

**МОРЧЕНКО АЛЕКСАНДР ТИМОФЕЕВИЧ**

**РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ И  
МАГНИТОДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Специальность 01.04.10:  
физика полупроводников

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении  
высшего профессионального образования  
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»  
Кафедра технологии материалов электроники

Научный руководитель:                   Заведующий кафедрой Технологии материалов электроники  
ННТУ «МИСиС»  
доктор физико-математических наук, доцент,  
**Костишин Владимир Григорьевич**

Официальные оппоненты:           доктор физико-математических наук, профессор,  
руководитель лаборатории магнитных явлений в  
микроэлектронике  
**Шавров Владимир Григорьевич**  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт радиотехники и электроники им. В.А.Котельникова  
РАН

доктор физико-математических наук, профессор,  
**Степович Михаил Адольфович**  
(Калужский государственный университет им. К.Э.  
Циолковского)

Ведущая организация:               Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
(Институт общей и неорганической химии им. Н.С.  
Курнакова РАН)

Защита диссертации состоится «26» июня 2014 г. на заседании диссертационного совета  
Д 212.132.06 в Национальном исследовательском технологическом университете «МИСиС» по  
адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. 212.

Отзывы на автореферат и диссертацию отправлять по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский  
проспект, д. 4, ННТУ «МИСиС», подразделение 219

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ННТУ «МИСиС»

Автореферат разослан «26» мая 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
доктор физико-математических наук, профессор

Ковалев Алексей Николаевич

## Общая характеристика работы

**Актуальность.** Широкое применение устройств, использующих или создающих сопутствующее электромагнитное излучение (ЭМИ) сверхвысокочастотного диапазона (СВЧ), требует решения возникающих в связи с этим проблем, таких, как экологическая защита биологических объектов от его вредного воздействия, подавление помех средствам связи, обеспечение электромагнитной совместимости радиоэлектронной аппаратуры, предотвращение утечек информации по радиоканалу и т.п. Отдельный интерес представляет разработка технологии снижения заметности «стелс», предназначенной для маскировки средств вооружения и военной техники от обнаружения радиолокационными средствами противника.

В зависимости от решаемых задач возможно использование либо покрытий, отражающих излучение от защищаемого объекта (электромагнитная экранировка), либо наоборот, материалов, поглощающих энергию ЭМИ, т.е. радиопоглощающих материалов и покрытий (РПМ и РПП). В частности, испытания на соответствие требованиям электромагнитной совместимости проводятся в так называемых безэховых камерах, стены которых облицованы РПП. В ряде случаев эффективным оказывается применение обоих способов защиты. Поскольку способность материала поглощать высокочастотное излучение зависит от его состава и структуры, то каждый материал характеризуется наилучшим уровнем поглощения лишь на определенных частотах, вследствие чего одной из проблем, возникающих в процессе разработки РПМ, является сложность достижения их широкополосности.

Несмотря на то, что не существует универсальных поглотителей, которые могли бы обеспечить приемлемый уровень эксплуатационных характеристик во всем частотном диапазоне, известно, что достаточно широкой полосой обладают ферриты. В отличие от других РПМ, ферритовые материалы могут работать в области низких частот от сотен кГц до 1 ГГц, демонстрируя высокие показатели в диапазоне длин волн от десятков МГц до десятка ГГц. При этом в области от единиц МГц до сотен МГц других типов РПМ с аналогичными радиопоглощающими свойствами не существует. В частности, в интервале частот менее 1 ГГц наибольший интерес представляют РПМ на основе Ni-Zn-ферритов, поглощающие электромагнитное излучение за счет резонансных явлений, проходящих на уровне доменов и атомов.

Постоянное увеличение интенсивности техногенных ЭМИ предопределяет необходимость поиска путей управления частотной дисперсией параметров РПМ – комплексными значениями их диэлектрической и/или магнитной проницаемостей, а также электропроводности. Пожалуй, наиболее перспективные направления для достижения названных целей открываются за счет применения композиционных материалов (КМ), обеспечивающих расширение функциональных возможностей поглотителей радиоволн благодаря сочетанию разнообразных механизмов, приводящих к потерям энергии электромагнитного поля. Добиться повышения уровня и расширения полосы эффективного поглощения в них можно за счет комбинирования различных исходных компонентов. С развитием работ по разработке таких материалов во многом связано и наблюдаемое в последнее время возрождение интереса к проблемам электродинамики гетерогенных систем. Между тем,

анализ электромагнитных свойств многокомпонентных сред сам по себе представляет весьма непростую задачу, осложняющуюся недостатком сведений о материальных параметрах исходных компонентов и структурных элементов КМ. Кроме того, исходные идеализированные предпосылки многих теоретических моделей гетерогенных систем зачастую не вполне соответствуют реальной структуре КМ.

Таким образом, исследование свойств ферритов и магнитодиэлектриков на их основе, анализ полученных результатов с применением модельных представлений об эффективных материальных параметрах среды и их влиянии на конечный уровень поглощения ЭМИ является актуальной задачей.

**Цели и задачи работы.** Исходя из анализа литературных источников, цели диссертационной работы можно сформулировать следующим образом:

- 1 Получение ферритовых РПМ, активно взаимодействующих с ЭМИ, исследование свойств таких материалов в зависимости от режима синтеза, их структуры и состава;
- 2 Получение и исследование композиционных материалов на основе магнитомягких ферритов, выявление влияния их структуры и материальных электромагнитных параметров на уровень и полосу радиопоглощения;
- 3 Анализ экспериментальных результатов на основе моделей, использующих приближение эффективной среды.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- получение ферритовых РПМ различного состава, в том числе содержащих наноразмерные прослойки сегнетомагнитной фазы, с разнотелистой структурой, в которой сочетаются частицы крупной фракции с низкой константой магнитной анизотропии и мелкие зерна феррита с высокой константой анизотропии и т.д.;
- проведение исследований состава и структуры ферритовых материалов методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа;
- получение образцов феррит-диэлектрических композитов, отличающихся химическим (качественным), количественным и гранулометрическим составом и обладающих выраженными радиопоглощающими свойствами в дециметровом диапазоне длин волн;
- измерение комплексных значений диэлектрической и магнитной проницаемости, тангенса угла потерь полученных материалов, а также уровня поглощения (коэффициента отражения) ЭМИ электромагнитного излучения радиофизическими методами в широком диапазоне длин волн;
- анализ полученных экспериментальных результатов для определения условий получения материалов с повышенными значениями поглощения, экранирования и рассеивания электромагнитных волн;
- моделирование структуры и свойств композиционных РПМ для обеспечения выбора направлений дальнейших исследований и поиска подходов к обеспечению функциональности и широкополосности комбинированных систем;
- разработка на базе полученных результатов ферритов с повышенным уровнем

радиопоглощения для безэховых камер.

### **Научная новизна работы:**

- 1 Впервые изучены и проанализированы физические механизмы, приводящие к повышению эксплуатационных характеристик Ni-Zn феррита в результате легирования оксидом висмута и подшихтовкой состава крупной фракцией готового феррита до операции прессования. Выявлена определяющая роль микроструктуры в формировании радиопоглощающих свойств ферритового РПМ. Разработан новый состав радиопоглощающего Ni-Cu-Zn феррита, отмеченный золотой медалью XIV Международного Салона изобретений и инновационных технологий «АРХИМЕД-2011» (Москва).
- 2 Разработан состав магний-цинкового феррита для оснащения безэховых камер, который в диапазоне частот 0,3 – 1300 МГц по своим радиопоглощающим свойствам не уступает характеристикам никель-цинковых ферритов при вдвое меньшей стоимости. Определены оптимальные технологические условия получения Mg-Zn-ферритов для безэховой камеры (новизна разработки подтверждена патентом РФ).
- 3 Впервые изготовлен и детально исследован ряд магнитоэлектрических композитов, состоящих из связующей основы (парафин, полимеры: клеи и герметики) и наполнителя в виде гранулированных порошков ферритов различных марок в широком интервале размеров частиц. Выявлены основные закономерности спектров поглощения и поведения комплексных величин магнитной и диэлектрической проницаемостей. Установлено, что в диапазоне частот 0,01 – 9,0 ГГц ход кривых зависимости уровня радиопоглощения от частоты для всех типов изученных композиционных РПМ имеет сходный характер, а его природа в основном определяется механизмами, отвечающими за магнитные потери.
- 4 Для интерпретации полученных результатов рассмотрена модель феррит-диэлектрического композиционного РПМ, в которой учитывается, что в формирование конечного уровня ослабления ЭМИ могут вносить вклад диэлектрические и/или магнитные потери в среде, потери на вихревые токи (в случае ненулевой электропроводности материала гранул) и многолучевая интерференция. В качестве материальных параметров модели используются экспериментальные значения комплексных проницаемостей КМ и толщины образца.
- 5 Уровнем поглощения в РПМ всех типов можно также управлять за счет роста действительной составляющей диэлектрической и магнитной проницаемости в материалах всех типов, что приводит к уменьшению длины волны в материале (увеличению эффективной толщины слоя РПМ) и таким образом оказывает опосредованное влияние на общие потери за счет механизма как магнитных, так и диэлектрических потерь. Поэтому в рамках представлений эффективной среды анализируется применимость моделей, описанных в литературе и предложенных в данной работе, к оценке характеристик разработанных РПМ, исходя из материальных параметров, измеренных на ингредиентах композиционного материала: магнитного наполнителя (гранулированных ферритовых порошков Mn-Zn феррита) и диэлектрического связующего.

### **Практическая значимость работы:**

Полученные в работе результаты имеют практическое значение для прикладной радиофизики, СВЧ-электроники, материаловедения ферритов, физики полупроводников и диэлектриков и заключаются в следующем:

- 1 Разработаны рецептуры и синтезированы образцы радиопоглощающих ферритов различного типа. На XIV Международном Салоне изобретений и инновационных технологий «АРХИМЕД-2011» (2011 год, Москва) за разработку «Радиопоглощающий феррит» (Патент РФ № 2417268 от 27.04.2011 г.), получена золотая медаль.
- 2 На базе радиопоглощающего магний-цинкового феррита разработана безэховая камера (Патент РФ № 2447551 от 10.04.2012 г.).
- 3 Выявленные закономерности, описывающие роль различных физических механизмов потерь в ферритах и магнитодиэлектрических композитах на их основе в формировании поглощающей способности указывают путь к управлению дисперсионными характеристиками разрабатываемых материалов за счет надлежащего сочетания исходных компонентов, количественного, качественного и гранулометрического состава и структуры РПМ, а также технологических режимов их изготовления.
- 4 Проверена работоспособность различных моделей в рамках представлений эффективной среды для описания свойств рассматриваемых композиционных материалов.
- 5 Разработан эффективный композиционный материал на основе феррита и предложен способ его приготовления (заявка на изобретение № 2013158511/091176 от 30.12.2013 г.).
- 6 Полученные результаты использованы при разработке следующих учебных курсов, читаемых в НИТУ МИСиС:
  - Электродинамика гиромангнитных сред;
  - материаловедение ферритов и родственных магнитных систем;
  - Технология производства ферритовых материалов и радиокерамики;
  - Технологии материалов для радиопоглощения и электромагнитного экранирования.

### **7 Основные положения, выносимые на защиту:**

- природа магнитных и диэлектрических потерь в Mn-Zn и Ni-Zn ферритах и управление уровнем поглощения в них вариацией состава, микроструктуры и технологических факторов в процессе синтеза;
- составы разработанных ферритов и композиционных РПМ для применения в качестве поглощающих покрытий и оснащения безэховых камер;
- результаты исследования структуры, дисперсионных характеристик (комплексных значений магнитной и диэлектрической проницаемости) и поглощающей способности ферритов и магнитодиэлектрических КМ на их основе;
- модель, описывающая структуру исследуемых КМ и зависимость уровня радиопоглощения в них от материальных параметров среды;
- результаты оценки эффективных значений проницаемости композиционных РПМ изучаемого состава на основе различных моделей в представлении эффективной среды.

### **Личный вклад автора:**

Автор принимал участие в постановке задач и выборе объектов исследования. При его активном участии разработаны и получены составы образцов ферритовой керамики (никель-цинковые и марганец-цинковые ферриты шпинельной структуры) и феррит-диэлектрических композитов, проведены исследования влияния режимов приготовления и обработки исследуемых РПМ на их характеристики, выполнены радиофизические измерения характеристик, обработаны экспериментальные данные об уровне поглощении электромагнитного излучения (ЭМИ) в РПМ различного состава, дисперсии комплексных значений их магнитной и диэлектрической проницаемостей, проводимости. Сделана попытка проанализировать полученные результаты в рамках имеющихся представлений об электромагнитных явлениях в гетерогенных системах. Рассмотрены различные факторы, способствующие получению комбинированных материалов с высоким уровнем радиопоглощения в широком частотном диапазоне (обеспечения широкополосности). Проведено изучение материаловедческой проблемы нахождения корреляции между химическим, гранулометрическим и количественным составом, свойствами и распределением исходных компонентов и поглощающей способностью РПМ. Проведена оценка эффективных материальных параметров композита (в первую очередь эффективных значений диэлектрической и магнитной проницаемостей (проводимости) и т.д.), исходя из свойств индивидуальных ингредиентов гетерогенной смеси. Предпринята попытка, исходя из полученных данных, найти наиболее адекватный способ описания результатов исследований поглощающей способности РПМ. Для этого рассмотрена модель, включающая вклад магнитных и диэлектрических потерь и интерференции в формирование уровня поглощения КМ. Морченко А.Т. принимал непосредственное участие при подготовке представления научных результатов к печати и написании текстов статей. Отдельные результаты работы получены и опубликованы в печати в соавторстве с сотрудниками НИТУ МИСиС, Института биохимической физики РАН (г. Москва), Кузнецкого института Информационных и управленческих технологий (г. Кузнецк, Пензенской обл.), ОАО «Концерн ПВО «Алмаз-Антей».

### **Апробация работы:**

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях:

VIII, IX, X и XI международные конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». – Алматы, 9-10 июня 2011 г., Астрахань, 27-29 июня 2012 г., Алматы, 5-7 июня 2013 г., Курск, 2014 г.,

XIV Национальная конференция по росту кристаллов, IV Международная конференция по физике кристаллов «Кристаллофизика XXI века». – Москва, 6-10 декабря 2010 г.,

Международный симпозиум «Физика кристаллов-2013». – Москва, 28 октября-2 ноября 2013 г., Научно-техническая конференция им. Леонардо да Винчи, Берлин, 10-14 мая 2013 г.

На XIV Международном Салоне изобретений и инновационных технологий «АРХИМЕД-2011» (2011 год, Москва) разработка «Радиопоглощающий феррит» отмечена золотой медалью.

Результаты работы использовались при выполнении Государственных контрактов:

- № П953 от 27 мая 2010 г. «Разработка перспективных наноструктурных ферритовых материалов и комбинированных поглотителей электромагнитного излучения для оборудования безэховых камер и сверхширокополосных радиотехнических систем» в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.,
- № 14.513.11.0054 от 20 марта 2013 г. «Разработка научно-технических основ высокоэффективной радиационно-термической технологии получения магнитомягкой ферритовой керамики для радиоэлектроники, приборостроения и радиопоглощающих покрытий» в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (мероприятие 1.3 Программы «Проведение проблемно-ориентированных поисковых исследований и создание научно-технического задела по технологиям в области индустрии наносистем и материалов»),
- при выполнении проекта по гранту РФФИ №13-03-01316 «Разработка физических и технологических основ создания перспективных композиционных радиопоглощающих и экранирующих материалов и покрытий на основе упорядоченных магнетиков».

#### **Публикации:**

По материалам диссертации опубликовано 18 научных работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ по специальности, 2 статьи в журналах, входящих в Scopus, 8 статей в сборниках материалов и трудов международных конференций, 2 тезисов в сборниках международных и национальной конференций, получено 2 патента РФ на изобретения, подана одна заявка на изобретение.

#### **Структура и объем работы:**

Диссертация содержит список сокращений, введение, 4 главы, общие выводы, список публикаций по теме диссертации, список используемой литературы. Работа изложена на 167 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц, 57 рисунков. Список используемой литературы включает 147 наименований.

#### **Основное содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность проводимых исследований, сформулированы основная цель и конкретные задачи работы, отмечены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, а также основные положения, выносимые на защиту, представлена апробация работы.

**Первая глава** диссертации представляет собой литературный обзор, непосредственно



связанный с тематикой диссертации. В литературном обзоре рассмотрены основные типы и принципы действия радиопоглощающих и радиоэкранирующих материалов и покрытий, обосновываются преимущества использования в данном качестве магнитоупорядоченных веществ. Описаны особенности кристаллической и магнитной структуры ферритов со структурой шпинели, их свойства, в первую очередь, физические механизмы, обеспечивающие высокие диссипативные характеристики, ведущие к потерям энергии электромагнитных колебаний в системе. Отмечено, что в настоящее время из существующих типов РПМ ферриты в наибольшей мере обладают широкополосностью при высоком уровне поглощения ЭМИ. Приведено описание методов получения ферритов и ферритовых порошков. Показана роль технологических факторов в обеспечении необходимых структурных и магнитных параметров ферритовых материалов. Рассмотрены виды и способы приготовления композиционных материалов с магнитными наполнителями, их основные структурные и магнитные характеристики. Затрагивается проблема предсказания или вывода характерных свойств гетерогенных сред, исходя из известных данных о материальных параметрах и распределении ингредиентов, входящих в структуру композиционных материалов.

В конце первой главы сделаны выводы по литературному обзору и сформулирована постановка задачи исследований.

**Во второй главе** представлена информация об объектах исследования, особенностях их приготовления и обработки. Описана технологическая схема получения ферритовой керамики и гранулированных порошков. Приводятся экспериментальные методы исследования и основные характеристики изучаемых в работе материалов. Изучается влияние технологических режимов и использования легирующих примесей на модифицирование свойств ферритов.

Важнейшим параметром радиопоглощающих ферритов является коэффициент отражения ЭМИ, падающего на слой материала, нанесенного на металлическую поверхность. Геометрия проведения измерений в этом случае близка к применяемой в технологии скрытности объектов. В эксперименте измеряется ослабление мощности ЭМИ, вернувшегося от слоя РПМ, с учетом отражений на границах раздела образец-воздух и образец-металл и переотражений внутри образца. Электромагнитная волна при ее распространении в веществе вызывает вынужденные колебания свободных и связанных зарядов, магнитных диполей, квадрупольных и т.д., что приводит к перераспределению энергии электромагнитной волны, падающей на поверхность материала (первичное поле) и создает вторичное (отраженное) электромагнитное поле внутри и вне материала. При этом названный коэффициент отражения в значительной степени зависит от процессов поглощения ЭМИ.

В качестве основных объектов исследования в первой части работы использовались магнитомягкие никель-цинковые, марганец-цинковые и магний-цинковые ферриты со шпинельной структурой. В интервале частот менее 1 ГГц наибольший интерес представляют РПМ на основе Ni-Zn ферритов, поглощающих ЭМИ за счет резонансных явлений на уровне доменов и атомов. Mn-Zn ферриты обладают высокой начальной магнитной проницаемостью, а по сравнению с Ni-Zn ферритами и значительно меньшим удельным электрическим сопротивлением, что связано с наличием в них прежде всего катионов  $\text{Fe}^{2+}$ , обуславливающих

появление перескокового механизма проводимости из-за обмена зарядами с катионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Возникающие в результате этого относительно высокие диэлектрические потери ограничивают частотный диапазон их применения в технике СВЧ, но это же является их преимуществом для использования в качестве РПМ.

Для проведения радиофизических измерений из гранулированного ферритового порошка перед спеканием прессовали кольцевые заготовки размером  $K16 \times 7 \times 6 \text{ мм}^3$ . Спекание проводили при температуре 1260-1310 °С в туннельной печи «Гипербола» с регулируемой атмосферой азота и кислорода. Измерения в диапазонах частот 0,3–1300 МГц и 12-16 ГГц проводились на лабораторном стенде, построенном на базе измерителя комплексных коэффициентов передачи "Обзор-103", сопряженного с компьютерной системой регистрации и обработки сигнала. Измерения в диапазоне 8-12,4 ГГц проводились в секции прямоугольного волновода на основной моде Н01 при нормальном падении электромагнитной волны на образец, полностью заполняющий сечение линии. Измерения выполнены с помощью установки на базе панорамного измерителя КСВН Р2-61, дополненного модулем программного управления. Для каждого образца измерения проводились в трёх режимах: прохождение, отражение от образца на согласованной нагрузке (НС) и на металлической пластине (режим «КЗ»).

В эксперименте производится сравнение интенсивности излучения источника  $P_{\text{изл}}$ , отраженного поверхностью металлической пластины в отсутствие исследуемого объекта в измерительной ячейке, (принимаемого за реперный уровень) с сигналом, который состоит из отраженной от поверхности КМ части излучения (предполагается малым) и доли, которая вошла в образец, частично поглотилась в нем при прохождении сквозь его толщу, отразилась от поверхности металлической пластины, прошла через образец в обратном направлении и вышла обратно  $P$ . Регистрируемый на выходе уровень сигнала обычно и называемый «коэффициентом отражения»  $K_{\text{отр}}$ , представляет собой отношение  $P/P_{\text{изл}}$ , выраженное в логарифмической форме, и несет информацию о поглощенной в испытуемом материале мощности при прохождении слоя РПМ двойной толщины:

$$K_{\text{отр}} [\text{дБ}] = 10 \lg (P/P_{\text{изл}}) = 10 \lg \exp(-2\alpha h) = -8,686\alpha h, \quad (1)$$

где  $h$  – толщина образца,  $\alpha$  – показатель поглощения среды.

Этот коэффициент принимает отрицательные значения, нулевой уровень соответствует полному «отражению», а глубина спектра отражения в данном случае характеризует степень поглощения падающей мощности – чем глубже и шире линия кривой  $K_{\text{отр}}(f)$ , тем выше радиопоглощающая способность материала. Ширина линии на некотором заданном уровне поглощения и положение максимума поглощения на шкале ЭМИ характеризуют частотный диапазон эффективного действия РПМ – его широкополосность.

Улучшение поглощения за счет увеличения толщины изделий далеко не всегда является приемлемым решением. Таким образом, все составляющие комплексных показателей проницаемостей также характеризуют поглощающую способность материала, и совместное действие механизмов различной природы при соответствующем сочетании этих факторов может привести к увеличению показателя поглощения  $\alpha$ .

Для сравнения свойств различных образцов измерения проводятся по возможности на

образцах стандартной толщины. В случае ее отклонения от номинала на основании выражения (1) определяется значение коэффициента отражения, приведенное к стандартной толщине.

Поскольку коэффициент отражения является структурно-чувствительным параметром, влиять на него можно с помощью изменения размеров зерна феррита. Для исследований по стандартной керамической технологии были изготовлены партии Ni-Zn феррита марки 1000НН. Микроструктура образцов показана на рис.1.

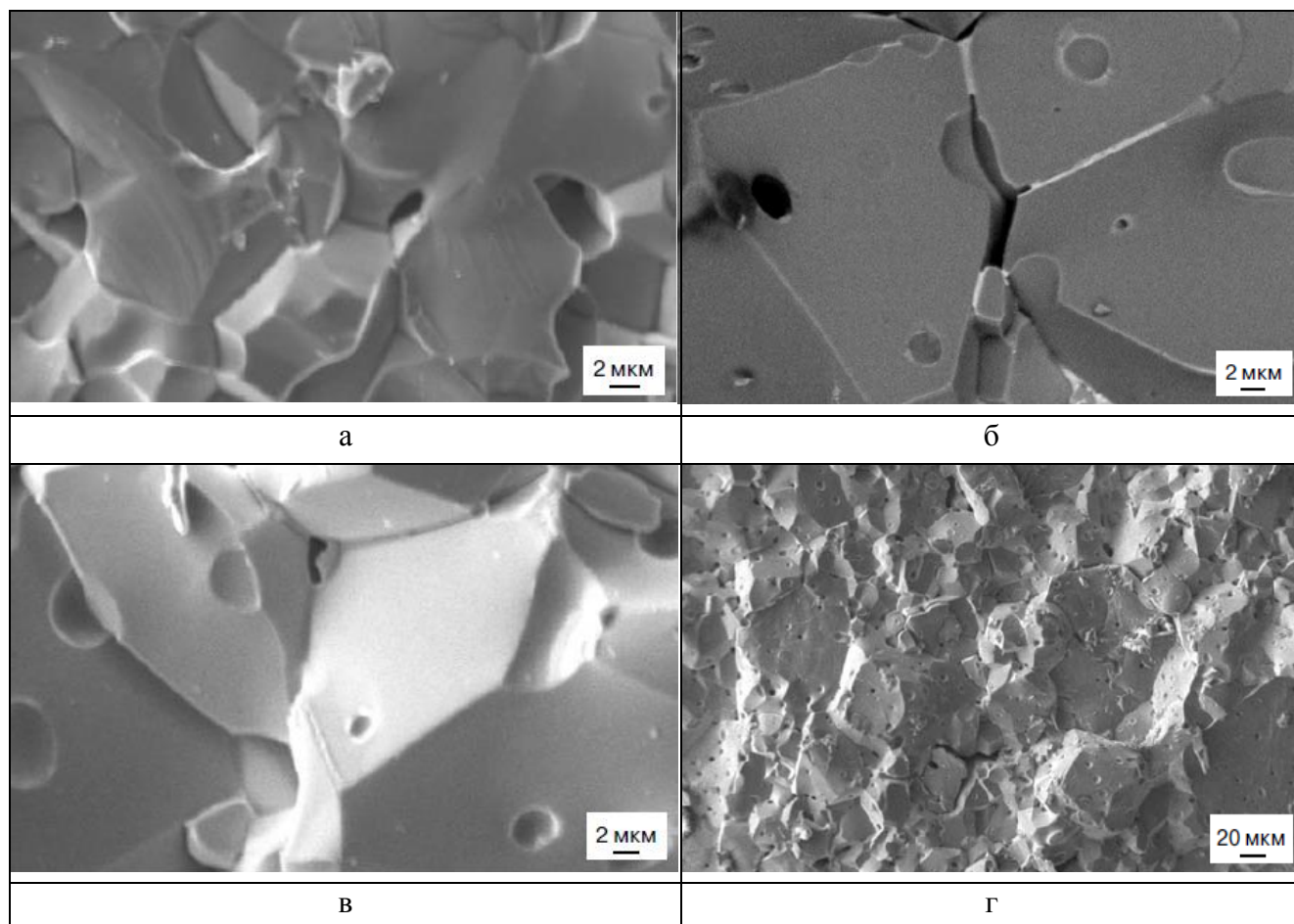


Рисунок 1 – Микроструктура Ni-Zn феррита: а – базовая партия, б – спеченного в присутствии жидкой фазы (легирование 1 масс.%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), в – с дошихтовкой 1 масс.% КЗФ, г – с легированием оксидом висмута и дошихтовкой КЗФ

У образцов, полученных по обычной схеме (базовая партия), микроструктура является характерной для развития вторичной рекристаллизации: большая внутризеренная пористость, резкое различие размеров зерен. Легирование оксидом висмута или дошихтовка крупнозернистой фракции (КЗФ) готового феррита того же состава приводит к росту зерен. Рентгеноспектральный анализ проб из глубины зерна и из его границы для партии Ni-Zn феррита, легированного оксидом висмута, показал, что по границам зерен преимущественно выделяются оксиды висмута и цинка (рис. 2).

Образцы, отличающиеся друг от друга средним размером зерна, характером и протяженностью межзеренных границ, характеризуются также различными условиями колебаний доменных стенок при воздействии электромагнитного поля. Наибольшее влияние добавок на уровень поглощения достигается при одновременном введении оксида висмута и

крупной фракции порошка (рис. 3). Максимальное поглощение ЭМИ с ослаблением отраженного сигнала 15-37 дБ наблюдается в интервале частот от 30 до 830 МГц.

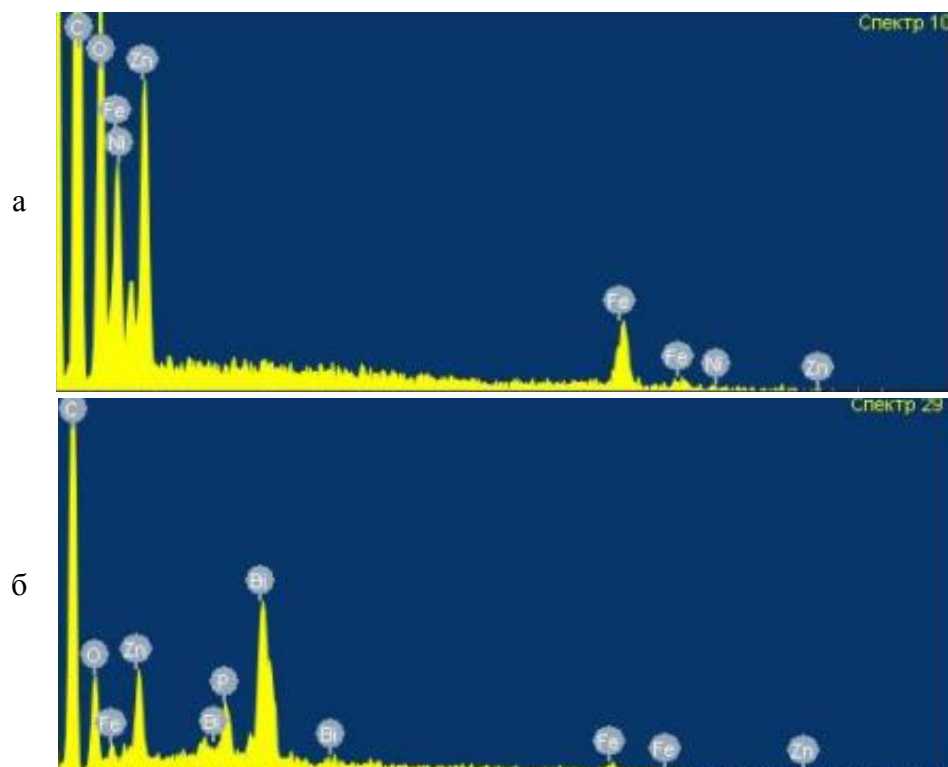


Рисунок 2 – Рентгеноспектральный анализ пробы из глубины зерна (а) и граничной области зерна (б) образца, легированного оксидом висмута

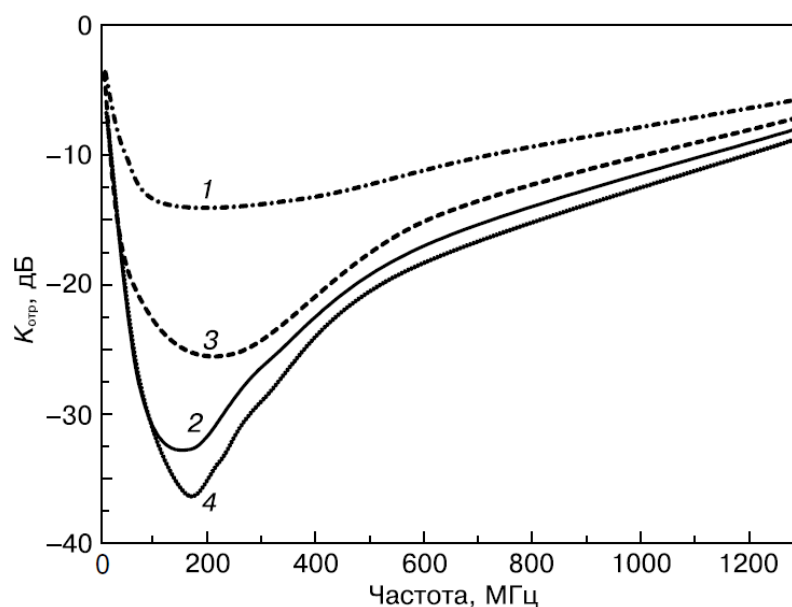


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента отражения ЭМИ от образцов Ni-Zn феррита (обозначения те же, что и на рис.2)

Легирование оксидом висмута и введение КЗФ приводит к сдвигу максимального значения мнимой составляющей комплексной проницаемости  $\mu''$  в область низких частот и повышению ее пиковых значений. Это можно объяснить возрастанием среднего размера зерен и, как следствие, соответственным уменьшением частоты резонанса доменных стенок.

Поскольку магнитный спектр феррита является суммой вкладов спектра естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР, высокочастотного) и резонанса доменных стенок (РДС, низкочастотного), смещение резонанса в сторону низких частот при небольших добавках КЗФ обеспечивает расширение полосы интенсивного поглощения ЭМИ.

Однако у образцов с добавлением 2,5% КЗФ наблюдается сдвиг областей РДС и ЕФМР в сторону более высоких частот. По-видимому, это связано с возрастанием влияния внутренних напряжений, присущих размолотому ферритовому порошку и росту анизотропии. У образцов данной партии наблюдается также значительный разброс зерен по размерам. Кроме того, рентгенографический анализ, проведенный на установке ДРОН-3, показал, что содержание цинка в середине зерна у образцов указанной партии меньше, чем у образцов остальных партий. Выделение же цинка по границам зерен приводит к увеличению константы кристаллографической магнитной анизотропии и соответственному увеличению частоты ЕФМР.

Эффективность поглощения радиоволн ферритом может быть также повышена за счет увеличения вклада диэлектрических потерь, который в этих РПМ обычно невелик. В частности, состав Ni-Zn феррита можно модифицировать использованием добавок титаната кальция, которые, располагаясь по границам зерен в спеченных ферритах, образуют прослойки с высокой диэлектрической проницаемостью. В результате включается новый механизм поглощения радиоволн, обусловленный диэлектрическими потерями.

В работе предложен новый состав радиопоглощающего феррита, содержащего оксиды никеля, меди, цинка и железа, который отличается от известных аналогов и прототипов тем, что дополнительно содержит титанат кальция при следующем соотношении компонентов, мол %:

Оксид никеля	10,0 – 16,0
Оксид меди	2,0 – 6,0
Оксид цинка	28,0 – 33,0
Титанат кальция	0,5 – 5,0
Оксид железа	остальное.

Результаты сравнения эффективности радиопоглощения предложенного феррита с его аналогом, имеющим другой состав добавок, представлены в таблице 1.

Возрастания эффективного значения диэлектрической проницаемости ферритового РПМ можно добиться также за счет изменения зарядового состояния ионов в процессе спекания. Из спектров комплексной диэлектрической проницаемости образцов никель-цинкового феррита марки 1000НН, приведенных на рис. 4, видно, что спекание и последующее охлаждение в среде с пониженным парциальным давлением кислорода приводят к росту действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости материала. Аналогичный эффект достигнут также на партии ферритов, спеченных в воздушной среде с нормальным парциальным давлением кислорода, но содержащих избыточное над стехиометрическим составом количество оксида железа.

Таблица 1 – Коэффициент отражения радиоволн от поверхности пластин ферритов различного состава с размерами 60х60х6 мм

№ п/п	Состав феррита	Коэффициент отражения, дБ		
		при частоте поля		
		10 МГц	100 МГц	1000 МГц
1 (прототип)	Оксид никеля - 8,0	- 22	- 25	- 21
	Оксид меди - 9,0			
	Оксид цинка - 31,5			
	Оксид марганца - 5,0			
	Оксид железа - 46,5			
2	Оксид никеля - 16,5	- 27	- 32	- 28
	Оксид меди - 6,5			
	Оксид цинка - 27,5			
	Оксид железа - 49,1			
	Титанат кальция - 0,4			
3	Оксид никеля - 16,0	- 30	- 35	- 32
	Оксид меди - 6,0			
	Оксид цинка - 28,0			
	Оксид железа - 49,5			
	Титанат кальция - 0,5			
4	Оксид никеля - 13,0	- 35	- 39	- 36
	Оксид меди - 4,0			
	Оксид цинка - 30,5			
	Оксид железа - 50,0			
	Титанат кальция - 2,5			

На предложенный феррит получен патент.

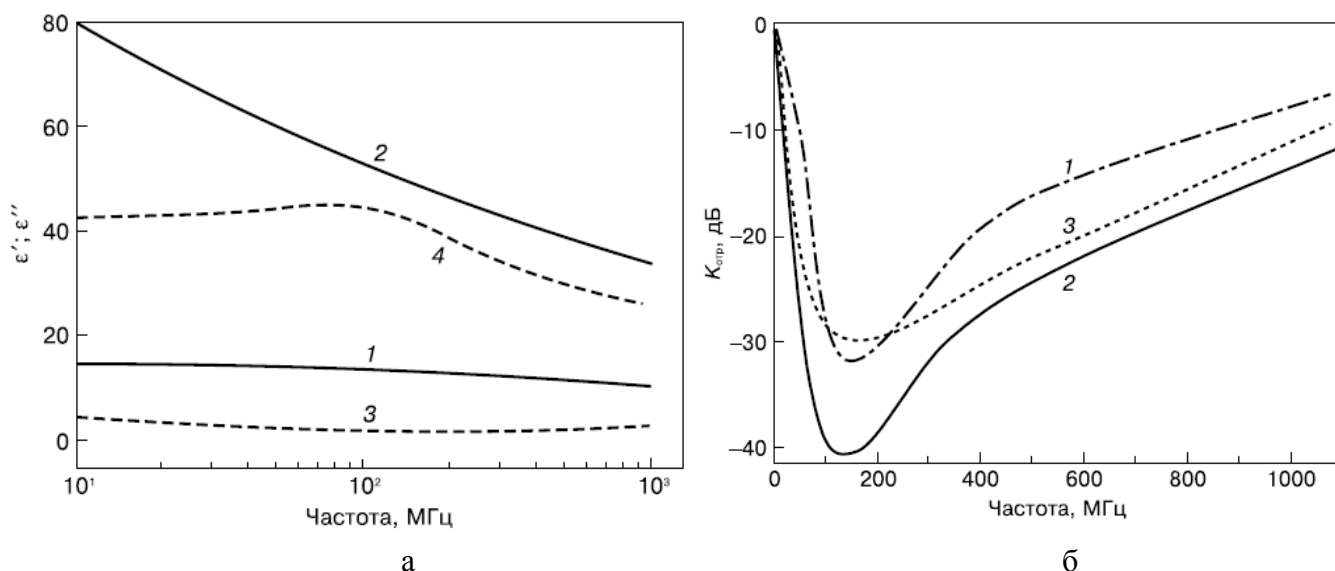


Рисунок 4: а) Спектры комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  (1, 2) и  $\epsilon''$  (3, 4) образцов феррита 1000НН, полученных при спекании и последующем охлаждении в различных средах: 1, 3 – на воздухе; 2, 4 – в среде с пониженным парциальным давлением кислорода;

б) Спектры коэффициента отражения для различных партий феррита 1000НН: 1 – спекание и последующее охлаждение в воздушной среде; 2 – спекание и охлаждение в среде с пониженным парциальным давлением кислорода; 3 – с избыточным содержанием оксида железа сверх стехиометрии

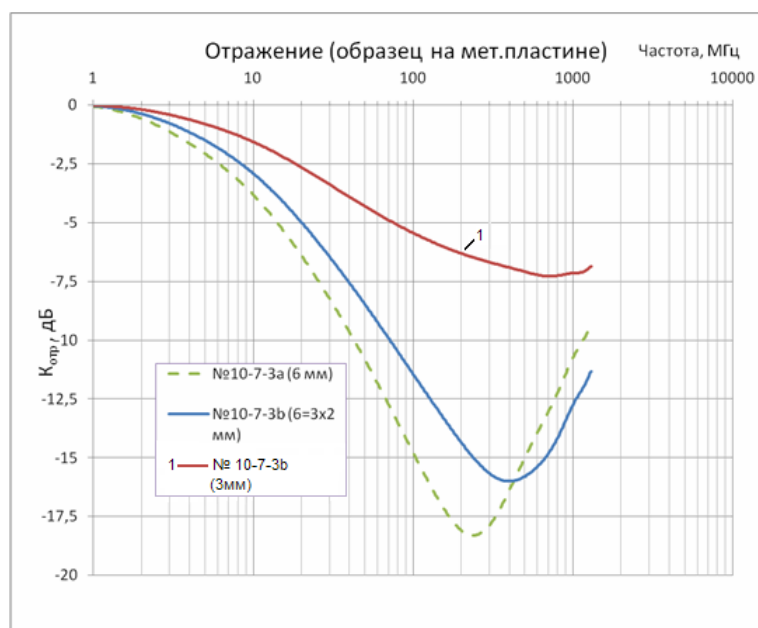


Рисунок 5 – Характерные спектры отражения образцов Mg-Zn ферритов с начальной магнитной проницаемостью 400 и 600 (спекание в печи «Гипербола» при температуре 1300 °С в воздушной среде). На вставке в скобках указана толщина образцов (6 = 3 x 2 мм – три образца по 2 мм, наложенных друг на друга)

Спектры радиопоглощения РПМ на основе Mg-Zn-ферритов близки по своим характеристикам к Ni-Zn ферритам (рис. 5), при том, что их стоимость вдвое ниже. Использование пониженных парциальных давлений кислорода при обжиге, как и в предыдущем случае, позволяет существенно улучшить их радиопоглощающие характеристики.

Возрастание диэлектрической проницаемости в партиях с избыточным содержанием оксида железа сверх стехиометрии и спеченных в среде с пониженным содержанием кислорода можно объяснить тем, что отжиг спеченных заготовок в таких условиях приводит к частичному восстановлению ионов железа  $Fe^{3+}$  до  $Fe^{2+}$ . В результате увеличения содержания ионов  $Fe^{2+}$  повышается электропроводность зерен феррита при сохранении диэлектрических свойств границ зерен. Микроструктура в виде проводящих зерен, окруженных прослойками с низкой электропроводностью, эквивалентна системе электрических конденсаторов. Рост электроемкости обеспечивает увеличение эффективного значения действительной составляющей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  материала и кажущейся толщины слоя РПМ, что косвенным образом приводит к усилению действия различных механизмов электромагнитных потерь.

**В третьей главе** представлены результаты исследования композиционных магнитных материалов с наполнителями из порошков магнитомягких Ni-Zn и Mn-Zn ферритов. В качестве связующей основы служили различные полимеры и парафин.

Образцы композиционных РПМ, состоящих из Ni-Zn феррита марки M1000НН и парафина были изготовлены в виде коаксиальных шайб диаметром 16/7 мм и толщиной 4,5-5 мм использовались два типа наполнителя. В одном из них размер частиц ферритового порошка составлял 1-3 мкм при содержании наполнителя 60%, 78,5% и 87% (масс.). В другом случае

использовался гранулированный порошок с размерами гранул 200 мкм и 400 мкм. Наполнение составляло 88,9 % и 90,7 % (масс.)

Более детальные исследования проводились с КМ на основе гранулированных порошков Mn-Zn ферритов марок 700НМ ( $\text{Mn}_{0,65}\text{Zn}_{0,228}\text{Fe}_{0,122}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) и 2000НМ ( $\text{Mn}_{0,569}\text{Zn}_{0,259}\text{Fe}_{0,172}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ). В качестве матрицы служили парафин, синтетические клеи и герметики. Для проведения экспериментов использовались композиции из порошков, различающихся гранулометрическим составом (6 фракций): < 45 мкм; 45-100 мкм; 100-200 мкм; 200-315 мкм; 315-500 мкм; 500-630 мкм. Также для исследования были выбраны 4 концентрации наполнителя: 40 %, 70 %, 75 %, 80 % (масс.).

Методика измерения параметров РПМ, характеризующих эффективность поглощения ЭМИ, предполагает использование образцов в виде колец (шайб) с номинальной толщиной 6 мм, наружным и внутренним диаметрами 16 и 7 мм.

Ниже представлена небольшая часть результатов, полученных для одного из типов КМ, которые, однако, отражают наиболее характерные из выявленных закономерностей, присущих всем типам исследованных РПМ.

На рисунке 6 приведены спектры радиопоглощения КМ на основе парафина и феррита 2000НМ для различных значений гранулометрического и количественного состава материала, на рис. 7 – спектр тангенса угла магнитных потерь для образцов с гранулами размером <45 мкм. Семейство кривых минимальных значений коэффициента отражения, соответствующих максимальным достигнутым показателям уровня поглощения (рис. 8), демонстрирует для образцов каждого количественного состава сходную зависимость от диаметра гранул магнитного наполнителя. Для сравнения приводятся также спектры радиопоглощения спеченного объемного образца феррита марки 2000НМ (рис. 9) и композиционного РПМ с 40% (масс.) гранул размером 100-200 мкм в силиконовой герметике (рис. 10).

Из полученных экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы:

- максимальные значения мнимой части магнитной проницаемости наблюдаются в районе частот около 1 ГГц и для гранул размером около 150-250 мкм;
- с повышением процентного содержания магнитного наполнителя положение пика максимального поглощения ЭМИ сдвигается в область более низких частот;
- с возрастанием процентного содержания магнитного наполнителя во всем изученном диапазоне частот имеет место рост обеих компонент комплексной магнитной проницаемости и тангенса угла магнитных потерь; наиболее ярко тенденция проявляется на низких частотах, где за магнитные потери отвечает резонанс доменных стенок;
- с увеличением диаметра гранул магнитного наполнителя интенсивность радиопоглощения уменьшается ( $K_{отр}$  растет), причем в диапазоне размеров фракций 45-150 мкм такая зависимость является ярко выраженной, а в диапазоне 150-630 мкм – слабо выраженной; при этом наблюдается сдвиг положения максимального уровня радиопоглощения в сторону высоких частот, т.е. он приближается к положению пика для чистого феррита (см. рис. 9), причем, с ростом процентного содержания магнитного наполнителя пик поглощения смещается в сторону низких частот, а степень влияния размера гранул на положение пика ослабляется;



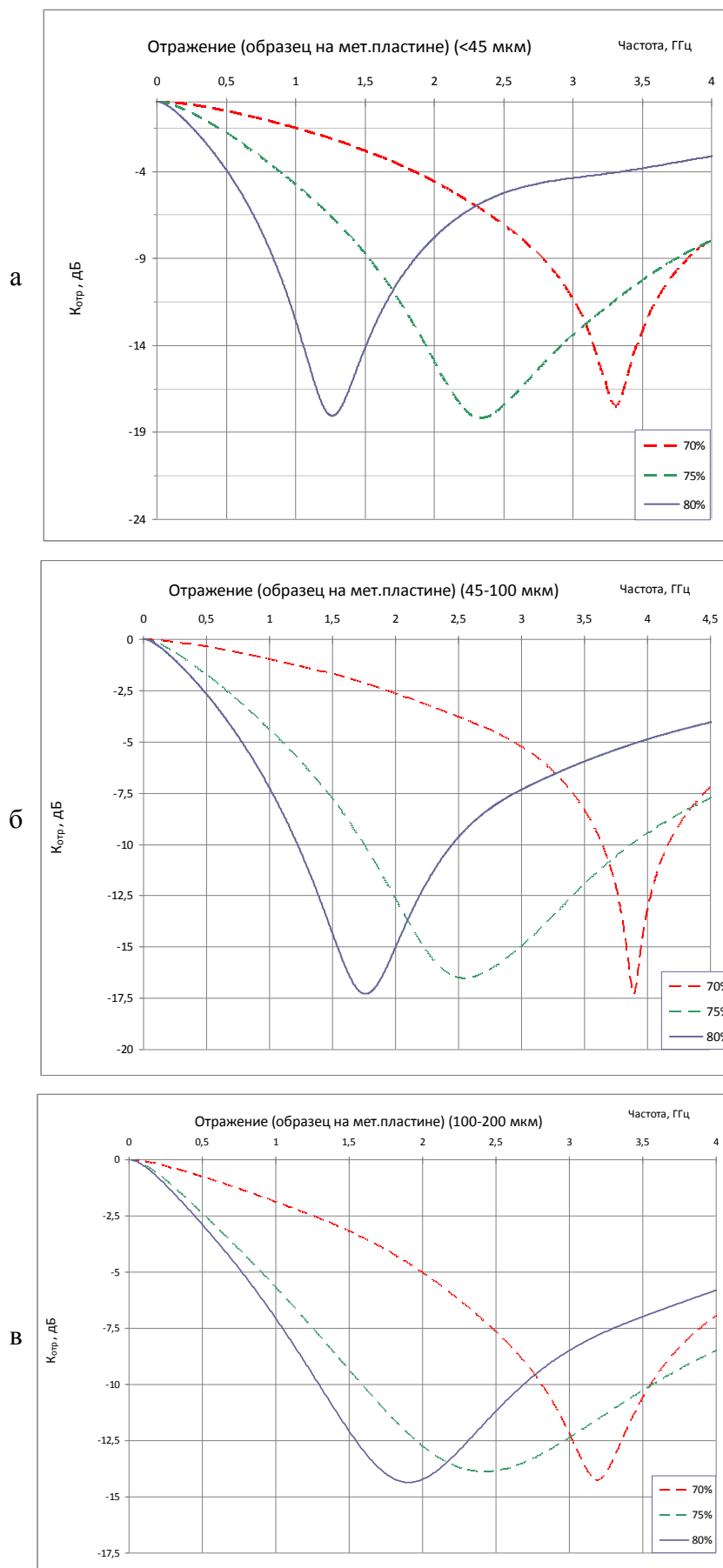


Рисунок 6 – Спектры коэффициента отражения образцов КМ на основе парафина и гранул феррита 2000НМ: а – фракция < 45 мкм; б – фракция 45-100 мкм; в – фракция 100-200 мкм

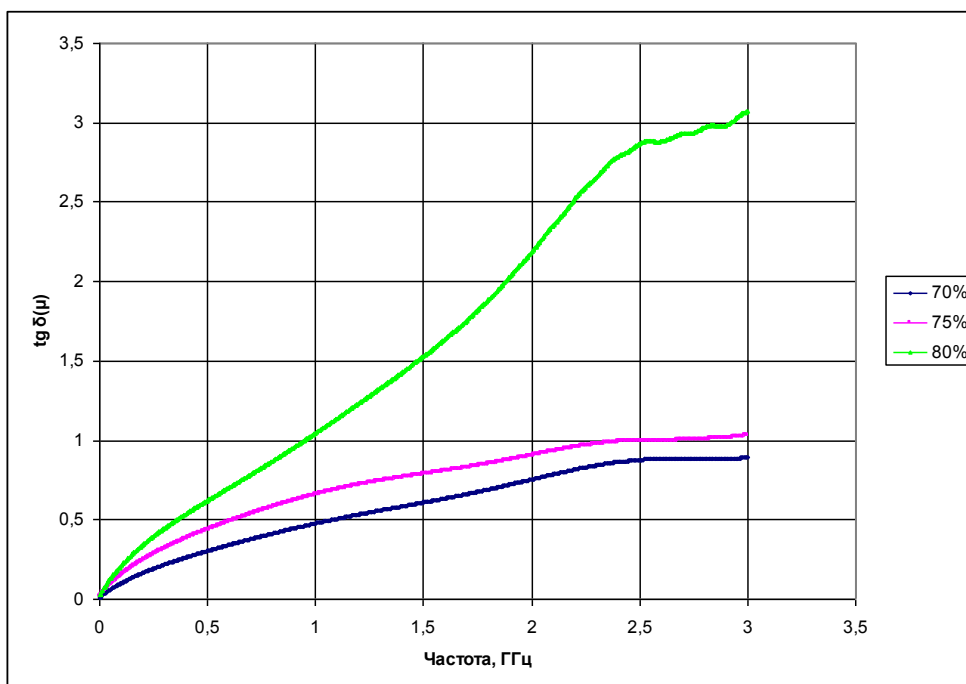


Рисунок 7 – Спектр тангенса угла магнитных потерь для образцов КМ на основе парафина и гранул феррита 2000НМ, фракция <45 мкм

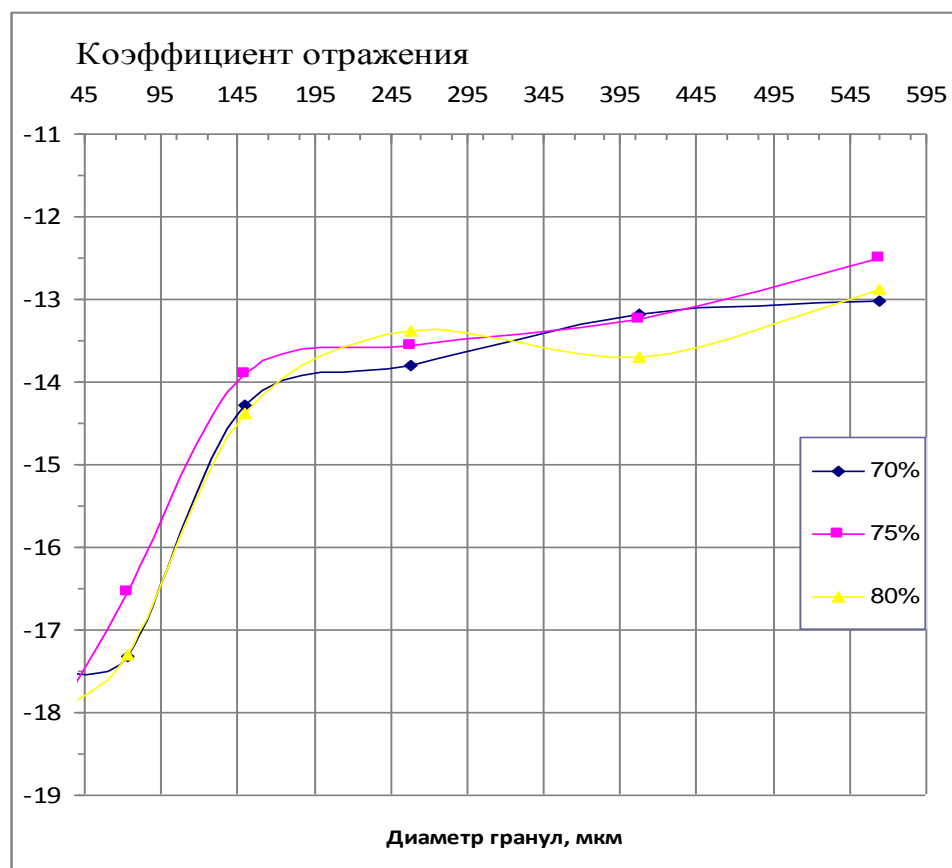


Рисунок 8 – Зависимость пикового (минимального) значения коэффициента отражения от диаметра гранул магнитного наполнителя во всех образцах композиционного РПМ на основе феррита 2000НМ практически одинакова для любого содержания магнитного наполнителя

- на уровне поглощения, соответствующем  $-10$  дБ, наиболее широкополосными является РПМ с гранулами размером до  $315$  мкм и содержанием феррита  $75\%$ ; ширина полосы в нем превышает  $2$  ГГц;

- уровень диэлектрических потерь в рассмотренном КМ невелик, мнимая часть диэлектрической проницаемости близка к нулю во всем изученном диапазоне частот, кроме небольшого всплеска в районе  $3$  ГГц. Действительная часть диэлектрической проницаемости сохраняет постоянное значение на уровне  $10$  ед. (для РПМ с  $70\%$  наполнением гранулами  $45$ - $100$  мкм – около  $6,3$  ед.) вплоть до частот  $\sim 3$  ГГц.

Что касается композиционного материала на основе силиконового герметика, то положение пика поглощения в нем совпадает с таковым, наблюдаемым в чистом ферритовом материале ( $5$  ГГц) как для фракции ферритового порошка  $100$ - $200$  мкм (рис. 10), так и в случае гранул с размерами  $<45$  мкм и  $45$ - $100$  мкм. При этом уровень радиопоглощения не зависит от размера гранул. Надо сказать, что объемная концентрация ферритовой фазы в КМ этого состава составляет  $10$ - $12\%$ , в результате чего отдельные частицы композита находятся на большом расстоянии и, по-видимому, могут считаться невзаимодействующими. Поэтому их поведение совпадает с таковым для чистого феррита. Пик максимального поглощения в данном случае соответствует частоте ферромагнитного резонанса.



Рисунок 9 – Спектр коэффициента отражения для образца объемного феррита марки 2000НМ номинального состава (100% масс.)



Рисунок 10 – Спектр коэффициента отражения для образца композиционного РПМ с содержанием 40% масс. гранулированного феррита 2000НМ фракции 100-200 мкм и 60% масс. силиконового герметика

**В четвертой главе** делается попытка проанализировать полученные в предыдущей главе результаты с точки зрения моделирования структуры композиционного феррит-диэлектрического РПМ и оценки уровня радиопоглощения с учетом факторов, определяющих потери в материале. Рассматривается также вопрос выведения характеристик композиционного РПМ как материальных параметров гетерогенной системы в приближении эффективной среды по известным свойствам ее отдельных компонентов.

Рассматривается модель частиц ферритовой фазы (1) округлой или кубической формы, распределенных в диэлектрической среде (2) хаотично или регулярным образом, в частности, образуя упорядоченную пространственную решетку наподобие простой кубической (ПК), объемно-центрированной (ОЦК) или одной из плотнейших упаковок (ПУ). В любом случае если все частицы имеют одинаковый размер  $D = 2R$ , при заданной объемной концентрации наполнителя ( $C_v$  или  $p_1 \equiv p$ ) на каждую из них приходится определенный объем, и ее отделяет от других частиц прослойка толщиной  $d$ . Максимально возможное значение  $C_v$  при указанных способах укладки определяется величиной коэффициента компактности  $K_k$ , равного 0,5236 для ПК, 0,6802 для ОЦК и 0,7405 для ПУ структуры. Для произвольного расположения частиц верхняя оценка  $C_v$  будет находиться в названных пределах. В случае аппроксимации частиц кубиками  $K_k = 1$ . Поскольку в технологии КМ удобнее оперировать понятием массовых долей ингредиентов, то для преобразования одних в другие можно воспользоваться выражением:

$$C_v = \rho_1 C_m / [\rho_2 C_m + \rho_1 (1 - C_m)], \quad (2)$$

где  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности компонентов КМ. В зависимости от соотношения  $k = \rho_1 / \rho_2$  значения массового и объемного содержания магнитной фазы будут в большей или меньшей степени отличаться друг от друга. Поскольку плотность веществ, используемых нами в качестве связок, составляет  $\sim 1$  г/см<sup>3</sup>, а ферритов 700НМ и 2000НМ  $\sim 4,3-4,7$  г/см<sup>3</sup>, в дальнейшем разумным

выбором числа  $k$  при проведении оценок будет  $\sim 4,5$ .

Среднее расстояние между центрами частиц (период структуры КМ) и минимальный зазор между частицами составляют соответственно

$$a = D(K_K/C_V)^{1/3} \text{ и } d = D[(K_K/C_V)^{1/3} - 1]. \quad (3)$$

Поскольку эти величины увеличиваются с ростом размера частиц и уменьшением их концентрации в КМ, то это объясняет выявленные в предыдущей главе закономерности в поведении характеристик композиционных РПМ уменьшением взаимодействия между отдельными частицами ферритовой фазы.

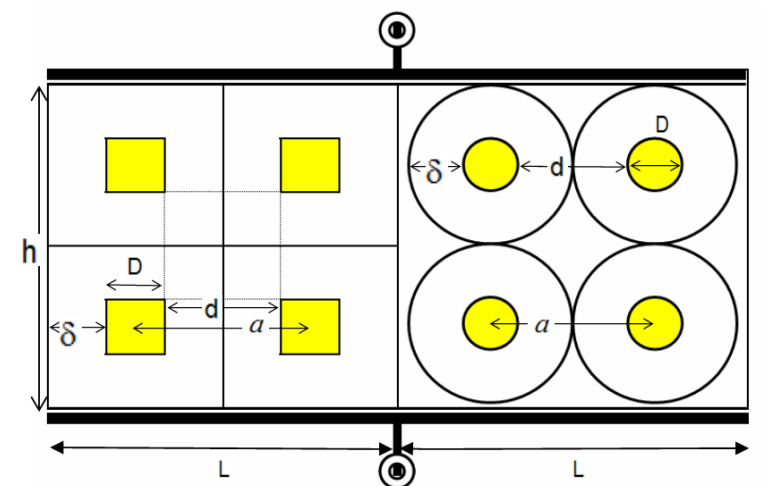


Рисунок 11 – Схематическое представление КМ в виде конденсатора с эффективной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$

Во второй главе отмечалась важная роль эффективной диэлектрической проницаемости в формировании поглощающей способности композиционных магнитодиэлектриков. Особое значение приобретает оценка ее величины в случае наличия проводящих включений. В частности, широко используемый в композиционных РПМ марганец-цинковый феррит, обладает некоторой электропроводностью.

В связи с этим рассмотрим встречающуюся в литературе модель структуры с частицами в форме кубов и шаров, расположенных в соответствии с ПК типом укладки. На рис. 11 такая конструкция представлена в виде конденсатора, заполненного слоем КМ в качестве диэлектрика. Двумерное изображение геометрии этой структуры схематично изображено на одном рисунке для обоих типов частиц. Здесь в слое КМ толщиной  $h$  и площадью поверхности  $L \times L$  находятся ферромагнитные частицы кубической или округлой формы, имеющие в трех измерениях линейные размеры  $D$  и окруженные оболочками диэлектрической фазы толщиной  $\delta$  так, что они образуют межчастичные прослойки (зазоры) толщиной  $d = 2\delta$ .

Расчет в соответствии с (3) дает нижнюю оценку толщины прослоек как минимального расстояния между ближайшими точками соседних частиц. Более полный учет материала диэлектрической фазы приводит к осредненному значению толщины прослойки в виде:

$$d = D(1 - C_V^{1/3})/C_V^{1/3}. \quad (4)$$

Рассмотрение системы конденсаторов толщиной  $d$ , заполненных диэлектриком с проницаемостью  $\epsilon_2$  с одной стороны и конденсатора толщиной  $h$  с диэлектриком в виде композита с эффективной проницаемостью  $\epsilon$  в пределе  $h \gg d$ ,  $D$  приводит к выражению:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 C_v^{2/3} / (1 - C_v^{1/3}), \quad (5)$$

а для частиц округлой формы

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \pi [1 - (1/2)(C_v/K_r)^{1/3}] / [(K_r/C_v)^{1/3} - 1]. \quad (6)$$

Наряду с рассмотренными ранее механизмами потерь в ферритовых материалах важную роль в процессах отражения радиоизлучения играют интерференционные явления. При отражении от слоя материала, расположенного на металлической подложке, интерференционный минимум достигается при толщине слоя

$$h = \lambda [4|\varepsilon||\mu|]^{1/2}, \quad (7)$$

где  $\lambda$  – длина падающей волны ЭМИ в вакууме,  $|\varepsilon|$  и  $|\mu|$  – модули диэлектрической и магнитной проницаемостей. Следовательно, при известных значениях модулей проницаемостей можно для достижения минимума отражения на заданной частоте излучения подобрать соответствующую толщину слоя композита, причем увеличение магнитной и диэлектрической проницаемостей позволяет уменьшить расход материала и снизить стоимость безэховых камер.

Из выражения (7) в терминах частоты излучения, соответствующей интерференционному минимуму отражения  $\nu = c/[4h|\varepsilon||\mu|]$ , где  $c$  – скорость света в вакууме, с учетом данных о магнитной и диэлектрической проницаемостях КМ вблизи пиков поглощения, можно рассчитать значения соответствующих частот:

2,22 ГГц при содержании феррита 80 % ( $h = 6,3$  мм,  $|\varepsilon| = 9,5$ ,  $|\mu| = 3,0$ ),

2,71 ГГц при содержании феррита 75 % ( $h = 6,4$  мм,  $|\varepsilon| = 7,5$ ,  $|\mu| = 2,5$ ),

3,92 ГГц при содержании феррита 70 % ( $h = 6,45$  мм,  $|\varepsilon| = 6,3$ ,  $|\mu| = 1,4$ ),

которые хорошо согласуются с экспериментально полученными значениями частот пиков поглощения.

Таким образом, использование выражения для частоты интерференционного минимума позволяет при разработке безэховых камер, защитных покрытий и электромагнитных экранов выбирать состав и толщину слоя композита в зависимости от требований к частотному интервалу их применения и повысить эффективность радиопоглощения.

Одной из задач, стоящих перед исследователями, является интерпретация магнитных спектров, позволяющая выявлять механизмы, отвечающие за потери энергии и решать материаловедческие и технологические проблемы, связанные с разработкой перспективных материалов.

С помощью радиофизических методов определяют материальные параметры материала: комплексные значения магнитной и диэлектрической проницаемостей, удельную электропроводность, коэффициенты передачи, которые можно использовать для оценки уровня поглощения разрабатываемых материалов. В данной работе, на основе выражения (1), представления показателя преломления  $n$  в комплексном виде

$$n = n' + in'' = |n| e^{i\delta} = |n| (\cos\delta + i\sin\delta), \quad (8)$$

где  $\operatorname{tg} \delta = \sin\delta/\cos\delta = n''/n'$ ,

и связи между линейным показателем поглощения и мнимой частью комплексного показателя преломления

$$n'' = c\alpha/(2\omega) = c\alpha/(4\pi\nu) = \alpha\lambda/(4\pi), \quad (9)$$

где  $c$  и  $\lambda$  – скорость и длина электромагнитной волны в вакууме,  $\omega$  и  $v$  – круговая и линейная частота излучения, решается задача оценки показателя поглощения КМ и коэффициента отражения ЭМИ  $K_{\text{отр[дБ]}}$  с учетом влияния интерференции на спектр, исходя из экспериментальных или расчетных значений комплексных проницаемостей РПМ.

Для получения указанных величин из известных данных о свойствах исходных компонентов можно использовать приближение эффективной среды. К настоящему времени для различных гетерогенных систем, отличающихся количеством разнородных компонентов, их взаимной концентрацией, дискретностью, размерами, формой, взаимным расположением и степенью взаимодействия отдельных элементов, разработано множество моделей, в том числе уже давно ставших классическими.

В диссертации предпринята попытка проанализировать применимость различных моделей, описанных в литературе, к разрабатываемым нами композиционным РПМ. Кроме того, в рамках матричной модели выведено выражение для эффективной диэлектрической проницаемости двухфазной системы, состоящей из частиц, имеющих проницаемость  $\varepsilon_1$ , распределенных в среде с проницаемостью  $\varepsilon_2$ :

$$\varepsilon = \varepsilon_2 \left[ 1 + \frac{p(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_1(1 - p^{1/3}) + \varepsilon_2 p^{1/3}} \right] = \varepsilon_2 \left[ 1 + \frac{p(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{\varepsilon_1 - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)p^{1/3}} \right], \quad (10)$$

В том случае, если наполнитель является проводящим, выражение для эффективного значения диэлектрической проницаемости среды трансформируется к виду:

$$\varepsilon = \varepsilon_2 [1 + p/(1 - p^{1/3})]. \quad (11)$$

Большинство рассмотренных в диссертации формул смешения дают практически совпадающие результаты при малых значениях концентрации наполнителя  $p$  и/или при небольшом отличии величин проницаемости исходных компонентов. Применимость моделей к оценке материальных параметров КМ, состоящего из 12,5 об.% гранул феррита 2000НМ, распределенных в силиконовом герметике, проверялась сравнением экспериментально полученных данных для этого РПМ с его эффективными значениями, рассчитанными из проницаемостей исходных компонентов.

Удовлетворительное согласие расчетных значений с полученными на опыте наблюдается лишь на небольших участках дисперсионных кривых, причем характеризующие их частотные диапазоны для диэлектрической и магнитной проницаемостей не обязательно совпадают. Это, по-видимому, связано с особенностями взаимодействия между частицами наполнителя, что приводит к различию их зависимости от частоты электромагнитных колебаний и сказывается на применимости моделей, каждая из которых разработана при определенных ограничениях. Поскольку гранулированные порошки Mn-Zn феррита, используемые нами в эксперименте, обладают слабой электропроводностью, то анализировались также соотношения, выведенные для систем с проводящими включениями. Результаты расчетов эффективной проницаемости  $\varepsilon$  в этом случае оказались наиболее близко соответствующими результатам измерений.

При этом следует учитывать также, что спеченные массивные образцы высокоплотного феррита могут иметь параметры, отличающиеся от параметров гранул той же марки (700НМ,

2000НМ), используемых в качестве наполнителя. В частности, гранулы предполагаются округлыми, хотя в действительности их форма весьма далека от сферической. Кроме того, структура самих гранул до конца не исследована. Например, считается, что отдельные частицы в них имеют размеры 2-3 мкм, однако рентгенофазовый анализ говорит о нанометровом масштабе областей когерентного рассеяния. Поэтому даже сами гранулы, возможно, стоит рассматривать как рыхлый композит феррита с газовой средой или пористый поликристалл, имеющий межзеренные прослойки, обладающие проницаемостью, отличающейся от проницаемости самого зерна. В таком случае, по-видимому, есть смысл сначала применить приближение эффективной среды к материалу гранул, оценивая концентрацию ферритовой фазы в них из соотношения рентгеновской и кажущейся плотности, а затем применять процедуру вторично к гранулам в диэлектрической матрице.

### **Основные результаты и выводы**

1. Разработаны составы и приготовлены образцы радиопоглощающих ферритов различных типов и магнитодиэлектрических композиционных материалов на их основе. Выявлены основные закономерности спектров поглощения и поведения комплексных величин магнитной и диэлектрической проницаемостей синтезированных РПМ.
2. Изучено влияние технологических факторов на микроструктуру Ni-Zn ферритов марки 1000 НН. Установлено, что увеличение среднего размера зерна приводит к уменьшению частоты резонанса доменных стенок, расширению полосы поглощения электромагнитного излучения, снижению коэффициента отражения до 30 дБ и ниже; при увеличении среднего размера зерна до 30-50 мкм радиопоглощающие характеристики феррита улучшаются; наиболее эффективными технологическими приемами для увеличения среднего размера зерна являются легирование 2% оксида висмута на стадии второго помола и дошихтовка 2% готового феррита такого же химического состава; сдвиг области естественного ферромагнитного резонанса обусловлен большим количеством внутренних напряжений в готовом ферритовом материале, вызванных добавкой более крупной фракции готового измельченного ферритового материала, который содержит большое количество дефектов кристаллической решетки и внутренних напряжений, а также увеличением константы кристаллографической магнитной анизотропии за счет выхода цинка из зерна. Вероятно, что выход цинка из зерна связан с большим количеством внутренних напряжений, которые несут частицы приготовленного и измельченного ферритового материала, добавленные в состав перед операцией прессования;
3. Разработан новый состав радиопоглощающего Ni-Cu-Zn феррита, на который получен патент. Разработка отмечена золотой медалью XIV Международного Салона изобретений и инновационных технологий «АРХИМЕД-2011» (Москва).
4. Изучены радиопоглощающие свойства Mg-Zn ферритов, установлено, что в диапазоне частот 0,3 – 1300 МГц радиопоглощающие характеристики Mg-Zn ферритов сравнимы с характеристиками Ni-Zn ферритов при более низкой стоимости почти в два раза; определены оптимальные технологические условия получения Mg-Zn ферритов с



улучшенными радиопоглощающими характеристиками.

5. На основе Mg-Zn феррита разработана безэховая камера, на которую получен патент.
6. Показано, что управлять эффективным значением диэлектрической проницаемости ферритового РПМ можно за счет изменения зарядового состояния ионов в процессе спекания при пониженном парциальном давлении кислорода. Аналогичный эффект может быть достигнут при спекании в воздушной среде с нормальным парциальным давлением кислорода, за счет введения избыточного над стехиометрическим составом количество оксида железа. В результате увеличения содержания ионов  $\text{Fe}^{2+}$  повышается электропроводность зерен феррита при сохранении диэлектрических свойств границ зерен. Микроструктура в виде проводящих зерен, окруженных прослойками с низкой электропроводностью, эквивалентна системе электрических конденсаторов. Рост электроемкости обеспечивает увеличение эффективного значения действительной составляющей диэлектрической проницаемости материала и кажущейся толщины слоя РПМ, что косвенным образом приводит к усилению действия различных механизмов электромагнитных потерь.
7. Разработаны составы различных композиционных материалов на базе Ni-Zn, Mn-Zn ферритовых порошков и различных связующих – парафина, силиконового герметика, клея ПВА. Подана заявка на изобретение «Композиционный радиопоглощающий материал на основе феррита и способ его приготовления».
8. Установлено, что для всех типов изученных композиционных РПМ в диапазоне частот 0,01 – 9,0 ГГц ход кривых зависимости уровня радиопоглощения от частоты имеет сходный характер, а его природа в основном определяется механизмами, отвечающими за магнитные потери. С повышением процентного содержания магнитного наполнителя положение пика максимального поглощения ЭМИ сдвигается в область более низких частот. С возрастанием процентного содержания магнитного наполнителя во всем изученном диапазоне частот имеет место рост обеих компонент комплексной магнитной проницаемости и тангенса угла магнитных потерь; наиболее ярко тенденция проявляется на низких частотах, где за магнитные потери отвечает резонанс доменных стенок.
9. С увеличением диаметра гранул магнитного наполнителя интенсивность радиопоглощения уменьшается ( $K_{\text{отр}}$  растет), причем в диапазоне размеров фракций 45-150 мкм такая зависимость является ярко выраженной, а в диапазоне 150-630 мкм – слабо выраженной; при этом наблюдается сдвиг положения максимального уровня радиопоглощения в сторону высоких частот, т.е. он приближается к положению пика для чистого феррита, причем, с ростом процентного содержания магнитного наполнителя пик поглощения смещается в сторону низких частот, а степень влияния размера гранул на положение пика ослабляется;
10. Для интерпретации полученных результатов разработана модель феррит-диэлектрического композиционного РПМ, в которой учитывается, что в формирование конечного уровня ослабления ЭМИ могут вносить вклад диэлектрические и/или магнитные потери в среде, потери на вихревые токи (в случае ненулевой электропроводности материала гранул) и многолучевая интерференция. В качестве материальных параметров модели используются

экспериментальные значения комплексных проницаемостей КМ и толщины образца.

11. В рамках представлений эффективной среды анализируется применимость моделей, описанных в литературе и предложенных в данной работе, к оценке характеристик разработанных РПМ, исходя из материальных параметров, измеренных на ингредиентах композиционного материала: магнитного наполнителя и диэлектрического связующего.

**Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:**

1. Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г., Бибииков С.Б., Подгорная С.В., Морченко А.Т. Влияние микроструктуры на свойства радиопоглощающих никель-цинковых ферритов // Изв. ВУЗов: Материалы электронной техники. – 2010. – № 4. – С. 18-22.
2. 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 // Изв. ВУЗов: Материалы электронной техники. – 2011. – № 2. – С. 33-37.
3. Kostishyn V.G., Vergazov R.M., Andreev V.G., Bibikov S.B., Morchenko A.T., Kaneva I.I., Maiorov V.R. Influence of Technological Factors on Dielectric Permeability and Radio-Wave Absorbing Characteristics of Nickel-Zinc Ferrites // Russian Microelectronics, 2012, Vol. 41, No. 8, pp. 31-35.
4. Kostishyn V.G., Vergazov R.M., Andreev V.G., Bibikov S.B., Podgornaya S.V., Morchenko A.T. Effect of the Microstructure on the Properties of Radio-Absorbing Nickel-Zinc Ferrites // Russian Microelectronics. – 2011. – V.40. – No 8. – P. 574-577.
5. Костишин В.Г., Кожитов Л.В., Вергазов Р.М., Андреев В.Г., Морченко А.Т. Радиопоглощающий феррит. Патент РФ № 2417268 от 27.04.2011 г.
6. Костишин В.Г., Кожитов Л.В., Андреев В.Г., Морченко А.Т., Молчанов А.Ю. Безэховая камера. Патент РФ № 2447551 от 10.04.2012 г.
7. Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г., Морченко А.Т., Бибииков С.Б., Меньшова С.Б. Влияние легирующих добавок и газового режима атмосферы печи при спекании на поглощение электромагнитных волн Ni-Zn ферритами // Труды VIII Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов». – Алматы, 9-10 июня 2011 года. – С. 521-530.
8. Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г., Бибииков С.Б., Морченко А.Т., Терентьев Д.С., Прокофьев М.В. Исследование поглощения электромагнитных волн в композитных материалах на основе гранулированных порошков Mn-Zn ферритов // Труды IX Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Астрахань, 2012.
9. Морченко А.Т., Мальцева Д.А. Некоторые аспекты моделирования феррит-диэлектрических композиционных материалов // Труды IX Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Астрахань, 2012.
10. Юданов Н.А., Костишин В.Г., Морченко А.Т., Нуриев А.В., Макухин Н.Н. Опыт

- модернизации вибромагнитометра для исследования магнитных материалов электроники и наноэлектроники // Труды IX Международной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Астрахань, 2012.
11. Андреев В.Г., Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Морченко А.Т., Подгорная С.В., Читанов Д.Н., Канева И.И., Крутогин Д.Г., Майоров В.Р., Панкратов А.В. Перспективные радиопоглощающие материалы на основе наноструктурных никель-цинковых ферритов // Тезисы международной объединенной конференции «Кристаллофизика 21 века» и НКРК-2010 (Москва, 6-10 декабря 2010 г.). Т. 2. С. 328-331.
  12. Морченко А.Т., Костишин В.Г., Кожитов Л.В., Пилипосян Р.Д., Подгорная С.В., Костикова А.В., Попкова А.В. Поглощение электромагнитного излучения в композитах на основе магнитных материалов // Тезисы Международного симпозиума «Физика кристаллов 2013», Москва, 28 октября - 2 ноября 2013 (ISBN 978-5-93121-348-4). – С. 155.
  13. Морченко А.Т., Костишин В.Г., Панина Л.В., Читанов Д.Н., Корниенков Ю.В. Альтернативные способы приготовления ферритовых и композиционных материалов и изделий // Труды X Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Алматы, 5-7 июня 2013 (ISBN 978-601-04-0023-8). С. 182-184.
  14. Морченко А.Т., Панина Л.В., Костишин В.Г., Ряполов П.А. К оценке свойств магнитодиэлектрических композитов в приближении эффективной среды // Труды XI Международной научной конференции «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», Курск 13-14 мая 2014, (ISBN 978-601-04-0023-8), Ч.2. С. 411-418.
  15. Костишин В., Морченко А., Юданов Н., Рабинович О. Многоканальная система регистрации информации для измерительного и технологического оборудования // Сб. трудов научно-технической конференции им. Леонардо да Винчи, Берлин, 10-14 мая 2013 г. (РИНЦ)–Wissenschaftliche Welte.V., 2013. – 310 с. – С.123-124 (ISSN 2307-7433 print, -7441 on-line).
  16. Kostishyn V., Morchenko A., Yudanov N., Rabinovich O. Mehrkanal-Aufzeichnungs-System Information zum Messen und Aubereitungsanlagen // Sammlung der Werke der internationalen wissenschaftlich-technischen Leonardo da Vinci Konferenz. № 1. – Berlin: Wissenschaftliche Welte.V., 2013. – 296 s. – (Deutsch) – S.152 (ISSN 2307-745X print, -7468 on-line).
  17. Kostishyn V.G., Morchenko A.T., Yudanov N.A., Rabinovich O.I. Multichannel recoding system information for measuring and processing equipment // Proceedings of International scientific and technical conference named after Leonardo da Vinci, Berlin, Germany, May 9-14, 2013. – Berlin: Wissenschaftliche Welte.V., 2013 (English), pp. 147-148 (ISSN 2307-7417 print, -7425 on-line).
  18. Костишин В.Г., Бибииков С.Б., Панина Л.В., Морченко А.Т., Подгорная С.В. Композиционный радиопоглощающий материал на основе феррита и способ его приготовления. Заявка на изобретение № 2013158511/091176 от 30.12.2013.