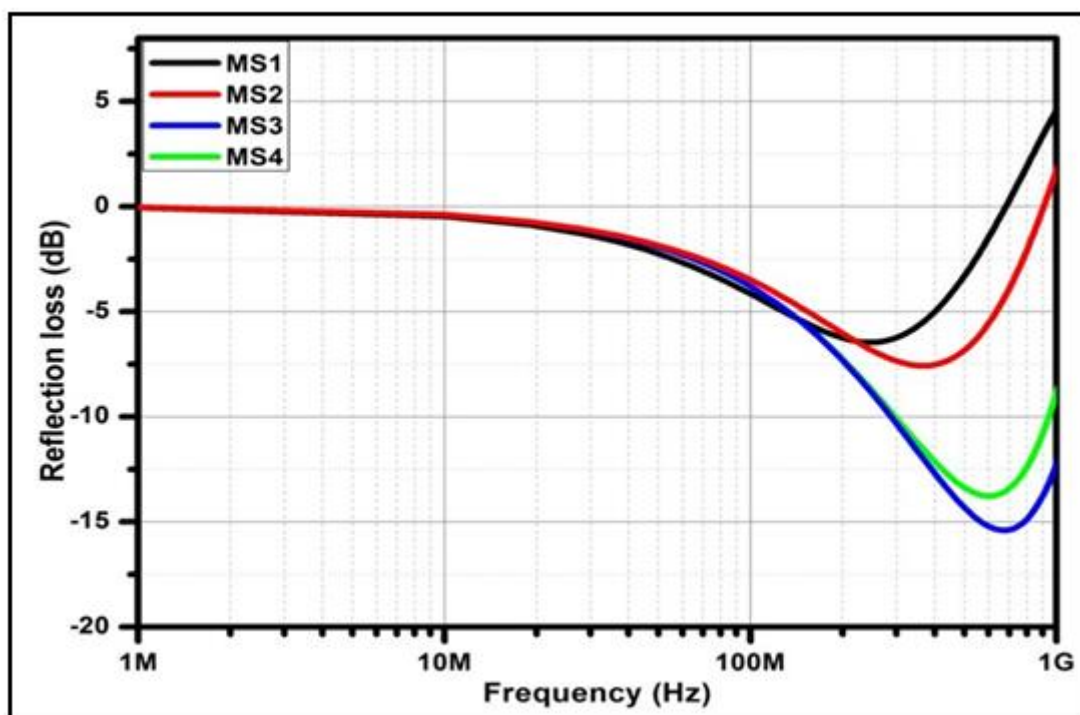


Рисунок 1.67 – Частотная зависимость коэффициента отражения образцов $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$, спеченных при 1100 °С микроволновым методом [108]; MS1 – 0,0 Gd; MS2 – 0,2 Gd; MS3 – 0,4 Gd; MS4 – 0,6 Gd

Максимальное падение отражения (-15 дБ) получено для феррита-граната состава $Y_{2,6}Gd_{0,4}Fe_5O_{12}$ [108].

В [109] указывается о максимальных обратных потерях в поликристаллическом $Y_3Fe_5O_{12}$ на частоте $f = 5,25$ ГГц – 27,8 дБ. Наночастицы ЖИГ, синтезированные методом твердофазной реакции, продемонстрировали высокие показатели поглощения электромагнитных волн на частоте 20 ГГц при величине потерь на отражение 34,5 дБ [110]. Наночастицы неодим-замещенного (ЖИГ) состава $Nd_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$ ($x = 0,0; 0,2; 0,5; 0,8$) были синтезированы методом механохимического синтеза в условиях высокоэнергетического измельчения [111]. Для полученных образцов $Y_{1-x}Nd_xFe_5O_{12}$ в интервале $x = 0,0–0,8$ исследована частотная зависимость потерь на отражение (RL) в диапазоне 7–12 ГГц. Оптимальные потери на отражение (RL) составили 8,66 (-дБ) на частоте 9,5 ГГц в $Y_{2,2}Nd_{0,8}Fe_5O_{12}$ (YNd-08) для $x = 0,8$.

В литературе имеется также ряд работ по исследованию электромагнитных и радиопоглощающих характеристик с наполнителем в виде $Y_3Fe_5O_{12}$. В частности, в [112,113] изучены электромагнитные (комплексная диэлектрическая проницаемость, комплексная магнитная проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, тангенс угла магнитных потерь) и радиопоглощающие свойства (коэффициент отражения) в диапазоне

частот 8 – 12 ГГц композитов $Y_3Fe_5O_{12}/Fe_2O_3$. Образцы спекались в течение 24 час при разных температурах, от температуры спекания зависел фазовый состав образцов. Максимальные потери на отражение были определены для образца YF1000 (образец содержал 69% YIG, 26% Fe_2O_3 и 5% YFeO₃) как -19,54 дБ на частоте 9,59 ГГц [112] (см. рис. 1.72).

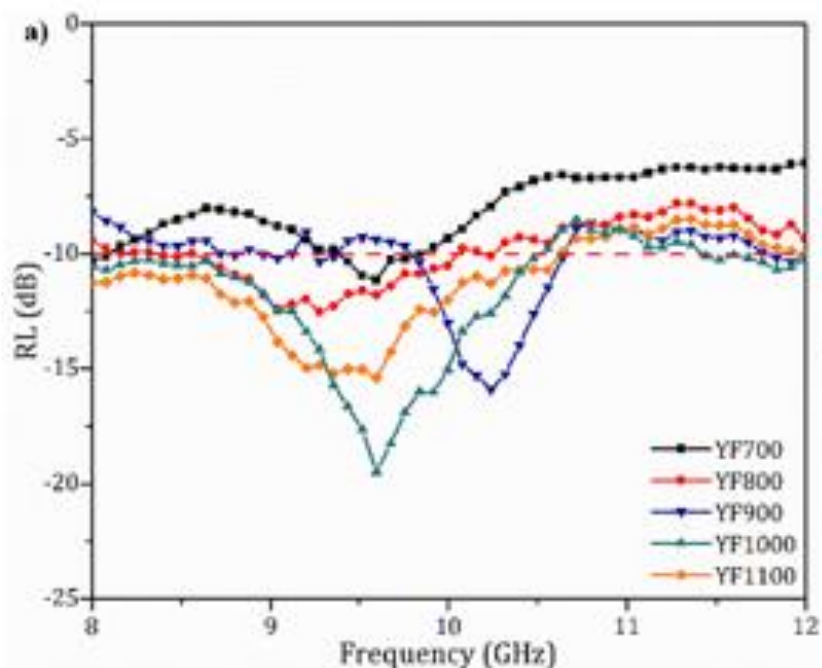


Рисунок 1.68 – Частотная зависимость коэффициента отражения образцов композитов $Y_3Fe_5O_{12}/Fe_2O_3$, спеченных при разных температурах [112]. Температуры спекания образцов: YF700 – 700 °C (46% YFeO₃; 54% Fe_2O_3); YF800 - 800 °C (47% YFeO₃; 53% Fe_2O_3); YF1000 - 1000 °C (69%YIG; 5% YFeO₃; 26% Fe_2O_3) YF1100 - 1100 °C (88%YIG; 1% YFeO₃; 11% Fe_2O_3).

Наночастицы серебра, покрытые ферритом-шпинелью $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ и образующие структуру ядро-оболочка, были синтезированы с использованием гидротермального метода при различных соотношениях феррита/серебра (феррит/серебро = 6/1, 4/1, 2/1, 1/1, 1/6). Структуры вводились в полиуретановую матрицу с целью получения СВЧ-поглотителя [116]. Электромагнитные и радиопоглощающие характеристики изучались в диапазоне частот 2–15 ГГц. Установлено, что такой РП-композит толщиной менее 2 мм реализует потери отражения более 25 дБ с шириной полосы 9 ГГц [114, 115, 116].

Порошки феррита $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Y_xFe_{2-x}O_4$ были приготовлены методом золь-гель двух составов (для $x=0$ и $x=0,2$) [117]. Размер кристаллитов феррита $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Y_{0,2}Fe_{1,8}O_4$ меньше, чем у $Ni_{0,7}Zn_{0,3}Fe_2O_4$. Удельная намагниченность увеличилась, и коэрцитивная сила

уменьшилась после легирования Y. Мнимая часть магнитной проницаемости и диэлектрическая проницаемость замещенных Y ферритов увеличилась по сравнению с $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$. При этом потери отражения с – 20 дБ достигают -34,8 дБ при ширине полосы 2 ГГц [117].

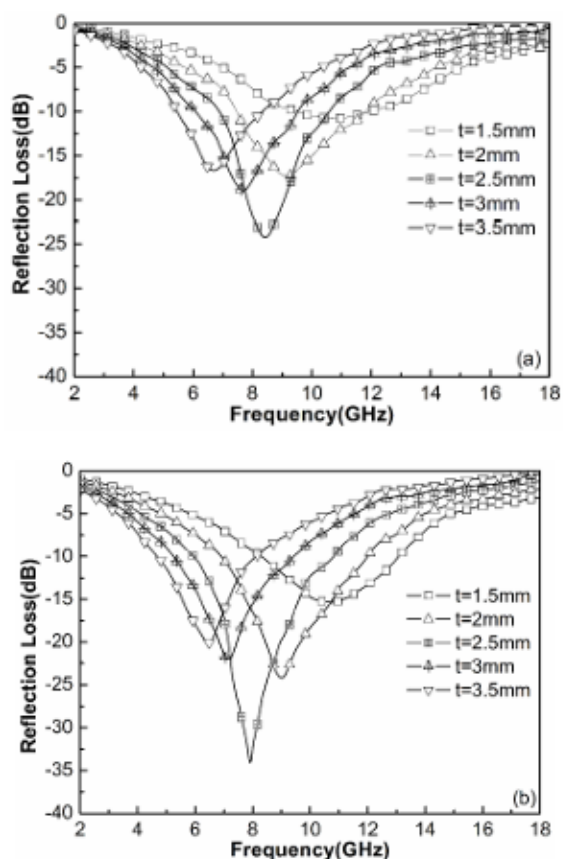


Рисунок 1.69 – Частотная зависимость коэффициента отражения для феррита $\text{Ni}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Y}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0$ (a); $x = 0,2$ (b)) при различной толщине [117]

По мнению авторов, улучшение поглощающих характеристик может быть связано с ростом мнимой части магнитной проницаемости, ростом диэлектрической проницаемости и измельчением зерна, обусловленным легированием Y [117].

Нановолокна феррита $\text{Ni}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0,2, 0,4, 0,5, 0,6, 0,8$) были получены методом электропрядения [118]. Электромагнитные свойства таких волокон могут быть улучшены путем регулировки содержания Ni. Поглощение микроволнового излучения значительно улучшилось, когда содержание Ni составило $x = 0,5$. Потери на отражение нановолокна феррита $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ достигли –14,1 дБ на частоте 10,9 ГГц и менее –10 дБ во всем диапазоне частот X [118].

В [121-122] частицы Ti_3SiC_2 , инкапсулированные в оболочку $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, были синтезированы *in situ* с помощью простого золь-гель метода. Влияние оболочки $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ на электромагнитные свойства Ti_3SiC_2 исследовалось в диапазоне частот 2–18 ГГц. Для поглощающего покрытия $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ толщиной 1,2 мм были получены измеренная эффективная полоса поглощения ($\text{RL} < -10$ дБ) 5,3 ГГц и соответствующее максимальное значение RL - 38,6 дБ. Эти результаты свидетельствуют о том, что композит $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ может стать новым типом поглощающего материала для микроволнового излучения (рис. 1.76) [121-122].

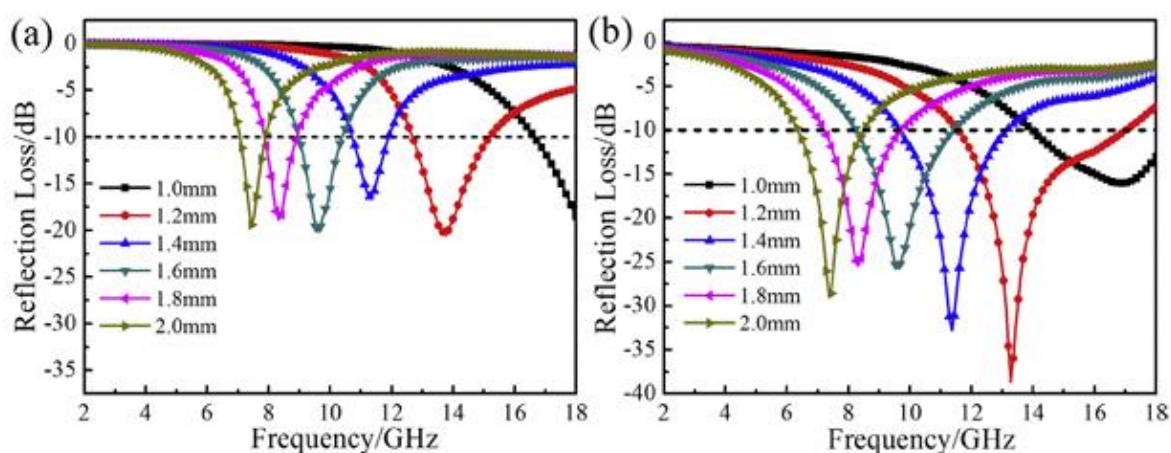


Рисунок 1.70 – Измеренные значения RL поглощающих покрытий Ti_3SiC_2 (a) и $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ (b) различной толщины

В [123] изучены в диапазоне частот 0,001 ГГц-1,2 ГГц комплексная диэлектрическая проницаемость, комплексная магнитная проницаемость и коэффициент отражения на металлической пластине композитов из матрицы в виде парафина и наполнителя в виде порошка гранул Ni-Zn феррита 1000НН (близкие к сферическим гранулы размером 200 мкм составляли 88,9 % наполнения) композита. Для такого композита на частоте $f = 0,64$ ГГц получена потеря отражения – 35 дБ [123].

Применение ферритового наполнителя, обладающего высокими значениями как магнитной, так и диэлектрической проницаемостей, и имеющих полупроводниковую проводимость [58] наряду с высокими магнитными потерями обеспечивают высокие диэлектрические потери. В этом случае повышается не только магнитная проницаемость, но и диэлектрическая проницаемость феррит-полимерного композита. Достаточно высокого уровня поглощения излучения феррит-полимерными композитами следует ожидать при одновременном сочетании в композитах высоких значений магнитных и диэлектрических потерь [124, 125].

В таблице 1.14 представлены некоторые характеристики спектров отражения с наполнителями из NiZn-ферритов [126-141].

Таблица 1.14 – Некоторые характеристики спектров отражения $K_{omp}(f)$ композитов с NiZn-ферритовыми наполнителями [126-141]

Основа	Наполнитель	max K_{omp} , дБ	h , мм	Δf , ГГц	fm , ГГц	Кол-во наполнителя, %
Эпоксидная смола	Ni-Cu-Zn феррит/нано Ni	27	6	2,62	1,9	55 % об. ферр., 15 % Ni
-//-	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ /Ag 6 к 1	33,5	1,1	0,26	10,9	80% масс.
Полиэстр	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ /МУНТ/Полипиролл	20	3	11,25	2,9	20 % масс.
-//-	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ /ПАНИ (1 к 1)	39,65	2,5	11	3	25 % масс.
-//-	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄ /SrFe ₁₂ O ₁₉ (1 к 3)	38,4	3,5	7,8	6,4	60 % масс.
-//-	Ni _{0,5} Zn _{0,5} Nd _{0,04} Fe _{1,96} O ₄ /ПАНИ 1 к 0,25	37,4	4	4,9	8,2	70 % масс.
ПВДФ	Mn _{0,8} Zn _{0,2} Cu _{0,2} Fe _{1,8} O ₄	32	6	14	0,3	5 % масс.
Воск	Ni _{0,4} Zn _{0,4} Co _{0,2} Fe ₂ O ₄ /ВОГ 1 к 10	57,6	3	4,2	10,1	40 % масс.
-//-	Ni _{0,35} Co _{0,15} Zn _{0,5} La _x Fe _{2-x} O ₄ (x=0,02)	35	4	3,75	4,8	85 % масс.
Силиконовая резина	NiZn феррит	48	3,55	3,5	11,2	80 % масс.

* ПАНИ – полианаилин; h – толщина композита; Δf – ширина пика поглощения на уровне -10 дБ; fm – частотное положение максимума пика;
C – содержание ферритового наполнителя; ВОГ – восстановленный оксид графена

1.5 Выводы по главе и постановка задачи исследования

Проведенный в данной работе анализ научных публикаций позволил установить, что в качестве радиопоглощающих материалов в диапазоне частот излучения в пределах от 50 МГц до 1 ГГц благодаря высоким радиопоглощающим свойствам широкое применение получили ферриты-шпинели (Ni-Zn-, Mn-Zn-, Mg-Zn-ферриты). Высокая эффективность ферритов во многом обусловлена резонансными процессами, наблюдающимися в них во внешнем электромагнитном поле (резонансом доменных границ и ЕФМР). Из литературных источников также следует, что при частотах выше 10 ГГц большинство

известных ферритовых материалов недостаточно эффективно поглощают электромагнитное излучение.

Для заметного снижения мощности отраженного излучения при более высоких частотах весьма перспективны композиты на полимерной основе с ферритовыми наполнителями. Характеристики этих феррит-полимерных композитов могут быть изменены выбором составов полимерной матрицы и ферритового наполнителя, фракционного состава и концентрации ферритового наполнителя. Согласно анализу литературных данных, рост диэлектрической и магнитной проницаемостей феррит-полимерных композитов коррелирует с увеличением соответствующих характеристик ферритного наполнителя. Данный эффект достигается за счет повышения объёмной доли и размеров частиц наполнителя. Однако указанная оптимизация электромагнитных параметров сопровождается смещением полосы эффективного поглощения в низкочастотную область. Следовательно, при разработке феррит-полимерных композитов, эффективно поглощающих излучение в области гигагерцового диапазона частот, необходимо использовать наполнители с малыми размерами частиц.

Mn-Zn ферриты демонстрируют рекордные значения магнитной ($\mu > 15000$) и диэлектрической ($\epsilon > 20000$) проницаемостей среди известных ферритов, что делает их перспективными в качестве наполнителя для высокопроницаемых феррит-полимерных композитов. Однако их полупроводниковые свойства (удельное электросопротивление 0.1–10 Ом·м) обуславливают смещение полосы поглощения в низкочастотную область, усиливают отражение электромагнитных волн и ограничивают применение на частотах выше 10 ГГц. В связи с этим актуальной задачей является разработка композитов на основе высокопроницаемых ферритов с пониженной электропроводностью, таких как Ni-Zn-, Mg-Zn-, Mg-Mn-Zn-ферриты и ферриты-гранаты.

Анализ литературных данных показывает, что Ni-Zn ферриты широко применяются в качестве радиопоглощающих материалов (РПМ) на низких частотах (< 3 ГГц). Вместе с тем, в мировой практике отсутствуют систематические исследования их электромагнитных и радиопоглощающих (РП) характеристик в широком частотном диапазоне 0,001–7,0 ГГц. В частности, в доступных источниках не обнаружено работ, посвященных влиянию температуры спекания на данные свойства Ni-Zn ферритов в указанном частотном интервале.

Из анализа литературных источников также следует, что в качестве полимерной матрицы широко используются в феррит-полимерных композитах термопласты и реактопласты благодаря особенностям электрофизических свойств (электропроводность, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь,

сегнетоэлектрические свойства, механические свойства, стойкость и др.). Полимерная матрица в значительной степени определяет частотный интервал радиопоглощающих свойств композита и правильный его выбор играет определяющее значение при получении феррит-полимерных композитов с необходимым уровнем электрофизических свойств. В то же время, в научной печати отсутствуют системные работы по электромагнитным и радиопоглощающим свойствам полимерных композитов с матрицей в виде ПВС, Ф2М, Ф42 и наполнителями в виде ЖИГ, в виде Ni-Zn-ферритов-шпинелей.

На основании анализа современного уровня разработки феррит-полимерных композитов и возросших требований к их эксплуатационным характеристикам, в данной работе были поставлены следующие цели и задачи:

- разработать и оптимизировать технологические режимы синтеза феррит-полимерных композитов на основе полимерных матриц (ПВС, Ф2М, Ф42), наполненных высокопроницаемыми Ni-Zn-ферритами-шпинелями и низкопроводящими ферритами-гранатами ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$);
- исследовать влияния на электромагнитные и радиопоглощающие свойства композитов природы полимерной матрицы, структуры композита, состава и технологии синтеза ферритовых наполнителей.
- изучить зависимости электромагнитных и радиопоглощающих характеристик от концентрации ферритового наполнителя в композите.
- провести сравнительный анализ основных характеристик исследованных радиопоглощающих феррит-полимерных композитов с экспериментальными результатами проведенных ранее научных исследований и параметрами, приведенными в каталогах производителей радиопоглощающих материалов для выяснения возможности использования разработанных композитов для различных целей.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ ИХ СВОЙСТВ

2.1 Изготовление экспериментальных образцов

Для исследований изготавливались ферритовые порошки, гранулы и образцы Ni–Zn-, Mg–Zn-, Mg–Mn–Zn-ферритов-шпинелей и ферритов-гранатов ($Y_3Fe_5O_{12}$, $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$).

Для изготовления ферритовых порошков и образцов изделий применялась традиционная керамическая технология (КТ) [28] и технология радиационно-термического спекания (РТС) [142, 143]. Керамическая технология ферритов включает следующие этапы технологического процесса:

- проведение твердофазной реакции с целью синтеза шихты феррита путем прокаливания смеси исходных оксидов и карбонатов;
- измельчение полученной термообработкой шихты в вибрационных мельницах и последующее приготовление гранулированного порошка с использованием связующих веществ;
- изготовление сырых заготовок путем прессования гранулированных порошков на гидравлических прессах РУЕ-10, АПФ-100 и РСН-40;
- высокотемпературный обжиг заготовок в туннельных или камерных печах в воздушной среде или в среде с регулируемым парциальным давлением кислорода в интервале температур 1200–1380°C;
- анализ электрофизических и электромагнитных параметров образцов после спекания.

Приготовление шихты ферритов осуществляли с применением чистых исходных компонентов, содержащих количество основного вещества более 99,6% масс. (Fe_2O_3 “чда” ТУ 6-09-5346, Fe_2O_3 марки МТВ ТУ 14-15-228-90, NiO “ч” ТУ 6-09-4125-80, MgO “чда” ГОСТ 4526-75, Y_2O_3 “хч” ТУ 48-4-524-80, ZnO “чда” ГОСТ 10262-73, Ga_2O_3 “хч” ТУ 6-09-3729-80, $Ca(OH)_2$ “чда” ГОСТ 9262-73, CuO “чда” ГОСТ 16539-79, NiO “чда” ГОСТ 17607-72, $MnCO_3$ “чда” ГОСТ 7205-77).

Операцию взвешивания ферритообразующих компонентов в расчетных количествах осуществляли с использованием весов HR-250 AZG с точностью 0,5 г. Затем осуществляли измельчение смеси компонентов в вибрационных мельницах М-10, М-50, М-200 и ЧМВ-6. С целью проведения синтеза ферритового порошка, измельченная шихта обжигалась в камерных или туннельных печах в интервале 900-1000°C. После проведения операции

обжига ферритовую шихту дополнительно измельчали в вибрационных мельницах М-10, М-50, М-200 и ЧМВ-6 с последующим контролем удельной намагниченности измельченной шихты на баллистической установке БУ-3. Химический состав синтезированных смесей и ферритовых порошков контролировали методами химического и рентгеноспектрального анализа с использованием установки ИКФ-3.

Для получения пресс-порошков осуществляли грануляцию ферритового порошка после стадии измельчения. Процесс включал введение связующего вещества на основе поливинилового спирта (ПВС марки 16/1, ГОСТ 10779-78) и последующее последовательное просеивание через сетки с размерами ячеек 1,0 мм, 0,5 мм и 0,315 мм. Грануляцию проводили с применением тарельчатого гранулятора. Использование тарельчатого гранулятора позволяет получить гранулы сферической формы.

Схема тарельчатого гранулятора приведена на рисунке 2.1. Порошок для гранулирования подается на тарелку, вращающуюся с заданной скоростью, а раствор связки на основе 5 % масс. водного раствора ПВС вводили методом распыления над вращающейся тарелкой с помощью форсунки в количестве, необходимом для увлажнения частиц. В результате действия сил поверхностного натяжения связки, увлажненный порошок уплотняется с последующим формированием сферических гранул в процессе вращения тарелки. Сформировавшиеся гранулы движутся к краю тарелки и выгружаются в емкость для гранулированного порошка. После гранулирования проводится дополнительный отсев через сетки с заданными размерами ячеек с целью отбора необходимой фракции гранул.

Заготовки ферритов-гранатов в виде колец 16,0x7,0x6,0 мм ($Y_3Fe_5O_{12}$) были изготовлены из шихты, синтезированной на АО "НПП "Исток" им. Шокина". Для получения образцов ферритов $Y_3Fe_5O_{12}$ использовали, как керамическую технологию, так и метод РТС.

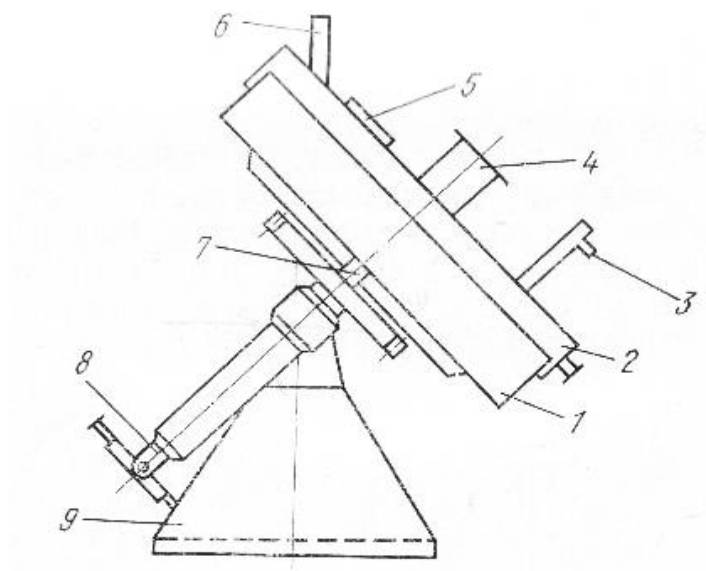


Рисунок 2.1 – Схема тарельчатого гранулятора: 1 – вращающаяся тарелка, расположенная под заданным углом, 2 –кожух гранулятора, 3 – форсунка для распыления связки, 4 – вытяжка, 5 – смотровое окно, 6 - патрубок подачи порошка, 7 –привод тарелки, 8 – регулятор наклона тарелки, 9 – основание [30]

На рисунке 2.2 приведена технологическая схема изготовления поликристаллических ферритов YIG методом РТС. РТС для спекания образцов осуществляли в среде атмосферного воздуха воздействием на образцы пучков быстрых электронов с энергией $E_e = 2,5$ МэВ, генерируемого импульсным линейным ускорителем ИЛУ-6 в ИЯФ им. Г.И. Будкера СО РАН. Ток в пучке электронов составлял $I = 400$ мА, длительность импульсов $f = 7-15$ Гц. Средняя мощность облучения в режиме изотермического обжига составляла ~ 3 кГр/с. В пределах действия одного импульса мощность дозы составляла 800 кГр/с [129-130, 142–144].

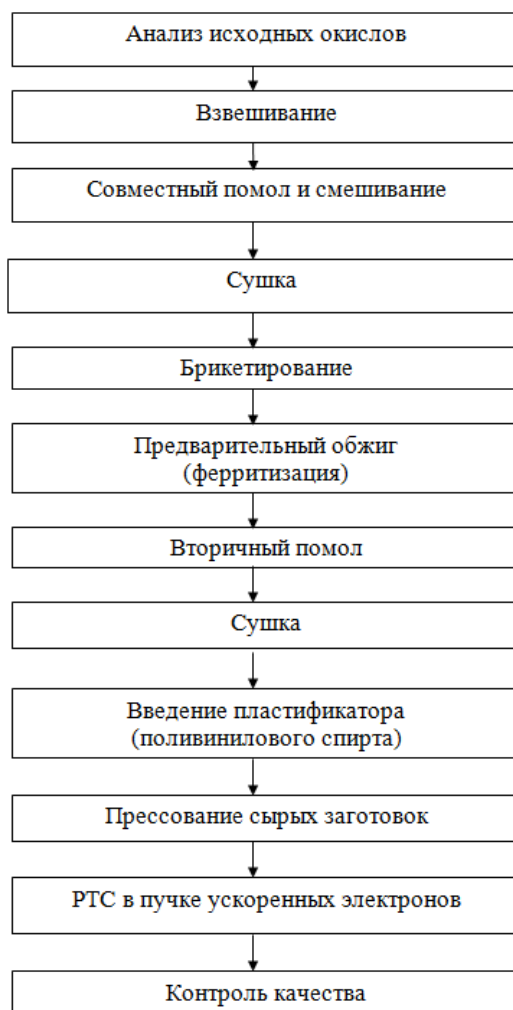


Рисунок 2.2 - Схема изготовления поликристаллических ферритов $Y_3Fe_5O_{12}$ методом РТС

Следует отметить, что в данной работе поликристаллические ферриты-гранаты $Y_3Fe_5O_{12}$ впервые получены методом РТС. В [145] представлены магнитные свойства полученных методом РТС ЖИГ. В [146] методом мессбауэровской спектроскопии изучены образцы поликристаллического ЖИГ, синтезированные по технологии РТС и стандартной КТ. Подобран наилучший вариант разложения МС-спектров объектов исследования, представляющий собой моделирование экспериментального спектра пятью секстетами. Дополнительный пятый секстет обусловлен ионами Fe^{3+} , в окружении которых присутствуют кислородные вакансии, приводящие к искажению Fe-тетраэдров, что отражается на увеличении квадрупольного расщепления Fe^{3+} . Обнаружено увеличение плотности s-электронов на ионах Fe в искаженных тетраэдрах, приводящее к уменьшению изомерного химического сдвига δ ионов Fe до значения, близкого к значению δ у ионов Fe^{4+} . Показано, что оптимальная кристаллическая структура реализуется у поликристаллов $Y_3Fe_5O_{12}$ при их спекании методом РТС в диапазоне температур 1350–1400 °С в течение времени от 40 до 60 мин. В [147] рассмотрены электрофизические и диэлектрические

свойства поликристаллических образцов ЖИГ, полученных по технологии РТС в пучке быстрых электронов. В диапазоне частот от 25 Гц до 1 мГц при нормальных условиях измерены спектры комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и проводимости на переменном токе. Для сравнения помимо частотных измерений были выполнены измерения сопротивления на постоянном токе. Были получены температурные зависимости указанных параметров на частотах 1 кГц и 100 кГц в интервале 25–300 °С. По данным зависимостям электропроводности, представленным в координатах Аррениуса, рассчитаны энергии активации процессов электропроводности на переменном и постоянном токе. Установлено, что при повышении температуры спекания от 1300 до 1450 °С электрофизические параметры образцов достигают значений, характерных для материалов, синтезированных по стандартной керамической технологии.

Для исследования электромагнитных параметров опытных образцов ферритов в диапазоне частот 0,1–7 ГГц, изготавливали кольцевые образцы $16,00 \times 6,95 \times h$ мм (где h – высота кольцевого образца изменялась в интервале от 1 мм до 10 мм) методом прессования сырых заготовок и последующего спекания.

В работе исследованы феррит-полимерные композиции на основе следующих полимерных матриц: поливинилового спирта (ПВС), сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена (фторопласт-42В, марка Ф42В) и политетрафторэтилена (фторопласт-2М, марка Ф2М). Матричные материалы использовались в жидкой или гранулированной форме. Полимеры Ф-42В, Ф2М в виде гранул с фракционным составом 45 – 200 мкм, влажностью не более 0,5 %, выпускаемые на предприятии «ГалоПолимер» (г. Кирово-Чепецк). В работе применяли также неполярный полистирол марки ПС525 ГОСТ20282-86, изготовленный на ОАО «Нижекамскнефтехим».

Ферритовые порошки $Y_3Fe_5O_{12}$ и 2000НН, прошедшие операцию ферритизации, использовались в качестве наполнителей композитов.

Опытные образцы феррит-полимерных композитов получали методом термопрессования, которое осуществлялось в несколько этапов. Вначале изготовили смесь гранул полимера с частицами или гранулами ферритового наполнителя путем механического перемешивания. Перемешивание осуществляли в фарфоровой ступке с добавлением этилового спирта в качестве ПАВ. Качество изготовленной смеси оценивали визуально по однородности цвета. На следующем этапе приготовленная смесь полимера с ферритовым наполнителем прессовалась в пресс-форме заданной формы под давлением 200 МПа. С целью удаления воздушных зазоров в смеси давление прикладывалось 3 раза.

Для измерения электромагнитных свойств изготавливались феррит-полимерные образцы в виде колец 16x7x6.

Технологические режимы термопрессования, обеспечивающие наибольшую однородность, были подобраны опытным путем. Экспериментальный стенд для термопрессования с использованием гидравлического пресса представлен на рисунке 2.3.

Методика термопрессования включала следующие технологические стадии:

1. Установка рабочего давления $P_{раб}$ на прессе с последующим включением системы нагрева.
2. Нагрев исходной заготовки до заданной температуры $T_в$ со скоростью 19,7 °C/мин.
3. Изотермическая выдержка при температуре $T_в$ под давлением $P_{раб}$ в течение времени $t_в$ с точностью поддержания температуры $\pm 2,6$ °C.
4. Охлаждение полученной заготовки до комнатной температуры со скоростью 13,7 °C/мин.
5. Контроль внешнего вида и геометрических параметров с последующей механической обработкой для достижения заданных размеров.

В таблице 2.1 приведены технологические режимы процесса (давление $P_{раб}$, температура $T_в$ и время выдержки $t_в$) в зависимости от вида полимерной матрицы.

Статические магнитные свойства оценивались по петле магнитного гистерезиса ферритовых порошков и композитов. Стоит отметить, что формы петель и коэрцитивная сила определялись исключительно магнитными свойствами ферритового порошка. Таким образом, целесообразным является анализ свойств радиопоглощающих композитов в зависимости от статических магнитных свойств магнитных включений.

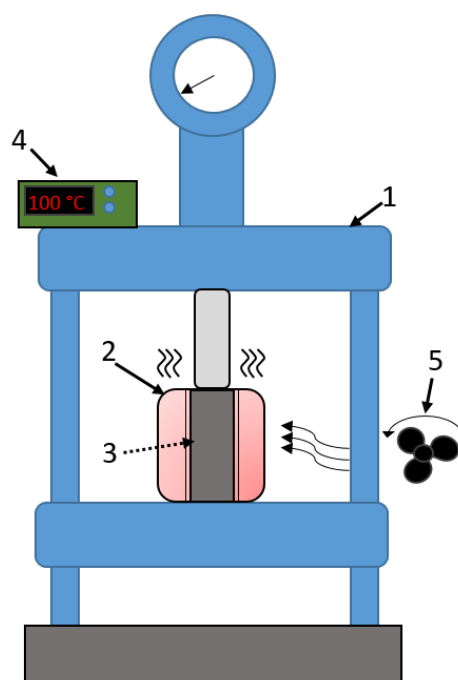


Рисунок 2.3 – Стенд, используемый для изготовления методом термопрессования феррит-полимерных композитов:

- 1 – пресс Nordberg; 2 – резистивный термонагреватель; 3 – пресс-форма;
 4 – термопара с электронным показателем значения температуры;
 5 – вентилятор для охлаждения прессформы с образцом

Таблица 2.1 – Режимы термопрессования для различных видов полимеров, использующихся в качестве матрицы композита

Тип полимерной матрицы	Давление прессования, МПа	Температура выдержки образца, °C	Время выдержки температуры, мин
Поливиниловый спирт (ПВС)	12	187	10
Полимер Ф42	12	190	10
Полимер Ф2М	12	202	10

2.2 Исследование фазового состава порошков ферритового наполнителя, ферритовых образцов и феррит-полимерных композитов методами рентгенофазового анализа

Рентгенофазовый анализ основан на следующих фундаментальных положениях:

1. Дифракционная картина порошкообразного образца является уникальной характеристикой кристаллического вещества.

2. Каждая кристаллическая фаза обладает неизменным дифракционным спектром, определяемым специфическим набором межплоскостных расстояний $d(hkl)$ и соответствующих интенсивностей отражений $I(hkl)$.
3. Дифракционный спектр многокомпонентной системы представляет собой суперпозицию спектров индивидуальных кристаллических фаз.
4. Интенсивность дифракционных отражений пропорциональна содержанию соответствующих фаз, что позволяет проводить количественный фазовый анализ.

РФА поликристаллических образцов представляет собой эмпирический метод, основанный на количественном сопоставлении межплоскостных расстояний $d(hkl)$ исследуемого образца с данными эталонных дифракционных спектров и качественном сравнении интенсивностей линий. Следовательно, для идентификации неизвестных фаз требуется использование надежных стандартных баз данных, содержащих полные дифракционные характеристики $d(hkl)$ и $I(hkl)$ кристаллических соединений.

При фокусировке по схеме Брэгга – Брентано, которая используется в дифрактометре ДРОН-3 (рис. 2.4), плоский образец расположен в центре окружности 1 постоянного радиуса, по которой движется счетчик 5 и на которой находится рентгеновская трубка 2.

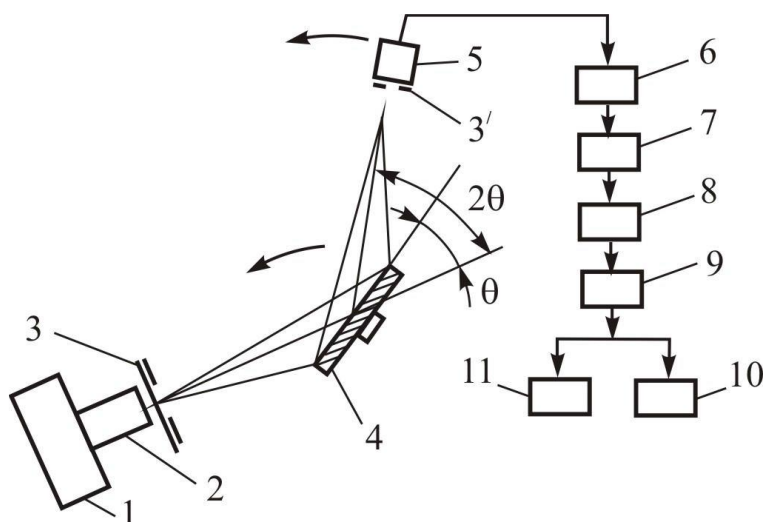


Рисунок 2.4 – Блок-схема дифрактометра ДРОН-3

При этом образец 4 вращается одновременно со счетчиком таким образом, чтобы поверхность образца все время была касательной к окружности фокусировки, на которой в данный момент находятся фокус рентгеновской трубки, центр образца и входная щель счетчика. Это условие выполняется, если угловая скорость вращения счетчика в два раза

превышает угловую скорость вращения образца. Следовательно, если образец поворачивается на угол θ , то угол поворота счетчика будет 2θ . Измерение углов поворота осуществляется с помощью гониометра.

Разность потенциалов между анодом и катодом рентгеновской трубки (2) создаётся генераторным блоком. Сформированный рентгеновский луч проходит через систему коллимационных диафрагм (3), отражается от исследуемого образца (4) и регистрируется сцинтилляционным детектором (5), где преобразуется в световое излучение видимого диапазона.

Далее сигнал последовательно преобразуется в измерительной цепи:

- в фотоэлектронном умножителе (6) световой сигнал трансформируется в электрические импульсы
- в счетчике (7) осуществляется усиление сигнала
- дискриминатор (8) отделяет импульсы, не соответствующие характеристическому излучению
- пересчетная схема (9) регистрирует и преобразует импульсы
- финальная запись данных производится в файл на компьютер (10).

Параллельно с этим интенсивметр (11) фиксирует абсолютные значения интенсивности отраженного рентгеновского излучения, пропорциональные количеству квантов.

Типичный вид полученной рентгенограммы представлен на рисунке 2.5.

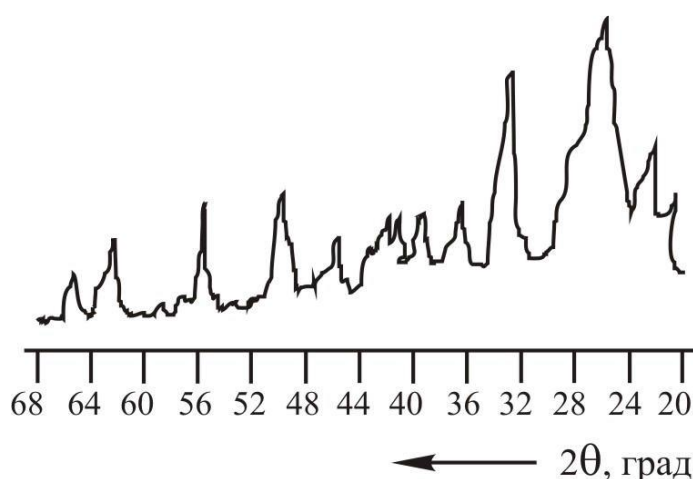


Рисунок 2.5 – Типичный вид рентгенограммы

Значения угла θ , необходимые для расчёта межплоскостных расстояний d по закону Брэгга-Вульфа, определяются по положению центра тяжести дифракционного пика. Для

узких симметричных рефлексов допускается использование положения максимума интенсивности.

В научной практике и публикациях вместо полных рентгенограмм часто представляют штрих-диаграммы - схематическое изображение, отображающее: положения рефлексов в шкале межплоскостных расстояний d , относительные интенсивности линий, индексы интерферирующих плоскостей (hkl)

Штрих-диаграмма строится путём преобразования первичной рентгенограммы с сохранением пропорций между интенсивностями рефлексов. Типичный вид такой диаграммы показан на рисунке 3.

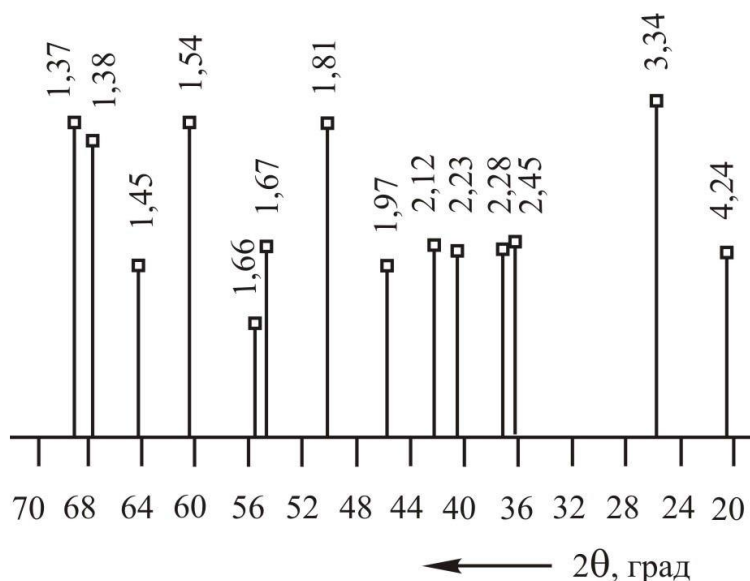


Рисунок 2.6 – Типичный вид штрих-диаграммы

Качество рентгенограмм существенно зависит от правильной подготовки образцов. Наиболее распространенным методом является метод порошка, при котором образец представляет собой поликристаллический материал, полученный из тонкоизмельченного порошка.

Способы приготовления образцов:

- Для съемки на фотопленку: нанесение порошка на стеклянную нить или заполнение капилляра диаметром 0,7 мм
- Для съемки на дифрактометре: нанесение на подложки из оргстекла или текстолита с использованием органических связующих (клеи БФ, цапонлак) или технических масел
- Альтернативный метод: прессование порошка в таблетки диаметром 25 мм

Требования к измельчению:

- Измельчение проводят в агатовой ступке до прохождения через сито 10000 отв./см² (63 мкм)
- Оптимальный размер кристаллов составляет 5–10 мкм
- Следует избегать чрезмерного измельчения, приводящего к:
 - возникновению напряжений в кристаллической решетке
 - ухудшению кристалличности препарата
 - возможным полиморфным превращениям

Следует отметить, что явление полиморфных превращений при измельчении может быть использовано для исследований стабильности материалов.

Керамика, ситаллы и изделия на основе вяжущих материалов представляют собой поликристаллические структуры, что позволяет проводить их фазовый анализ как непосредственно на поверхности образца, так и с использованием метода порошка. Плоский образец может иметь произвольную геометрию, но должен соответствовать следующим требованиям: помещаться в окружность диаметром 25 мм и иметь толщину не более 10 мм. После механической обработки образца необходимо выполнить химическое травление для удаления деформированного слоя глубиной 0,15–0,2 мм.

Основная задача расшифровки дифракционных данных заключается в определении межплоскостных расстояний d/n и относительных интенсивностей рефлексов. При регистрации рентгенограмм на дифрактометрах типа ДРОН-3 в файл данных автоматически вносятся реперные отметки с интервалом $0,5^\circ$ или 1° (2θ).

Для точного определения углового положения 2θ каждого рефлекса выполняют следующие операции: измерение расстояния между максимумом пика и ближайшей реперной линией с меньшим значением угла, перерасчет измеренное расстояние в угловые единицы, суммирование полученную поправку с угловым значением реперной линии.

На основе установленного значения 2θ рассчитывают угол θ и по справочным данным для конкретного анода (антикатада) находят соответствующее межплоскостное расстояние d/n .

Относительную интенсивность рефлексов определяют по следующей методике:

- Вычисляют площадь между контуром пика и базисной линией для каждого рефлекса
- Принимают интенсивность наиболее мощного пика за 100 (по стобалльной шкале) или за 10 (по десятибалльной шкале)
- Относительные интенсивности остальных пиков находят как $(S / S_{\max}) \times 100$ или $(S / S_{\max}) \times 10$.

Площадь пика может быть найдена по формуле:

$$S = hx1/2, \quad (2.1)$$

где h – высота пика, мм или см; $1/2$ – его ширина на высоте $h/2$.

При отсутствии требований к повышенной точности в определении интенсивности рефлексов допустимо использовать значения высот пиков (h) вместо расчета их площадей (S), что широко применяется в практике. Следует учитывать, что погрешность такой замены обратно пропорциональна величине угла 2θ .

Рентгенографический анализ является универсальным методом для решения разнообразных задач при исследовании широкого круга материалов. В технологии электронных материалов объектами анализа преимущественно выступают поликристаллические вещества. Хотя полная расшифровка кристаллической структуры таких материалов возможна лишь в ограниченном числе случаев, рентгенографические исследования позволяют успешно решать следующие задачи:

1. Определять присутствующие кристаллические фазы (качественный рентгенофазовый анализ).
2. Определять количественное содержание кристаллических фаз в многофазном материале (количественный рентгенофазовый анализ).
3. Определять размеры элементарной ячейки.
4. Определять микронапряжение кристаллической решётки, размеры зёрен поликристаллов и блоков мозаичной структуры.
5. Исследовать текстуру вещества.
6. Изучать степень дальнего порядка и распределение катионов в кристаллическом веществе.
7. Определять тип твёрдого раствора, степень его упорядоченности, границы растворимости.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ объектов исследования выполняли на рентгеновских дифрактометрах ДРОН-3М (Россия) (рис. 2.7) и D8 Advance Bruker AXS (Германия) (рис. 2.8). В процессе рентгенофазового анализа применяли $\text{CuK}\alpha$ -излучение, а также использовали трубку с железным анодом при рабочих параметрах: ток 25 мА, напряжение 25 кВ. Длина волны излучения составляла 0,193728 нм. При регистрации дифракционных картин использовали марганцевый фильтр. Фокусировку излучения осуществляли по методу Брэгга-Брентано с применением двух щелей Соллера. Все измерения проводили при стабильной комнатной температуре.

Метод рентгеновского фазового анализа базируется на явлении дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке, в результате чего когерентно рассеянные рентгеновские лучи интерферируют между собой. Кристаллическая решетка материала служит естественной дифракционной решеткой для рентгеновского излучения, что обусловлено соизмеримостью межплоскостных расстояний в кристалле с длиной волны используемого излучения.



Рисунок 2.7 – Рентгеновский дифрактометр ДРОН-3М



Рисунок 2.8 – Рентгеновский дифрактометр D8 Advance Bruker AXS (Германия)

В таблице 2.2 приведены рассчитанные параметры элементарной ячейки ферритов-шпинелей 1000НН в виде гранул с различным фракционным составом, полученных спеканием гранулированных порошков. Как видно из данных, параметр решетки Ni-Zn-ферритов марки 1000НН зависит от гранулометрического состава. С увеличением размеров гранул от 45 до 300 мкм происходит незначительное снижение параметров решетки, но затем параметр снова начинает повышаться при размерах более 400 мкм.

На рисунке 2.9 приведены зависимости длины связи Fe-O в кристаллической решетке от гранулометрического состава спеченных гранул феррита марки 1000НН. Из данных рисунка видно, что с увеличением размера гранул в феррите марки 1000НН практически не наблюдается изменение длин связи как в октаэдрическом положении (B), так и в тетраэдрическом положении (A).

Таблица 2.2 – Параметры элементарных ячеек в зависимости от гранулометрического состава спеченных гранул ферритов-шпинелей марок 600НН и 1000НН

Марка феррита	Химический состав	Фракция, мкм	Параметр ячейки а, Å
1000НН	$\text{Ni}_{0.32}\text{Zn}_{0.68}\text{Fe}_2\text{O}_4$	<100	8.4224(3)
	$\text{Ni}_{0.32}\text{Zn}_{0.68}\text{Fe}_2\text{O}_4$	100-200	8.4102(3)
	$\text{Ni}_{0.32}\text{Zn}_{0.68}\text{Fe}_2\text{O}_4$	200-400	8.4025(3)
	$\text{Ni}_{0.32}\text{Zn}_{0.68}\text{Fe}_2\text{O}_4$	400-1000	8.4192(4)

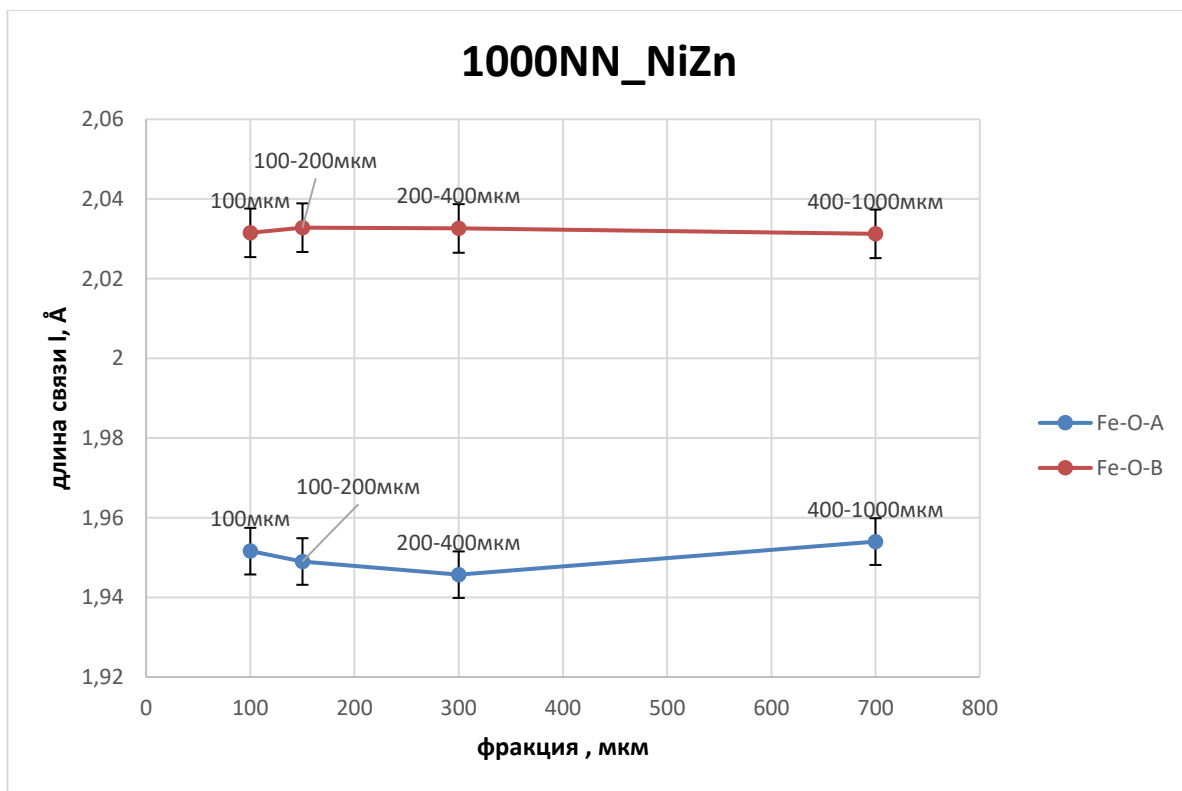


Рисунок 2.9 - Влияние размеров ферритовых гранул марки 1000НН на длину связи Fe-O в подрешетках кристаллической решетки

2.3 Исследование магнитных параметров исследуемых образцов с помощью установки МК-3Э и вибрационного вибромагнетометра

Магнитоизмерительная установка МК-3Э предназначена для автоматического измерения магнитных характеристик кольцевых образцов магнитно-мягких материалов по методике ГОСТ 8.377.

Данная установка позволяет измерять следующие характеристики:

- 1) магнитная петля гистерезиса $B(H)$ по точкам, Тл, А/м;
- 2) основная кривая намагничивания $B(H)$ по точкам, Тл, А/м;
- 3) остаточная индукция B_r , Тл;
- 4) коэрцитивная сила по индукции $H_{св}$, А/м;
- 5) максимальная магнитная проницаемость μ_m ;
- 6) магнитная проницаемость μ_e в заданном поле;
- 7) начальная магнитная проницаемость μ_n ;
- 8) индукция в заданном поле B_H , Тл.

Эксплуатационные характеристики установки МК-3Э представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 - Эксплуатационные характеристики установки МК-3Э

Параметр	Значение
Напряжение питания, В, от сети	220+22
Потребляемая мощность при питании от сети, ВА	не более 100
Габаритные размеры, мм	290×130×200
масса, кг	не более 4

Принцип работы установки заключается в перемагничивании образца по петле гистерезиса и намагничивании по основной кривой намагничивания в постоянном поле по задаваемому режиму, измерении магнитной индукции и напряженности поля в точках петли гистерезиса и кривой намагничивания посредством коммутации намагничивающего поля и вычисления магнитных характеристик измеряемого образца. Схема работы установки представлена на рисунке 2.10

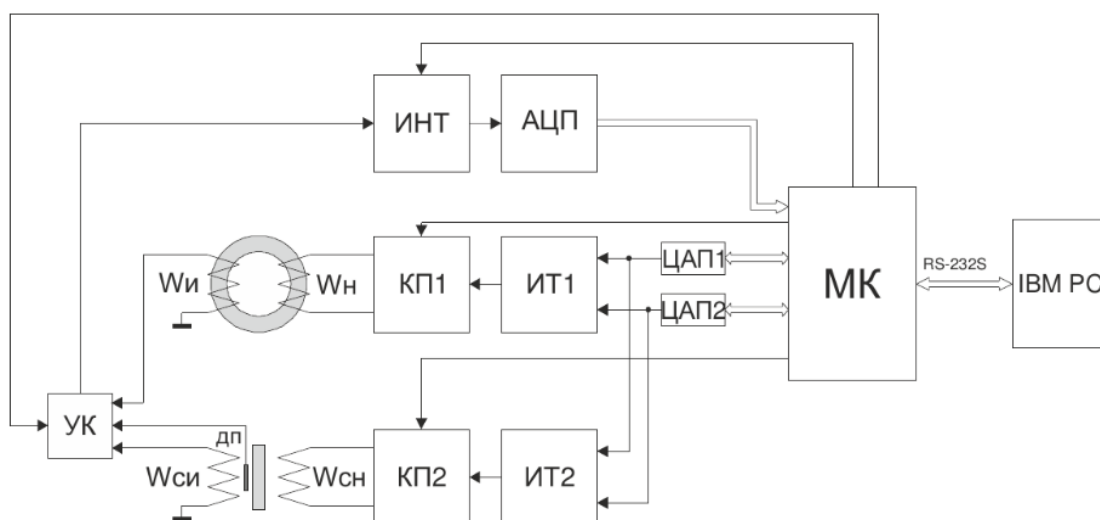


Рисунок 2.10 – Блок-схема магнитоизмерительной установки МК-3Э

МК – микроконтроллер; ЦАП1, ЦАП2 – цифро-аналоговые преобразователи; ИТ1, ИТ2 – стабилизированные источники тока; КП1, КП2 – коммутаторы полярности намагничивающего тока; ИНТ – интегратор; АЦП – аналого-цифровой преобразователь; W_n , $W_{и}$ – намагничивающая и измерительная обмотки кольцевого образца; $W_{сн}$ – намагничивающая обмотка соленоида или электромагнита; $W_{си}$ – измерительная катушка для протяженного образца; ДП – датчик поля; УК – управляемый ключ измерительных каналов; IBM PC – персональный компьютер.

Измерения магнитостатических свойств ферритовых образцов проводили также способом вибрационной магнитометрии [148, 149]. Методика измерений базируется на индуцировании вибрирующим образцом в измерительных катушках ЭДС, пропорциональной магнитному моменту образца. Пары одинаковых измерительных катушек закреплены на полюсах электромагнита. ЭДС электромагнитной индукции, возникающей в катушках, усиливается с помощью синхронного усилителя. Поскольку величина ЭДС пропорциональна намагниченности исследуемого образца, проводился ее перерасчет. С помощью датчика Холла измеряли индукцию постоянного магнитного поля в зазоре электромагнита.

Для исследований применяли вибромагнитометр ВМ-07 с частотой вибрации штока 40 Гц. Максимальные значения напряженности постоянного магнитного поля электромагнита изменялись в пределах $\pm 12,5$ кЭ. Порошки ферритовых образцов заданной навески, помещались в немагнитную кювету, которая закрепляется на конце штока. При нормальных условиях, изменением напряженности магнитного поля в электромагните были получены петли магнитного гистерезиса исследуемых образцов.

2.4 Метод Николсона-Росса-Вири с использованием цепей векторного анализатора

При исследовании электрофизических характеристик широкого круга материалов в диапазоне высоких частот широко используются установки, содержащие векторные анализаторы цепей (ВАЦ) [150-152]. В данной работе проводили исследования образцов ферритов и композиционных материалов с применением ВАЦ компании Rohde & Shwartz модели ZVL-13 в частотном диапазоне излучения 0,001–7 ГГц.

ВАЦ позволяют анализировать с высокой точностью электрофизические свойства различных четырехполюсников, к которым можно отнести и волноводы, с использованием которых проводили исследования опытных образцов.

В процессе исследования характеристик четырехполюсников необходимо соблюдать определенный порядок экспериментов. На вход четырехполюсника подается высокочастотный синусоидальный сигнал заданной частоты, формируемый анализатором цепей. Отраженный сигнал от поверхности образца и сигнал, прошедший через образец, являются выходными сигналами и улавливаются приемниками анализатора, с целью обработки этих сигналов. В процессе измерения фиксируются изменения амплитуды и фазы излучения. Общая схема проведения исследования параметров четырехполюсника с помощью ВАЦ приведена на рисунке 2.11.

В ходе эксперимента анализируют четыре сигнала четырехполюсника: 1 – отраженный в порте 1; 2 - прошедший из порта 1 в порт 2; 3 - отраженный от порта 1; 4 - прошедший из порта 2 в порт 1. Для удобства обработки результатов измерений опытные данные измерений выражаются с помощью параметров рассеяния (S -параметров) [150-153]. Преимуществом использования S -параметров является безразмерность, поскольку S -параметры вычисляются отношением амплитуд отраженного и исходного сигналов. Полноценное описание параметров четырехполюсника достигается применением лишь четырех S -параметров: S_{11} , S_{21} , S_{12} и S_{22} , где параметры S_{11} и S_{22} — являющиеся входными и выходными коэффициентами отражения на портах 1 и 2, а S -параметры S_{21} и S_{12} являются коэффициентами прямой и обратной передачи сигнала.

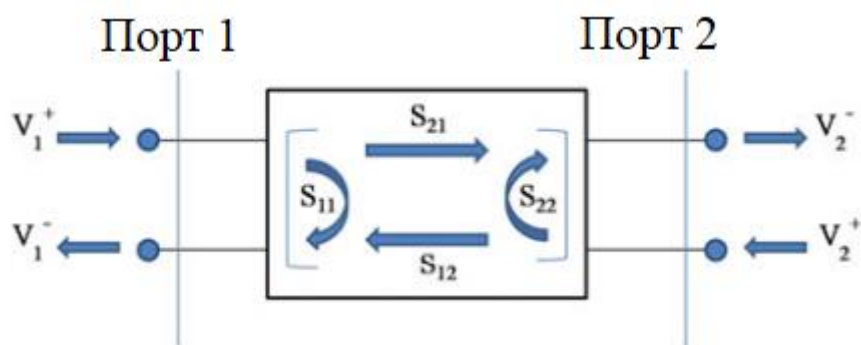


Рисунок 2.11 – Условная схема векторного анализатора цепей для проведения анализа параметров четырехполюсника

Применение записи в матричной форме с применением S-параметров удобно для выражения взаимосвязи параметров четырехполюсника в виде:

$$\begin{bmatrix} V_1^- \\ V_2^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_1^+ \\ V_2^+ \end{bmatrix}, \quad (2.2)$$

Для лаконичной записи S-параметров удобно применять формулы в следующем виде:

$$S_{mn} = \left. \frac{V_m^-}{V_n^+} \right|_{V_{m \neq n}^+ = 0}. \quad (2.3)$$

Из выражения (2.2), представленного в матричной форме, следует, что S-параметры характеризуются отношениями амплитуд отраженной и падающей волн, измеренных на поверхности образца, при условии согласованной нагрузки на всех портах. На рисунке 2.12 представлена принципиальная схема базовой конфигурации векторного анализатора цепей в виде структурной диаграммы.

Генерируемый сигнал подается на исследуемое устройство для анализа отклика в виде падающей и отраженной волн. Высокочастотный коммутатор, расположенный в непосредственной близости от генератора, обеспечивает переключение генерируемых сигналов между измерительными портами. Разделение передаваемых сигналов осуществляется с помощью направленных ответвителей.

Базовым эталоном для вычисления амплитудных отношений служит исходный сигнал генератора, который посредством ответвителей разделяется на падающую (V^+) и отраженную (V^-) компоненты на входе исследуемого устройства.

В частотном диапазоне 0,001–7 ГГц измерялись спектры отражения от металлической пластины $K_{отр}$, параметры S_{11} , S_{12} . Радиопоглощающие свойства

оценивались по коэффициенту ослабления мощности отраженного от поверхности сигнала $K_{отр}$, определяемого экспериментально (S_{11} на коротком замыкании), а также рассчитывали по формулам:

$$K_{отр} = 20 \lg \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right|, \quad (2.4)$$

$$Z_{in} = Z_0 (\varepsilon^* / \mu^*)^{1/2} \tanh \left[j \left(\frac{2\pi f d}{c} \right) (\varepsilon^* / \mu^*)^{1/2} \right], \quad (2.5)$$

где Z_{in} – импеданс образца,

Z_0 – импеданс вакуума,

d – толщина образца,

f – частота.

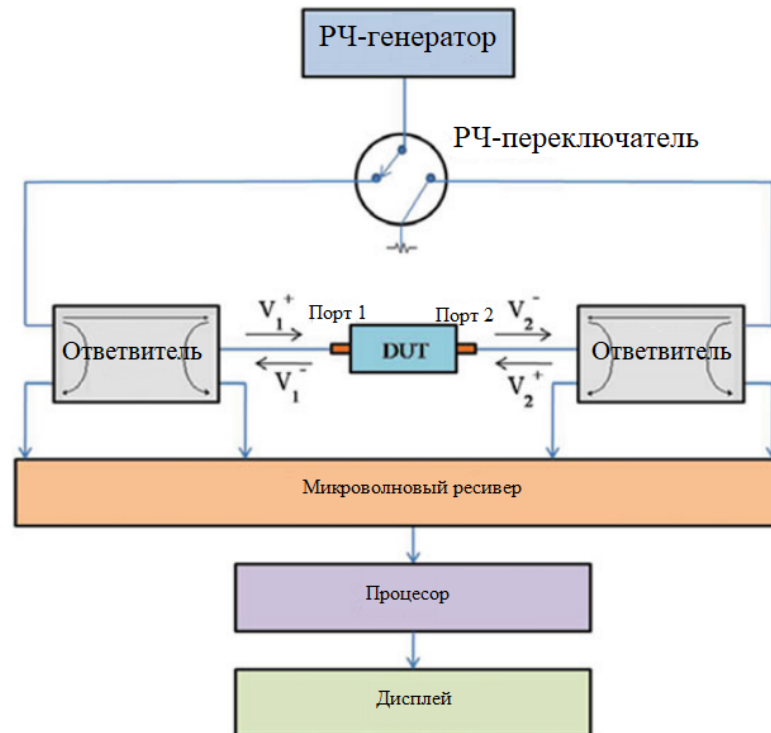


Рисунок 2.12 – Схема блочной диаграммы векторного анализатора четырехполюсника

Экранирующие свойства композитов характеризовались таким параметром как эффективность экранирования SE_T (дБ), который численно равен коэффициенту S_{12} . С другой стороны, SE_T (при значениях > 10 дБ) можно выразить через формулы:

$$SE_T = SE_A + SE_R, \quad (2.6)$$

где SE_A – эффективность ослабления сигнала за счет поглощения, SE_R – эффективность ослабления сигнала за счет отражения.

В свою очередь, SE_A и SE_R можно выразить через формулы:

$$SE_A = 10 \lg \frac{T}{1-R}, \quad (2.7)$$

$$SE_R = 10 \lg (1 - R), \quad (2.8)$$

где T , R – коэффициенты прохождения и отражения соответственно (S_{12} и S_{11} в относительных единицах).

Также проводили анализ факторов, определяющих радиопоглощающие свойства феррит-полимерных композитов, путем изучения частотных зависимостей комплексных величин диэлектрических и магнитных проницаемостей, тангенсов диэлектрических и магнитных углов потерь, эффективной толщины интерференционного поглощения излучения $\lambda/4$ (t_m), а также соотношения Z_{in}/Z_0 .

Для понижения частоты радиочастотного сигнала используются микроволновые приемники. Различные модификации ВАЦ могут иметь три или четыре приемника. С помощью анализа сигналов на аналого-цифровом преобразователе (АЦП) вычисляли амплитуду и фазу сигнала с пониженной частотой излучения. Потом проводили коррекцию ошибок, обусловленных шумами и дрейфом сигнала, путем отображения полученных измерений. Для повышения точности измерений проводили калибровку. С помощью знаний причин возникновения ошибок во время измерений можно разработать методики их исправления и повысить точность измерений.

Значения диэлектрической ϵ^* и магнитной μ^* проницаемостей исследовали методом Николсона-Росса-Вира посредством комплексного анализа фазовых углов и безразмерных S -параметров (S_{11} , S_{12} , S_{22} , S_{21}). Ключевой особенностью указанного метода является предположение о распространении в волноводе и коаксиальной линии исключительно моды ТЕМ в коаксиальной линии и моды ТЕ в волноводах.

Исследуемый образец размещали в измерительной секции коаксиальной линии, подключенной к векторному анализатору цепей, для выполнения экспериментальных исследований. С целью минимизации погрешности измерений перед началом экспериментов выполняли процедуру калибровки измерительной установки по стандартам Short, Open, Load и Thru. В коаксиальной линии (16×7 мм) калибровку проводили с использованием эталонов закороченной ячейки, нагрузки 373 Ом и пустой медной линии.

Обработку данных, полученных в ходе измерений, осуществляли с применением специализированного программного обеспечения.

На рисунке 2.13 представлена блок-схема алгоритма обработки S -параметров,

предусматривающая их преобразование в комплексные величины проницаемостей ε_r , μ_r путем решения систем уравнений с использованием компьютерной программы.

Математическая модель Никельсона-Росса-Вира

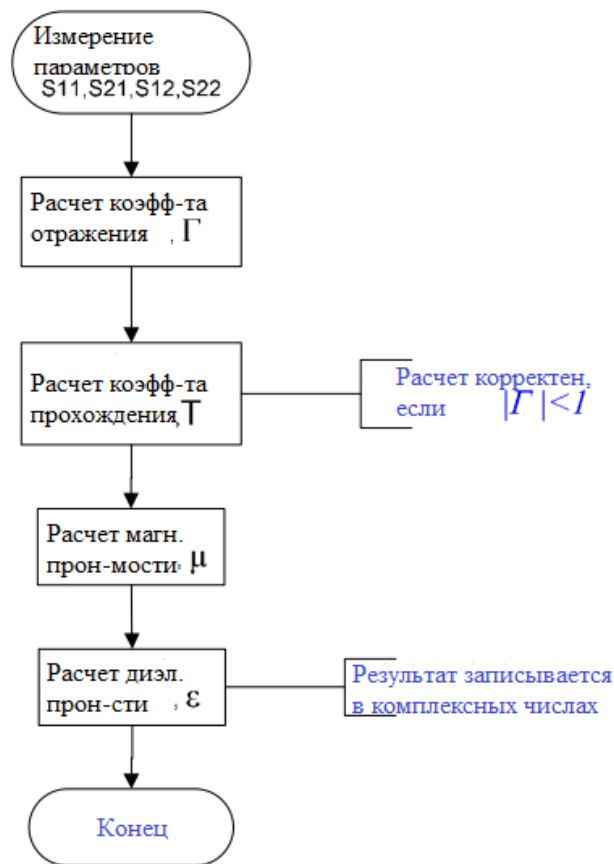


Рисунок 2.13 – Условная схема алгоритма вычислений в методе Никельсона-Росса-Вира

Вычисления с применением S-параметров коэффициентов отражения Γ и прохождения T проводили по выражениям:

$$S_{11} = \frac{\Gamma(1-T^2)}{(1-\Gamma^2T^2)}, \quad (2.9)$$

$$S_{21} = \frac{T(1-\Gamma^2)}{(1-\Gamma^2T^2)}, \quad (2.10)$$

Из выражений (2.9) и (2.10) получаем формулу для расчета Γ :

$$\Gamma = X \mp \sqrt{X^2 - 1}, \quad (2.11)$$

где $X = \frac{S_{11}^2 - S_{21}^2 + 1}{2S_{11}}$.

При выполнении условия $|\Gamma| < 1$ достаточно приемлемые значения коэффициента T относительно S -параметров можно выразить следующим образом:

$$T = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma}. \quad (2.12)$$

После вычисления коэффициентов Γ и T проводится оценка длины волны в образце λ_g , с использованием возможных значений проницаемостей ε^* , μ^* . На следующем этапе рассчитывают параметр Λ с использованием выражения:

$$\frac{1}{\Lambda} = j \frac{j \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\varepsilon_r^* \mu_r^* - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2}}{2\pi}, \quad (2.13)$$

где: λ_0 – длина излучаемого генератором волны,

λ_c – длина волны излучения отсечки измерительной ячейки.

По расчетным значениям параметра Λ можно вычислить коэффициент прохождения T согласно выражению (2.12):

$$\frac{1}{\Lambda^2} = - \left(\frac{1}{2\pi L} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \right)^2, \quad (2.14)$$

где L – геометрическая длина образца.

В случае достижения удовлетворительного соответствия между величинами коэффициента отражения, полученными по экспериментальным данным и рассчитанными через S -параметры, появляется возможность достоверного определения параметра n , необходимого для вычисления натурального логарифма $\ln(1/T)$ комплексной величины. Это обеспечивает точность расчета величин комплексных проницаемостей ε^* , μ^* , полученных по выражениям 2.9 и 2.10:

$$\mu_r^* = \frac{1 + \Gamma}{\Lambda(1 - \Gamma) \sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}}, \quad (2.15)$$

$$\varepsilon_r^* = \frac{\lambda_0^2}{\mu_r^*} \left(\frac{1}{\lambda_c^2} - \left[\frac{1}{2\pi L} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \right]^2 \right). \quad (2.16)$$

2.5 Комплекс оборудования для измерения комплексной диэлектрической проницаемости, комплексной магнитной проницаемости и коэффициента отражения на металлической пластине

Для измерения магнитной, диэлектрической проницаемости и коэффициента отражения использовался ВАЦ Rohde&Schwarz ZVL-13 и пакет программного обеспечения CELL-2 для расчёта относительных диэлектрической и магнитной проницаемостей с использованием волноводного тракта на базе ВАЦ. Измерительная установка на базе векторного анализатора цепей Rohde&Schwarz ZVL и схема установки представлены на рис. 2.14.

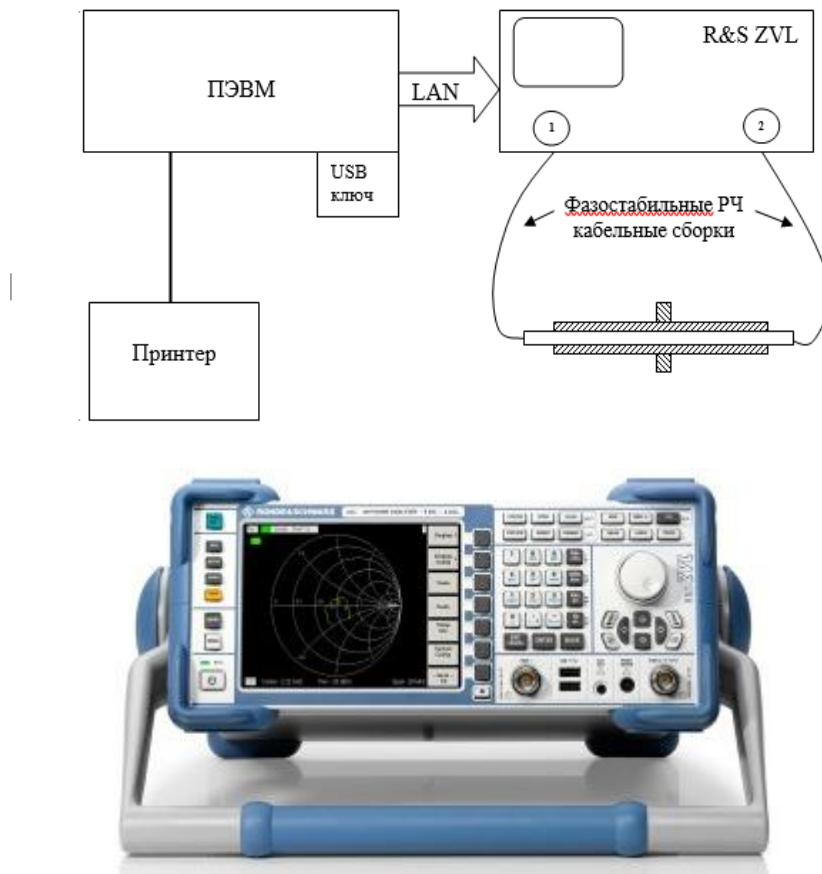


Рисунок 2.14 – Измерительная установка на базе векторного анализатора цепей Rohde&Schwarz ZVL

Измерение диэлектрической и магнитной проницаемостей образцов материалов основаны на измерении комплексных амплитуд квазимонохроматических сигналов, распространяющихся в коаксиальном тракте с включённым в него испытуемым образцом – объектом правильной формы в виде коаксиальной шайбы, полностью перекрывающий сечение тракта с плоскими поперечными гранями, расположенными нормально к оси тракта (направлению распространения сигнала). Предполагается, что в направляющем тракте и в т. ч. в образце распространяется ТЕН волна основной моды, т. е. возбуждение высших типов мод не происходит либо оно не значительно. Такое предположение справедливо для тракта с сечением проводников круглого сечения 16 и 6,95 мм для внешнего и внутреннего проводников, соответственно, для частот до ~ 7 ГГц. Следует заметить, что при увеличении диэлектрической и магнитной проницаемости материала предельная частота отсутствия высших типов волн снижается как функция $f_{кр} \sim f_0 \cdot (\epsilon \cdot \mu)^{-1/2}$. В таких предположениях возможно точное математическое решение обратной задачи, связывающей комплексные магнитную и диэлектрическую проницаемости с матрицей измеряемых S-параметров образца, представленного в виде 4-х полюсника.

Перед измерением образца проводится калибровка методом TOSM тракта, с использованием измерительной ячейки в качестве меры типа "перемычка известной длины", с заранее определённой временной задержкой. После помещения образца в ячейку выполняются измерения матрицы S-параметров. Допускается смещать образец вдоль оси коаксиального тракта в пределах измерительной ячейки в наиболее удобное положение. Эта возможность обусловлена тем, что дальнейший расчёт в предположении однородности и изотропности материала образца и правильной его формы компенсирует смещение фазы по анализу частотных зависимостей фаз отражённых сигналов для 2-х против направленных волн (фазы S_{11} и S_{22}). Диэлектрическая и магнитная проницаемость измеряются посредством помещения образца в электромагнитное поле в центре волноводного отрезка сечением 16/6.95 мм.

Образцы для измерений изготавливаются в виде коаксиальных шайб размерами $D_{\text{внеш}} = 16^{-0,05}$, $d_{\text{внутр}} = 6,95^{-0,03}$ мм и толщиной от 2 до 15 мм. Образец должен быть правильной формы, однородным и изотропным, геометрические размеры неоднородностей фазы и состава не должны превышать 0.1...0.2 мм. Частотный диапазон определяется динамическим диапазоном и чувствительностью в области нижних частот и физическим ограничением применимости расчётной модели, связанной с возбуждением высших типов волн, в области верхних частот.

Программно-аппаратный комплекс обеспечивает два возможных режима работы: основной и дополнительный.

"Основной" режим выполняет функции спектрометрического комплекса диэлектрической и магнитной проницаемостей материалов, обеспечивая также прямое измерение коэффициентов прохождения излучения через образец, отражения от образца, а также расчётное значение коэффициента отражения от образца с расположенной за ним короткозамкнутой нагрузкой.

Дополнительный режим " $K_{отр}$ " позволяет провести прямое измерение коэффициента отражения от образца с расположенной за ним короткозамкнутой нагрузкой в соответствующей разборной ячейке, используя калибровку-нормализацию, без дополнительных калибровок, что бывает целесообразно для экспресс-анализа материалов и для проверки достоверности результатов, полученных основным методом.

2.6 Выводы по главе 2

1) Отработаны оптимальные режимы получения методом РТС поликристаллических ферритов-гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$. При отработке режимов был использован технологический опыт АО «НПП «Исток им. Шокина» (г. Фрязино Моск. обл.) в получении ЖИГ методом КТ, а также технологический опыт кафедры ТМЭ НИТУ «МИСиС» в получении методом РТС ферритов-шпинелей разных составов и гексагональных ферритов $BaFe_{12}O_{19}$.

2) Впервые методом РТС получены высококачественные образцы поликристаллических ферритов-гранатов $Y_3Fe_5O_{12}$.

3) С использованием экспериментального стенда для термопрессования установлены оптимальные параметры технологических режимов прессования (давление, температура, длительность), обеспечивающие изготовление плотных и однородных по плотности колец и таблеток феррит-полимерных композитов с матрицами из термопластичных полимеров и ферритовыми наполнителями.

4) По оптимальным режимам формования методом термопрессования изготовлены композиты состоящие из матриц ПВС, Ф42, Ф2М и ферритовых наполнителей в виде ферритов ЖИГ и феррита-шпинели 2000НН.

5) Применены методики анализа ферритовых изделий и порошков ферритов, композитов системы «феррит-полимер» с различным количеством ферритового наполнителя в виде гранул и частиц с использованием рентгенофазовых и рентгеноструктурных исследований, магнитометрии. Рассмотрены методики определения электромагнитных и радиопоглощающих свойств феррит-полимерных композитов с использованием векторного анализатора цепей.

6) Рассчитаны параметры элементарной ячейки ферритов-шпинелей в виде гранул с различным фракционным составом, полученных спеканием гранулированных порошков. Исследования показали, что параметр решетки в гранулах Ni-Zn-ферритов марки 1000НН зависит от гранулометрического состава. С увеличением размеров гранул от 45 до 300 мкм происходит незначительное снижение параметров решетки, но затем параметр снова начинает повышаться при размерах более 400 мкм.

Глава 3. ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ И РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ СВОЙСТВ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ КОМПОЗИТОВ В ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ 0,001 ГГц – 7,0 ГГц

3.1 Ферриты $Y_3Fe_5O_{12}$, полученные методом РТС

Опытные образцы поликристаллов железо-иттриевого граната (ЖИГ) $Y_3Fe_5O_{12}$, полученные по технологии РТС, были исследованы рентгено-дифракционными методами. Проведенные исследования подтвердили, что все опытные образцы являются однофазными с характерной кристаллической структурой ЖИГ – ICSD #88504_ $Y_3Fe_5O_{12}$ _CUBIC [145]. Установлено, что с увеличением температуры РТС возрастает величина параметра решетки феррита: растет от $a = 12,376 \text{ \AA}$ в случае сырой заготовки до величин от 12,379 до 12,383 $\text{\AA}$ для спеченного по технологии РТС ЖИГ (при этом значение для термически спеченного ЖИГ – $12,379 \div 12,381 \text{ \AA}$) [146]. Значение области когерентного рассеяния (ОКР) при этом уменьшается от 50 нм (для сырой заготовки) до $25 \div 26 \text{ нм}$ при температуре РТС от 1400 до 1450 °С.

Проведенные исследования показали, что при реализации технологии РТС для ЖИГ значение температуры спекания играет существенно большую роль, чем значение времени спекания. Оптимальными режимами РТС для ЖИГ является спекание при температуре 1450 °С в течение 30 мин. При температуре РТС 1500 °С спекание образца в течение 5 минут уже приводит к его расплавлению (рис. 3.1). На рис. 3.1 (слева) представлен также сырой образец ЖИГ до спекания. Использование технологии РТС позволяет снизить $T_{\text{сп}}$ до 1450 °С, что меньше температуры обжига изделий почти на 50 °С, применяемой в производстве ферритовых изделий из $Y_3Fe_5O_{12}$ по стандартной керамической технологии (рис. 3.1).



Рисунок 3.1 – Фотоснимки опытных заготовок $Y_3Fe_5O_{12}$ для метода РТС: слева – сырой образец до РТС; справа – после РТС при $T = 1500 \text{ °C}$ в теч. 5 мин [145]

На рис. 3.2 представлены кривые намагничивания и петли гистерезиса поликристаллических образцов $Y_3Fe_5O_{12}$, полученных при разных технологических режимах РТС. На рис. 3.3 представлены полевые зависимости максимальной магнитной проницаемости этих же образцов. На рис. 3.4 представлены зависимости основных параметров петли гистерезиса, а также максимальной магнитной проницаемости поликристаллических образцов $Y_3Fe_5O_{12}$, полученных по технологии РТС, от температуры спекания.

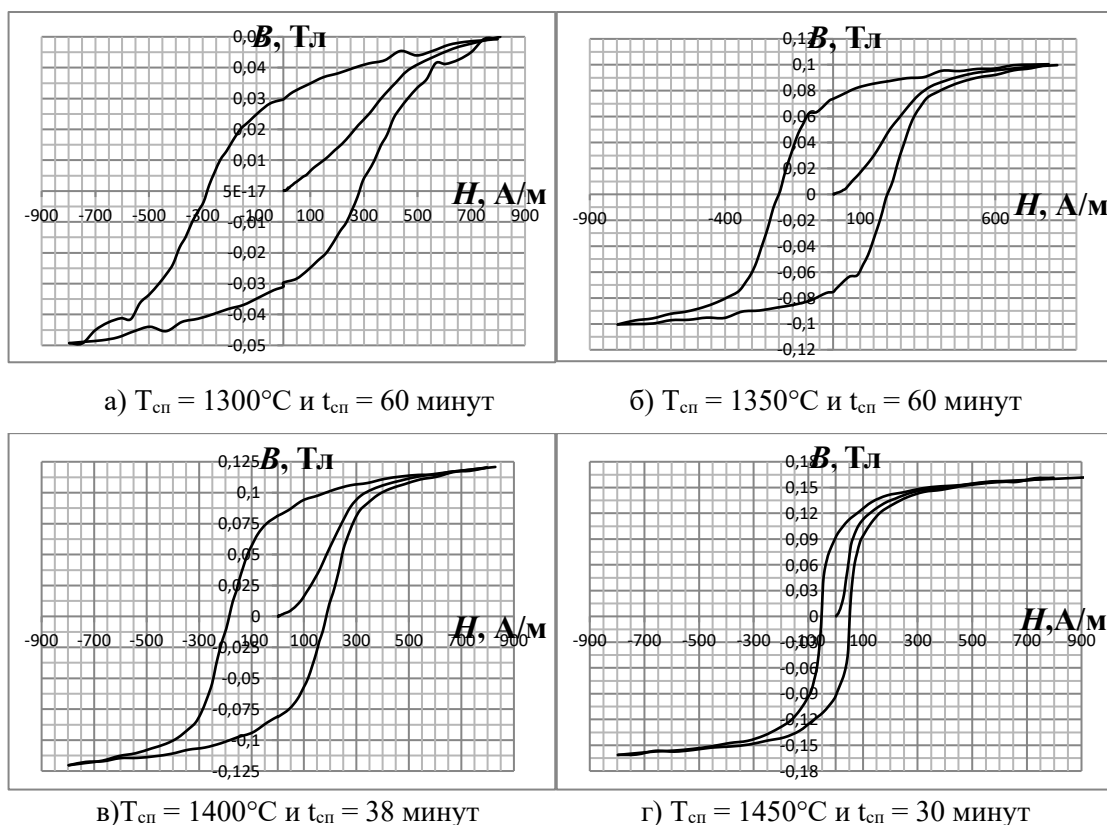
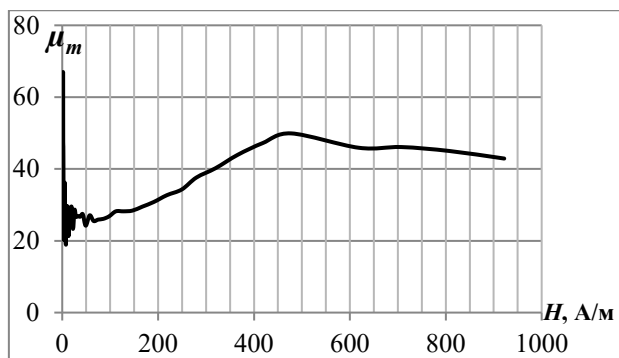
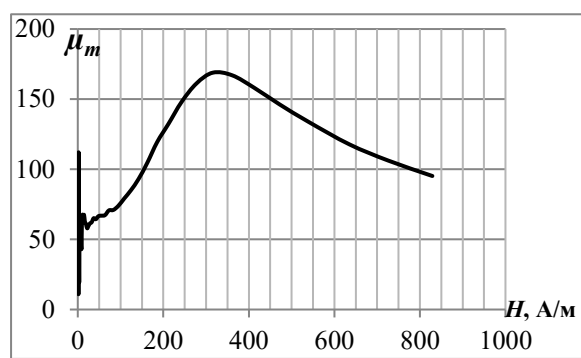


Рисунок 3.2 – Кривые намагничивания и петли гистерезиса поликристаллических образцов $Y_3Fe_5O_{12}$, полученных при разных технологических режимах РТС [145]

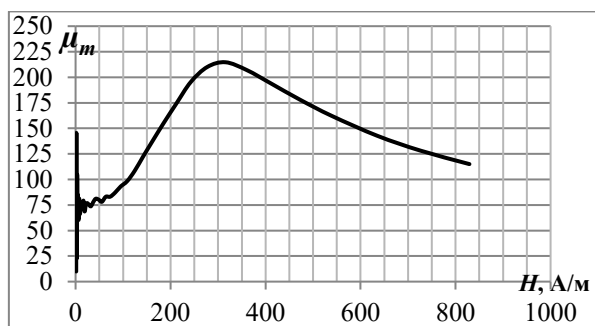
Как видно из представленных рисунков (рис. 3.2, рис. 3.3 и рис. 3.4), с ростом температуры РТС от 1300°C до 1450°C кривая намагничивания объектов исследования из медленно растущей становится интенсивно восходящей, сама петля гистерезиса сужается, значение индукции насыщения существенно растет. При этом максимальная магнитная проницаемость увеличивается от 50 до 750, а положение максимума магнитной проницаемости смещается с 477 А/м до 85 А/м.



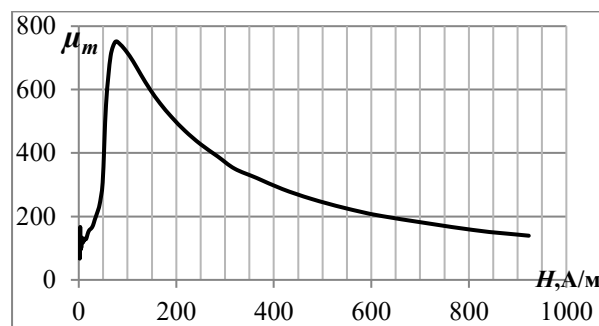
а) $T_{\text{сп}} = 1300^{\circ}\text{C}$ и $t_{\text{сп}} = 60$ минут



б) $T_{\text{сп}} = 1350^{\circ}\text{C}$ и $t_{\text{сп}} = 60$ минут



в). $T_{\text{сп}} = 1400^{\circ}\text{C}$ и $t_{\text{сп}} = 38$ минут

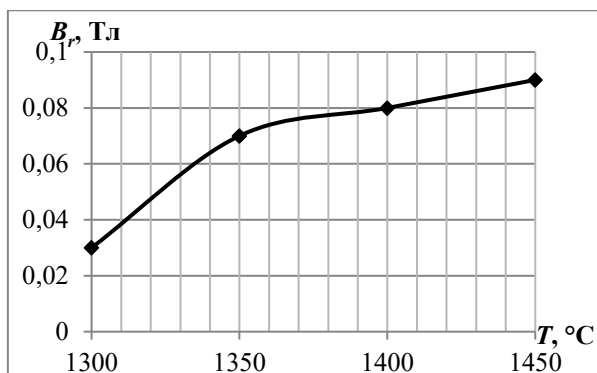


г). $T_{\text{сп}} = 1450^{\circ}\text{C}$ и $t_{\text{сп}} = 30$ минут

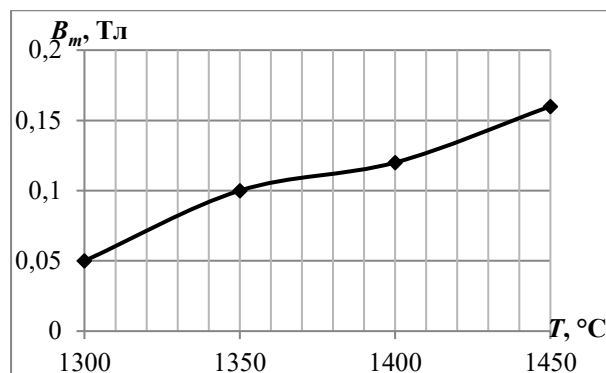
Рисунок 3.3 – Полевые зависимости максимальной магнитной проницаемости поликристаллических образцов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученных при разных технологических режимах РТС [145]

С увеличением при РТС $T_{\text{сп}}$ от 1300°C до 1450°C максимальная индукция B_m поликристаллических образцов ЖИГ почти линейно растет от 0,05 Тл до 0,165-0,170 Тл, остаточная индукция B_r растет от 0,03 Тл до 0,09 – 1,0 Тл, а коэрцитивная сила H_c уменьшается от 285 А/м до 55 А/м (см. рис. 3.4).

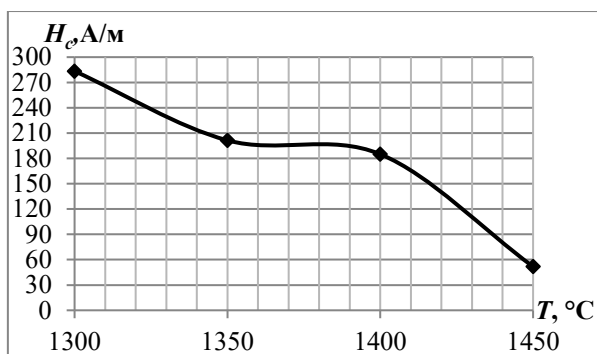
Как и при термическом спекании, РТС поликристаллических ЖИГ образцов приводит к их усадке: внешний диаметр образцов $D_{\text{внеш}}$ уменьшается с 18,2 мм до 15,7 мм, внутренний диаметр $d_{\text{внут}}$ уменьшается с 8,7 мм до 7,1 мм, а высота образца h уменьшается с 6,7 мм до 5,2 мм (см. рис. 3.5, а-в). Уменьшение геометрических размеров кольцевых образцов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при РТС также наблюдается и на фотографии (рис. 3.5, г).



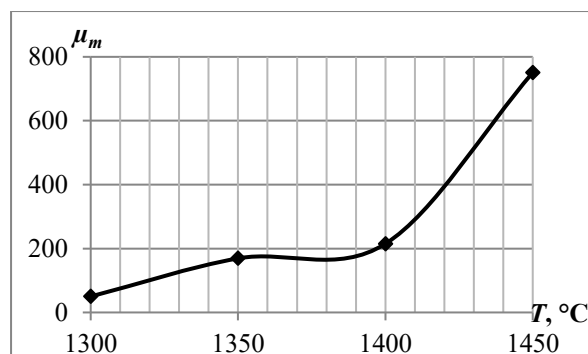
а) зависимость остаточной индукции B_r от температуры спекания



б) зависимость максимальной индукции B_m от температуры спекания



в) зависимость коэрцитивной силы H_c от температуры спекания



г) зависимость максимальной магнитной проницаемости μ_m от температуры спекания

Рисунок 3.4 – Зависимости основных параметров петли гистерезиса, а также максимальной магнитной проницаемости поликристаллических образцов $Y_3Fe_5O_{12}$, полученных по технологии РТС, от температуры спекания

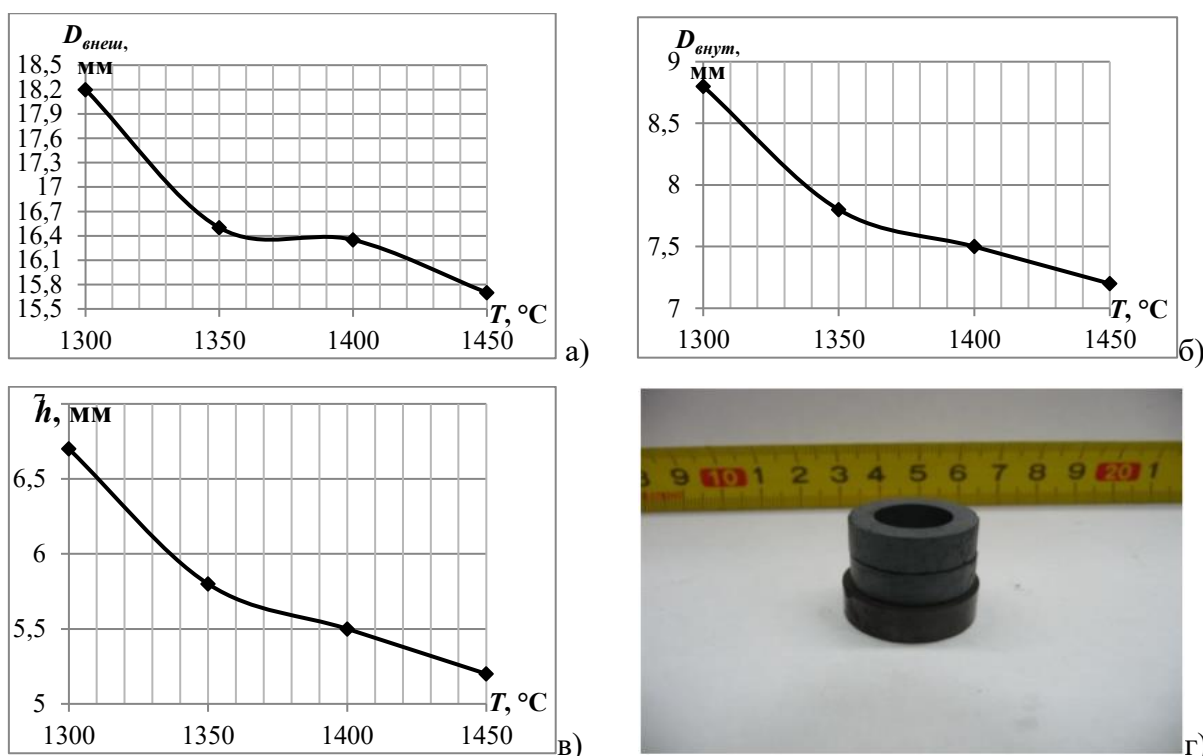


Рисунок 3.5 – Зависимости основных геометрических параметров кольцевых поликристаллических образцов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученных по технологии РТС, от температуры спекания: а) зависимость внешнего диаметра; б) зависимость внутреннего диаметра; в) зависимость высоты; г) фото образцов ЖИГ, спеченных при разных $T_{\text{сп}}$

Эксперименты показали, что температура РТС практически не влияет на значения минимального и максимального размера зерна ЖИГ. При этом средний размер зерна растет с 2,051 до 6,71 мкм (для КТ величина среднего размера зерна составляет от 4,84 до 5,59 мкм). Минимальный размер пор не зависит ни от типа технологии, ни от температуры и составляет 0,3 мкм. Максимальный размер пор с ростом температуры РТС падает от 12,1 мкм до 5,4 ÷ 7,9 мкм (для КТ максимальный размер пор составляет от 5,3 до 7,2 мкм).

Пористость при росте температуры РТС от 1350 °C до 1450 °C уменьшается от 25 до 3,1 % (см. рисунок 3.6). Исследования подтвердили, что технология РТС обеспечивает изготовление образцов лучшего качества, чем технология КТ.

Использование технологии РТС в производстве поликристаллических ферритов-гранатов ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) позволяет снизить себестоимость данного материала не менее чем на 25% по сравнению с технологией спекания в традиционных печах.

Образцы, спеченные по технологии КТ при температуре $T_{\text{сп}} = 1500$ °C и длительности спекания $t_{\text{спек}} = 10$ час имели значение ОКР = 28 ÷ 29 нм. Значение плотности ЖИГ в зависимости от температуры РТС растет от 4,65 г/см³ при температуре 1350 °C до

5,08 ÷ 5,11 г/см³ при температуре РТС 1450 °С (для образцов, полученных по КТ ($T_{\text{сп}} = 1500$ °С, $t_{\text{сп}} = 10$ ч) плотность равна от 5,06 до 5,1 г/см³ [171].

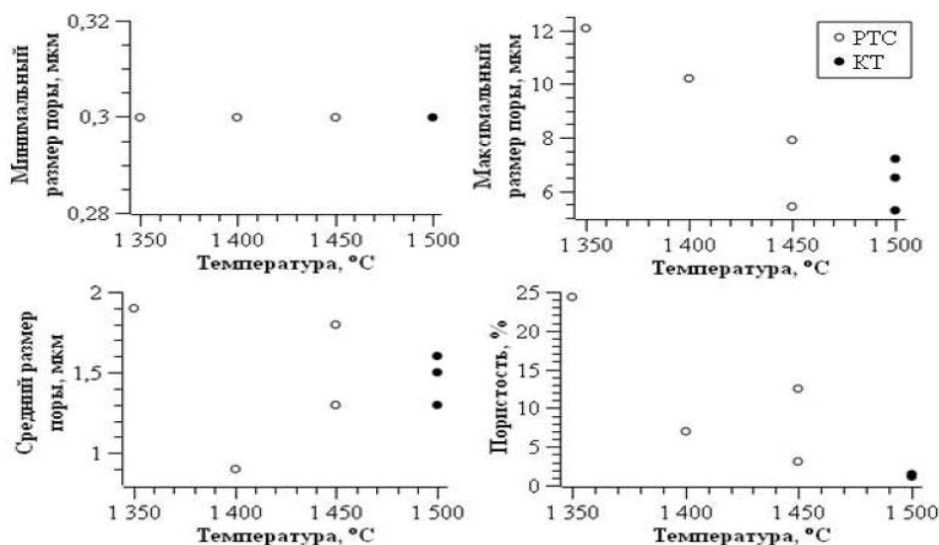
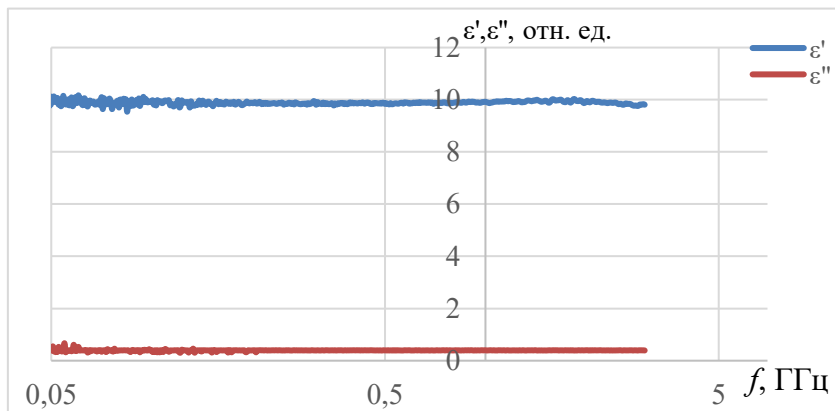


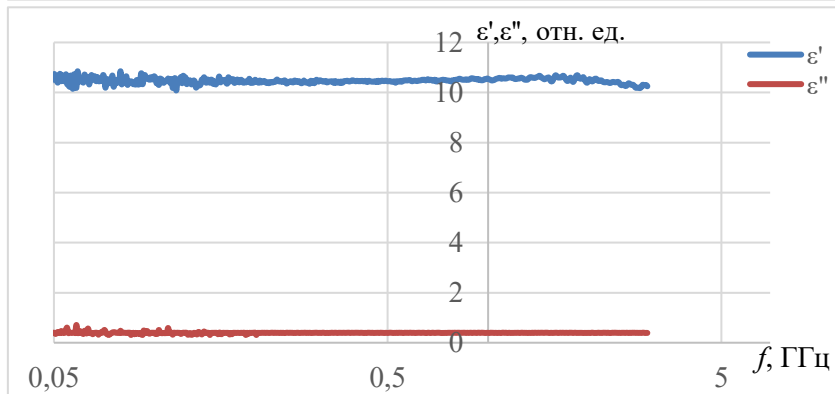
Рисунок 3.6 – Влияние температуры РТС на средний размер пор и пористость поликристаллических образцов $Y_3Fe_5O_{12}$

На рисунке 3.7 представлены спектральные зависимости действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости, а на рисунке 3.8 - аналогичные зависимости для действительной и мнимой частей магнитной проницаемости поликристаллических образцов $Y_3Fe_5O_{12}$, синтезированных при различных температурах реакционного термического спекания (РТС). На рисунке 3.9 показаны спектры коэффициента отражения на металлической подложке для указанных образцов (обозначения а-г). На рис. 3.9 д представлена в линейном масштабе вызывающая практический интерес часть спектра 3.9 г

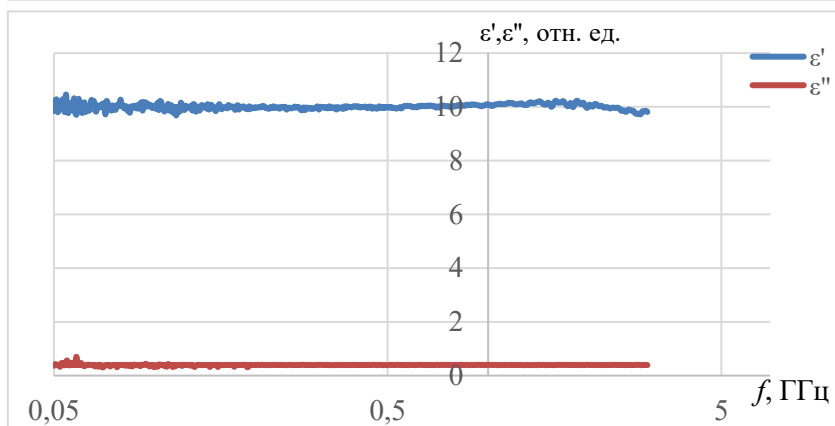
Как видно из рис. 3.7, действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ' объектов исследования при частоте $f = 0,05$ ГГц и выше равна 10, что реально соответствует диэлектрической проницаемости ЖИГ. С повышением температуры РТС интенсивность пиковых значений действительной μ' и мнимой μ'' частей магнитной проницаемости увеличивается (рис. 3.10), а частотное положение пиков μ' и μ'' сдвигается в область меньших частот (рис. 3.11). При $T_{\text{сп}} = 1450$ °С и $t_{\text{сп}} = 30$ минут на магнитном спектре $\mu'' = f(T_{\text{сп}})$ появляется 2-й пик с частотным положением $f_{\mu''_{\text{max}}} = 0,1538$ и интенсивностью 16,14 отн. ед. и 3-й пик с частотным положением $f_{\mu''_{\text{max}}} = 0,2827$ и интенсивностью 13,52 отн. ед.



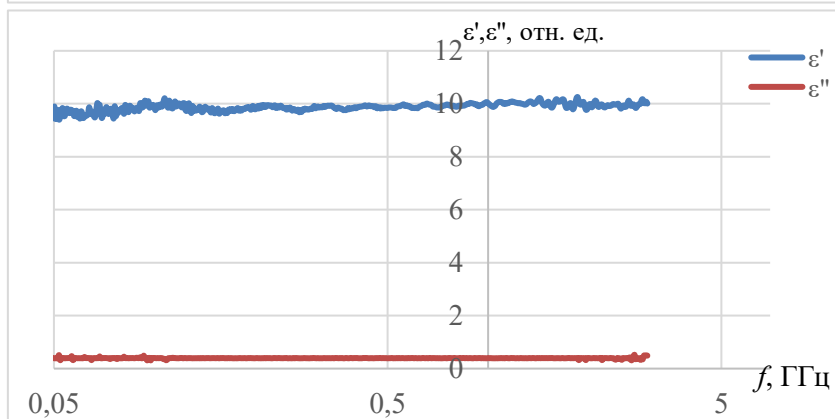
а) $T_{\text{сп}} = 1300^{\circ}\text{C}$;
 $t_{\text{сп}} = 60$ мин



б) $T_{\text{сп}} = 1350^{\circ}\text{C}$;
 $t_{\text{сп}} = 60$ мин

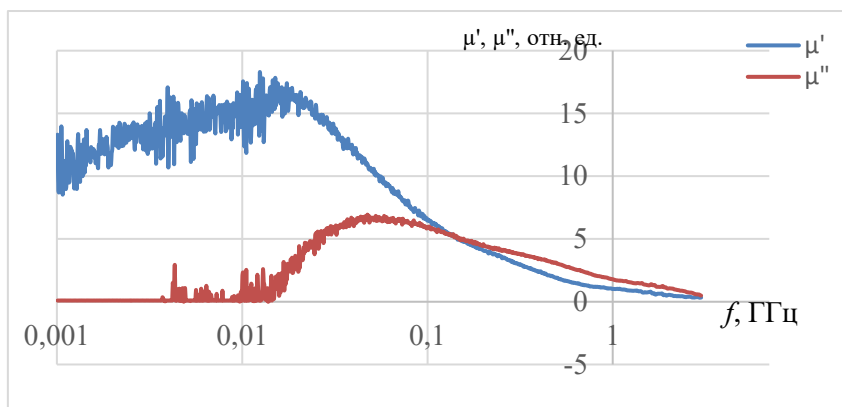


в) $T_{\text{сп}} = 1400^{\circ}\text{C}$;
 $t_{\text{сп}} = 38$ мин

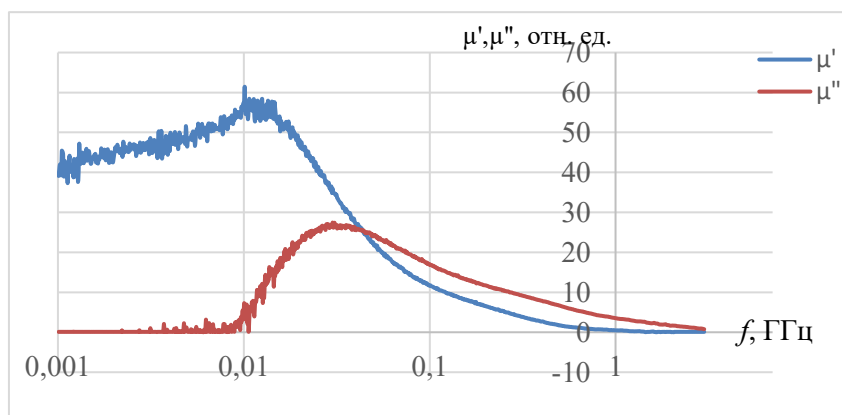


г) $T_{\text{сп}} = 1450^{\circ}\text{C}$;
 $t_{\text{сп}} = 30$ мин

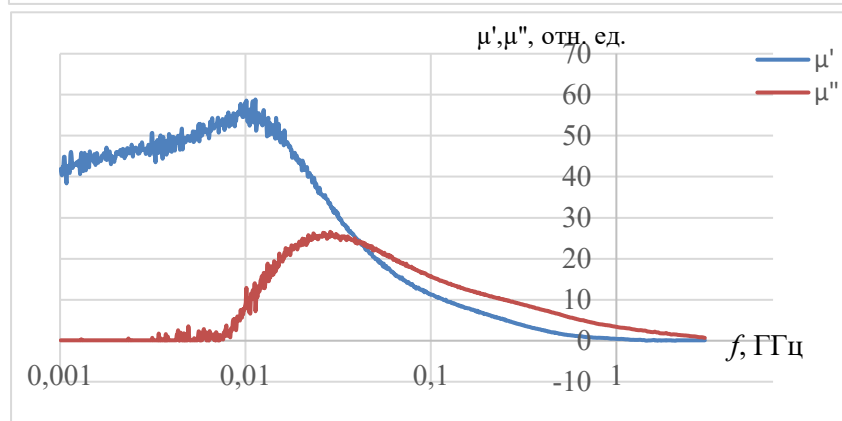
Рисунок 3.7 – Спектры действительной и мнимой диэлектрической проницаемости поликристаллических образцов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученных при разных режимах РТС



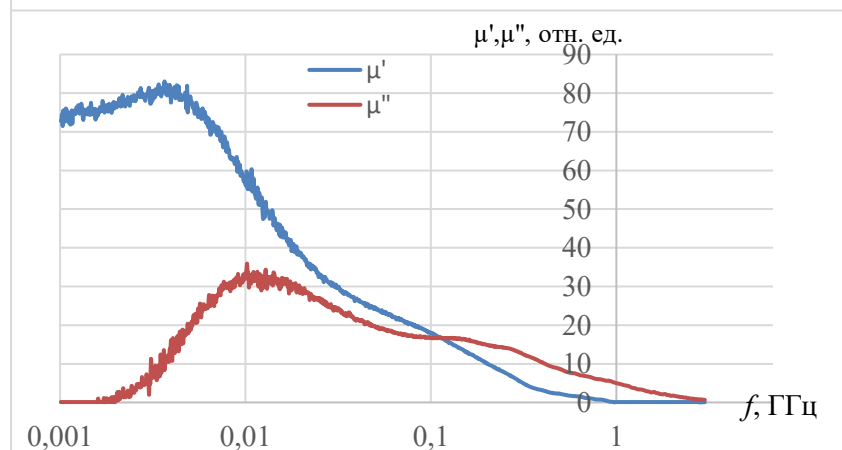
а) $T_{\text{сп}} = 1300^{\circ}\text{C}$;
 $t_{\text{сп}} = 60$ мин



б) $T_{\text{сп}} = 1350^{\circ}\text{C}$;
 $t_{\text{сп}} = 60$ мин

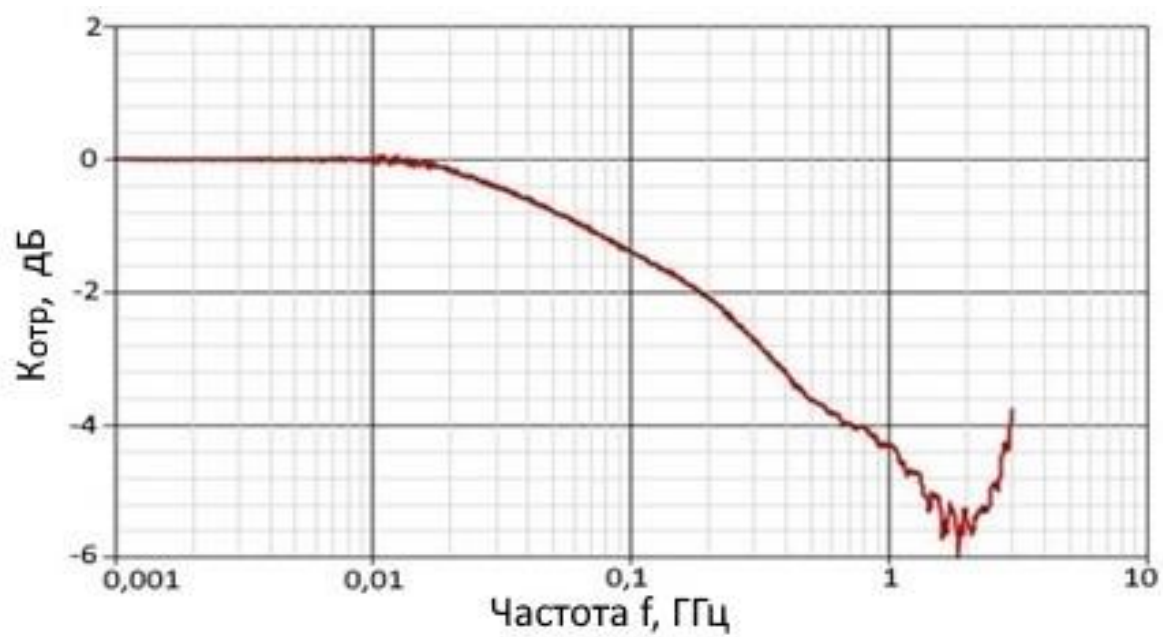


в) $T_{\text{сп}} = 1400^{\circ}\text{C}$;
 $t_{\text{сп}} = 38$ мин

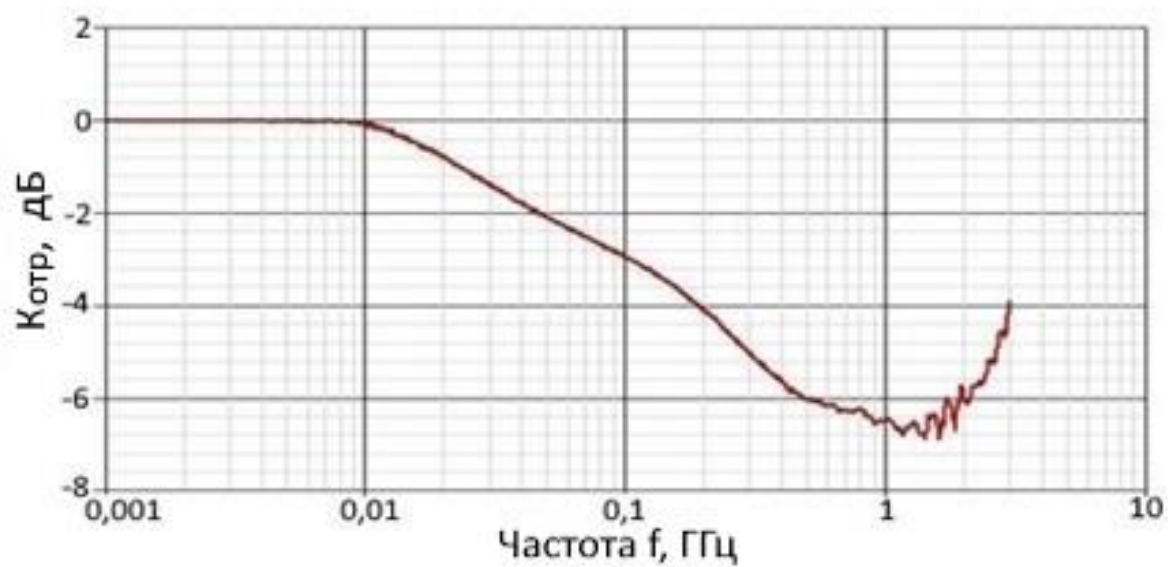


г) $T_{\text{сп}} = 1450^{\circ}\text{C}$;
 $t_{\text{сп}} = 30$ мин

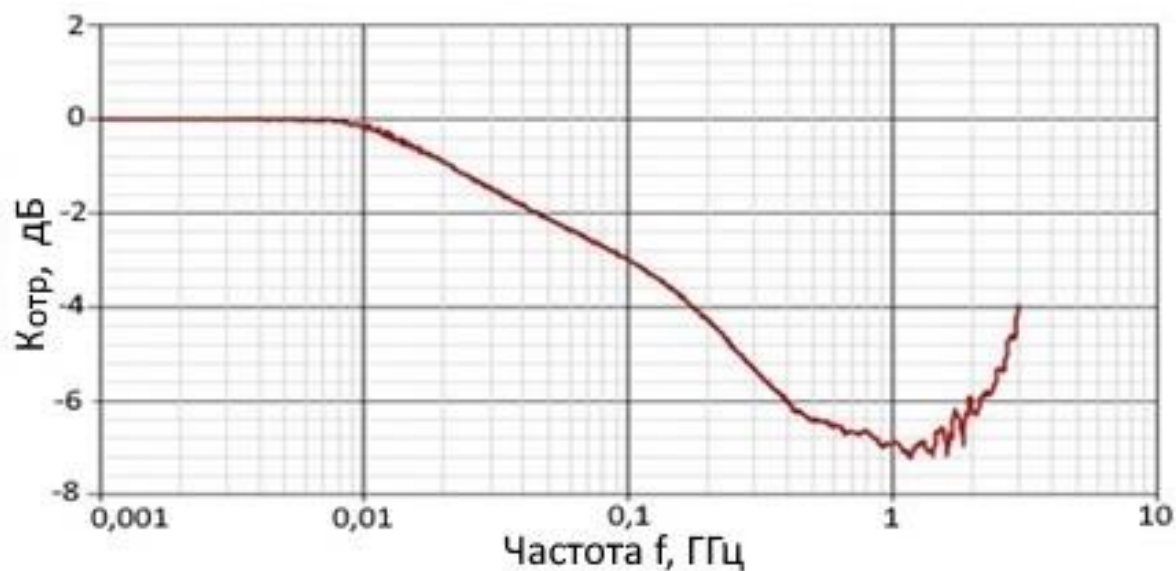
Рисунок 3.8 – Спектры действительной и мнимой магнитной проницаемости поликристаллических образцов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученных при разных режимах РТС



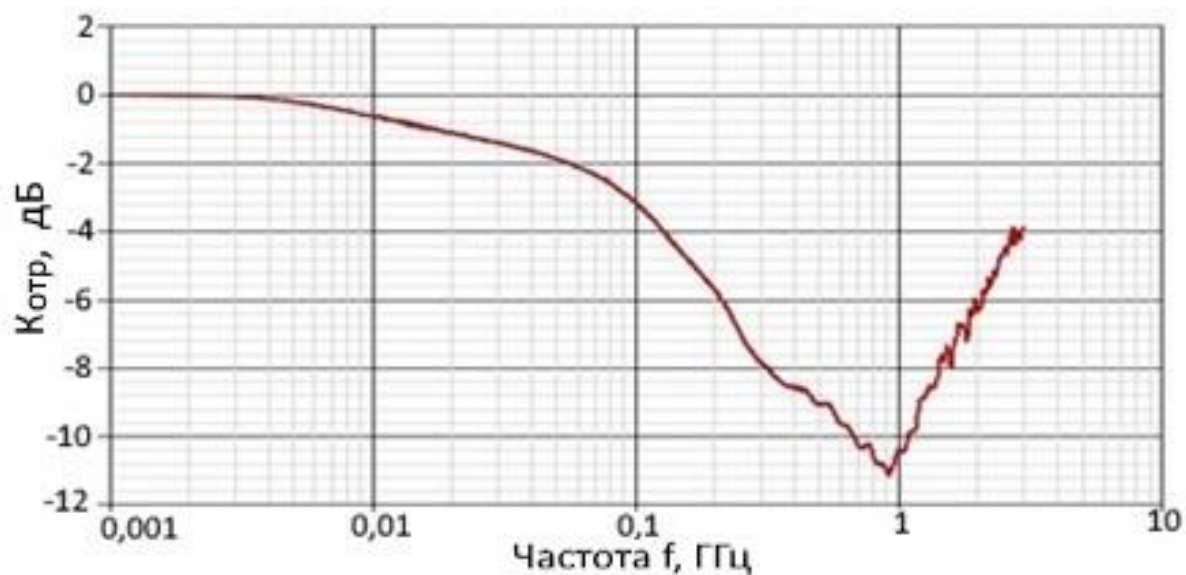
а) $T_{сп}=1300^{\circ}\text{C}$; $t_{сп}=60$ мин, $h=5,8$ мм



б) $T_{сп}=1350^{\circ}\text{C}$; $t_{сп}=60$ мин, $h=5,7$ мм

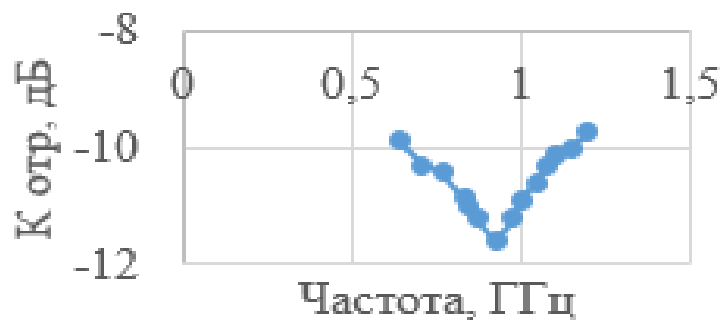


в) $T_{\text{сп}}=1400^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{сп}}=38$ мин, 5,7 мм



г) $T_{\text{сп}}=1450^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{сп}}=30$ мин, $h=5,8$ мм

$K_{\text{отр ЖИГ}} = f(f, \text{ГГц})$



д)

Рисунок 3.9 – Спектры отражения на металлической пластине поликристаллических образцов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученных при разных режимах РТС (а-г), д) часть спектра (г), представленная в линейном масштабе

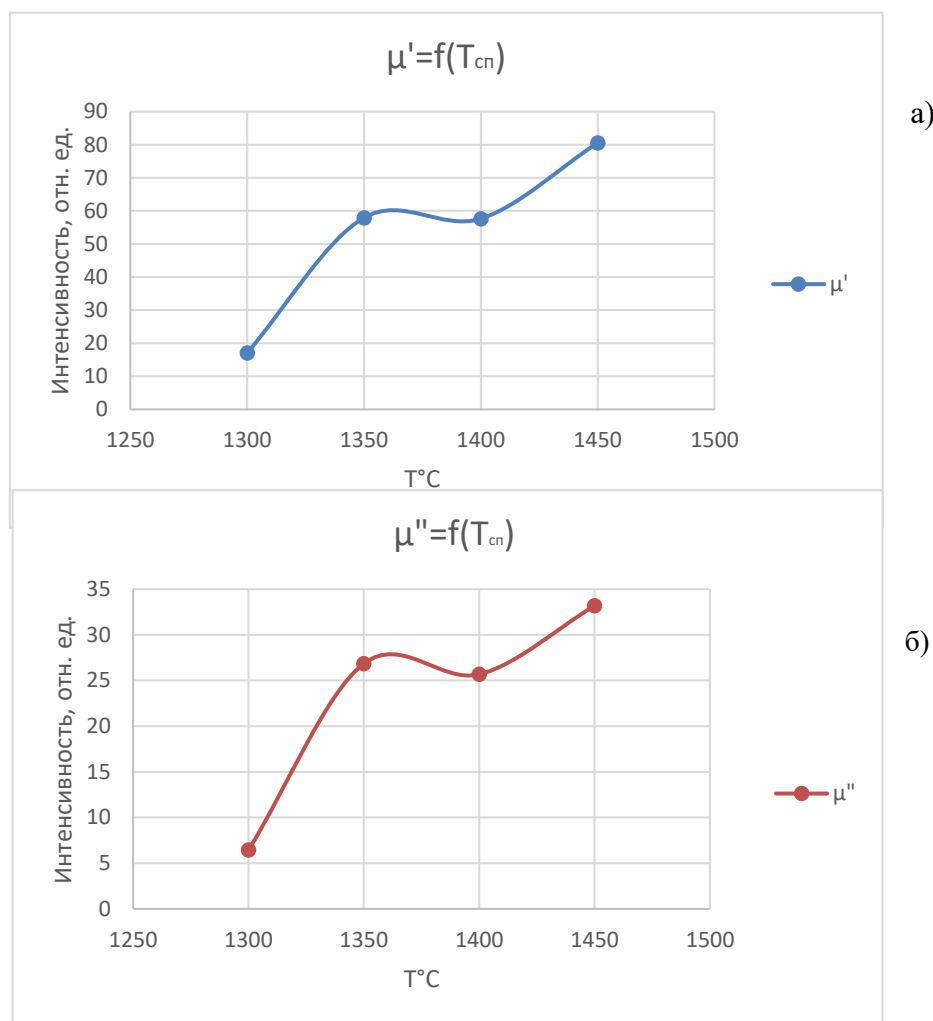


Рисунок 3.10 – Зависимость интенсивности пикового значения действительной (а) и мнимой (б) частей магнитной проницаемости от температуры спекания

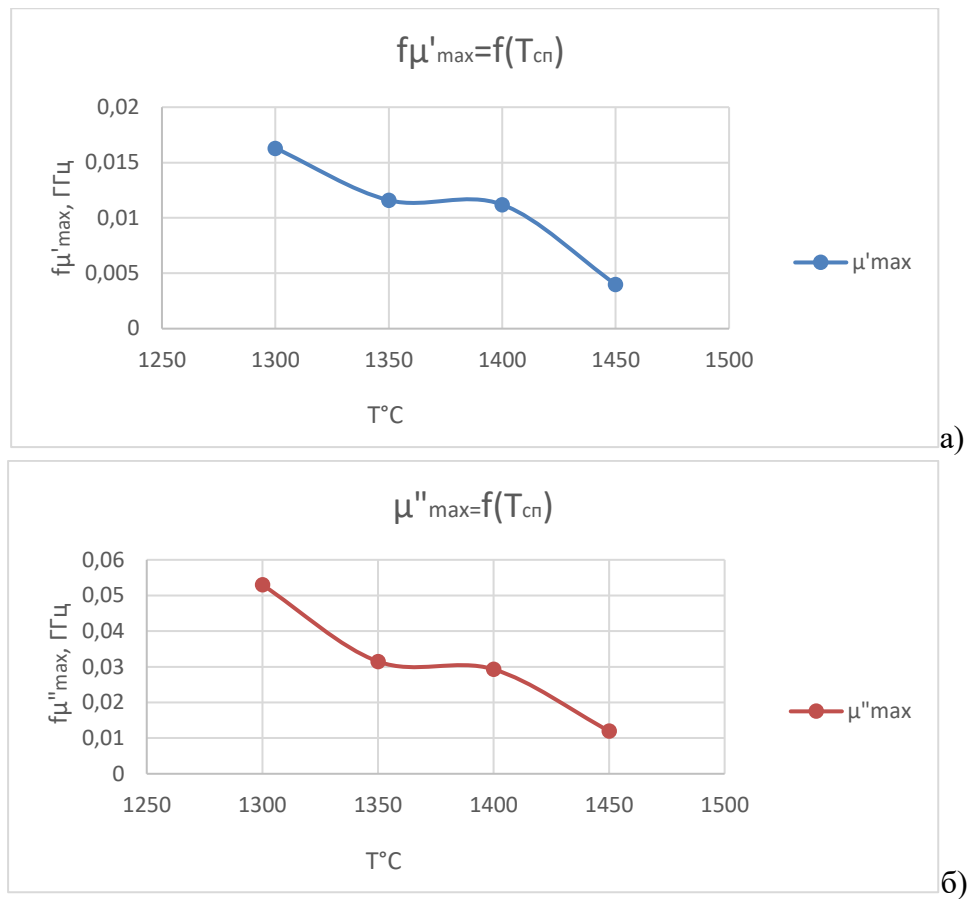


Рисунок 3.11 – Зависимость частотного положения пика действительной (а) и мнимой (б) частей магнитной проницаемости от температуры спекания

Характерно, что 2-й и 3-й пики на магнитном спектре $\mu'' = f(f, \text{ГГц})$ появляются уже при $T_{\text{сп}} \text{ РТС} = 1450^{\circ}\text{C}$ в течение $t_{\text{сп}} = 5$ мин.

С ростом $T_{\text{сп}} \text{ РТС}$ от 1300°C до 1450°C интенсивность пика отражения образца $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ на металлической пластине падает от $-5,4$ дБ до $-11,6$ дБ, а частотное положение максимума $K_{\text{отр}}$ сдвигается с $f_{\text{max}K_{\text{отр}}} = 2,0$ ГГц до $f_{\text{max}K_{\text{отр}}} = 0,9$ ГГц. График зависимости $f_{\text{max}K_{\text{отр}}} = f(T_{\text{сп}})$ для полученных в настоящей работе объектов исследования $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ представлен на рис.3.12.

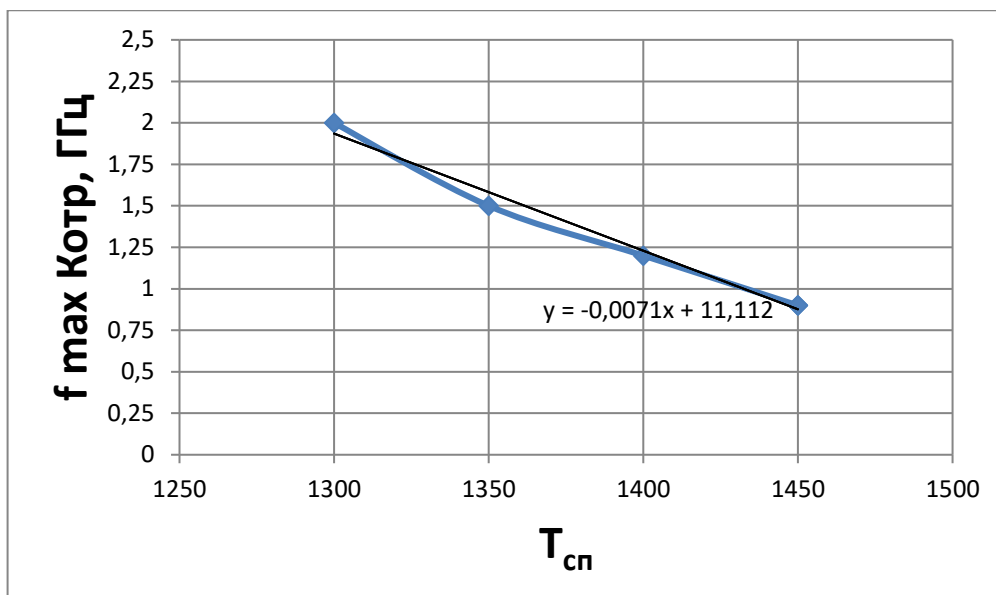


Рисунок 3.12 – Зависимость для образцов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ частотного положения максимума $K_{\text{отр}}$ от температуры спекания

Зависимость $f_{\text{max}} K_{\text{отр}} = f(T_{\text{сп}})$ является линейной с уравнением прямой: $f_{\text{max}} K_{\text{отр}} = -0,0071T_{\text{сп}} + 11,112$.

Как видно из рис. 3.9 (г и д), полученный при определенных технологических режимах методом РТС поликристаллический $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ может использоваться, как радиопоглощающий материал в диапазоне частот 0,7 ГГц – 1,2 ГГц. Полученные результаты позволили нам получить НОУ-ХАУ на способ получения радиопоглощающего ЖИГ [154].

3.2. Поликристаллические ферриты-гранаты системы $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$

Были проведены также исследования магнитных и радиопоглощающих свойств поликристаллических ферритов-гранатов $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ в зависимости от содержания ионов Ga. Доля Ga составила 0; 0,38; 0,63 и 1,03 форм. ед.

На рисунках 3.13 и 3.14 представлены сводные графики магнитных петель гистерезиса и магнитных проницаемостей полученных образцов. Как следует из данных, приведенных на рисунке 3.13, петли гистерезиса имеют стандартный вид, характерный для петель гистерезиса магнитомягких материалов. На всех зависимостях начальной магнитной проницаемости от величины напряженности внешнего магнитного поля образцов исследованных составов наблюдаются пики магнитной проницаемости (рисунок 3.14).

При этом увеличение количества галлия в образце феррита снижает значение максимума пика, который при $x = 1,03$ становится равным 92,88. Одновременно величина внешнего

магнитного поля, соответствующая максимальному значению магнитной проницаемости, сдвигается в сторону снижения напряженности магнитного поля.

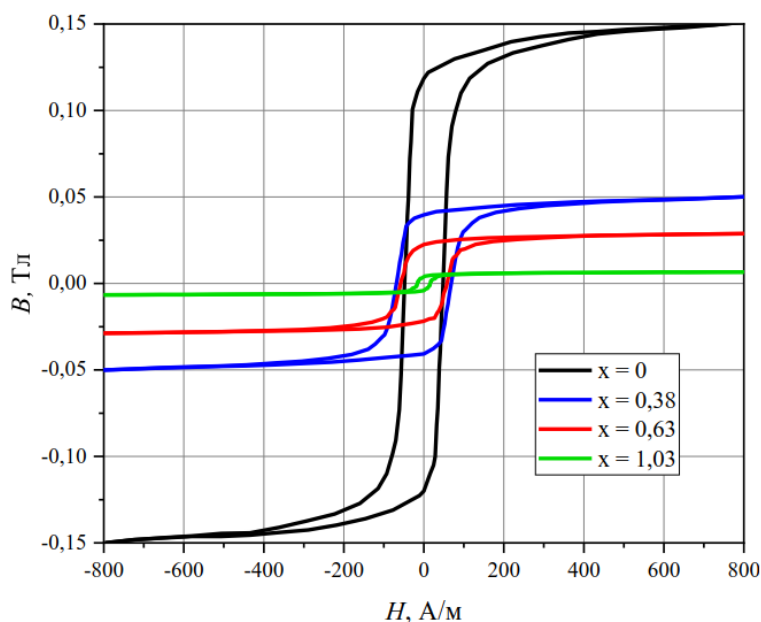


Рисунок 3.13 – Сводный график петель гистерезиса для феррита $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ ($x = 0 \div 1,03$ форм. ед.)

Даже небольшие добавки галлия вызывают заметный спад (примерно в 3 раза) индукции насыщения и остаточной индукции исследованных образцов. Проведенные мёссбауэровские исследования показали, что снижение намагниченности и индукции обусловлено тем, что в легированных образцах катионы галлия предпочитают располагаться в тетраэдрических позициях, вытесняя катионы железа. В результате снижается намагниченность d-подрешетки и, в целом, намагниченность всей кристаллической решетки.

Легирование катионами галлия приводит к ослаблению сверхобменного взаимодействия между катионами железа, расположенными в a- и d-подрешетках. При дальнейшем увеличении замещением галлия значения характеристик ферритов монотонно убывают. Увеличение содержания галлия до $x = 0,38$ привело к росту коэрцитивной силы до $H_c = 67,62$ А/м. Эта закономерность согласуется с теоретическими предсказаниями возрастания коэрцитивной силы при легировании феррита оксидом галлия. Однако, дальнейшее повышение содержания галлия привело к уменьшению значения H_c до 60,86 и 15,85 А/м при $x = 0,63$ и $x = 1,03$ соответственно.

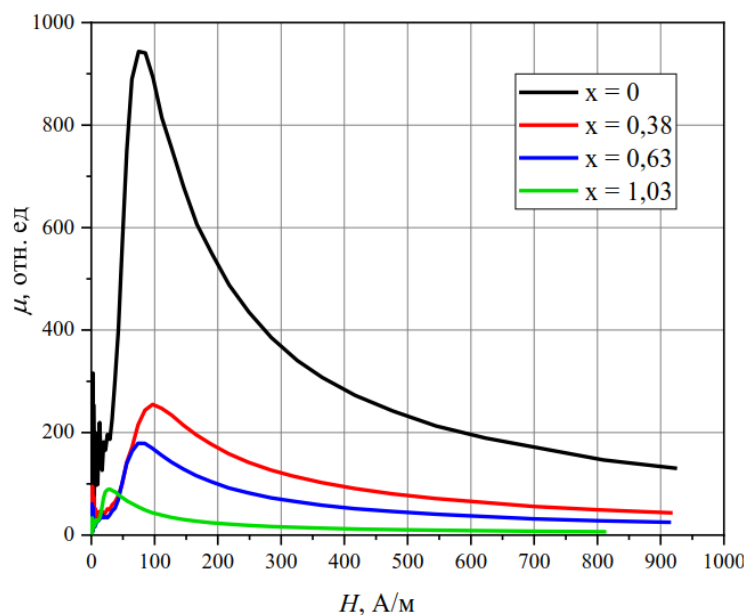


Рисунок 3.14 – Сводный график зависимостей магнитных проницаемостей от величины внешнего электрического поля для ферритов системы $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$

В диапазоне частот излучения от 1 МГц до 7 ГГц были исследованы частотные зависимости компонентов комплексной магнитной и комплексной диэлектрической проницаемостей, а также коэффициента ослабления мощности отраженного сигнала ($K_{отр}$) от поверхности поликристаллических ферритов системы $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ ($x = 0 \div 1,03$) на металлической платине. На рисунках 3.15 и 3.16 приведены частотные зависимости комплексной магнитной (μ' , μ'') и диэлектрической (ϵ' , ϵ'') проницаемостей исследованных образцов. Исходя из анализа исследованных спектров, можно сделать вывод, что на всех полученных спектрах действительной части проницаемости μ' присутствуют ярко выраженные пики. Причем, величина пикового значения как μ' , так и μ'' уменьшается с увеличением содержания галлия в образце феррита.

Из анализа рисунков следует, что кривая частотной зависимости мнимой части проницаемости μ'' возрастает перед максимумом по параболическому закону. Характерной особенностью спектров ферритовых образцов, соответствующих содержанию галлия $x = 0,38$ и $x = 0,63$ являются высокие значения мнимой части магнитной проницаемости в низкочастотной области (до 30 МГц). Это объясняет высокий уровень тангенса угла магнитных потерь $\tan \mu$.

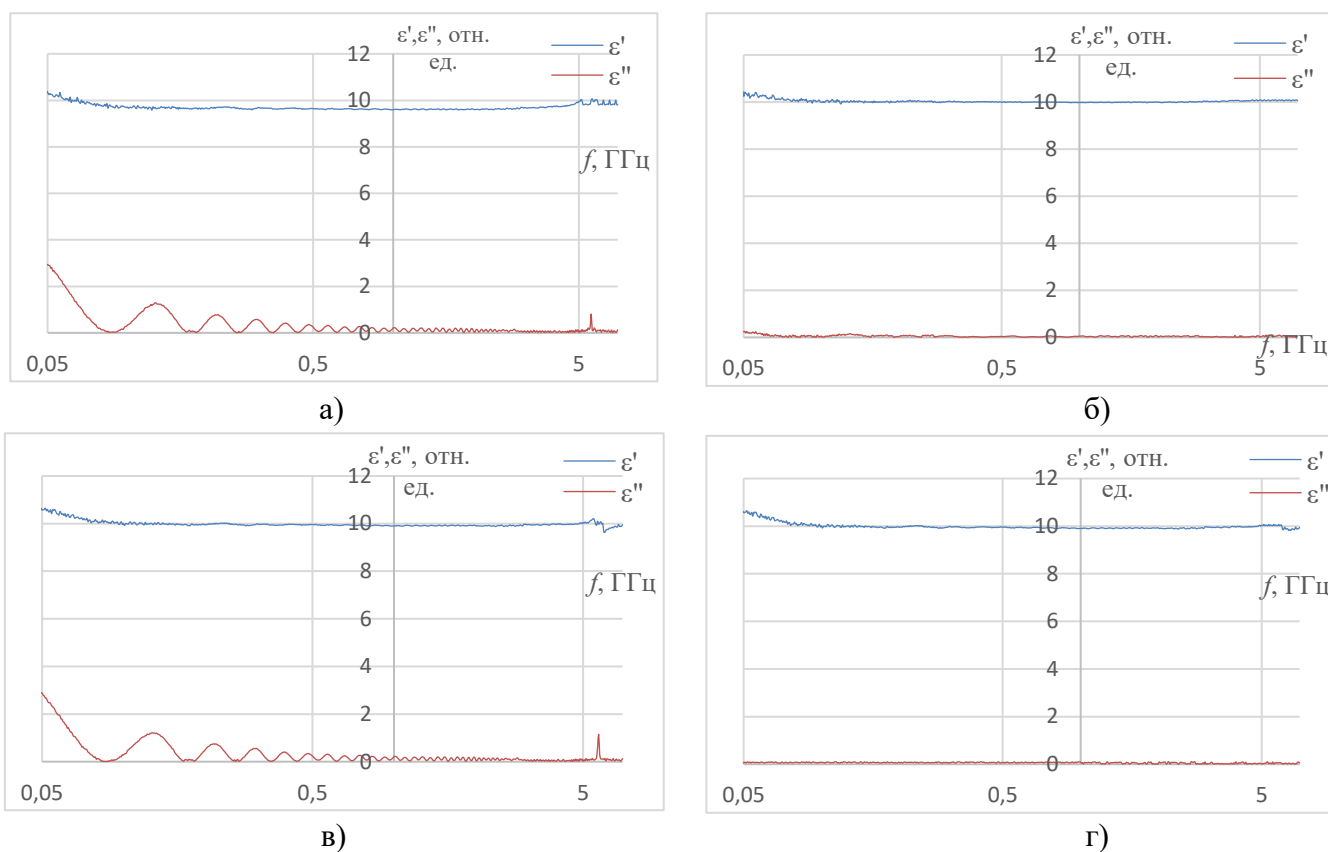


Рисунок 3.15 – Спектры комплексной диэлектрической проницаемости полученных образцов $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ с долей Ga: а) $x=1,03$; б) $x=0,63$; в) $x=0,38$; г) $x=0$

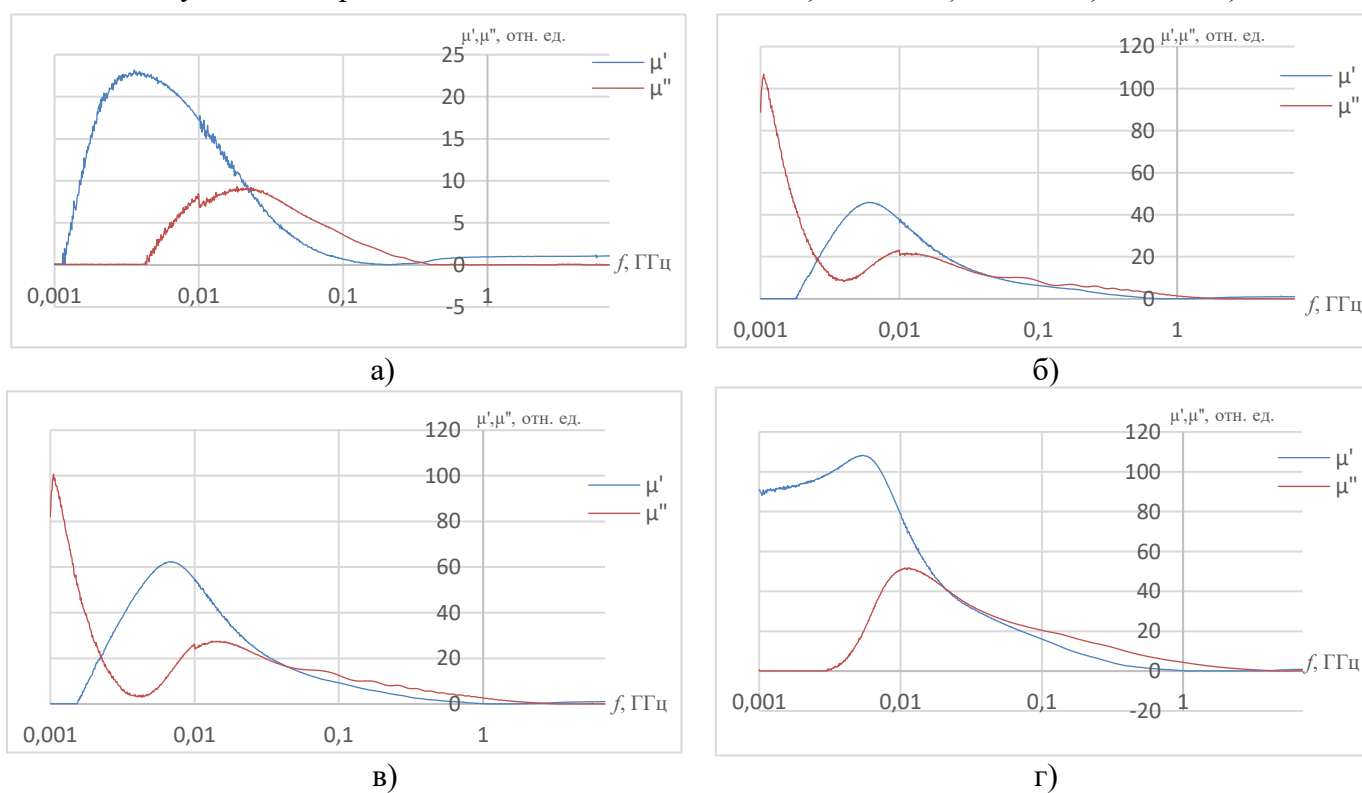
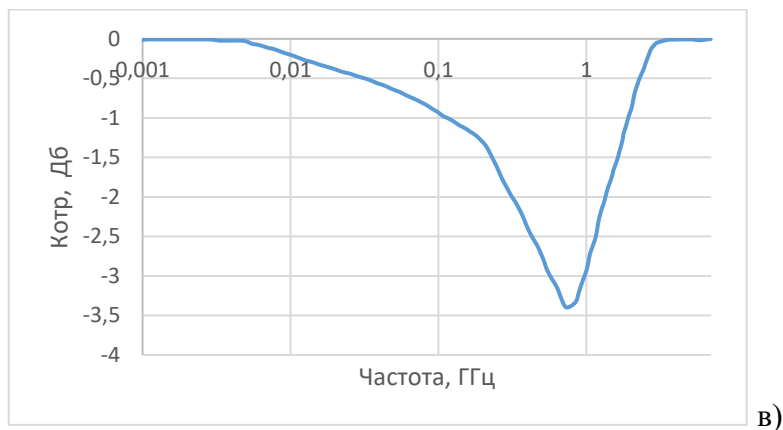
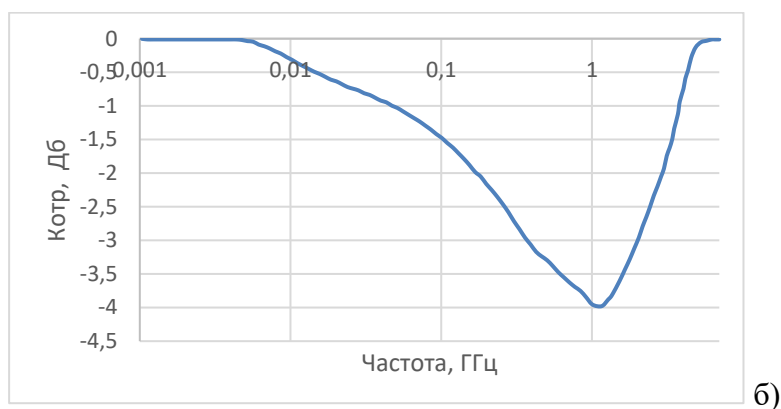
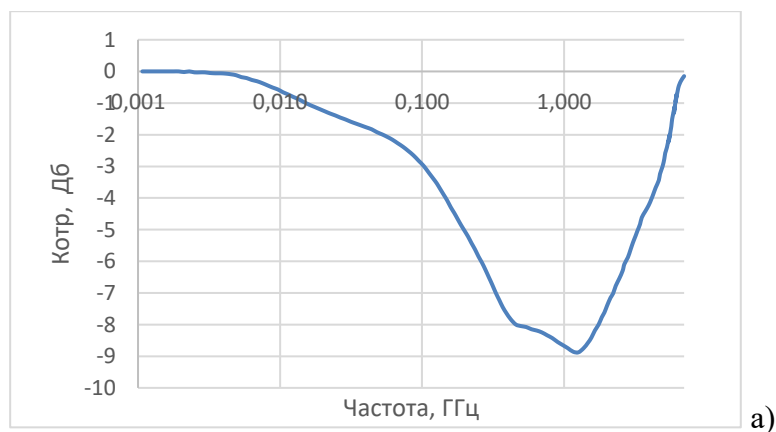


Рисунок 3.16 – Спектры комплексной магнитной проницаемости полученных образцов $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ с долей Ga: а) $x=0$; б) $x=0,38$; в) $x=0,63$; г) $x=1,03$

Как показали исследования, спектры комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ' , ϵ'') чистого и замещенного феррограната иттрия незначительно отличаются друг от друга, что говорит о близости диэлектрических свойств. Малые величины мнимой компоненты диэлектрической проницаемости ϵ'' в широком частотном диапазоне обеспечивают низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta_\epsilon$. Из приведенных на графиках спектров видно, что при частотах более 70 МГц величина ϵ' слабо зависит от частоты поля и равна приблизительно 10 отн. ед.

На рис. 3.17 представлены спектры отражения на металлической пластине поликристаллов $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ с долей Ga: $x=0$; $x=0,38$; $x=0,63$ и $x=1,03$ ф.е.



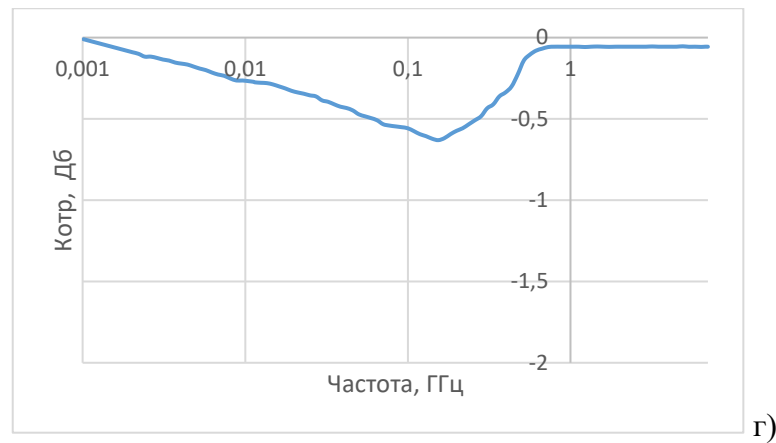
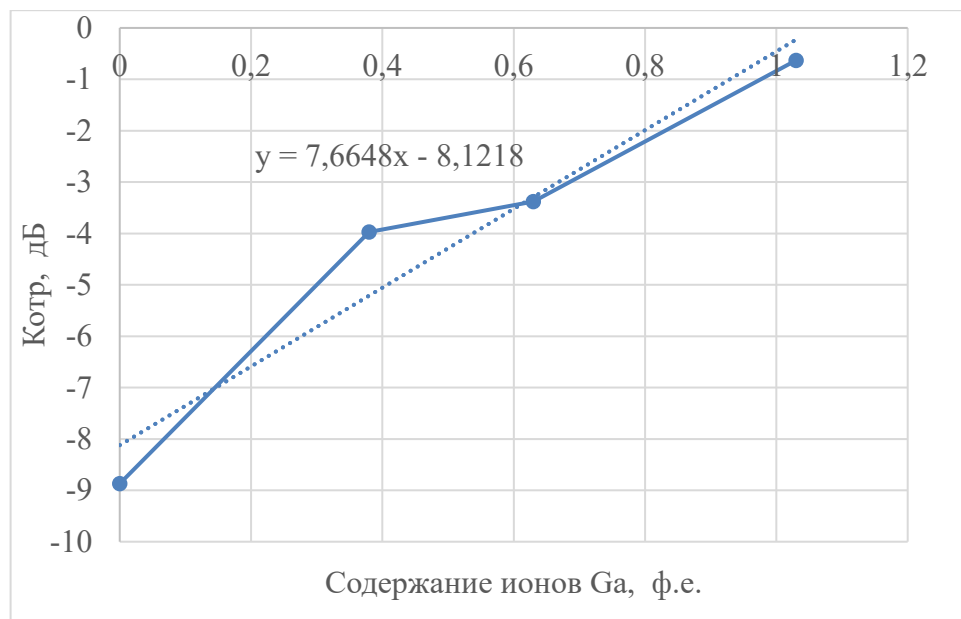
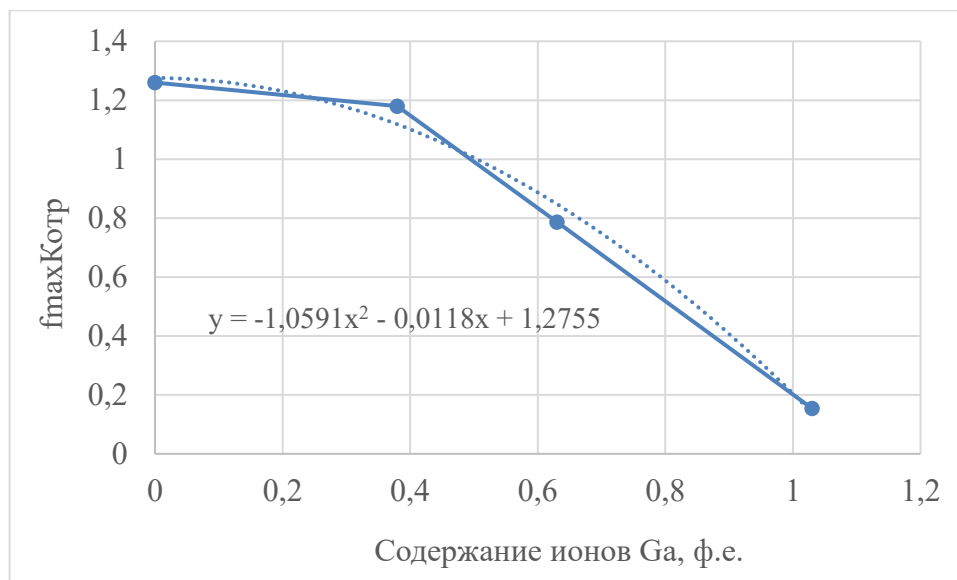


Рисунок 3.17 – Спектры коэффициента отражения на металлической пластине поликристаллов $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ при содержании ионов Ga $x=0$ ($h=5,9$ мм); $x=0,38$ ($h=5,8$ мм); $x=0,63$ ($h=6$ мм) и $x=1,03$ ($h=5,9$ мм) ф.е.

Как видно из спектров (рис. 3.17), с ростом содержания галлия интенсивность потерь на отражение уменьшается, а пик поглощения сдвигается в область меньших частот. Более четко и наглядно характер изменения $K_{отр}$ и $f_{max}K_{отр}$ от концентрации ионов Ga в поликристаллических образцах $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ видно из рис. 3.18.





б)

Рисунок 3.18 – Зависимость интенсивности пика отражения на металлической пластине $K_{отр}$ (а) и частотного положения пика отражения (б) от концентрации ионов Ga в поликристаллах $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$

С ростом содержания ионов галлия от нуля до 1,03 ф.е., интенсивность отражения на металлической пластине растет от – 8,87 дБ до – 0,631 дБ, а частотное положение самого пика сдвигается в область меньших частот с 1,26 ГГц до 0,154 ГГц. Объяснить настоящий результат можно тем, что ионы Ga^{3+} , входя в кристаллическую решетку ЖИГ, замещают в ней магнитные ионы Fe^{3+} (80% ионов галлия замещают ионы железа в тетраэдрической подрешетке и 20% ионов галлия замещают ионы железа в октаэдрической подрешетке). Указанное замещение приводит к понижению намагниченности граната, в результате чего уменьшается интенсивность резонанса доменных границ и интенсивность естественного ферромагнитного резонанса. В итоге это приводит к уменьшению поглощения электромагнитных волн.

3.3 Ферриты-шпинели марок 1000НН ($Ni_{0.36}Zn_{0.66}Fe_{1.98}O_4$) и 2000НН ($Ni_{0.32}Zn_{0.68}Fe_2O_4$)

Проведено исследование влияния температуры спекания на динамические (частотные) электромагнитные параметры (до 7 ГГц) и статические магнитные характеристики ферритов-шпинелей марок 1000НН и 2000НН. Температура спекания варьировалась от 1200 до 1400 °С с шагом 50 °С, время спекания составляло 2 часа. Измерение петлей гистерезиса проводилось в полях от - 400 до + 400 А/м. Образцы были изготовлены в форме колец.

У ферритов марки 1000НН наблюдается устойчивый рост индукции насыщения B_m от $\sim 0,11$ Тл до $\sim 0,16$ Тл (рисунок 3.19) с увеличением температуры спекания. Этот эффект, как и в случае коэрцитивной силы, может быть связан с разрастанием зерен, в результате которого уменьшается доля поверхностных атомов с недостатком обменных связей, а также рекомбинацией дефектов.

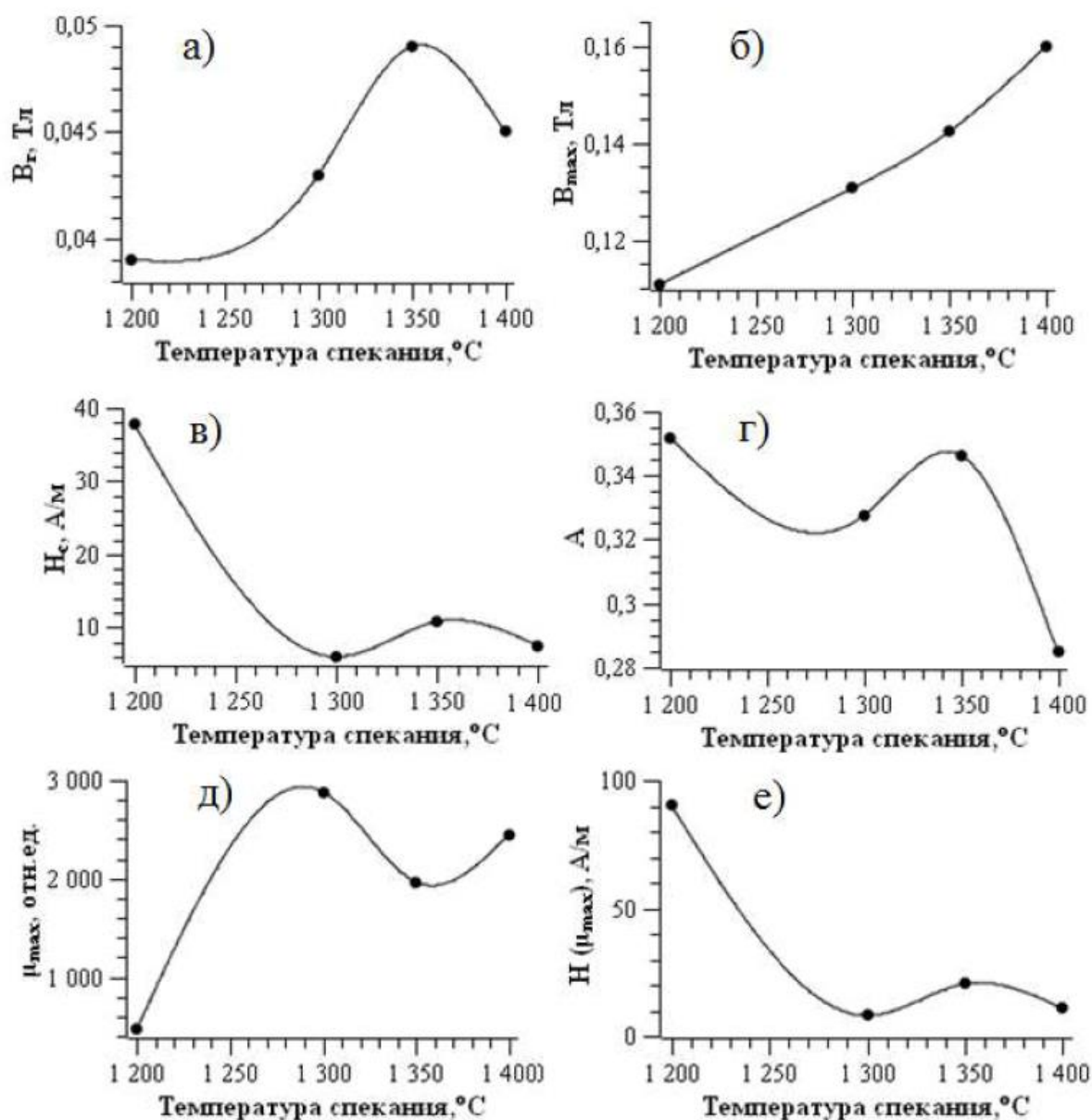


Рисунок 3.19 – Зависимости магнитных параметров феррита марки 1000НН от температуры спекания а) – остаточная индукция B_r ; б) – индукция насыщения B_{max} ; в) – коэрцитивная сила H_c ; г) – коэффициент прямоугольности A ; д) – максимальная магнитная проницаемость μ_{max} ; е) – напряженность поля при максимальной проницаемости $H(\mu_{max})$

Ферриты марки 2000НН также проявляют увеличение индукции насыщения с $\sim 0,12$

Тл до $\sim 0,165$ Тл при повышении температуры спекания от $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответственно, но при $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ фиксируется ее резкое падение (с $0,165$ до $0,135$ Тл). Вероятно, такое явление может быть вызвано катионным перераспределением.

Наличие в структуре шпинели незаполненных пустот, высокая температура и катионные вакансии, обусловленные эмиссией цинка, концентрация которого в марке 2000НН - выше, значительно облегчают диффузию, которая приводит к изменениям в заселенности различных кристаллографических позиций. Очевидно, проявление подобных процессов в виде снижения индукции насыщения сильно зависит от химического состава и не происходит в ферритах марки 1000НН с более низкой концентрацией Zn.

В отличие от описанных выше характеристик вид зависимости остаточной индукции B_r от температуры спекания для феррита 1000НН кардинально отличается от такой же зависимости для феррита марки 2000НН (рисунок 3.20). В случае 2000НН наблюдается некоторое увеличение B_r с $0,074$ Тл до $0,088$ Тл при повышении температуры спекания с 1200 до $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Дальнейший рост температуры спекания приводит к постепенному снижению остаточной индукции с $0,088$ до $0,044$ Тл.

Для образцов марки 1000НН, напротив, уменьшение величины остаточной индукции обнаружено только при спекании в пределах от 1350 до $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ (с $0,049$ до $0,045$ Тл, соответственно). При температурах спекания вне этого интервала наблюдается рост намагниченности (с $0,039$ до $0,049$ Тл). С увеличением температуры спекания ферритов марки 2000НН коэффициент прямоугольности петли гистерезиса снижается, причем на границах температурного диапазона величина коэффициента отличается практически в два раза ($\sim 0,6$ и $\sim 0,3$ при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$, соответственно). В случае феррита 1000НН изменение коэффициента прямоугольности от температуры спекания не имеет выраженной тенденции. В отличие от коэрцитивной силы, с ростом зерен и уменьшением количества дефектов максимальная магнитная проницаемость $\mu_{\max}$ должна увеличиваться. Таким образом, в случае связи зависимости коэрцитивной силы от температуры с ростом зерен и уменьшением числа дефектов, изменения магнитной проницаемости должны демонстрировать обратную коэрцитивности тенденцию.

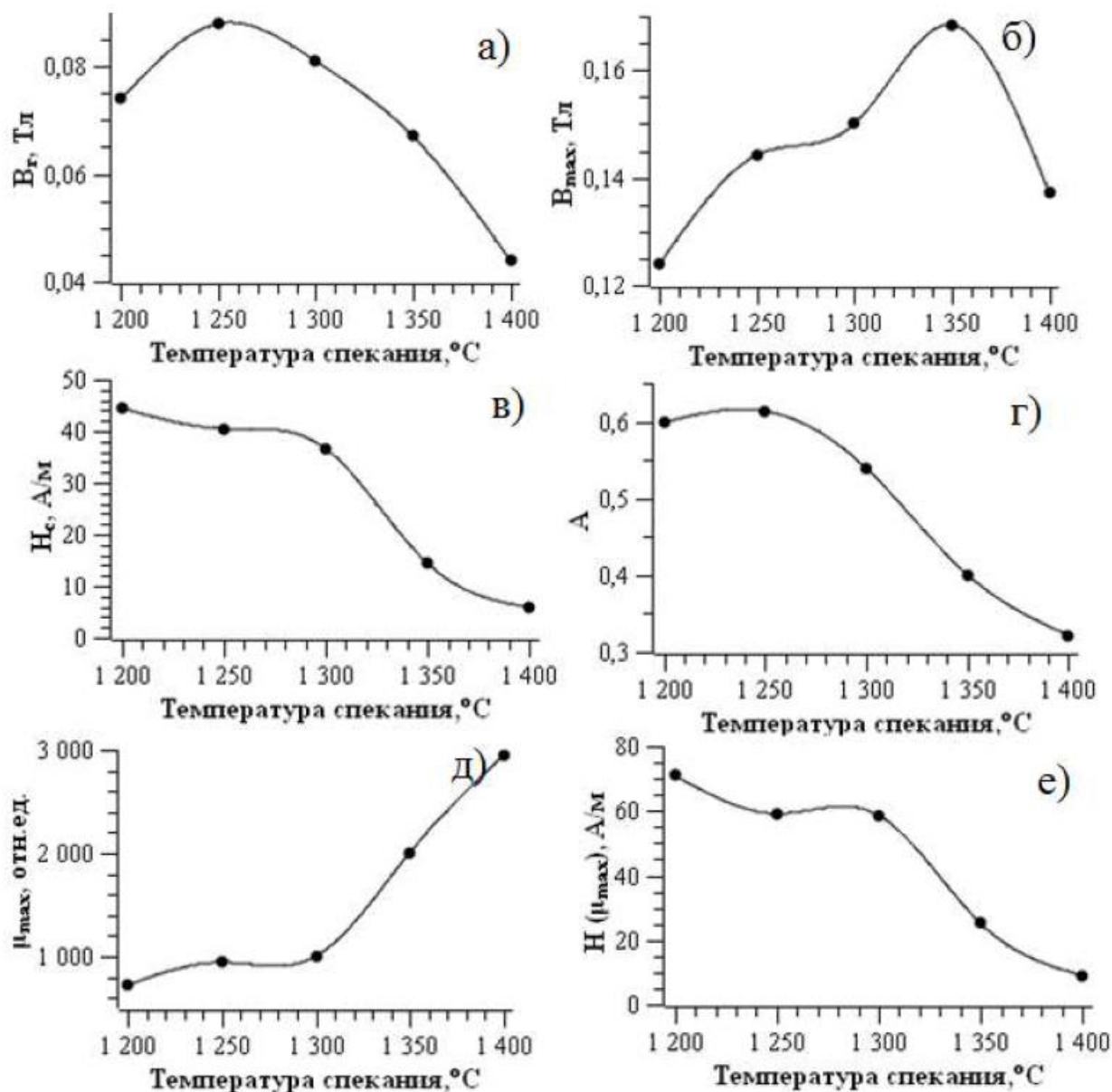


Рисунок 3.20 – Влияние температуры спекания на основные электромагнитные параметры феррита марки 2000НН: а) – остаточная индукция B_r ; б) – индукция насыщения B_{max} ; в) – коэрцитивная сила H_c ; г) – коэффициент прямоугольности A ; д) – максимальная магнитная проницаемость μ_{max} ; е) – напряженность поля, соответствующего μ_{max}

Описанные выше закономерности подтверждаются экспериментально. При росте температуры спекания с 1200 до 1400 °C для ферритов марки 1000НН значение μ_{max} увеличивается с 470,8 до 2441, а для ферритов марки 2000НН с 722,2 до 2947,4 соответственно. В том числе, минимум H_c , которым характеризуется спеченный при 1300 °C феррит марки 1000НН, отражается максимумом μ_{max} (1300 °C) = 2882. Значение напряженности магнитного поля, при котором магнитная проницаемость достигает максимума $H(\mu_{max})$ падает с 90,39 А/м до ~10,75 А/м для ферритов 1000НН и с ~70,95 до ~9 А/м для ферритов 2000НН с ростом температуры спекания от 1200 до 1400 °C,

соответственно. С увеличением температуры спекания происходит улучшение кристаллической структуры зерен, уменьшается доля межзеренных границ, и, следовательно, дефектов, что облегчает прохождение магнитного потока.

По графикам частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости можно отметить (рисунки 3.21 и 3.22), что для ферритов 1000НН в частотном диапазоне от 0,05 до 7 ГГц присутствует релаксационный процесс, связанный с поляризацией на границе раздела фаз «кристаллические зерна – межзеренная граница».

Исследования приведенных на рисунках 3.23 и 3.24 частотных зависимостей комплексной магнитной проницаемости (μ' и μ'') Ni-Zn ферритов 1000НН, показали, что в интервале частот от 0,001 до 7 ГГц можно выделить два вида потерь: потери на резонанс доменных границ и потери на естественный ферромагнитный резонанс. Для феррита 1000НН по спектрам μ'' видно, что после температуры спекания 1300°C происходит явное разделение максимумов пиков, относящихся к разным механизмам магнитных потерь.

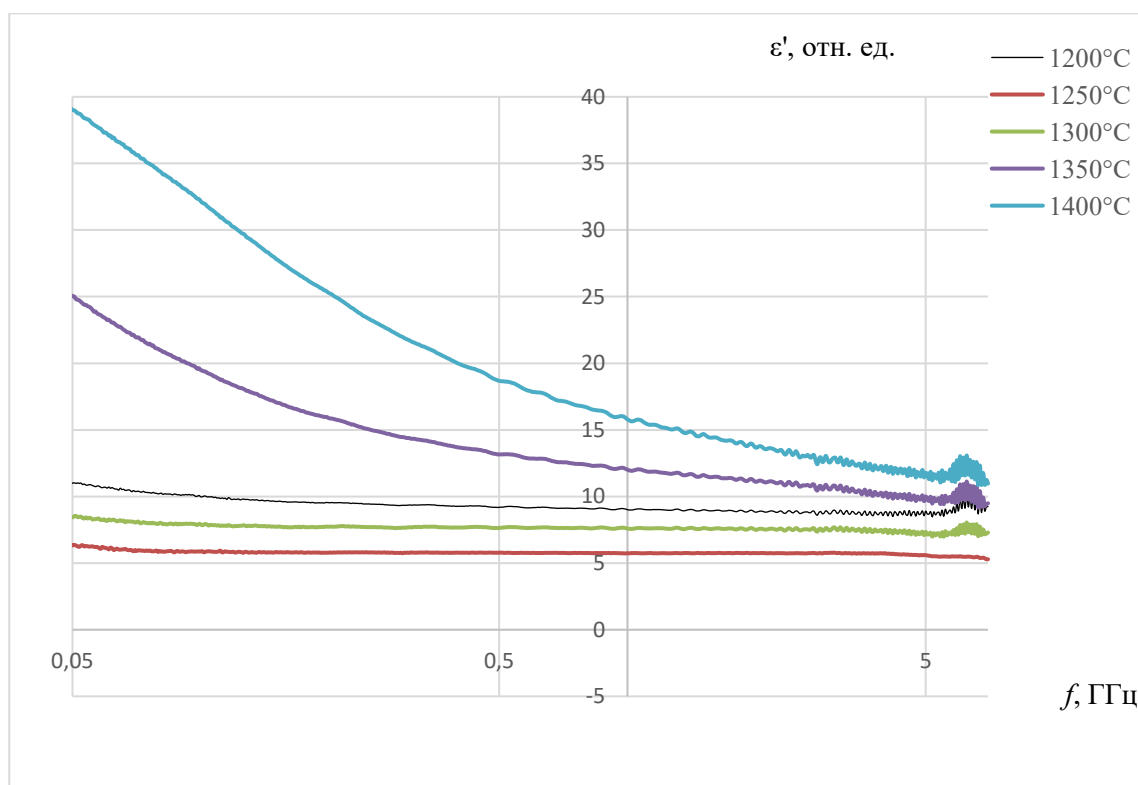


Рисунок 3.21 – Частотные спектры ε' для ферритов 1000НН, полученных при разных температурах спекания: 1 – 1200°C; 2 – 1250°C; 3 – 1300°C; 4 – 1350°C; 5 – 1400°C

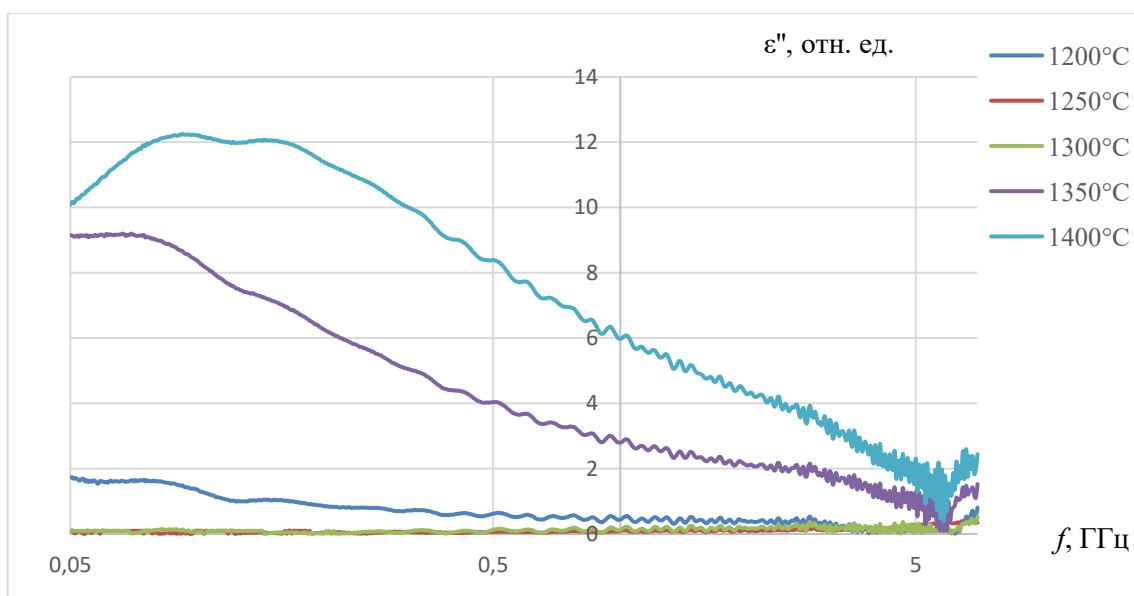


Рисунок 3.22 – Частотные спектры ϵ'' для ферритов 1000НН, полученных при разных температурах спекания: 1 – 1200°C; 2 – 1250°C; 3 – 1300°C; 4 – 1350°C; 5 – 1400°C

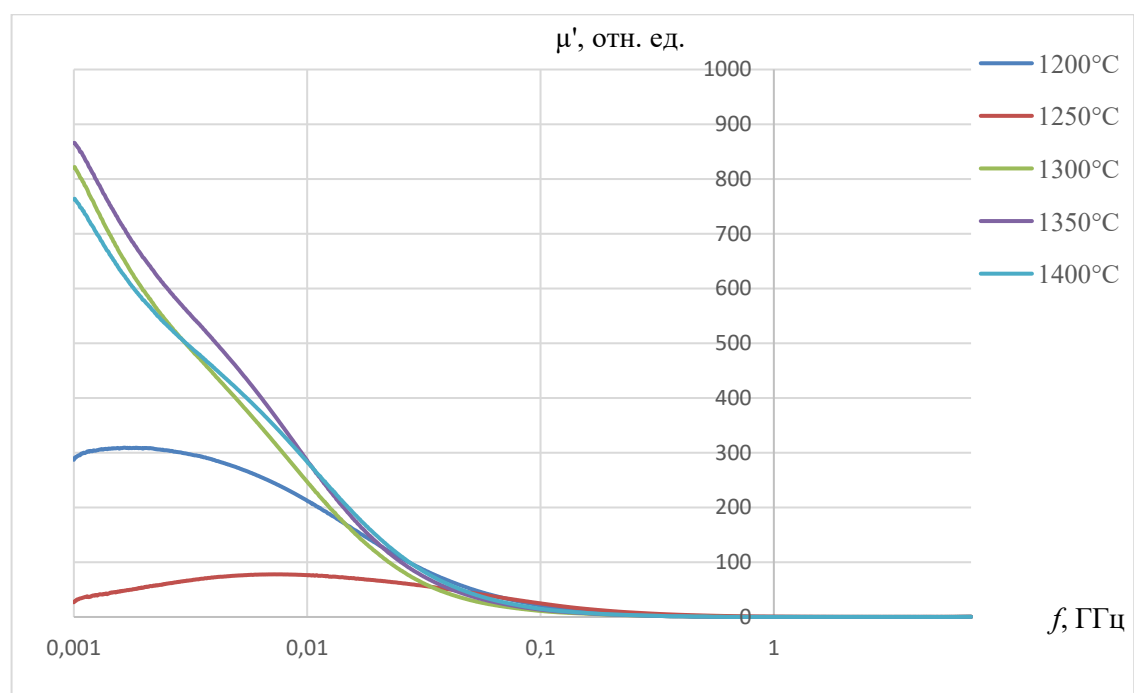


Рисунок 3.23 – Частотные спектры μ' для ферритов 1000НН, полученных при разных температурах спекания: 1 – 1200 °C; 2 – 1250 °C; 3 – 1300 °C; 4 – 1350 °C; 5 – 1400 °C

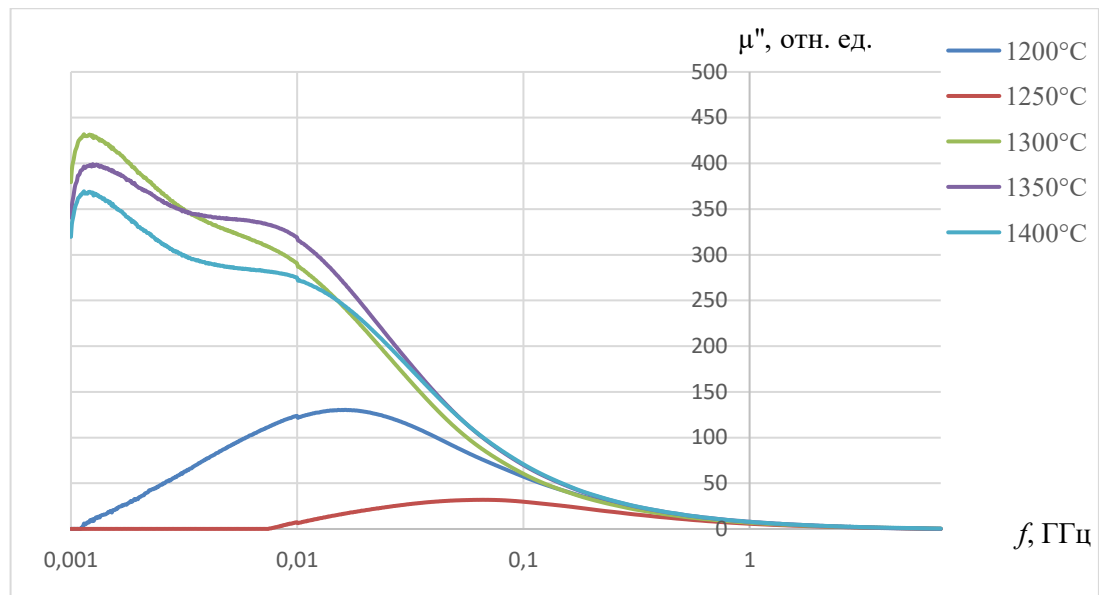


Рисунок 3.24 – Частотные спектры μ'' для ферритов 1000НН, полученных при разных температурах спекания: 1 – 1200 °С; 2 – 1250 °С; 3 – 1300 °С; 4 – 1350 °С; 5 – 1400 °С

На рис. 3.25 представлены частотные зависимости коэффициента отражения $K_{отр}$ на металлической пластине для образцов ферритов 1000НН, полученных при разных температурах спекания.

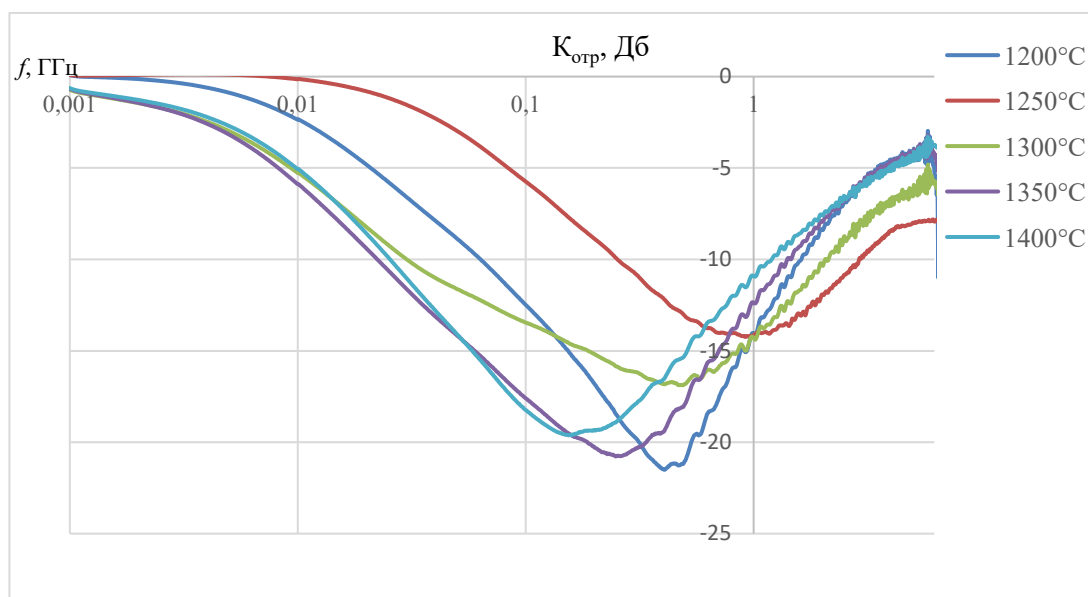


Рисунок 3.25 – Частотные спектры коэффициента отражения на металлической пластине $K_{отр}$ для ферритов 1000НН, 1 – 1200°C ($h=5,8$ мм); 2 – 1250°C ($h=5,9$ мм); 3 – 1300°C ($h=5,7$ мм); 4 – 1350°C ($h=5,9$ мм); 5 – 1400°C ($h=6,1$ мм)

На рис. 3.26 представлены зависимости ряда характеристик (интенсивности, частотного положения максимума и ширины на уровне интенсивности «– 10 Дб») пика отражения на металлической пластине $K_{отр}$ от величины температуры спекания для поликристаллических ферритов 1000НН.

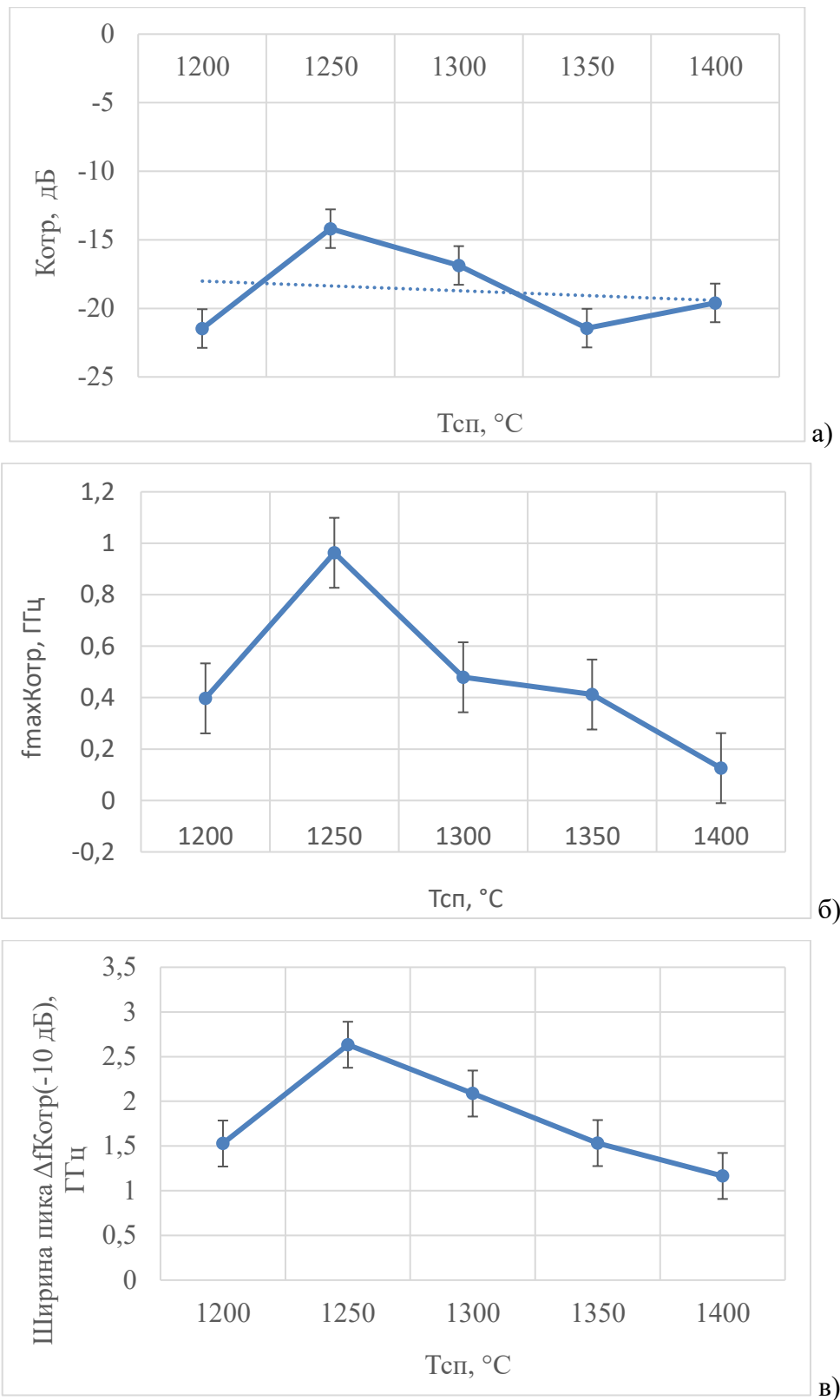


Рисунок 3.26 – Зависимости от температуры спекания характеристик пика коэффициента отражения на металлической пластине $K_{отр}$ для ферритов 1000НН, полученных при разных температурах спекания: а) интенсивность $K_{отр}$; б) частотное положение максимума $K_{отр}$; в) ширина пика $K_{отр}$ на уровне интенсивности «-10 дБ»

Как видно из рис. 3.25 и 3.26, среди серии образцов 1000НН наибольшим пиковым поглощением ($K_{отр} = -21,47$ Дб на частоте 0,397 ГГц) характеризуется образец, полученный при температуре спекания 1200 °С. В то же время, наибольший диапазон частот с отражением $K_{отр} = -10$ Дб и менее имеет образец, полученный при температуре спекания 1250 °С: область частот составляет от 0,255 ГГц до 2,888 ГГц. То есть, ширина пика отражения на металлической пластине на уровне отражения (-10 Дб) равна 2,633 ГГц.

Легко заметить, что для образцов феррита 1000НН все характеристики пика отражения на металлической пластине $K_{отр}$ (рис. 3.25) интенсивно растут при температуре спекания $T_{сп}=1250$ °С (по сравнению со значениями при температуре $T_{сп}=1200$ °С). Дальнейший же рост температуры до $T_{сп}=1400$ °С (через каждые 50 °С) ведет к линейному уменьшению указанных характеристик пика.

На рис. 3.27 и 3.28 представлены частотные спектры комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ' и ϵ'' , соответственно) образцов ферритов 2000НН, полученных при разных температурах спекания. На рис. 3.29 и 3.30 представлены частотные спектры комплексной магнитной проницаемости (μ' и μ'' соответственно) образцов ферритов 2000НН, полученных при разных температурах спекания, а на рис. 3.31 представлены спектры отражения $K_{отр}$ тех же образцов в диапазоне частот 0,001 ГГц – 7,0 ГГц.

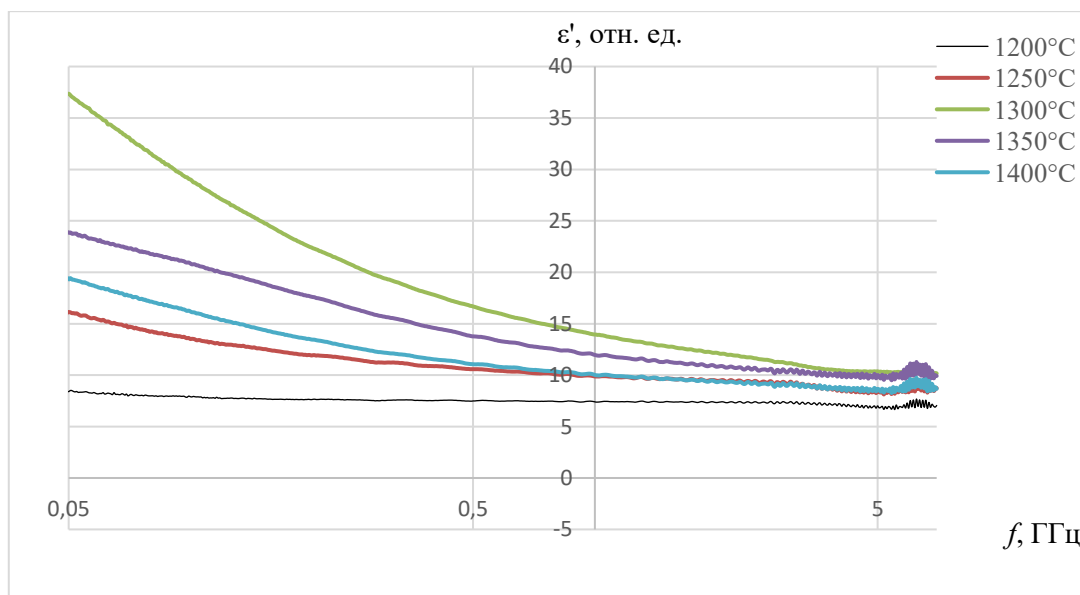


Рисунок 3.27 – Частотные спектры действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' для ферритов 2000НН, полученных при разных температурах спекания: 1 – 1200°C; 2 – 1250°C; 3 – 1300°C; 4 – 1350°C; 5 – 1400°C

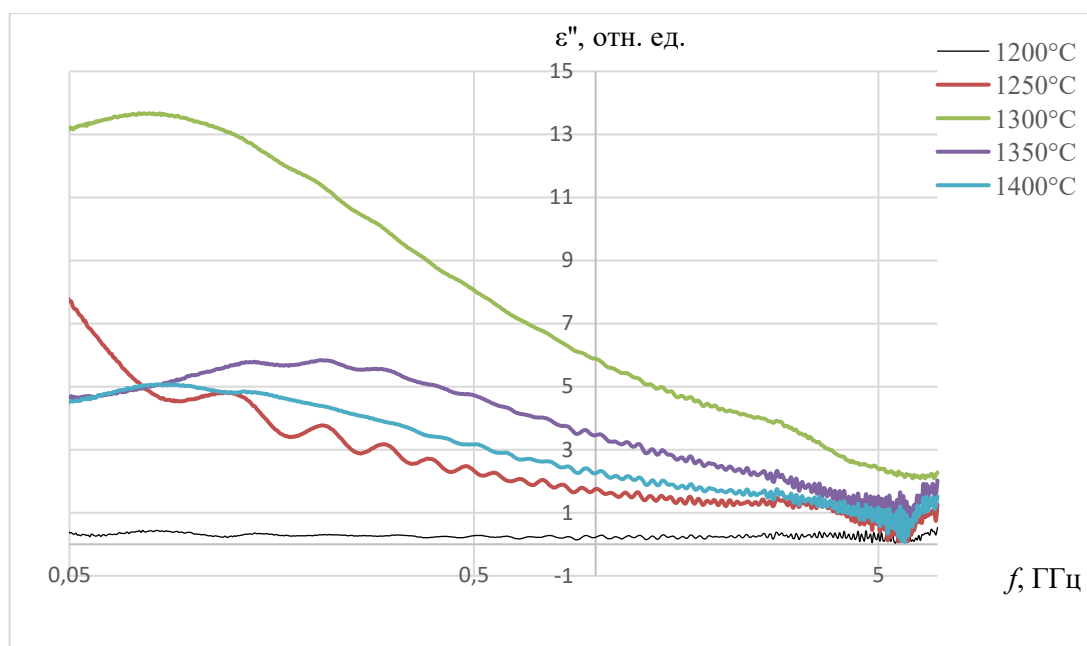


Рисунок 3.28 – Частотные спектры мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' для ферритов 2000НН, полученных при разных температурах спекания: 1 – 1200°C; 2 – 1250°C; 3 – 1300°C; 4 – 1350°C; 5 – 1400°C

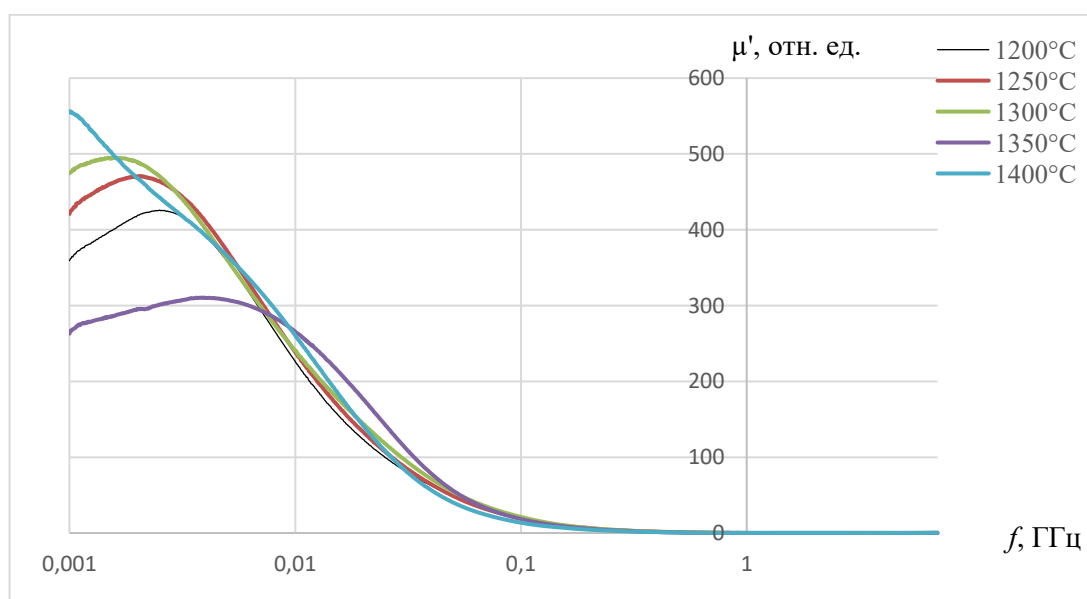


Рисунок 3.29 – Частотные спектры действительной части магнитной проницаемости μ' для ферритов 2000НН, полученных при разных температурах спекания: 1 – 1200°C; 2 – 1250°C; 3 – 1300°C; 4 – 1350°C; 5 – 1400°C

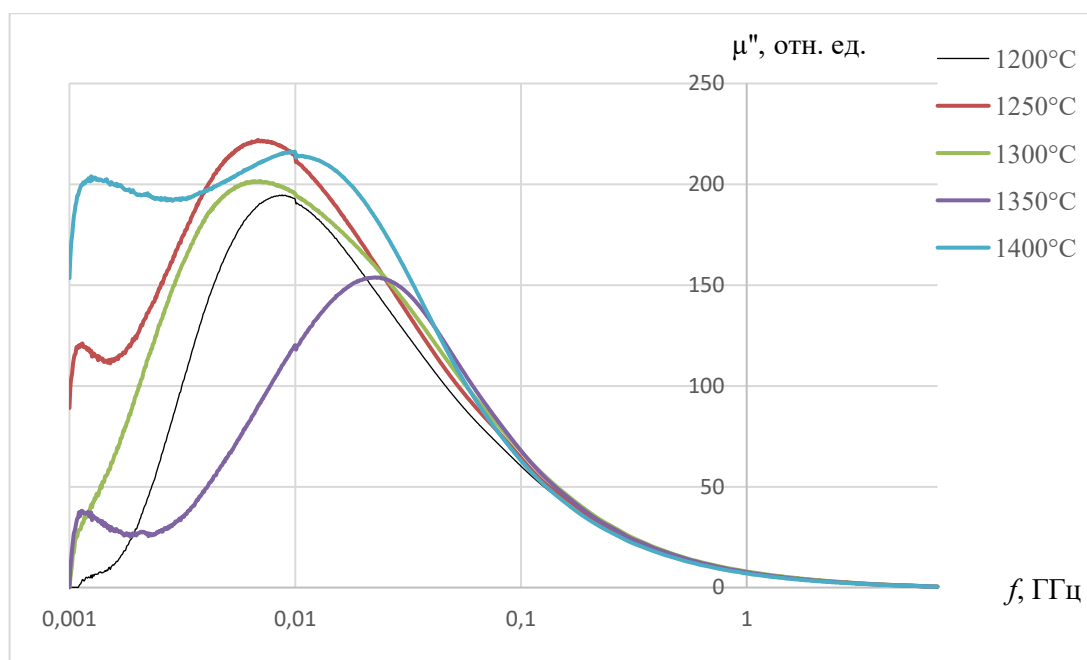


Рисунок 3.30 – Частотные спектры мнимой части магнитной проницаемости μ'' для ферритов 2000НН, полученных при разных температурах спекания: 1 – 1200°C; 2 – 1250°C; 3 – 1300°C; 4 – 1350°C; 5 – 1400°C

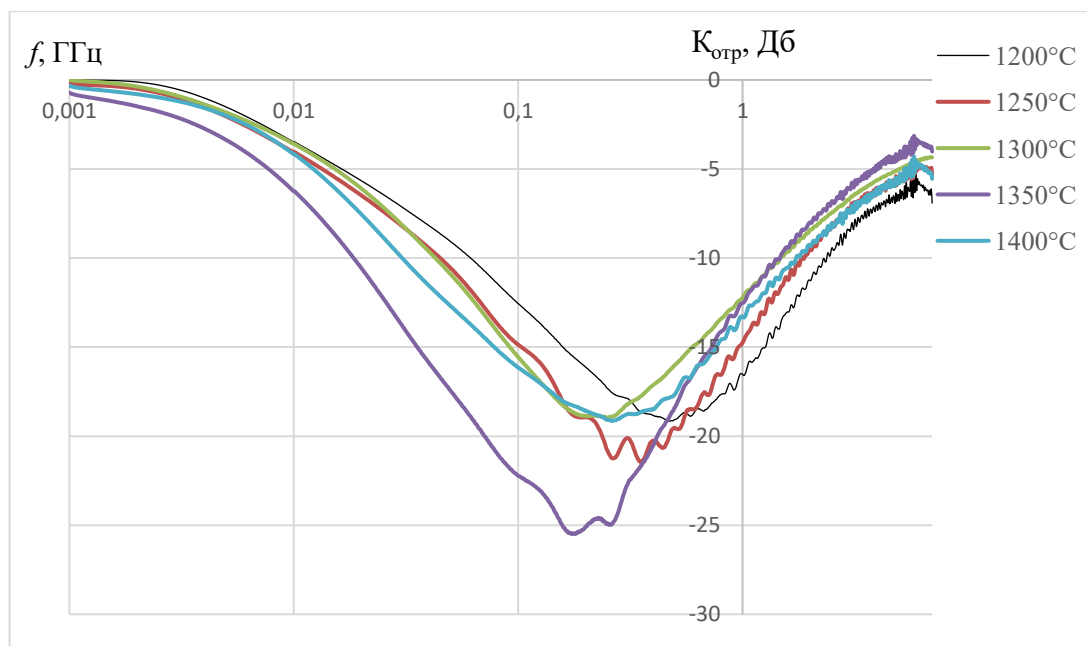


Рисунок 3.31 – Частотные спектры коэффициента отражения на металлической пластине $K_{отр}$ для ферритов 2000НН, 1 – 1200°C ($h=6$ мм); 2 – 1250°C ($h=6,1$ мм); 3 – 1300°C ($h=5,9$ мм); 4 – 1350°C ($h=6$ мм); 5 – 1400°C ($h=6,2$ мм)

По графикам частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости можно отметить (рисунки 3.27 и 3.28), что для ферритов 2000НН (как и для ферритов 1000НН) в частотном диапазоне от 0,05 до 7 ГГц присутствует релаксационный

процесс, связанный с поляризацией на границе раздела фаз «кристаллические зерна – межзеренная граница».

По частотным зависимостям комплексной магнитной проницаемости (μ' и μ'') Ni-Zn ферритов 2000НН, приведенных на рисунках 3.29 и 3.30, видно, что в интервале частот от 0,001 до 7 ГГц можно выделить два вида потерь: потери на резонанс доменных границ и потери на естественный ферромагнитный резонанс. Из магнитных спектров μ'' видно, что для феррита 2000НН после температуры спекания 1250 °С происходит явное разделение максимумов пиков, относящихся к разным механизмам магнитных потерь. Характерной особенностью является тот факт, что магнитные спектры μ'' ферритов 2000НН (рис. 3.30) являются более широкими, но менее интенсивными по сравнению с магнитными спектрами μ'' ферритов 1000НН (рис. 3.24).

Среди серии образцов 2000НН наибольшим пиковым поглощением ($K_{отр} = -25,50$ дБ на частоте 0,173 ГГц) обладает образец, полученный при температуре спекания $T_{сп} = 1350$ °С (рис. 3.31 и 3.32). В то же время наибольший диапазон частот с отражением $K_{отр} = -10$ дБ и менее – у образца, спеченного при температуре $T_{сп} = 1200$ °С: область частот составляет от 0,062 ГГц до 2,314 ГГц. То есть, ширина пика отражения на металлической пластине на уровне отражения (- 10 дБ) равна 2,252 ГГц.

Для образцов феррита 2000НН зависимости всех характеристик пика отражения на металлической пластине от температуры спекания (рис. 3.32) отличаются от таковых для феррита 1000НН (рис. 3.26).

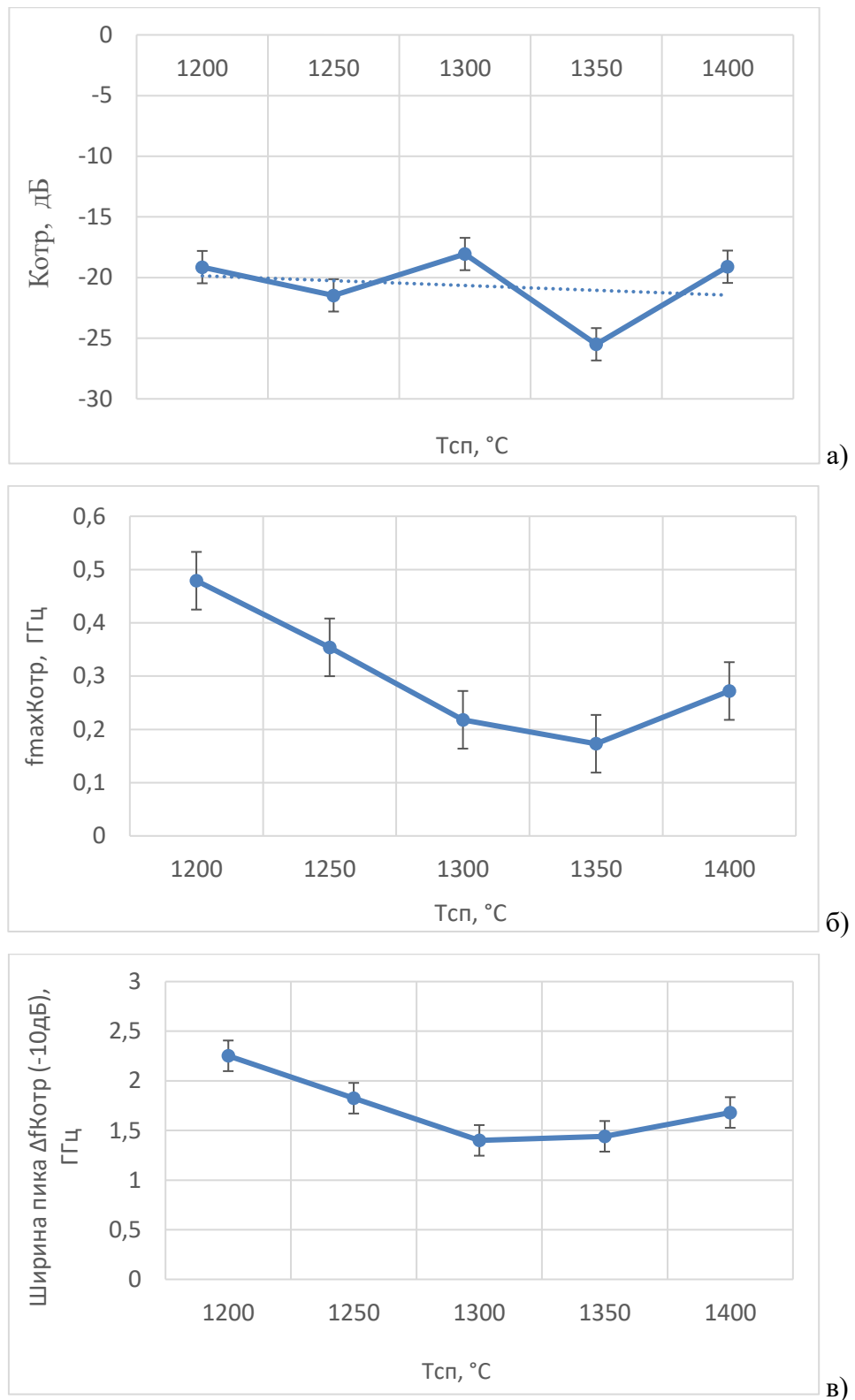


Рисунок 3.32 – Зависимость от температуры спекания характеристик пика коэффициента отражения на металлической пластине $K_{отр}$ для ферритов 2000НН, полученных при разных температурах спекания: а). интенсивность $K_{отр}$; б). частотное положение максимума $K_{отр}$; в). ширина пика $K_{отр}$ на уровне интенсивности «-10 дБ)

С ростом $T_{сп}$ с 1200 °С до 1300 °С частота положения максимума коэффициента отражения $f_{maxK_{отр}}$ падает от 0,479 ГГц до 0,218 ГГц, а при дальнейшем росте температуры

спекания практически не меняется. Подобным образом ведет себя и ширина пика отражения на уровне (-10 дБ) (рис. 3.32).

В настоящей работе обнаружен интересный эффект: и для ферритов 1000НН, и для ферритов 2000НН, полученных при разных температурах спекания, зависимость максимума частотного положения пика отражения от ширины пика на уровне (-10 дБ) является линейной зависимостью (рис. 3.33).

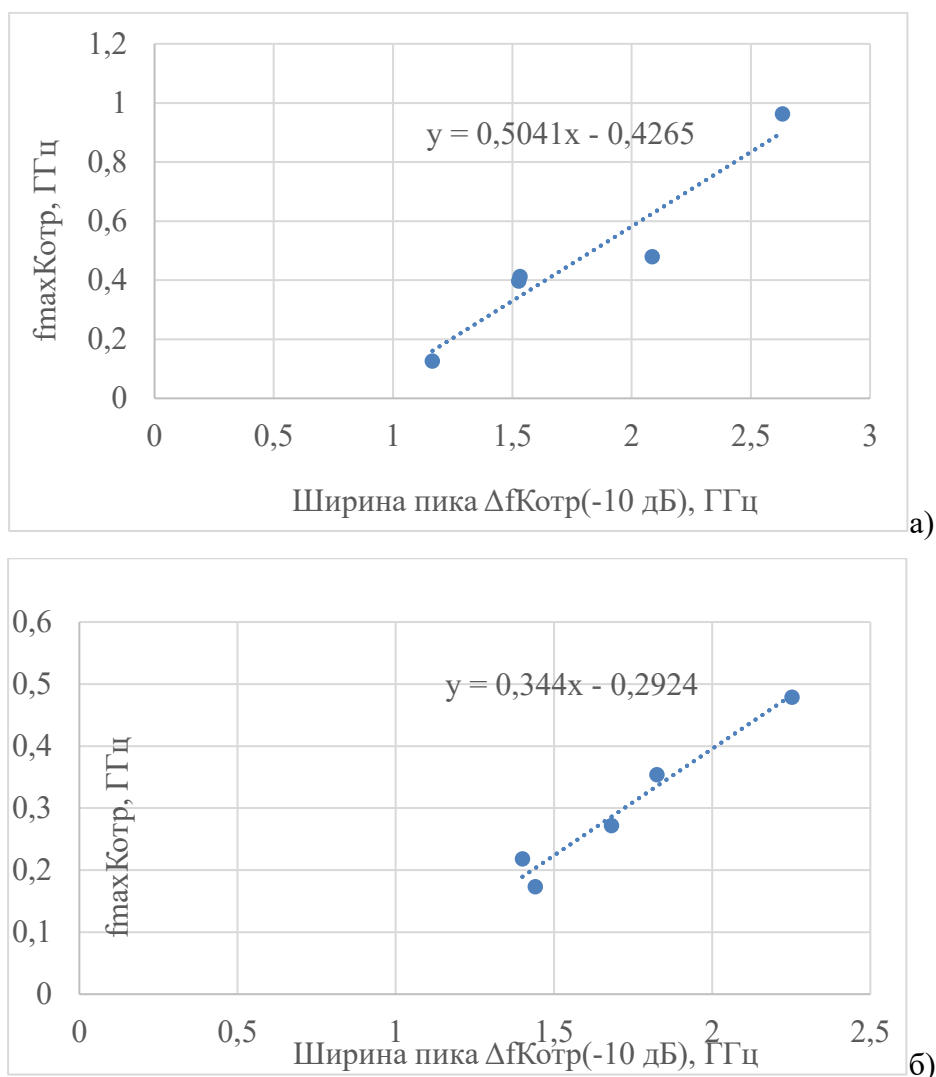


Рисунок 3.33 – Зависимость частотного положения максимума пика отражения от его ширины на уровне (-10 дБ) для ферритов 1000НН (а) и для ферритов 2000НН (б).

Для феррита 1000НН уравнение зависимости $f_{\text{maxKотр}} = f(\Delta f_{\text{Kотр}}(-10 \text{ дБ}))$ имеет линейный вид $y = 0,5041x - 0,4265$, а для феррита 2000НН - вид $y = 0,344x - 0,2924$.

Таким образом, в настоящей работе подтвержден тот факт, что NiZn-поликристаллические ферриты 1000НН и 2000НН являются эффективными радиопоглощающими материалами в диапазоне частот от 0,03 ГГц до 2,0 ГГц. Изменяя

температуру спекания от 1200 °С до 1400 °С, можно изменять интенсивность пика отражения на металлической пластине, его частотное положение и ширину.

3.4 Влияние содержания легкоплавкой добавки Bi_2O_3 на параметры петли магнитного гистерезиса и электромагнитные характеристики феррита М1000НН

По КТ были получены образцы ферритов MnMgZn-шпинели марки М1000 НН с добавкой оксида висмута Bi_2O_3 . Феррит М1000НН не содержит никеля, он был разработан с той целью, чтобы заменить дорогостоящие Ni-содержащие ферриты 1000НН и 2000НН. Химическая формула данного феррита – $\text{Mn}_{0,15}\text{Mg}_{0,34}\text{Zn}_{0,51}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Содержание Bi_2O_3 составляло 1 и 2 массовых процента, температура спекания – 1300 °С, время спекания - 3 часа. На рис. 3.34 представлены петли гистерезиса феррита-шпинели М1000НН в чистом виде, а также при разном легировании Bi_2O_3 .

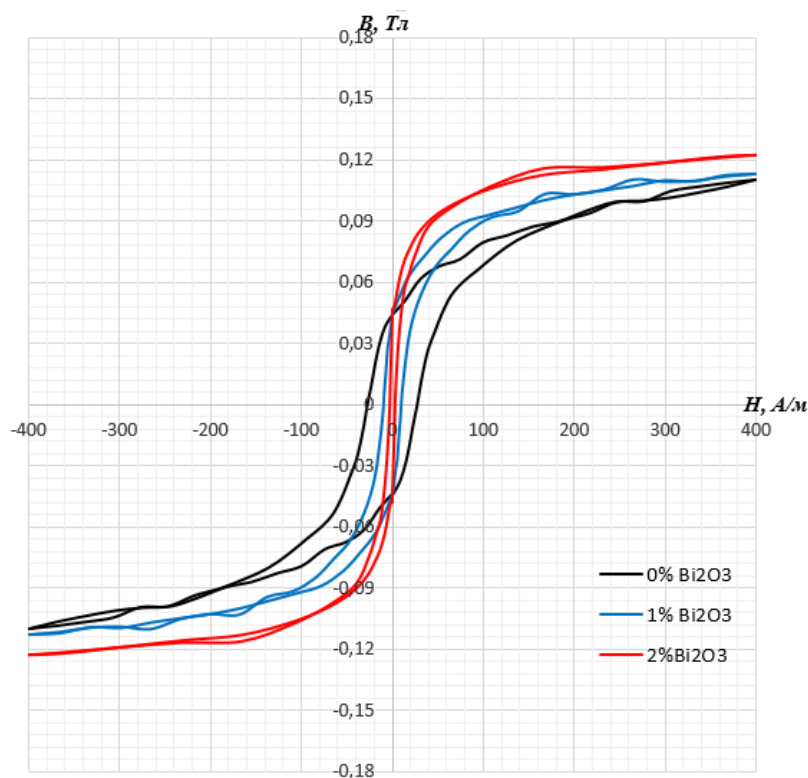


Рисунок 3.34 – Петли магнитного гистерезиса поликристаллических ферритов М1000НН в исходном состоянии и при разной степени легирования легкоплавкой добавкой Bi_2O_3

Уже с первого взгляда из рисунка видно, что введение добавки Bi_2O_3 в состав феррита М1000НН и увеличение концентрации указанной добавки приводит к интенсивному сужению петли и росту магнитной индукции насыщения.

На рис. 3.35 представлены зависимости от напряженности магнитного поля магнитной проницаемости поликристаллических ферритов М100НН в исходном состоянии и с содержанием Bi_2O_3 в количестве 1% масс. и 2% масс.

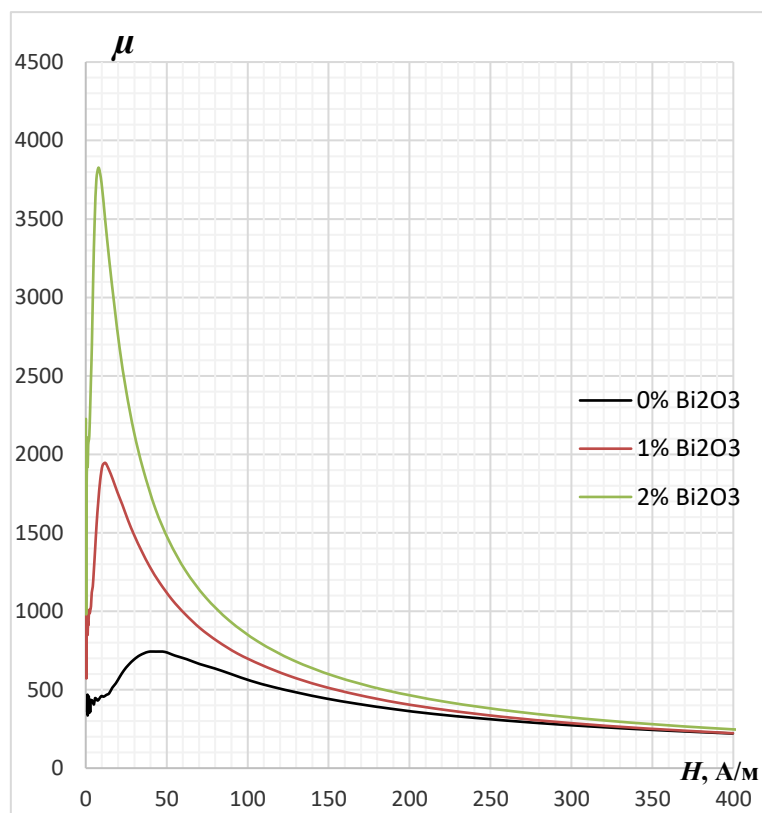


Рисунок 3.35 – Полевые зависимости магнитной проницаемости поликристаллических образцов ферритов М100НН в исходном состоянии и с различным содержанием Bi_2O_3

Для полученных образцов можно наблюдать, что они обладают низкими значениями коэрцитивной силы (H_c). С добавлением 1% масс. Bi_2O_3 значение H_c уменьшается в 3 раза до 9,75 А/м, а при добавлении 2% значение H_c падает до 2,96 А/м. Значения максимальной магнитной индукции (B_m) и остаточной индукции (B_r) имеют небольшой линейный рост с увеличением содержания Bi_2O_3 в феррите. Рост максимальной индукции составил 0,018 Тл (от 0,11 до 0,128 Тл).

Стоит отметить, что все полученные зависимости значения магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля $\mu = f(H)$ имеют максимум магнитной проницаемости. Однако, значение этого максимума и его положение значительно отличаются и зависят от концентрации легкоплавкой добавки. Значение пика магнитной проницаемости для образца с 2 % Bi_2O_3 составляет 3827 относительных единиц, что в 5 раз больше по сравнению с образцом феррита без добавок и в 2 раза больше, чем у ферритового образца, содержащего 1 % масс. Bi_2O_3 .

С возрастанием количества оксида висмута в феррите расположение пика магнитной проницаемости смещается в область малых полей и для образца с 2 % масс. достигается при 7,92 А/м. На рисунке 3.36 представлены зависимости основных магнитных параметров: B_r , B_m , H_c и $\mu_{\max}$, а также коэффициента прямоугольности петли α исследованных образцов от содержания Bi_2O_3 в составе.

Согласно данным литературы [55, 65], оксид висмута индуцирует формирование крупнозернистой микроструктуры. Данный структурный переход сопровождается снижением общей площади доменных границ вследствие уменьшения количества зерен, что приводит к уменьшению их эффективной массы. Указанные микроструктурные изменения проявляются в следующих макроскопических свойствах:

- снижение коэрцитивной силы (сужение петли гистерезиса)
- увеличение магнитной проницаемости
- рост магнитной индукции

Снижение коэрцитивной силы облегчает процессы перемагничивания, что вызывает смещение максимума магнитной проницаемости в область меньших значений напряженности магнитного поля.

Спектры комплексной диэлектрической проницаемости (рис. 3.37) не имеют значительных отличий, что говорит о схожих диэлектрических свойствах чистого феррита и феррита с добавкой Bi_2O_3 . Характерной особенностью диэлектрических спектров является наличие на спектре ϵ'' двух максимумов. С увеличением концентрации Bi_2O_3 интенсивность $\epsilon'_{\max}$ падает со 140 отн. ед. до 122 отн. ед., $\epsilon''_{\max 1}$ вначале растет с 29 отн. ед. до 68 отн. ед., а далее падает до 61 отн. ед. При этом $\epsilon''_{\max 2}$ падает с 36 отн. ед. до 26–27 отн. ед.

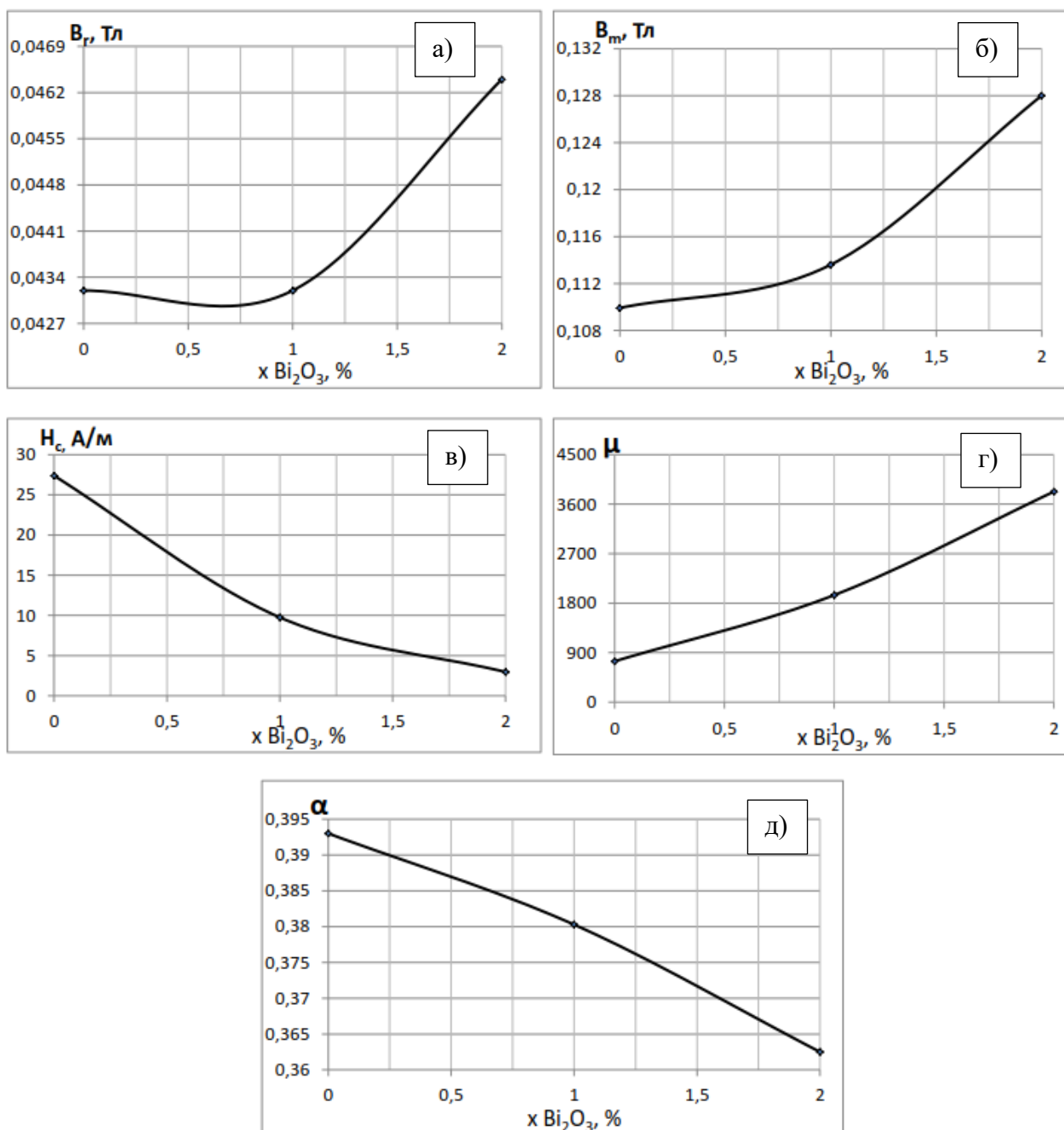


Рисунок 3.36 – Зависимости основных магнитных характеристик феррита марки М1000НН от количества добавок Bi_2O_3 : а) – остаточная индукция; б) – индукция насыщения; в) – коэрцитивная сила; г) – максимальная магнитная проницаемость; д) – коэффициент прямоугольности петли

На рисунке 3.38 представлены магнитные спектры ферритов М1000НН в зависимости от содержания Bi_2O_3 .

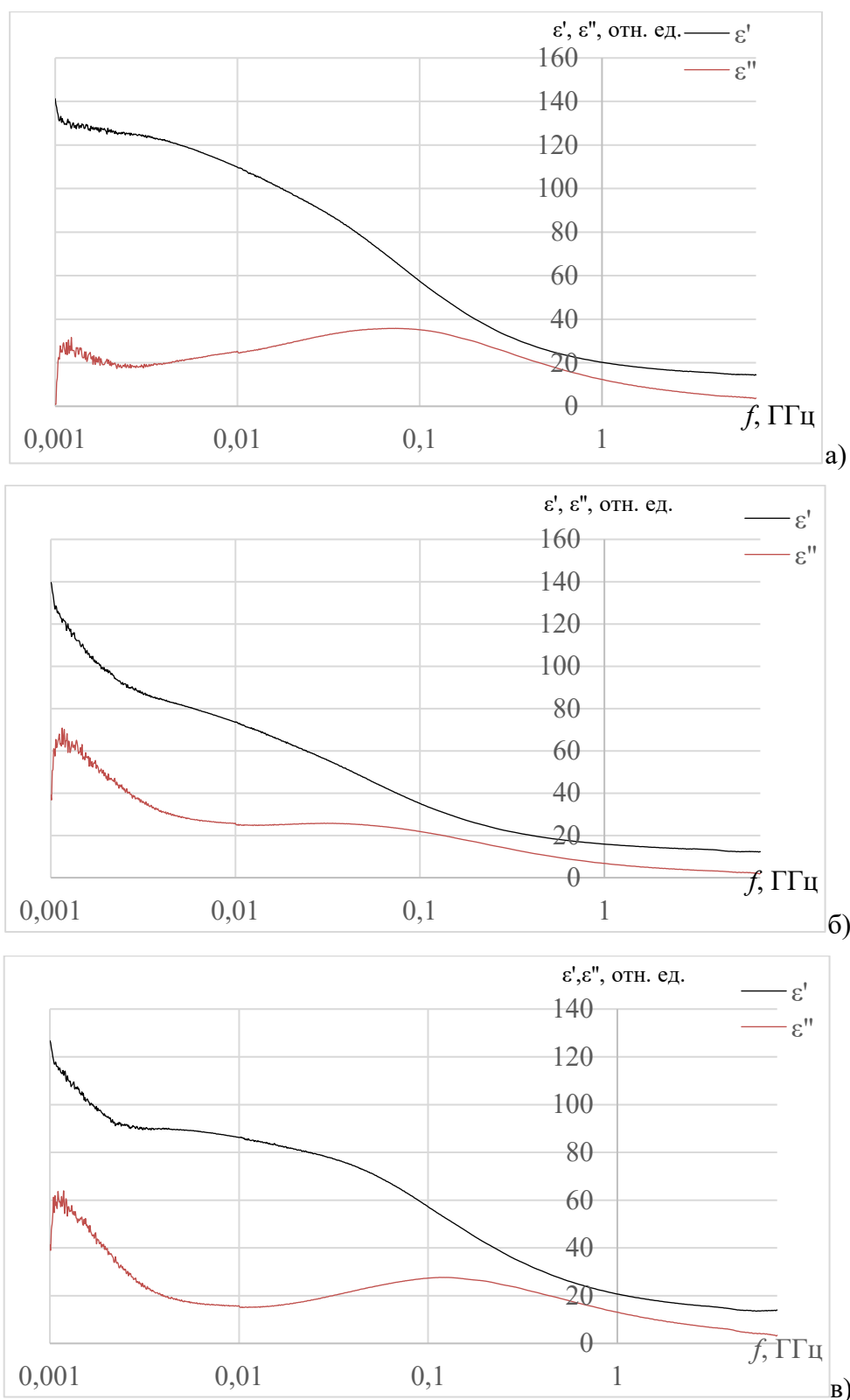


Рисунок 3.37 – Частотные спектры комплексной диэлектрической проницаемости поликристаллического феррита марки M1000NH от количества x добавки Bi_2O_3 : а) $x = 0$; б) $x = 1\%$ масс.; в) $x = 2\%$ масс.

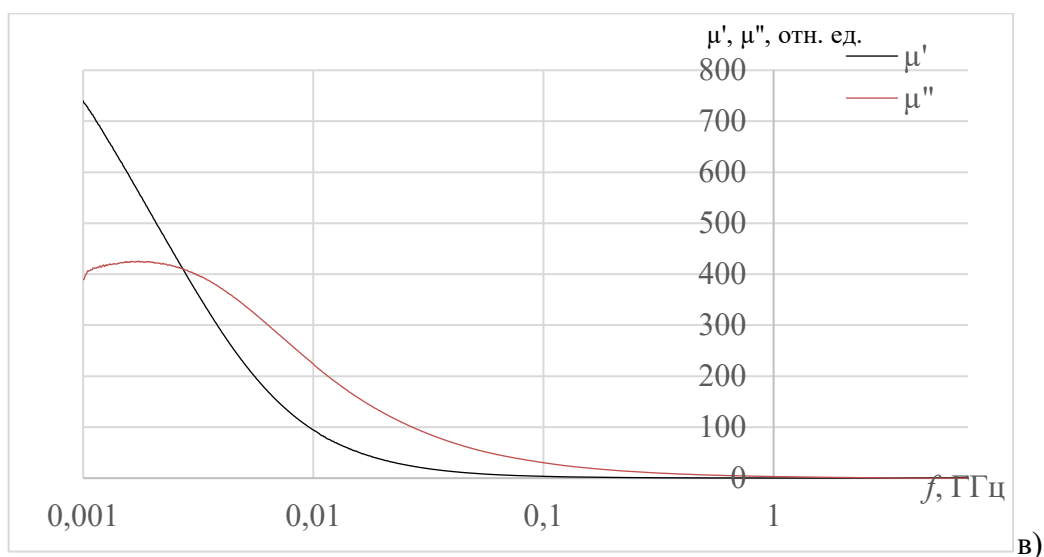
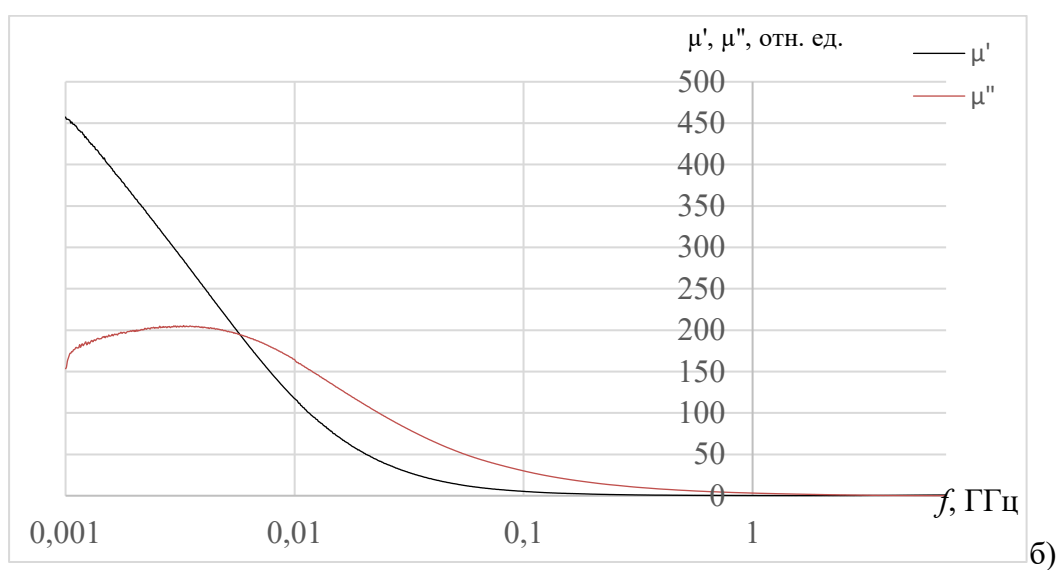
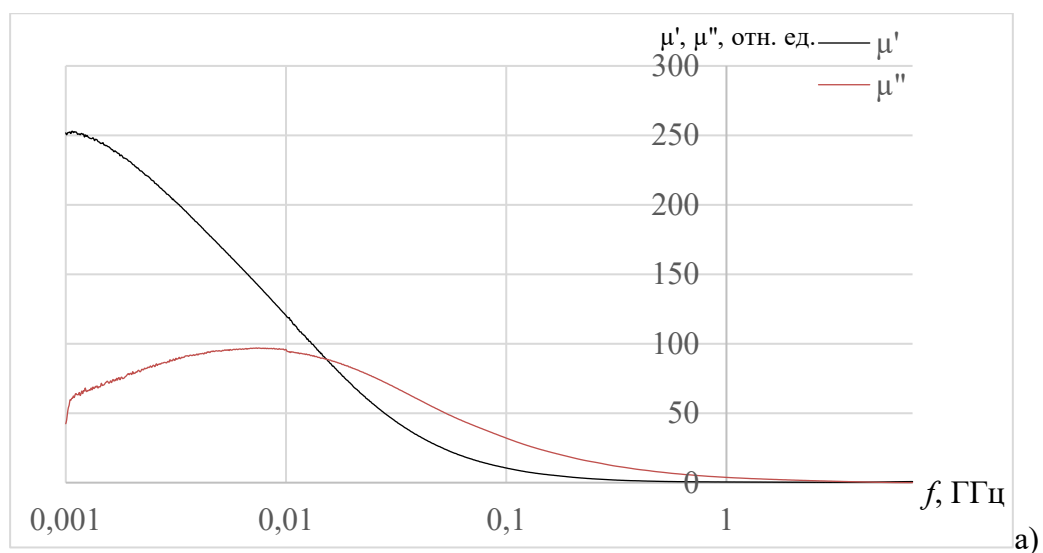


Рисунок 3.38 – Частотные спектры комплексной магнитной проницаемости поликристаллического феррита марки M1000НН от количества x добавки Bi_2O_3 : а) $x = 0$; б) $x = 1\%$ масс.; в) $x = 2\%$ масс.

Следует отметить значительный рост $\mu'_{\max}$ и $\mu''_{\max}$ с увеличением Bi_2O_3 . В образце с содержанием Bi_2O_3 2,0 % мас. значение $\mu'_{\max}$ составляет 750 отн. ед., что в 3 раза больше по сравнению с чистым образцом феррита М1000НН (250 отн. ед.). Аналогичный рост наблюдается и в отношении $\mu''_{\max}$: значение выросло до 450 отн. ед. Характерной особенностью магнитного спектра μ'' является наличие только одного пика, что говорит о близких значениях частоты резонанса доменных границ и частоты естественного ферромагнитного резонанса и слиянии ответственных за них пиков.

Зависимости $\mu' = f(C_{\text{Bi}_2\text{O}_3})$ и $\mu'' = f(C_{\text{Bi}_2\text{O}_3})$ в пределах использованных в работе концентраций оксида висмута являются прямыми линиями (рис. 3.39).

Первая зависимость описывается линейным уравнением прямой $y = 234,75x + 240,25$, вторая - $y = 163,85x + 78,083$. Зависимость максимума мнимой части магнитной проницаемости от концентрации оксида висмута (в пределах использованных в работе) описывается экспоненциальной функцией $y = 0,0074e^{-0,746x}$.

Графики частотных зависимостей коэффициента отражения $K_{\text{отр}}$ для образцов ферритов М1000НН, содержащих добавки оксида висмута, приведены на рисунке 3.40. Наилучшие показатели поглощения получены в образцах чистого (без содержания оксида Bi_2O_3) феррита М100НН. У чистого феррита указанного состава максимальный коэффициент отражения $K_{\text{отр}}$ на металлической пластине составляет -6,28 дБ. При легировании ионами Bi_2O_3 в количестве 1 масс. % и 2 масс. % величина $K_{\text{отр}}$ уменьшается до $-5,25 \div -5,52$ дБ (рис. 3.40, рис. 3.41).

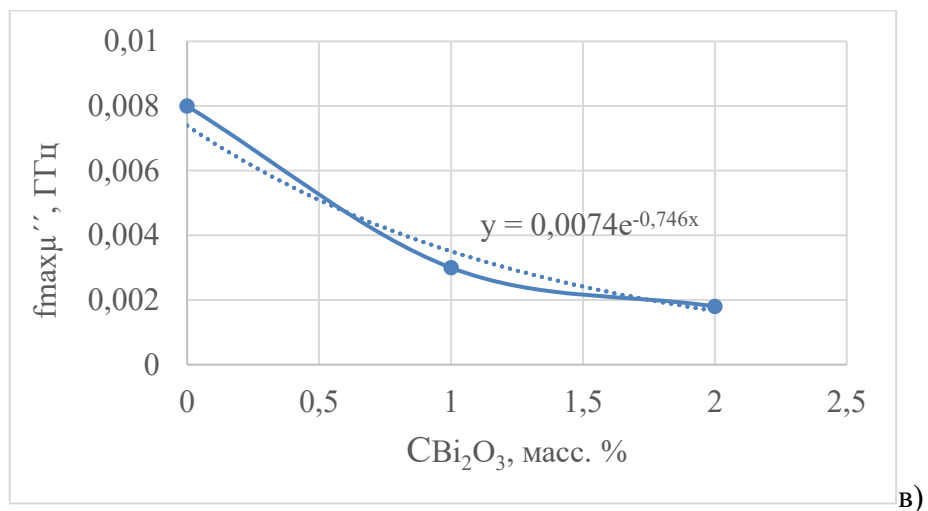
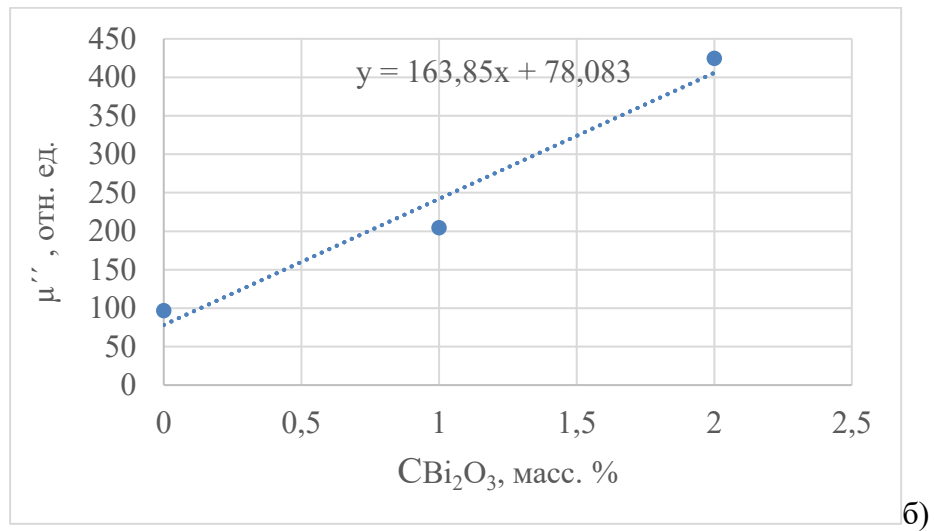
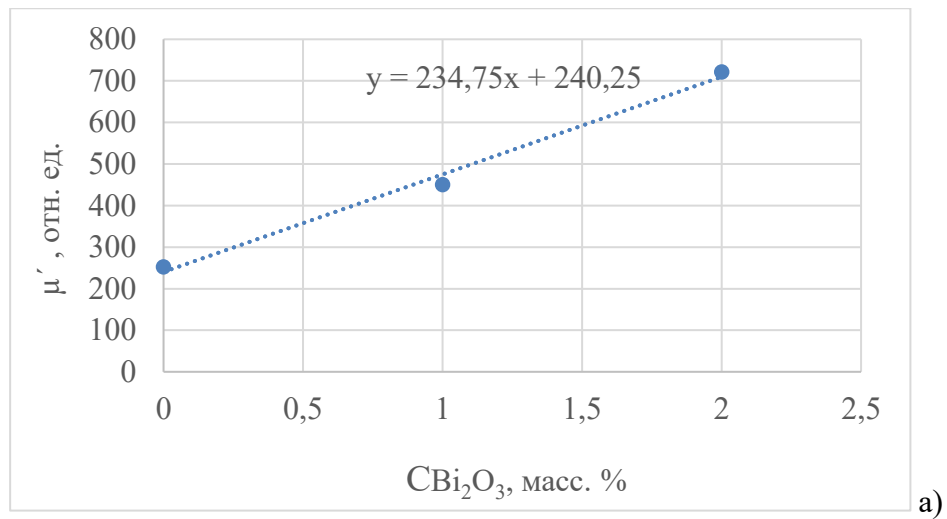


Рисунок 3.39 – Зависимость параметров магнитных спектров ферритов М1000НН от концентрации легкоплавкой добавки Bi_2O_3

а). зависимость действительной части магнитной проницаемости;
 б). зависимость мнимой части магнитной проницаемости; в). зависимость максимума мнимой части магнитной проницаемости

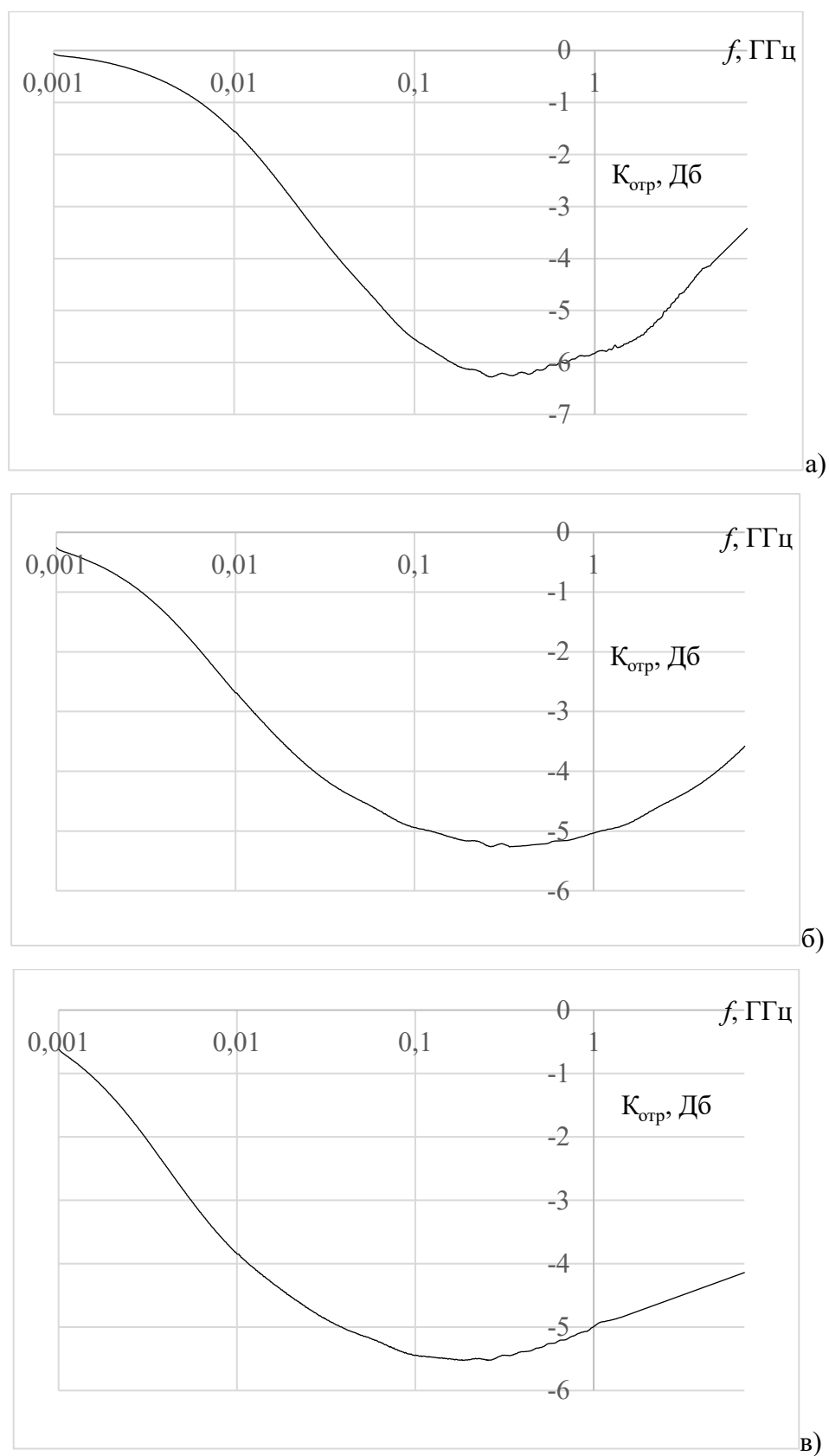


Рисунок 3.40 – Частотные спектры коэффициента отражения на металлической пластине поликристаллического феррита марки М1000НН от количества x добавки Bi_2O_3 : а) $x = 0$ ($h=5,8$); б) $x = 1\%$ масс. ($h=5,7$); в) $x = 2\%$ масс. ($h=5,8$).

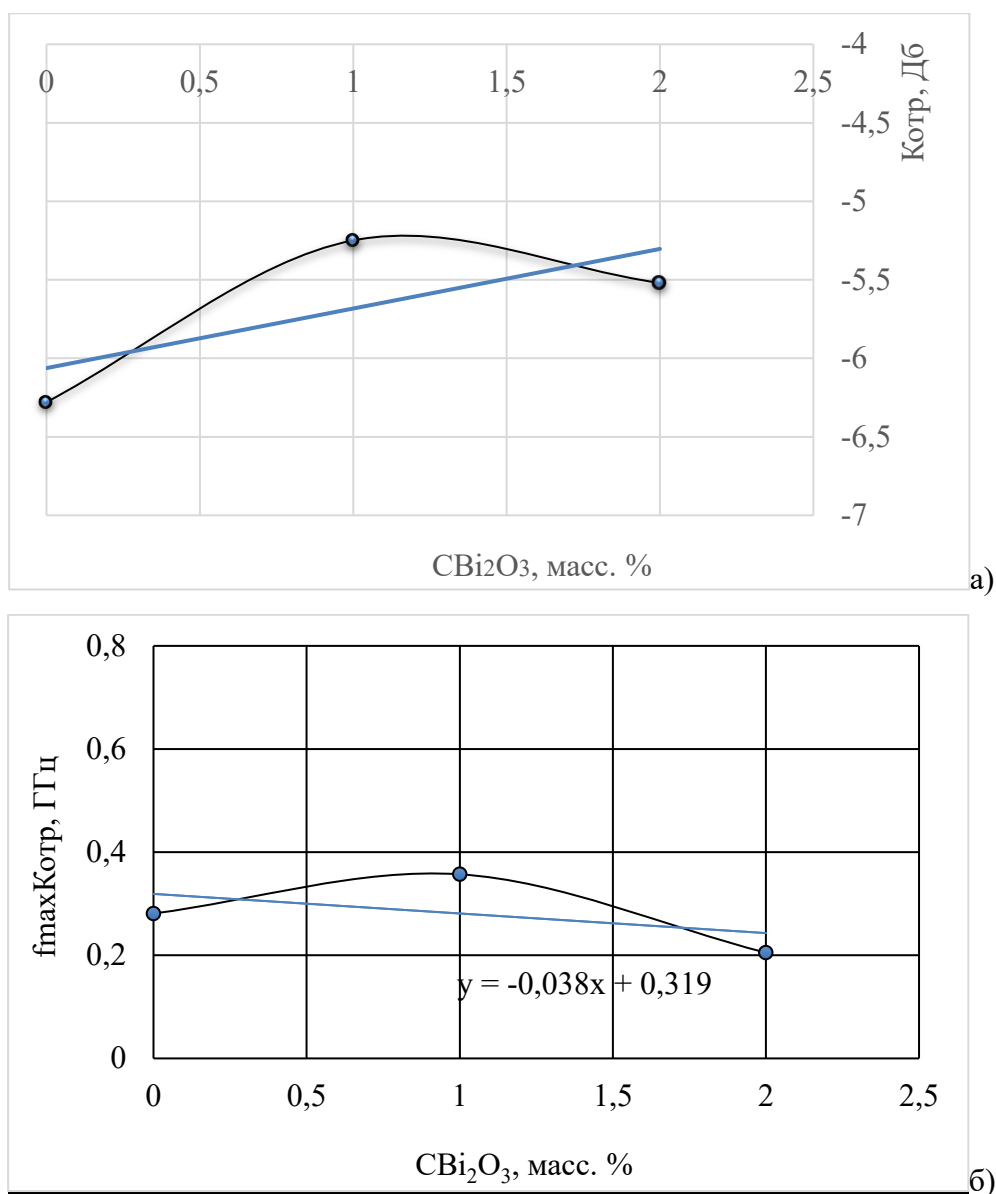


Рисунок 3.41 – Зависимость параметров коэффициента отражения на металлической пластине ферритов М1000НН от концентрации легкоплавкой добавки Bi_2O_3 : а). зависимость интенсивности коэффициента отражения; б). зависимость частотного положения максимума $K_{отр}$

Данные результаты можно объяснить следующим образом. Как выше было отмечено, оксид висмута способствует образованию в феррите крупнозернистой структуры. Размеры зерен при использовании Bi_2O_3 в технологии получения феррита могут достигать 100 мкм и более. При этом уменьшается общая протяженность доменных границ за счет уменьшения количества зерен и, естественно, их эффективная масса. Это приводит к уменьшению интенсивности резонанса доменных границ и уменьшению поглощения электромагнитных волн за счет указанного резонанса.

Характерно, что добавки оксида висмута в основном располагаются на границах зерен, что подтверждается снимками, полученными на СЭМ, а также энергодисперсионным анализом (рис. 3.42 и 3.43).

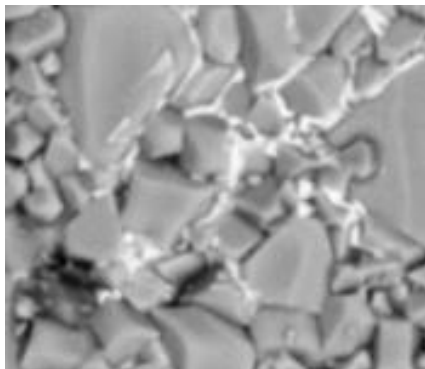


Рисунок 3.42– Распределение висмута вдоль межзеренных границ в структуре MgMnZn-феррита марки М1000НН, содержащего 1% масс. Bi_2O_3

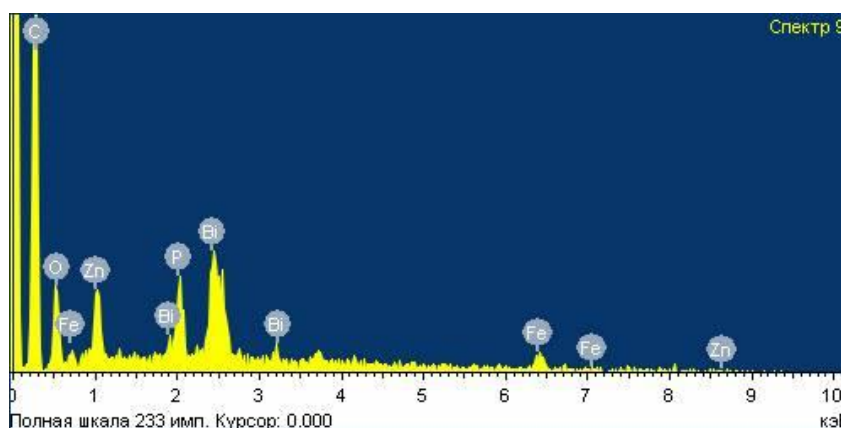


Рисунок 3.43 – Анализ спектров излучения зернограницной прослойки феррита марки М1000НН, содержащего 1% масс. Bi_2O_3

Данные рентгенофазового анализа не обнаружили в исследуемых образцах феррита М1000НН других фаз, кроме фаз феррита-шпинели состава $\text{Mn}_{0,15}\text{Mg}_{0,34}\text{Zn}_{0,51}\text{Fe}_2\text{O}_4$, в том числе и фаз, содержащих ионы Bi . Согласно представленным данным, дополнительным фактором снижения коэффициента отражения ферритов М1000НН на металлической подложке при легировании Bi_2O_3 может служить уменьшение диэлектрической проницаемости с ростом концентрации оксида висмута, что обуславливает снижение диэлектрических потерь.

Проведенные исследования демонстрируют, что ферриты состава $\text{Mn}_{0,15}\text{Mg}_{0,34}\text{Zn}_{0,51}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (М1000НН) характеризуются недостаточной способностью к поглощению электромагнитного излучения в диапазоне 0,001–7,0 ГГц, что исключает

возможность их применения в качестве радиопоглощающих материалов в указанном частотном интервале. Легирование данных ферритов легкоплавкой добавкой Bi_2O_3 в количествах 1 и 2 мас.% приводит к дальнейшему ухудшению их радиопоглощающих характеристик.

3.5 Магнитные, электромагнитные и радиопоглощающие свойства поликристаллического феррита-шпинели $\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$

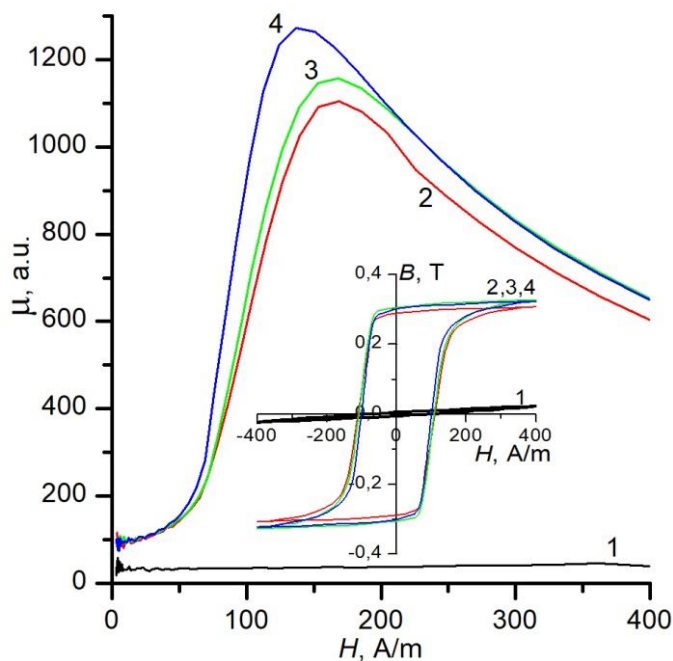
Литиевые сложнзамещенные ферриты-шпинели нашли широкое применение в качестве рабочих сред электромагнитных и микроволновых устройств, устройств автоматики и запоминающих устройств [45, 155]. В диапазоне частот от 1 до 100 МГц данные материалы обладают высокими значениями магнитных характеристик, высоким удельным сопротивлением и незначительной магнитострикцией [155]. Интерес к этим материалам обусловлен не только их известными характеристиками, но и возможностью их регулирования и модификации посредством изоморфных замещений [156, 157]. Группа сложнзамещенных ферритов на основе литиевого феррита относится к высокотермостабильным ферритам [45]. Эти материалы кристаллизуются в кристаллической структуре обращенной шпинели AB_2O_4 , где А и В обозначают узлы решетки, тетраэдрически и октаэдрически координированные ионами кислорода, соответственно. В работах [157-160] показано, что LiZn -ферриты обладают хорошими радиопоглощающими свойствами и могут использоваться в качестве эффективных поглотителей электромагнитных волн СВЧ-диапазона в области частоты одного-нескольких ГГц.

В настоящей работе [161-162] были получены методом керамической технологии при разных температурах спекания поликристаллические ферриты-шпинели $\text{Li}_{0,37}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$ и исследованы их магнитные и радиопоглощающие свойства. В качестве исходных материалов использовались оксиды металлов класса «ХЧ». Перед измельчением в шихту вводилась легирующая добавка в виде мелкодисперсного порошка Bi_2O_3 в количестве 0.2 % масс. Оксид висмута, как легкоплавкая добавка, активирует спекание за счет формирования диэлектрической прослойки по границам зерен. Кроме того, при использовании Bi_2O_3 наблюдается улучшение однородности указанного феррита, повышается его плотность [26, 27, 58, 163-165], а также предотвращается чрезмерное испарение лития и цинка в процессе спекания [54, 58, 164-165]. Ферритизация шихты осуществлялась при температуре 850 °С. Спекание образцов проводилось в резистивной

печи на воздухе при нормальных атмосферных условиях при четырех значениях температуры: 950 °С, 1000 °С, 1050 °С и 1100 °С.

В диапазоне магнитных полей – 400 ÷ + 400 А/м изучены петли магнитного гистерезиса и магнитная проницаемость объектов исследования. В диапазоне частот 0,01—7,0 ГГц исследовано поведение комплексной диэлектрической и комплексной магнитной проницаемости, а также коэффициента отражения на металлической пластине. Параметры петли гистерезиса по индукции и полевой спектр магнитной проницаемости в том же диапазоне значений магнитных полей объектов исследования были получены на магнитоизмерительной установке МК-3Э. Комплексная диэлектрическая проницаемость, комплексная магнитная проницаемость и коэффициент отражения на металлической пластине объектов исследования в диапазоне частот 0,01—7,0 ГГц регистрировались на установке, состоящей из векторного анализатора цепей “Rohde & Schwarz ZVL” и «коаксиальной ячейки для измерения комплексных физических констант диэлектрической и магнитной проницаемости твердых изотропных материалов ДМП-2».

На рис. 3.44 представлена зависимость магнитной проницаемости μ от напряженности магнитного поля объектов исследования, полученных при разных температурах спекания. На вставке к рис. 3.44 показаны петли магнитного гистерезиса этих же образцов.



Вставка: петли магнитного гистерезиса в координатах B-H

Значения $T_{\text{сп}}$: 1 – 950 °С; 2 – 1000 °С; 3 – 1050 °С; 4 – 1100 °С

Рисунок 3.44 – Зависимость магнитной проницаемости от напряженности магнитного поля для ферритов-шпинелей $\text{Li}_{0.37}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$, полученных при разных температурах спекания

Кривые магнитной проницаемости имеют характерный для ферритов вид с максимумом. Однако, с увеличением температуры спекания с 1000 °С до 1100 °С наблюдается тенденция сдвига максимального значения магнитной проницаемости в сторону меньших полей. Из вставки к рис. 3.44 видно, что петли гистерезиса для образцов с $T_{\text{сп}} = 1000$ °С, 1050 °С и 1100 °С очень схожи, обладают высоким значением коэффициента прямоугольности (0,88–0,9).

Из температурных зависимостей остаточной индукции B_r , максимальной индукции B_m и максимальной проницаемости видно (рис. 3.45а, 3.45б), что графики имеют скачкообразный вид с резким ростом значений при $T_{\text{сп}} = 1000$ °С. Рост максимальной проницаемости с увеличением температуры спекания может быть связан с увеличением соотношения магнитной фазы (зерен) к немагнитной (межзеренная граница), а, следовательно, с возрастанием магнитного потока через образец. Небольшой спад коэрцитивной силы также может быть связан с микроструктурой: увеличение размера зерна уменьшает количество дефектных областей, что облегчает движение доменных границ с изменением внешнего поля. По магнитным свойствам образца с $T_{\text{сп}} = 950$ °С можно сказать, что данная температура оказалась недостаточной для процесса спекания.

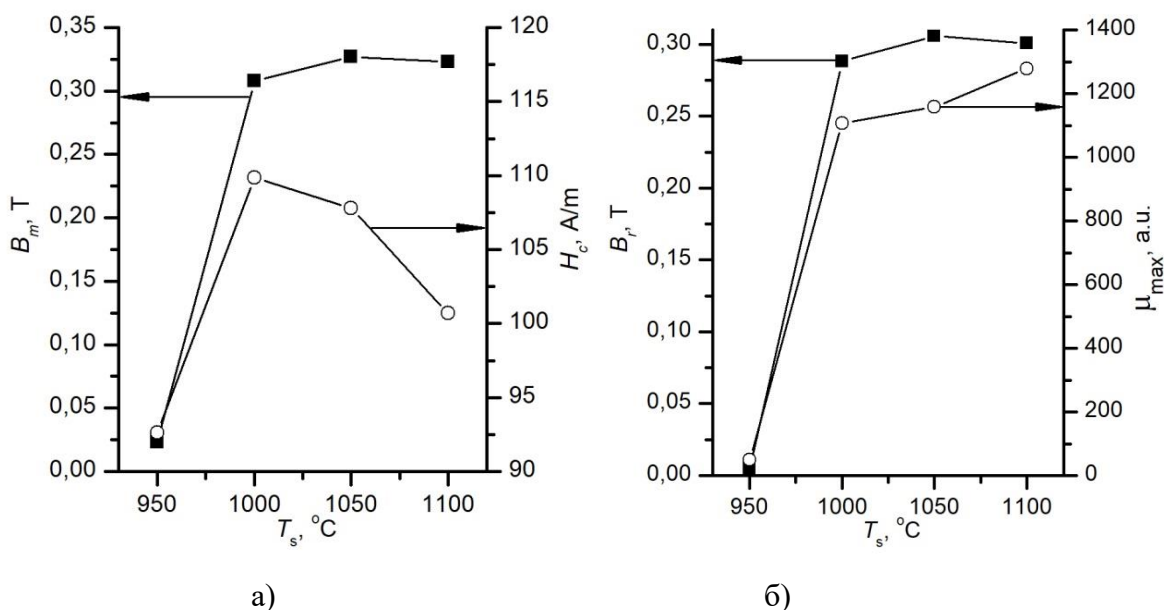
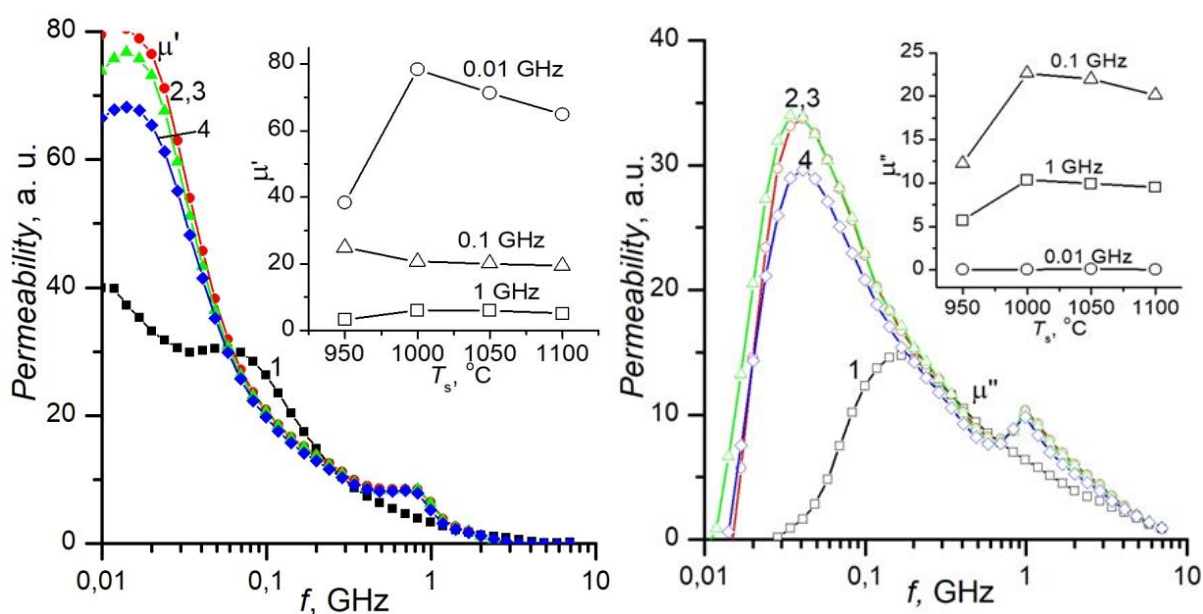


Рисунок 3.45 – Зависимость параметров петли гистерезиса и максимальной магнитной проницаемости ферритов-шпинелей $\text{Li}_{0.37}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ от температуры спекания:

- а) максимальная индукция B_m и коэрцитивная сила H_c ; б) остаточная индукция B_r и максимальная магнитная проницаемость μ_{max}

На рис. 3.46 представлены частотные спектры действительной μ' (а) и мнимой μ'' (б) магнитных проницаемостей образцов, полученных при разных температурах спекания. Можно заметить, что магнитные спектры характеризуются выраженной дисперсией, причем для температур спекания выше 950 °С спектры имеют две четко различимые дисперсные области. Дисперсия магнитной проницаемости в ферритах связана с явлениями естественного ферромагнитного резонанса (~ 1 ГГц) и с резонансом колебаний доменных стенок (~ 0.03 ГГц). Сдвиг частотного положения максимума μ'' и рост абсолютного значения магнитной проницаемости, скорее всего, связан с ростом размеров зерен. Так как частота релаксации резонанса доменных стенок обратно пропорциональна эффективной массе доменной стенки, а эффективная масса стенки увеличивается с ростом размера зерна, происходит сдвиг дисперсной области в сторону низких частот.

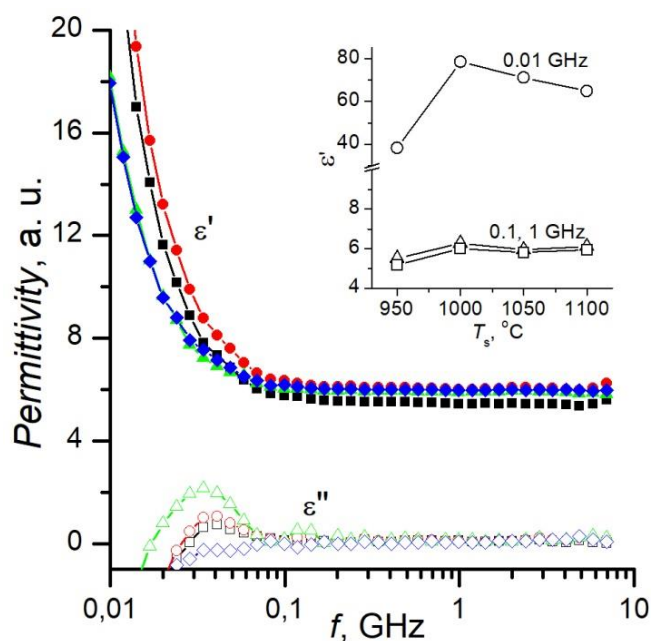


Вставка: зависимость проницаемости от температуры спекания на разных частотах: 1 – 950 °С; 2 – 1000 °С; 3 – 1050 °С; 4 – 1100 °С

Рисунок 3.46 – Частотные спектры действительной μ' (а) и мнимой μ'' (б) частей комплексной магнитной проницаемости ферритов-шпинелей $\text{Li}_{0.37}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$, полученных при разных температурах спекания

На рис. 3.47 представлены частотные спектры действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости для образцов с разной температурой спекания. В отличие от магнитных спектров дисперсии в области 0,1–10 ГГц не наблюдается. Резкий спад на краю диапазона (<0.01 ГГц) может быть обусловлен вкладами низкочастотной структурной поляризации, связанной с ориентацией по полю примесных включений, и дипольной поляризацией. Также нужно отметить малые значения мнимой

диэлектрической проницаемости (0,05 — 0,3 отн. ед.), что говорит о низком уровне диэлектрических потерь.



Вставка: зависимость проницаемости от температуры спекания на разных частотах
 Рисунок 3.47 - Частотные спектры действительной (а) и мнимой (б) части комплексной диэлектрической проницаемости образцов ферритов-шпинелей $\text{Li}_{0.37}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$, полученных при разных температурах спекания (графическое обозначение аналогично рис. 3.46)

На рис. 3.48 представлены частотные спектры коэффициента отражения $K_{\text{отр}}$ на металлической пластине объектов исследования. Следует отметить, что на частотных спектрах отражения $K_{\text{отр}}$ присутствуют максимумы отражения для всех рассматриваемых образцов. Частотное положение данных максимумов лежит в диапазоне 1,3 — 1,4 ГГц. Это совпадает с частотным положением пика μ'' , связанным с естественным ферромагнитным резонансом. Низкие значения фактора диэлектрических потерь ϵ'' и совпадение частот дисперсии на магнитных спектрах с пиком поглощения говорит об определяющем вкладе магнитных потерь в общие потери в феррите. Также следует отметить почти идентичные спектры для образцов с $T_{\text{сп}} = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{сп}} = 1050\text{ }^{\circ}\text{C}$. Это говорит о возможности получения образцов с заданным спектром. На рис. 3.49 можно видеть снижение основного максимума отражения $K_{\text{отр}}$ с увеличением температуры спекания.

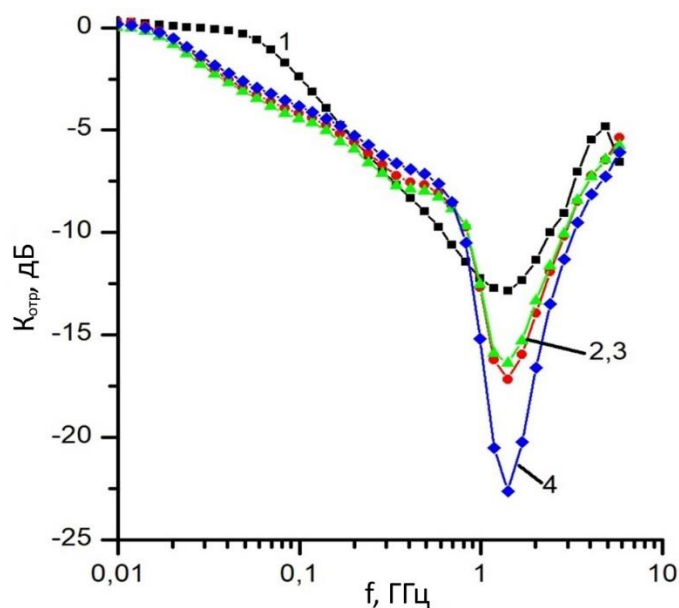


Рисунок 3.48 – Частотные спектры коэффициента отражения $K_{отр}$ (R) образцов ферритов-шпинелей $Li_{0.37}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$, полученных при разных температурах спекания: 1 – 950 °C ($h=5,2$ мм); 2 – 1000 °C ($h=5,2$ мм); 3 – 1050 °C ($h=5,5$ мм); 4 – 1100 °C ($h=5,0$ мм)

Причем при $T_{сп} = 950$ °C $K_{отр\ min} = -13$ dB, а при $T_{сп} = 1100$ °C $K_{отр\ min} = -23$ dB – снижение составляет 80 %. При промежуточных температурах спекания значения $\min K_{отр}$ составляют -17 и -18 dB, что демонстрирует возможность вариации поглощающих свойств изменением $T_{сп}$.

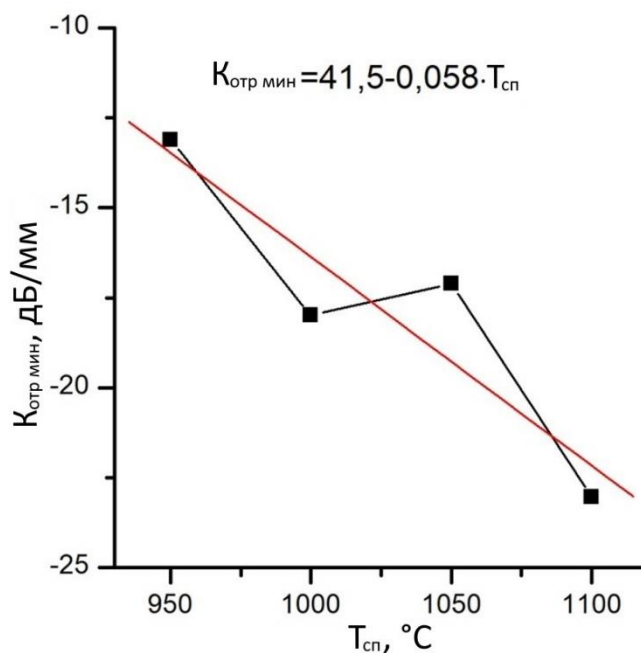


Рисунок 3.49 – Зависимость основного максимума коэффициента отражения поликристаллических ферритов-шпинелей $Li_{0.37}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O_4$ от температуры спекания

Таким образом, разработанный в настоящей работе феррит-шпинель $\text{Li}_{0.37}\text{Fe}_{2.29}\text{Zn}_{0.21}\text{Mn}_{0.17}\text{O}_4$ [161] является эффективным радиопоглощающим материалом в области частот 0,01 – 7,0 ГГц. На указанную разработку авторами получен патент РФ № 2759859 [166]. Данной разработке (разработка "Радиопоглощающий феррит", патент РФ № 2759859, авторы Исаев И.М., Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Шакирзянов Р.И., Тимофеев А.В., Миронович А.Ю., Салогуб Д.В.), выполненной в рамках настоящей диссертационной работы и гранта РФФИ № 19-19-00694, присуждена серебряная медаль и Диплом XXV Московского международного салона изобретений и инновационных технологий «Архимед-2022».

3.6 Полимерные материалы, использующиеся в качестве матрицы для радиопоглощающих композиционных материалов, и их свойства

Учитывая, что электрофизические, эксплуатационные характеристики и конструкционные свойства феррит-полимерных композитов существенно зависят от природы полимерной матрицы, особое внимание в работе уделялось подбору полимерной матрицы. От выбора материала матрицы зависят важнейшие параметры композитов: такие как температурный и частотный диапазоны эксплуатации, твердость, механическая прочность, упругость, пластичность, стойкость к воздействию влаги и агрессивным средам. Преимущество использования полимеров в качестве матрицы обусловлены сочетанием ряда их свойств: полимеры обладают уникальными конструкционными свойствами (эластичность, упругость), обеспечивающими процессы формования и другие технологические процессы, а также отличаются относительно низкой стоимостью.

Свойства полимерной матрицы в значительной степени влияют на диэлектрическую и магнитную проницаемости феррит-полимерных композитов. Для расчета значений диэлектрической и магнитной проницаемостей композиционных материалов широко применяется модель Максвелла-Гарнетта [139]. Это метод эффективной среды для описания композитных структур. Он учитывает микроструктуру композита, однако модель применима только для композитов с малым размером частиц наполнителя и не применима для феррит-полимерных композитов с высокой концентрацией наполнителя. Кроме этого, в модели Максвелла-Гарнетта электрическое и магнитное поле внутри частицы считается таким же, как и поле в окружающей диэлектрической матрице, что также не применимо в случае феррит-полимерных композитов с большими размерами частиц ферритового

наполнителя. Поэтому, для расчета диэлектрической проницаемости феррит-полимерного композита в этом случае предпочтительнее использование модели Окадзаки [20].

Для оценки магнитной проницаемости феррит-полимерного композита рассмотрим схему композита в виде куба с ребром L , содержащего частицы ферритового наполнителя с размером D и толщиной прослойки полимерной матрицы между ними d (рис. 3.50). В магнитном поле разность магнитных потенциалов между точками А и В ($\Delta\varphi_{AB}$) можно выразить по формуле:

$$\Delta\varphi_{AB} = H_K L = N(H_\Phi \cdot D + H_\Pi \cdot d). \quad (3.1)$$

где H_K – напряженность усредненного магнитного поля в композите, H_Φ – напряженность магнитного поля в частице феррита, H_Π – напряженность магнитного поля в полимерной матрице, N – число частиц феррита в прослойке толщиной L . Величину N можно выразить по формуле:

$$N = \frac{L}{D+d}. \quad (3.2)$$

Напряженности магнитного поля в матрице и частицах феррита удобнее выразить через магнитную индукцию B , которая не изменяется при пересечении межфазных границ в композите:

$$H_K = \frac{B}{\mu_K \mu_0}, \quad H_\Phi = \frac{B}{\mu_\Phi \mu_0}, \quad H_\Pi = \frac{B}{\mu_\Pi \mu_0}. \quad (3.3)$$

где μ_K – магнитная проницаемость композита, μ_Φ – магнитная проницаемость феррита, μ_Π – магнитная проницаемость полимерной матрицы, которая примерно равна 1. Тогда выражение (3.1) можно записать в виде:

$$\frac{L}{\mu_K} = N \left(\frac{D}{\mu_\Phi} + \frac{d}{\mu_\Pi} \right). \quad (3.4)$$

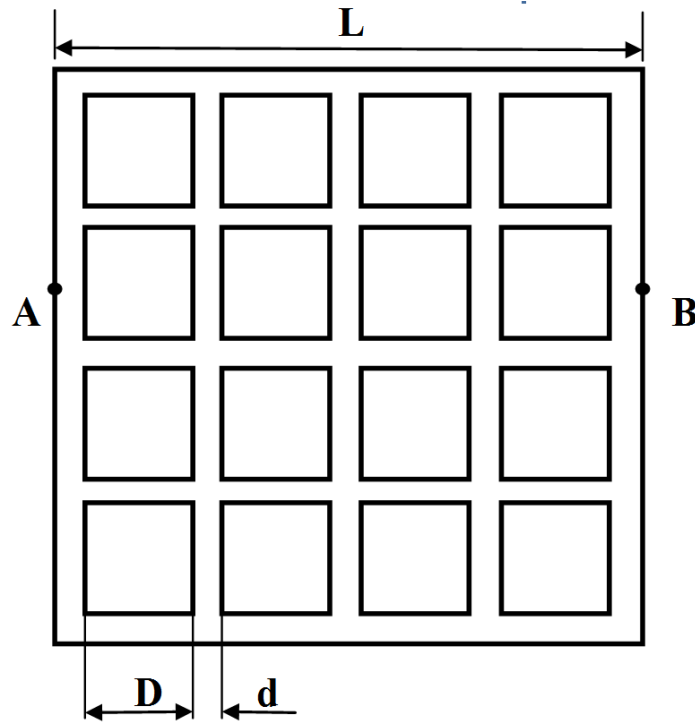


Рисунок 3.50 - Схема феррит-полимерного композита в виде куба с ребром L и размером частиц ферритового наполнителя D , изолированных прослойкой полимерной матрицы толщиной d

С учетом формулы (3.2) формулу (3.4) можно записать в виде:

$$\frac{L}{\mu_k} = \frac{L}{D+d} \left(\frac{D}{\mu_\phi} + \frac{d}{\mu_n} \right). \quad (3.5)$$

Из формулы (3.5) можно выразить магнитную проницаемость композита:

$$\mu_k = \frac{\mu_\phi \mu_n (D+d)}{\mu_n D + \mu_\phi d}. \quad (3.6)$$

Из формулы (3.6) следует, что при значениях $\mu_\phi > \mu_n$ увеличение размера частиц ферритового наполнителя D приводит к увеличению μ_k . При высоком содержании ферритового наполнителя в композите, когда $d \rightarrow 0$, $\mu_k \rightarrow \mu_\phi$.

В случае небольших размеров частиц ферритового наполнителя D и в малом содержании наполнителя, когда $d > D$, выражение (3.6) можно упростить:

$$\mu_k = \frac{\mu_n (D+d)}{d}. \quad (3.7)$$

Из выражения (3.7) следует, что при низкой концентрации наполнителя магнитная проницаемость почти не зависит от магнитной проницаемости феррита, но незначительно увеличивается с возрастанием размеров частиц D . При этом, увеличение концентрации частиц наполнителя в композите снижает толщину прослойки матрицы d между частицами, способствуя заметному повышению магнитной проницаемости композита.

В работе для приготовления матрицы композитов применялись как термореактивные, так и термопластичные полимеры. Особенностью термореактивных полимеров является потеря исходной текучести в результате формирования пространственной структуры под действием температуры и химически активных добавок. Отличительной чертой термопластичных полимеров является размягчение при нагреве и последующее отверждение в процессе охлаждения.

При выборе полимерной матрицы для приготовления феррит-полимерного композита учитывали ряд требований к полимеру: стоимость и доступность полимера, наличие пьезо- и пьезоэлектрических свойств, значение удельного электросопротивления, гигроскопичность, устойчивость к различным жирам, маслам и растворителям, механическая прочность на разрыв и гибкость. Для проведения экспериментов применялись распространенные в промышленности полярные и неполярные полимеры: поливиниловый спирт, сополимеры поливинилиденфторида марок Ф2М, Ф42.

Одним из самых распространённых полимерных материалов, применяемых в различных областях промышленности, является поливиниловый спирт (ПВС; хим. формула $(C_2H_4O)_x$). ПВС обладает частичной кристаллической структурой, имеет высокую эластичность и прочность на разрыв, обладает высокой адгезией к ферритовому порошку, позволяя изготавливать композиты с высоким содержанием ферритового наполнителя (более 90 масс.%). Недостатком ПВС является гигроскопичность.

Сополимеры поливинилиденфторида (ПВДФ, хим. формула $-[CH_2-CF_2]_n-$) обладают выраженными пьезо- и пьезоэлектрическими свойствами, характеризуются довольно высоким среди полимеров пьезомодулем, высокой остаточной поляризацией и пьезокэффициентом. ПВДФ имеет отрицательное значение пьезомодуля (достигают -38 пКл/Н), означающее, что ПВДФ будет сжиматься при воздействии внешнего электрического поля. Эти свойства ПВДФ вызваны особенностями внутреннего строения: аморфно-кристаллическая структура полимера имеет большое количество кристаллитов (упорядоченные макромолекулы – ламели) с сегнетоэлектрической фазой. Плотность ПВДФ равна $1,78$ г/см³ и ниже по сравнению с другими фторполимерами, такими как политетрафторэтилен. ПВДФ имеет низкую температуру стеклования T_g (-35 °C),

степень кристалличности составляет 50 – 60 %. Для повышения доли кристаллической фазы проводят ориентационную вытяжку, а также увеличивают количество мономеров, в частности мономеров трифторэтилена (П(ВДФ-ТрФЭ) и тетрафторэтилена (П(ВДФ-ТФЭ)), инициирующих увеличение доли сегнетоэлектрической фазы, что улучшает пьезоэлектрические свойства данного полимера. Максимальные сегнетоэлектрические свойства проявляются после поляризации в полях с напряженностью, превышающей коэрцитивную силу.

Схематически молекулярные цепи ПВДФ различных аллотропных модификаций (α , β , γ) можно нарисовать в виде зигзагов, в узлах которых размещаются атомы С (рисунок 3.25). Атомы Н, С и F, обладающие разными значениями электроотрицательностей по шкале Полинга (2,2, 2,55 и 3,98 соответственно), формируют дипольные моменты звена, направленные от атомов Н к атому С и от атома С к атомам F благодаря разной полярности чередующихся групп CH_2 и CF_2 , расположенных вдоль полимерной цепи. Это создает общий дипольный момент макромолекулы и поэтому ПВДФ обладает полярными свойствами.

Исследования показали, что незначительный суммарный дипольный момент в α -модификации ПВДФ обусловлен противоположной ориентацией дипольных моментов отдельных звеньев полимера. Наибольшим дипольным моментом, выраженными пьезо- и пирозлектрическими свойствами, обладает β -модификация. Промежуточными значениями дипольного момента и пьезоэлектрических свойств обладает γ -модификация.

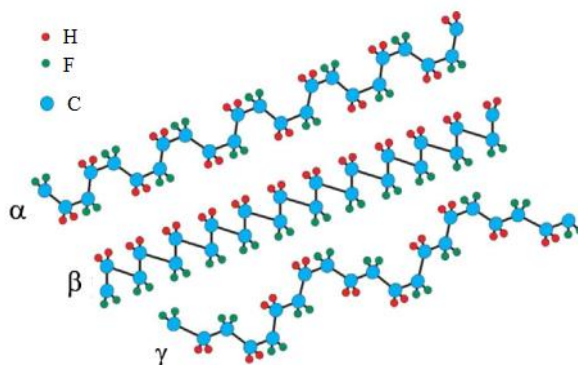


Рисунок 3.51 – Аллотропные модификации ПВДФ, определяющие его полярные свойства

Полимеризация из расплава или раствора приводит к появлению α -модификации. Механическая вытяжка преобразует α -модификацию в полярную β -модификацию. Добавление в ПВДФ трифторэтилена ($-\text{[CF}_2\text{-CFH]}_k-$) (ТрФЭ) или тетрафторэтилена ($-\text{[CF}_2\text{-CF}_2\text{]}_m-$) (ТЭФЭ) приводит к образованию статистического сополимера, который

полимеризуется из раствора или расплава непосредственно в β -модификации. Сополимер П(ВДФ-ТрФЭ), содержащий от 50 до 80 мас. % ТрФЭ, когда степень кристалличности достигает 90%, обладает спонтанной поляризацией с температурой Кюри 80-100°C, которая не наблюдается в чистом ПВДФ. Значение пьезомодуля d_{33} достигает 40 пК/Н. Для повышения значения остаточной поляризации пленок ПВДФ проводят вытяжку, в процессе которой происходит формирование текстуры с ориентацией дипольных моментов вдоль кристаллографической оси (110), с дополнительной поляризацией выдержкой в постоянном электрическом поле с напряженностью, превышающей величину коэрцитивного поля E_c , с целью формирования пьезоэлектрических свойств.

Электрофизические свойства сополимера П(ВДФ-ТрФЭ) могут меняться не только в результате электромеханических и тепловых воздействий, но и при электронном облучении. На частотные спектры диэлектрической проницаемости и частотные зависимости радиопоглощающих свойств композитов на его основе значительно влияют заметные пьезо- и пирозлектрические свойства полимеров П(ВДФ-ТрФЭ). В феррит-полимерных композитах, полученных с использованием П(ВДФ-ТрФЭ) в качестве матрицы, содержащих ферритовые наполнители с ферромагнитным упорядочением возможно возникновение магнитоэлектрического эффекта.

Проведенный в работе дифракционный анализ показал, что опытные образцы полимеров П(ВДФ-ТрФЭ), прошедшие операцию термопрессования, обладают выраженными полярными свойствами из-за наличия электроактивных полярных γ , β -фаз.

Исследования показали, что значения удельного электросопротивления полимеров П(ВДФ-ТрФЭ) составили $10^7 - 10^9$ Ом·м, что сравнимо со значениями электросопротивления исследованных ферритов-шпинелей стехиометрического состава и ниже электросопротивления ферритов-гранатов. Поэтому, для формирования барьерных емкостей Окадзаки на прослойках полимера феррит-полимерных композитов с целью повышения диэлектрической проницаемости необходимо использование ферритовых наполнителей с полупроводниковой проводимостью, т.е. обладающих меньшим электросопротивлением, чем полимерная матрица, в частности достигаемым при содержании оксида железа в базовом составе феррита более 50 моль. %.

Для экспериментов выбирались порошки сополимеров. В марках ПВДФ Ф2М и Ф42 в цепи мономера, помимо винилиденфторида, дополнительно сополимеризуют тетрафторэтилен, что увеличивает долю электроактивной β -фазы и не меняет конструктивных характеристик.

Проведенные исследования подтвердили, что при сочетании матрицы на основе полярного П(ВДФ-ТФЭ) и неполярного ПС полимера достигается возможность эффективного регулирования электрофизических свойств матрицы, в частности частотного спектра диэлектрической проницаемости.

Таблица 3.1 - Электрофизические свойства полимеров [167]

Характеристики	ПВС	Ф2-М	Ф42
Плотность, г/см ³	1,19 – 1,31	1,75 – 1,8	1,9 – 2,0
Т пл. °С	180 – 230	142 – 156	150 – 160
Т разл. °С	~200	350	350
Т стекл. °С	85	–45	–45
Модуль упр., МПа	~22000	1340 – 1470	1340 – 1470
ρ , Ом·м	$10^7 - 10^8$	$(0,5 - 9) \cdot 10^{11}$	$10^9 - 10^{10}$
ε (1 кГц)	8	8 – 10	9 – 11,3
ε (1 МГц)	6	7	8,2
$\text{tg}\delta$ (1 кГц)	0,03	0,01	0,02
$\text{tg}\delta$ (1 МГц)	0,08	0,17	0,1

Ниже приведены результаты собственных исследований используемых в настоящей работе полимеров.

На рис. 3.52 представлены частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости, комплексной магнитной проницаемости и коэффициента отражения на металлической пластине чистого ПВС.

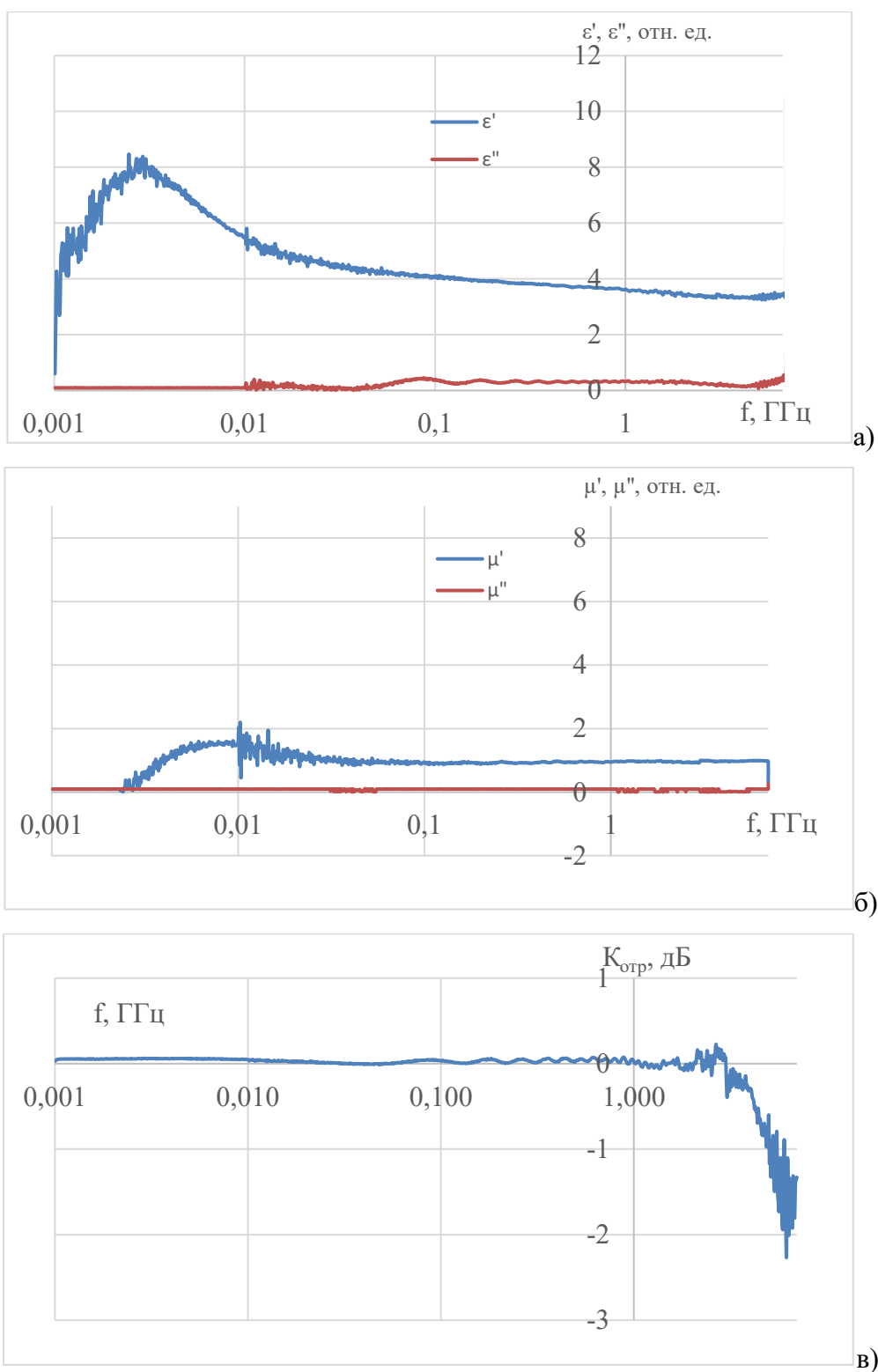


Рисунок 3.52 – Электромагнитные и радиопоглощающие свойства поливинилового спирта в диапазоне 0,001 – 7,0 ГГц

а) комплексная диэлектрическая проницаемость; б) комплексная магнитная проницаемость; в) коэффициент отражения на металлической пластине

Как видно из рис. 3.52, в диапазоне частот 0,001 ГГц- 0,02237 ГГц имеет место сильная дисперсия действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' . В указанном диапазоне частот ϵ' изменяется от 4,3 до 4,6, достигая максимума при 0,0028 ГГц ($\epsilon' = 8,3$). От $f = 0,02237$ ГГц до $f = 7,0$ ГГц имеет место монотонное уменьшение ϵ' от 4,6 до 3,4 (см. рис. 3.52, а). Значение ϵ' ПВС на частоте 1,0 МГц (0,001 ГГц) по нашим измерениям равно 4,3 (см. рис. 3.52, а), что на 28% ниже табличного (см. табл. 3.1 [154]). Объяснить это можно тем, что 1,0 МГц – это край диапазона наших измерений. И здесь ошибка – достаточно большая.

ϵ'' в частотном диапазоне исследования незначительно больше нулевого значения и почти не изменяется. Максимальное значение, которого достигает мнимая часть диэлектрической проницаемости равно 0,4 (см. рис. 3.52, а).

μ' в изучаемом диапазоне равно единице (см. рис. 3.52, б). Такое значение и должна иметь магнитная проницаемость немагнитного диэлектрика, μ'' находится вблизи нуля во всем диапазоне частот (см. рис. 3.52, а).

Потери на отражение у ПВС начинаются при частотах свыше 3,0 ГГц и достигают максимума ($K_{отр} = - 2,25$ дБ) на частоте $f = 6,184$ ГГц (см. рис. 3.52, в). Естественно, что эти потери на отражение являются чисто диэлектрическими потерями.

На рис. 3.53 представлены частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости, комплексной магнитной проницаемости и коэффициента отражения на металлической пластине чистого Ф2М.

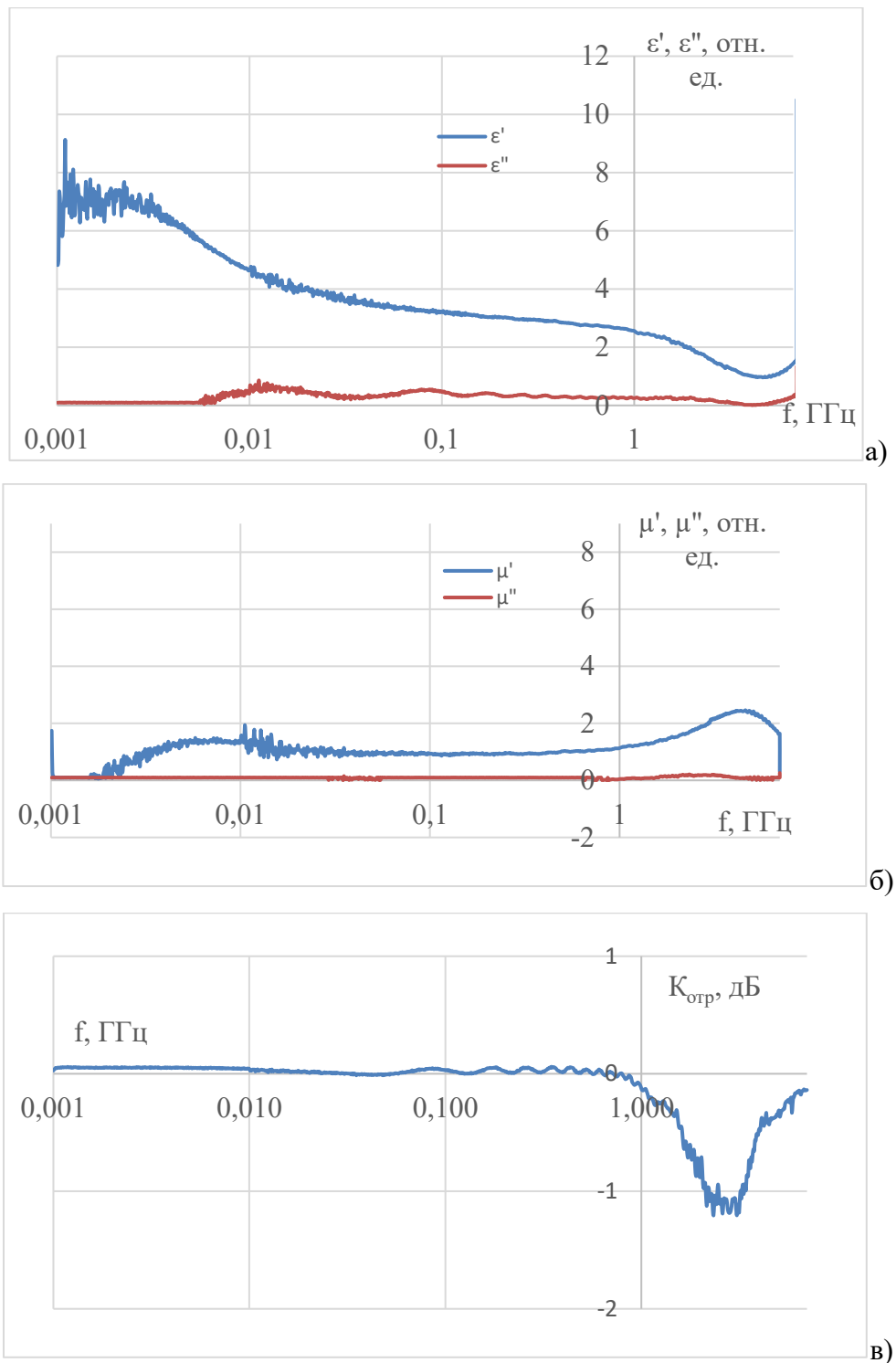


Рисунок 3.53 – Электромагнитные и радиопоглощающие свойства полимера Ф2М в диапазоне частот 0,001 – 7,0 ГГц

а) комплексная диэлектрическая проницаемость; б) комплексная магнитная проницаемость; в) коэффициент отражения на металлической пластине.

Как видно из рис. 3.53, в диапазоне частот 0,001 ГГц- 0,02 ГГц имеет место сильная дисперсия действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' . В указанном

диапазоне частот ϵ' изменяется от 6,0 до 4,0, достигая максимума при 0,002218 ГГц ($\epsilon' = 7,6$). От $f = 0,02$ ГГц до $f = 1,4$ ГГц имеет место монотонное уменьшение ϵ' от 4,0 до 2,2 (см. рис. 3.53, а). От $f = 1,4$ ГГц до $f = 7,0$ ГГц скорость падения ϵ' увеличивается. Значение ϵ' Ф2М на частоте 1,0 МГц (0,001 ГГц) по нашим измерениям равно 7,0 (см. рис. 3.53, а), что соответствует табличному значению (см. табл. 3.1 [154]).

ϵ'' в частотном диапазоне исследования незначительно больше нулевого значения и почти не изменяется. Максимальное значение, которого достигает мнимая часть диэлектрической проницаемости равно 0,6 (см. рис. 3.53, а).

μ' в изучаемом диапазоне равно единице (см. рис. 3.53, б). Такое значение и должна иметь магнитная проницаемость немагнитного диэлектрика, μ'' находится вблизи нуля во всем диапазоне частот (см. рис. 3.53, б).

Потери на отражение у ПВС начинаются при частотах $\sim 1,0$ ГГц и достигают максимума ($K_{отр} = -1,185$ дБ) на частоте $f = 2,812$ ГГц (см. рис. 3.53, в). Естественно, что эти потери на отражение являются чисто диэлектрическими потерями.

На рис. 3.54 представлены частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости, комплексной магнитной проницаемости и коэффициента отражения на металлической пластине чистого Ф42.

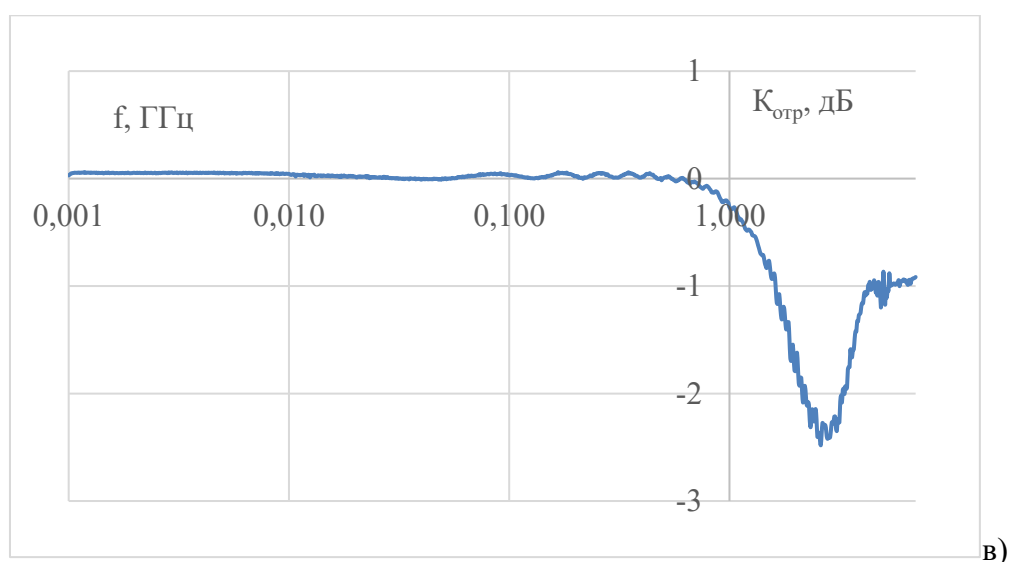
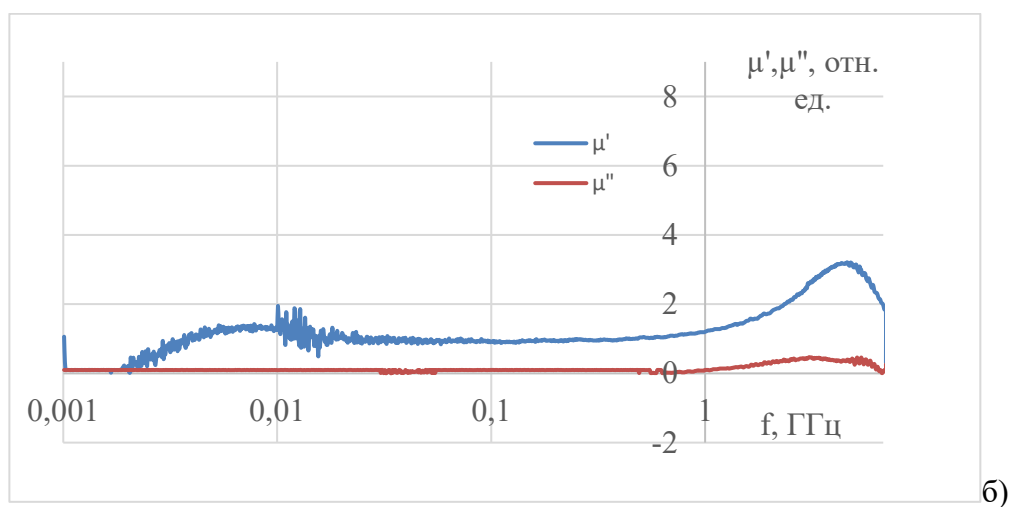
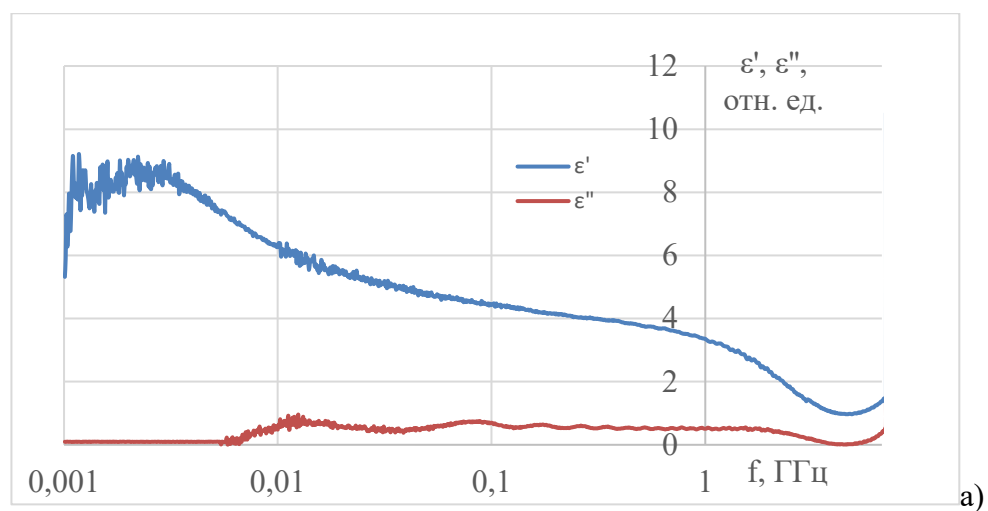


Рисунок 3.54 – Электромагнитные и радиопоглощающие свойства полимера Ф42 в диапазоне частот 0,001 – 7,0 ГГц

а) комплексная диэлектрическая проницаемость; б) комплексная магнитная проницаемость; в) коэффициент отражения на металлической пластине.

Как видно из рис. 3.54, в диапазоне частот 0,001 ГГц- 0,01 ГГц имеет место сильная дисперсия действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' . В указанном диапазоне частот ϵ' изменяется от 8,0 до 6,0, достигая максимума при 0,002218 ГГц ($\epsilon' = 9,13$). От $f = 0,01$ ГГц до $f = 1,0$ ГГц имеет место монотонное уменьшение ϵ' от 6,0 до 3,3 (см. рис. 3.54, а). От $f = 1,0$ ГГц до 7,0 ГГц скорость падения ϵ' увеличивается и ϵ' достигает значения 0,98. Значение ϵ' Ф42 на частоте 1,0 МГц (0,001 ГГц) по нашим измерениям равно 8,0 (см. рис. 3.54, а), что соответствует табличному значению (см. табл. 3.1 [154]).

ϵ'' в частотном диапазоне исследования не больше единицы и изменяется мало. Максимальное значение, которого достигает мнимая часть диэлектрической проницаемости равно 0,96 (см. рис. 3.54, а).

μ' в изучаемом диапазоне колеблется вблизи единичного значения (см. рис. 3.54, б). Такое значение и должна иметь магнитная проницаемость немагнитного диэлектрика, μ'' находится вблизи нуля во всем диапазоне частот (см. рис. 3.54, б).

Потери на отражение у Ф42 начинаются при частотах $\sim 1,0$ ГГц и достигают максимума ($K_{отр} = -2,42$ дБ) на частоте $f = 2,787$ ГГц (см. рис. 3.54, в). Естественно, что эти потери на отражение являются чисто диэлектрическими потерями.

3.7 Выводы по главе 3

1) В работе методом керамической технологии (КТ) синтезированы поликристаллические образцы ферритов-гранатов и ферритов-шпинелей следующих составов: $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ ($x = 0; 0,38; 0,63$ и $1,03$), 1000НН ($Ni_{0,36}Zn_{0,66}Fe_{1,98}O_4$), 2000НН ($Ni_{0,32}Zn_{0,68}Fe_2O_4$), $Li_{0,33}Fe_{2,29}Zn_{0,21}Mn_{0,17}O_4$; методом радиационно-термического спекания (РТС) – железо-иттриевого граната $Y_3Fe_5O_{12}$. Изучены структура, параметры петли магнитного гистерезиса, электромагнитные и радиопоглощающие свойства полученных материалов.

2) Впервые методом РТС получены поликристаллические образцы $Y_3Fe_5O_{12}$, изучена их кристаллическая и магнитная структура, параметры петли магнитного гистерезиса, электромагнитные и радиопоглощающие свойства. Определены оптимальные технологические режимы получения качественных образцов $Y_3Fe_5O_{12}$ методом РТС. На примере ЖИГ в очередной раз подтверждена высокая энерго- и временная эффективность технологии РТС по сравнению с технологией КТ.

Установлено влияние технологических режимов РТС на характеристики пика $K_{отр}$.

3) Методом КТ синтезированы ферриты-гранаты $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ с разной долей Ga ($x=0$; $x=0,38$; $x=0,63$ и $x=1,03$ форм. ед.) и изучены их магнитные и радиопоглощающие свойства. Впервые установлено, что с увеличением концентрации ионов галлия в структуре ЖИГ: Ga^{3+} частотное положение пика поглощения ЭМИ смещается с 1,26 до 0,154 ГГц, а его интенсивность изменяется от $|K_{отр}|=9,0$ дБ до $|K_{отр}|=0,63$ дБ.

4) В диапазоне частот $f = 0,01$ ГГц – 7,0 ГГц изучено изменение магнитных, электромагнитных и радиопоглощающих свойств ферритов-шпинелей 1000НН ($Ni_{0,36}Zn_{0,66}Fe_{1,98}O_4$) и 2000НН ($Ni_{0,32}Zn_{0,68}Fe_2O_4$) от температуры спекания. Установлено влияние температуры спекания на характеристики пика $K_{отр}$.

5) Изучено влияние легкоплавкой добавки Bi_2O_3 (содержание 1 % масс. и 2 % масс.) на магнитные, электромагнитные и радиопоглощающие свойства ферритов-шпинелей М1000НН ($Mn_{0,15}Mg_{0,34}Zn_{0,51}Fe_2O_4$). Установлено, что добавки Bi_2O_3 уменьшают радиопоглощающие характеристики феррита М1000НН.

6) Полученный методом РТС поликристаллический феррит $Y_3Fe_5O_{12}$ может использоваться в качестве радиопоглощающего материала в диапазоне частот 0,7 ГГц – 1,2 ГГц. На разработку получено НОУ-ХАУ «Способ получения радиопоглощающего ЖИГ». Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС №12-219-2025 ОИС от «18» сентября 2025 г.

7) Разработан феррит-шпинель $Li_{0,37}Fe_{2,29}Zn_{0,21}Mn_{0,17}O_4$, являющийся эффективным радиопоглощающим материалом в области частот 0,001 – 7,0 ГГц. На разработку получен патент РФ № 2759859.

8) Изучены электромагнитные и радиопоглощающие свойства чистых полимеров ПВС, Ф2М и Ф42 в диапазоне частот $f = 0,01$ ГГц – 7,0 ГГц.

Глава 4. ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ И РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С НАПОЛНИТЕЛЯМИ ИЗ ФЕРРИТОВ

4.1 Композиты с наполнителем в виде феррита $Y_3Fe_5O_{12}$

Проведенные исследования фазового состава феррит-полимерных композитов, содержащих наполнители на основе феррита $Y_3Fe_5O_{12}$ показали отсутствие промежуточных фаз и присутствие только фаз полимерной матрицы и феррита. Из полученных результатов следует, что воздействие температуры (~ 200 °C) и высокого давления (до 15,0 МПа) на операции термопрессования не приводит к изменениям фазового состава или появления новых соединений в процессе изготовления феррит-полимерных композитов. Следовательно, в процессе производства феррит-полимерных композитов методом термопрессования можно пренебречь возможными химическими или фазовыми превращениями и процессами формирования новых химических соединений.

Также, было выдвинуто предположение о том, что ненасыщенные связи частиц наполнителя могут вступать во взаимодействия с молекулами полимера. Проверка этой гипотезы была возможна при анализе данных мёссбауэровской спектроскопии, которая показывает локальное окружение магнитных атомов железа Fe^{3+} , Fe^{2+} . Расшифровка спектров композитов и исходных порошков ферритов не показала изменения локального окружения. Более того, спектры оказались идентичными, что также позволяет говорить об отсутствии химического взаимодействия между матрицей и наполнителем.

В настоящем параграфе представлены результаты исследования электромагнитных и радиопоглощающих характеристик феррит-полимерных композитов с разными полимерами в качестве матрицы и разным процентным содержанием наполнителя в виде ЖИГ.

Путем проведения электромагнитных измерений в рабочем диапазоне частот от 0,001 ГГц до 7 ГГц на установке векторного анализатора цепей Rhode-Shwartz ZVL-13 с коаксиальной линией были получены частотные спектры комплексной диэлектрической проницаемости, комплексной магнитной проницаемости и коэффициента отражения на металлической пластине полученных композитов. Измерительная коаксиальная ячейка «ДМП2» с диаметром 16 мм для внешнего проводника и диаметром 6,95 мм для внутреннего проводника является главным функциональным элементов коаксиальной

линии. Методики определения действительных и мнимых комплексных проницаемостей подробно описаны во второй главе.

4.1.1 Композиты с матрицей ПВС и наполнителя в виде частиц феррита $Y_3Fe_5O_{12}$

На рис. 4.1 представлены спектры комплексной диэлектрической проницаемости композитов, состоящих из матрицы из поливинилового спирта (ПВС) и наполнителя из порошка феррита $Y_3Fe_5O_{12}$ при разной концентрации последнего в матрице.

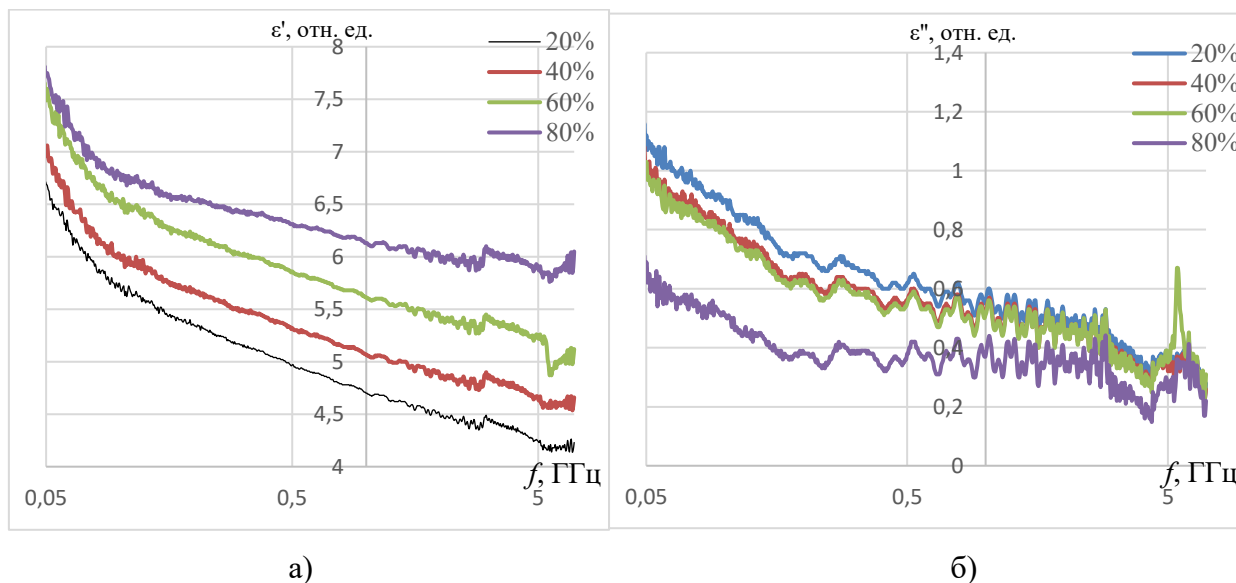


Рисунок 4.1 – Спектры комплексной диэлектрической проницаемости полимерных композитов ПВС-YIG при разном содержании в % масс. наполнителя (а) -действительная часть, б) - мнимая часть)

Как видно из рис. 4.1, с увеличением содержания наполнителя кривые частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости поднимаются вверх, кривые же частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости – опускаются вниз. Рост концентрации наполнителя пропорционально влияет на поведение ϵ' . Никаких отклонений не наблюдается. С ростом частоты электромагнитных волн имеет место незначительное монотонное падение как ϵ' , так и ϵ'' . То есть, выраженной дисперсии диэлектрической проницаемости композитов ПВС- $Y_3Fe_5O_{12}$ в частотном диапазоне 0,05 ГГц – 7,0 ГГц не наблюдается.

На рис. 4.2 представлены магнитные спектры композитов ПВС-YIG.

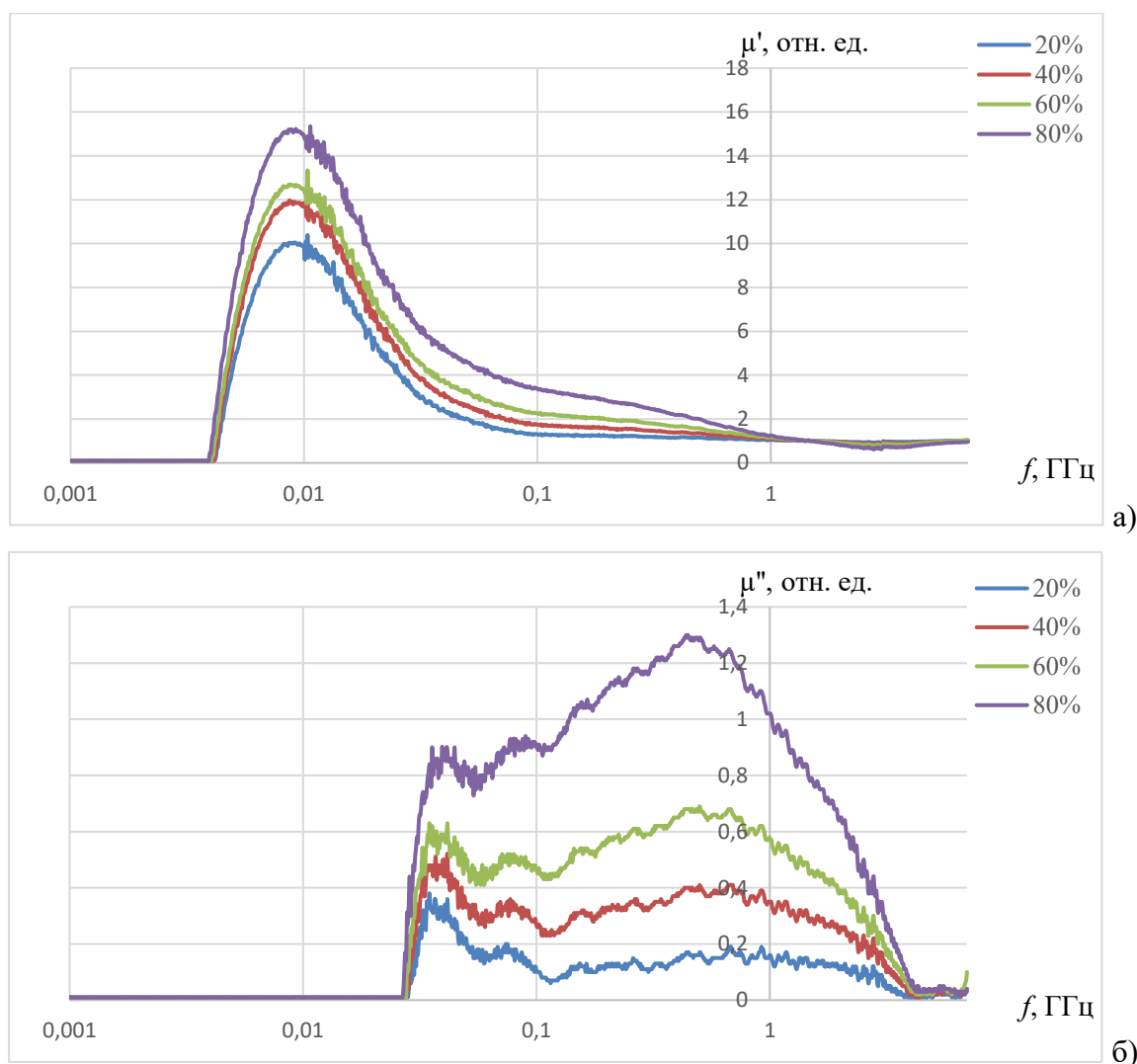


Рисунок 4.2 – Спектры комплексной магнитной проницаемости полимерных композитов ПВС-YIG при разном содержании в % масс. наполнителя (а) -действительная часть, б) - мнимая часть)

Как видно из рис. 4.2, с увеличением содержания магнитного наполнителя спектры действительной части и мнимой части поднимаются вверх. Уже начиная с 20% масс. содержания наполнителя, на спектре μ'' наблюдаются два пика: низкочастотный с $f_{\max} \sim 0,03$ ГГц и более высокочастотный, положение максимума которого не является постоянным, а меняется от $f_{\max} \sim 1,0$ ГГц (для композита с 20% масс. наполнителя YIG) до $f_{\max} \sim 0,465$ ГГц для (для композита с 80% масс. наполнителя YIG). Первый пик является ответственным за резонанс доменных границ (РДГ) в частицах наполнителя, второй – за естественный ферромагнитный резонанс (ЕФМР) в этих же частицах.

На рис. 4.3 представлены спектры отражения на металлической пластине композитов ПВС-YIG при разном содержании наполнителя.

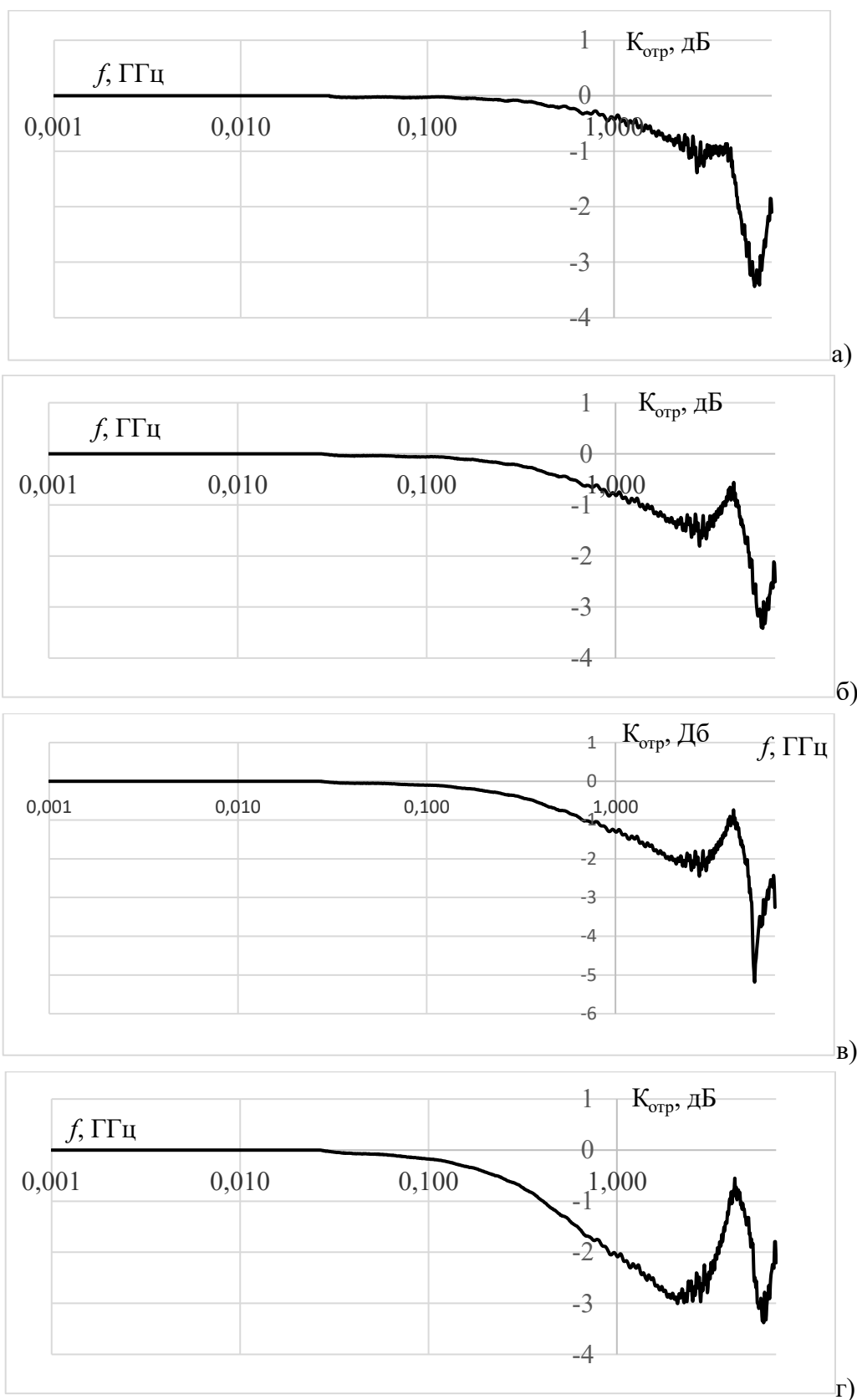


Рисунок 4.3 – Спектры отражения на металлической пластине композитов ПВС-YIG при разном содержании в % масс. наполнителя:
а) 20% ($h=5,9$ мм); б) 40% ($h=5,8$ мм); в) 60% ($h=5,9$ мм); г) 80 % ($h=6,1$ мм).

Характерной особенностью спектров отражения на металлической пластине композитов ПВС-YIG (рис. 4.3) является наличие на спектрах двух пиков поглощения. Интенсивность 1-го пика линейно уменьшается с ростом концентрации содержания наполнителя, выражение для прямой имеет вид $y = -0,0275x - 0,7825$. Интенсивность 2-го пика является постоянной для трех значений концентрации наполнителя (20%, 40% и 80%) и равна $K_{отр} = -3,4$ дБ (рис. 4.4). Для значения концентрации наполнителя 60% интенсивность второго пика равна $K_{отр} = -5,184$ дБ (рис. 4.4).

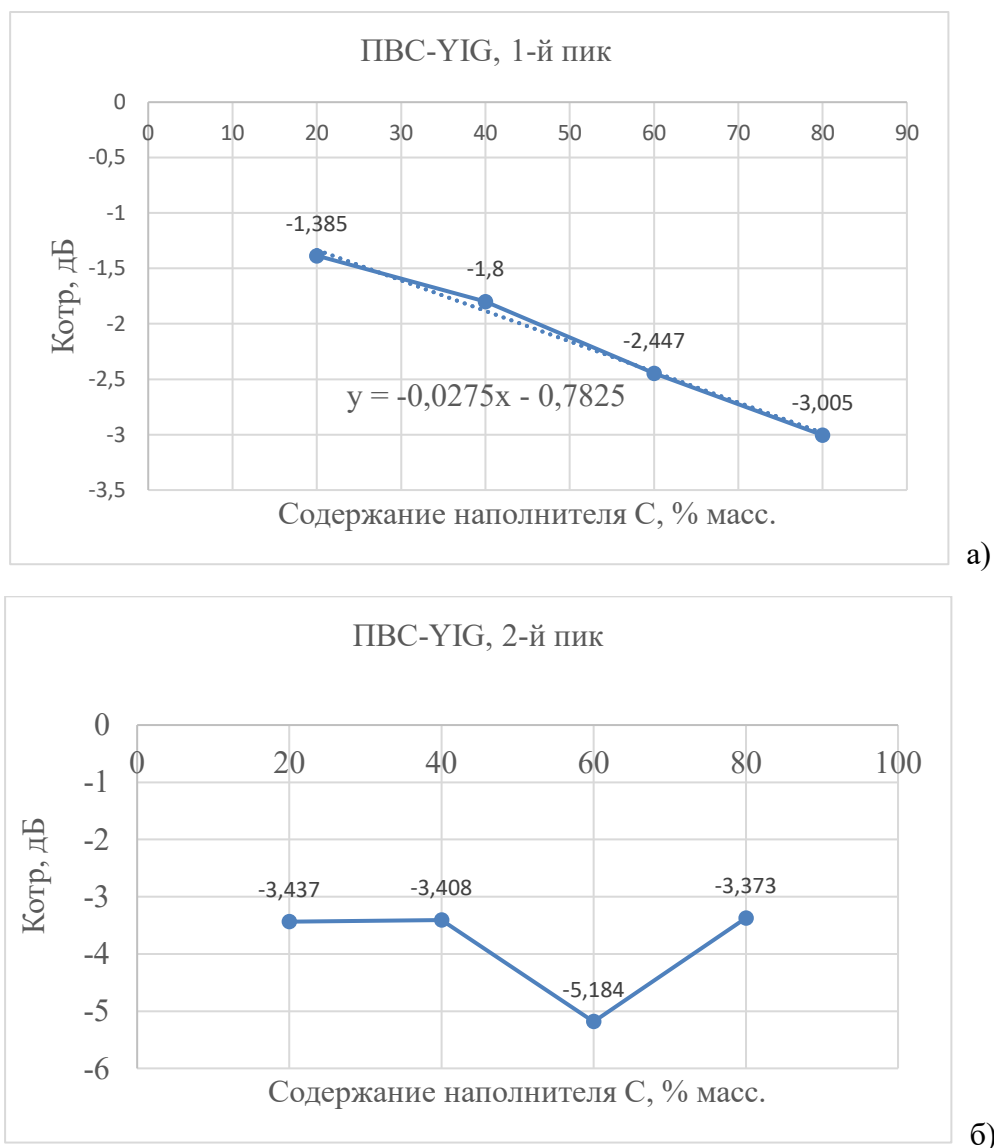


Рисунок 4.4 – Зависимость интенсивности коэффициента отражения на металлической пластине композитов ПВС-YIG от содержания наполнителя
а) для первого пика ; б) для второго пика .

На рис. 4.5 представлены зависимости частотного положения максимумов 1-го и 2-го пиков коэффициента отражения на металлической пластине композитов ПВС-YIG.

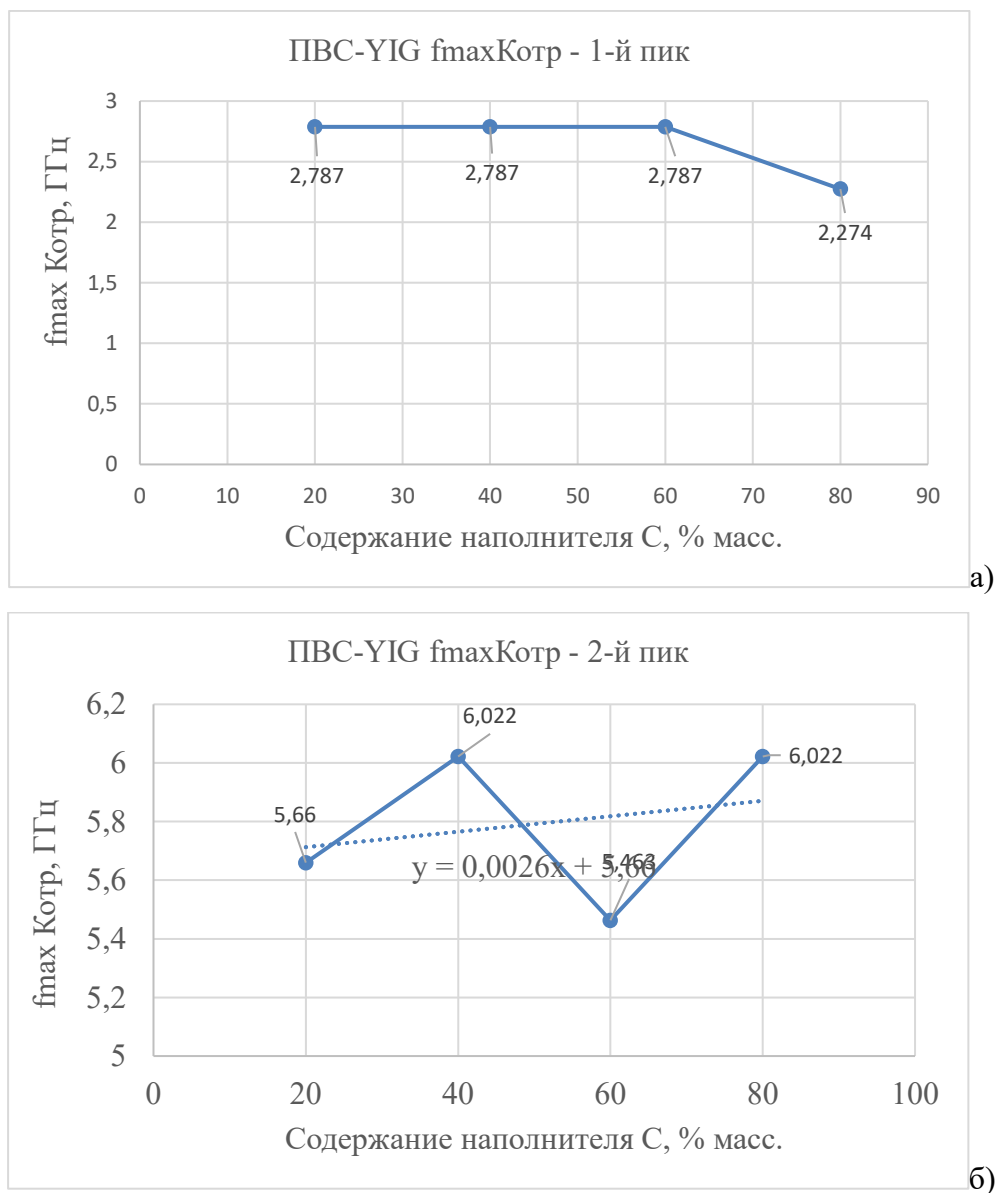


Рисунок 4.5 – Зависимость частотного положения максимума коэффициента отражения на металлической пластине композитов ПВС-YIG от содержания наполнителя
а) для первого пика; б) для второго пика.

Как видно из рис. 4.5, для композитов ПВС-YIG с наполнителем 20% масс., 40% масс. и 60% масс. ферритового порошка частотное положение 1-го пика не изменяется и равно 2,787 ГГц. При содержании наполнителя 80%, первый пика смещается в область меньших частот: его положение становится 2,274 ГГц, - на 18% меньше первоначального. Поведение частотного положения второго пика имеет прямолинейную зависимость. Значения $f_{\max \text{Котр}}$ для 2-го пика композита ПВС-YIG отличаются в пределах 10%.

Следует отметить, что интенсивность коэффициента отражения композитов ПВС-YIG – недостаточна для их использования в качестве радиопоглощающих материалов в частотном диапазоне 0,001 ГГц – 7,0 ГГц.

4.1.2 Композиты с матрицей Ф2М и наполнителя в виде частиц феррита $Y_3Fe_5O_{12}$

На рис. 4.6 представлены спектры комплексной диэлектрической проницаемости композитов, состоящих из матрицы в виде полимера Ф2М (химическая формула $-(C_2H_2F_2)_n-$) и наполнителя из порошка феррита $Y_3Fe_5O_{12}$ при разной концентрации последнего в матрице.

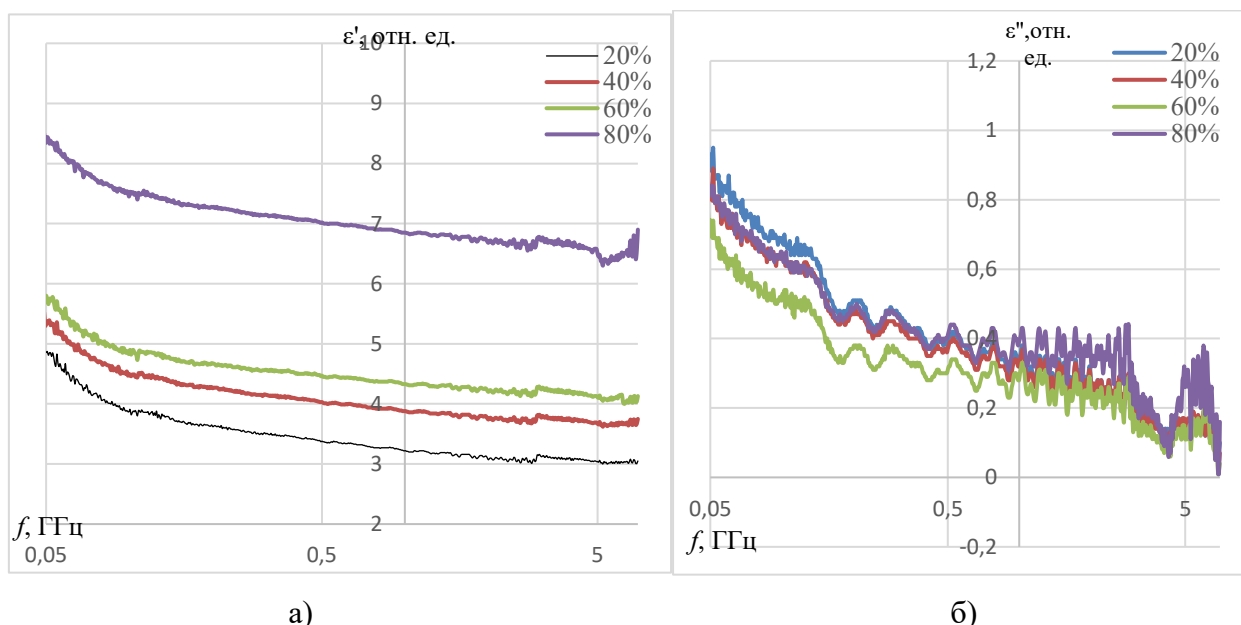


Рисунок 4.6 – Спектры комплексной диэлектрической проницаемости полимерных композитов Ф2М-YIG при разном содержании в % масс. наполнителя (а) -действительная часть, б) - мнимая часть)

Как видно из рис. 4.6, с увеличением содержания наполнителя кривые частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости поднимаются вверх, кривые же частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости для значений концентраций наполнителя 20%, 40% и 60% опускаются вниз. Следует отметить незначительный рост кривых ϵ' для 40% и 60% ферритового наполнителя по сравнению с 20%. Однако при повышении наполнителя до 80% значения ϵ' заметно выше для всего частотного диапазона. Для значения концентрации $C = 80\%$ масс. кривая ϵ'' практически повторяет кривую для минимального наполнения. С ростом частоты электромагнитных волн имеет место незначительное монотонное падение как ϵ' , так и ϵ'' , причем скорость

падения ε'' - выше. То есть, выраженной дисперсии диэлектрической проницаемости композитов Ф2М- $Y_3Fe_5O_{12}$ в частотном диапазоне 0,05 ГГц – 7,0 ГГц не наблюдается.

На рис. 4.7 представлены магнитные спектры композитов Ф2М-YIG.

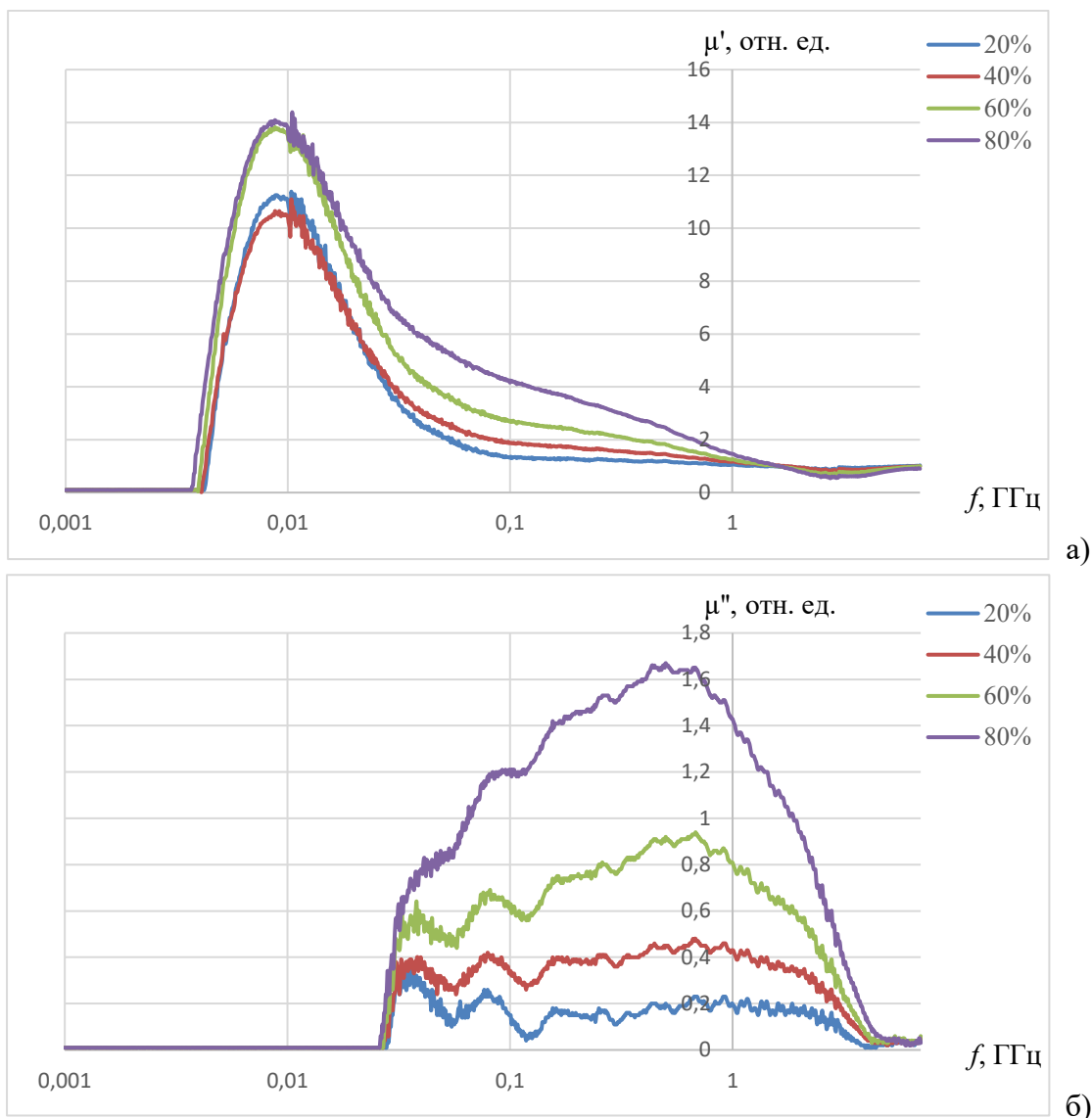


Рисунок 4.7 – Спектры комплексной магнитной проницаемости полимерных композитов Ф2М-YIG при разном содержании в % масс. наполнителя (а) -действительная часть, б) - мнимая часть)

Как видно из рис. 4.7, с увеличением содержания магнитного наполнителя спектры действительной части и мнимой части поднимаются вверх. На спектре $\mu'' = f(f, \text{ГГц})$ не наблюдается явного разделения механизмов поглощения электромагнитных волн за счет резонанса доменных границ и за счет естественного ферромагнитного резонанса, как мы наблюдали выше для композитов ПВС-YIG (см. рис. 4.2).

На рис. 4.8 представлены спектры отражения на металлической пластине композитов Ф2М-YIG при разном содержании наполнителя.

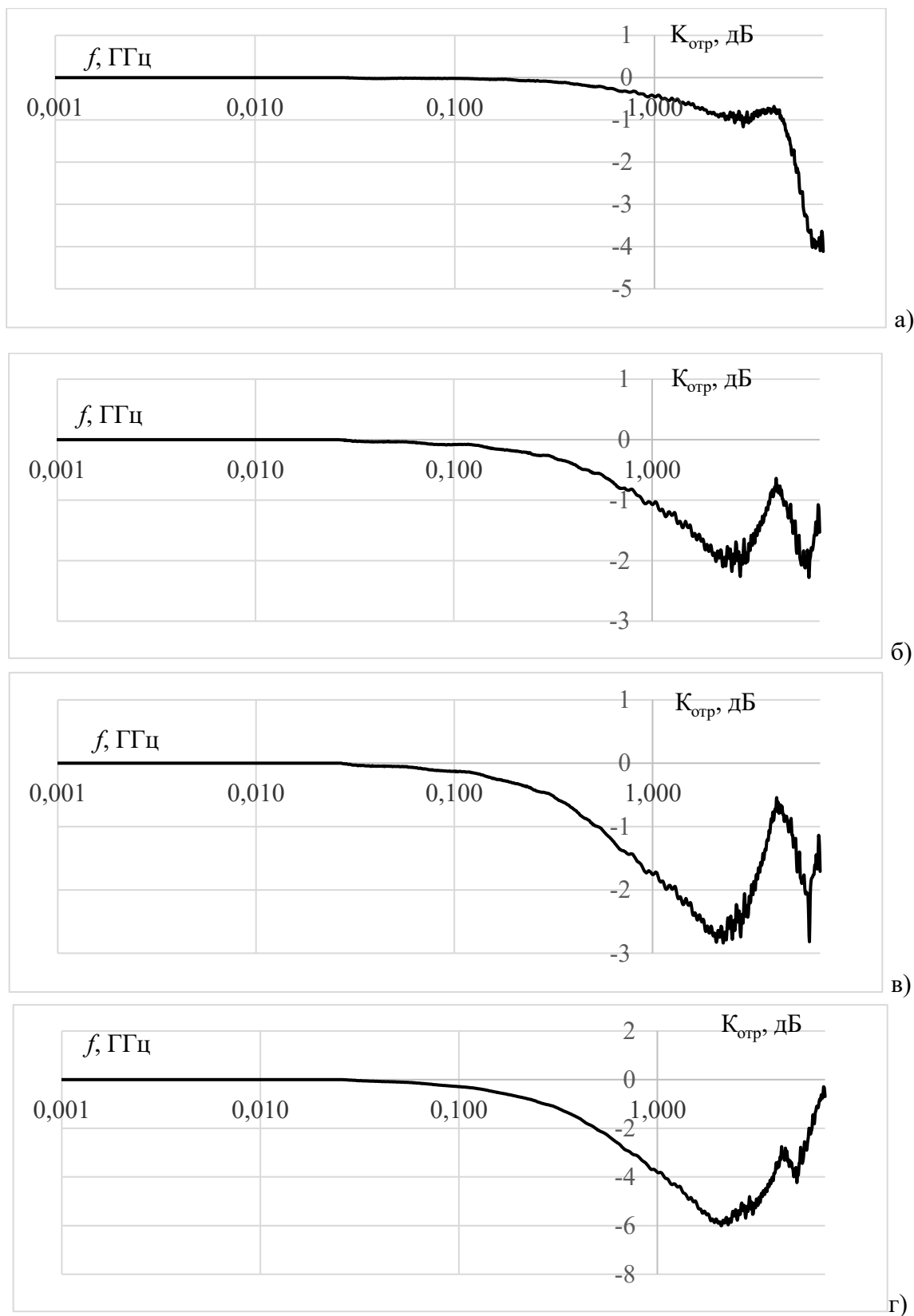


Рисунок 4.8 – Спектры отражения на металлической пластине композитов Ф2М-YIG при разном содержании в % масс. наполнителя:
а) 20% ($h=5,8$ мм); б) 40% ($h=6,4$ мм); в) 60% ($h=5,9$ мм); г) 80 % ($h=6,3$ мм).

Особенностью спектров отражения на металлической пластине композитов Ф2М-YIG (рис. 4.8), как и спектров композитов ПВС-YIG (рис. 4.3), является наличие на спектрах двух пиков поглощения. Интенсивность 1-го пика почти линейно уменьшается с ростом концентрации содержания наполнителя. Интенсивность 2-го пика изменяется сложным образом; для значений концентраций наполнителя $C = 20\%$ масс. и $C = 80\%$ масс. эта интенсивность имеет близкие значения и равна $K_{отр} = -4,116$ дБ и $K_{отр} = -4,233$ дБ, соответственно (рис. 4.9).

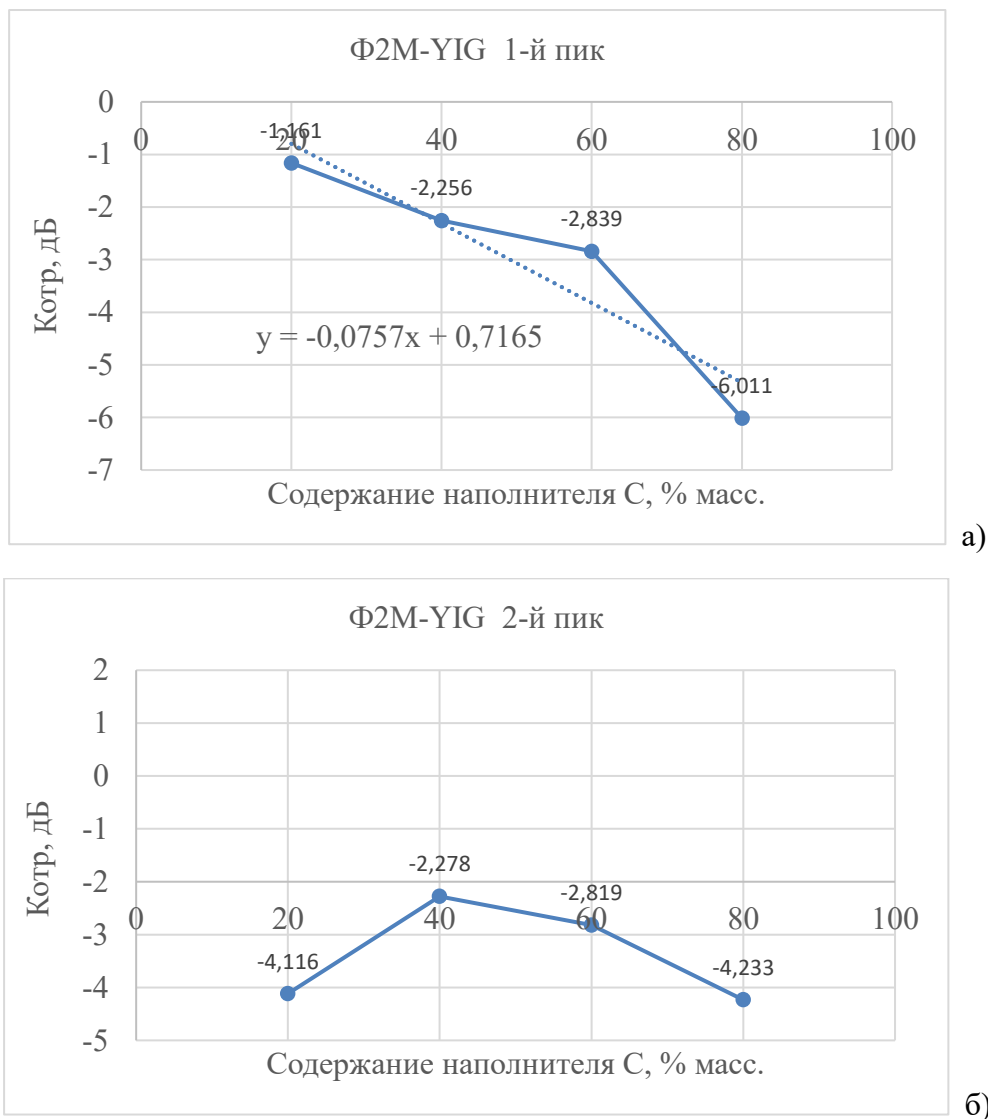


Рисунок 4.9 – Зависимость интенсивности коэффициента отражения на металлической пластине композитов Ф2М-YIG от содержания наполнителя
а) для первого пика; б) для второго пика.

На рис. 4.10 представлены зависимости частотного положения максимумов 1-го и 2-го пиков коэффициента отражения на металлической пластине композитов Ф2М-YIG.

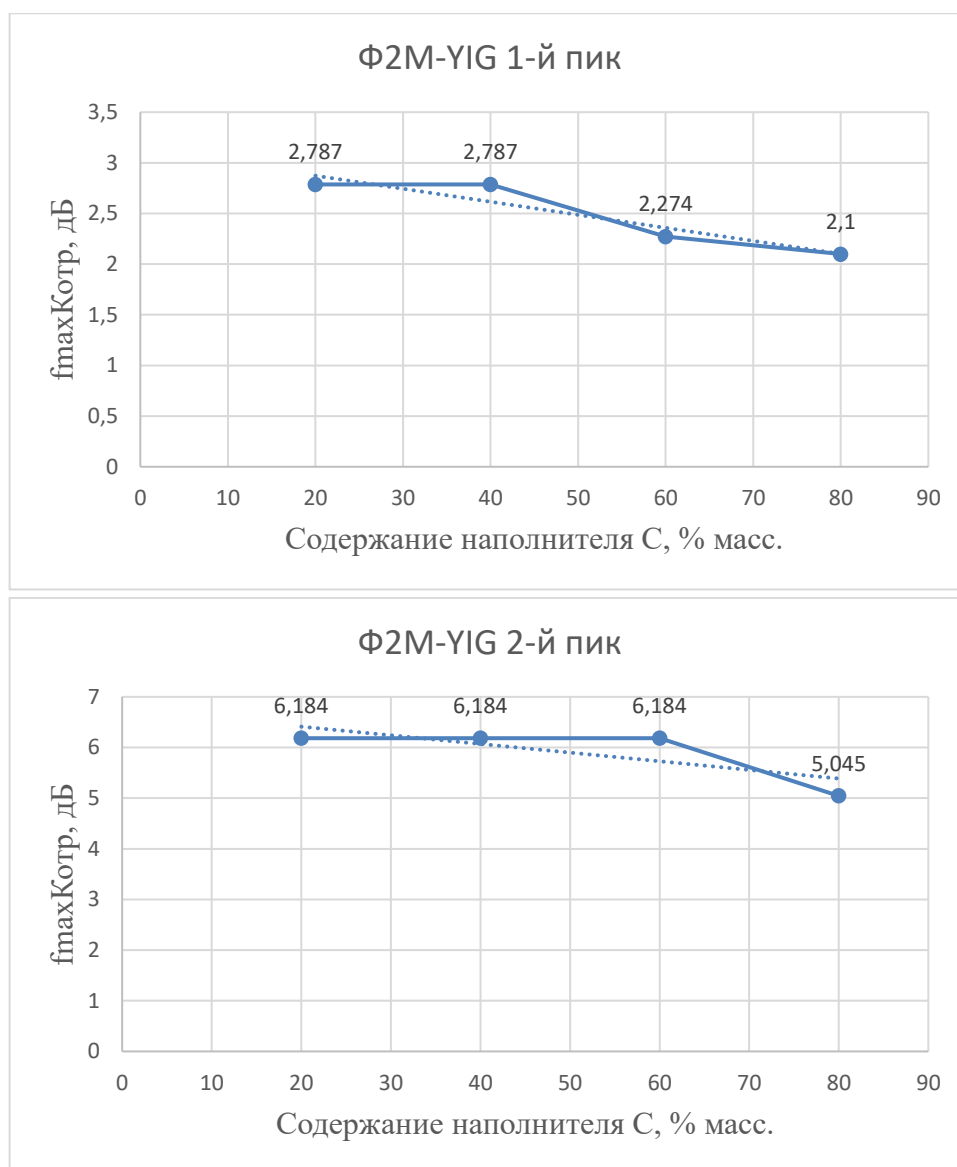


Рисунок 4.10 – Зависимость частотного положения максимума коэффициента отражения на металлической пластине композитов Ф2М-УІГ от содержания наполнителя а) для первого пика; б) для второго пика.

Как видно из рис. 4.10, для композитов Ф2М-УІГ с ростом процентного содержания наполнителя и для 1-го пика, и для 2-го пика частотное положение максимума $K_{отр}$ медленно сдвигается в область меньших частот. Зависимости $f_{\max K_{отр}} = f(C, \% \text{ масс.})$ и для 1-го, и для 2-го пика - близки к прямым линиям. Максимальное уменьшение частоты положения максимума 1-го пика равно 25%, для 2-го пика – 18%. Характерно, что в данном случае 2-й пик ведет себя стабильнее: для $C_m = 20\%$, 40% и 60% значение $f_{\max K_{отр}}$ не изменяется и равно 6,184 ГГц. И только для $C_m = 80\%$ оно падает на 18% и равно 5,045 ГГц.

Интенсивность коэффициента отражения композитов Ф2М-УІГ – недостаточна для их использования в качестве радиопоглощающих материалов в частотном диапазоне 0,05 – 7,0 ГГц.

4.1.3 Композиты с матрицей Ф42 и наполнителя в виде частиц феррита $Y_3Fe_5O_{12}$

На рис. 4.11 представлены спектры комплексной диэлектрической проницаемости композитов, состоящих из матрицы в виде полимера Ф42 (химическая формула - $(CF_2-CF_2-CH_2-CF_2)_n$) и наполнителя из порошка феррита $Y_3Fe_5O_{12}$ при разной концентрации последнего в матрице.

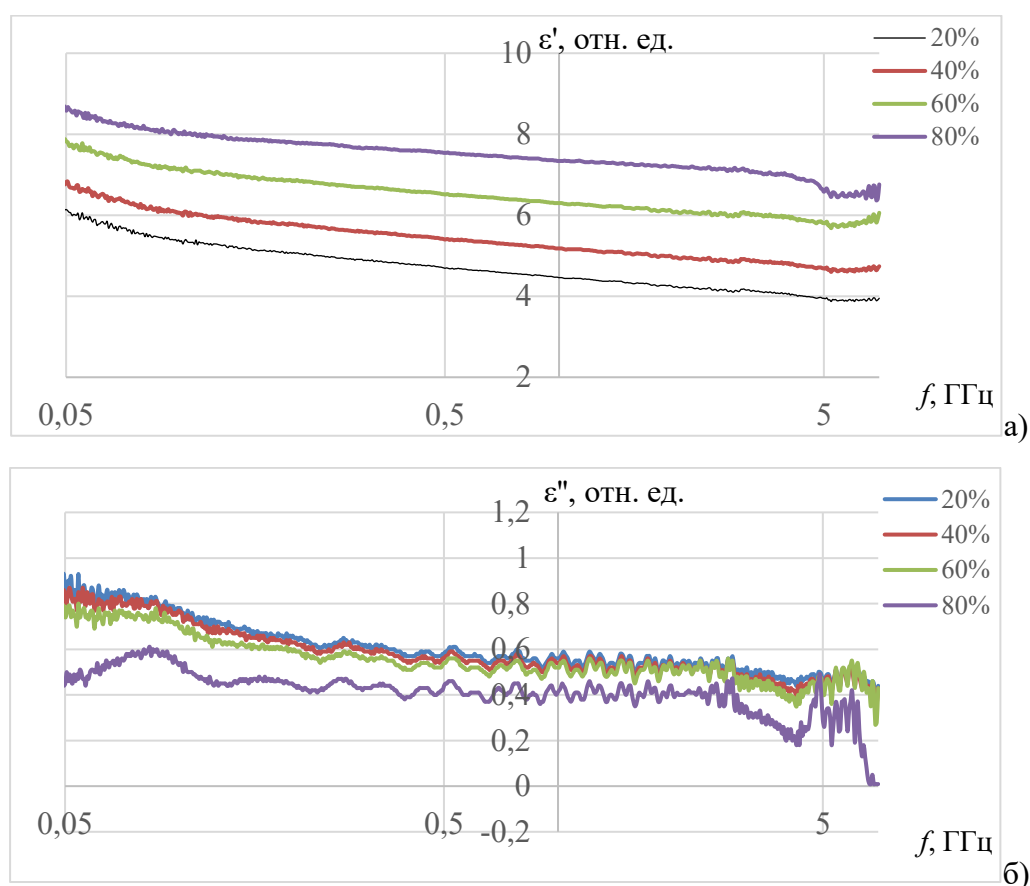


Рисунок 4.11 – Спектры комплексной диэлектрической проницаемости полимерных композитов Ф42-YIG при разном содержании в % масс. наполнителя (а) -действительная часть, б) - мнимая часть)

Как видно из рис. 4.11, с увеличением содержания наполнителя кривые частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' в диапазоне частот 0,05–7,0 ГГц спектры ϵ' с увеличением концентрации ферритового наполнителя поднимаются вверх. Рост концентрации ферритового наполнителя в данном композите прямо пропорционально влияет на положение кривых ϵ' . Никаких «аномалий» в поведении кривых не наблюдается аналогично композиту состава ПВС-2000НН. На протяжении всего

измеряемого частотного диапазона спектры ε' монотонно убывают, аналогично зависимостям, показанным на рис. 4.1 и рис.4.6.

С ростом частоты f кривые же частотной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости опускаются вниз (рис. 4.11). Если говорить о поведении мнимой части диэлектрической проницаемости ε'' композитов Ф42-УИГ, то с частоты 0,05 ГГц до 0,135 ГГц имеет место дисперсия ε'' . Далее, - с 0,135 ГГц до 7,0 ГГц, имеет место медленное монотонное убывание ε'' с ростом частоты f , на которое накладывается интерференция.

На рис. 4.12 представлены магнитные спектры композитов Ф42-УИГ. Как видно из рис. 4.12а, с увеличением содержания магнитного наполнителя спектры действительной части и мнимой части поднимаются вверх. На спектре $\mu'' = f(f, \text{ГГц})$ уже при 20% масс. наполнителя наблюдается (см. рис. 4.12) явное разделение механизмов поглощения электромагнитных волн за счет резонанса доменных границ и за счет естественного ферромагнитного резонанса, как мы наблюдали выше для композитов ПВС-УИГ (см. рис. 4.2). С ростом концентрации наполнителя имеет место слияние пиков, ответственных за РДГ и ЕФМР.

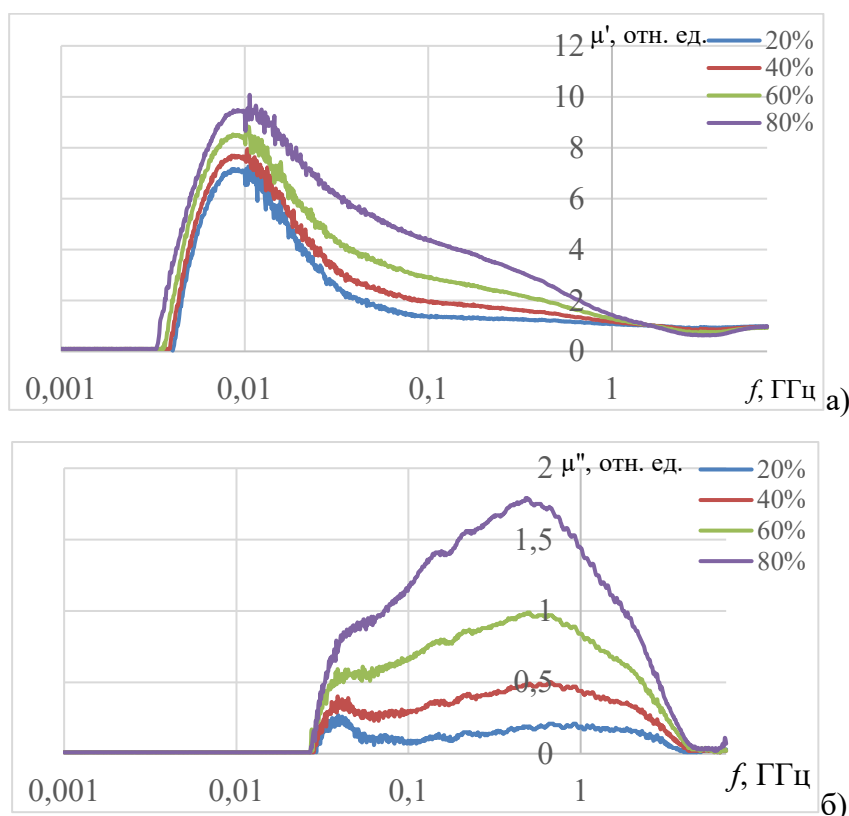


Рисунок 4.12 – Спектры комплексной магнитной проницаемости полимерных композитов Ф42-УИГ при разном содержании в % масс. наполнителя (а) - действительная часть, б) - мнимая часть)

Характерно, что частотное положение максимума, ответственного за РДГ, - $f_{\max} = 0,0487$ ГГц; это значение не меняется для всех значений содержания магнитного наполнителя YIG. Что касается пика, обусловленного ЕФМР на зависимости $\mu'' = f(f, \text{ГГц})$, то частотное положение максимума этого пика с ростом концентрации магнитного наполнителя смещается в область меньших частот (см. рис. 4.12). Так, для $C_{\text{mYIG}} = 20\%$ масс. $f_{\max \mu''} = 0,938$ ГГц, для $C_{\text{mYIG}} = 40\%$ масс. $f_{\max \mu''} = 0,694$ ГГц, для $C_{\text{mYIG}} = 60\%$ масс. $f_{\max \mu''} = 0,442$ ГГц.

На рис. 4.13 представлены спектры отражения на металлической пластине композитов Ф42-YIG при разном содержании наполнителя.

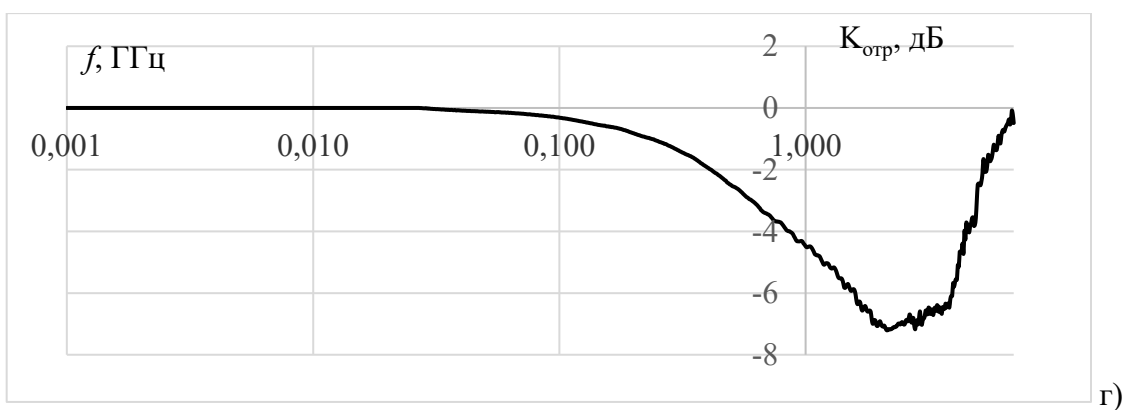
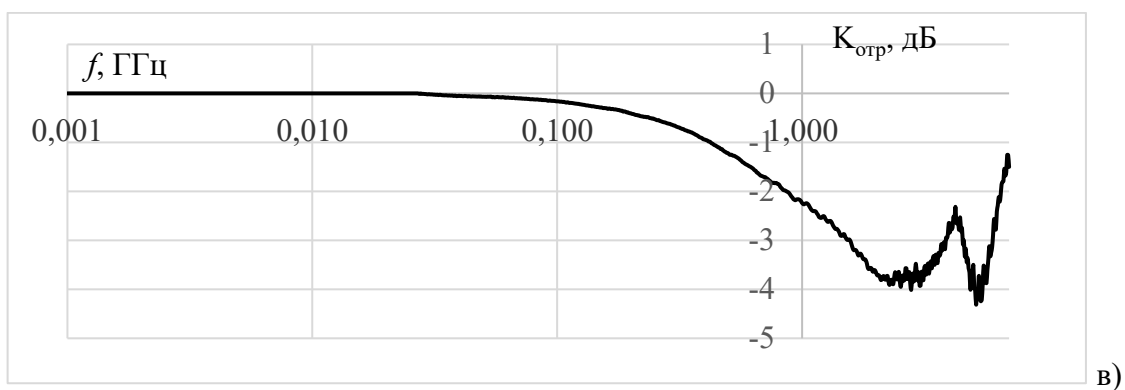
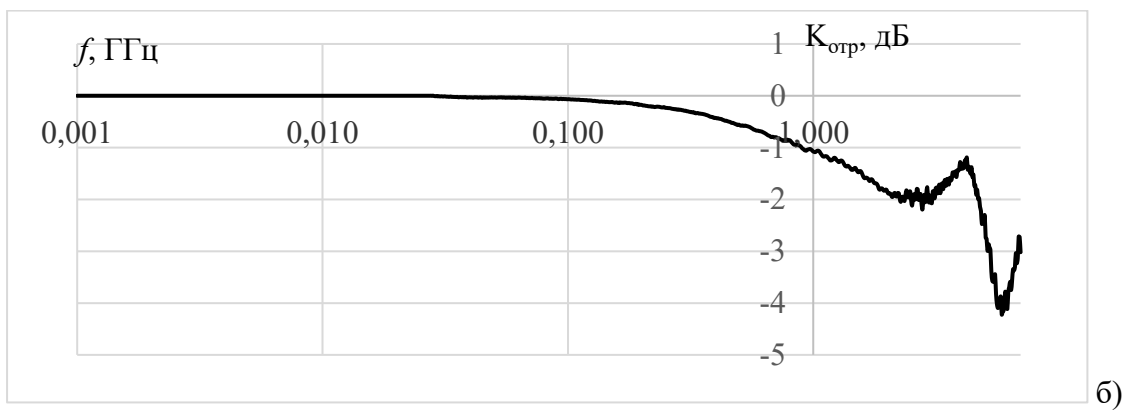
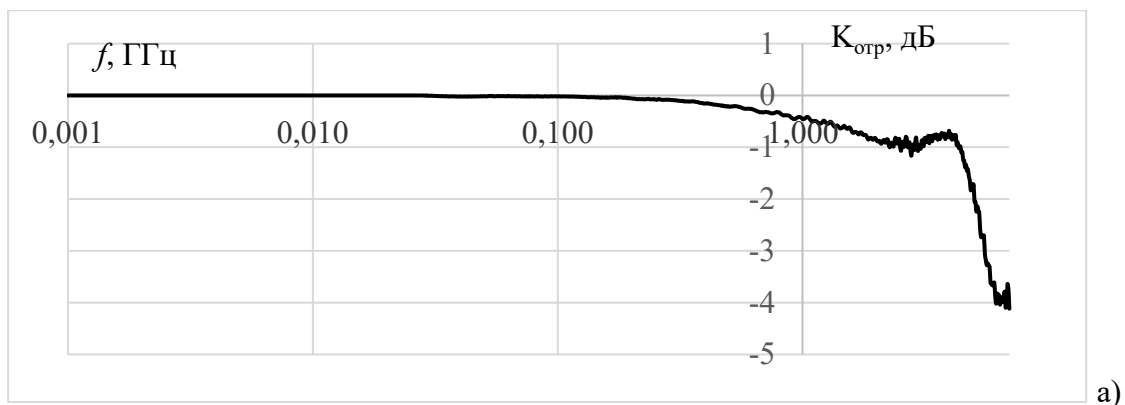


Рисунок 4.13 – Спектры отражения на металлической пластине композитов Ф42-YIG при разном содержании в % масс. наполнителя:
а) 20% ($h=6,1$ мм); б) 40% ($h=6,3$ мм); в) 60% ($h=6,7$ мм); г) 80 % ($h=6,4$ мм).

Особенностью спектров отражения на металлической пластине композитов Ф42-YIG (рис. 4.13), как и спектров Ф2М-YIG (рис. 4.8) и спектров композитов ПВС-YIG (рис. 4.3), является наличие на спектрах двух пиков поглощения. Имеется, правда, и отличие. Отличие состоит в том, что при содержании в композите Ф42-YIG 80% наполнителя $Y_3Fe_5O_{12}$ 1-й и 2-й пики сливаются (см. рис. 4.13) и спектр отражения $K_{отр}$ приобретает вид, очень похожий на спектр $K_{отр}$ чистого $Y_3Fe_5O_{12}$ (см. рис. 3.9). Интенсивность 1-го пика почти линейно уменьшается с ростом концентрации содержания наполнителя. Интенсивность 2-го пика уменьшается линейно с ростом концентрации наполнителя (рис. 4.14).

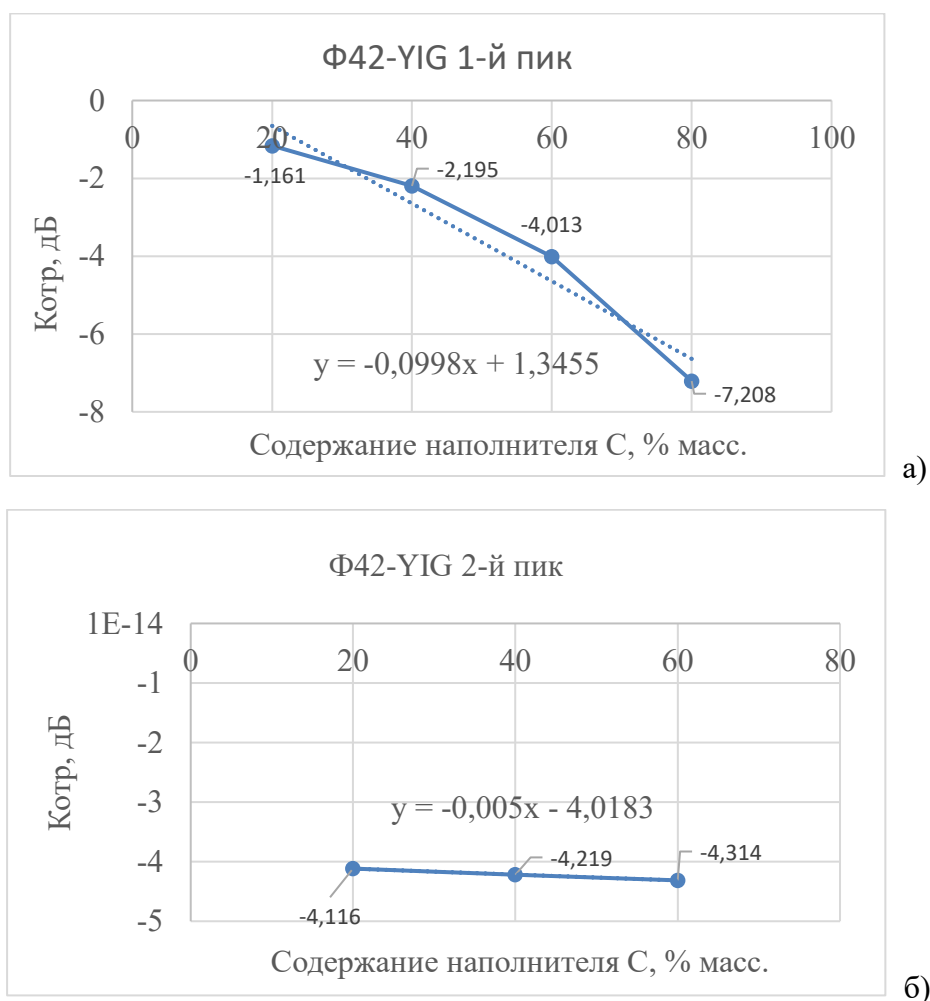


Рисунок 4.14 – Зависимость интенсивности коэффициента отражения на металлической пластине композитов Ф42-YIG от содержания наполнителя
а) для первого пика; б) для второго пика.

На рис. 4.15 представлены зависимости частотного положения максимумов 1-го и 2-го пиков коэффициента отражения на металлической пластине композитов Ф42-YIG.

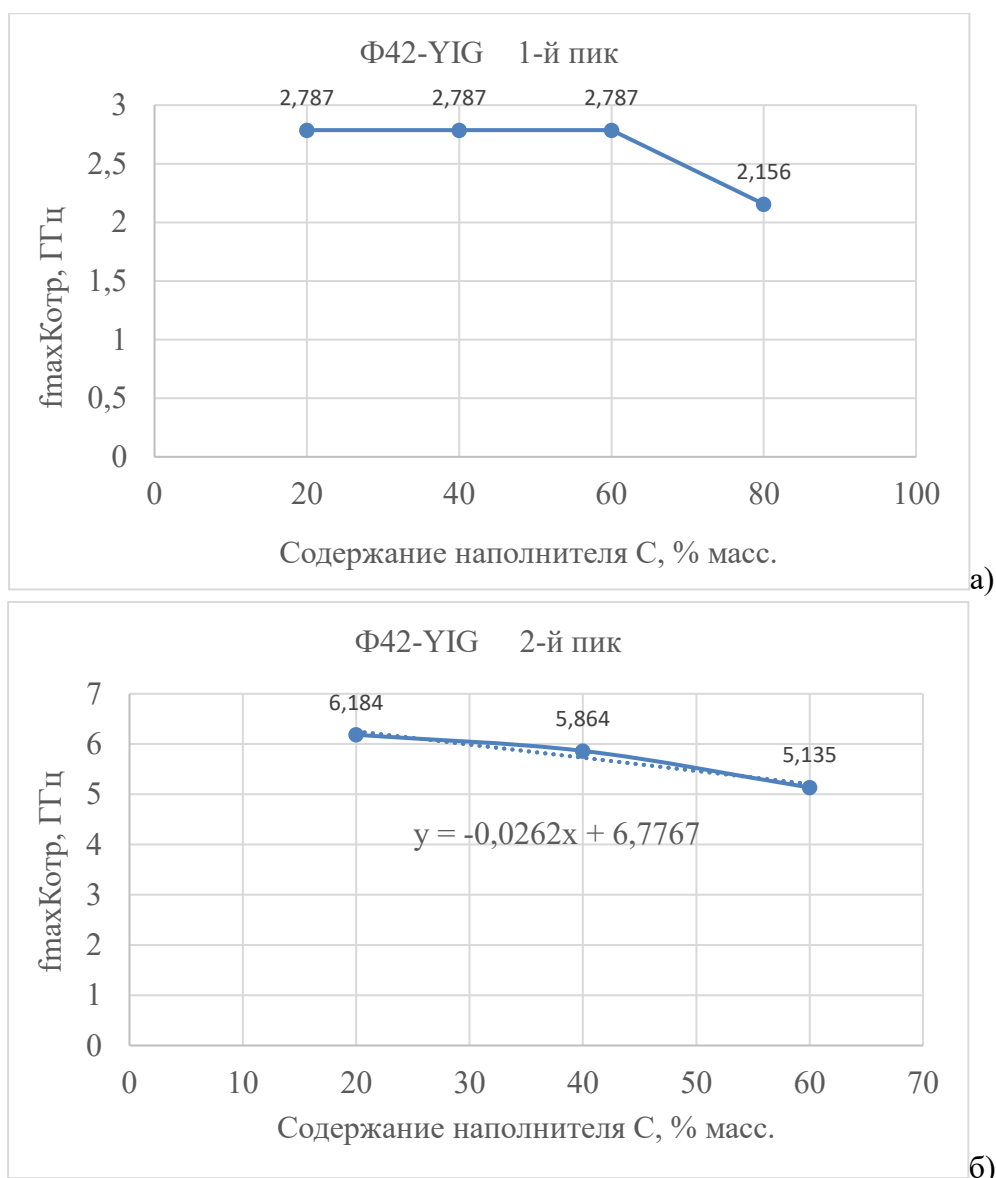


Рисунок 4.15 – Зависимость частотного положения максимума коэффициента отражения на металлической пластине композитов Φ42-YIG от содержания наполнителя
а) для первого пика; б) для второго пика.

Как видно из рис. 4.15, частотное положение максимума 1-го пика коэффициента отражения композитов Φ42-YIG не изменяется при содержании в композите наполнителя в размере 20% масс., 40% масс. и 60% масс. и составляет 2,787 ГГц. При достижении концентрации наполнителя $C_{mYIG} = 80\%$ масс., частотное положение 1-го максимума уменьшается и составляет 2,156 ГГц.

Частотное положение максимума 2-го пика $K_{отр}$ композитов Φ42-YIG с увеличением содержания наполнителя монотонно медленно линейно сдвигается в область более низких частот от значения 6,184 ГГц (для концентрации наполнителя ($C_{mYIG} = 20\%$)) до значения 5,135 ГГц (для концентрации наполнителя ($C_{mYIG} = 60\%$)). Линейная зависимость частотного

положения максимума 2-го пика $K_{отр}$ композитов Ф42-YIG от содержания наполнителя (масс. %) имеет вид $y = -0,0262x + 6,7767$ (рис. 4.15).

Интенсивность коэффициента отражения композитов Ф42-YIG – недостаточна для их использования в качестве радиопоглощающих материалов в частотном диапазоне 0,05–7,0 ГГц.

4.2 Композиты с наполнителем в виде феррита 2000НН

Проведенные исследования фазового состава феррит-полимерных композитов, содержащих наполнители на основе феррита 2000НН (химический состав $Ni_{0,32}Zn_{0,68}Fe_2O_4$) показали отсутствие промежуточных фаз и присутствие только фаз полимерной матрицы и феррита. Из полученных результатов следует, что воздействие температуры (~ 200 °С) и высокого давления (до 15,0 МПа) на операции термопрессования не приводит к изменениям фазового состава или появления новых соединений в процессе изготовления феррит-полимерных композитов. Следовательно, в процессе производства феррит-полимерных композитов методом термопрессования можно пренебречь возможными химическими или фазовыми превращениями и процессами формирования новых химических соединений.

В настоящем параграфе представлены результаты исследования электромагнитных и радиопоглощающих характеристик феррит-полимерных композитов с разными полимерами в качестве матрицы и разным процентным содержанием наполнителя в виде феррита 2000НН [168-172].

4.2.1 Композиты с матрицей ПВС и наполнителя в виде частиц феррита 2000НН

На рис. 4.16 представлены спектры комплексной диэлектрической проницаемости композитов, состоящих из матрицы из поливинилового спирта (ПВС) и наполнителя из порошка феррита-шинели 2000НН при разной концентрации последнего в матрице [169-170].

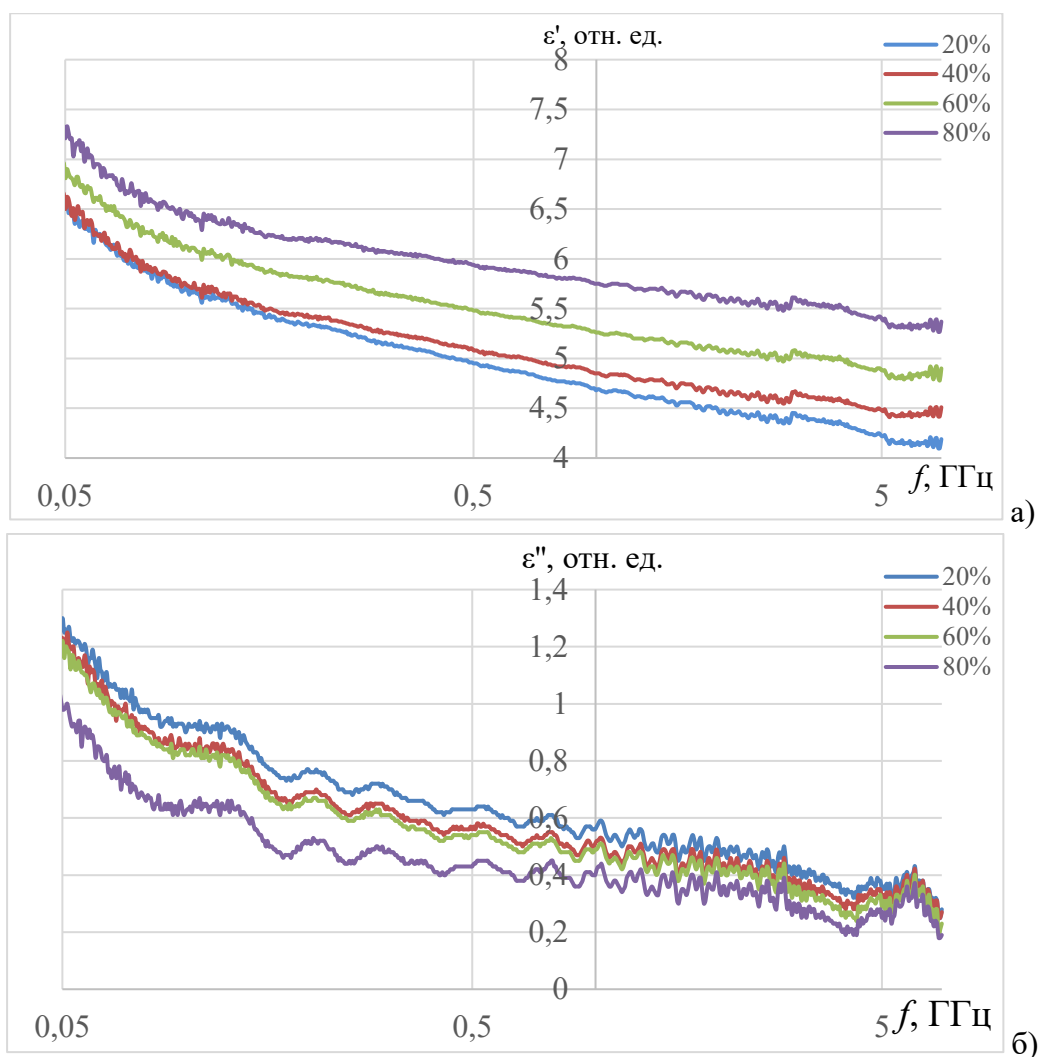


Рисунок 4.16 – Спектры комплексной диэлектрической проницаемости полимерных композитов ПВХ-2000НН при разном содержании в % масс. наполнителя (а) - действительная часть, б) - мнимая часть)

Как видно из рис. 4.16, характер спектров ϵ' в случае всех концентраций наполнителя одинаковый – монотонно убывающий. Кривые расположены "веером" - чем выше концентрация, тем выше значения ϵ' на всех частотах. При этом стоит отметить, что повышение концентрации наполнителя с 20% до 40% незначительно влияет на характер кривой ϵ' . Однако рост концентрации до 60% и дальнейших 80% оказывает более существенное влияние на кривые ϵ' . Наблюдается минимальная дисперсия характеристик на всем рассматриваемом диапазоне частот. График демонстрирует типичное поведение диэлектрической проницаемости в дисперсных системах - уменьшение с ростом частоты из-за релаксационных процессов.

Для мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' имеет место сильная дисперсия в диапазоне частот от 0,05 ГГц до 0,08 ГГц (см. рис. 4.16). С 0,08 ГГц до 7,0 ГГц

наблюдается медленное монотонное уменьшение ε'' с ростом частоты f , на которое накладывается явление интерференции. С увеличением концентрации наполнителя от 20% масс. до 80 % масс. максимальное значение мнимой диэлектрической проницаемости ε'' (значение в максимуме) падает от 1,21 до 1,01 (на 19,5%). $\varepsilon''_{\max} = 1,21$ и реализуется на частоте $f_{\max} = 0,05$ ГГц для композита ПВС-2000НН с 20%-м наполнением ферритом 2000НН. $\varepsilon''_{\min} = 1,01$ и реализуется также на частоте $f_{\min} = 0,05$ ГГц для композита ПВС-2000НН с 80%-м наполнением ферритом 2000НН.

На рис. 4.17 представлены спектры комплексной магнитной проницаемости композитов, состоящих из матрицы ПВС и наполнителя из порошка феррита-шинели 2000НН при разной концентрации последнего в матрице [169-170].

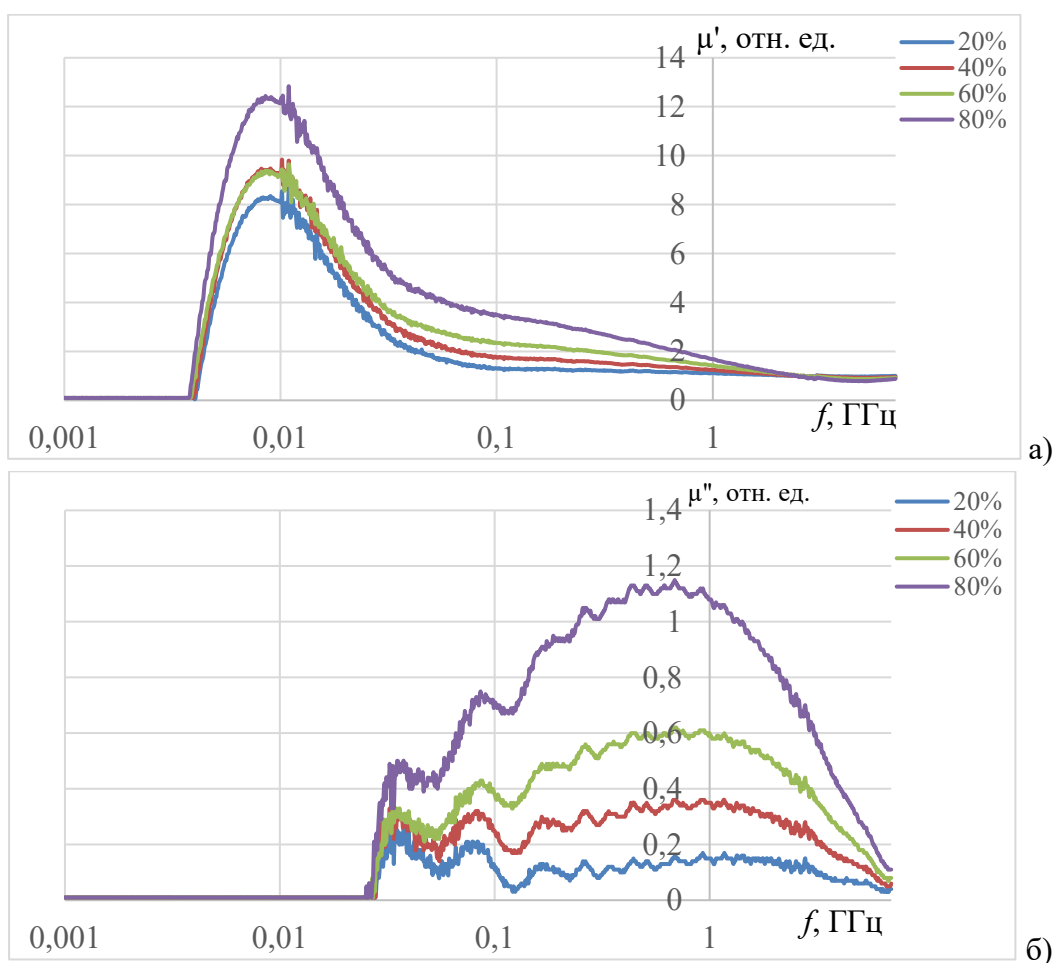


Рисунок 4.17 – Спектры комплексной магнитной проницаемости полимерных композитов ПВС-2000НН при разном содержании в % масс. наполнителя (а) -действительная часть, б) - мнимая часть)

Как видно из рис. 4.17, с увеличением содержания наполнителя интенсивность кривых действительной части магнитной проницаемости μ' растет. В диапазоне частот от $f = 0,003773$ ГГц до $f = 0,04012$ ГГц имеет место сильная дисперсия μ' . От 0,04012 ГГц и

далее (вплоть до 7,0 ГГц) имеет место монотонное медленное уменьшение μ' с ростом частоты f . С увеличением концентрации наполнителя от 20% масс. до 80 % масс. максимальное значение диэлектрической проницаемости μ' (значение в максимуме) растет от 8,2 до 12,33 (более, чем на 50%). $\mu'_{\max} = 12,33$ и реализуется на частоте $f_{\max} = 0,008829$ ГГц для композита ПВС-2000НН с 80%-м наполнением ферритом. $\mu'_{\min} = 8,2$ и реализуется на частоте $f_{\max} = 0,0093931$ ГГц для композита ПВС-2000НН с 20%-м наполнением ферритом 2000НН.

По всему диапазону частот регистрации μ'' (от $f = 0,002670$ ГГц до $f = 7,0$ ГГц) имеет место сильная дисперсия μ'' . Складывается впечатление, что уже при 20%-м содержании наполнителя на спектре μ'' фиксируется разделение механизмов магнитных потерь, - потерь за счет РДГ, и потерь за счет ЕФМР. То есть, на зависимости $\mu'' = f(f, \text{ ГГц})$ мы наблюдаем два пика: 1-й пик $\mu''_{1\max} = 0,24$ при $f_{\max1} = 0,04120$ ГГц и второй пик $\mu''_{2\max} = 0,16$ при $f_{\max2} = 1,1914$ ГГц. Но поскольку, на указанную картину накладывается интерференционная картина, уверенно утверждать об этом нельзя.

С увеличением концентрации наполнителя от 20% масс. до 80 % масс. максимальное значение магнитной проницаемости μ'' (значение в максимуме) растет от 0,16 до 13,13 (более, чем в 7 раз). $\mu''_{\max} = 13,13$ и реализуется на частоте $f_{\max} = 0,719$ ГГц для композита ПВС-2000НН с 80%-м наполнением ферритом 2000НН. $\mu''_{\min} = 0,16$ и реализуется на частоте $f_{\max} = 1,1914$ ГГц для композита ПВС-2000НН с 20%-м наполнением ферритом 2000НН.

На рис. 4.18 представлены спектры отражения на металлической пластине композитов ПВС-2000НН [169-170]. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации наполнителя (феррита 2000НН), величина потерь на отражение растет. Зависимость $K_{\text{отр}} = f(C_m, \%)$, где m – массовая доля наполнителя в % - близка к линейной. В соответствии с полученными данными, минимальный коэффициент отражения на металлической пластине ($K_{\text{отр}} = -9,36$ дБ) достигается при $C_m = 60\%$ феррита 2000НН (см. рис. 4.19, а). Близка к линейной также зависимость частотного положения максимума $K_{\text{отр}}$ (см. рис. 4.19, б).

Следует отметить, что величина потерь на отражение композитов ПВС-2000НН – недостаточна для их использования в качестве РПМ.

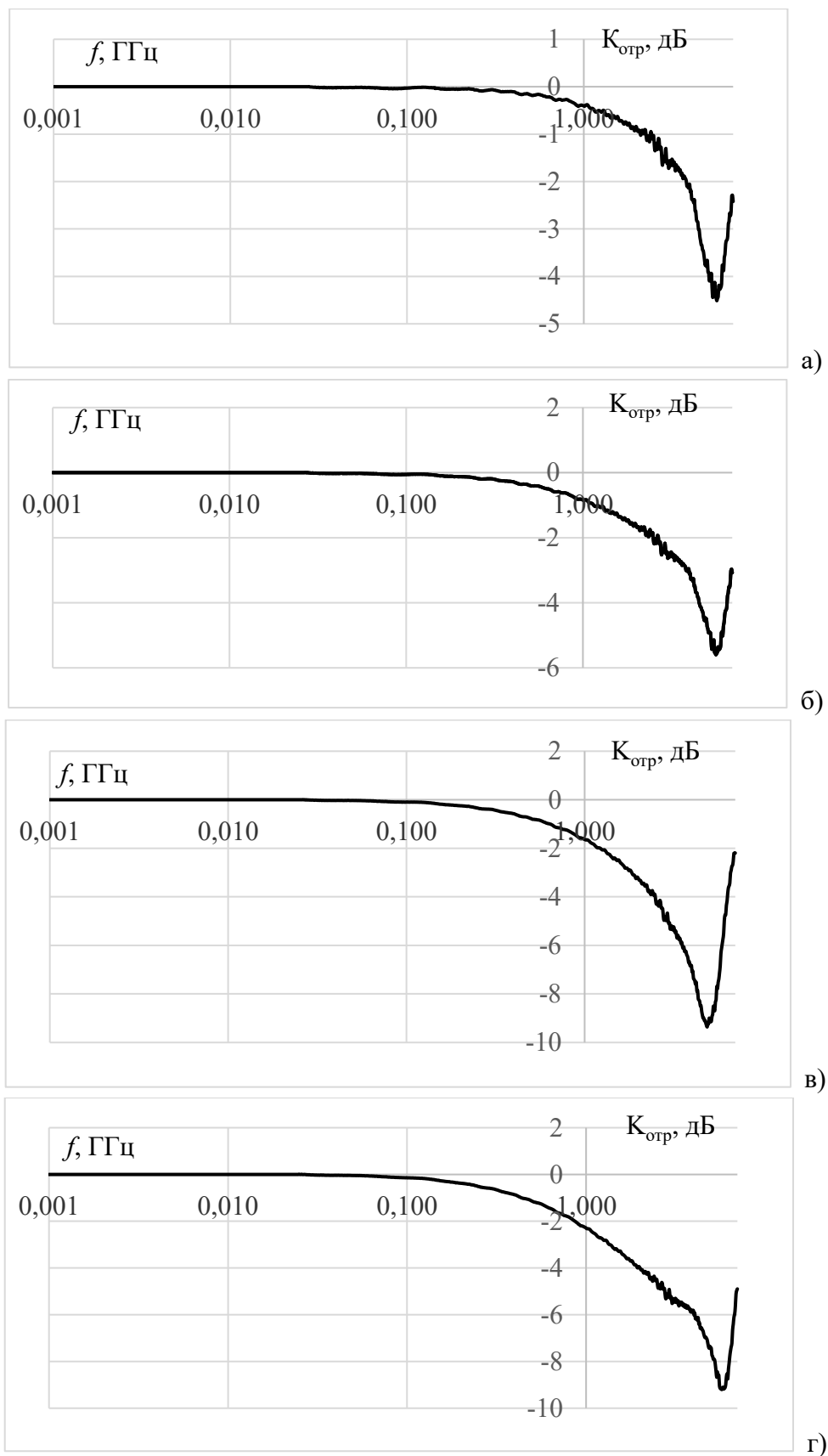


Рисунок 4.18 – Спектры отражения на металлической пластине композитов ПВС-2000НН при разном содержании в % масс. наполнителя:
а) 20% ($h=6,2$ мм); б) 40% ($h=6$ мм); в) 60% ($h=6,1$ мм); г) 80 % ($h=5,9$ мм).

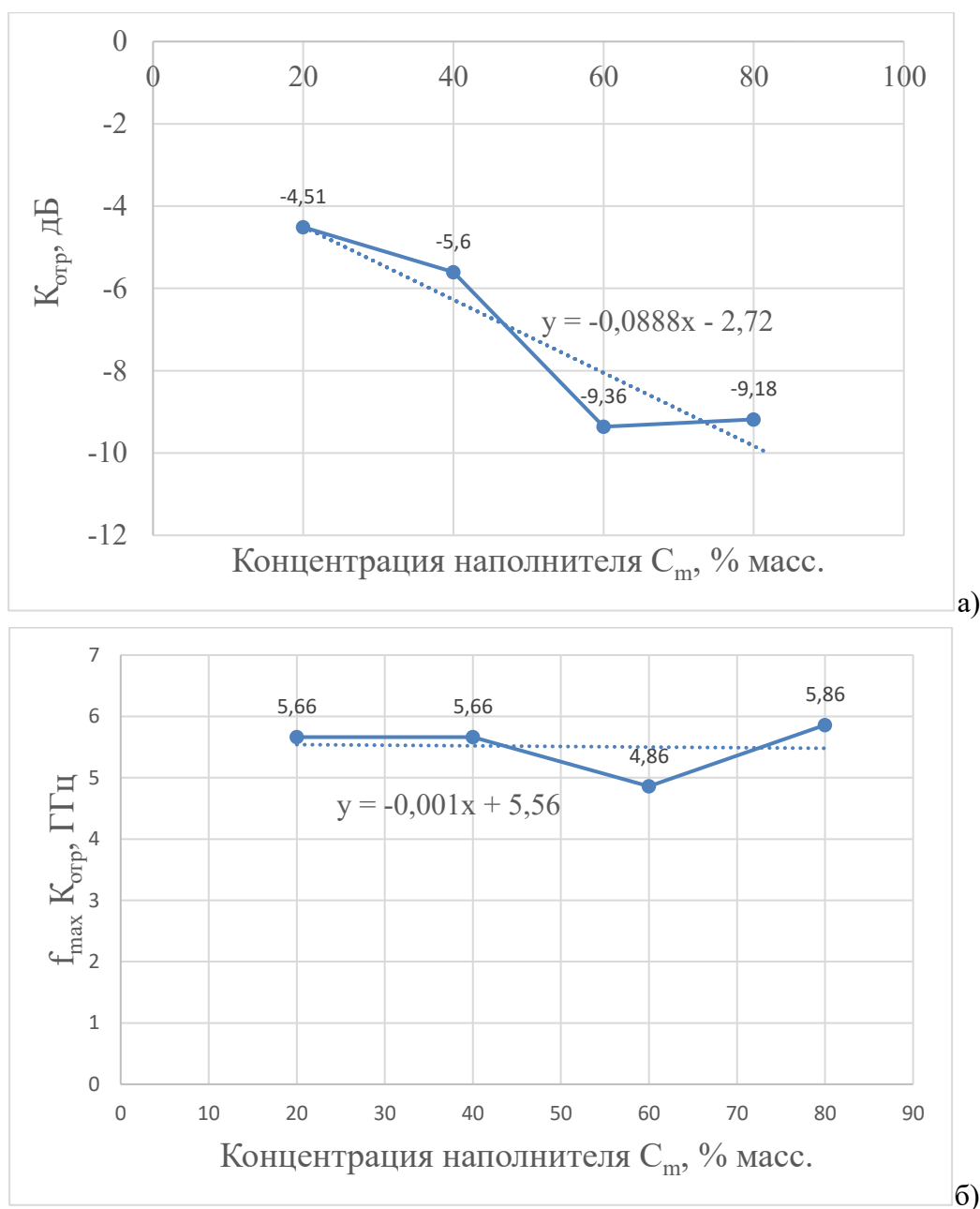


Рисунок 4.19 – Зависимость параметров коэффициента отражения на металлической пластине композитов ПВС-2000НН от массовой доли наполнителя

- а). зависимость величины коэффициента отражения;
- б). зависимость частотного положения максимума $K_{отр}$.

4.2.2 Композиты с матрицей Ф2М и наполнителя в виде частиц феррита 2000НН

На рис. 4.20 представлены спектры комплексной диэлектрической проницаемости композитов, состоящих из матрицы из полимера Ф2М и наполнителя из порошка феррита-шинели 2000НН при разной концентрации последнего в матрице.

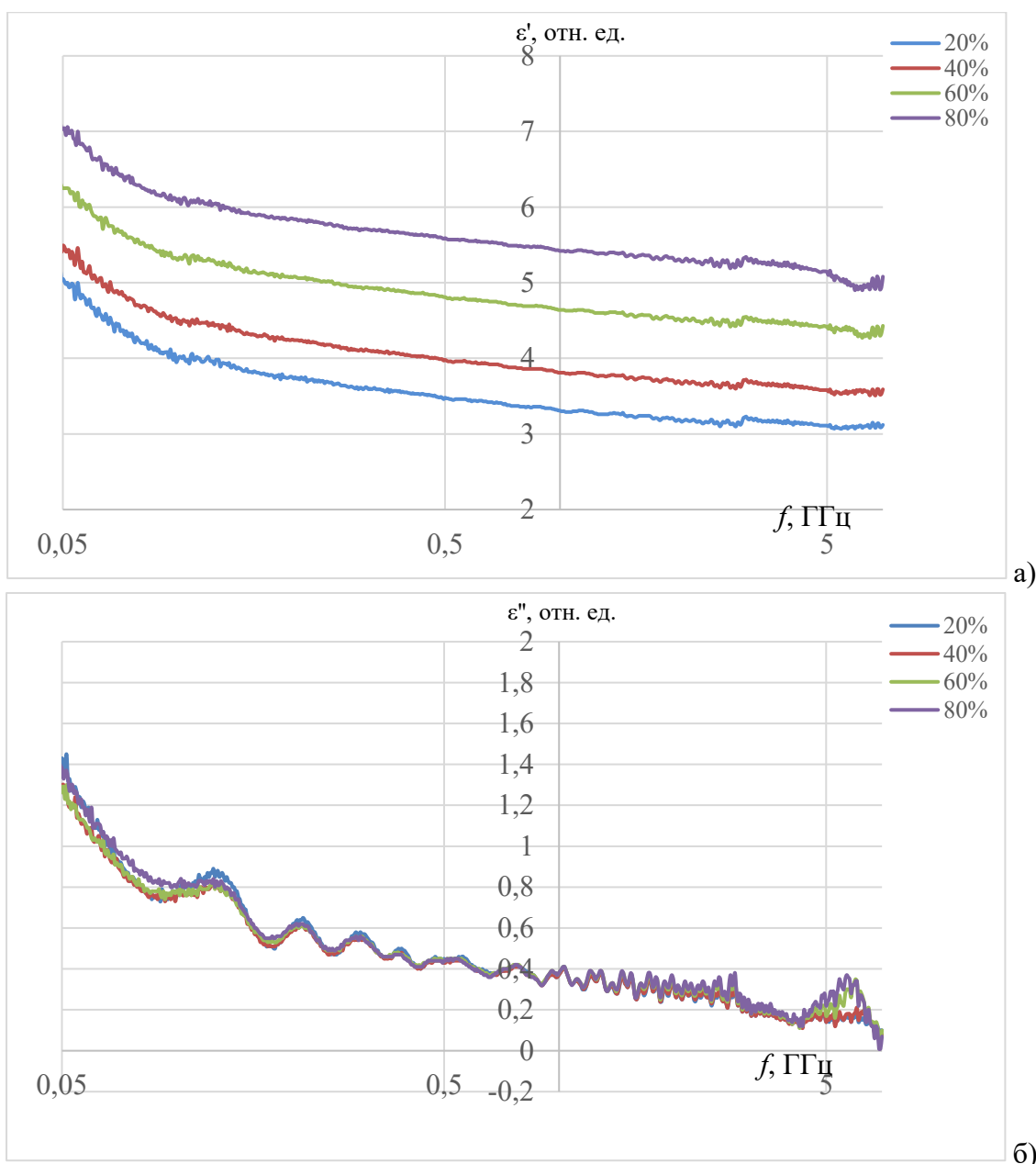


Рисунок 4.20 – Спектры комплексной диэлектрической проницаемости полимерных композитов Ф2М-2000НН при разном содержании в % масс. наполнителя
(а) -действительная часть, б) - мнимая часть)

Как видно из рис. 4.20а, характер спектров ϵ' в случае всех концентраций наполнителя одинаковый – монотонно убывающий. Кривые расположены "веером" - чем выше концентрация, тем выше значения ϵ' на всех частотах. При этом стоит отметить, что повышение концентрации наполнителя с 20% до 80% пропорционально влияет на характер спектров ϵ' (кривые располагаются заметно выше с каждым шагом концентрации в отличие от композита ПВС-2000НН). Наблюдается минимальная дисперсия характеристик на всем рассматриваемом диапазоне частот. Аналогично спектрам для композита ПВС-2000НН

график демонстрирует типичное поведение диэлектрической проницаемости в дисперсных системах - уменьшение с ростом частоты из-за релаксационных процессов.

Легко заметить, что диэлектрический спектр ϵ'' композита Ф2М-2000НН практически не изменяется с ростом концентрации ферритового наполнителя. Фактически, спектры ϵ'' для всех значений C_m практически сливаются. Следует отметить, что для мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' имеет место дисперсия в диапазоне частот от 0,05 ГГц до 0,5 ГГц (см. рис. 4.20). С 0,5 ГГц до 7,0 ГГц наблюдается медленное монотонное уменьшение ϵ'' с ростом частоты f , на которое накладывается явление интерференции.

На рис. 4.21 представлены спектры комплексной магнитной проницаемости композитов, состоящих из матрицы из полимера Ф2М и наполнителя из порошка феррита-шинели 2000НН при разной концентрации последнего в матрице.

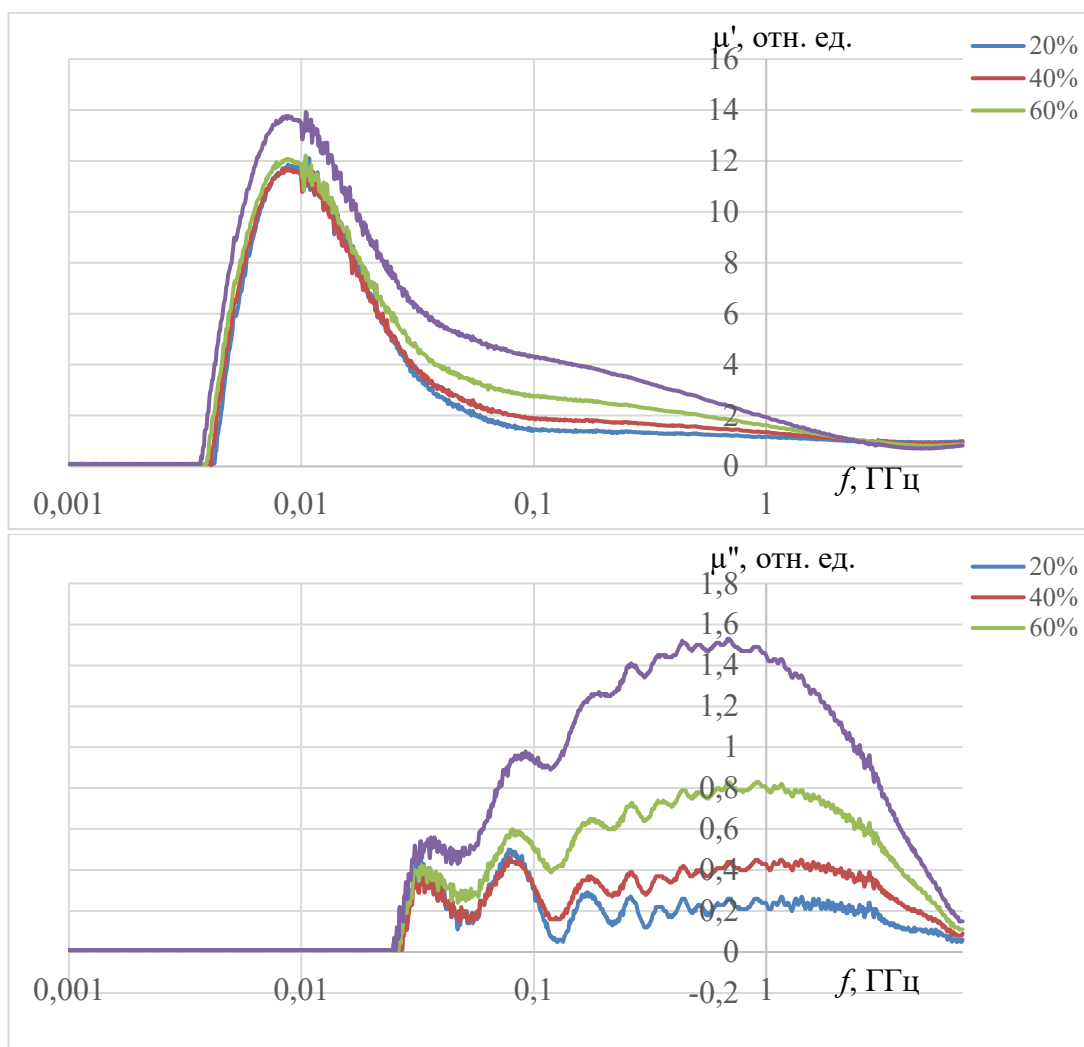


Рисунок 4.21 – Спектры комплексной магнитной проницаемости полимерных композитов Ф2М-2000НН при разном содержании в % масс. наполнителя
(а) -действительная часть, б) - мнимая часть)

Как видно из рис. 4.21, с увеличением содержания наполнителя интенсивность кривых действительной части магнитной проницаемости μ' растет. В диапазоне частот от $f = 0,003773$ ГГц до $f = 0,04012$ ГГц имеет место сильная дисперсия μ' . От $0,04012$ ГГц и далее (вплоть до $7,0$ ГГц) имеет место монотонное медленное уменьшение μ' с ростом частоты f . С увеличением концентрации наполнителя от 20% масс. до 80% масс. максимальное значение диэлектрической проницаемости μ' (значение в максимуме) растет от $8,2$ до $12,33$ (более, чем на 50%). $\mu'_{\max} = 12,33$ и реализуется на частоте $f_{\max} = 0,008829$ ГГц для композита Ф2М-2000НН с 80% -м наполнением ферритом. $\mu'_{\min} = 8,2$ и реализуется на частоте $f_{\max} = 0,0093931$ ГГц для композита Ф2М-2000НН с 20% -м наполнением ферритом 2000НН.

По всему диапазону частот регистрации μ'' (от $f = 0,025545$ ГГц до $f = 7,0$ ГГц) имеет место сильная дисперсия μ'' . Складывается впечатление, что уже при 20% -м содержании наполнителя на спектре μ'' фиксируется разделение механизмов магнитных потерь, - потерь за счет РДГ, и потерь за счет ЕФМР. То есть, на зависимости $\mu'' = f(f, \text{ГГц})$ мы наблюдаем два пика: 1-й пик $\mu''_{1\max} = 0,35$ при $f_{\max1} = 0,0294325$ ГГц и второй пик $\mu''_{2\max} = 0,24$ при $f_{\max2} = 1,24538$ ГГц. Но поскольку, на указанную картину накладывается интерференционная картина, уверенно утверждать об этом нельзя.

С увеличением концентрации наполнителя от 20% масс. до 80% масс. максимальное значение магнитной проницаемости μ'' (значение в максимуме) растет от $0,24$ до $1,51$ (в $6,3$ раз). $\mu''_{\max} = 1,51$ и реализуется на частоте $f_{\max} = 0,71929$ ГГц для композита Ф2М-2000НН с 80% -м наполнением ферритом 2000НН. $\mu''_{\min} = 0,24$ и реализуется на частоте $f_{\max} = 1,1914$ ГГц для композита Ф2М-2000НН с 20% -м наполнением ферритом 2000НН.

На рис. 4.22 представлены спектры отражения на металлической пластине композитов Ф2М-2000НН. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации наполнителя (феррита 2000НН), величина потерь на отражение растет. Зависимость $K_{\text{отр}} = f(C_m, \%)$, где m – массовая доля наполнителя в % - близка к линейной. В соответствии с полученными данными, минимальный коэффициент отражения на металлической пластине ($K_{\text{отр}} = -27,42$ дБ) достигается при $C_m = 80\%$ феррита 2000НН (см. рис. 4.22, в и рис. 4.23, а). Чисто линейной является зависимость частотного положения максимума $K_{\text{отр}}$ (см. рис. 4.23, б).

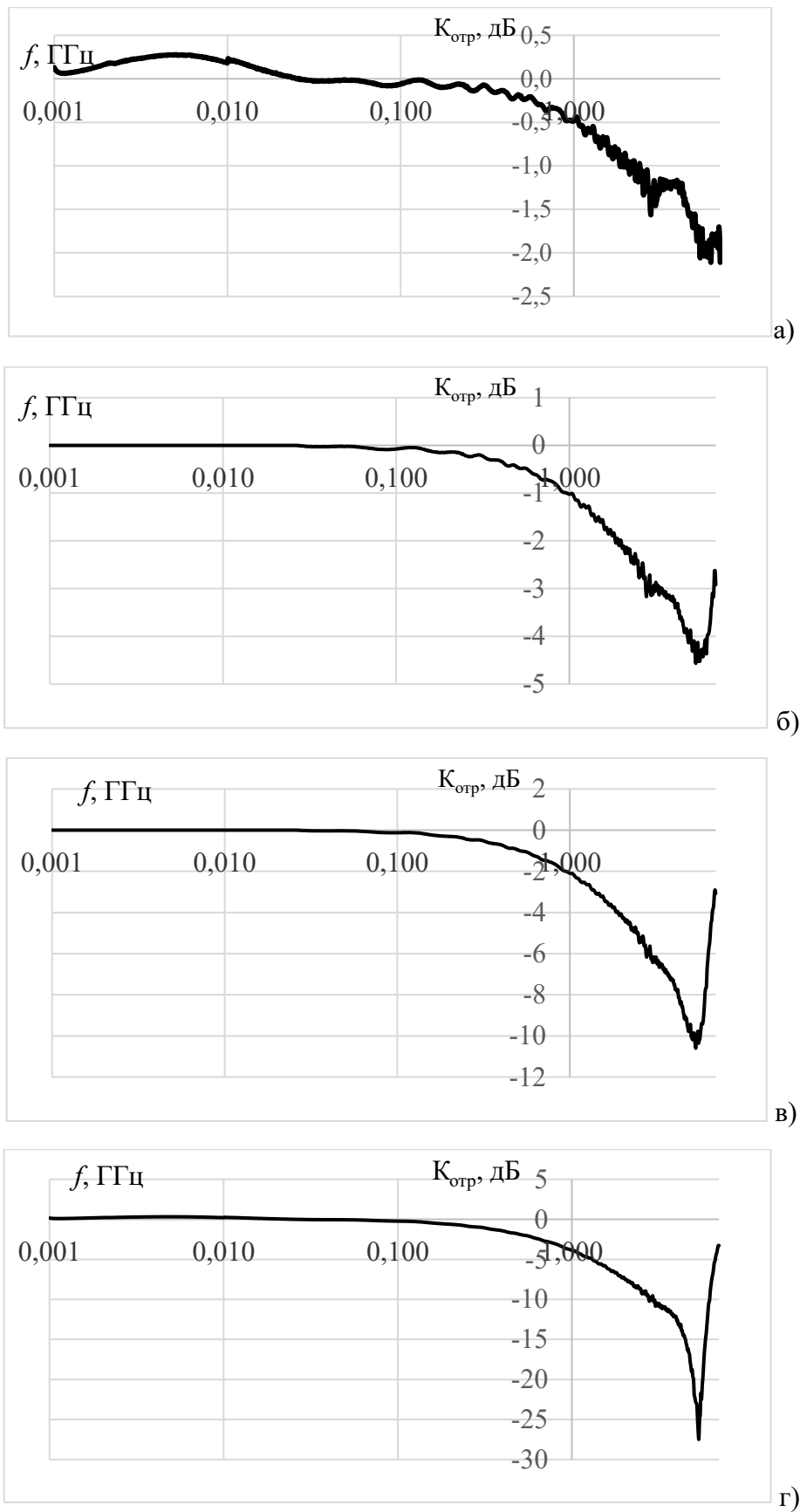


Рисунок 4.22 – Спектры отражения на металлической пластине композитов Ф2М-2000НН при разном содержании в % масс. наполнителя:
а) 20% ($h=5,8$ мм); б) 40% ($h=6,4$ мм); в) 60% ($h=6,2$ мм); г) 80 % ($h=6,5$ мм).

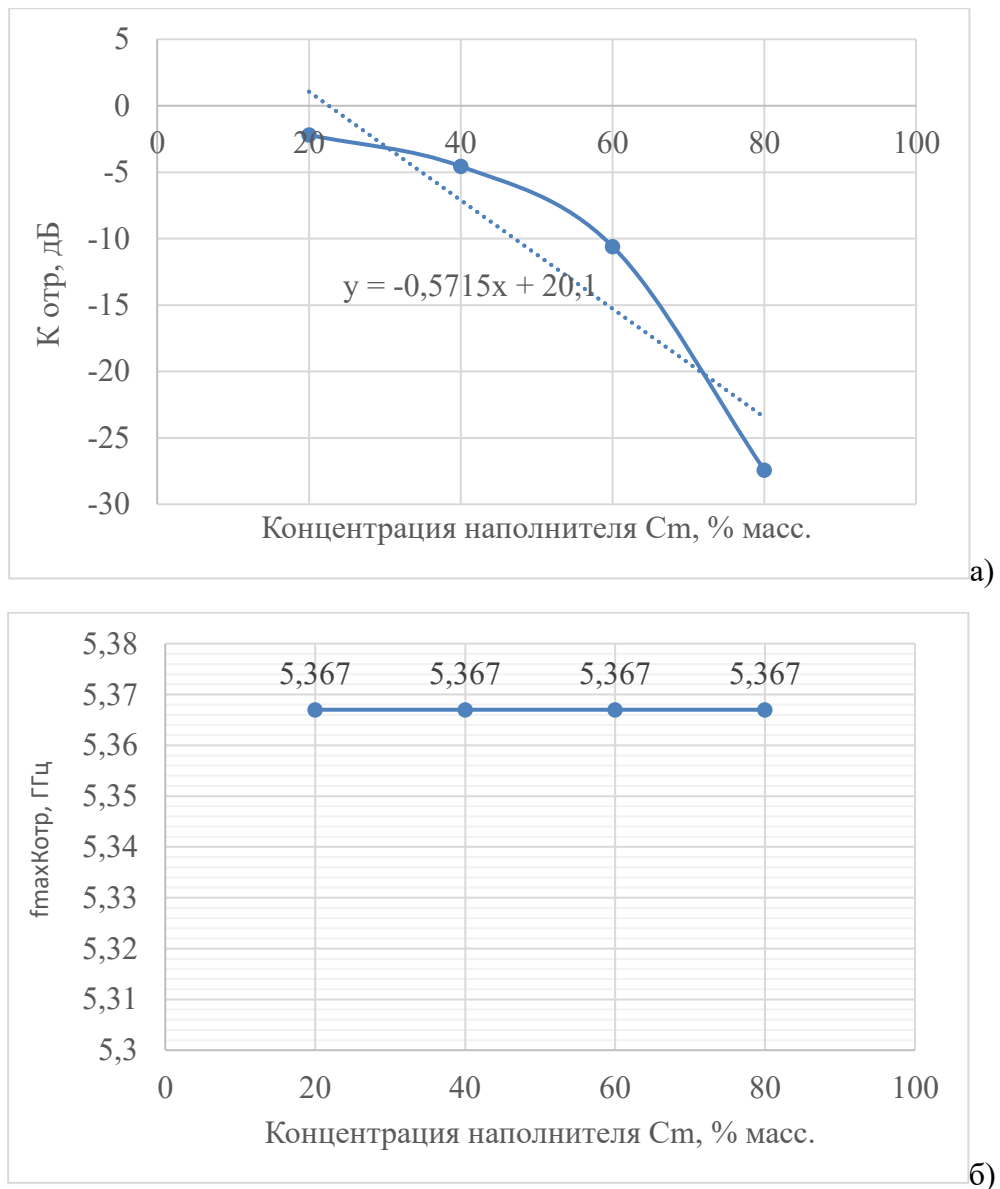


Рисунок 4.23 – Зависимость параметров коэффициента отражения на металлической пластине композитов Ф2М-2000НН от массовой доли наполнителя
а). зависимость величины коэффициента отражения в пике; б). зависимость частотного положения максимума $K_{отр}$.

Следует отметить, что композит Ф2М-2000НН является хорошим радиопоглощающим материалом. Уже при концентрации феррита $C_m = 60$ % в диапазоне частот $\Delta f = 5,089$ ГГц – $5,66$ ГГц коэффициент отражения данного композита $K_{отр} = (-10 \div -10,6)$ ГГц. При концентрации в композите Ф2М-2000НН феррита 2000НН величиной $C_m = 80$ % масс. в диапазоне частот $\Delta f = (2,86 \div 6,18)$ ГГц $K_{отр} < -10$ дБ с минимальным коэффициентом отражения $K_{отр} = -27,42$ дБ при $f = 5,367$ ГГц (см. рис. 4.24). На разработку получено НОУ-ХАУ [173].

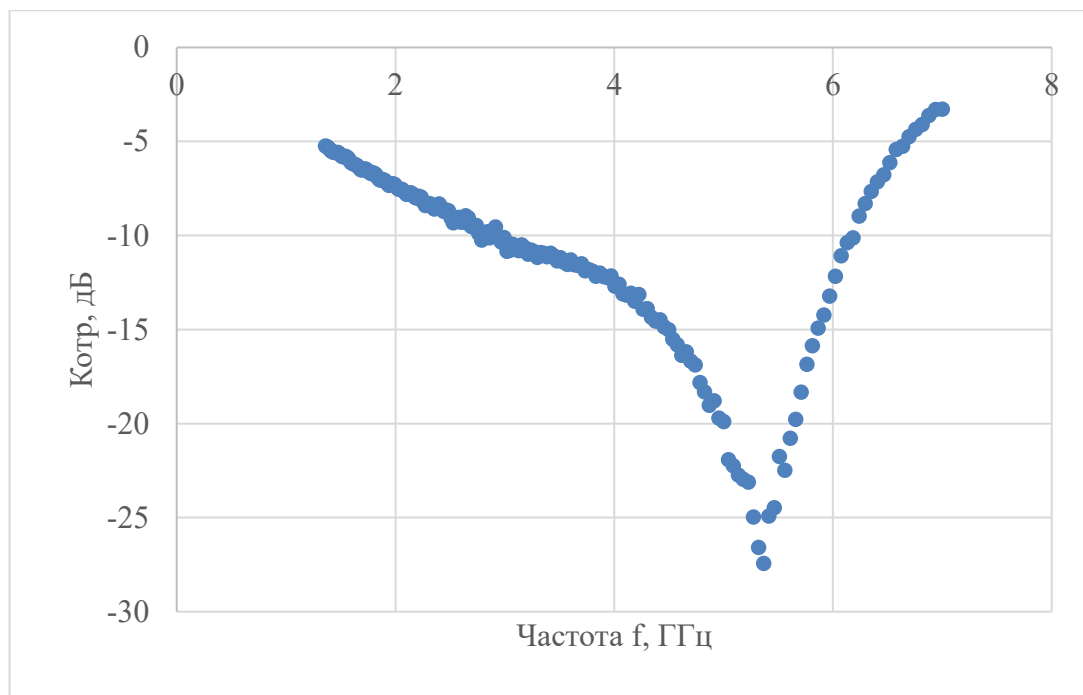


Рисунок 4.24 – Спектр отражения на металлической пластине композита Ф2М-2000НН при содержании феррита $C_m = 80\%$ масс. (лин. масштаб)

4.2.3 Композиты с матрицей Ф42 и наполнителя в виде частиц феррита 2000НН

На рис. 4.25 представлены спектры комплексной диэлектрической проницаемости композитов, состоящих из матрицы из полимера Ф42 и наполнителя из порошка феррита-шинели 2000НН при разной концентрации последнего в матрице [168-172].

Как видно из рис. 4.25, с увеличением содержания наполнителя кривые частотной зависимости действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' по форме не проявляют в поведении определенной зависимости от концентрации наполнителя. В диапазоне частот 0,0014763 ГГц – 0,01874 ГГц имеет место сильная дисперсия ϵ' , от 0,01874 ГГц и далее (вплоть до 7,0 ГГц) имеет место монотонное медленное уменьшение ϵ' с ростом частоты f [168-172].

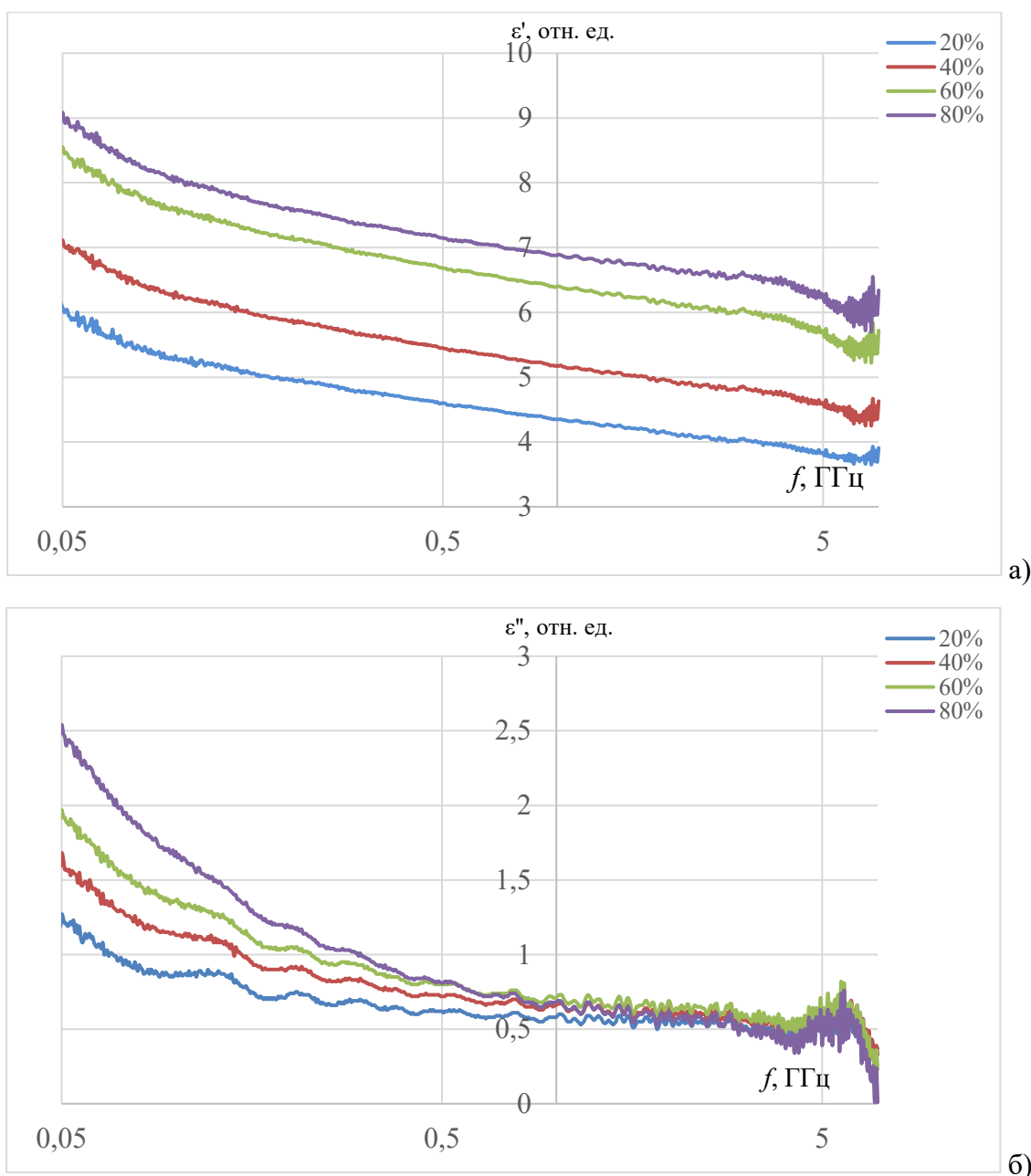


Рисунок 4.25 – Спектры комплексной диэлектрической проницаемости полимерных композитов Ф42-2000НН при разном содержании в % масс. наполнителя
(а) -действительная часть, б) - мнимая часть)

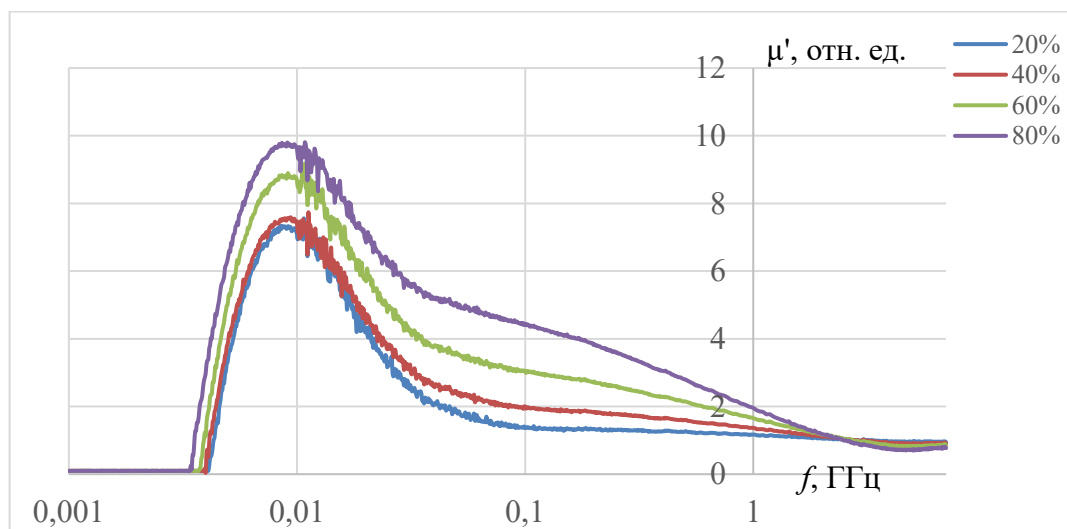
Как видно из рис. 4.25а, характер спектров ϵ' в случае всех концентраций наполнителя одинаковый – монотонно убывающий. Кривые расположены "веером" - чем выше концентрация, тем выше значения ϵ' на всех частотах. При этом стоит отметить, что повышение концентрации наполнителя с 40% до 60% довольно резко влияет на характер спектров ϵ' . При этом при росте концентрации от 60% до 80% прирост в ϵ' уже не такой значительный. Наблюдается минимальная дисперсия характеристик на всем

рассматриваемом диапазоне частот, за исключением диапазона от 6 до 7 ГГц (на этом отрезке спектра дисперсия немного сильнее в связи с ограничением исследуемого диапазона). Аналогично спектрам для композита ПВС-2000НН и Ф2М-2000НН график демонстрирует типичное поведение диэлектрической проницаемости в дисперсных системах - уменьшение с ростом частоты из-за релаксационных процессов.

Поведение спектра для мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' композита Ф42-2000НН почти совпадает для соответствующего спектра композита ПВС-2000НН (с ростом концентрации наблюдается "верный" характер кривых ϵ'') Однако данный характер реализуется только до частоты 2 ГГц. После данной границы кривые для всех концентраций почти неразличимо "сливаются" в одну зависимость.

На рис. 4.26 представлены спектры комплексной магнитной проницаемости композитов, состоящих из матрицы из полимера Ф42 и наполнителя из порошка феррита-шпинели 2000НН при разной концентрации последнего в матрице.

Как видно из рис. 4.26, с увеличением содержания наполнителя интенсивность кривых действительной части магнитной проницаемости μ' растет. В диапазоне частот от $f = 0,003454$ ГГц до $f = 0,1$ ГГц имеет место сильная дисперсия μ' . От 0,1 ГГц до 1,9 ГГц имеет место монотонное уменьшение μ' с ростом частоты f (чем выше концентрация наполнителя, тем выше скорость падения μ' с ростом частоты). От 1,9 ГГц до 7,0 ГГц значение μ' равно минимальному и больше не зависит от частоты. С увеличением концентрации наполнителя от 20% масс. до 80 % масс. максимальное значение магнитной проницаемости μ' (значение в максимуме) растет от 7,14 до 9,75 (более, чем на 36,5 %). $\min \mu'_{\max} = 7,14$ и реализуется на частоте $f_{\max} = 0,01008$ ГГц для композита Ф42-2000НН с 20%-м наполнением ферритом. $\max \mu'_{\max} = 9,75$ и реализуется на частоте $f_{\max} = 0,0093103$ ГГц для композита Ф42-2000НН с 80%-м наполнением ферритом 2000НН.



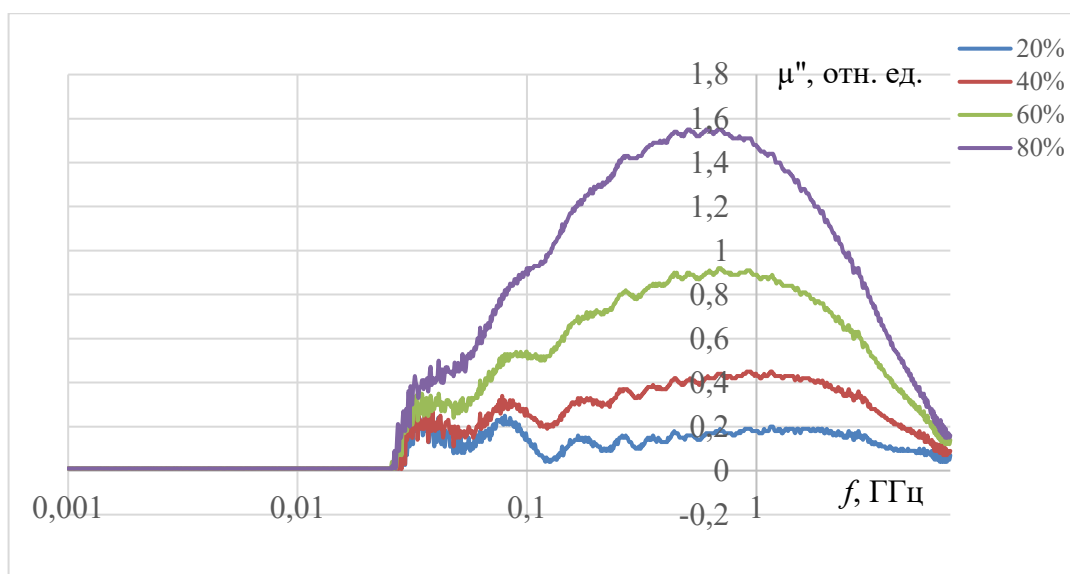
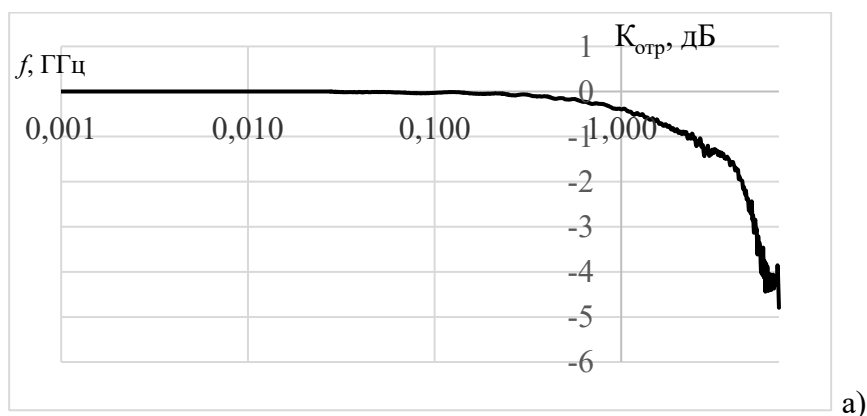


Рисунок 4.26 – Спектры комплексной магнитной проницаемости полимерных композитов Φ42-2000НН при разном содержании в % масс. наполнителя
(а) -действительная часть, б) - мнимая часть)

По всему диапазону частот регистрации μ'' (от $f = 0,02670$ ГГц до $f = 7,0$ ГГц) имеет место сильная дисперсия μ'' . С увеличением концентрации наполнителя от 20% масс. до 80 % масс. максимальное значение магнитной проницаемости μ'' (значение в максимуме) растет от 0,24 до 1,53 (в 6,37 раз). $\text{Max} \mu''_{\text{max}} = 1,53$ и реализуется на частоте $f_{\text{max}} = 0,64679$ ГГц для композита Φ2М-2000НН с 80%-м наполнением ферритом 2000НН. $\text{Min} \mu''_{\text{max}} = 0,24$ и реализуется на частоте $f_{\text{max}} = 1,180955$ ГГц для композита Φ2М-2000НН с 20%-м наполнением ферритом 2000НН.



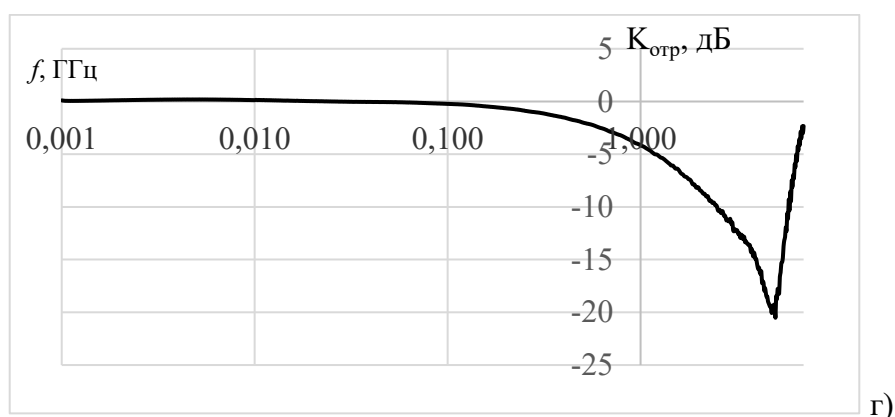
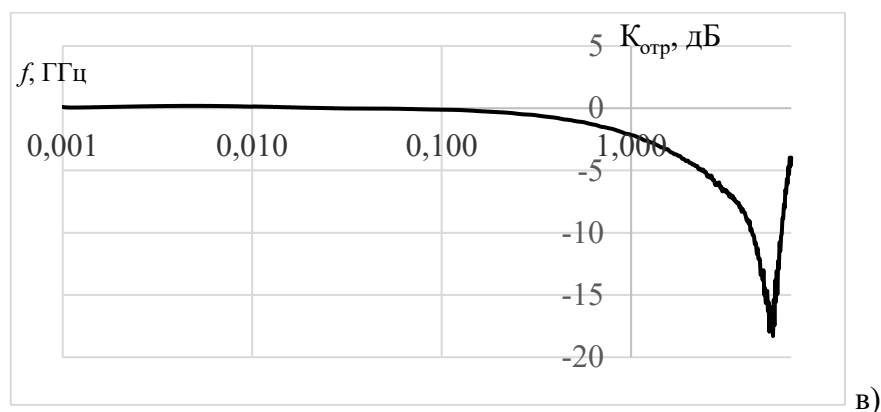
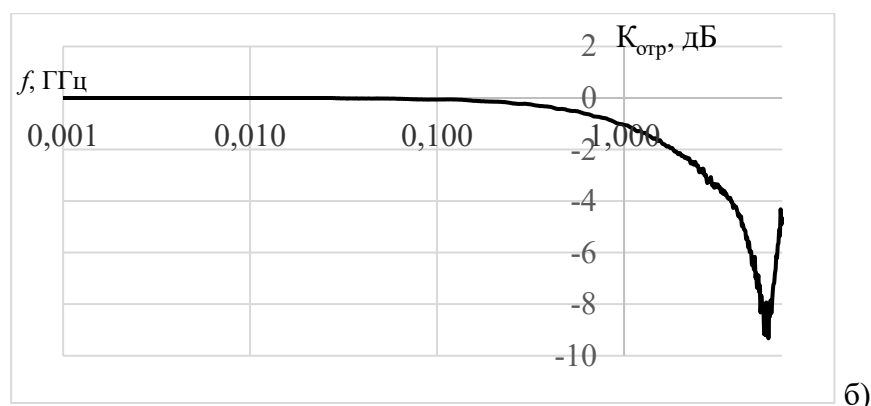


Рисунок 4.27 – Спектры отражения на металлической пластине композитов Ф42-2000НН при разном содержании в % масс. наполнителя:

а) 20% ($h=5,7$ мм); б) 40% ($h=6,2$ мм); в) 60% ($h=6,1$ мм); г) 80 % ($h=6$ мм).

На рис. 4.27 представлены спектры отражения на металлической пластине композитов Ф42-2000НН [168-172]. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации наполнителя (феррита 2000НН), величина потерь на отражение растет. Зависимость $K_{отр} = f(C_m, \%)$, где m – массовая доля наполнителя в % - очень близка к линейной. В соответствии с полученными данными, минимальный коэффициент отражения на металлической пластине ($K_{отр} = -20,52$ дБ) достигается при $C_m = 80\%$ феррита 2000НН (см. рис. 4.27, г и рис. 4,28, а). Чисто линейной является зависимость частотного положения максимума $K_{отр}$

(см. рис. 4.28, б). С ростом концентрации наполнителя частота положения пика $K_{отр}$ линейно сдвигается в область меньших частот (рис. 4.28, б).

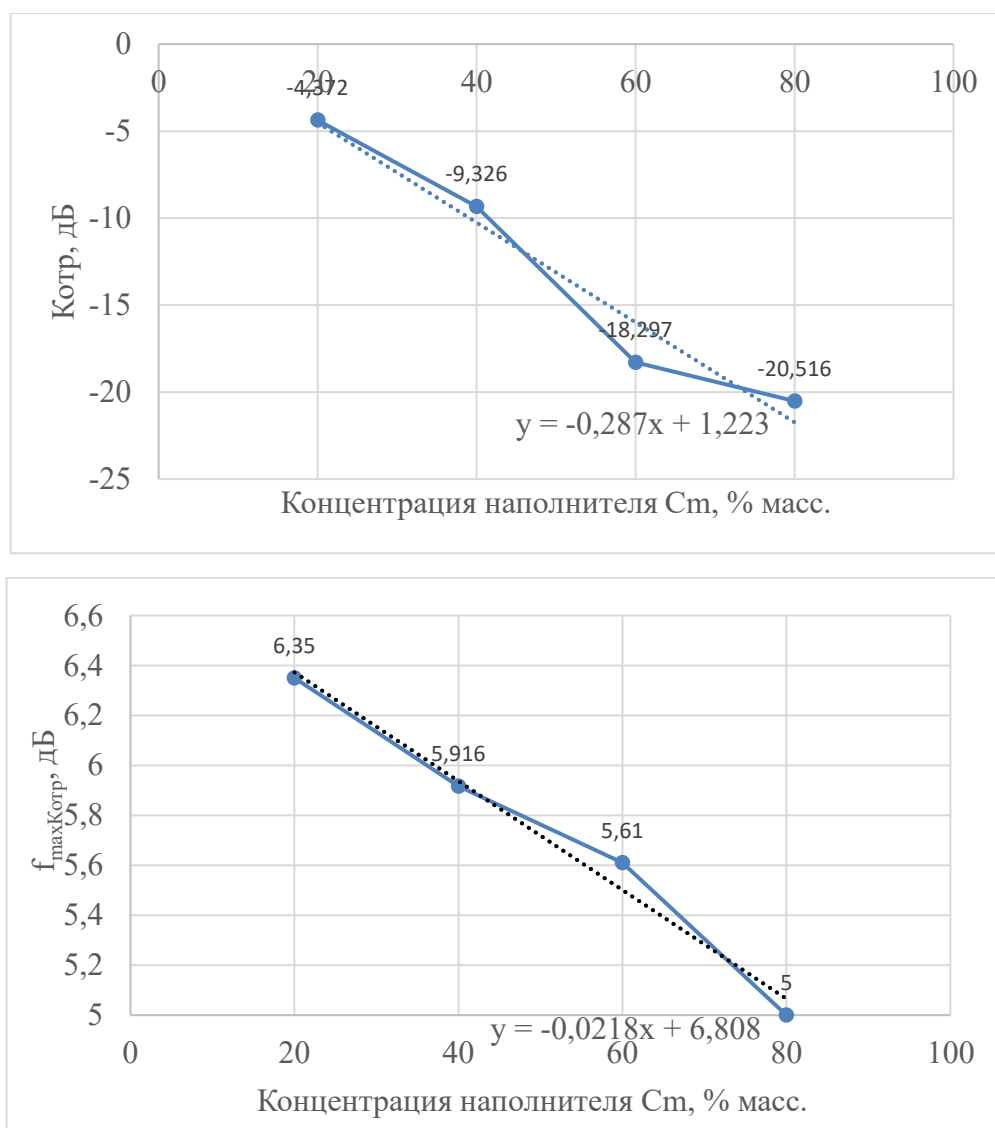


Рисунок 4.28 – Зависимость параметров коэффициента отражения на металлической пластине композитов Ф42-2000НН от массовой доли наполнителя

а) зависимость величины коэффициента отражения в пике;

б) зависимость частотного положения максимума $K_{отр}$.

Следует отметить, что композит Ф42-2000НН является хорошим РПМ. Уже при концентрации феррита $C_m = 60$ % в диапазоне частот $\Delta f = 4,38$ ГГц – $6,24$ ГГц коэффициент отражения данного композита $K_{отр} = (-10 \div -18,3)$ ГГц (см. рис. 4.29, а). При концентрации в композите Ф42-2000НН феррита 2000НН величиной $C_m = 80$ % масс. в диапазоне частот $\Delta f = (2,5 \div 5,92)$ ГГц $K_{отр} < -10$ дБ с минимальным коэффициентом отражения $K_{отр} = -20,52$ дБ при $f = 5,0$ ГГц (см. рис. 4.29, б). На разработку получено НОУ-ХАУ [174].

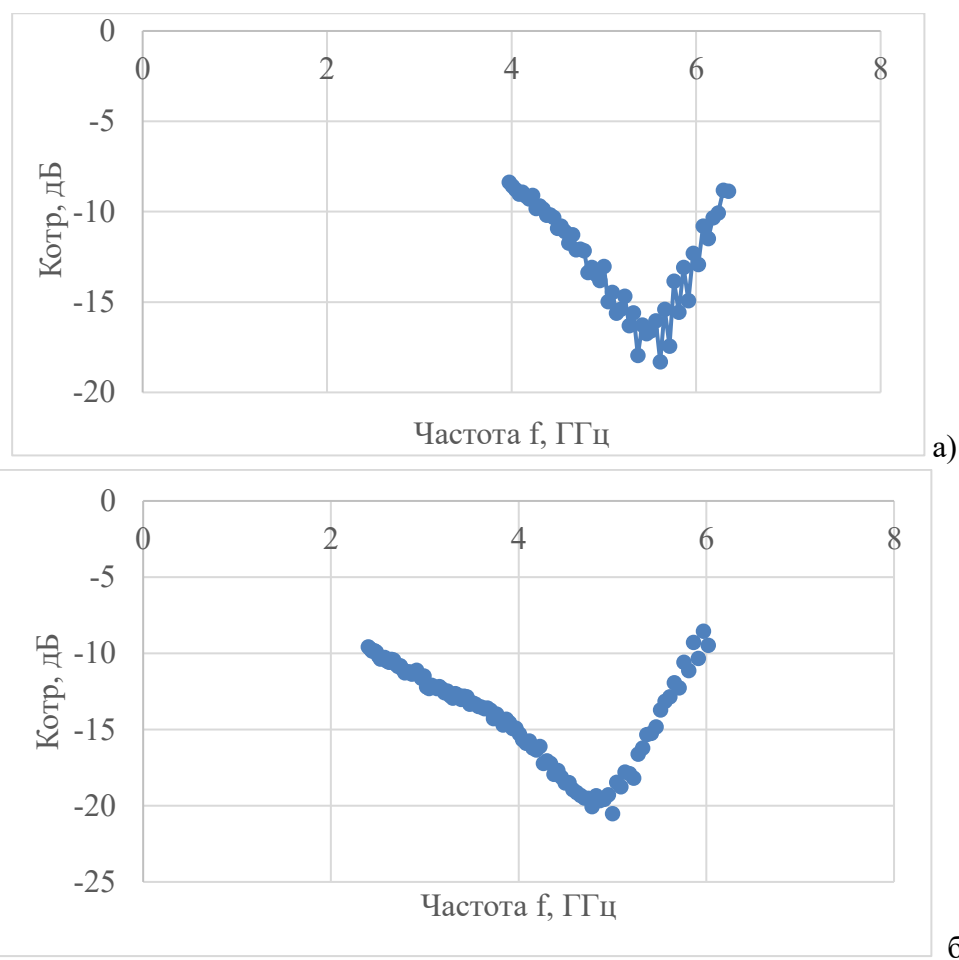


Рисунок 4.29 – Спектр отражения на металлической пластине композита $\Phi 42-2000\text{НН}$ при разном содержании феррита $C_m = 80\%$ масс. (лин. масштаб)
а) 60% масс.; б). 80% масс

Таким, образом из всех изготовленных и исследованных в настоящей работе композитов только композиты $\Phi 2\text{М}-2000\text{НН}$ и композиты $\Phi 42-2000\text{НН}$ являются хорошими РПМ при концентрации магнитной фазы 60-80 % масс.

4.3 О природе двойного пика на спектрах отражения некоторых исследованных композитов

Как показали проведенные исследования (см. § 4.1), для целого ряда полученных и исследованных в настоящей работе композитов характерно наличие двух пиков на спектрах отражения $K_{отр} = f(f, \text{ГГц})$. Такими композитами являются ПВС-УИГ (см. рис. 4.3, а, б, в и г), $\Phi 2\text{М}-\text{УИГ}$ (см. рис. 4.8, а, б, в и г) и $\Phi 42-\text{УИГ}$ (см. рис. 4.13, а, б и в, за исключением композита при концентрации наполнителя $C_m = 80\%$ масс.).

Проанализируем более детально спектры $K_{отр}$ с наличием двух пиков.

В табл. 4.1 представлены некоторые характеристики пиков спектров отражения композитов, содержащих два максимума.

Таблица 4.1 - Некоторые характеристики пиков спектров отражения композитов с двумя максимумами

Композит	$f_{mK_{отр}}$ 1-го пика, ГГц	$f_{mK_{отр}}$ 2-го пика, ГГц	f_{min} между 1-м и 2-м пиками, ГГц	Интенсивность min между 1-м и 2- м пиками, дБ
ПВС-YIG(20%)	2,787	5,66	4,226	- 1,00
ПВС-YIG(40%)	2,787	6,022	4,226	- 0,56
ПВС-YIG(60%)	2,787	5,463	4,226	- 0,738
ПВС-YIG(80%)	2,274	6,022	4,226	- 0,55
Ф2М-YIG(20%)	2,787	6,184	4,043	- 0,742
Ф2М-YIG(40%)	2,787	6,184	4,226	- 0,639
Ф2М-YIG(60%)	2,274	6,184	4,226	- 0,616
Ф2М-YIG(80%)	2,274	5,045	4,226	- 0,55
Ф42-YIG(20%)	2,787	6,184	4,043	-0,742
Ф42-YIG(40%)	2,787	5,84	4,226	-1,189
Ф42-YIG(60%)	2,156	5,135	4,226	- 2,316

Как видно из табл. 4.1, а также из ранее приведенных рисунков рис. 4.3, а, б, в и г; рис. 4.8, а, б, в и г и рис. 4.13, а, б и в, частотное положение максимума 1-го пика в семи случаях из 11 составляет 2,787 ГГц, в трех случаях из одиннадцати - 2,274 ГГц и в одном случае из одиннадцати составляет 2,156 ГГц. Для 2-го пика характерна большая разнообразность. Так, частотное положение 2-го пика в четырех случаях из 11 составляет 6,184 ГГц, в двух случаях из одиннадцати - 6,022 ГГц и по одному случаю из одиннадцати – 5,84 ГГц, 5,66 ГГц, 5,463 ГГц, 5,135 ГГц и 5,045 ГГц. Разница между минимальным и максимальным значениями частотного положения максимума 2-го пика оставляет ~ 20%.

Если говорить о частотном положении провала интенсивности (частотном положении минимума) между 1-м и 2-м пиками, то его частота в девяти из 11 случаев равна 4,226 ГГц и в двух из одиннадцати – 4,043 ГГц. Разница между этими значениями – меньше 5%.

Возникает вопрос: «Что может быть причиной обнаруженного появления провала интенсивности на спектрах $K_{отр}$?». Рассмотрим процесс регистрации спектра отражения композита (см. рис. 4.30).



Рисунок 4.30 – Схема возникновения интерференционной картины при регистрации спектра отражения композита

1 - образец композита; 2 – металлическая пластина

Падающая на поверхность композита электромагнитная волна отражается от поверхности композита и от металлической пластины. Две отраженные ЭМВ являются когерентными и создают интерференционную картину. Условие минимума интерференции имеет вид [175]:

$$\Delta = (2m + 1) \cdot \lambda/2, \quad (4.1)$$

где: Δ – разность хода;

m – порядок интерференции;

λ – длина волны.

Поскольку отраженная от металлической пластины волна проходит две толщины образца композита, то выражение для разности хода Δ примет вид:

$$\Delta = 2nh, \quad (4.2)$$

где: n – показатель преломления композита;

h – толщина образца композита.

С учетом (4.2) формула (4.1) примет следующий вид:

$$2nh = (2m + 1) \cdot \lambda/2 . \quad (4.3)$$

И окончательно:

$$4nh = (2m + 1) \cdot \lambda . \quad (4.4)$$

Определим порядок наблюдаемого интерференционного минимума для конкретного образца композита Ф2М-YIG с концентрацией ферритового наполнителя $C_m = 80\%$ масс. Для данного композита толщина $h = 6,6$ мм, на частоте провала интенсивности ($f=4,226$ ГГц) $\epsilon' = 6,6$, $\mu' = 0,68$. Частоте провала ($f=4,226$ ГГц) соответствует длина волны $\lambda = 71$ мм. Таким образом, показатель преломления композита на этой частоте $n = (\epsilon' \cdot \mu')^{1/2} = 2,57$. Расчет порядка интерференции m дает:

$$2 \cdot 2,57 \cdot 6,6 = (2m + 1) \cdot 71/2 . \quad (4.5)$$

И получаем из (4.5), что $m = 0,02$. То есть, узел (минимум) интерференции с частотным положением $f = 4,226$ ГГц является нулевым.

Возникают естественные вопросы: «А почему мы наблюдаем только один (нулевой) интерференционный минимум на спектрах $K_{отр}$ наших композитов? Где остальные минимумы? И почему не наблюдаются интерференционные максимумы?».

Значения интерференционных максимумов можно получить путем расчета из формулы [175]:

$$2nh = m \cdot \lambda . \quad (4.6)$$

В табл. 4.2 представлены значения частотного положения интерференционных минимумов и максимумов для композита Ф2М-YIG с концентрацией ферритового наполнителя $C_m = 80\%$ масс.

Таблица 4.2 – Частотное положение интерференционных минимумов и максимумов композита Ф2М-YIG с $C_m = 80\%$ масс.

Порядок интерференции m	Част. полож. минимумов f_{min} , ГГц	λ_{min} , мм	Част. полож. максимумов f_{max} , ГГц	λ_{max} , мм	Примечания
0	4,226	71,00	-	-	Результат эксперимента (по данным рас-чета $f_{min} = 4,42$ ГГц; $\lambda_{min} = 67,8$ мм)

1	13,265	22,62	8,844	33,92	расчет
2	22,124	13,56	17,686	16,96	расчет
3	30,960	9,69	26,530	11,308	расчет

При расчетах использовалась следующая связь частоты электромагнитной волны с ее длиной:

$$f = c / \lambda , \quad (4.7)$$

где: c – скорость света.

Анализ численных значений таблицы 4.2 дает одинаковые значения по шкале частот между ближайшими минимумами, ближайшими максимумами и ближайшими минимумами и максимумами, что и должно быть в соответствии с законами интерференции [175]. Эти результаты подтверждают правильность нашего объяснения наличия двух пиков на спектрах отражения части некоторых полученных нами и исследованных композитов.

Частотное положение всех узлов (минимумов) и пучностей (максимумов) интерференционной картины (**за исключением нулевого узла**) находится за пределами рабочего диапазона частот нашей установки. По этой причине мы и смогли наблюдать только 0-й узел (интерференционный минимум).

Тот факт, что на спектрах отражения композитов ПВС-2000НН, Ф2М-2000НН и Ф42-2000НН мы не наблюдаем провала интенсивности, не наблюдаем двух пиков объясняется тем, что в данных композитах основные пики поглощения – существенно интенсивнее, чем в композитах на основе $Y_3Fe_5O_{12}$, и эти интенсивные пики «забивают» обусловленные интерференцией эффекты.

4.4 Выводы по главе 4

1) Методом термопрессования получены магнитные полимерные композиты с ферритовыми наполнителями ПВС-YIG, Ф2М-YIG, Ф42-YIG, ПВС-2000НН, Ф2М-2000НН и Ф42-2000НН с концентрацией наполнителя $C_m = 20\%$ масс., $C_m = 40\%$ масс., $C_m = 60\%$ масс. и $C_m = 80\%$ масс.

2) В диапазоне частот 0,05 ГГц – 7,0 ГГц изучены электромагнитные свойства (комплексная диэлектрическая проницаемость ϵ^* , комплексная магнитная проницаемость μ^*) и радиопоглощающие свойства (коэффициент отражения на металлической пластине $K_{отр}$) полученных композитов.

3) Установлено, что спектры отражения полученных композитов с наполнителем из порошка $Y_3Fe_5O_{12}$ (за исключением композита Ф42-YIG с $C_m = 80\%$ масс.) состоят из двух пиков, причем частотное положение 1-го пика и частотное положение 2-го пика имеют близкие значения для всех композитов, а частотное положение «провала интенсивности» (минимума) между 1-м и 2-м пиком в 83-х % случаев является одинаковым для всех композитов с и равно $f_{min} = 4,226$ ГГц.

4) Наличие двух пиков на спектрах отражения композитов с наполнителем из порошка $Y_3Fe_5O_{12}$ обусловлено явлением интерференции, а минимум ($f_{min} = 4,226$ ГГц) между 1-м и 2-м пиками $K_{отр}$ соответствует нулевому узлу интерференционной картины.

5) Отсутствие на спектрах отражения композитов ПВС-2000НН, Ф2М-2000НН и Ф42-2000НН результатов интерференционной картины объясняется тем, что в данных композитах основные пики поглощения – существенно интенсивнее, чем в композитах на основе $Y_3Fe_5O_{12}$, и эти интенсивные пики «забивают» обусловленные интерференцией эффекты.

6) Интенсивность коэффициента отражения композитов «полимер-YIG» – недостаточна для их использования в качестве радиопоглощающих материалов в частотном диапазоне 0,05–7,0 ГГц.

7) Магнитный полимерный композит Ф2М-2000НН является хорошим РПМ при концентрации наполнителя $C_m = (60–80)\%$ масс. Для данного композита в диапазоне частот $\Delta f = (2,86 \div 6,18)$ ГГц $K_{отр} < -10$ дБ с минимальным коэффициентом отражения $K_{отр} = -27,42$ дБ при $f = 5,367$ ГГц. На данный композит получено свидетельство НОУ-ХАУ.

8) Магнитный полимерный композит Ф42-2000НН является хорошим РПМ при концентрации наполнителя $C_m = (60–80)\%$ масс. Для данного композита в диапазоне частот $\Delta f = (2,5 \div 5,92)$ ГГц $K_{отр} < -10$ дБ с минимальным коэффициентом отражения $K_{отр} = -20,52$ дБ при $f = 5,0$ ГГц. На данный композит получено свидетельство НОУ-ХАУ.

9) Предложена модель, позволяющая оценить влияние на магнитную проницаемость феррит-полимерных композитов значений магнитных проницаемостей полимерной матрицы и феррита, размеров частиц ферритового наполнителя и толщины прослойки полимерной матрицы между частицами феррита.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработаны эффективные радиопоглощающие ферриты и феррит-полимерные композиты (а также способы их получения), позволяющие достигать поглощения электромагнитных волн на уровне лучших отечественных и мировых аналогов. В частности:

- разработан «Способ получения радиопоглощающего ЖИГ» (НОУ-ХАУ №12-219-2025 ОИС от «18» сентября 2025 г., зарегистрировано в Депозитарии но-хау НИТУ МИСИС);

- определены оптимальные технологические режимы получения Ni-Zn-ферритов-шпинелей 1000НН и 2000НН с максимальными значениями потерь на отражение -21,47 дБ и -25,5 дБ, соответственно; показано, что изменение температуры спекания данных ферритов от 1200 °С до 1400 °С позволяет варьировать интенсивность, частотное положение и частотную ширину пика отражения;

- разработан феррит-шпинель $\text{Li}_{0,37}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$, являющийся эффективным РПМ в диапазоне частот от 0,8 ГГц до 3,5 ГГц с максимумом потерь на отражение -23 дБ при $f_{\text{max}} = 1,2$ ГГц (патент РФ № 2759859);

- разработан феррит-полимерный композит Ф2М-2000НН, позволяющий при концентрации наполнителя $C_m = (60 - 80)\%$ масс достичь в диапазоне частот $\Delta f = (2,86 \div 6,18)$ ГГц $K_{\text{отр}} < -10$ дБ с минимальным коэффициентом отражения $K_{\text{отр}} = -27,42$ дБ при $f = 5,367$ ГГц (НОУ-ХАУ №10-219-2025 ОИС от «18» сентября 2025 г., зарегистрировано в Депозитарии но-хау НИТУ МИСИС);

- разработан феррит-полимерный композит Ф42-2000НН, позволяющий при концентрации наполнителя $C_m = (60 - 80)\%$ масс. достичь в диапазоне частот $\Delta f = (2,5 \div 5,92)$ ГГц $K_{\text{отр}} < -10$ дБ с минимальным коэффициентом отражения $K_{\text{отр}} = -20,52$ дБ при $f = 5,0$ ГГц (НОУ-ХАУ №38-219-2022 ОИС от «29» декабря 2022 г., зарегистрировано в Депозитарии но-хау НИТУ МИСИС).

- в диапазоне частот 0,05 ГГц-7,0 ГГц изучено поведение комплексной диэлектрической проницаемости, комплексной магнитной проницаемости и коэффициента отражения на металлической пластине всех полученных объектов исследования;

- изучено влияние концентрации ферритового наполнителя ($C_m = 20\%$ масс., $C_m = 40\%$ масс., $C_m = 60\%$ масс. и $C_m = 80\%$ масс.) на электромагнитные и радиопоглощающие свойства исследованных феррит-полимерных композитов.

2. Впервые методом РТС были синтезированы поликристаллические образцы $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, исследованы их кристаллическая и магнитная структура, параметры петли

магнитного гистерезиса, электрофизические свойства, электромагнитные и радиопоглощающие свойства. Определены оптимальные технологические режимы получения качественных образцов $Y_3Fe_5O_{12}$ методом РТС. На примере ЖИГ в очередной раз подтверждена высокая энерго- и временная эффективность технологии РТС по сравнению с технологией КТ.

Установлено влияние технологических режимов РТС на характеристики пика $K_{отр}$.

3. Впервые установлено, что с увеличением концентрации ионов галлия в поликристаллических ферритах $Y_3Fe_{5-x}Ga_xO_{12}$ ($x=0$; $x=0,38$; $x=0,63$ и $x=1,03$ форм. ед.) частотное положение пика отражения $f_{max}K_{отр}$ на металлической пластине смещается с 1,26 до 0,154 ГГц, а его интенсивность изменяется от $|K_{отр}|=9,0$ дБ до $|K_{отр}|=0,63$ дБ.

4. Изучено влияние легкоплавкой добавки Bi_2O_3 (содержание 1 % масс. и 2 % масс.) на магнитные, электромагнитные и радиопоглощающие свойства ферритов-шпинелей $Mn_{0,15}Mg_{0,34}Zn_{0,51}Fe_2O_4$. Установлено, что добавки Bi_2O_3 в 3-4 раза увеличивают относительную магнитную проницаемость μ и комплексную магнитную проницаемость μ^* . При этом уменьшается диэлектрическая проницаемость и незначительно уменьшается коэффициент отражения на металлической пластине.

Исследования показали, что легируемый висмут распределяется вдоль границ зерен феррита, активируя процессы спекания и обеспечивая формирование крупнозернистой структуры.

5. Предложена модель, позволяющая оценить влияние на магнитную проницаемость феррит-полимерных композитов значений магнитных проницаемостей полимерной матрицы и феррита, размеров частиц ферритового наполнителя и толщины прослойки полимерной матрицы между частицами феррита.

6. Установлено, что использование в составе феррит-полимерного композита с ферритовым наполнителем марки 2000НН полярных полимерных матрицы Ф42 и Ф2М обеспечивает более высокий уровень радиопоглощающих свойств в частотном интервале $0,1 \div 7$ ГГц по сравнению с использованием в качестве матрицы ПВС.

7. Наличие двух пиков на спектрах отражения композитов с наполнителем из порошка $Y_3Fe_5O_{12}$ обусловлено явлением интерференции, а минимум ($f_{min} = 4,226$ ГГц) между 1-м и 2-м пиками $K_{отр}$ соответствует нулевому узлу интерференционной картины.

8. Интенсивность коэффициента отражения композитов «полимер-YIG» – недостаточна для их использования в качестве радиопоглощающих материалов в частотном диапазоне 0,05 – 7,0 ГГц.

9. Изучены электромагнитные и радиопоглощающие свойства чистых полимеров ПВС, Ф2М и Ф42 в диапазоне частот $f = 0,01 \text{ ГГц} - 7,0 \text{ ГГц}$.

10. Эффективными РПМ показали себя исследованные феррит-полимерные композиты с наполнителями из NiZn-ферритов и полимеров Ф2М и Ф42. Достигнутые значения коэффициента ослабления мощности отраженного сигнала позволяют получить на их основе магнитные экраны, средства индивидуальной защиты в диапазоне частот $0,1 \div 7 \text{ ГГц}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Экология и безопасность жизнедеятельности: Учеб. пособие для вузов/ Д.А. Кривошеин, Л.А.Муравей, Н.Н. Роева и др.; Под ред. Л.А. Муравья. – М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2000. - 447 с.
2. Буриченко Л. А. Охрана труда в гражданской авиации: Учеб. для вузов — 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Транспорт, 1993. — 288 с.
3. Алексеев А. Г., Штагер Е. А. Физические основы Stealth-технологии. Вестник Российской академии естественных наук, 1997, № 2 (1), с. 139-146.
4. Д. Фоксвел, Д. Джаксен. Подход к обеспечению скрытности: создание малозаметных кораблей. Jane's IDR (International Defense Review), Vol. 31, September 1998, p. 43-45,47-48.
5. Алексеев А. Г., Гусева О. М., Семичев В. С.. Композиционные ферромагнетики и электромагнитная безопасность. Санкт-Петербург, НИИХ СПбГУ, 1999, 296 с.
6. Розанов К.Н. Предельная широкополосность радиопоглощающих покрытий. Препр. ИВТАН, 1998, № 1–442, с. 1-24 (англ.).
7. Детлаф А.А., Яворский В.М. Курс физики: Учеб. Пособие для втузов. 4-е изд., испр. М.: Высш. шк. 2002 г. — 718 с.
8. Виноградов А. П. и др. Многослойные поглощающие структуры из композиционных материалов. Радиотехника и электроника, 1996, т. 41, № 2, с. 158–161.
9. Алексеев А. Г. и др. Теоретические основы создания радиопоглощающих покрытий на основе наноструктурированных материалов. Труды ЦНИИ им. Ак. А. Н. Крылова. Вып. 30, 2006, с. 136-145.
10. Штагер Е. А. Отражение радиоволн от кораблей и других морских объектов. Санкт-Петербург: ВВМ, 2005. — 418 с.
11. Деринг В. Инерция границ между ферромагнитными областями // Ферромагнитный резонанс. –М.: ИЛ. –1952. –С. 312– 320.
12. Покусин Д.Н., Чухлебов Э.А., Залесский М.Ю. Комплексная магнитная проницаемость ферритов в области естественного ферромагнитного резонанса. // Радиотехника и электроника, 1991, т. 36, №11. С. 2085-2091.
13. Бибииков С.Б., Титов А.Н., Черепанов А.К. Синтез материала с заданным коэффициентом отражения в широком диапазоне частот и углов падения. Труды XV Международной научно-технической конференции «Радиолокация, навигация, связь». – Воронеж: Изд. НПФ «Саквоее» (ISBN 978-5-904259-01-3), 2009. – С. 1578-1584.

14. L. Garnero, A. Franchois, J. Hugonin, C. Pichot, and N. Joachimowicz. Microwave imaging-complex permittivity reconstruction by simulated annealing // IEEE Trans. Microwave Theory Tech., vol. 39, pp. 1801-1807, Nov. 1991.
15. Бондалетова Л. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное, Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013.
16. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др., Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебное пособие, СПб: Профессия, 2008, р. 560.
17. Шольц Н.Н., Пискарев К.А. Ферриты для радиочастот. - Л.: Энергия, 1966.- 324с.
18. Snelling T. Soft Ferrites. Properties and Applications. - L.: Butter-Words & Co., 1988.-p.502.
19. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Физические свойства и практические применения, Москва: Издательство иностранной литературы, 1962, р. 504.
20. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков М. «энергия» 1976.- 336с.
21. Каргин В.А., Энциклопедия полимеров. Том 1, Москва: 1972, 1972.
22. Павлов А.С., Влияние поляризации во фторсодержащих полимерных сегнетоэлектриках на характеристики молекулярной подвижности и структуры. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук, Москва, 2015.
23. Кочервинский В.В., «Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе,» Успехи химии, т. 10, pp. 936–987, 1996.
24. The effect of the base composition and microstructure of nickel-zinc ferrites on the level of absorption of electromagnetic radiation Andreev, V.G., Men'shova, S.B., Kostishyn, V.G., Bibikov, S.B., Prokof'ev, M.V. 2016 Russian Microelectronics 45(8-9), с. 593-599.
25. Суржигов А.П., Притулов А.М., Гынгазов С.А. Радиационно-стимулированные процессы в спекаемых ферритах, инициируемые мощным пучком ускоренных электронов // Известия ВУЗов. Физика. – 2000. – №7. – С. 92–93.
26. Костишин В. Г., Вергазов Р. М., Андреев В. Г., Бибииков С. Б., Морченко А. Т., Канева И. И., Майоров В. Р.. Влияние технологических факторов на диэлектрическую проницаемость и радиопоглощающие характеристики никель–цинковых ферритов.// Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2011. - №2. – С.33-37.
27. Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г., Бибииков СБ., Подгорная СВ., Морченко А.Т.. Влияние микроструктуры на свойства радиопоглощающих Ni-Zn-ферритов.// Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2010. - №4. – С.18-21.

28. Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. Л.: Химия, 1983.
29. Левин Б.Е., Третьяков Ю.Д., Летюк Л.М. Физико–химические основы получения, свойства и применение ферритов. – М.: Металлургия, 1979.
30. Летюк Л.М., Костишин В.Г., Гончар А.В. Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники. – М.: МИСИС, 2005. – 352 с.
31. И.В. Иванова. Анализ структурных механизмов образования низкосимметричных фаз шпинели // Электронный научный журнал «Инженерный вестник Дона», №1 (2019)
32. Иванов В.В., Таланов В.М. Комбинаторный модулярный дизайн шпинелеподобных фаз. // Физика и химия стекла, 2008 Т.34. №4. С.528-567.
33. Ivanov V.V., Talanov V.M. Modeling of the structure of the ordered spinel-like phases (of type 2:1). // Phys. Stat. Sol. (a). 1990 V.122. N.2. pp.109-112.
34. Иванов В.В. Состояние структурно-фазовой разупорядоченности и свойства неорганических материалов // Известия вузов. Сев.-Кавк. регион. Техн. науки, 2001 №3. С.60-61.
35. Крупичка С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов. – М.: Мир, 1976. – 354 с.
36. Ю.Д. Третьяков, Н.Н. Олейников. Физико – химические основы термической обработки ферритов. – М.: Изд. МГУ, 1973.
37. Thakur P., Chahar D., Taneja S., Bhalla N., Thakur A., «A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications,» Ceramics International, 2020, v. 46, № 10. – P. 15740-15763.
38. Ранкис Г.Ж. Динамика намагничивания поликристаллических ферритов. Рига: Зинатне, 1981. – 186 С.
39. Водорастворимые связующие вещества в технологии порошковых ферритовых материалов / В. Н. Анциферов, А. В. Гончар, В. Г. Андреев и др. - Пермь : Республиканский инженер.-техн. центр порошковой металлургии : Перм. гос. техн. ун-т, 1996 (1997). - 188 с
40. Сноек Я. Исследования в области новых ферромагнитных материалов. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. - 222с.
41. Майоров В. Р. Разработка модифицированных составов и ресурсосберегающих процессов получения Ni-Zn- и Mg-Zn-ферритов для техники низких и высоких частот. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук МИСИС 2006г. 141с

42. Зубец А.В., Башкиров Л.А., Башкирова М.Г. Исследование свойств Mg-Zn-ферритов. // Известия АН СССР. Неорганические материалы. 1987. т. 23. №4. с. 635-639.
43. Проблемы порошкового материаловедения. Ч. IV. Материаловедение поликристаллических ферритов / В.Н. Анциферов, Л.М. Летюк, В.Г. Андреев, А.Н. Дубров, А.В. Гончар, В.Г. Костишин, А.И. Сатин. – Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 395 с.
44. Реология дисперсных систем в технологии функциональной магнитной керамики/ В.Н. Анциферов [и др.]. - Екатеринбург:, УРО РАН, 2003. – 208 с.
45. Анциферов В.Н., Летюк Л.М., Андреев В.Г., Гончар А.В., Дубров А.Н., Костишин В.Г., Сатин А.И. Проблемы порошкового материаловедения. Часть V. Технология производства порошковых ферритовых материалов/Под ред. Акад. РАН Анциферова. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. – 408 с.
46. Зейт В. Ионная проводимость в твердых солях. Успехи физических наук 1937, Т. XVIII, вып. 4, С 542-582.
47. Шалимова, К. В. Физика полупроводников : учебник / К. В. Шалимова. — 4-е изд., стер. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. -384 с.
48. Электрические свойства ферритов: Методическое пособие / В. В. Парфенов, Н. В. Болтакова. – Казань: Казан. ун-т, 2018. – 18 с.
49. Фарзтдинов, М.М. Физика магнитных доменов в антиферромагнетиках и ферритах. // М.: Наука, 1981. –156 с.
50. Фарзтдинов, М.М. Спиновые волны в ферромагнетиках и антиферромагнетиках с доменной структурой //М: Наука, 1988. – 240 с.
51. Бекбулатов М.С. // Физические и физико-химические свойства ферритов: Сборник.- Минск: Наука и техника, 1966, с.55-58.
52. Балашов А.М., Черкасов А.П., Хохлов М.А., др. // Сб. Физические и физико-химические свойства ферритов. - Минск: Наука и техника, 1975. - С. 203.
53. Вергазов Р.М. Влияние легирующих добавок на диэлектрическую проницаемость Ni-Zn ферритов. Актуальные проблемы науки в России. Выпуск 13, – Кузнецк, 2018. – С. 235-240.
54. Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Меньшова С.Б., Исаев И.М., Тимофеев А.В. Влияние легирующих добавок на магнитную и диэлектрическую проницаемости ферритов-шпинелей. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2021. т. 87. - №1. –С. 30–34.
55. Меньшова С.Б., Лапшин Э.В., Бибииков С.Б. Влияние параметров микроструктуры на радиофизические характеристики Ni–Zn-ферритовых материалов //

Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Технические науки" №3, 2010. С 123-134/

56. В. Г. Костишин, Р. М. Вергазов, В. Г. Андреев, С. Б. Бибииков, А. Т. Морченко, И. И. Канева, В. Р. Майоров// Влияние технологических факторов на диэлектрическую проницаемость и радиопоглощающие характеристики никель–цинковых ферритов// Известия высших учебных заведений Материалы электронной техники //Москва МИСиС 2011. - вып.2.- С. 33-37

57. Diethelm C.W. Ferrite als magnetostriktive Resonatoren und deren Anwendung als Elemente eletrischer Filter //Bull. Techn. PTT. - 1951. - Bd. - №8. - S. 281-297.

58. Костишин В. Г., Вергазов Р. М., Меньшова С.Б., Исаев И.М. Перспективы применения ферритов с высокими значениями магнитной и диэлектрической проницаемостей в качестве радиопоглощающих материалов. // Российский технологический журнал. – 2020. - т. 8. - №6 - С. 87–108.

59. Гуревич А.Г. Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973. – 573 с.

60. Брандт А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. – М.: Физматгиз, 1963. – 404 с.

61. Летюк Л.М., Балбашов А.М., Крутогин Д.Г., Гончар А.В., Кудряшкин И.Г., Саддугей А.М., Технология производства материалов магнитоэлектроники, 1994: Металлургия, Москва. – 416 с.

62. Михайлова М.М., Филиппов В.В., Муслаков В.П. Магнитомягкие ферриты для радиоэлектронной аппаратуры. Справочник. – М.: Радио и связь, 1983. – 200 с.

63. Тикадзуми С. Физика ферромагнетизма. Магнитные характеристики и практические применения / Пер. с яп. М.: Мир, ИЛ, 1987. 419 Котов Л.Н., Бажуков К.Ю. Расчёт магнитных спектров ферритов // Радиотехника и электроника. – 1999. – Т. 4. – №7. – С. 41-46.

64. Вергазов Р.М., Андреев В.Г. Особенности резонанса доменных стенок в ферритах // Труды международной научно-практической конференции "Актуальные проблемы науки в России". Т.3. – Кузнецк, 2009. – С. 67-69.

65. Андреев В.Г., Меньшова С.Б., Костишин В.Г., Читанов Д.Н., Кирина А.Ю., Бибииков С.Б., Прокофьев М.В., Прохоров В.М. О роли влияния легирующих добавок на структуру и свойства магний–цинковых ферритов. Известия высших учебных заведений. Материалы электронной) техники. 2015;18(2):110-117.

66. Вергазов Р.М. Разработка модифицирующих добавок и технологических режимов получения радиопоглощающих ферритов с высокой диэлектрической

проницаемостью. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. РТУ МИРЭА, 2021 161 с.

67. Малков Н.А. Гиротропные среды в технике СВЧ Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. 104 с.

68. Котов Л.Н., Бажуков К.Ю. Расчет проницаемости поликристаллического феррита // Журнал технической физики, 1998, том 68, № 11, с.72-75.

69. Смоленский Г.А., Леманов В.В., Неделин Г.М. и др. Физика магнитных диэлектриков. Л.: Наука, 1974. 334 с.

70. Голдин Б.А., Котов Л.Н., Зарембо Л.К., Карпачев С.Н. Спин-фононные взаимодействия в кристаллах (ферритах). Л.: Наука, 1991. 150 с.

71. Лебедь Б.М., Абаренкова С.Г. // Вопросы радиоэлектроники. Сер. III. Детали и компоненты аппаратуры. 1963. Вып. 4. С. 3–11.

72. Ковнеристый Ю.К., Лазарева И.Ю., Раваев А.А. Материалы, поглощающие СВЧ-излучение. – М.: Наука, 1982.

73. Вергазов Р.М., Андреев В.Г. Исследование радиопоглощающих свойств Mg-Zn ферритов. // Сборник статей Международного симпозиума «Надежность и качество». – Пенза. – 2012. – Т. 2. – С. 188,189.

74. Лагарьков А.Н., Погосян М.А. Фундаментальные и прикладные проблемы стелс-технологий // Вестник РАН. – 2003. – Т. 73. – № 9. – С. 848.

75. Алимин Б.Ф. Современные разработки поглотителей электромагнитных волн и радиопоглощающих материалов / Алимин Б.Ф. // Зарубежная радиоэлектроника. 1989. № 2. С.75-82.

76. Matsumoto M., Miyata Y. A gigahertz-range electromagnetic wave absorber with wide bandwidth made of hexagonal ferrite // J. Appl. Phys. – 1996. – V. 79. – No 8. – P. 5486-5488.

77. Шнейдерман Я. А., Новые радиопоглощающие материалы, "Зарубежная радиоэлектроника", 1969, № 6 С.101-124.

78. Розанов К.Н. Фундаментальное ограничение для ширины рабочего диапазона радиопоглощающих покрытий. // Радиотехника и электроника. 1999. Т. 44, № 5. С.526-530.

79. Царёв В., Современные радиопоглощающие материалы и покрытия. Литературный обзор. Материалы II внутривузовской молодёжной научной школы. г. Кузнецк, Апрель 2011г. Секция №1 с. 2-13

80. Барсуков В.С. Интегрированная защита специальных экранированных помещений // Специальная техника. – 2000. – №1. С. 26-34.

81. Луцев Л.В., Николайчук Г.А., Петров В.В., Яковлев С.В. Многоцелевые радиопоглощающие материалы на основе магнитных наноструктур: получение, свойства и применение. - Нанотехника, 2008, № 2(14), с. 37-42.
82. Бибииков С.Б., Куликовский Э.И. Радиотехнические материалы и конструкции для защиты от высокочастотного излучения // Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии. – 2004. – №4. – С. 16-21.
83. Перекалина Т.М., Асочинский А.А., Санников Д.Г. Резонанс доменных границ в кобальтовом феррите // ЖЭТФ. –1961. –Т.40. – №.2. –С. 441–447.
84. Г.А. Крафтмахер, В.В. Мериакри, А.Я. Червоненкис. Связанный с доменными стенками естественный резонанс на субмикронных волнах в ортоферритах // Письма в ЖЭТФ. – 1971. – т.14. – с. 231-233.
85. Slonczewski, J.C. Dynamics of magnetic domain walls / J.C. Slonczewski // Int. J. Magn. –1972. –V. 2. –№ 1. –P. 85 – 97.
86. Vella-Coleiro G.P., Smith D.H., Van Uitert L.G. Resonant Motion of Domain Walls in Yttrium Gadolinium Iron Garnets / G.P. Vella-Coleiro, // J. Appl. Phys. – 1972. –V. 43. –№ 3. –P. 2428–2430.
87. Звездин А. К., Кулагин Н.Е., Редько В.Г. Нелинейные колебания доменных границ в магнитных пленках и пластинах // ФММ. – 1978. –Т.45. –№. 3. –С. 497–506.
88. Соловьев, М. М., Филиппов Б.Н. Влияние трения на характер нелинейных колебаний системы взаимодействующих доменных границ в тонкой ферромагнитной пленке во внешнем периодическом магнитном поле // ЖТФ. –2000. –Т. 70. –№. 12. –С.58–62.
89. Барьяхтар В.Г., Иванов Б. А., Четкин М.В. Динамика доменных границ в слабых ферромагнетиках // УФН. –1985. –Т. 146. –№ 3. – С. 417–458.
90. Барьяхтар В.Г., Иванов Б. А., Сукстанский А.Л. Нелинейные волны и динамика доменных границ в слабых ферромагнетиках //ЖЭТФ. –1980. –Т. 78. –№ 4. –С. 1509–1522.
91. Дрокина Т.В., Звездин А.К., Ким П.Д, Редько В.Г. Нелинейный резонанс доменной границы // ФТТ. –1981. –Т. 23. –№ 10. –С. 3189–3191.
92. Филиппов Б.Н., Соловьев М.М. Хаотическая динамика взаимодействующих доменных границ в одноосной ферромагнитной пленке // ФТТ. –1997. –Т. 39. –№ 11. – С.2036–2039.
93. Филиппов Б.Н., Соловьев М.М. Нелинейная динамика взаимодействующих доменных границ в тонкой ферромагнитной пленке во внешнем периодическом магнитном

поле. I. Частоты собственных колебаний доменной границы // ФММ. –1995. –Т. 80. –№. 2. –С.20–23.

94. Филиппов Б.Н., Соловьев М.М., Калашников А.Н. Нелинейная динамика взаимодействующих доменных границ в тонкой ферромагнитной пленке во внешнем периодическом магнитном поле. III. Нелинейный резонанс и намагничивание во внешнем поле // ФММ. –1996. – Т. 80. –№. 5. –С. 57–62.

95. Физика магнитных явлений в твердых телах. Т. 1 / Л.М. Летюк, М.Н. Шипко, А.Т. Морченко и др. – Техас: Texas Instruments, 1995. – 287 с.

96. Шульга Н.В., Дорошенко Р.А., Мальгинова С.Д. Ферромагнитный резонанс в пластине с полосовой доменной структурой с учетом неоднородности размагничивающего поля // ФММ. –2009. –Т. 108. – № 1. –С. 3–9.

97. Филиппов Б.Н., Соловьев М.М. Нелинейная динамика взаимодействующих доменных границ в тонкой ферромагнитной пленке во внешнем периодическом магнитном поле. II. Регулярные и хаотические колебания границ // ФММ. –1995. –Т. 80. –№. 5. –С.49–56.

98. H.J. Yoon, J. M. Song. One-Dimensional Analysis of a Electromagnetic Wave for Use as a Cutting-Cone-Type Ferrite Absorber in an Anechoic Chamber. // Journal of the Korean Physical Society, Vol. 42, No. 4, 2003, pp. 528-531

99. Mirtaheri S.A., Yin J., Sehi H., Mizumoto T., Naito Y. The characteristics of electromagnetic wave absorber composed on rubber, carbon and ferrit. Int. Symp. Electromagn. Compat., Nagoya, Sept.8-10, 1989, pp.784-787.

100. W.P. Wolf and G.P. Rodrigue. Preparation of Polycrystalline Ferrimagnetic Garnet Materials for Microwave Applications. Journ. Appl. Phys., 1958, v. 29, No 1. –P. 105 – 108.

101. Erene Varouti, Euthimios Manios, Ilias Tsiachristos and others. Microwave Characterization of $Y_3Fe_5O_{12}$ Ferrite Under a dc-Magnetic Field. In the Book “Modern Magnetic and Spintronic Materials. Properties and Applications. Results from the NATO Advanced Training Course on Spintronics Radar Detectors Athens, Greece 14–18 October 2019. –P. 27-46.

102. Vincent G. Harris. Modern Microwave Ferrites. IEEE Transactions on Magnetism. 2012, v. 48, No 3. – P. 1075-1103.

103. Rodziah Nazlan, Mansor Hashim, Nor Napishan Abdullah and others. Influence of Milling Time on the Crystallisation, Morphology and Magnetic Properties of Polycrystalline Yttrium Iron Garnet. Advanced Materials Research. 2012, v. 501. – P.324-328.

104. Majid Niaz Akhtara, Muhammad Azhar Khan, Mukhtar Ahmad and others. $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticulate garnet ferrites: Comprehensive study on the synthesis and

characterization fabricated by various routes. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014, v. 368. – P. 393–400.

105. Majid Niaz Akhar, Noorhana Yahya and Nadim Nasir. New EM Transmitter with $Y_3Fe_5O_{12}$ based Magnetic Feeders Potentially Used for Seabed Logging Application. Advanced Materials Research. 2013, v. 667. – P. 10-23.

106. Налогин А.Г. Улучшение параметров подложек на основе поликристаллических феррогранатов для невзаимных микрополосковых устройств СВЧ-электроники. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. АО №НПП «ИСТОК» им. Шокина», г. Фрязино, 2017. – 180 с.

107. Xuai Wang, Runhua Fan, Zhicheng Shi and others. Tunable Electromagnetic Properties of Yttrium Iron Garnet Ceramics. Materials Science Forum. 2015, v. 816. – P. 113-117.

108. Ramish T., Raju P., Shinde R.S. and Murthy S.R. Microwave Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline $Y_{3-x}Dy_xFe_5O_{12}$ garnets for microwave antenna applications. International Journal of Chemical Research. 2014-2015, vol. 7, No2. –P. 539-546.

109. P.B.A. Fechine, H.H.B. Rocha, R.S.T. Moretzsohn and others. Study of a microwave ferrite resonator antenna, based on a ferrimagnetic composite $(Gd_3Fe_5O_{12})GdIG_x-(Y_3Fe_5O_{12})YIG_{1-x}$. IET Microw. Antennas Propag. 2009, Vol. 3, Iss. 8, - P. 1191–1198.

110. Haiyan Li, Yuheng Guo. High microwave absorption characteristic nanomaterial preparation and mechanism analysis. Journal of Alloys and Compounds. 2018, v. 765. – P. 936-942.

111. Didin Sahidin Winatapura, Ade Mulyawan, Ari Adi Wisnu, Yunasfi Yunasfi. Synthesis, Structure, Magnetic and Absorption Properties of Nd Doped $Y_3Fe_5O_{12}$ Garnets Prepared by Mechanochemical Method. Key Eng. Mater. 2020, v. 855. – P. 52-57.

112. Melek Altay, Fikret Alpay Teksen, Muharrem Karaaslan, Mustafa Akyol. Interfacial effect on the microwave absorption properties in $Y_3Fe_5O_{12}/Fe_2O_3$. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2024, v. 590, 171636.

113. Hassan Soleimani, Zulkifly Abbas, Noorhana Yahya and others. Determination of complex permittivity and permeability of lanthanum iron garnet filled PVDF-polymer composite using rectangular waveguide and Nicholson–Ross–Weir (NRW) method at X-band frequencies. Measuremen. 2012. V. 45. – P. 1621-1625.

114. Souhail Alami Massmoudi, Hassan Ammor. Microwave Absorption Properties of Garnet Ferrite Filled Polymer Nanocomposites in X-Band. Third International Conference on Computing and Wireless Communication Systems, ICCWCS 2019. April 24-25, 2019, Faculty of Sciences, Ibn Tofaïl University -Kénitra- Morocco. –P. 1-8.

115. Sari Hasnah Dewi, Ade Mulyawan, Yosef Sarwanto and others. Effect of La^{3+} substitution on structural, microstructure, magnetic properties, and microwave absorbing ability of yttrium iron garnet. *Journal of Rare Earths*. 2023, v. 41, Issue 4. –P. 578-587
116. Cheng-Hsiung Peng, Hong-Wen Wang, Shih-Wei Kan and others. Microwave absorbing materials using Ag–NiZn ferrite core–shell nanopowders as fillers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2004, v. 284. -P 113–119.
117. Na Chen, Mingyuan Gu. Microstructure and Microwave Absorption Properties of Y-Substituted Ni-Zn Ferrites. *Open Journal of Metal*. 2012, vol. 2. -P. 37-41.
118. Xiaogu Huang, Jing Zhang, Min Laia, Tianyi Sang. Preparation and microwave absorption mechanisms of the NiZn ferrite nanofibers. *Journal of Alloys and Compounds*. 2015, v. 627. – P. 367-373.
119. Xu Yan, Daqiang Gao, Guozhi Chai, Desheng Xue. Adjustable microwave absorption properties of flake shaped $(\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Co}$ nanocomposites with stress induced orientation. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012, v. 324. – P. 1902-1906.
120. Ayan Mallick, Chandi Charan Dey, Sukhendu Sadhukhan and others. Microwave absorption and hyperthermia properties of titanium dioxide–nickel zinc copper ferrite nanocomposite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2023, v. 587, 171373.
121. Anas Houbi, Zharmenov A. Aldashevich, Yomen Atassi and others. Microwave absorbing properties of ferrites and their composites: A review. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2021, V. 529, 167839.
122. Jun He, Lianwen Deng, Heng Luo and others. Electromagnetic matching and microwave absorption abilities of Ti_3SiC_2 encapsulated with $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ shell. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2019, V. 473. – P. 184-189.
123. Морченко А.Т. Радиопоглощающие свойства ферритов и магнитодиэлектрических композитов на их основе. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. М.: МИСИС, 2014 г. -160 с.
124. S.P. Gairola , V. Verma , L. Kumar , M. Abdullah Dar, S. Annapoorni, R.K. Kotnala, «Enhanced microwave absorption properties in polyaniline and nano-ferrite composite in X-band,» *Synthetic Metals*, т. 160, p. 2315–2318, 2010.
125. Wang M., Pan N., «Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials, » *Materials Science and Engineering R*, т. 63, pp. 1-30, 2008.
126. K. Nejati, Zabihi R. Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method // *Chemistry Central Journal* v.6, No 23, 2012, pp.16.
127. Wang X, Yang G, Zhang Z, Yan L, Meng J: Synthesis of strong-magnetic nanosized black pigment $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$. // *Dyes Pigment* 2007, 74(2) pp.269-27

128. Sung Yong An, In-Bo Shim, Chul Sung Kim. Synthesis and magnetic properties of LiFe_5O_8 powders by a sol-gel process // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2005. – V. 290-29. – P. 1551-1554.
129. Гальцева О.В. Твердофазный синтез литиевых ферритов в пучке ускоренных электронов: дис. канд. техн. наук: 05.17.11: Томск, 2009. – 157 с.
130. Гынгазов С.А. Радиационно-термическая активация диффузионного массопереноса в оксидной керамике: дис. докт. техн. наук: 05.17.11: Томск, 2011. – 241 с.
131. Thakur P., Sharma R., Sharma V., Sharma P., «Structural and optical properties of $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nano ferrites: effect of sintering temperature, » *Mater. Chem. Phys.*, т. 193, pp. 285-289, 2017.
132. Fu C.M., Syue M. Ru, Wei Fu J. et al, «Synthesis of nanocrystalline Ni–Zn ferrites by combustion method with no postannealing route,» *J. Appl. Phys.*, т. 108, pp. 1-5, 2010.
133. Gabal M.A., Al-Luhaibi R.S., Al Angari Y.M., «Mn-Zn nano-crystalline ferrites synthesized from spent Zn-C batteries using novel gelatin method,» *J. Hazard Mater.*, т. 246, pp. 227-233, 2013.
134. Zapata A., Herrera G., «Effect of zinc concentration on the microstructure and relaxation frequency of Mn-Zn ferrites synthesized by solid state reaction,» *Ceram. Int.*, т. 39, pp. 7853-7860, 2013.
135. Wang Y., Wang X., Jiang Y. et al., *Rare Metals*, т. 25, p. 531, 2006.
136. Zhong Y., Ke S., Lezhong L. et al , *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 320, № 6, pp. 919-923, 2008.
137. Mirshekari G.R., Dae S.S., Mohseni H. et al, «Structure and magnetic properties of Mn-Zn ferrite synthesized by glycine-nitrate autocombustion process,» *Adv. Mater. Res.*, т. 409, pp. 520-525, 2011.
138. Phong P.T., Nam P.H., Manh D.H. et al, «Studies of the magnetic properties and specific absorption of $\text{Mn}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles, » *J. Electron. Mater.*, т. 44, pp. 287-294, 2015 N.
139. Lagarkov, K. N. Rozanov, «High-frequency behavior of magnetic composites,» *Jornal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 321, pp. 2082-2092, 2009.
140. A. M. Gama, M. C. Rezende, C. C. Dantas , «Dependence of microwave absorption properties on ferrite volume fraction in MnZn ferrite/rubber radar absorbing materials,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 323, p. 2782–2785, 2011.
141. A. Poorbafrani, E. Kiani, «Enhanced microwave absorption properties in cobalt–zinc ferrite based nanocomposites, » *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 416, p. 10–14, 2016.

142. Исаев И.М. Радиационно-термическое спекание в пучке быстрых электронов поликристаллических гексагональных ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaFe}_{12-x}(\text{Al}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Mn})_x\text{O}_{19}$ для постоянных магнитов и подложек микрополосковых приборов СВЧ-Электроники. Автореферат диссертации на соискание уч. степ, к.т.н. 2017. М.: МИРЭА. – 31 с.
143. Комлев А.С. Радиационно-термическое спекание в пучке быстрых электронов поликристаллических феррошпинелей. Автореферат диссертации на соискание уч. степ, к.т.н. 2018. М.: МИСИС. – 23 с.
144. А.П. Суржиков, А.М. Притулов. Радиационно-термическое спекание ферритовой керамики. М.: Энергоатомиздат, 1998. – 217 с.
145. В. Г. Костишин, А. Г. Налогин, С. В. Щербаков, М. П. Мезенцева, М. А. Михайленко, М. В. Коробейников, Д. В. Салогуб, А. А. Брызгин. Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2018. Т. 8, № 1 (26). - С. 124-133.
146. В.Г. Костишин, В.В. Коровушкин, А.Г. Налогин, С.В. Щербаков, И.М. Исаев, А.А. Алексеев, А.Ю. Миронович, Д.В. Салогуб. Особенности магнитной структуры поликристаллов $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, синтеризованных методом радиационно-термического спекания. ФТТ. 2020, том 62, вып. 7. – С. 1028-1035.
147. В.Г. Костишин, Р.И. Шакирзянов, А.Г. Налогин, С.В. Щербаков, И.М. Исаев, М.А. Немирович, М.А. Михайленко, М.В. Коробейников, М. П. Мезенцева, Д.В. Салогуб. Электрофизические и диэлектрические свойства поликристаллов железо-иттриевого феррита-граната, полученных по технологии радиационно-термического спекания. ФТТ. 2021, том 63, вып. 3. – С. 356-362.
148. В.И. Чечерников. Магнитные измерения. Издание второе, дополненное и переработанное. Издательство МГУ. 1969. -387 с.
149. Д. А. Великанов. Автоматизированный вибрационный магнитометр с электромагнитом конструкции Пузеля. Вестник СибГАУ. 2014, № 1(53). – С. 147-154.
150. Shoaib N., Vector Network Analyzer (VNA) Measurements and Uncertainty Assessment, Springer, 2017, p. 96.
151. Дансмор Джоэль П. Настольная книга инженера. Измерения параметров СВЧ-устройств с использованием передовых методик векторного анализа цепей. М.: ТЕХНОСФЕРА. 2018. – 736 с.
152. Богуш В.А., Гусинский А.В., Шаров Г.А., Кострикин А.М. Векторные анализаторы цепей сантиметрового и миллиметрового диапазона длин волн. М.: Горячая линия-Телеком. 2024. – 656 с.

153. Fundamentals of Vector Network Analysis. Version 1.1. Published by Rohde & Schwarz USA, Inc. 6821 Benjamin Franklin Drive, Columbia, MD 21046. - 46 p.

154. Исаев И.М., Салогуб Д.В., Скибо Б.М., Маташнев Е.О., Костишин В.Г. Способ получения радиопоглощающего ЖИГ. НОУ-ХАУ. Зарегистрировано в депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС №12-219-2025 от 18 сентября 2025 г.

155. Л.И. Рабкин, С.А. Соскин, Б.Ш. Эпштейн. Ферриты. Строение, свойства, технология производства. Энергия, Ленингр. отделение, 1968. – 384 с.

156. E.N. Lysenko, S.A. Ghyngazov, A.P. Surzhikov, S.A. Nikolaeva, V.A. Vlasov. Ceram. Int. 45 (2B), 2736 (2019). DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.09.061

157. M. Maisnam, S. Phanjoubam, H.N.K. Sarma, O. Thakur, R. Laishram, C. Prakash. Int. J. Mod. Phys. B, 17 (21), 3881 (2003). DOI: 10.1142/S0217979203021873.

158. A.N. Yusoff, M.H. Abdullah. J. Magn. Magn. Mater. 269 (2), 271 (2004). DOI: 10.1016/S0304-8853(03)00617-6.

159. T. Nakamura, T. Miyamoto, Y. Yamada. J. Magn. Magn. Mater. 256 (1-3), 340 (2003). DOI: 10.1016/S0304-8853(02)00698-4.

160. D.-Y. Kim, Y.-H. Yoon, K.-Y. Jo, G.-B. Jung, Ch-Ch. An. J. Electromagn. Eng. Sci. 16 (3), 150 (2016). DOI: 10.5515/JKIEES.2016.16.3.150.

161. И.М. Исаев, В.Г. Костишин, В.В. Коровушкин, Д.В. Салогуб, Р.И. Шакирзянов, А.В. Тимофеев, А.Ю. Миронович. Магнитные и радиопоглощающие свойства поликристаллического феррита-шпинели $\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$. Журнал технической физики, 2021, том 91, вып. 9.- С. 1376 – 1380.

162. Исаев И.М., Костишин В.Г., Коровушкин В.В., Шипко М.Н., Тимофеев А.В., Миронович А.Ю., Салогуб Д.В., Шакирзянов Р.И. Кристаллохимия и магнитные свойства поликристаллических ферритов-шпинелей. ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. 2021, т. 66, №12. – С. 1792-1800.

163. Плентнев П.М., Непочатов Ю.К. Радиопоглощающие ферриты, структурные и технологические их особенности. Огнеупоры и техническая керамика. 2015, № 3. – С. 3-9.

164. Плентнев П.М., Непочатов Ю.К. Радиопоглощающие свойства ферритовых поглотителей разного структурного типа. Огнеупоры и техническая керамика. 2015, № 4-5. – С. 40-45.

165. Непочатов Ю.К. РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОРУНДОВОЙ БРОНЕКЕРАМИКИ С РАДИОПОГЛОЩАЮЩИМ

ФЕРРИТ-СОДЕРЖАЩИМ ПОКРЫТИЕМ. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Томск, 2014. – 22 с.

166. Патент РФ 2759859. МПК H01F1/34 C22C29/12 C04B35/26. Радиопоглощающий феррит. Исаев И. М., Костишин В. Г., Коровушкин В. В., Шакирзянов Р. И., Тимофеев А. В., Салогуб Д. В. 18.11.2021, Бюл. №32.

167. Бабаевский П.Г., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Термопласты конструкционного назначения. М.: Химия, 1975. – 238 с.

168. Костишин В.Г., Шакирзянов Р.И., Исаев И.М., Каюмова А.Р., Скибо Б.М., Салогуб Д.В. Изучение радиопоглощающих характеристик композитов полимер/феррит-шпинель в диапазоне частот 500-5000 МГц. Материалы XXIX Международной конференции «Электромагнитное поле и материалы (фундаментальные физические исследования). –М.: Издательство МЭИ, 2021. – С. 111-120.

169. Костишин В.Г., Шакирзянов Р.И., Исаев И.М., Салогуб Д.В. Исследование радиопоглощающих характеристик полимерных композитов с ферритовыми наполнителями. Заводская лаборатория. Диагностика Материалов. 2022, т. 88, №6. – С. 31-45.

170. Костишин В.Г., Исаев И.М., Шакирзянов Р.И., Салогуб Д.В., Каюмова А.Р., Олицкий В.К. Радиопоглощающие свойства феррит-полимерных композитов поливиниловый спирт/Ni-Zn-феррит. Журнал технической физики. 2022, т. 92, вып. 1. – С. 131-137.

171. Костишин В.Г., Исаев И.М., Шакирзянов Р.И., Салогуб Д.В., Миронович А.Ю., Скибо Б.М. Радиопоглощающие магнитные полимерные композиты с наполнителями из ферритов-шпинелей. Материалы XXV Международной конференции «Новое в магнетизме и магнитных материалах». Москва, РТУ МИРЭА, 1-6 июля 2024 г. Секция 1. – С. 7-10.

172. Kostishin V., Isaev I., Salogub D. Radio-Absorbing Magnetic Polymer Composites Based on Spinel Ferrites: A Review. Polymers 2024, v. 16, N. 1003. - P. 2-19.

173. Исаев И.М., Салогуб Д.В., Скибо Б.М., Маташнев Е.О., Костишин В.Г. Радиопоглощающий магнитный полимерный композит на основе промышленного феррита 2000НН. НОУ-ХАУ. Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС №10-219-2025 ОИС от 15 сентября 2025 г.

174. Исаев И.М., Шакирзянов Р.И., Салогуб Д.В., Кожитов Л.В., Дедушенко С.К., Маренкин С.Ф., Подгорная С.В., Костишин В.Г. Радиопоглощающий магнитный полимерный композит на основе промышленного феррита 2000НН. НОУ-ХАУ.

Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау НИТУ МИСИС №38-219-2022 ОИС от 29 декабря 2022 г.

175. Калитиевский Н.И. Волновая оптика. Учеб. пособие для вузов. – 3-е издание, переработанное и дополненное. – М.: Высшая школа. 1995. – 463 с.

Приложение 1



АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ИСТОК» ИМЕНИ А.И. ШОКИНА»



Вокзальная ул., д. 2а, помещ. 1, ком. 65, г. Фрязино, г.о. Фрязино, Московская обл., Российская Федерация, 141190. Тел.: +7 (495) 465-86-80; факс: +7 (495) 465-86-86; E-mail: info@istokmw.ru; http://www.istokmw.ru; ОКПО 07622667; ОГРН 1135050007400; ИНН/КПП 5050108496/774550001

«УТВЕРЖДАЮ:



Заместитель генерального директора-
директор по научной работе
Щербаков С.В. Щербаков С.В.
» 2025 г.

АКТ

об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
Салогуба Дмитрия Владимировича

Комиссия в составе:

председатель

члены комиссии:

Налогин А.Г., начальник НПК

Пашков А.Н., заместитель начальника

НПК по научной работе

Алексеев А.А., начальник сектора

Мясников А.В., ведущий инженер-конструктор

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы Салогуба Дмитрия Владимировича: **«ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ И РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТ-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ИЗ МАГНИТОМЯГКИХ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА И ШПИНЕЛИ»**, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, были использованы при изготовлении экспериментальных образцов ферритовых приборов (ФП) в квазиоптическом исполнении на основе эффекта Фарадея, выполняющих функции вентиля и циркулятора в качестве поглотителя электромагнитной энергии. Вентили и циркуляторы разрабатывались в рамках НИР «Фарадей» для использования со сверхразмерными волноводами и квазиоптическими линиями передачи (сверхразмерные металлические волноводы, металл-диэлектрические волноводы, желобковые волноводы, волноводы типа диэлектрический канал и т.д.) коротковолновой части мм-диапазона длин волн в приемопередающих трактах и антенных системах для коммутации сигналов и обеспечения развязки. Применение рассматриваемых ФП в РЛС миллиметрового диапазона длин волн позволит повысить их функциональные возможности и надежность.

Научно-исследовательская работа (шифр «Фарадей») выполнена в НПК-9 АО «НПП «Исток» им. Шокина» по приказам от 14.11.2022 №03/1985, от 18.08.2023 №03/1599.

Председатель комиссии

Члены комиссии:

Налогин А.Г. Налогин А.Г.
Пашков А.Н. Пашков А.Н.
Алексеев А.А. Алексеев А.А.
Мясников А.В. Мясников А.В.