

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский
технологический университет «МИСИС»**

На правах рукописи

ШАКИРЗЯНОВ РАФАЭЛЬ ИОСИФОВИЧ

**РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТ-ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИ(ВИНИЛИДЕНФТОРИД-
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА) И Mn-Zn, Li-Mn-Zn ФЕРРИТОВ**

Специальность 1.3.11 Физика полупроводников

Диссертация
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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

Научный консультант:
зав. кафедрой ТМЭ, д.ф.-м.н., проф.,
действительный член Академии
Инженерных Наук РФ
Костишин Владимир Григорьевич

Москва - 2022

Содержание

Введение	4
Глава 1 Обзор современных исследований по композиционным полимерным материалам с ферритами-шпинелями для радиочастотного и сверхвысокочастотного диапазона.....	10
1.1 Феррит-полимерные композиты.....	10
1.2 Кристаллическое строение, физико-химические, магнитные и электрические свойства Mn-Zn, Li-Mn-Zn ферритов со структурой шпинели	14
1.3 Взаимодействие электромагнитного излучения с материалами	31
1.4 Способы оценки радиопоглощающих характеристик.....	37
1.5 Электромагнитные характеристики и радиопоглощающие свойства феррит-полимерных композитов	41
1.6 Полимерные материалы в качестве компонентов для композиционных материалов.....	59
1.7 Методы получения композиционных феррит-полимерных материалов.....	66
1.8 Выводы и постановка задачи	82
Глава 2 Получение феррит-полимерных композитов методом термопрессования. Методики экспериментальных исследований изучаемых объектов	84
2.1 Методика получения радиопоглощающих композитов для изучения низкочастотных и высокочастотных электромагнитных свойств	85
2.2 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ для изучения структурных свойств исходных компонентов и композитов	89
2.3 Высокочастотные измерения диэлектрической и магнитной проницаемости с использованием векторного анализатора цепей	92
2.4 Низкочастотные измерения диэлектрической и магнитной проницаемости с использованием измерителя иммитанса.....	96
2.5 Вибрационная магнитометрия для изучения магнитостатических свойств ферритового порошка.....	97
2.6 Сканирующая электронная микроскопия.....	98
2.7 Инфракрасная спектроскопия и дифференциально-сканирующая калориметрия.....	99
2.8 Выводы к главе.....	101
Глава 3 Моделирование эффективных диэлектрической проницаемости и магнитной проницаемости композитов. Моделирование радиопоглощающих характеристик	102

3.1 Модели расчета эффективной диэлектрической проницаемости гетерогенных сред	102
3.2 Дисперсия магнитной проницаемости в ферритах. Модели расчета эффективной магнитной проницаемости	108
3.3 Моделирование радиопоглощающих свойств композитов	115
3.4 Выводы к главе	118
Глава 4 Результаты экспериментальных данных полученных полимерных композитов П(ВДФ-ТФЭ)/Mn-Zn феррит	119
4.1 Сравнение диэлектрических и структурных свойств сополимеров ПВДФ и полистирола	119
4.2 Электрофизические, магнитные и структурные свойства Mn-Zn, Li-Mn-Zn ферритов	129
4.3 Результаты рентгенодифракционного анализа, ИК-спектров, ДСК и распределения включений в полученных композитах	138
4.4 Комплексный анализ спектров магнитной и диэлектрической проницаемости в зависимости от концентрации наполнителя	146
4.5 Анализ радиопоглощающих и радиоэкранирующих характеристик полученных композитов	172
4.6 Вывод к главе	197
Глава 5 Сравнительный анализ радиопоглощающих характеристик полученных композитов с результатами из научной и технической литературы	200
Основные результаты и выводы	207
Список литературы	210

Введение

Актуальность работы

Достижение предела функциональных свойств однофазных материалов создает ситуацию, в которой инженерам и исследователям в области материаловедения требуется активно искать научно-технические решения на преодоление этой проблемы с использованием уже созданных материалов или синтезировать новые материалы. Одним из напрашивающихся способов решения вышеуказанной проблемы является получение композиционных материалов. Композиционный материал – это материал, состоящий из двух или более фаз, обладающих различными физическими и химическими свойствами. Одним из важных свойств такого материала является наличие границ раздела между компонентами (фазами) и возникновение свойств, отличных от отдельных компонентов. Однако технологи производства полимерных конструкционных композитов соглашались во мнении, что предпочтительно, чтобы в композите между компонентами имелась также химическая связь [1].

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) уже традиционно заняли свое место в качестве легковесных прочных конструкционных материалов [1], [2], [3], [4]. Армирующие добавки позволяют существенно улучшать механические свойства полимеров. Конструкционные ПКМ технологичны и имеют большой запас к модификации свойств. В последние десятилетия востребованы функциональные полимерные материалы или функциональные ПКМ. Ажиотаж, возникший с исследованиями и разработкой ПКМ с выгодными электрическими, магнитными, оптическими, механическими свойствами связан с идеей создания интеллектуальных материалов. Такие материалы способны к самодиагностике или адаптации к изменению внешних условий использования. Например, волокнистые ПКМ с углеродными волокнами в сильной степени изменяют электрическое сопротивление при приложении механических напряжений из-за деформации отдельных волокон. Причем электрические свойства таких ПКМ сильно анизотропны. Это свойство позволяет использовать подобные ПКМ в качестве датчиков для неразрушающего контроля углепластиков, степени повреждения материалов.

Среди огромного количества разрабатываемых композиционных материалов можно выделить феррит-полимерные композиты (ФПК). ФПК входят в более обширный класс – магнитополимерные композиты. Такие композиты, как правило, состоят из полимерной матрицы и магнитного наполнителя разной формы: сферы, сфероиды, пластинки, стержни. Также выделяют слоистые магнитополимерные композиты. В ФПК в качестве наполнителей выступают ферриты – соединения оксидов железа с оксидами других металлов. Наполнители из ферритов (как микро- так и наночастиц) имеют большой потенциал для практических применений, поскольку с помощью замещения ионов железа такими металлами как Zn, Mn, Co, Ni, Cd, Cu и редкоземельными элементами можно в широком диапазоне изменять магнитные и электрические свойства синтезируемых магнитных оксидов [5], [6], [7]. Феррит-шпинель – один из видов ферритов, кристаллографическая структура которого изоморфна минералу шпинели $MgAl_2O_4$. Большинство промышленно получаемых ферритов-шпинелей относят к

магнитомягким материалам с электрическими свойствами близкими к полупроводниковым. Актуальность научных исследований, связанных с ферритами-шпинелями, можно оценить по количеству публикаций, которые имеются в библиографических и реферативных базах Scopus, Web of Science, РИНЦ. На рисунках 1–4 видно, что количество документов по ключевым словам «Spinel Ferrite», «Spinel Ferrite, Polymer», «Феррит-шпинель» имеет возрастающий тренд во временном диапазоне 1980 – 2021 гг..

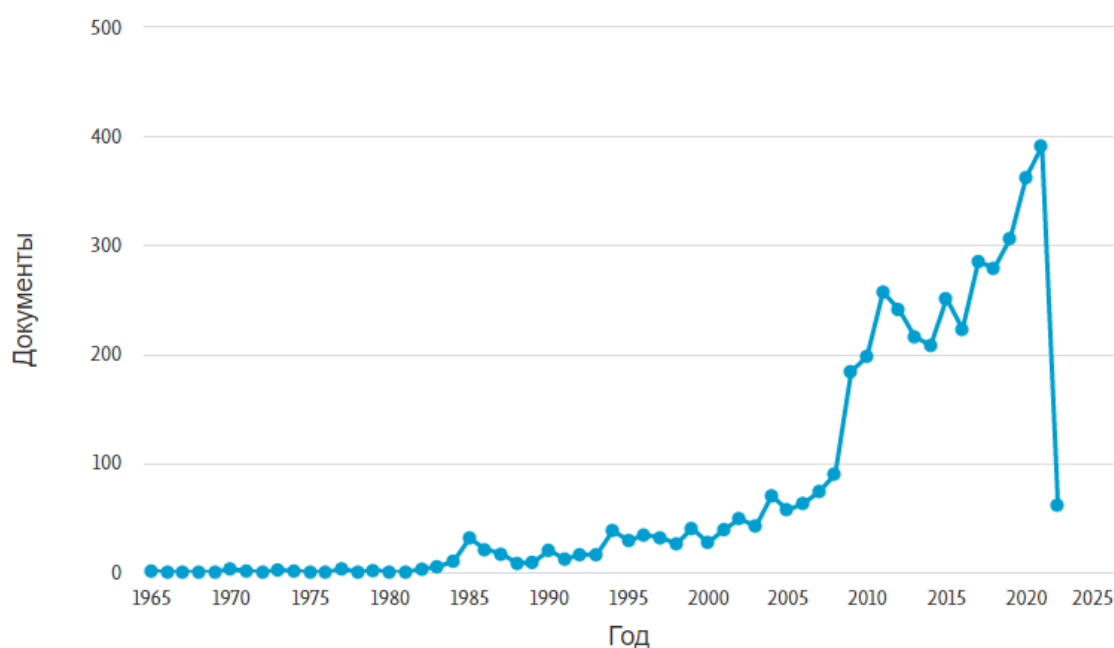


Рисунок 1 – Количество документов по запросу: «ключевое слово «Spinel Ferrite» в базе данных Scopus

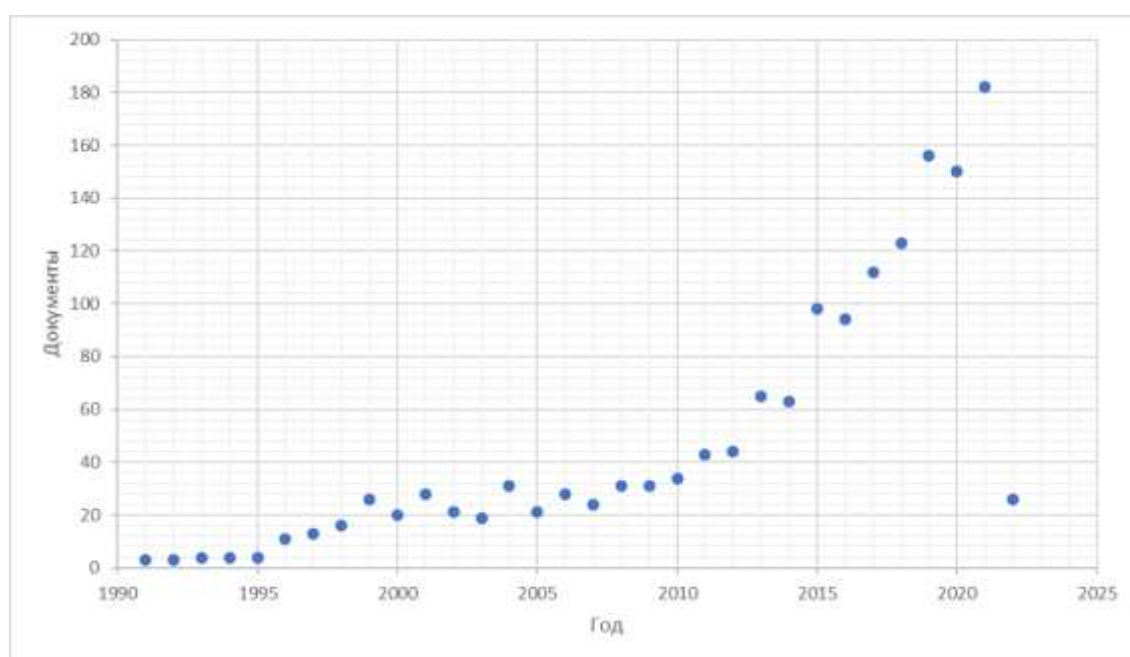


Рисунок 2 – Количество документов по запросу: «ключевое слово «Spinel Ferrite» в базе данных Web of Science

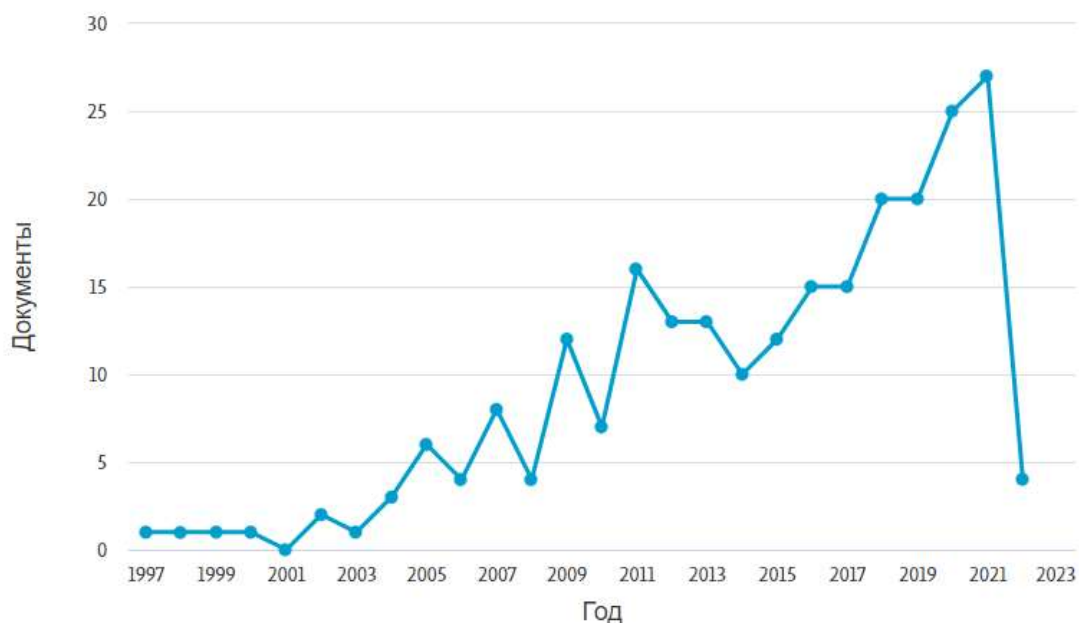


Рисунок 3 – Количество документов по запросу: «Название статьи содержит: «Spinel Ferrite, Polymer» в базе Web of Science

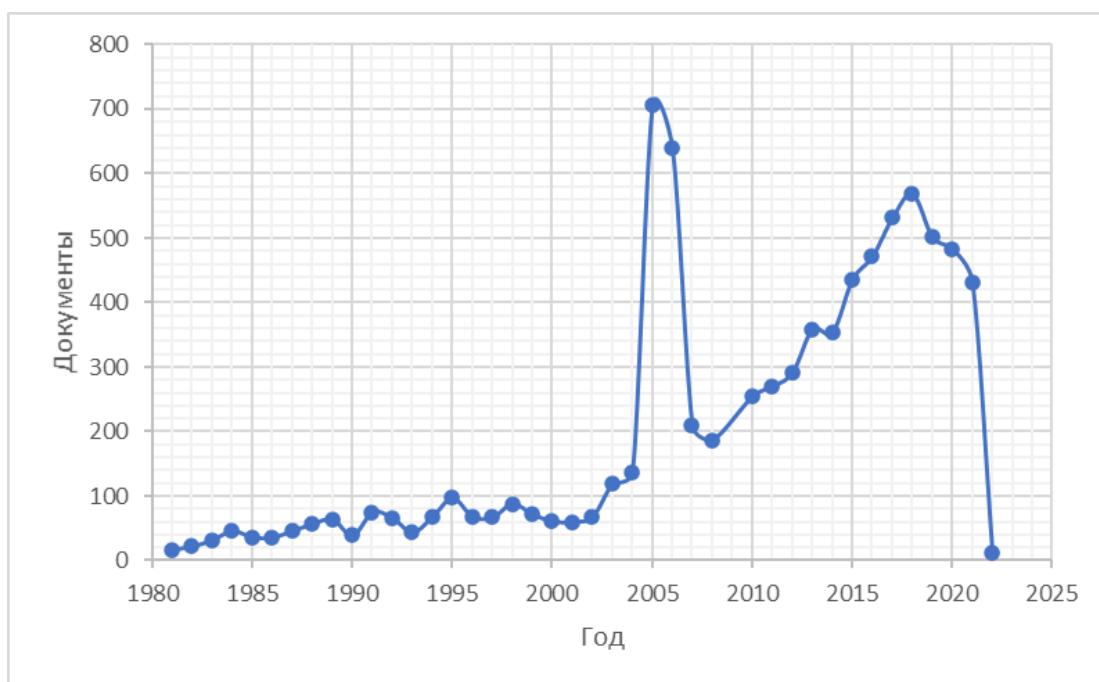


Рисунок 4 – Количество документов по запросу: «Статья содержит ключевое слово: «Феррит-шпинель» в РИНЦ

Одно из особо важных практических применений ФПК с наполнением из ферритов-шпинелей является использование таких композитов как радиопоглощающие материалы (РПМ). РПМ являются неотъемлемой частью комплексов мер по обеспечению электромагнитной совместимости современных электронных устройств и оборудования, обеспечивают электромагнитную безопасность рабочих мест и жилых помещений в местах высокого электромагнитного фона, используются в технологиях скрытности и малозаметности [8]. ФПК могут иметь высокую эластичность, технологичность, высокие функциональные свойства, атмосферостойкость и химическую стабильность за счет

сочетания физико-химических свойств оксидов и органических материалов, что делает их подходящими кандидатами как РПМ.

В настоящее время активно ведется разработка ФПК, которые выступают как гибридные наполнители типа «магнитное ядро-проводящая оболочка». Такие наполнители можно встраивать в различные полимерные диэлектрические матрицы, создавая, таким образом, эффективные РПМ. Однако мало внимания уделяется к возможному вкладу полимерной матрицы в функциональные свойства композитного РПМ. Например, известны полукристаллические полярные полимеры политетрафторэтилен, поливинилиденфторид или аморфный полимер поливинилхлорид, сохраняющие диэлектрические потери в СВЧ-диапазоне электромагнитного излучения (ЭМИ) [9]. Помимо этого, в большинстве исследований хоть и отмечается, что в ФПК присутствуют как диэлектрические так и магнитные потери электромагнитной энергии, но нет точной оценки вклада в общие потери каждого механизма ЭМ-потерь. Также актуальным является поиск математических моделей, которые способны прогнозировать электрофизические свойства ФПК по свойствам исходных компонентов. В связи с этим в работе поставлены следующие цель и задачи.

Цель работы – получение матричных и статистических ФПК с использованием полукристаллического полярного сополимера поливинилиденфторида П(ВДФ-ТФЭ) и аморфного неполярного полистирола, а также Mn-Zn, Li-Mn-Zn ферритов-шпинелей, математическое моделирование эффективных электрофизических характеристик и радиопоглощающих свойств полученных композитов.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- анализ научной литературы, посвященной получению и изучению электрофизических свойств ФПК;
- анализ научной литературы, в которой рассматриваются модели эффективной среды для расчета электрофизических характеристик и радиопоглощающих свойств двухкомпонентных композитов;
- установление взаимосвязи магнитных и диэлектрических потерь в радиопоглощающих ФПК с матрицами из полярного полимера П(ВДФ-ТФЭ) и неполярного полистирола;
- определение связи между механизмами магнитных потерь в композитах с радиопоглощающими свойствами ФПК.

Научная новизна работы:

1. Впервые в России получены и комплексно исследованы композитные материалы, в которых в качестве матрицы использовались электроактивные сополимеры поливинилиденфторида марок Ф42В, Ф2МВ, а в качестве наполнителей ферриты-шпинели составов $Mn_{0,58}Zn_{0,26}Fe_{0,16}Fe_2O_4$ и $Li_{0,33}Fe_{2,29}Zn_{0,21}Mn_{0,17}O_4$, соответственно. Изучены электрофизические свойства ФПК состава П(ВДФ-ТФЭ)/Mn-Zn феррит, П(ВДФ-ТФЭ)/Li-Mn-Zn феррит в широком диапазоне частот (от 25 Гц до 7 ГГц) и интервале температур 25 – 100 °С;

2. Изучены радиопоглощающие свойства ФПК состава П(ВДФ-ТФЭ)/Mn-Zn феррит, П(ВДФ-ТФЭ)/Mn-Zn феррит в СВЧ-диапазоне (от 0,1 МГц до 7 ГГц). Показано, что использование матрицы из полярного полимера П(ВДФ-ТФЭ) имеет такие

преимущества при разработке композитного полимерного РПМ как высокий коэффициент ослабления ЭМИ, низкие массогабаритные показатели;

3. Для полученных ФПК проанализировано применение известных моделей эффективной среды. Показано, что с помощью теории эффективной среды возможно производить моделирование спектров магнитной проницаемости феррит-полимерных композитов и рассчитывать эффективные значения диэлектрической проницаемости.

4. На примере Mn-Zn феррита с полупроводниковыми свойствами и диэлектрического Li-Mn-Zn феррита впервые показано, что электропроводность ферритового наполнителя может существенно влиять на радиопоглощающие характеристики ФПК.

Теоретическая значимость

Полученные результаты исследования расширяют представления о механизмах потерь ЭМИ в ФПК. Разработанный в работе подход позволяет моделировать радиопоглощающие свойства ФПК исходя из СВЧ характеристик феррита и диэлектрической полимерной матрицы при невысоких концентрациях ферритового наполнителя.

Практическая значимость работы

Проведенные исследования показывают, что ФПК состава П(ВДФ-ТФЭ)/Mn-Zn феррит с объемной долей феррита в пределах от 0,09 до 0,21, размерами частиц от 45 до 200 мкм и ФПК П(ВДФ-ТФЭ)/LiMnZn феррит с долей от 0,36 до 0,6 могут использоваться как в качестве эффективных РПМ, в которых возможно изменение поглощающих свойств в широких пределах за счет изменения концентрации и толщины поглотителя. Композиты П(ВДФ-ТФЭ)/Mn-Zn феррит с объемной долей более 0,37 могут использоваться как эффективные радиоэкранирующие материалы.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. Результаты комплексного анализа электрофизических и структурных характеристик композитов П(ВДФ-ТФЭ)/Mn-Zn феррит, П(ВДФ-ТФЭ)/Li-Mn-Zn феррит в диапазоне частот 25 Гц – 7 ГГц;

2. Результаты изучения зависимости радиопоглощающих характеристик от размера ферритовых включений в ФПК П(ВДФ-ТФЭ)/Mn-Zn феррит;

3. Результаты анализа применимости известных моделей расчета эффективных значений диэлектрической проницаемости и магнитной проницаемости для эффективных композиционных ФПК.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XXIX Международная конференция ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЕ ПОЛЕ И МАТЕРИАЛЫ (фундаментальные физические исследования) «ИЗУЧЕНИЕ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕР/ФЕРРИТ-ШПИНЕЛЬ В ДИАПАЗОНЕ ЧАСТОТ 500–5000 МГц», Москва 2021, МЭИ, 26-27 ноября 2021; IX International Scientific Conference «Actual problems of solid state Physics» “Influence

of electric properties of inclusions on permeability spectra and microwave absorption in magnetic polymer composites based on spinel ferrites”, Минск, 22-26 ноября 2021; The 4th International Baltic Conference on Magnetism 2021, «High frequency properties of P(VDF-TFE)/Mn-Zn ferrite/carbonyl iron/graphite composites» Svetlogorsk, Russia August 29 — September 2, 2021.

Результаты работы были использованы при выполнении гранта Российского Научного Фонда № 19-19-00694 «Разработка ферритовых композиционных материалов, как эффективных сред радиопоглощения и интенсивных магнитоэлектрических эффектов».

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 4 публикации, в том числе 3 статьи в журналах, индексируемых в Scopus, WoS и 1 публикация в журнале, рекомендованном в ВАК РФ по специальности.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 234 наименований. Работа изложена на 224 страницах машинописного текста, содержит 22 таблицы, 186 рисунков.

Глава 1 Обзор современных исследований по композиционным полимерным материалам с ферритами-шпинелями для радиочастотного и сверхвысокочастотного диапазона

1.1 Феррит-полимерные композиты

Полимерные композиты находят применение в различных сферах жизни современного человека ввиду их низкой плотности, что улучшает массогабаритные показатели новых композиционных материалов [1]. Помимо этого, в полимерных композитах можно получить уникальный набор физических свойств, что позволяет получать востребованные в науке и технике функциональные материалы. Полимеры – класс веществ, в структуре которых имеются «мономерные звенья», соединённые в большие молекулы (макромолекулы). Полимеры могут иметь полукристаллическое строение, когда в сложной структуре полимера сосуществуют аморфная и кристаллическая фазы [10]. Магнитные полимерные композиты получают путем внедрения ферро- или ферримагнитных включений в диэлектрические немагнитные полимерные матрицы. Полимерные композиты, наполненные магнитными частицами, имеют значительное преимущество перед однофазными монолитными магнитными материалами (металлами, сплавами или ферритами) благодаря более высокому удельному сопротивлению, меньшей плотности, химической стабильности и технологичности. Более того, комплексная магнитная проницаемость и диэлектрическая проницаемость этих материалов являются структурно-чувствительными параметрами, что позволяет подстраивать электромагнитные свойства материала в широком диапазоне частот, изменяя концентрацию, форму и размер частиц наполнителя. Вышеописанные факторы для магнитных композитов обуславливают множество применений, таких как магнитные подложки для приборов микроволнового диапазона [11], антенны [12], радиопоглощающие материалы, магнитоактивные эластомеры [13], устройства преобразования энергии [14], магнитоэлектрические датчики и сенсоры [15], адсорбирующие материалы (очистка от красителей, тяжелых металлов [16]) и т.д. Область применения магнитного полимерного композита определяет требования к начальной магнитной проницаемости, уровню магнитных потерь, магнитостатическим характеристикам и рабочему диапазону частот. Наиболее популярными видами материалов-наполнителей, используемых в крупносерийном производстве полимерных магнитных композитов, являются порошки карбонильного железа, альсиферы (тройные эвтектические сплавы Fe, содержащие от 7 до 8 % Al и от 9 до 11 % Si), пермаллой (сплав Fe–Ni, легированный Mo, Cu и Cr), магнитомягкие ферриты типа шпинели и гексагональные ферриты. Последние в настоящее время активно изучаются исследователями как в микро- так и в наномасштабе. Ферриты-шпинели привлекли огромное внимание исследователей из-за их интересных магнитных и электрических свойств, таких как высокая намагниченность насыщения, высокий коэффициент прямоугольности, большая магнитокристаллическая анизотропия, низкая коэрцитивность [17], высокое электрическое сопротивление [18], высокая магнитная проницаемость [19],

низкие потери на вихревые токи [20], высокая температура Кюри и механическая твердость [21], и это лишь некоторые из них.

Достаточно распространенным методом получения гибридных наполнителей на основе ферритов-шпинелей является полимеризация проводящего полимера в растворе с присутствием наночастиц ферритов. Например, в работе [22] полимеризация анилина производилась в присутствии частиц Ni-Zn феррита состава $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, которые получали методом химического соосаждения из солей нитратов в растворе с сахарозы и поливинилового спирта. Полимеризация производилась в растворе анилина с HCl, додецилбензолсульфонатом натрия (DBSA), персульфатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (рисунок 5). При весовом соотношении полианилин/Ni-Zn феррит 1:1 удалось достичь ослабления 25 дБ на частоте ~ 8 ГГц с шириной ослабления на уровне 10 дБ ~ 2 ГГц для композита с весовым соотношением парафин/наполнитель 75/25 и толщиной 3,5 мм (рисунок 6).

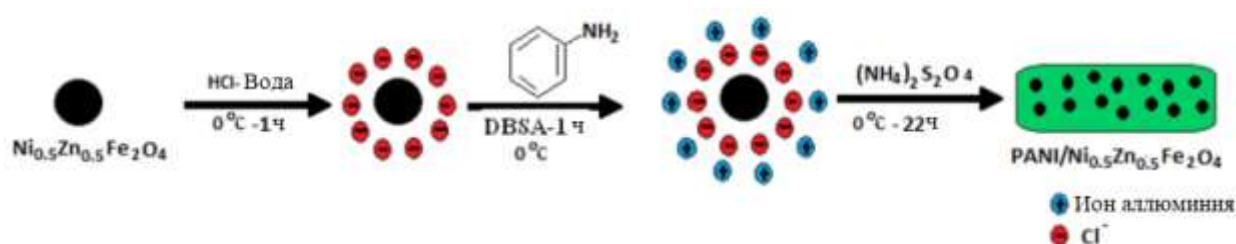


Рисунок 5 – Схематическая иллюстрация синтеза нанокompозита ПАНИ/ Ni-Zn феррит [22]

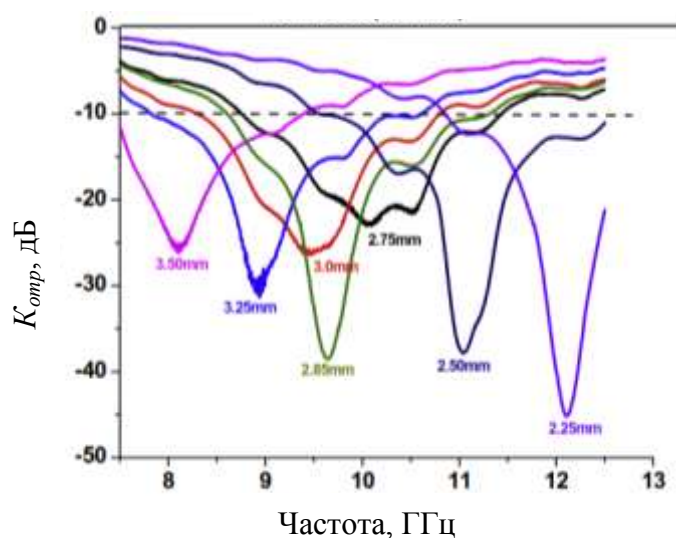


Рисунок 6 – Зависимость ослабления сигнала радиопоглотителем на металлической пластине на основе композита ПАНИ/NiZn феррит 75/25 при различной толщине [22]

При увеличении процентного содержания полианилина в композите наблюдается палочковидная агрегированная морфология частиц. СЭМ-изображение ПАНИ/Феррит 1 к 1 показывает комбинацию наночастиц с наноиглами длиной около 1,97 микромметра и диаметром 0,63 микромметра (рисунок 7). Это явление доказывает, что процентное содержание полианилина в ферритовом композите ПАНИ/Ni-Zn феррит играет важную роль в определении конечной морфологии композита, и это может повлиять на его поведение при микроволновом поглощении. Авторы показали, что комбинация частиц и

палочковидной морфологии, по-видимому, демонстрирует наилучшие микроволновые характеристики.

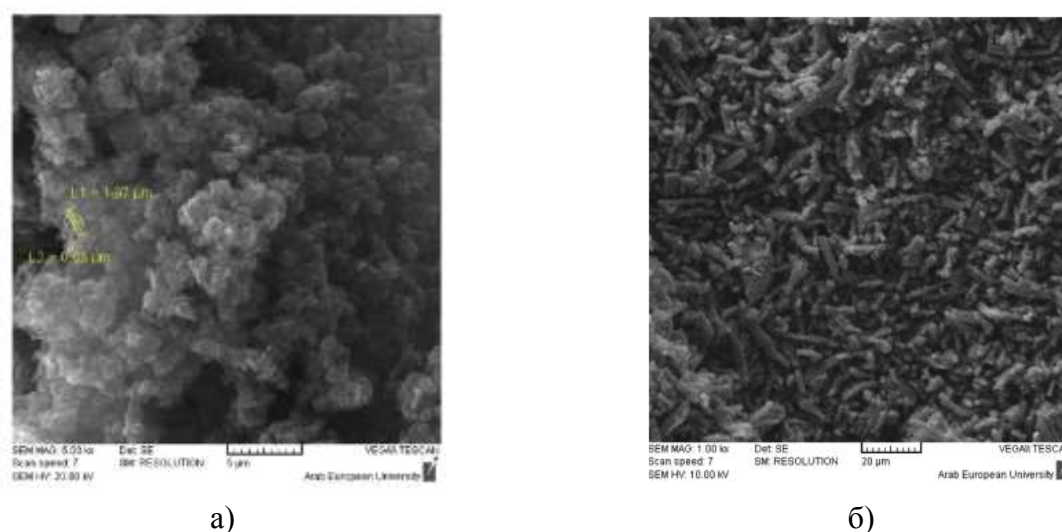


Рисунок 7 – Микрофотографии сканирующей электронной микроскопии композитов ПАНИ/Ni-Zn феррит [22]

а) – соотношение 1 к 1; б) – соотношение 2 к 1

Наноструктурированные ферриты-шпинели могут применяться в устройствах накопления энергии, например, в литий-ионных батареях. Это связано с тем, что ферриты-шпинели предлагают превосходство в производительности с точки зрения энергоемкости, срока службы и плотности энергии, а также более легкий процесс изготовления по сравнению с другими материалами [23]. Присутствие ферритов-шпинелей в электродном материале открывает много положительных сторон для литий-ионных батарей, такие как более высокая электропроводность и теоретическая удельная емкость, лучшая поверхностная электрохимическая реактивность, низкая стоимость. Эти обстоятельства являются многообещающими для достаточного удовлетворения растущего спроса на выработку энергии. ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , MgFe_2O_4 и MnFe_2O_4 являются наиболее распространенными ферритами для анодных материалов литий-ионных батарей. В работе [24] рассматривается композит углерод/магниевый феррит-шпинель с выгодными электрохимическими свойствами. MgFe_2O_4 был получен в виде нановолокон (рисунок 8а) [25], которые покрывались поливинилпирролидоном с последующей карбонизацией при 500°C в атмосфере N_2 . Композит с соотношением MgFe_2O_4 /углерод 1 к 2 (толщина углеродного слоя порядка 6 нм, наибольшая удельная емкость 600 – 800 мАч/г при количестве циклов 200) показывает циклические характеристики и высокую скорость перезарядки, что связано с оптимальным углеродным слоем (рисунок 8б). Разработанный тип композитных нановолокон обладает высокой электронной проводимостью, коротким путем диффузии ионов и хорошей буферной способностью во время повторяющегося процесса заряда-разряда.

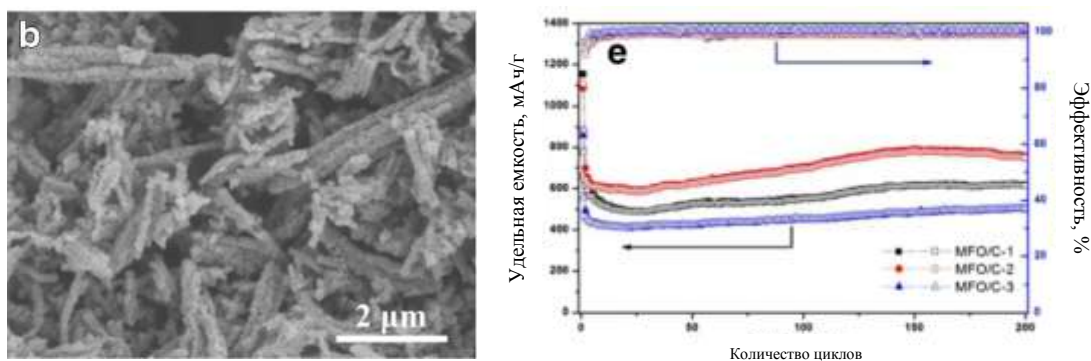


Рисунок 8 – Микрофотография композитных нановолокон MgFe_2O_4 /углерод и эффективность при процессе зарядка-разрядка [24]

а) – микрофотография СЭМ композита MgFe_2O_4 /углерод при соотношении 1 к 2; б) – эффективность при циклических перезарядках композитов MgFe_2O_4 /углерод

Интересные результаты достигнуты в работе [26], в которой обсуждалась проблема создания материала для оптических магнитометров и датчиков магнитного поля. Полимерный композит ядро CoFe_2O_4 /оболочка полибензилметакрилат (ПБМА) получены методом соосаждения в растворе этиленгликоля с гексафторфосфатом, 1-бутил-3-метилимидазолием и хлоридов железа и кобальта. После получения наночастиц с диаметром $19,8 \pm 0,24$ нм композиты магнитное ядро / полимерная оболочка были получены следующим методом (рисунок 9а). 10 мг наночастиц кобальтового феррита смешивались с 0,2 мг бензилметакрилата в 10 мг хлороформа. Полученный раствор обрабатывался ультразвуком для гомогенизации и освещался источником фотовозбуждения с длиной волны 360 – 400 нм с номинальной мощностью 10 мВт/см². После окончания процесса освещения объем раствора уменьшался до 2 – 3 мм. Характеризация магнитооптических свойств полученного композита осуществлялась для пленок с толщиной 100 – 170 мкм (рисунок 10б), в которых концентрация наночастиц CoFe_2O_4 составляла 4 весовых %. Доказательство работоспособности полностью оптического магнитометра с эквивалентной шуму чувствительностью к магнитному полю 50 нТл/ $\sqrt{\text{Гц}}$ было продемонстрировано с помощью экспериментальной сборки на рисунке 10а.

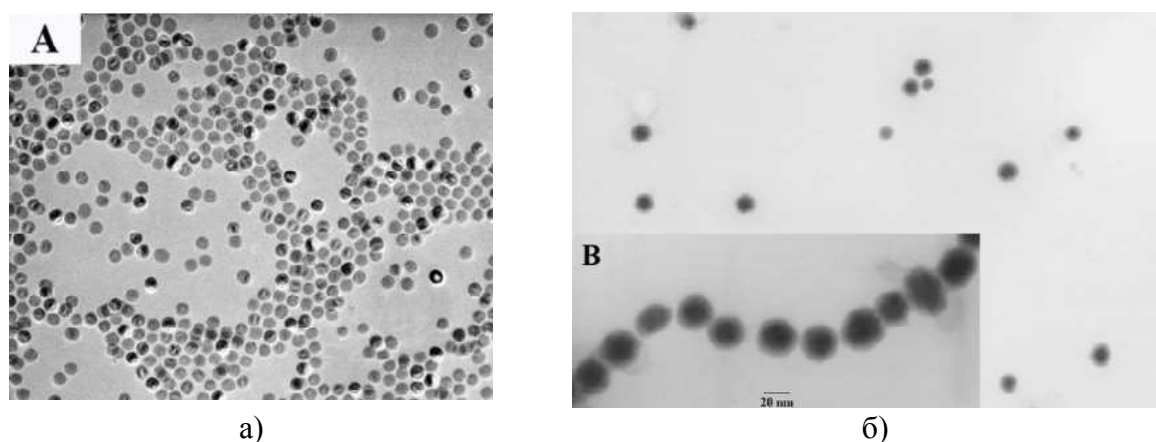


Рисунок 9 – Снимки просвечивающей электронной микроскопии [26]

а) микрофотография просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) наночастиц феррита кобальта; б) изображение ПЭМ композитов магнитное ядро CoFe_2O_4 / полимерная оболочка ПБМА

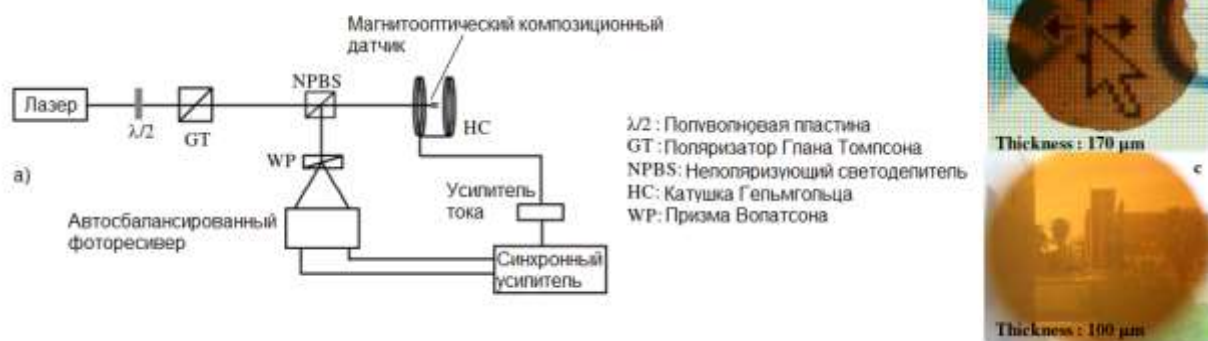


Рисунок 10 – Принципиальная схема оптического магнитометра и общий вид магнитооптического композиционного датчика [26]

а) – принципиальная схема магнитооптического магнитометра; б) – вид магнитооптического композиционного датчика

1.2 Кристаллическое строение, физико-химические, магнитные и электрические свойства Mn-Zn, Li-Mn-Zn ферритов со структурой шпинели

Ферриты-шпинели – это магнитные окислы железа с соединением оксидов других металлов, имеющую кристаллическую структуру, изоморфную минералу шпинели MgAl_2O_4 [27]. Простые ферриты-шпинели (состоящие из не более двух различных оксидов) имеют химическую формулу $\text{Me}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$, где в качестве двухвалентного катиона могут выступать Fe^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} . Ферриты можно рассматривать как оксиды с ионной связью. Феррошпинели имеют кубическую кристаллическую решетку с пространственной группой $\text{Fd}3\text{m}$ [28]. В элементарной ячейке содержится 8 формульных единиц и 56 ионов [29]. 32 кислородных аниона образуют плотную кубическую гранецентрированную упаковку, в то время как 8 катионов Me^{2+} и 16 Fe^{3+} занимают пустоты. Не все пустоты плотной упаковки заполнены катионами (поскольку в ячейке имеет 32 пустоты в кислородных октаэдрах и 64 пустоты в кислородных тетраэдрах). Элементарная ячейка шпинели приведена на рисунке 11. Как видно из рисунка 11а элементарную ячейку можно разбить на 8 частей (октантов), длина ребер которых будет составлять половину параметра ячейки. Для рассмотрения особенностей распределения анионов и катионов в ячейке достаточно рассматривать октанты, поскольку в октантах, соприкасающихся ребрами, расположение ионов одинаковое. Также из рисунка 11 можно видеть, что в элементарной ячейке существуют два типа позиций: тетраэдрическая (А, 8а-, окружение катиона 4 анионами) и октаэдрическая (В, 16-а, окружение катиона 6 анионами). Катионы А позиций расположены в тетраэдрах, образованных анионами кислорода внутри ячейки, в центре граней и вершинах куба элементарной ячейки. Катионы В позиций расположены исключительно внутри элементарной ячейки.

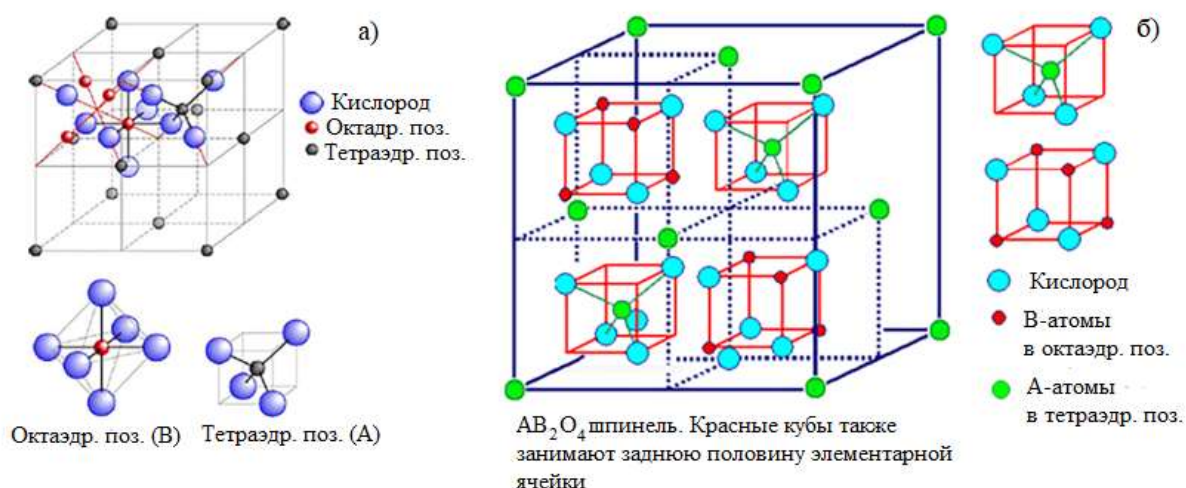


Рисунок 11 – Структура элементарной ячейки шпинели [6]
а) по Озгуру [30]; б) по Исса [31]

Реально химическую формулу феррошпинелей можно записать как $(\text{Me}_x^{2+}\text{Fe}_{1-x}^{3+})[\text{Me}_{1-x}^{2+}\text{Fe}_{1+x}^{3+}]\text{O}_4$. Такая запись формулы показывает, что в большинстве ферритов со структурой шпинели катионы разной валентности способны занимать два типа подрешеток: тетраэдрическими (8а-, А) и октаэдрическим (16а-, В). В случае, если катионы Me^{2+} занимают А-позиции, а катионы Fe^{3+} занимают В-позиции, шпинель называют нормальной. Если катионы Me^{2+} занимают В-позицию, а катионы Fe^{3+} занимают А и В позиции, то говорят об обращенной шпинели. К нормальным шпинелям относят ZnFe_2O_4 , CdFe_2O_4 , в то время как предельно обращенные феррошпинели CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , Fe_3O_4 [32]. Кристаллографические параметры некоторых простых ферритов шпинелей приведены в таблице 1. Распределение катионов по подрешеткам в элементарной ячейке ферритов-шпинелей зависит от многих факторов: электростатическая энергия упорядочения различных катионов в одной и той же подрешетке, симметрия химических связей (электронное строение внешних орбиталей), радиус катионов. Важным параметром, помогающим определить предпочтение к октаэдрическому или тетраэдрическому узлу в кристаллах со структурой шпинели, является энергия стабилизации. Данная энергия показывает разницу энергией между свободным ионом и энергией нижнего терма в поле кристаллической симметрии. Так как тетраэдрические пустоты имеют меньшие размеры, чем октаэдрические, то вероятность распределения ионов с меньшим радиусом в тетраэдр всегда выше. Однако, в цинковом феррите наблюдается обратная ситуация.

Таблица 1 – Кристаллографические параметры простых ферритов-шпинелей

Химическая формула	Параметр решетки, нм	Степень обращенности	Размеры пустот, нм	
			А	В
MgFe_2O_4	0,838	0,9	0,058	0,072
MnFe_2O_4	0,850	0,2	0,067	0,072
FeFe_2O_4	0,840	0	-	-
ZnFe_2O_4	0,844	0	0,065	0,07
CoFe_2O_4	0,838	0	-	-

NiFe ₂ O ₄	0,834	0	-	-
----------------------------------	-------	---	---	---

Стоит отметить, что магнитные и электрические свойства ферритов со структурой шпинели также зависят от распределения катионов со степенью окисления 2+ и 3+ по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям. Показательным будет пример для Mn-Zn феррита, в котором ионы Mn и Fe могут распределяться по различным позициям в зависимости от значения x для химической формулы Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄. Так, в обзоре [5], анализ 261 научной публикации показал, что распределение катионов в Mn-Zn ферритах-шпинелях описывается как в таблице 2. Можно видеть, что Mn-Zn ферриты относятся к смешанным шпинелям, поскольку ионы Mn²⁺, Mn³⁺ и Fe²⁺, Fe³⁺ располагаются как в А-, так и в В-позициях.

Таблица 2 – Распределение катионов по подрешеткам в Mn_{1-x}Zn_xFe₂O₄

X	Распределение по подрешеткам
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

В ферритах как твердых растворах с неограниченной растворимостью с отклонениями от стехиометрии могут присутствовать точечные дефекты, протяженные дефекты (дислокации, поры), электронные дефекты с локальным нарушением распределения зарядов в структуре. Можно выделить точечные дефекты по Шоттки (вакансии анионов и катионов), междоузельное разупорядочение (часть анионов и катионов переходит в междоузлие), антиструктурное разупорядочение (катионы одного частично переходят в позиции катионов другого сорта), дефекты по Френкелю и ассиметричное расположение вакансий и ионов (атомов) по позициям в элементарной ячейке. Нестехиометрические ферриты характеризуются избытком одних ионов относительно других и формулу в таком случае записывают MeFe₂O_{4±δ}. При δ > 0 феррит содержит повышенное число катионных вакансий, что создает избыточное содержание кислорода в структуре. При δ < 0 могут возникать как анионные вакансии, так и катионные междоузельные вакансии для компенсации заряда.

В промышленности используются поликристаллические керамические ферриты, поскольку современный уровень керамической технологии позволяет получать магнитные оксиды с требуемыми характеристиками и приемлемой воспроизводимостью характеристик от партии к партии. Для понимания влияния микроструктуры керамики на магнитные свойства требуется рассмотреть особенности микроструктуры керамики. Спеченная керамика имеет многофазную структуру, в которой всегда имеются следующие фазы (рисунок 12а): зерна (монокристалл или поликристалл нужного материала), межзеренная фаза (аморфная фаза непрореагировавших оксидов и других химических соединений), поры. На рисунке 12б показана микроструктура керамического Mn-Zn феррита. Видно, что микроструктура характеризуется выраженными межзеренными границами, наличием пор в зернах и между зернами.

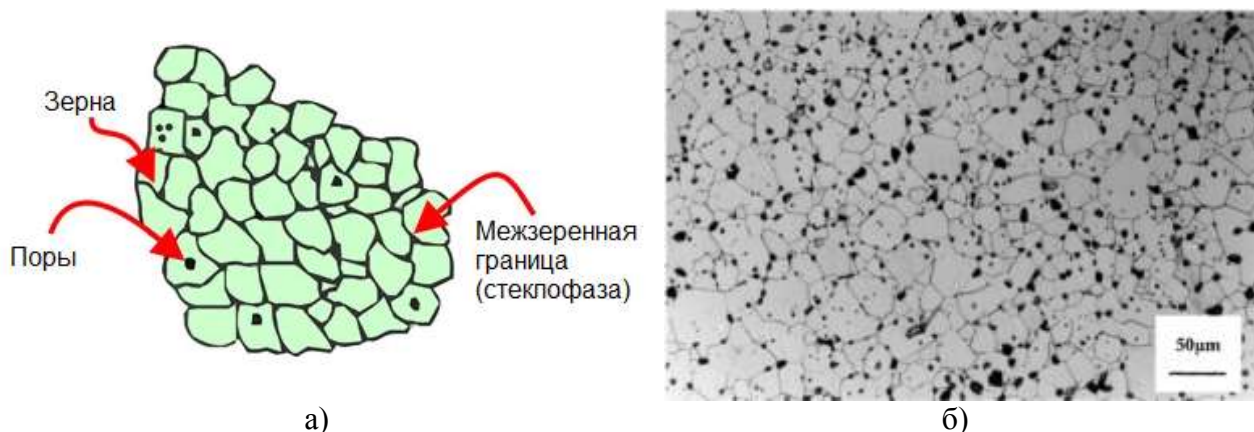


Рисунок 12 – Микроструктура керамики

а) – схематичное изображение микроструктуры керамики высокой плотности; б) – оптическая микрофотография Mn-Zn феррита из работы [33]

Одной из наиболее изученных ферритообразующих систем является система MnO-ZnO-Fe₂O₃. Магнитомягкие ферриты с высокой магнитной проницаемостью (до 50 000) получают из твердых растворов MnFe₂O₄ и ZnFe₂O₄. Mn-Zn ферриты имеют сравнительно высокие диэлектрические потери и требуют контролируемой газовой среды при синтезе из-за возможности возникновения катионов с разной степенью окисления, которые ухудшают магнитные характеристики. Определение условий спекания керамики возможно при изучении диаграммы состояния Mn-Zn-Fe-O, которая до сих пор не изучена в полной мере. Имеются данные по фазовой диаграмме состояния Fe₂O₃-Mn₂O₃. Выше температур 1000 °C данная диаграмма по сути является другой диаграммой Fe₂O₃-MnO и устойчивое образование шпинели возможно при этой границе температур возможно в диапазоне 40 – 60 % Fe₂O₃. Однако при уменьшении температуры происходит изменение валентного состояния Mn и шпинельная фаза распадается (рисунок 13).

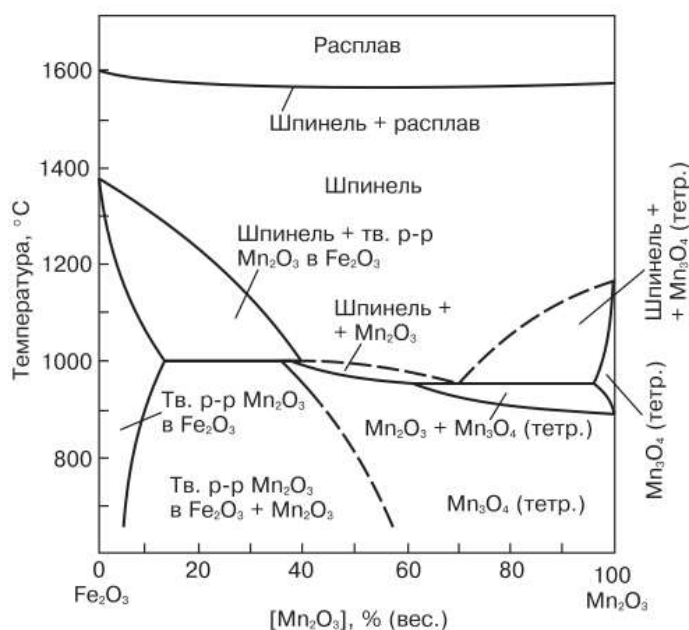


Рисунок 13 – Фазовая диаграмма состояний системы Fe₂O₃-Mn₂O₃

Диаграмма состояний MnO-ZnO не изучена, поскольку MnO имеет решетку типа NaCl, а окись цинка – тетрагональную, поэтому растворение в друг друга данных оксидов не наблюдается. Фазовая диаграмма Fe₂O₃-ZnO также не изучена из-за высокой летучести цинка в оксиде и в феррите цинка. Существуют исследования тройной диаграммы MnO-ZnO-Fe₂O₃, которые показывают, что существует несколько областей образования фаз. На рисунке 14 приведен изотермический срез такой диаграммы при 1370 °С. Охлаждение ферритов при построении диаграммы осуществлялось в вакууме.

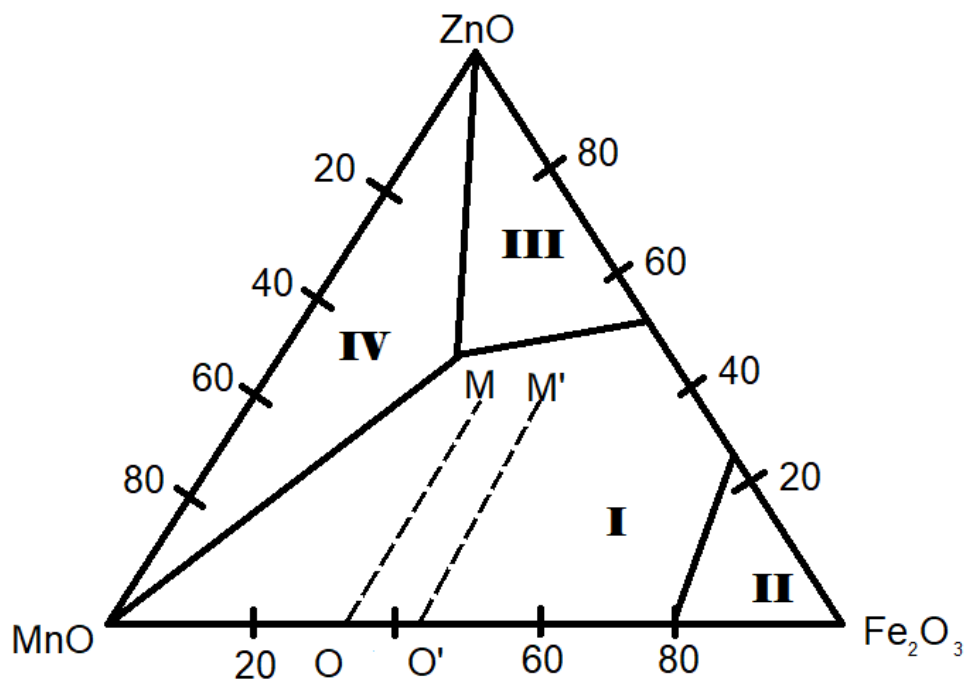


Рисунок 14 – Диаграмма состояния MnO-ZnO-Fe₂O₃ [27]

Область I диаграммы MnO-ZnO-Fe₂O₃ соответствует области существования только одной фазы – шпинели. В области II наблюдается равновесие двух фаз шпинель-Fe₂O₃, а область III характеризуется равновесием шпинели и оксида цинка. Предполагается, что в области IV возможно равновесие трех фаз шпинели, оксидов марганца и цинка. По линиям OM и O'M' проходит граница между кубической (справа) и тетрагонально искаженной структурой. Такое искажение кубической решетки связано с образованием оксида марганца Mn₃O₄. Магнитные свойства ферритов определяются через изменение петли магнитного гистерезиса как в квазистатическом режиме, так и при переменном магнитном поле (рисунок 15). Магнитные свойства ферритов можно характеризовать через такие параметры как индукция (намагниченность) насыщения B_s (M_s, σ_s), остаточную индукцию (намагниченность) B_r (M_r), коэрцитивную силу H_c, магнитную проницаемость μ.

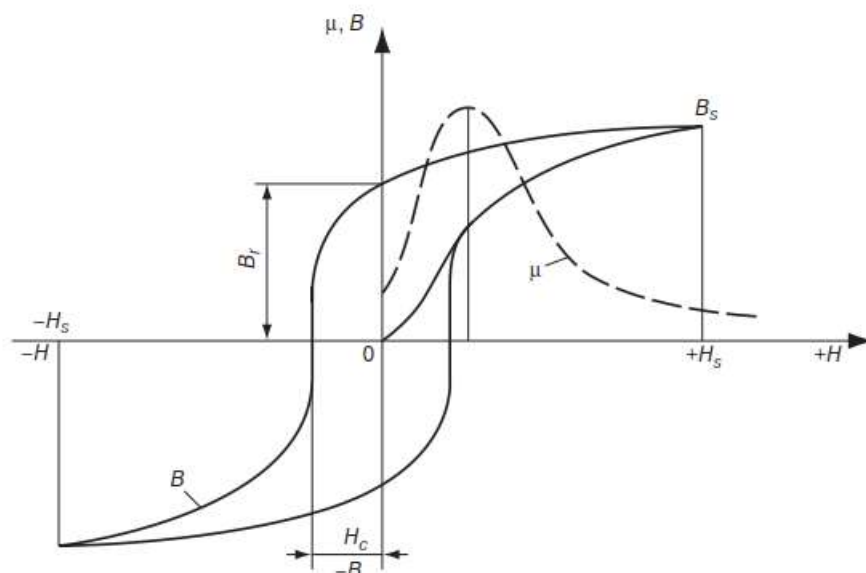


Рисунок 15 – петля гистерезиса ферримагнетика

Установлено, что введение избыточного количества оксидов цинка и марганца не приводят к выделению второй фазы, но магнитная проницаемость Mn-Zn феррита при этом уменьшается. Это связано с тем, что растворение оксида Mn двухвалентного, имеющего решетку по типу NaCl, приводит к возникновению механического напряжения в решетке шпинели, что в свою очередь ведет к снижению начальной магнитной проницаемости. Влияние избытка гемматита в составе шихты может положительно сказываться на магнитных свойствах Mn-Zn ферритов (рисунок 16). Зависимость начальной магнитной проницаемости Mn-Zn ферритовой керамики в зависимости от состава представлена на рисунке 17.

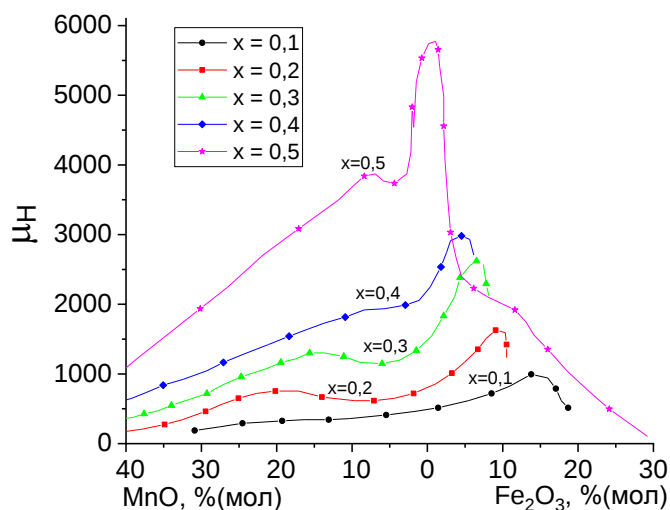


Рисунок 16 – Зависимость начальной магнитной проницаемости $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ от избытка MnO и Fe_2O_3 [27]

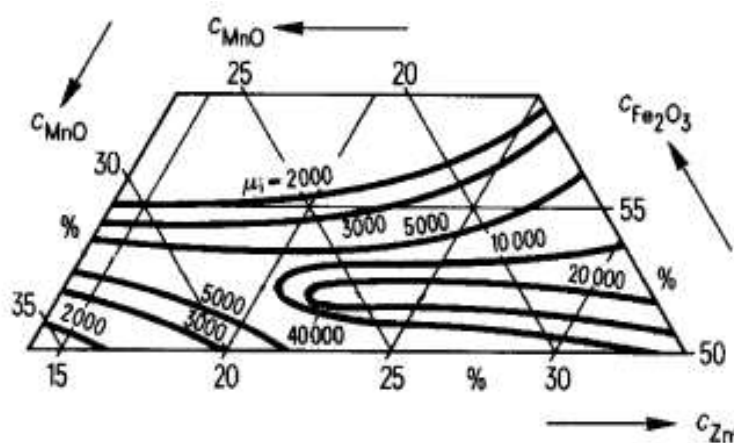


Рисунок 17 – Зависимость начальной магнитной проницаемости в Mn-Zn ферритах от состава (мольные %) [34]

Можно заключить, что в области II (рисунок 17) избыток оксида железа образует твердый раствор с фазой шпинели, но при охлаждении не выпадает в отдельную фазу. Высокие диэлектрические потери в Mn-Zn феррите (а также магнитные потери выше некоторой критической частоты) связаны с низким удельным сопротивлением из-за наличия ионов Mn^{3+} и Fe^{2+} . В таблице 3 представлены основные свойства Mn-Zn ферритов серийных промышленных марок. Группа I в данной таблице не содержит дополнительных добавок, а группа II содержит добавки оксида кобальта и других металлов.

Таблица 3 – Магнитные параметры некоторых серийных марганец-цинковых ферритов

Группа	Марка	μ_n	$\rho, \text{Ом}\cdot\text{см}$	$T_b, ^\circ\text{C}$	Параметры петли гистерезиса при $H=800 \text{ А/м}$			Плотность, г/см^3
					$B, \text{Тл}$	$B_r, \text{Тл}$	$H_c, \text{А/м}$	
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
	3000НМ	3000	50	140	0,35	0,12	12	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

Магнитные свойства ферритов-шпинелей определяются косвенным обменным (сверхобменным) взаимодействием между магнитными ионами металлов через анион кислорода. Электронная конфигурация ионов железа и анионов, образующих ферриты, такова, что имеются не полностью заполненные d- или f-подоболочки. Это обстоятельство обуславливает возникновение некомпенсированного магнитного момента. Сверхобменное взаимодействие приводит к тому, что магнитные моменты ионов Fe^{2+} (Me^{2+}) в А-подрешетке и Fe^{3+} в В-подрешетке направлены антипараллельно, по причине того, что обменное взаимодействие между подрешетками АВ намного превосходит обменное

взаимодействие между подрешетками АА, ВВ. Суммарный магнитный момент феррита определяется разностью между суммарными магнитными моментами ионов в А- и В-подрешетках (рисунок 18). Подтверждение такой теории служит то, что замещение немагнитными ионами (например, Zn) приводит к возникновению эффекта диамагнитного разбавления, при котором суммарный магнитный момент феррита уменьшается ввиду нарушения косвенных обменных связей между катионами в А- и В-позициях (рисунок 19). При этом взаимодействие ВВ превалирует над АВ и магнитные моменты выстраиваются не коллинеарно.

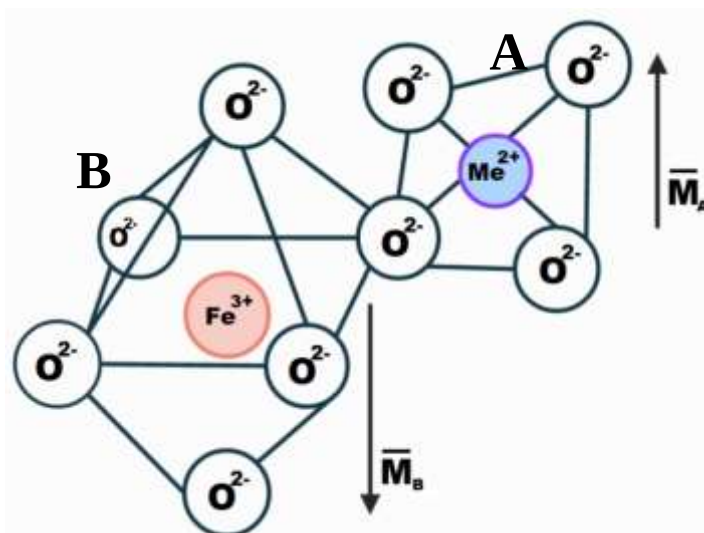


Рисунок 18 – Схематичное изображение образования нескомпенсированного магнитного момента в ферритах-шпинелях

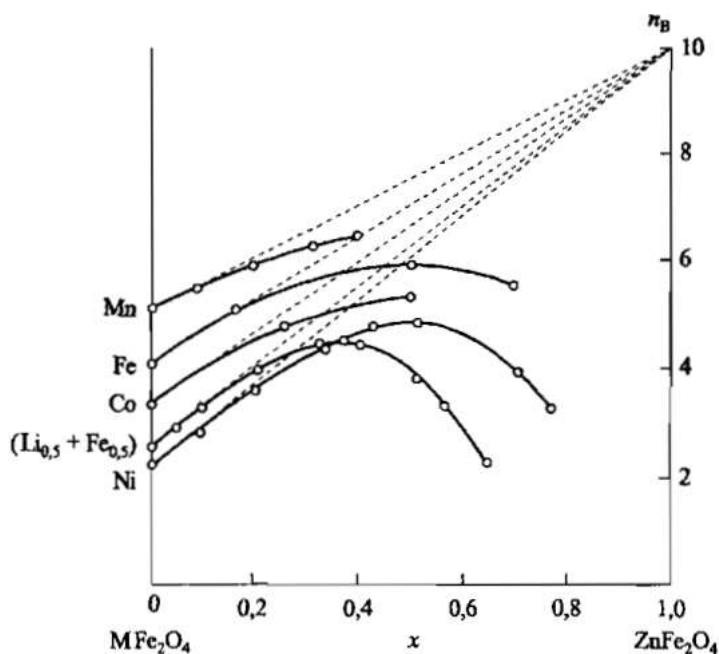
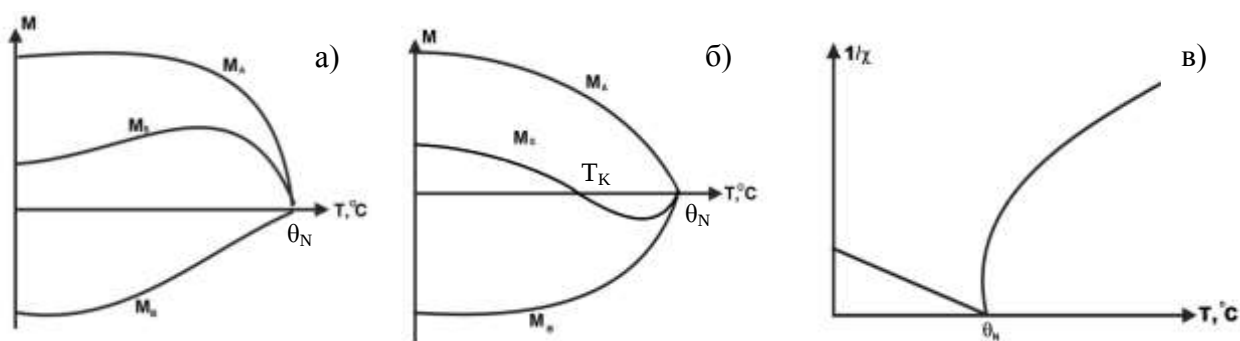


Рисунок 19 – Зависимость магнитных моментов насыщения в магнетонах Бора твердых растворов $Zn_xM_{1-x}Fe_2O_4$ в зависимости от степени замещения Zn [35]

Из-за особенностей расположения магнитных моментов в кристаллических подрешетках зависимость спонтанной намагниченности в ферритах-шпинелях является

аномальной по сравнению с ферромагнетиками. Зависимость объясняется с помощью теории молекулярного поля (ферримагнетизм Нееля) в ферримагнетиках [35], в которой подразумевается, что намагниченность одной из подрешеток с температурой уменьшается быстрее, чем намагниченность подрешетки в другой. Например, если намагниченность подрешетки M_A с температурой убывает медленнее, чем намагниченность подрешетки M_B (рисунок 20а), то остаточная намагниченность M_s сначала возрастает, но резко падает в точке Нееля θ_N (аналог температуры Кюри в ферромагнетиках). Выше температуры θ_N ферримагнетик переходит в парамагнитное состояние. В обратной ситуации (рисунок 20б) температурная зависимость становится нулевой в двух значениях температуры: в точке компенсации T_K (когда намагниченности M_A и M_B равны) и в точке θ_N . Зависимость обратной восприимчивости ферримагнетика представлена на рисунке 20в.



а) – температурная зависимость намагниченности ферритов без точки компенсации; б) – температурная зависимость с точкой компенсации; в) зависимость обратной магнитной восприимчивости ферримагнетика от температуры

Рисунок 20 – Температурные зависимости спонтанной намагниченности и обратной восприимчивости в ферритах

При производстве серийных Mn-Zn ферритов стремятся получить изотропную в смысле магнитных свойств керамику, имеющую низкие значения магнитострикции и константы магнитокристаллической анизотропии. Явление магнитострикции – это изменение размеров магнетика при приложении внешнего магнитного поля. Магнитокристаллическая анизотропия — это существование выделенных направлений, при которых намагничивание магнитного кристалла осуществляется легче, чем в других. Выделяют оси легкого намагничивания и оси трудного намагничивания. Энергия, которую нужно затратить, чтобы намагнитить кристалл по оси трудного намагничивания также, как по оси легкого намагничивания, называется энергией магнитокристаллической анизотропии. Эта энергия характеризуется константой магнитокристаллической анизотропии K_I (K_A). Напряженность магнитного поля анизотропии можно записать как:

$$H_A \approx \frac{2|K_A|}{M_s}, \quad (1)$$

Высокие значения K_A обуславливают «трудное» перемагничивание магнитного кристалла, поэтому высокие значения K_A и H_A имеют магнитоупорные материалы. K_A может в сильной степени зависеть от температуры, напряжений в кристаллической

решетке, внутренних размагничивающих факторов, анизотропии роста кристалла. В таком случае рассматривают эффективное поле анизотропии магнетика $H_{эфф}$:

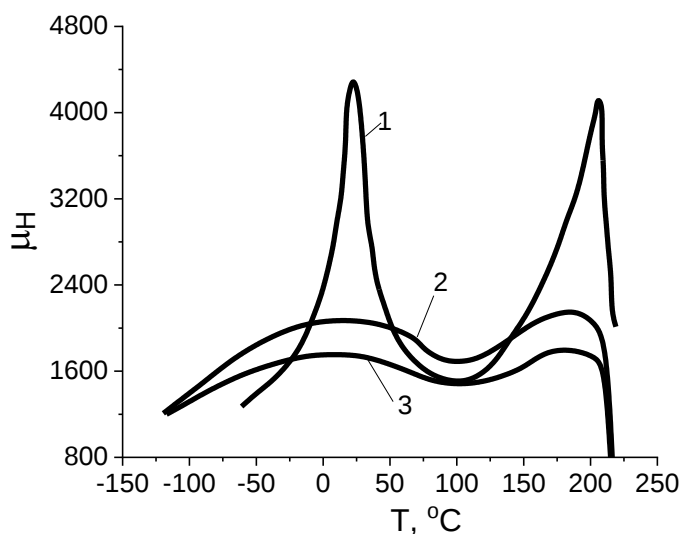
$$H_{эфф} = H_A + H_{р.ф.} + H_p + H_\sigma \dots, \quad (2)$$

где $H_{р.ф.}$ – внутреннее поле размагничивающих факторов;

H_p – поле ростовой анизотропии;

H_σ – поле анизотропии напряжений.

Так как магнетит имеет положительное значение константы анизотропии и Mn-Zn шпинель с Fe_3O_4 образует твердый раствор, то создание избытка оксида железа, который при спекании переходит в магнетит, в шихте для Mn-Zn феррита приводит к компенсации отрицательного значения константы анизотропии. Температурная зависимость магнитной анизотропии (и константы магнитострикции) поликристаллического Mn-Zn феррита проходит через нулевое значение в точке компенсации и при достижении температуры Нееля. Вблизи этих значений температуры можно наблюдать максимальное значение магнитной проницаемости и минимальное значение магнитных потерь. Ярko выражена данная зависимость для поликристаллов с большим размером зерен и низкой пористостью (рисунок 21). Тормозящее действие на движение доменных границ в вышеописанном случае оказывают исключительно границы зерен, поэтому значение проницаемости резко возрастает.



1 – размер зерна 800 мкм; 2 – 9 мкм; 3 – 7 мкм

Рисунок 21 – Влияние среднего размера зерна керамики на зависимость $\mu_n(T)$ в Mn-Zn ферритах [27]

За пределами температур компенсации констант анизотропии магнитная проницаемость резко падает, поскольку перемагничивание сопровождается деформацией зерен, что создает механические напряжения, ухудшающие магнитные свойства зерен. Амплитуда деформации выше в случае крупнозернистой структуры. Мелкозернистая структура имеет пониженную чувствительность к магнитострикционным деформациям и меньшие значения констант анизотропии отдельных зерен. Как упоминалось ранее,

низкое электросопротивление обуславливает высокие потери в ферритах за счет вихревых токов, замыкающихся в зернах (из-за наличия высокоомной межзеренной границы). Образцы с крупнозернистой структурой имеют высокие потери на тепловой разогрев, когда в процессе перемагничивания из-за магнитострикционных деформаций крупных зерен происходит сильный саморазогрев.

Измерение константы магнитострикции широко исследовалось для монокристаллов $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$. На рисунке 22 показана тройная диаграмма константы магнитострикции в направлении 100 и 111 для монокристалла Mn-Zn феррита. Видно, что λ_{111} может достигать значений от 20 до 40 млн^{-1} , в то время как λ_{100} от -10 до -5 млн^{-1} . Также считается, что константы магнитострикции в рассматриваемом феррите не чувствительны к малым отклонениям в химическом составе оксида.

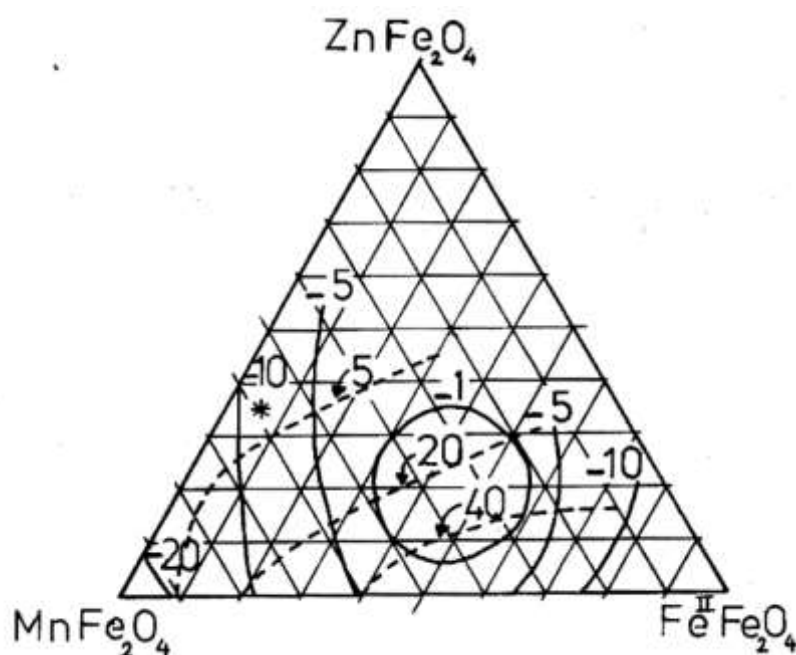


Рисунок 22 – Зависимость констант магнитострикции λ_{100} (сплошная линия) и λ_{111} (пунктирная линия) при комнатной температуре в единицах 10^{-6} [36]

Диэлектрические свойства поликристаллической ферритовой керамики во многом зависят от микроструктуры и электрических свойств зерен. Высокая проводимость в ферритах связана с прыжковым механизмом Вервея, который заключается в том, что между катионами одного сорта, но с разными валентностями, энергия перескока электрона низка настолько, что перескок происходит уже под действием тепловых колебаний кристаллической решетки. При приложении внешнего электрического поля появляется направление перескоков, что можно рассматривать как движение носителей заряда по электрическому полю. При действии переменного электрического поля возрастает роль поляризации ферритовой керамики. Кристаллы с ионной связью, к которым можно отнести Mn-Zn ферриты, имеют два механизма ионной поляризации. Первый проявляется за счет смещения заряда. Второй – прыжковое перемещение межузельного иона. Ионная упругая поляризация имеет место на высоких частотах 10^{12} – 10^{15} Гц и характеризует свойства материала [37]. Второй механизм появляется при

наличии дефектов кристаллической решетки, когда межузельные ионы могут перемещаться на большое расстояние (порядка расстояния между атомами) также под действием тепловых флуктуаций кристаллической решетки. Этот механизм работает на более низких частотах (10^4 – 10^7 Гц) и должен проявляться в ферритной керамике из-за наличия дефектов Френкеля и комплексной структуры (поликристаллические зерна и стеклообразные границы зерен). Комплексная структура также создает объемозарядную поляризацию на границах раздела зерно/межзеренная граница. В качестве примера для иллюстрации диэлектрических свойств Mn-Zn ферритов можно привести исследование [38], в котором рассматриваются диэлектрические и магнитные свойства магнитной керамики состава $\text{Mn}_{0,63}\text{Zn}_{0,37}\text{Fe}_2\text{O}_4$ в зависимости от условий синтеза. Керамику получали при смешении коммерческого порошка Mn-Zn феррита и гематита в шаровой мельнице от 60 до 240 минут с последующим спеканием при температурах от 800 до 1300 °С. Было установлено, что увеличение температуры увеличивают размер зерна и плотность керамики, а увеличение времени обработки уменьшает пористость, но создает неоднородную структуру, которая характеризуется большим разбросом по размерам зерен. Данная особенность имела прямое влияние на электрическую проводимость на постоянном токе, которая возрастала при увеличении температуры спекания. Это связано с увеличением размера зерен и уменьшения содержания в керамике высокоомных межзеренных границ. Увеличение времени измельчения позволяло получать более плотную керамику, что также способствовало увеличению проводимости (рисунок 23).

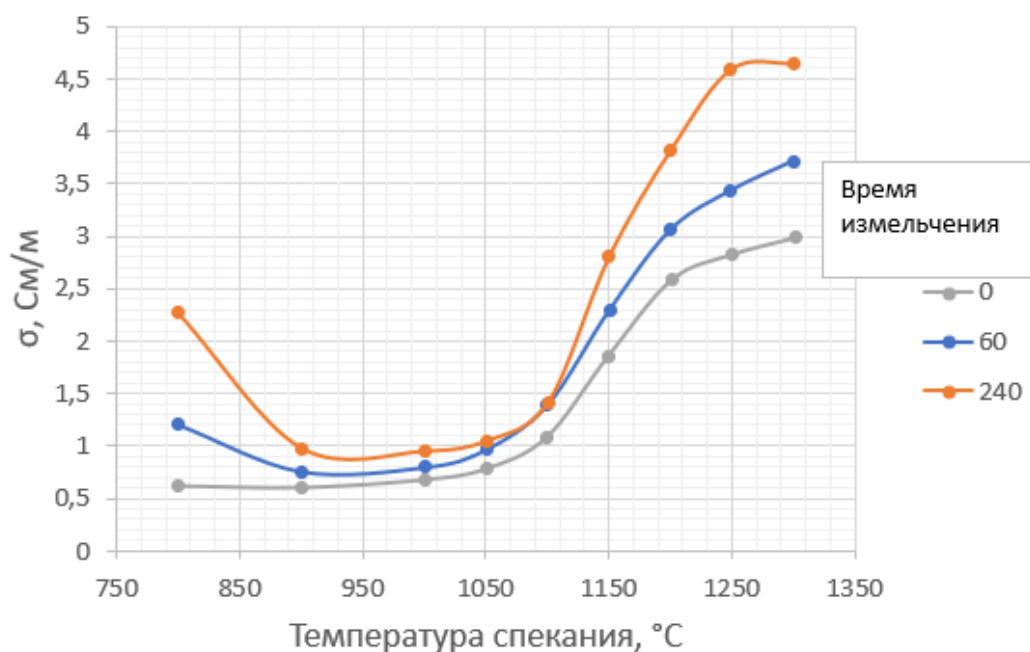
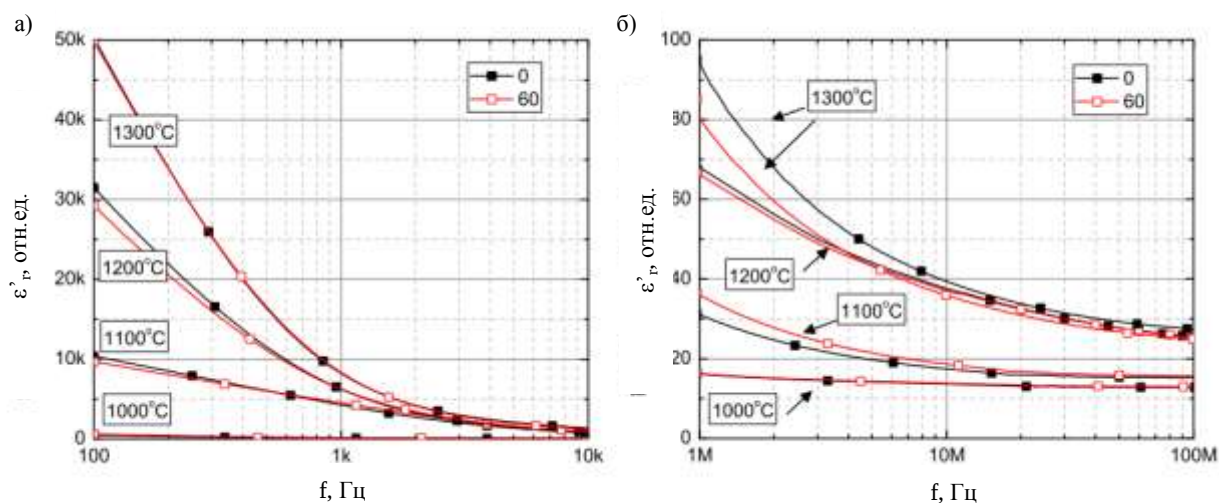


Рисунок 23 – Зависимость электрической проводимости керамики $\text{Mn}_{0,63}\text{Zn}_{0,37}\text{Fe}_2\text{O}_4$ от температуры спекания и времени измельчения шихты [38]

Спектры диэлектрической проницаемости для выше рассматриваемой керамики представлены на рисунке 24. Уменьшение диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 100 Гц–10 кГц связано с объемозарядной поляризацией по механизму Максвелла-Вагнера на границе раздела в гетерогенных структурах [39]. В частотном диапазоне 1 –

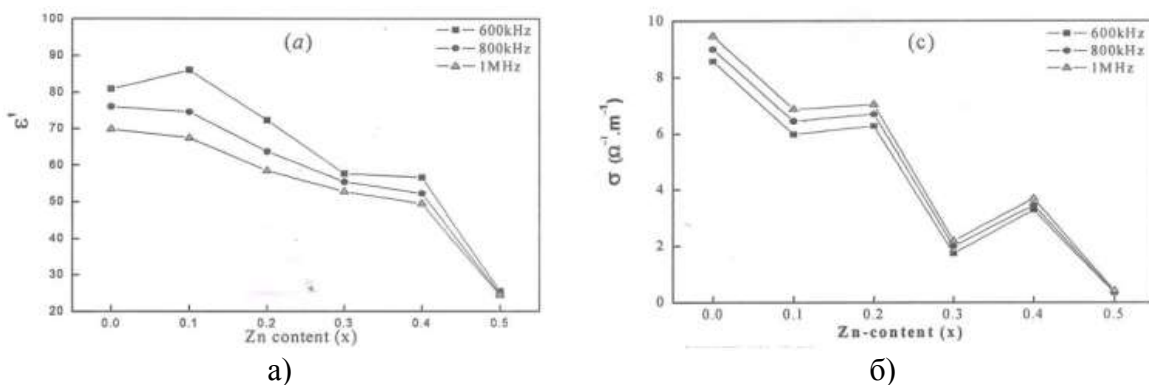
100 МГц вероятнее всего имела место ионная поляризация, связанная с поляронами (дефект кристаллической решетки, связанные с электроном).



(а) диапазон 100 Гц–10 кГц; (б) диапазон 1–100 МГц

Рисунок 24 – Частотная зависимость относительной диэлектрической проницаемости $\text{Mn}_{0,63}\text{Zn}_{0,37}\text{Fe}_2\text{O}_4$ от времени помола и температуры спекания [38]

Зависимость диэлектрических параметров от содержания цинка в поликристалле $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ изучалась в работе [40]. Значения σ , ϵ' имели высокое значение при малых содержаниях Zn ($x = 0,1$ и $0,2$) и снижались при $x \geq 0,3$ (рисунок 25). Этот результат обусловлен прыжковым механизмом проводимости электронов между ионами $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ и $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$. С увеличением значений x концентрация Zn^{2+} в А-подрешетке возрастала, что снижало интенсивность процессов поляризации по прыжковому механизму. Это, в свою очередь, сказывалось на уменьшении значений диэлектрических параметров.



а) – диэлектрическая проницаемость; б) – проводимость

Рисунок 25 – Зависимость диэлектрических параметров керамики $\text{Mn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ от степени замещения x при комнатной температуре [40]

Частотное поведение магнитной проницаемости зависят от процессов перемagnetивания, которые включают в себя намагничивание за счет вращения спина и смещения доменных границ. Также на вид частотной зависимости магнитной проницаемости сказывается влияние вихревых токов, которые приводят к затуханию

возбуждающей электромагнитной волны из-за перехода её энергии в тепло. Когда процессы перемагничивания по вышеупомянутым механизмам не могут реализоваться из-за быстро меняющегося электромагнитного поля или вихревые токи обуславливают малое значение скин слоя, что препятствует распространению электромагнитных волн, магнитная проницаемость резко падает с частотой. Критическая частота, после которой магнитная проницаемость резко падает до 1, определяется законом Сноека. Пример магнитного спектра Mn-Zn феррита приведен на рисунке 26.

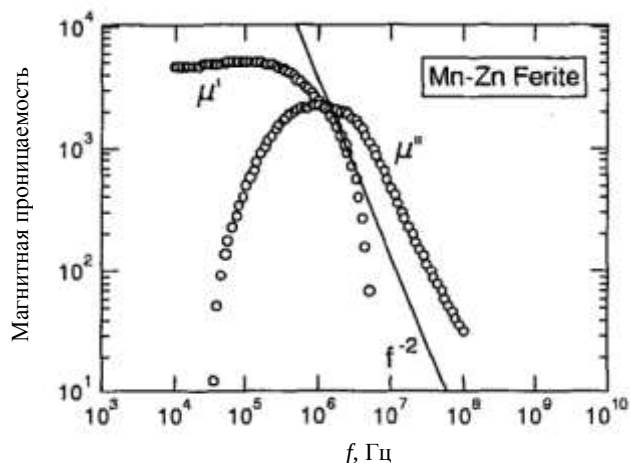


Рисунок 26 – Спектр магнитной проницаемости Mn-Zn феррита $\text{Mn}_{0,51}\text{Zn}_{0,44}\text{Fe}_{2,05}\text{O}_4$ [41]

В качестве высокотермостабильных (температура Кюри $\sim 700^\circ\text{C}$) ферритов-шпинелей с прямоугольной петлей гистерезиса используются ферриты на основе $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$. Для получения промышленных марок Li-ферритов $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ легируют ионами Mn, Co, Ni, Zn, Ti. Сложность синтеза сложносоставных Li-ферритов связана с особенностями фазовых равновесий в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ (рисунок 27).

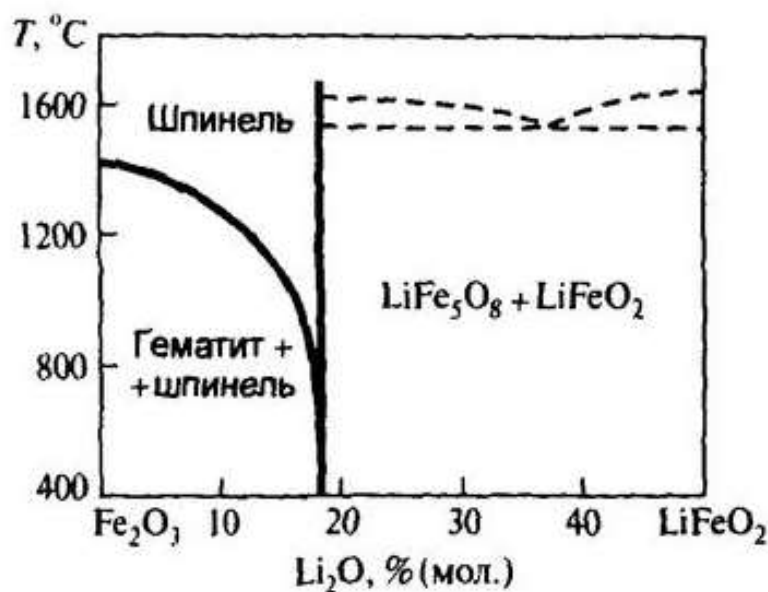


Рисунок 27 – Фазовые равновесия в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--LiFeO}_2$ [27]

По фазовой диаграмме видно, что достаточно широка область образования феррита-шпинели $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{3-0,5x}\text{O}_{4+\delta}$, когда содержание Li_2O составляет $< 16,7$ мол. %, а температура синтеза выше 1400°C . Однако с увеличением содержания оксида лития область сужается, но образование шпинели возможно уже при 750°C . Ниже указанных температур образуется твердый раствор Fe_2O_3 и $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$. С увеличением содержания Li_2O происходит образование LiFeO_2 с тетрагональной или кубической структуры (выше 940 K). С увеличением содержания Li для получения шпинельной фазы установлено, что должно увеличиваться парциальное давление кислорода. При высокотемпературном спекании возможен процесс диссоциации $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ до $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}$ и магнетита с улетучиванием кислорода. Из-за летучести Li уменьшается степень окисления Fe^{3+} до Fe^{2+} . При медленном охлаждении (или спекании в окислительной атмосфере, инертной атмосфере, дополнительной термообработке) содержание фазы $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}$ уменьшается и происходит окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} . Распад $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ ухудшает такие свойства керамики как коэрцитивная сила, прямоугольность петли гистерезиса, ширина резонансной линии.

На практике применяется технология низкотемпературной магнитной керамики с совместным обжигом (LTCC), которая стала центром исследований для синтеза ферритов Li-Zn при относительно низкой температуре (около 900°C) [42], [43]. Обычно существует два основных эффективных подхода: добавление стекол или оксидов с низкой температурой плавления. Например, добавление оксида Bi позволяет создавать фазовое равновесие жидкого состояния $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ и оксида Bi , при котором образование фазы шпинели происходит через жидкую фазу. Механизм такого фазообразования следующий: сначала происходит обволакивание зерен/частиц жидкой фазой, образованной легкоплавкой добавкой (оксиды висмута, ванадия, фосфора, свинца); жидкая фаза по границам зерен интенсифицирует процесс спекания (образования феррита) за счет того, что диффузия катионов проходит через жидкую фазу. В результате при спекании образуется структура с большим средним размером зерна по сравнению с керамикой, полученной без легкоплавкой добавки. Помимо этого, возможно образование ферритов-шпинелей при более низких температурах. Фазовая диаграмма Li -феррит- Bi_2O_3 показана на рисунке 28. Из рисунка видно, что система феррит лития-оксид висмута имеет эвтектику при 20 мол. % $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$. Вышеописанная «жидкофазная» технология позволяет получать ферритовую керамику при температурах $850 - 1000^\circ\text{C}$ [43], [44].

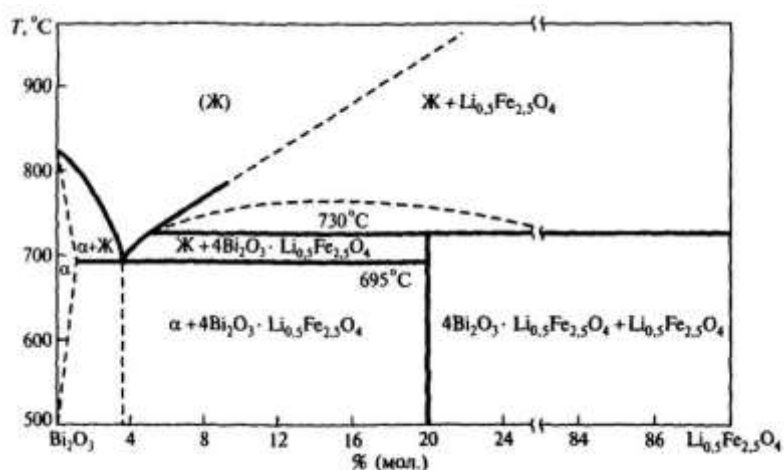


Рисунок 28 – Фазовая диаграмма для системы Bi_2O_3 - $\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ [27]

В работе [45] показано, что введение до 4 масс. % добавки $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ $\text{Li}_{0,35}\text{Zn}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Mn}_{0,05}\text{Fe}_{2,05}\text{O}_4$ позволяет улучшить протекание твердофазных реакций и значительно увеличить размер зерен (рисунок 29).

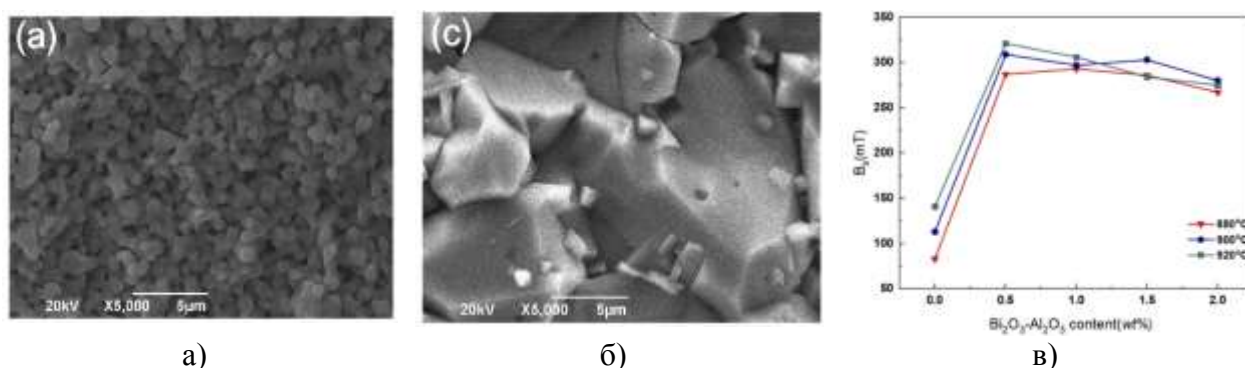


Рисунок 29 – Влияние добавки $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на микроструктуру и магнитные свойства $\text{Li}_{0,35}\text{Zn}_{0,3}\text{Ti}_{0,1}\text{Mn}_{0,05}\text{Fe}_{2,05}\text{O}_4$ [45]

а) – керамика без добавки $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (спекание при 920 °C); б) – керамика с добавкой $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1 масс. % (спекание при 920 °C); в) зависимость индукции насыщения от массовой концентрации $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Как и в случае с Mn-Zn ферритами, условия спекания Li-Mn-Zn ферритов в сильной степени влияют на конечные магнитные свойства синтезируемых оксидов. Другими словами, магнитные свойства в сильной степени чувствительны к атмосфере, в которой проводится термическая обработка. Даже обработка в окислительной среде создает вторичные фазы при спекании порошков [46] и керамики [47]. Дополнительный отжиг порошка химического состава $\text{Li}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{Mn}_{0,4}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$, полученного методом автовозгорания прекурсора, в среде Ag при 900 °C позволяет получать высокую удельную намагниченность насыщения до 101,5 Гс·см³/г. Допирование ионом лития также изменяет морфологические свойства Mn-Zn ферритов, обработанных в аргоне, увеличивая средний размер частиц и микронапряжения в кристаллической решетке.

В работах [48], [49] отмечено, что замена ионов цинка литием в Mn-Zn ферритах (оба немагнитных иона) приводит к улучшению магнитных свойств и радиопоглощающих характеристик в СВЧ-области. Распределение катионов в $\text{Li}_{0,5x}\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6-x}\text{Fe}_{2+0,5x}\text{O}_4$ ($x = 0,0; 0,1; 0,2; 0,4$) по подрешеткам изучалось в работе [50]. В зависимости от степени инверсии методами рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопией были получены формулы распределения катионов по подрешеткам для модели при $x = 0$ (формула 3) и $x \neq 0$ (формула 4)

$$(\text{Zn}_{0,6-\delta_1}^{2+}\text{Mn}_{0,4}^{2+}\text{Fe}_{\delta_1}^{3+})_A [\text{Zn}_{\delta_1}^{2+}\text{Fe}_{2-\delta_1}^{3+}]_B \text{O}_4^{2-}, \quad (3)$$

$$(\text{Li}_{0,5x-\delta_1}^{+}\text{Zn}_{0,4-0,5x-\delta_1}^{2+}\text{Mn}_{0,2-2\delta_1}^{2+}\text{Mn}_{0,2+2\delta_1}^{3+}\text{Fe}_{0,2+2\delta_1}^{2+})_A [\text{Li}_{\delta_1}^{+}\text{Zn}_{0,2-0,5x+\delta_1}^{2+}\text{Fe}_{1,8+0,5x-2\delta_1}^{3+}]_B \text{O}_4^{2-}, \quad (4)$$

В зависимости от x распределение в А- и В- позициях для Li-Mn-Zn феррита приведено в таблице 4. В работе также отмечалось, что для выбранных экспериментальных условий замена Zn на Li в Mn-Zn феррите благоприятно способствует

уменьшению содержания вторичных фаз и увеличению удельной намагниченности насыщения. Наблюдаемый рост намагниченности насыщения с ростом содержания Li в структуре объясняется необычным распределением ионов Zn^{2+} в октаэдрических позициях (рисунок 30 а).

Таблица 4 – Распределение катионов по подрешеткам в $Li_{0,5x}Mn_{0,4}Zn_{0,6-x}Fe_{2+0,5x}O_4$ феррите

x	Li^{2+}		Zn^{2+}		Mn^{2+}		Mn^{3+}		Fe^{3+}		Fe^{2+}	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
0,0	0	0	0,273	0,327	0,4	0	0	0	0,327	1,673	0	0
0,1	0,035	0,015	0,335	0,165	0,170	0	0,23	0	0	1,82	0,23	0
0,2	0,085	0,015	0,285	0,115	0,170	0	0,23	0	0	1,87	0,23	0
0,4	0,185	0,015	0,185	0,015	0,170	0	0,23	0	0	1,97	0,23	0

В работе [51] изучались диэлектрические характеристики ферритов состава $Li_{0,5}Zn_xTi_xMn_{0,05}Fe_{2,45-2x}O_4$ ($x = 0,0 - 0,30$ с шагом 0,05) + 0,5 масс. % Bi_2O_3 . На температурных зависимостях видно (рисунок 30б), что с увеличением значения x возрастает диэлектрическая проницаемость керамики. Температурный вид кривой, проходящий через максимум, связан с температурой диэлектрического перехода T_d , при котором частота перескоков носителей заряда (прыжковый механизм) совпадает с частотой прикладываемого электрического поля. Авторы также отмечают, что сопротивление на постоянном токе чистого литиевого феррита составляет порядка 10^7 Ом·см; она увеличивается при замещении Ti^{4+} в $Li_{0,5}Zn_xTi_xMn_{0,05}Fe_{2,45-2x}O_4$.

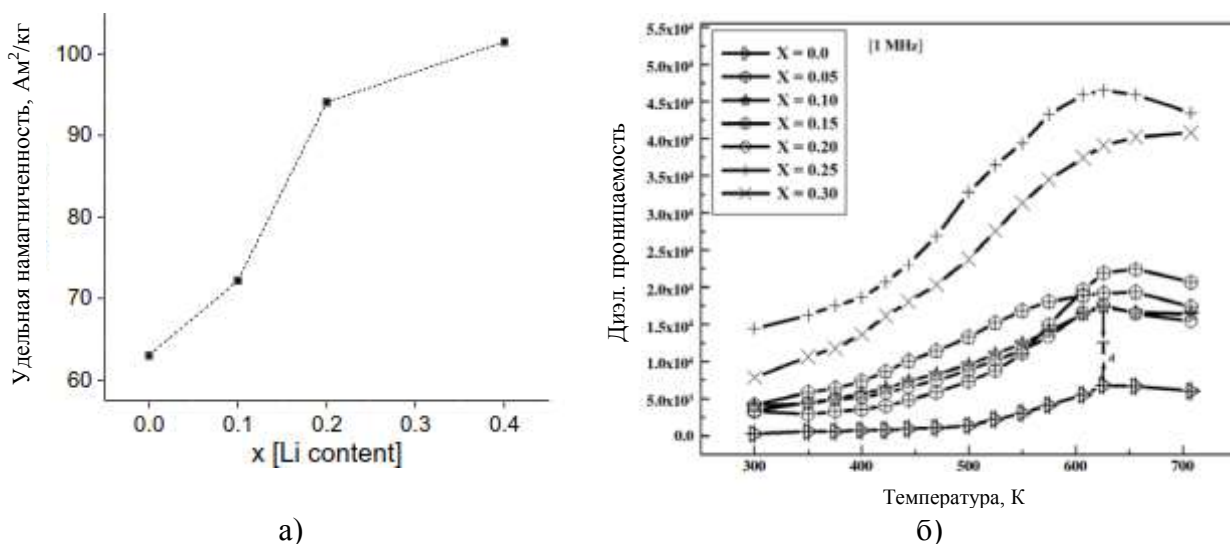


Рисунок 30 – Вариация намагниченности и диэлектрической проницаемости от степени замещения по Li, Zn

а) – зависимость удельной намагниченности насыщения от содержания Li в $Li_{0,5x}Mn_{0,4}Zn_{0,6-x}Fe_{2+0,5x}O_4$ [50]; б) – температурная зависимость значения диэлектрической проницаемости в $Li_{0,5}Zn_xTi_xMn_{0,05}Fe_{2,45-2x}O_4$ [51]

Электромагнитные свойства в микроволновом диапазоне (0,3 – 18 ГГц) $Li_{0,25+x/3}Zn_{0,5}Fe_{2,25-x}Ti_{2x/3}O_4$ ($x = 0,0; 0,3; 0,6; 0,9$) изучались в работе [52]. Диэлектрическая

проницаемость и начальная магнитная проницаемость увеличиваются с ростом содержания Li и Ti, что связывается с увеличением концентрации ионов Fe^{2+} в образцах (рисунок 31а) и уменьшением коэффициента магнитокристаллической анизотропии. Уменьшение удельной намагниченности насыщения можно связать со встраиванием Ti^{4+} в октаэдрическую подрешетку, а также с наличием в ней иона Fe^{2+} , имеющим меньший магнитный момент по сравнению с Fe^{3+} . На рисунке 31б показаны рассчитанные значения коэффициента отражения на металлической пластине для всех образцов одинаковой толщины (5 мм). Видно, что минимальное значение потерь увеличивается, а значение ширины полосы менее -10 дБ уменьшается с увеличением содержания Li и Ti. Это явление указывает на то, что добавление катионов Li и Ti не может улучшить радиопоглощающие свойства керамики.

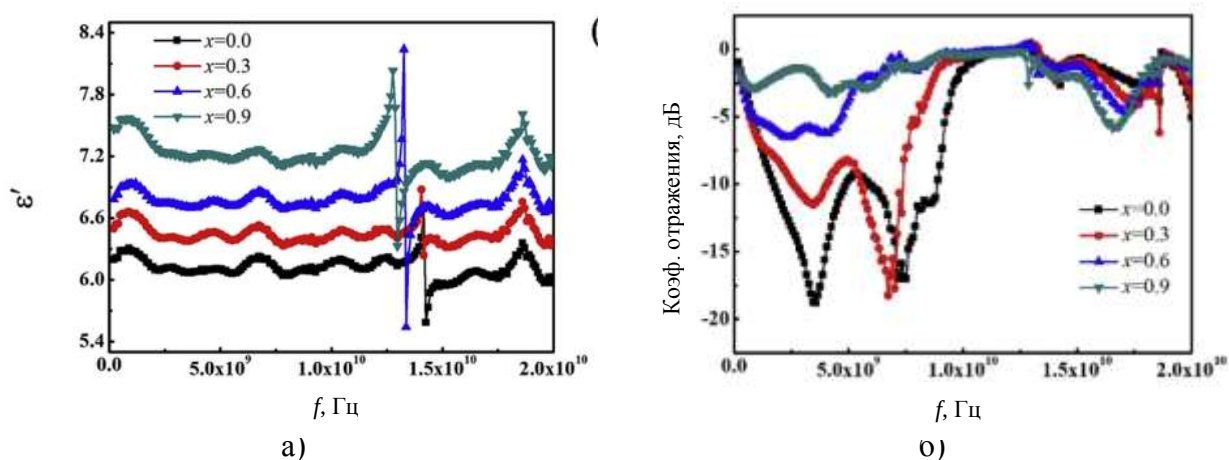


Рисунок 31 – СВЧ-свойства ферритовой керамики состава $\text{Li}_{0,25+x/3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_{2,25-x}\text{Ti}_{x/3}\text{O}_4$
а) – спектры диэлектрической проницаемости; б) – спектры коэффициента отражения на металлической пластине

1.3 Взаимодействие электромагнитного излучения с материалами

Распространение электромагнитного излучения описывается уравнениями электродинамики (уравнениями Максвелла). Электромагнитное излучение (ЭМИ) – возмущение электромагнитного поля, которое распространяется в среде на большие расстояния. Электромагнитное поле, в свою очередь, – особая форма материи, посредством которой происходит взаимодействие между заряженными частицами [53]. ЭМИ характеризуется частотой (длиной волны), поляризацией и мощностью (напряженностями электромагнитной волны). Во многих практических случаях пользуются понятием плоской электромагнитной волны с взаимоперпендикулярным расположением напряженностей электрического поля E и магнитного поля H . Зависимость напряженностей от времени $E(t)$ и $H(t)$ описывается гармоническими функциями. Если плоская электромагнитная волна (ЭМВ) в координатах (x, y, z) движется в вакууме вдоль направления z , то зависимость напряженностей поля от времени можно выразить как [54]:

$$\begin{cases} H_y(z, t) = H_0 \cos(\omega t - kz) \\ E_x(z, t) = E_0 \cos(\omega t - kz) \end{cases} \quad (5)$$

где ω – круговая частота $\omega=2\pi f$, рад;

t – время, сек;

k – волновой вектор.

В радиотехнике принято выделять частотные диапазоны электромагнитного излучения (длины волн ЭМВ в воздушной среде) [55]:

- очень низкие частоты (от 3 до 30 кГц, или длина волны от 100 до 10 км);
- низкие частоты (НЧ, от 30 до 300 кГц, длина волны от 10 до 1 км);
- средние частоты (СЧ, от 300 кГц до 3 МГц, длина волны от 1 км до 100 м);
- высокие частоты (ВЧ, от 3 до 30 МГц, длина волны от 100 до 10 м);
- очень высокие частоты (ОВЧ, от 30 до 300 МГц, длина волны от 10 до 1 м);
- ультравысокие частоты (УВЧ, от 300 МГц до 3 ГГц, длина волны от 1 м до 10 см);
- сверхвысокие частоты (СВЧ, от 3 до 30 ГГц, длина волны от 10 до 1 см);
- крайне высокие частоты (КВЧ, от 30 до 300 ГГц, длина волны от 1 см до 1 мм).

ЭМВ в вакууме распространяются с постоянной скоростью $c \approx 3 \cdot 10^8$ м/с. Если на пути электромагнитной волны в вакууме (воздухе) имеется граница раздела материал/вакуум (среда с электрическими зарядами, электрическими диполями и магнитными моментами), то возможно отражение волны на границе раздела. Из закона сохранения энергии следует, что сумма относительных коэффициентов отражения, пропускания и поглощения электромагнитного излучения равна единице [56]. Отражение и поглощение электромагнитного излучения на границе раздела материал/вакуум зависит от электрофизических характеристик материала. К этим характеристикам относятся диэлектрическая проницаемость ϵ и магнитная проницаемость μ , удельная проводимость σ . Диэлектрическая проницаемость показывает соотношение между электрической индукцией D , возникающей при приложении внешнего электрического поля с напряженностью E [57]. Аналогично, вводится понятие магнитной проницаемости для магнитного поля и магнитной индукции B . Для любого материала (среды) можно записать следующие соотношения:

$$D = \epsilon \epsilon_0 E, \quad (6)$$

$$B = \mu \mu_0 H, \quad (7)$$

$$j = \sigma E, \quad (8)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная;

μ_0 – магнитная постоянная;

j – плотность тока.

Отражение ЭМВ от металлов обусловлено высокой концентрацией свободных носителей заряда (электронов) в металле, которые под действием переменного электрического поля приходят в движение. Движение электронов порождает обратно направленную электромагнитную волну той же частоты, а исходная волна полностью гасится внутри металла. Металлы используются как радиоэкранирующие материалы,

поскольку способны полностью отразить падающее ЭМИ. В случае диэлектриков внешнее электрическое поле перераспределяет в объеме материала отрицательные и положительные электрические заряды или создает электрическую поляризацию. Мету поляризуемости диэлектриков характеризует диэлектрическая восприимчивость χ_ϵ [58]. В процессе поляризации отдельные электрические диполи выстраиваются по полю, тем самым увеличивая суммарный дипольный момент (рисунок 32). К высокополяризуемым материалам относятся сегнетоэлектрики, в которых значения χ_ϵ находится в интервале 10^2 – 10^4 . Ферромагнитные и ферримагнитные материалы характеризуются магнитной восприимчивостью χ_μ (для ферромагнетиков $\chi_\mu \sim 10^2$ – 10^4), которая является коэффициентом пропорциональности между намагниченностью и внешним магнитным полем [59]. С приложением магнитного поля магнитные моменты в ферромагнитном веществе поворачиваются по внешнему магнитному полю, увеличивая суммарную намагниченность (рисунок 33). Таким образом, можно записать следующие уравнения:

$$P = \chi_\epsilon E, \quad (9)$$

$$M = \chi_\mu H, \quad (10)$$

где P – поляризованность, Кл/см²;

M – намагниченность, А/м.

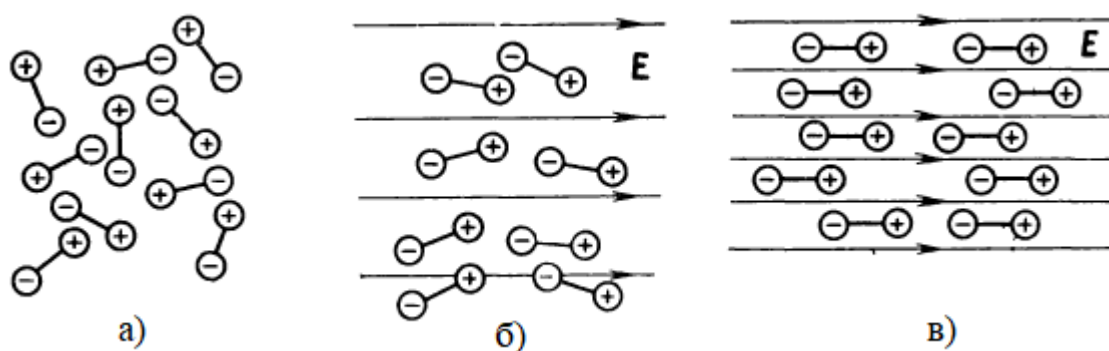


Рисунок 32 – Явления в полярном диэлектрике [57]

а) – внешнее электрическое поле отсутствует; б) – после приложения постоянного электрического поля; в) – то же в случае интенсивного электрического поля

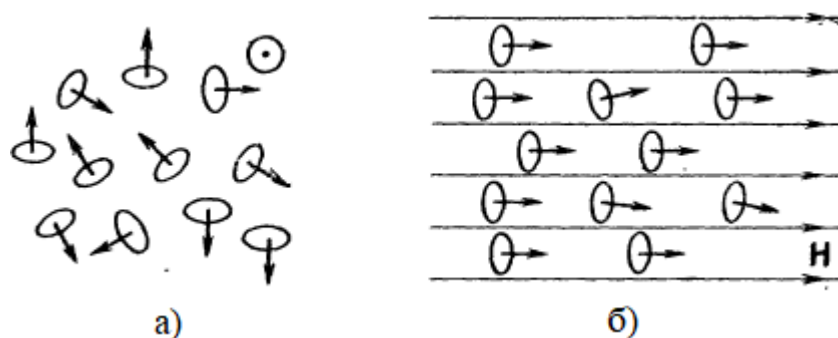


Рисунок 33 – Ориентация магнитных моментов в веществе [57]

а) – внешнее магнитное поле отсутствует; б) – приложено постоянное магнитное поле

В случае приложения к диэлектрикам или магнетикам осциллирующего электрического или магнитного поля можно говорить о динамических магнитной и диэлектрической проницаемостях. Особенность поведения μ , ε в переменных полях можно проследить на примере диэлектрической проницаемости. При приложении переменного электрического поля к диэлектрику с малой частотой (менее 1 Гц) все заряды в объеме диэлектрика способны перераспределиться и прийти в равновесное положение. При этом часть энергии электрического поля во время смены полярности будет расходоваться на движение электрических зарядов, переполаризацию (ток смещения). С увеличением частоты количество зарядов, успевающих за полем, будет сокращаться. Другими словами, электрические заряды будут запаздывать за меняющимся полем, поскольку для установления равновесного зарядового состояния будет требоваться большее время, чем период колебания электромагнитной волны. Это время характеризуется временем релаксации τ (рисунок 34). Также, данный феномен в теории поляризации диэлектриков объясняется тем, что существуют разные механизмы поляризации, характеризующиеся различными временами установления [60].

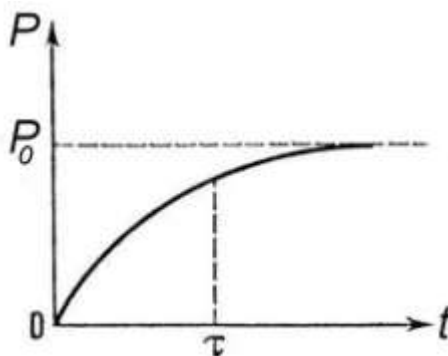


Рисунок 34 – Временная зависимость поляризуемости для релаксационного процесса поляризации. Постоянное электрическое поле включается при $t = 0$ [60]

Динамическую диэлектрическую проницаемость ε^* (восприимчивость) записывают как комплексное число, в котором действительная ε' часть дает информацию о процессах поляризации (накопления заряда), а мнимая часть ε'' связана с диэлектрическими потерями энергии электрической волны. Частотное поведение динамической магнитной проницаемости μ^* аналогично частотному поведению ε^* , поскольку процессы поляризации и намагничивания схожи, за исключением того, что, как постулируется в уравнениях Максвелла, не существует магнитных зарядов. В случае процесса намагничивания изменение магнитной проницаемости будет происходить не перетеканием зарядов или поворотом диполей, а переориентацией магнитных моментов, магнитных доменов. Так, можно ввести обозначение комплексных проницаемостей:

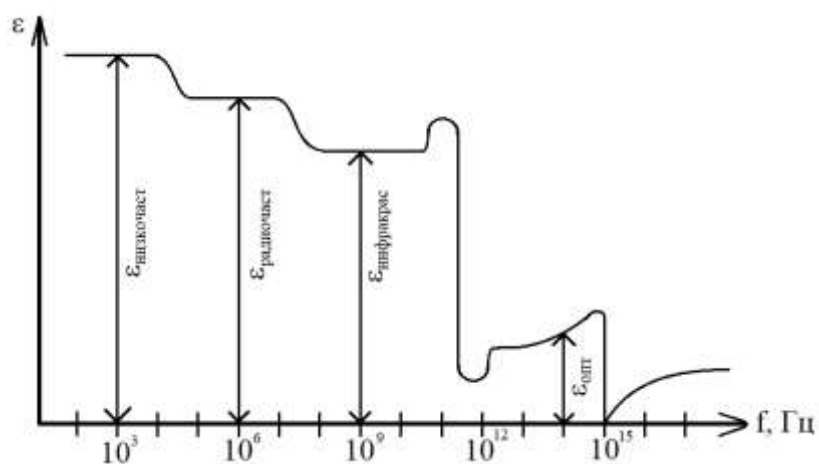
$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \varepsilon_0\varepsilon_r' + i\varepsilon_0\varepsilon_r'', \quad (11)$$

$$\mu^* = \mu' + i\mu'' = \mu_0\mu_r' + i\mu_0\mu_r'', \quad (12)$$

где ε_r' , ε_r'' – относительные действительная и мнимая диэлектрические проницаемости,

μ_r' , μ_r'' – относительные действительная и мнимая магнитные проницаемости.

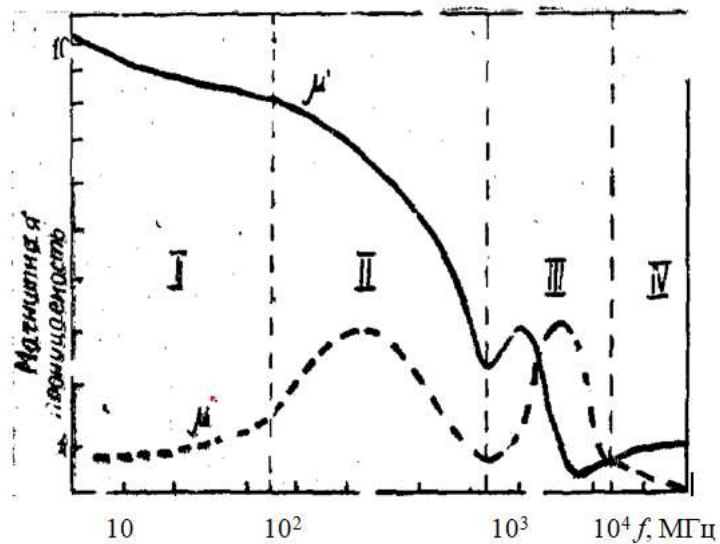
Частотная дисперсия диэлектрической проницаемости показана на рисунке 35. Видно, что при смене механизма поляризации с увеличением частоты электромагнитного излучения происходит резкое падение диэлектрической проницаемости, причем на низких частотах падение имеет релаксационный характер, а на частотах более 10^{10} Гц имеет место резонансное поглощение. Аналогичной частотной зависимостью магнитной проницаемости характеризуются ферро- и ферримагнетики. В низкочастотном диапазоне релаксация магнитной проницаемости связана с процессами перемагничивания, движения доменных границ, а на высоких частотах с процессом естественного ферромагнитного резонанса (рисунок 36). На участке I рисунка 36 действительная часть магнитной проницаемости практически не зависит от частоты ЭМИ, а значение мнимой части проницаемости близко к нулю. Участок II имеет резкий подъем μ'' и спад μ' из-за резонанса движения доменных границ в ферромагнетике. Частота, на которой наблюдается резкий спад магнитной проницаемости называется частотой отсечки. Данный параметр можно предсказать с использованием закона Сноека [61], который задает значения между статическими магнитными параметрами ферромагнетика и частотой отсечки. Далее, на частотах 10^3 – 10^4 МГц имеет место естественный ферромагнитный резонанс, также характеризующийся спадом действительной части магнитной проницаемости и прохождением через максимум μ'' . На участке IV значение комплексной магнитной проницаемости стремится к единице. Стоит отметить, что спектры рассмотренных участков могут различаться на порядок по частоте, а в области II и III перекрываться, образуя одну дисперсионную область без разрешенных пиков по мнимой части проницаемости.



$\epsilon_{\text{низкочаст}}$ – низкочастотная проницаемость; $\epsilon_{\text{радиочаст}}$ – радиочастотная проницаемость;

$\epsilon_{\text{инфракрас}}$ – инфракрасная проницаемость; $\epsilon_{\text{опт}}$ – оптическая проницаемость

Рисунок 35 – Общий вид частотной зависимости диэлектрической проницаемости диэлектриков



μ' – действительная часть магнитной проницаемости (сплошная линия);
 μ'' – мнимая часть магнитной проницаемости (пунктирная линия)

Рисунок 36 – Общий вид магнитного спектра ферритов [27]

При движении электромагнитной волны в среде, где имеются электрические заряды и магнитные моменты, будет происходить её затухание. Для описания затухающих ЭМВ используются уравнения с комплексными числами. В таком случае зависимость комплексных амплитуд напряженностей плоской электромагнитной волны будет записываться как:

$$\begin{cases} H_y = H_0 e^{-i\gamma z} \\ E_x = E_0 e^{-i\gamma z} \end{cases} \quad (13)$$

где γ – комплексный коэффициент распространения, равный $\gamma = \alpha + i\beta$.

Коэффициент затухания α характеризует затухание электромагнитной волны в среде с диэлектрическими и магнитными потерями. Фазовая константа β представляет собой изменение фазы на единицу длины на пути, пройденном волной в любой момент времени. Для оценки радиопоглощающих свойств материалов часто используют коэффициент затухания, который в общем виде можно записать как

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\pi f}}{c} \sqrt{\mu_r'' \epsilon_r'' - \mu_r' \epsilon_r' + \sqrt{(\mu_r'' \epsilon_r'' - \mu_r' \epsilon_r')^2 + (\mu_r'' \epsilon_r' + \mu_r' \epsilon_r'')^2}}. \quad (14)$$

Затухание электромагнитной волны (например, электрической составляющей) с исходной амплитудой E_0 на глубине z происходит по экспоненциальному закону $E = E_0 \cdot \exp(-\alpha \cdot z)$ (рисунок 37). Если происходит затухание «электрической составляющей» электромагнитного излучения, то одновременно затухает «магнитная составляющая» излучения. В РПМ энергия ЭМВ переходит в тепло за счет потерь на гистерезисные явления, диэлектрические потери, резонансные потерь (ферромагнитный резонанс), вихревых токов (потери по закону Джоуля-Ленца), эффекте Фарадея [53]. Потери энергии

электромагнитного излучения в материалах также выражают через тангенсы угла диэлектрических и магнитных потерь:

$$\operatorname{tg} \delta_{\varepsilon} = \varepsilon_r'' / \varepsilon_r', \quad (15)$$

$$\operatorname{tg} \delta_{\mu} = \mu_r'' / \mu_r'. \quad (16)$$

Тангенс угла диэлектрических потерь в диэлектриках связан с процессами поляризации, при которых имеет место сквозная проводимость и возникновение тока абсорбции (идет в фазе с приложенным электрическим полем). Тангенс угла магнитных потерь в ферромагнетиках связан с процессами перемагничивания.

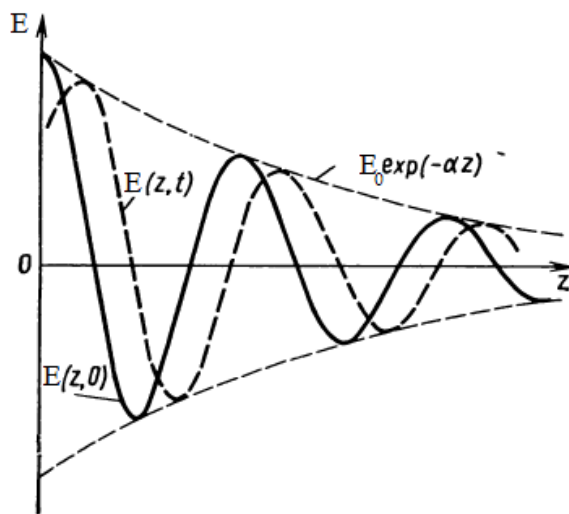


Рисунок 37 – Затухание амплитуды ЭМВ в среде с потерями [57]

1.4 Способы оценки радиопоглощающих характеристик

Вышеописанные физические величины характеризуют, какая часть энергии электромагнитного излучения переходит в тепло при взаимодействии с материалом. Вышеперечисленные выкладки из теории электродинамики и представленные электрофизические параметры используются для описания взаимодействия материалов с электромагнитной волной с допущением, что материал представляет собой некую среду с эффективными значениями ε^* , μ^* , σ . Радиопоглощающие свойства реальных объектов и материалов оцениваются по коэффициентам отражения, прохождения и пропускания. В радиотехнике исторически принята оценка радиопоглощающих материалов (РПМ) с использованием коэффициента отражения от металлической пластины. При проведении эксперимента с расположением РПМ как на рисунке 38, падающая ЭМВ дважды проходит путь, равный толщине поглотителя h , до и после отражения от металлической пластины. Наименьший коэффициент отражения в таком случае будет при выполнении условия интерференции, при котором $h = \lambda/4\sqrt{\varepsilon\mu}$, где λ — длина волны электромагнитного излучения. Частоту ЭМВ, на которой происходит ослабление отраженного сигнала, обычно называют резонансной. Если материал, расположенный на отражателе (металле), не имеет выраженных диэлектрических и магнитных потерь, то поглощение электромагнитной волны произойдет исключительно для длины волны, при которой происходит

интерференция. При наличии потерь в материале радиопоглощение будет происходить и при других длинах волн.

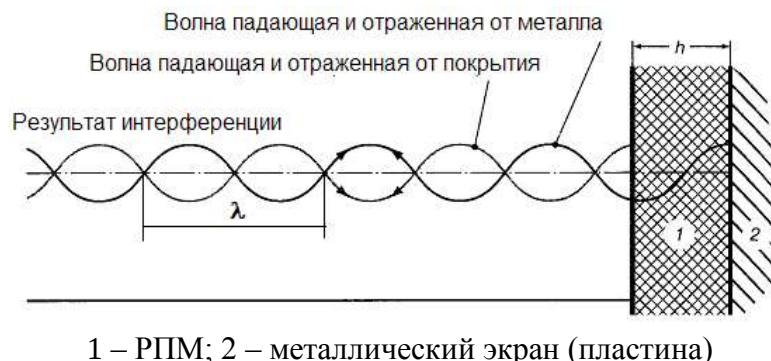


Рисунок 38 – Схема эксперимента для изучения радиопоглощающих характеристик материалов через оценку коэффициента отражения на металлической пластине [53]

Как было описано выше, если рассматривать движение плоской электромагнитной волны (рисунок 39а), подходящей к границе раздела, то часть волны может отразиться от границы. Из уравнений Максвелла можно вывести условие отсутствия отражения электромагнитной волны от границы раздела сред, которое достигается при равенстве волновых сопротивлений $Z = \sqrt{\mu^* / \epsilon^*}$, а именно входного импеданса РПМ Z_{in} и сопротивления Z_0 . Так как РПМ работают в воздушной среде, то для одной из сред используют волновое сопротивление свободного пространства $Z_0 = \sqrt{\mu_0 / \epsilon_0} = 376,73$ Ом. При расчете коэффициента отражения используют теорию линии передачи с потерями, в которой длина линии h соответствует длине образца. Эквивалентная электрическая схема для РПМ, расположенного на идеальном отражателе, представлена на рисунке 39б. Входное сопротивление короткозамкнутой линии передачи с потерями на расстоянии h можно записать как [62]:

$$Z_{in} = Z_m \tanh(-\gamma h), \quad (17)$$

где $Z_m = Z_0 \sqrt{|\mu_r^* / \epsilon_r^*|}$ – волновое сопротивление внутри РПМ;
 $\gamma = i\omega c^{-1} \sqrt{\mu_r^* \epsilon_r^*}$ – коэффициент распространения.

Коэффициент отражения на R_s (сопротивление РПМ) записывается как $\Gamma = (Z_{in} - Z_0) / (Z_{in} + Z_0)$. В децибелах коэффициент отражения (возвратные потери) выражается как:

$$R_l = 20 \lg |(Z_{in} - Z_0) / (Z_{in} + Z_0)| \quad (18)$$

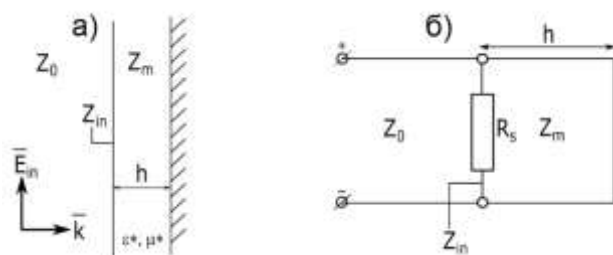


Рисунок 39 – Схематическое изображение РПМ на идеальном отражателе (а) и эквивалентная электрическая схема (б)

Помимо вышеописанного способа оценки радиопоглощения материалов могут использовать такую характеристику как эффективность экранирования SE_T , которая представляет собой запись в децибелах коэффициента прохождения. Через напряженности электрического и магнитного поля можно определить, как $SE_T = 20\lg(E_t/E_0) = 20\lg(H_t/H_0)$. При $SE_T > 10$ дБ эффективность экранирования состоит из двух слагаемых – экранирования за счет отражения SE_R и экранирования за счет поглощения SE_A [63]:

$$SE_T = SE_R + SE_A, \quad (19)$$

которые записываются как

$$SE_R = 10\lg(1-R), \quad (20)$$

$$SE_A = 10\lg(T/(1-R)) = 8,686h\alpha, \quad (21)$$

где R – коэффициент отражения в отн. ед.,

T – коэффициент прохождения в отн. ед.

На рисунке 40 показана иллюстрация оценки радиопоглощающих свойств с использованием параметра SE_T . Исходная электромагнитная плоская волна, распространяющаяся в воздухе, с напряженностью электрического поля $E_{исх}$, встречая на своем пути поглощающий материал, теряет часть мощности на отражение (образуется волна с $E_{отр}$) и на поглощение материалом ($E_{погл}$).

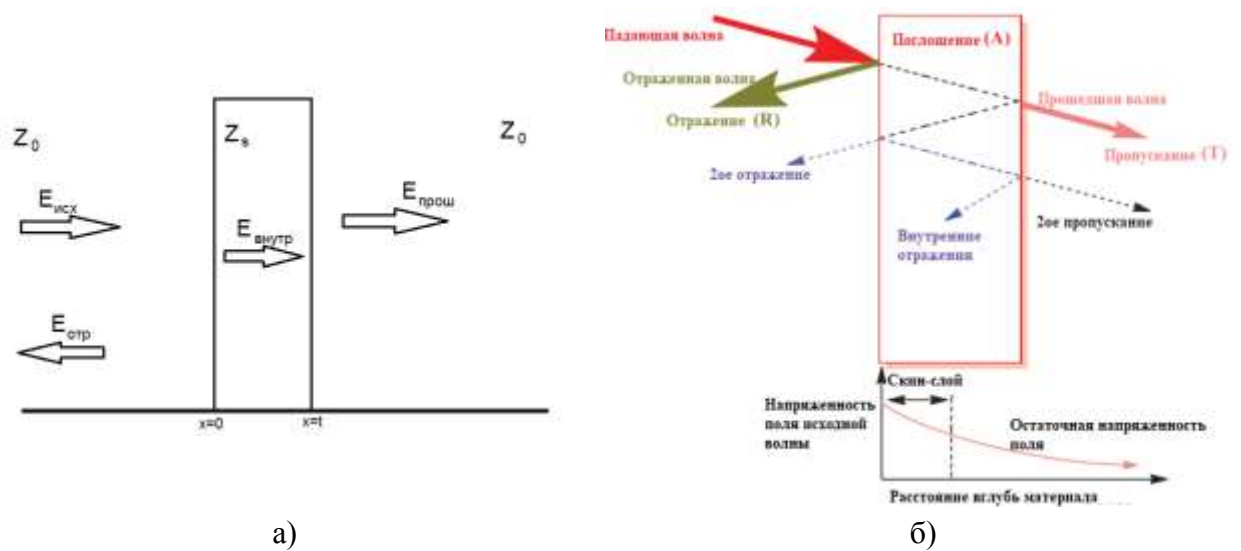


Рисунок 40 – Прохождение электрической волны через поглощающий материал
а) – схематичное изображение прохождения электрической составляющей ЭМВ; б) – схематичное изображение взаимодействия ЭМИ с материалом и скин-слой

Соотношение между напряженностями магнитного поля и электрического поля выражается в формулах:

$$|H_0| = \frac{|E_0|}{Z_0}, \quad (22)$$

где $H_{исх}$ – напряженность магнитного поля,

Z_0 – электрический импеданс свободного пространства ($Z_0 = \sqrt{\epsilon_0/\mu_0}$).

На границе раздела свободное пространство-поглощающий материал выполняются соотношения $E_{x=0-} = E_{x=0+}$, $H_{x=0-} = H_{x=0+}$, где нижние индексы $x = 0-$ и $x = 0+$ указывают поля справа или слева от поверхности $x = 0$. Амплитуда отраженного поля удовлетворяет соотношению:

$$|E_r| = |E_0|R, \quad (23)$$

где R – коэффициент отражения электрической составляющей ЭМВ, равный $R = (Z_s - Z_0)/(Z_s + Z_0)$.

Амплитуда напряженности электрического поля на границе раздела воздух/материал будет определяться уравнением:

$$|E_a| = |E_0|T_{E1}, \quad (24)$$

где T_{E1} коэффициент прохождения электрической волны, выражающийся как $T_{E1} = 2Z_s/(Z_s + Z_0)$.

В зависимости от глубины амплитуда электрической волны будет меняться согласно уравнению:

$$|E_a(x)| = |E_a(x=0)| \exp\left(-\frac{x}{\delta}\right), \quad (25)$$

где δ – скин слой, равный $\delta = 1/\sqrt{\pi f \mu \sigma}$ ($\delta = 1/\alpha$) (рисунок 40б).

Волна, прошедшая через материал (толщиной много больше скин слоя), будет иметь амплитуду напряженности

$$|E_t| = |E_a(x=t)| T_{E2}, \quad (26)$$

$$|E_t| = |E_0| \frac{2Z_s}{Z_0 + Z_s} \left(\frac{2Z_0}{Z_0 + Z_s} \right) \exp\left(-\frac{t}{\delta}\right), \quad (27)$$

С учетом вышерассмотренного можно ввести формулы для расчета эффективности экранирования на потери энергии ЭМВ при отражении (формула 28), при поглощении (формула 29) в дБ:

$$SE_R = -10 \log\left(\frac{\sigma}{16f \epsilon_r \mu_r}\right), \quad (28)$$

$$SE_A = -8,68h \frac{\sqrt{f \mu_r \sigma}}{2}. \quad (29)$$

1.5 Электромагнитные характеристики и радиопоглощающие свойства феррит-полимерных композитов

В настоящее время существуют большое множество видов и технологических решений получения радиопоглощающих материалов (РПМ). Выбор той или иной технологии зависит как от особенностей эксплуатации радиопоглотителя, так и его типа. Поэтому, для рассмотрения вопроса о технологии получения радиопоглощающих композитов требуется рассмотреть основные типы радиопоглощающих материалов.

Хотя коммерческое производство РПМ началось в 1950-х годах, исследования в этом направлении начались ещё в 1930-х годах. Первым запатентованным РПМ был материал, разработанный в Нидерландах в 1936 г. Это был материал с четвертьволновым резонансом в диапазоне 2 ГГц, в котором сажа использовалась в качестве поглотителя (механизм рассеяния ЭМВ), а TiO_2 - для достижения высокой диэлектрической проницаемости. С появлением радаров во время Второй мировой войны поиск новых РПМ усилился. Большие успехи были сделаны в Германии и США [64]. Германия в первую очередь искала радиопоглотители для маскировки военной техники, в то время как в США исследования были направлены на радиопоглотители, которые улучшили бы характеристики радиолокационных систем (например, исключить эффекты двоения).

Два типа материалов были успешно разработаны в Германии для использования на подводных лодках [65], [66]. Первый материал, названный Wesch, состоял из полугибкого резинового листа, заполненного порошком карбонильного железа, и имел резонансную частоту поглощения около 3 ГГц. Второй материал, радиопоглотитель Jaumann, был разработан с применением многослойного подхода. Это обеспечивало коэффициенты

отражения, обычно ниже -20 дБ в широкой полосе (2 – 15 ГГц) при нормальном падении ЭМВ.

В США в то же время были разработаны два типа поглотителей, обычно называемых HARP (Halpern-anti-radarpaint) (Halpern & Johnson), которые обеспечивали уменьшение отражения на 15–20 дБ на резонансных частотах. Авиационная версия MX-410 фактически была похожа на краску, в которой использовались искусственные диэлектрические материалы с высокой относительной диэлектрической проницаемостью. Второй тип представлял собой прочную корабельную версию, состоящую из высокой концентрации частиц железа в неопреновой связке. Как и MX-410, он тоже может работать в X-диапазоне с типичной толщиной 0,07 дюймов. Отличительной особенностью этой версии было расширение поглощения вокруг резонансной частоты.

Хорошо известным поглотителем, разработанным примерно в то же время, что и HARP, был экран Солсбери. Резистивный лист, расположенный на расстоянии четверти длины волны от рассеивателя ЭМВ, был разделен материалом с низкой диэлектрической проницаемостью. Экраны Солсбери работают по резонансной технике и широко использовались в более ранних конструкциях безэховых камер. Еще одним широко используемым резонансным поглотителем был слой Далленбаха. Он состоял из однородного слоя с потерями на металлической пластине. Толщина слоя с потерями была выбрана таким образом, чтобы его входное сопротивление соответствовало внутреннему импедансу свободного пространства.

Из исторической ретроспективы можно увидеть, что основными типами радиопоглотителей были многослойные композиции или композиты, наполненные радиопоглощающими наполнителями. Основная идея дизайна радиопоглощающих композитов состоит в том, чтобы сочетать различные типы включений в полимерных матрицах (или связующих) для получения наилучших конструкционных и функциональных характеристик. На сегодняшний день радикальных изменений в дизайне наиболее часто используемых РПМ, которые упомянуты выше, в гражданских и военных применениях не происходило. Исключением являются исследования в области метаматериалов, которые могут иметь отрицательные значения коэффициента преломления, но широкое распространение такие материалы ещё не получили [67].

По мере совершенствования технологии и разработок в области РПМ можно выделить диэлектрические и магнитодиэлектрические поглотители электромагнитных волн. В зависимости от геометрии расположения РПМ и их электрофизических свойств различают интерференционные РПМ и поглотители ЭМИ за счет магнитных и диэлектрических потерь внутри материала. Также различают узко- и широкодиапазонные РПМ (если речь идет о диапазоне рабочих частот). Полоса рабочих частот, в том числе может зависеть от принципа работы РПМ. Если принимать во внимание конструкционные особенности РПМ и многофункциональность, то можно выделить монофункциональные РПМ с определенным уровнем конструкционных свойств и многофункциональные РПМ, сочетающие варьируемый требуемый уровень конструкционных свойств и теплозащитные свойства [68].

Схема для определения основных типов радиопоглощающих композиционных материалов представлена на рисунке 41. По связности радиопоглощающие композиты разделяют на частицы в матрице (0-3), слоистые композиты (2-2), композиты с

волокнами/проводами (1-3). Иллюстрацию всех возможных вариантов связи между компонентами для двухфазных композитов можно видеть на рисунке 42. Стоит отметить, что конечный вид РПМ в виде продукта может быть очень сложным: иметь сложную геометрию поглотителя, большое количество рабочих и конструктивных слоев, мультикомпонентный состав активных слоев и т. д. Например, на рисунке 43 изображен РПМ фирмы Grunzweig & Hartmann, в котором используются металлополимеры доменной структуры. В полимерную матрицу внедряются макросферы с диаметром 0,1 – 5 рабочей длины волны. Каждая макросфера состоит из непроводящего немагнитного сердечника, на который нанесен один или более слоев покрытия из материала, обладающего электропроводностью и (или) магнитной проницаемостью («активные» слои). Диаметр сердечника макросферы составляет 1–10 мм. Такой пример может иллюстрировать насколько комплексным может быть подход к получению эффективных РПМ, однако разработка новых РЭМ или РПМ начинается с создания материала/композита, который сам по себе представляет активную среду с выраженным затуханием ЭМВ.

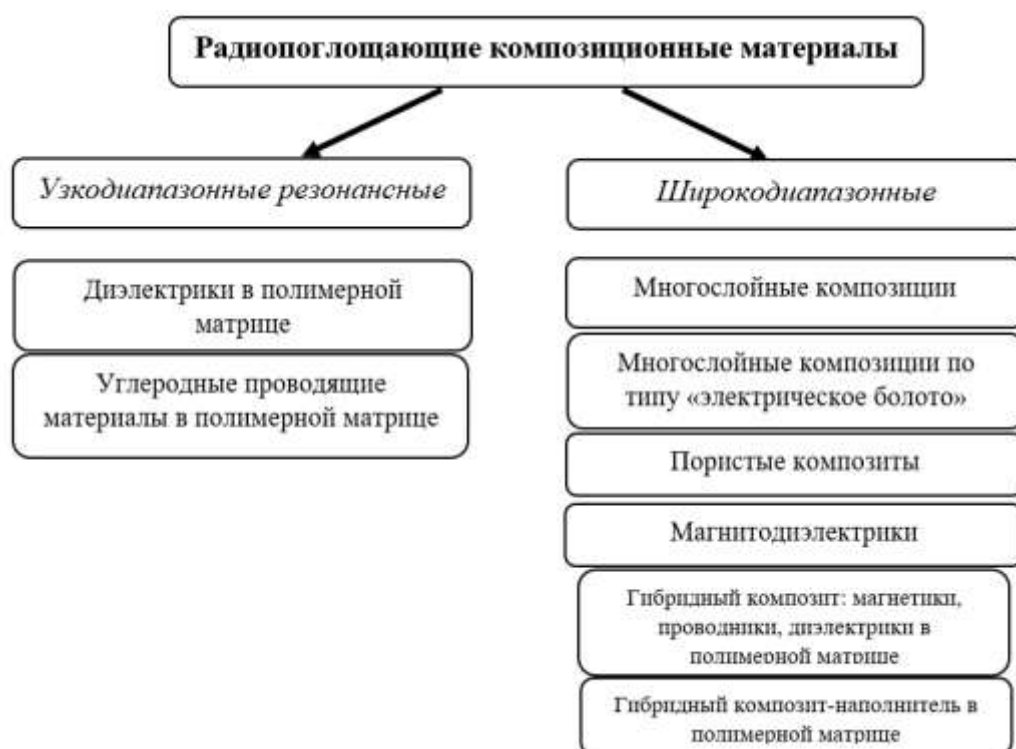


Рисунок 41 – Основные типы радиопоглощающих композиционных материалов

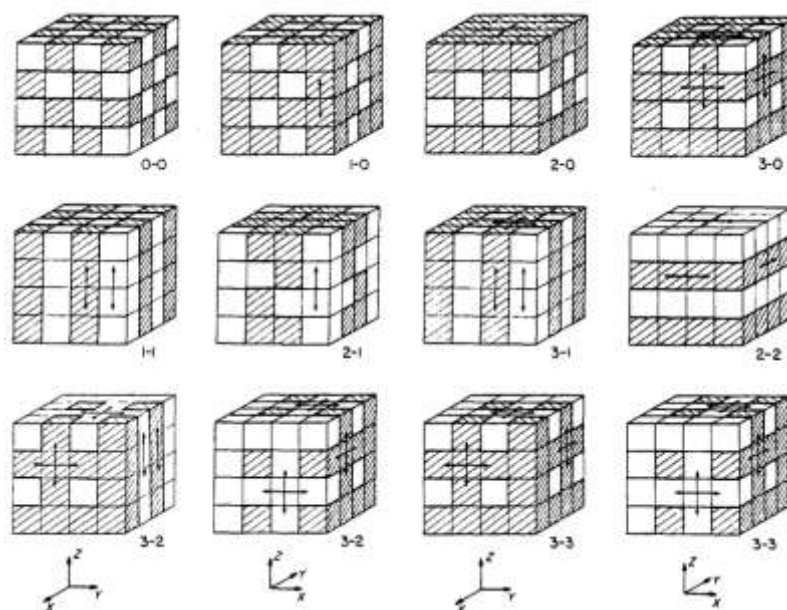


Рисунок 42 – Виды связи между компонентами в композитах

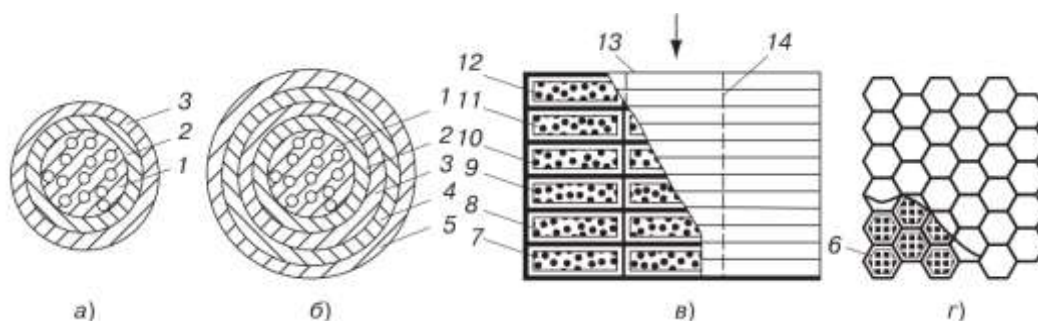


Рисунок 43 – Радиопоглощающий материал для крупногабаритных экранов фирмы Grunzweig & Hartmann [53]: 1 — сердечник; 2 — проводящий слой; 3, 5 — слои из диэлектрика; 4 — активный слой; 6 — шестигранная ячейка сотовая ячейка; 7–12 — ряды шестигранных ячеек сот; 13 — корпус; 14 — перегородки

Одна из вариаций многослойного композиционного материала представляет собой специально подобранные конфигурации слоев, в которых реализуется максимальное поглощение за счет интерференции на различных длинах волн. Слои плохо проводящего материала укладываются на слои диэлектрика с малыми потерями, причем поверхностное сопротивление уменьшается ближе к металлическому экрану [68]. Схема подобного радиопоглотителя приведена на рисунке 44. В качестве листов плохо проводящего материала может использоваться полимерный композит с наполнителями в виде сажи, углерода, карбонильного железа. В качестве диэлектриков могут использоваться чистые полимеры или радиокерамика.

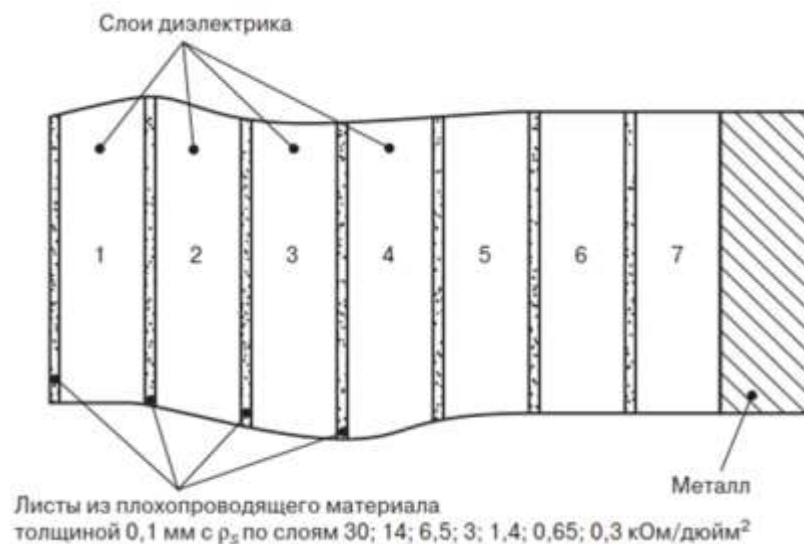


Рисунок 44 – Структура поглощающего материала по принципу «электрического болота»
 $(tg \delta_{\epsilon 1} < tg \delta_{\epsilon 7}; \rho_{S1} > \rho_{S7})$ [53]

Хоть и конструкции радиопоглотителей могут иметь сложную структуру её основой всегда будет монолитный материал, способный поглощать энергию ЭМИ. Наибольший интерес в настоящее время имеют гибридные композиционные материалы, в которых сочетаются различные компоненты: магнетики, диэлектрики (сегнетоэлектрики), проводники, теплопроводящие материалы и т. д. Такие композиции отличаются большим диапазоном рабочих частот по сравнению с вышеприведенными композитами. Анализ литературы, посвященной радиопоглощающим композитам и микроволновым поглотителям, показывает, что один из современных трендов в разработке РПМ является получение композиционных наполнителей. Такие наполнители сами являются композитами, в которых в единой связке находятся наночастицы магнетиков, углеродные материалы или проводящие полимеры.

Самый распространенный вид гибридных композитов – магнитодиэлектрики. В таких композитах отличные электромагнитные характеристики достигаются совмещением магнитных, проводящих и диэлектрических фаз в полимерной диэлектрической матрице. Можно выделить два подвида таких композитов: магнетики, проводники, диэлектрики в полимерной матрице и гибридный композит-наполнитель в полимерной матрице. Последний отличается тем, что вводимые в полимерную матрицу включения уже являются композитными материалами в виде частиц, нитей, хлопьев и т. д. Примерами магнитодиэлектрических композитов являются замещенный Cd никелевый феррит/полианилин [63], Mn-Zn феррит/силиконовая резина [69], воск/Co феррит [70], Ni-Mn-Zn феррит/полианилин [71], Co-замещенный гексаферрит бария М-типа/полиуретан [72]. Примерами многокомпонентных гибридных композитов являются краска на ткани из композита Mn-Zn феррит и многостенные углеродные нанотрубки/полианилин в эпоксидной смоле [73], Ni-Cu-Zn феррит-шпинель/наночастицы никеля/эпоксидная смола [74], Co-Mn феррит-шпинель/акрированная эпоксидная смола [75], полипиролл/Co-феррит/графен [76], гексагональный феррит $\text{Co}_2\text{Z}(\text{Zn}_2\text{Y})/\text{Ni}$ частицы/поливинилиденфторид [77], LiFeO_2/Zn -феррит/парафин [78], $\text{SrFe}_{10}\text{Al}_{12}\text{O}_{19}/\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /многостенные углеродные нанотрубки/полипиролл [79],

BaFe₁₂O₁₉/ZnFe₂O₄/углеродные нанотрубки [80]. Примерами гибридных композитов-наполнителей являются Ni-Zn феррит/полианилин [22], Fe₃O₄/SiO₂/полипиролл [81], BaFe₁₂O₁₉/полианилин частица-оболочка [82], Cu-Co-Ni феррит-шпинель/оксид графена/полианилин [83], Fe₃O₄/полианилин/одностенные углеродные наногребень [84], SiC нанопровода/Fe₃O₄ [85].

К основным достоинствам полимерных композиционных РПМ можно отнести:

1. Возможность варьировать функциональные свойства изменением концентрации наполнителя в матрице, изменением формы наполнителя, размера [86];
2. Высокая технологичность, позволяющая варьировать форму конечной детали, изделия или её части [87];
3. Низкая плотность получаемых композитов;
4. Изменение структуры на микро и нано уровне для получения уникальных радиопоглощающих характеристик [88];
5. Возможность совмещения различных по тепловым, механическим и электрофизическим свойствам компонентов в одной матрице [89].

Радиопоглощающие свойства зависят от концентрации наполнителей, однородности их распределения, формы включений и их электрофизических характеристик [90]. Обычно, свойства полимерной матрицы не берутся во внимание при обсуждении ВЧ, СВЧ свойств композитов. Многие исследования сосредотачиваются на свойствах наполнителя и их зависимости от условий синтеза. В качестве матрицы для характеристики СВЧ свойств наполнителей используются парафин, воск и эпоксидная смола. Однако, как будет показано далее, радиопоглощающие свойства могут также зависеть и от электрофизических свойств полимерной матрицы. Ферриты в полимерных композиционных РПМ используются в качестве функциональных добавок поскольку имеют отличные магнитные свойства (высокую начальную магнитную проницаемость, высокие магнитные потери [6]), освоенность технологии получения (керамический метод [91], золь-гель метод [92], гидротермальный метод [93], метод автоподжигания [94], метод микроэмульсии [95], метод соосаждения [96], механоактивации), вариативность магнитных и электрических свойств при изменении химического состава и микроструктуры [5], [6], [97], [98], химической стабильности, наличию диэлектрических потерь на ионную и объемозарядную поляризацию [99]. Как упоминалось ранее, дизайн полимерных композиционных РПМ в первом приближении можно рассматривать как наполнение магнитными, диэлектрическими и проводящими включениями полимерной матрицы для возникновения в материале магнитных, диэлектрических потерь и потерь, связанных с электрической проводимостью (токи Фуко, Джоулевы потери). Ферриты обычно рассматривают как наполнитель с магнитными потерями, которые возникают за счет процессов вращения вектора намагниченности, движения доменных границ, вращения спина [100]. Вклад вышеуказанных процессов в радиопоглощение можно косвенно оценивать из магнитных спектров (частотные зависимости магнитной проницаемости) магнитной проницаемости [27], [101]. Области дисперсии, где мнимая часть магнитной проницаемости проходит через максимум, соответствуют максимальным магнитным потерям. По этой причине ожидается, что максимальные потери в ферритах и феррит-содержащих полимерных композитах могут возникать в области дисперсии комплексной магнитной проницаемости [102], [97], [103]. На магнитные спектры

композитов оказывает влияние микроструктура размер, форма и распределение магнитных частиц (более маленькие частицы имеют большое поле размагничивающих факторов), а также концентрация [101]. В таблице 5 приведена информация по дисперсионным частотам ферритов-шпинелей.

Таблица 5 – Магнитные параметры и электрическое сопротивление ферритов со структурой шпинели

Химический состав	Начальная магнитная проницаемость	Область магнитной дисперсии (Гц)	Сопротивление, Ом·м	Ссылки
Mn-Zn	750-15000	10^6-10^9	10–100	[27], [104], [100]
Ni-Zn	700-2000	$5 \cdot 10^7-10^8$	10^6	[27], [104], [105]
Ni-Zn-Cu	1400	10^6-10^7	10^3-10^6	[106]
Mg-Zn	100-800	10^6-10^8	10^6-10^8	[27], [106]
Mg-Zn-Cu	150-600	10^6-10^9	10^3-10^6	[107]
Li-Ti	10-40	10^6-10^9	10^3-10^9	[108]
Li-Zn	100-800	10^7-10^9	10^3-10^5	[109]

Из таблицы можно сделать предположение, что использование ферритов-шпинелей в качестве магнитных включений в полимерные композиты позволит создавать композиционные РПМ для диапазона частот ЭМИ от 10^6 до 10^9 Гц, что совпадает с частотным диапазоном многих гражданских излучателей. Частотное положение дисперсии также зависит от кристаллографической структуры феррита. Известно, что в ферритах со структурой шпинели начальная проницаемость μ_n обычно выше из-за малого значения константы магнитокристаллической анизотропии K_a . Уже на низких частотах ЭМИ малой мощности процессы перемагничивания (движения доменных стенок, вращение спина) в случае феррошпинелей вносит вклад в магнитные потери $tg \delta_\mu$ и, соответственно, в радиопоглощение. В ферритах гексогональной структурой из-за выраженной магнитнокристаллической анизотропии вдоль кристаллографической оси с процессы перемагничивания в области малых полей затруднены, что снижает значения μ_n и $tg \delta_\mu$. Однако, частота ЕФМР значительно ниже в феррошпинелях (10^6-10^9 Гц против $(10 - 40) \cdot 10^9$ Гц), что увеличивает частотный диапазон, в котором $\mu'_r > 1$. Можно утверждать, что магнитные потери в гексаферритовой керамике или композитах, наполненных микро- и наночастицами гексаферритов, будут сохраняться до середины КВЧ диапазона. Изменение частотного положения ЕФМР можно совершить путем легирования гексагональных ферритов различными ионами, в том числе с большими радиусами, или подбором режимов спекания для модификации микроструктуры [72], [110].

Добавка компонент с высоким значением диэлектрической проницаемости или высокой проводимостью может увеличивать потери на поляризацию, а также изменять эффективную проницаемость полимерного РПМ для улучшения условий согласования импедансов [53], [111], [112]. Частотные спектры диэлектрической проницаемости также зависят от концентрации, распределения включений, их формы и микроструктуры [113], [114], [115]. Во многих мульткомпонентных композитах наблюдается изменение

диэлектрических спектров, как и магнитных, особенно в СВЧ области из-за влияния вихревых токов [116]. Из-за уменьшения толщины скин-слоя в композите ЭМВ не может проникнуть на всю толщину. Данное явление резко уменьшает значение ε_r^* , μ_r^* в СВЧ диапазоне и уширяет пики зависимости $\mu_r''(f)$.

От полимерных композитов ожидается проявление синергетического эффекта, заключающегося в резком росте потерь на преобразование энергии ЭМИ в тепло при одновременном действии магнитных и диэлектрических потерь. Сравнение радиопоглощающих свойств полимерных композитов разного типа приведено в таблицах 6 и 7.

Таблица 6 – Сравнение параметров спектров $K_{omp}(f)$ для феррит содержащих полимерных композиционных РПМ

Матрица	Наполнитель	$ K_{omp}(\max) $, дБ	h , мм	Δf , ГГц	f_0 , ГГц	C, %	Ссылка
Эпоксидная смола	$Mn_{0,66}Zn_{0,34}Fe_2O_4$	35	3	4,5	10,5	20 % об.	[117]
Парафин	$Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$	24	4,3	4,2	7	80 % масс.	[70]
Полиуретан	$BaCo_{0,9}Fe_{0,05}Si_{0,95}Fe_{10,1}O_{19}$	21	1,85	4	10	80 % масс.	[72]
Эпоксидная смола	$Mn_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ /ПАНИ/МУНТ	32,5	-	2,3	11	20 % феррита Градиент слоистая структура	[73]
Эпоксидная смола	Ni-Cu-Zn феррит/нано Ni	27	6	2,62	1,9	55 %об. Ni-Cu-Zn 15 % об. нано Ni	[74]
Полиэстр	$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ /МУНТ/Полипиролл	20	3	11,25	2,9	20 % масс.	[79]
Акриловая эпоксидная смола	$Co_xMn_{1-x}Fe_2O_4$	58	2	11,8	1	83 % об.	[75]
Эпоксидная смола	$BaFe_{12}O_{19}/ZnFe_2O_4/УН$ (1 к 1)	43	2	10,3	2,95	80 % масс.	[80]
Парафин	$Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ /ПАНИ (1 к 1)	39,65	2,5	11	3	25 % масс.	[22]
Парафин	Fe_3O_4/SiO_2 /полипиролл	59,6	3,7	10,41	6,38	30 % масс.	[81]
Парафин	$BaFe_{12}O_{19}$ /ПАНИ	47	5	2	6	30 % масс.	[82]
Полиуретан	Cu-Co-Ni феррит/ВОГ/ПАНИ	33	2	10,8	6	40 % масс.	[83]
Парафин	SiC нанопровод/ Fe_3O_4	51	4	8,6	4	50 % масс.	[85]
ПВДФ	$MnFe_2O_4$ /ВОГ	29	3	9,5	4,9	5 % масс.	[118]
Воск	$CoFe_2O_4/SnS_2$	54,4	1,6	16,8	12	33 % масс.	[119]

Парафин	$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{BOГ}$	12,5	4	1	13	50 % масс.	[120]
ПВС	$\text{Ba}_{0,8}\text{La}_{0,10}\text{Na}_{0,10}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{0,5}\text{TiMn}_{0,5}\text{O}_{19}$	45,9	1,3	8,3	23	99 % масс.	[121]
ПВС	$\text{Sr}_{0,85}\text{La}_{0,15}(\text{MnZr})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ $x = 0,25$	37,2	2,3	10	34,1	95 % масс.	[110]
Воск	$\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BOГ}$ 1 к 10	57,6	3	4,2	10,1	40 % масс.	[122]
Полиуретан	$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ 6 к 1	33,5	1,1	0,26	10,9	80% масс.	[123]
Воск	$\text{Ni}_{0,35}\text{Co}_{0,15}\text{Zn}_{0,5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0,02$)	35	4	3,75	4,8	85 % масс.	[124]
ПВДФ	$\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	32	6	14	0,3	5 % масс.	[125]
Полиуретан	MnZn феррит (3000HM)	67	16,2	0,2	0,39	40 % об.	[102]
Силиконовая резина	NiZn феррит	48	3,55	3,5	11,2	80 % масс.	[126]
Парафин	$\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{BOГ}$	40	3	3	9,1	50 % масс.	[127]
Акрилонитрил-бутадиеновый каучук	Mn-Zn феррит	35	15	0,3	0,4	80 % масс.	[128]
Парафин	$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (1 к 3)	38,4	3,5	7,8	6,4	60 % масс.	[129]
Парафин	$\text{Ba}(\text{Zr-Ni})_{0,6}\text{Fe}_{10,8}\text{O}_{19}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ 1 к 1	43	1,9	14	6,9	Связка	[130]
Парафин	$\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Nd}_{0,04}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_4/\text{ПАНИ}$ 1 к 0,25	37,4	4	4,9	8,2	70 % масс.	[131]
Парафин	$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{МУНТ}$ (75/25)	41	2	4	11,8	60 % масс.	[132]
Воск	$\text{MnFe}_2\text{O}_4/\text{углерод}$	39	2,5	1,9	2	75 % масс.	[133]

* Примечание

ПАНИ – полианаилин; h – толщина поглотителя; Δf – ширина поглощения на уровне -10 дБ; f_0 – положение пика поглощения; C – концентрация феррита; УН – углеродные нанотрубки; МУНТ – многостенные углеродные нанотрубки; ОУНТ – одностенные углеродные нанотрубки; ВОГ – восстановленный оксид графена

Таблица 7 – Сравнение эффективности экранирования для феррит содержащих полимерных композиционных РПМ

Матрица	Наполнитель	SE_T , дБ	SE_R , дБ	SE_A , дБ	Частоты, ГГц	h , мм	C , %	Ссылка
ПАНИ	$\text{Ni}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	42	7	35	8-12	2,3	30 масс. %	[63]
ПАНИ	$\text{Mn}_{0,2}\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	48,5	2,5	46	8-12	2,5	80 масс. %	[71]
Полипиррол	$\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{графен}$	38	1	37	8-12	2	44 масс. %	[76]
ПВДФ	$\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{23}\text{O}_{41}$, $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{11,5}\text{O}_{22}/\text{Ni}$ 3 к 7	60	10	50	8-12	2	50 масс. %	[134]

Полиуритан/ хлопок	Cu-Co-Ni феррит/ВОГ/ПАНИ	47	-	-	8-12	-	40 масс. %	[83]
ПВДФ	Fe ₃ O ₄ /ПАНИ/ОУНТ	37	7	30	14-20	2	10 масс. %	[84]
ПВДФ	BaZrFe ₁₁ O ₁₉ /ВОГ 1 к 1	42	7	35	8-12	0,2	20 масс. %	[135]
Полипропилен	NiFe ₂ O ₄ /ВОГ	29,4	-	-	-	2	50 масс. %	[136]
ПАНИ	CoFe ₂ O ₄	30	8	22	12-18	2	33 масс. %	[137]
ПАНИ	Mn _{0,5} Zn _{0,5} Fe ₂ O ₄	31	25	6	8-12	2	40 масс. %	[138]

Данные по функциональным характеристикам композитных РПМ в вышеприведенных таблицах были отобраны для экспериментальных образцов с наилучшими радиопоглощающими свойствами. Критериями отбора были наибольшее по модулю значение K_{omp} и наибольшая эффективность экранирования SE_T . Стоит отметить, что исследования радиопоглощающих свойств композитов обычно строятся на изучении влияния на функциональные свойства варьирования концентрации функциональных включений или варьирования одного или нескольких параметров синтеза. Получение наполнителей мелкодисперсных (в том числе и наноразмерных) ферритов-шпинелей производят методом золь-гель (соосаждение), гидротермальный метод или методом самовозгорания с последующим отжигом. После смешения до однородной механической системы смесь компактуется для измерений в СВЧ-диапазоне в прямоугольных, круглых или коаксиальных волноводах. В подобной смеси ЭМВ, помимо описанных выше вариантов взаимодействия, могут также рассеиваться, переотражаться и интерферировать (дифрагировать) на неоднородностях и границах раздела фаз [139]. По этой причине электромагнитные свойства смесей из полимеров и ферритов будут отличны от электромагнитных свойств ферритовых монокристаллов, поликристаллов и керамики. Однако вклад диэлектрических и магнитных потерь превалирует в общих потерях электромагнитной энергии в материалах. Важно отметить общую особенность, что пики на спектрах $K_{omp}(f)$ смещаются в сторону низких частот при увеличении концентрации радиопоглощающих включений и при фиксированной толщине наполнителя. Например, это наблюдается в работе [140], в которой исследовались радиопоглощающие характеристики композита этилен пропиленовая резина/MnZn феррит. На рисунке 45 показано, что увеличение концентрации с 10 до 16 % об. смещает пик поглощения с 12 до 10 ГГц. Этот факт авторы связывают с возрастанием значений μ_r'' в низкочастотном диапазоне, что вызвано возрастанием количества магнитных диполей на единицу объема.

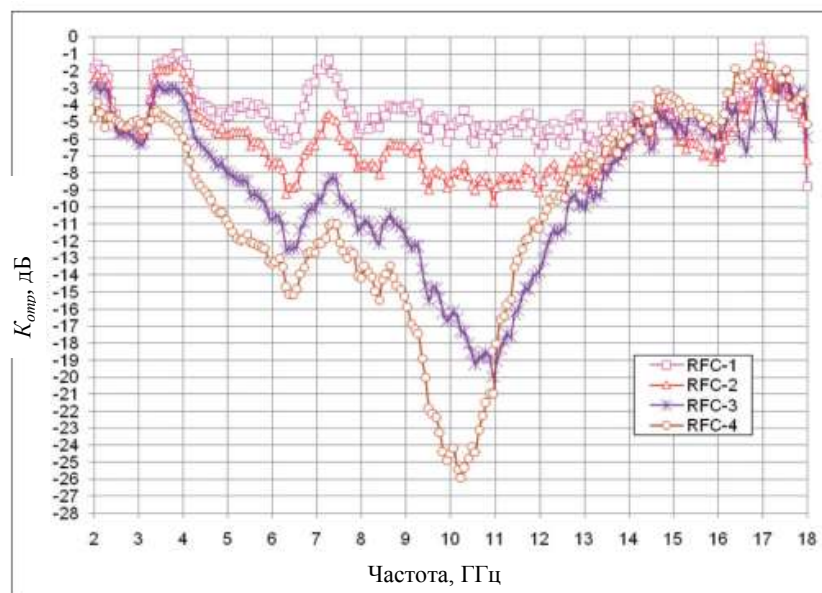


Рисунок 45 – Спектр коэффициента отражения на металлической пластине композита Mn-Zn феррит/этилен-пропиленовая резина [140]

Хоть и ферритовая керамика имеет высокое значение диэлектрической проницаемости (и тангенса угла диэлектрических потерь), в наноразмерном состоянии из-за высоких деполяризующих факторов и отсутствию межзеренных прослоек, диэлектрические потери в композитах с исключительно ферритами довольно низки [141]. В особенности это касается композитов с Co, Ni, Ni-Zn, Mn, Li-Ti ферритами шпинелями (см. таблицу 5), поскольку для таких ферритов электросопротивление достаточно велико, чтобы возникли значительные вихревые токи или потери на проводимость и объемозарядную поляризацию. Для решения этой проблемы создают гибридные композиты полимер/феррит/высокопроводящая добавка. Ниже будут приведены характерные примеры, подтверждающие вышесказанные рассуждения. Композитный магнитодиэлектрик с высокими радиопоглощающими свойствами в диапазоне частот 8 – 12 ГГц состава парафин/MnFe₂O₄/МУНТ изучали в работе [142]. Порошки феррита марганца были получены методом самовозгорания прекурсора и смешивались с коммерчески доступными МУНТ и парафином при нагреве и воздействии ультразвука. РФА подтвердил наличие исключительно фазы феррита-шпинели и МУНТ. На рисунке 46а показана микрофотография СЭМ, показывающая однородное распределение нанотрубок в матрице. Распределение наночастиц ферритов можно представить согласно схеме на рисунке 46б.

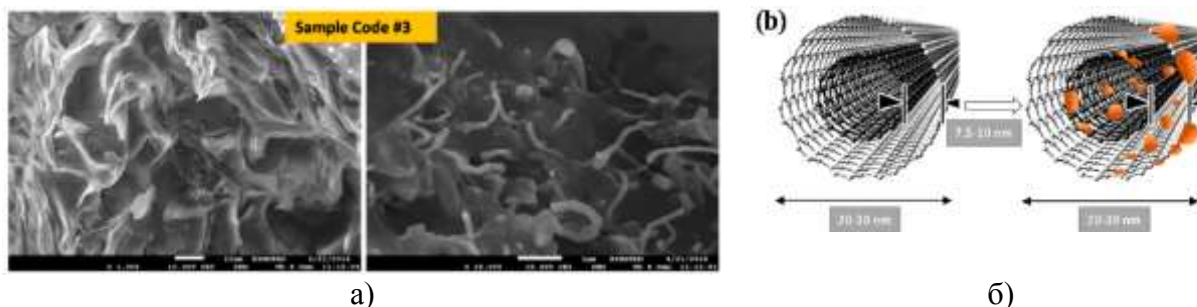
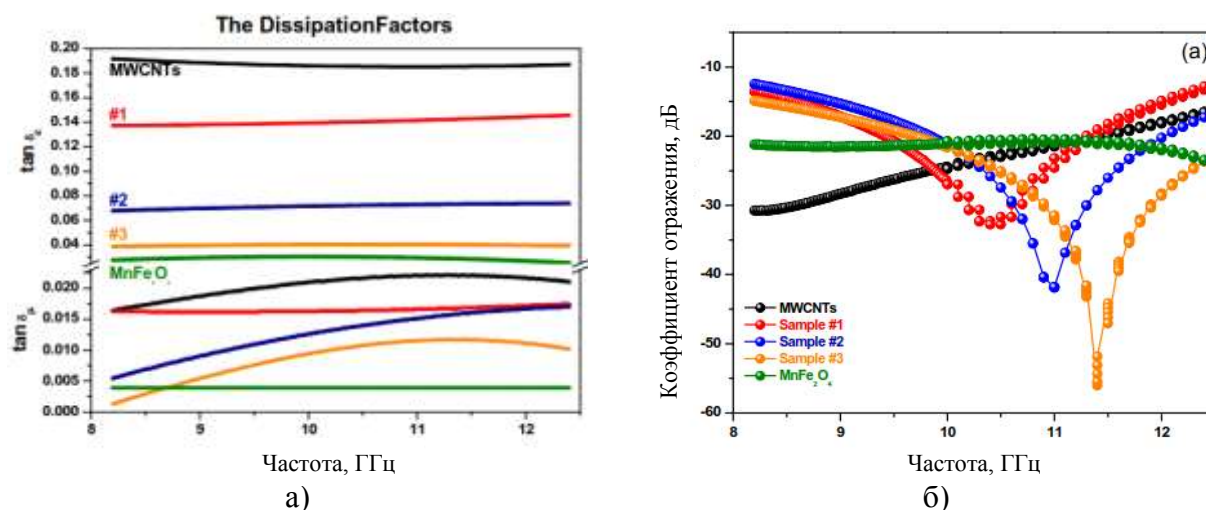


Рисунок 46 – СЭМ изображение полимерного композита из [142] и схематичное представление распределения магнитных частиц и нанотрубок
а) – СЭМ композита с 60 масс. % наполнителей; б) – схема распределения магнитных частиц в МУНТ

Электромагнитные характеристики композитов показывают (рисунок 47), что максимальные тангенсы углов диэлектрических и магнитных потерь максимальны для композита исключительно с МУНТ. Данный факт связан с интенсивными потерями на вихревые токи. Тангенсы потерь для композита исключительно с MnFe_2O_4 меньше, чем у композита с МУНТ и трехкомпонентных композитов. Однако как можно наблюдать на рисунке 47б трехкомпонентные композиты имеют намного превосходящие пиковые значения $K_{\text{отр}}$, что характеризует такие композиты как эффективные РПМ. Другой возможный вклад в потери связан с однородным распределением MnFe_2O_4 в МУНТ, что создает дополнительные границы раздела фаз и вызывает интенсивные процессы межфазной поляризации. Рассмотрение этого примера может показывать, что добавление проводящих добавок помогает улучшать радиопоглощающие характеристики.

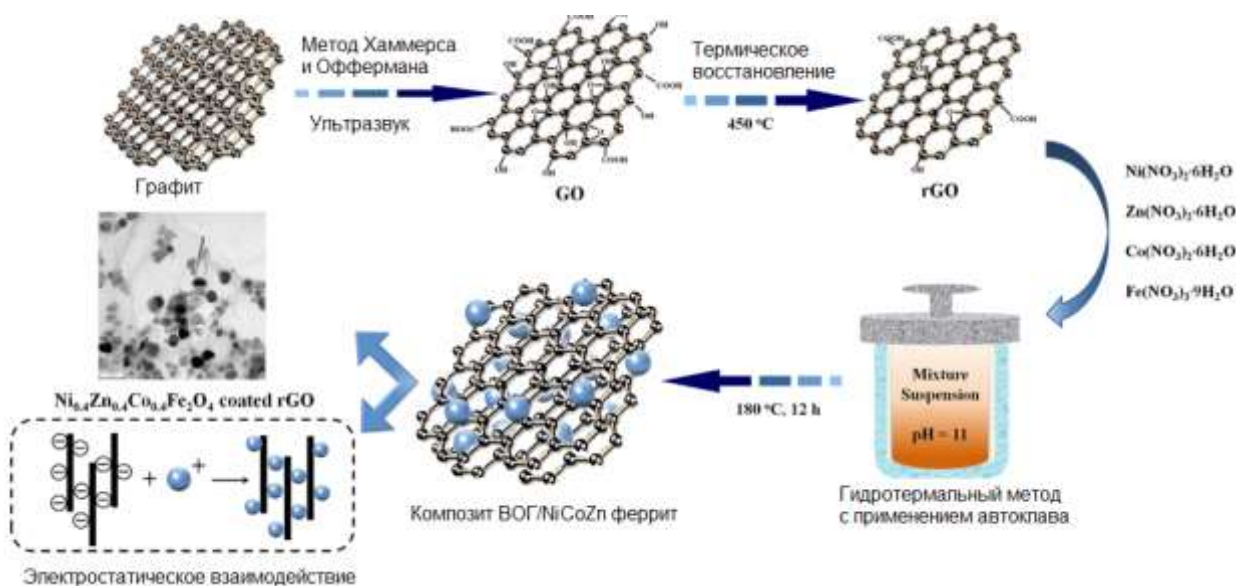


#1 – композит 75/25 МУНТ/ MnFe_2O_4 ; #2 – композит 50/50 МУНТ/ MnFe_2O_4 ; #3 – композит 25/75 МУНТ/ MnFe_2O_4 ;

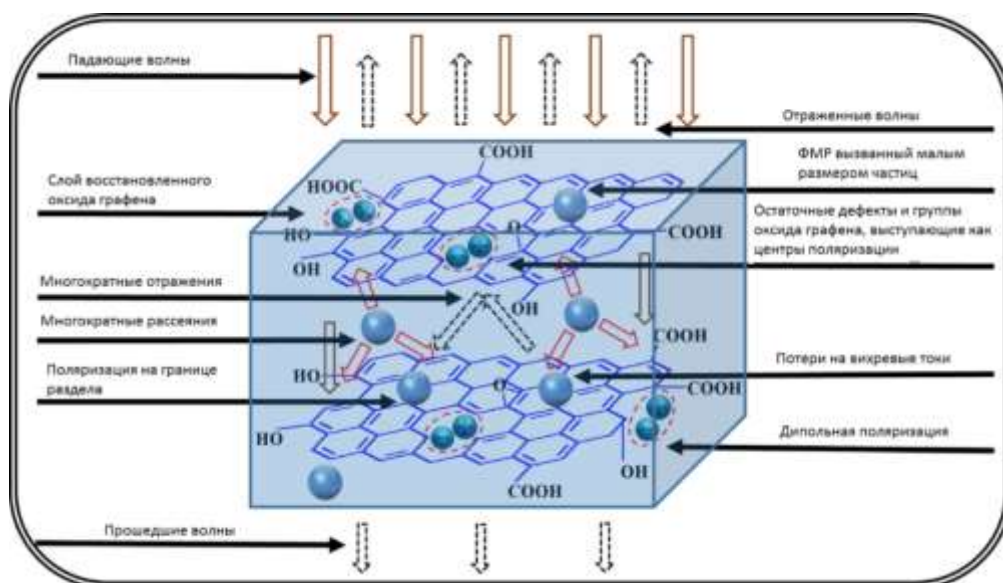
Рисунок 47 – Тангенсы угла потерь и радиопоглощающие спектры для композитов парафин/ MnFe_2O_4 /МУНТ [142]

а) спектры тангенсов угла потерь для композитов; б) – спектры коэффициента отражения на металлической пластине композитов

Похожие результаты можно отметить в работе [122] где изучались электромагнитные характеристики многокомпонентного композита $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /восстановленный оксид графена. Схема получения композита представлена на рисунке 48а. На рисунке видно, что синтезируемые наночастицы феррита за счет электростатического взаимодействия покрывают листы восстановленного оксида графена. Дефекты решетки и функциональные группы в ВОГ могут привести к самолегированию и дополнительно вызвать генерацию диполей в ВОГ, что повышает значение мнимой диэлектрической проницаемости. Более того, из-за формирования нанолистов ВОГ в процессе низкотемпературного термического восстановления, ВОГ может иметь больше дефектов решетки и функциональных групп в композитах, что дает больше возможностей для индуцирования дипольной поляризации и связанных с ней релаксационных потерь. При оптимальном соотношении ВОГ/ $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (1 к 10) ослабление энергии ЭМИ доходит до 25 дБ на частоте 12,5 ГГц при толщине 2,5 мм, в то время как у композитов с исключительно оксидом графена или исключительно ферритом ослабление в частотном диапазоне 2–18 ГГц не превышает 5 дБ. Наибольшие потери ЭМИ наблюдаются для образцов с толщинами, на которых выполняется условие согласования импедансов.



а)



б)

Рисунок 48 – Получение композитов $\text{Ni}_{0,4}\text{Zn}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ /восстановленный оксид графена и возникающие в них потери ЭМИ

а) – схематическая иллюстрация изготовления композита; б) – схематическое представление возможных механизмов поглощения микроволн в композите [122]

Другой часто встречающийся пример создания радиопоглощающих композитов – создание композитных гибридных наполнителей, которые затем диспергируются в полимерной матрице. Наполнители в виде композита магнитное ядро (феррит)/проводящая оболочка получают полимеризацией мономеров проводящих органических веществ. Структура магнитное ядро/оболочка позволяет воздействовать на спектры $\mu_r^*(f)$, изменяя частотное положение области дисперсии и относительное значение магнитной проницаемости [143]. Например, в работе [63] наночастицы $\text{Ni}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ синтезировали методом соосаждения из раствора нитратов (рисунок 49). Далее, ферритовый порошок диспергировался в растворе DBSA и гомогенизировался ультразвуковой обработкой в течение 3 – 4 часов. После добавления 0,1 моль мономера анилина и дальнейшей ультразвуковой обработки инициировался процесс полимеризации путем добавления персульфата аммония (0,1 моль). Схематично процесс получения осадка показан на рисунке 49. Полученный осадок вымывался деионизованной водой и изопропиловым спиртом с последующей сушкой. Микрофотографии ПЭМ полученных наполнителей представлены на рисунке 50а. С увеличением соотношения феррит/полианилин уменьшается проводимость композитов, улучшается термостабильность, увеличивается коэрцитивная сила, диэлектрическая проницаемость, магнитные потери μ'' , эффективность экранирования в области частот 8 – 12 ГГц (рисунок 50б). Авторы отмечают, что рост диэлектрической проницаемости связан с интенсивным процессом объемно-зарядной поляризации на границах раздела фаз феррит (диэлектрик)/полимер (проводник). Высокие экранирующие свойства достигаются за счет большой доли эффективности экранирования за счет поглощения энергии ЭМИ в материале. К такому результату приводит особое строение наполнителя ядро/оболочка и комбинация магнитных и диэлектрических потерь. Аналогичные результаты по гибридным композитам-наполнителям получены в работах [79], [22], [82], [83]. Можно

также отметить, что получение системы магнитное ядро / оболочка возможно при условии, что размеры частиц магнитного наполнителя намного превышают размеры частиц проводящего наполнителя; концентрация магнитного наполнителя не менее 40 % об.; объемное содержание проводящих частиц выше порога перколяции [143]. При выполнении этих условий частицы феррита погружены в полимерную матрицу, пронизанную проводящими включениями, что эквивалентно появлению структуры «ядро в оболочке».

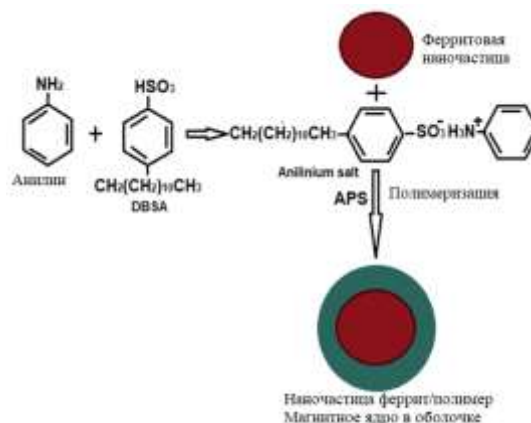


Рисунок 49 – Синтез композита полианилин / феррит

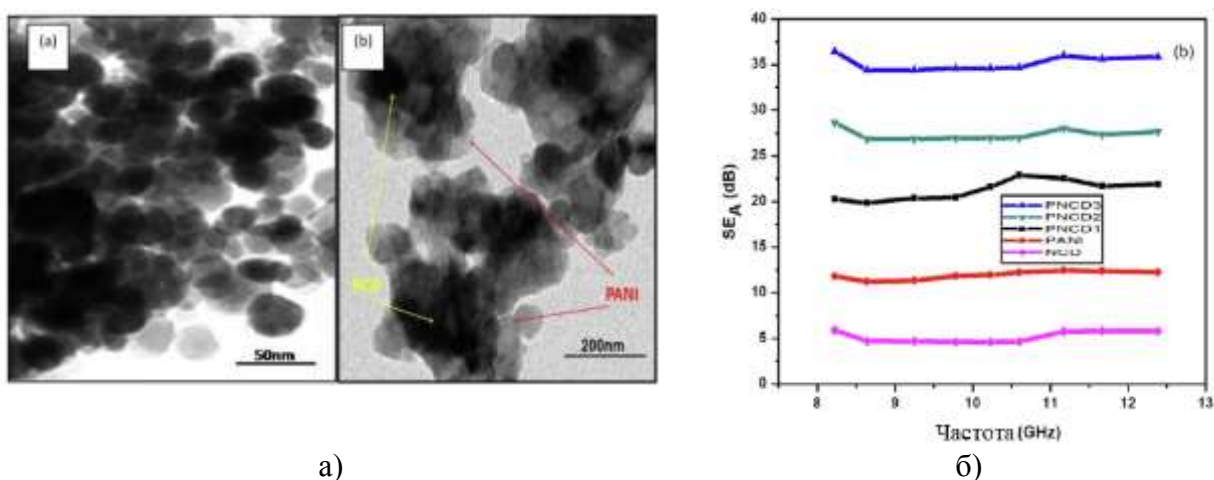


Рисунок 50 – Снимки ПЭМ и эффективность экранирования SE_A от концентрации наполнителя в полимере

а) – просвечивающая электронная микроскопия наночастиц Ni-Cd-феррита; б) – зависимость эффективности экранирования SE_A от концентрации феррита в композите

В научной литературе известны работы по синтезу магнитотвердых/магнитомягких композитов (ММК), которые могли бы служить в качестве материалов для постоянных магнитов. Подобные композиты изучаются в качестве РПМ. Повышенная эффективность ММК объясняется тем, что частоты ЕФМР у двух магнитных фаз перекрываются и образуют более широкую рабочую область частот. Как известно, частота пика собственного резонанса тесно связана с полем магнитокристаллической анизотропии (H_a) [27] по формуле (30):

$$\omega_{\text{рез}} = \gamma H_{\text{эфф}}. \quad (30)$$

Как упоминалось ранее, значения $H_{\text{эфф}}$ в магнитотвердых материалах имеют значение выше, чем в магнитомягких материалах, что является причиной высокой частоты ЕФМР. Помимо простого «смещения» на частотном спектре двух резонансных процессов в ММК возможна магнитная обменная связь между фазами, которая создает локальные поля анизотропии На. Это вызывает собственные резонансы на частотах, отличных от $\omega_{\text{рез}}$ составляющих фаз, что также расширяет рабочий диапазон композитных РПМ.

В работе [129] изучались ММК состава $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (NZFO) / $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ (SFO). Мелкодисперсные частицы были получены методом золь-гель с финальным самовозгоранием сухого остатка. Для изучения радиопоглощающих свойств полученные частицы компактовались с парафином (60 масс. % ферритовых частиц). Петли магнитного гистерезиса (рисунок 51), и спектры коэффициента отражения на металлической пластине (рисунок 52, рисунок 53), в сильной степени зависят от соотношения между NZFO и SFO, а также высотой РПМ. Изменение вида магнитных петель гистерезиса связано с обменным взаимодействием между мягкой и твердой фазами композитов NZFO / SFO. Было установлено, что в ММК с высоким содержанием магнитомягкой фазы (NZFO) петли гистерезиса имеют «перетяжку», что говорит об образовании псевдодоменной стенки в частицах NZFO. Такой вид петель можно связать с неупорядоченными границами раздела и характером намагничивания в центре зерен NZFO, который проявляется дипольными взаимодействиями на больших расстояниях. В случае, когда соотношение NZFO к SFO равно 1/3, ММК демонстрирует классическую петлю магнитного гистерезиса. Это свидетельствует о достижении эффективного обменного магнитного взаимодействия между фазами. Спектры отражения на металлической пластине в частотном диапазоне 2-18 ГГц для композитов с различным соотношением NZFO / SFO показывают, что наилучшие поглощающие свойства имеет образец с соотношением 1:3. Уменьшение поглощательной способности при соотношении 1:4 связывают с избыточной фазой SFO, которая ухудшает обменное взаимодействие (что также отражается на спектрах $\mu_r''(f)$).

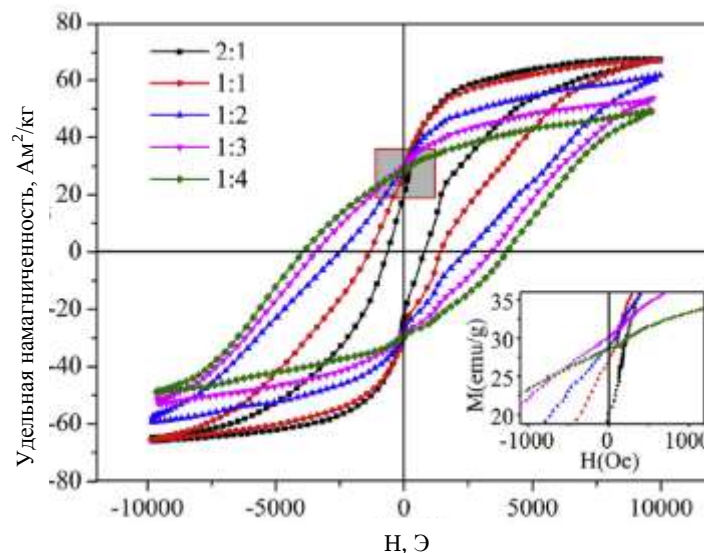


Рисунок 51 – Петли магнитного гистерезиса и увеличение сегмента (вставка) для композитов NZFO / SFO с различным соотношением масс [129]

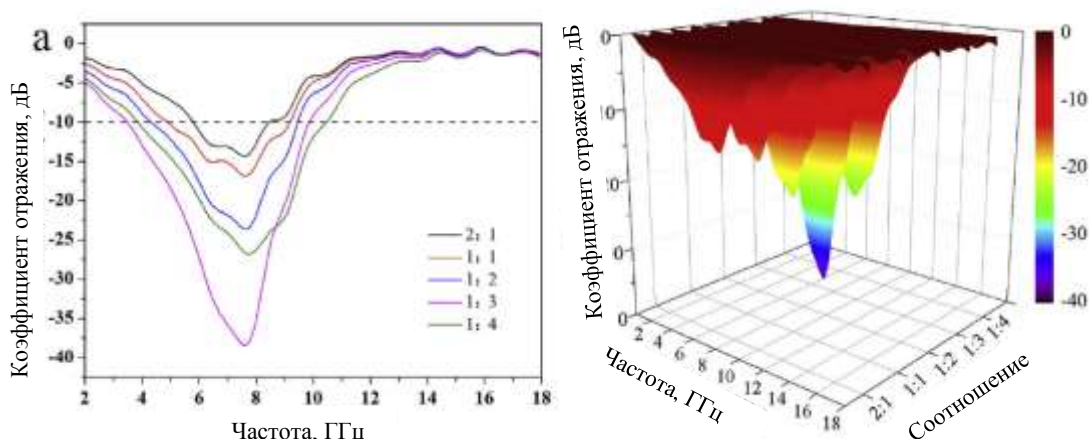


Рисунок 52 – Графики зависимости потерь на отражение от частоты для композитов NZFO / SFO с различным соотношением масс при толщине 3,5 мм [129]

а) – коэффициент отражения на металлической пластине 2D; б) – коэффициент отражения металлической пластине 3D график

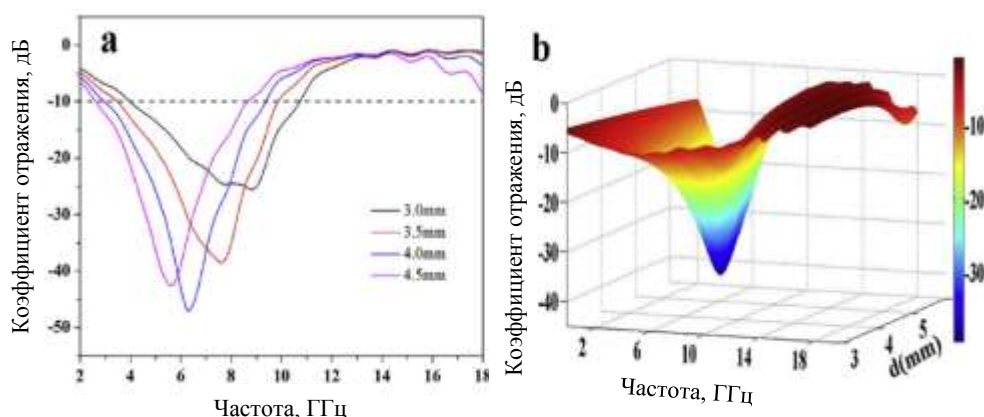


Рисунок 53 – Графики зависимости потерь на отражение от частоты для композитов NZFO / SFO различной толщины при соотношении масс 1:3

а) – коэффициент отражения на металлической пластине 2D; б) – коэффициент отражения металлической пластине 3D график

Интересные результаты получены в работе [84], в которой объектом исследования были композиты, в которых в качестве наполнителя выступали гибридные включения ОУНТ/ Fe_3O_4 /ПАНИ, а в качестве матрицы – ПВДФ. Были подготовлены образцы как с воздушными порами, так и без пор. Поры получали в полимерных композитных образцах путем выщелачивания порошка NaCl , который добавляли в раствор ПВДФ с диметилформамидом. СЭМ пористых композитов представлена на рисунке 54. Как видно из рисунков, полученный композит имеет матричную структуру с порами, в которой частицы Fe_3O_4 распределены между проводящими ОУНТ и ПАНИ. Пористая морфология композита, полученная с помощью метода солевого выщелачивания, улучшает радиопоглощающие свойства (рисунок 55). Падающие ЭМВ отражаются и многократно рассеиваются внутри стенки поры композита из-за несоответствия импеданса между

стенкой поры и воздухом. Это затрудняет выход ЭМВ из образца и увеличивает потери на проводимость. Проводящая 3D-сетка ОУНТ и полианилина по всему композиту может преобразовывать падающую электромагнитную энергию в тепло как за счет потерь на проводимость, так и за счет многократного отражения.

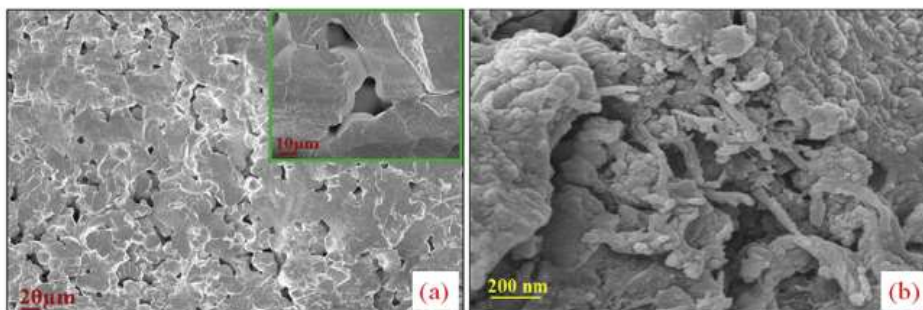


Рисунок 54 – Микрофотографии СЭМ композита ПВДФ/ ОУНТ/ Fe_3O_4 /ПАНИ
а) – СЭМ пористого композита ПВДФ/ОУНТ/ Fe_3O_4 /ПАНИ; б) – СЭМ композита ПВДФ/ОУНТ/ Fe_3O_4 /ПАНИ, показывающая наличие проводящей сетки из ОУНТ и ПАНИ в матрице с частицами Fe_3O_4

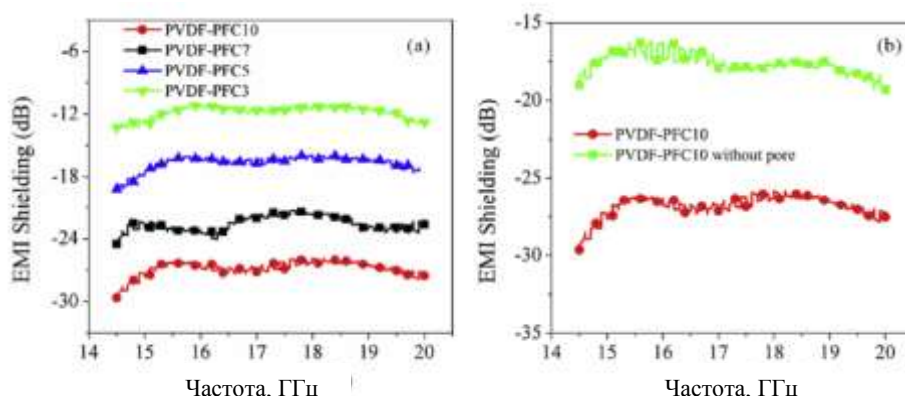


Рисунок 55 – Радиоэкранирующие характеристики композитов ПВДФ/ОУНТ/ Fe_3O_4 /ПАНИ
а) – частотные спектры эффективности экранирования пористых композитов с различной концентрацией наполнителя; б) – эффективности экранирования пористых и непористых композитов ПВДФ/ОУНТ/ Fe_3O_4 /ПАНИ

Таким образом, из рассмотрения результатов современных научных публикаций по композитным РПМ с ферритами можно найти некоторые закономерности зависимости радиопоглощающих характеристик полимерных композитов от концентрации и электромагнитных свойств включений:

1) Увеличение концентрации ферритовых включений смещает пик радиопоглощения на спектрах $K_{omp}(f)$ в область низких частот при фиксированной толщине РПМ [74], [144], [145], [82], [83], [85], [117], [123], [128], [140];

2) Изменение концентрации проводящей добавки позволяет добиваться условия согласования импедансов, что улучшает радиопоглощающие свойства композитов [22], [99], [102], [126], [122];

3) Поры внутри многокомпонентного композита увеличивают радиопоглощение за счет множественных переотражений [84];

4) Наночастицы ферритов характеризуются выраженным радиопоглощением в СВЧ и КВЧ диапазонах [146], [147];

5) Ферриты с выраженной магнитнокристаллической анизотропией являются эффективными радиопоглотителями в КВЧ диапазоне [121], [110].

1.6 Полимерные материалы в качестве компонентов для композиционных материалов

Выбор полимерной матрицы для композиционного РПМ играет важную роль, потому что конструкционные свойства матрицы определяют эксплуатационные характеристики разрабатываемых РПМ. Матрица может влиять на такие свойства композитов как твердость, прочность, упругость, пластичность, температурный диапазон эксплуатации, теплостойкость, влагостойкость, стойкость к агрессивным средам. Различают термореактивные и термопластичные полимеры. К первым относят такие полимеры, которые под действием нагрева и химически активных добавок приобретают пространственную структуру и теряют текучесть. Ко вторым относятся полимеры, способные размягчаться при нагреве и становятся твердыми при охлаждении.

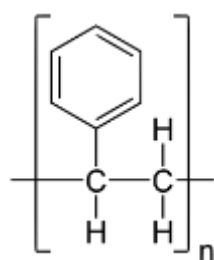
Термореактивные полимеры характеризуются хорошей технологичностью: хорошо смачивают и пропитывают наполнители за счет высокой адгезии; стойки к различным средам; способны варьировать свои свойства путем варьирования компонентов. В чистом виде термореактивные полимер применяются редко. Обычно имеют дело с реактопластами, в которых термореактивный полимер служит основой (смолой). Реактопласт – сложный многокомпонентный материал, имеющий основу – смолу, и наполнители, разбавители, стабилизаторы, загустители, смазки. Можно выделить основные виды смол: фенолоальдегидные смолы, амионосмолы, ненасыщенные полиэфирные смолы, полиуретановые смолы, эпоксидные смолы, кремнийорганические смолы. Реактопласты имеют сшитые или сетчатые структуры с ковалентными связями со всеми молекулами. При нагревании термореактивные полимеры не размягчаются, а разлагаются. В технологии композиционных материалов часто встречаются полиуретановые полимеры, которые содержат в основной цепи макромолекул уретановые группы. Реактопласты на основе полиуретана могут иметь как кристаллическую, так и аморфную структуру, что зависит от строения и массы олигомерного блока. В полиуретановых смолах водородные и ван-дер-ваальсовы связи составляют более 50%, что обуславливает разрушение и перестройку при термическом и механическом воздействиях сшитых реактопластов. Физико-механические свойства полиуретана определяются строением смол и отвердителей. Другим распространенным видом смол являются эпоксидные смолы. Эпоксидные смолы — это растворимые соединения, состоящие из глицидиловых или эпоксидных групп (олигомеров или полимеров). Отличительной особенностью эпоксидных смол является то, что отверждение может происходить с термической обработкой так и без нее и даже в водной среде. Неотвержденные смолы могут быть термопластичными жидкостями или хрупкими твердыми веществами. Растворимы эпоксидные смолы в кетонах, ароматических

углеводородах, эфирах, обладают высокой стойкостью к щелочам, солям, окислителям и органическим растворителям. В технологии композиционных материалов используются в виде матриц при предварительной пропитке и отверждении при 20 ... 180 °С. Также можно выделить кремнийорганические полимеры (силиконы), которые нашли широкое применение в технологии композиционных материалов. К недостаткам реактопластов можно отнести хрупкость, низкую вязкость разрушения, прочность, невозможность вторичной обработки, значительная усадка при процессе отверждения. Некоторые свойства диэлектрические свойства реактопластов представлены в таблице 8.

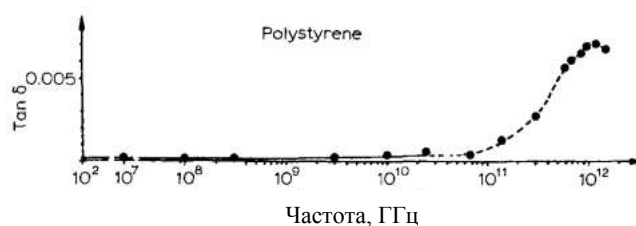
Таблица 8 – Диэлектрические свойства реактопластов [148], [149], [150]

Полимер	f , Гц	ϵ	$tg \delta_\epsilon$	Электрическая прочность, кВ/мм	ρ , Ом·см	Теплостойкость, °С
Эпоксидная смола	10^3-10^5	3,8	0,0-0,2	15-18	$10^{13}-10^{14}$	150
Полиуретаны	10^3	6	0,001	20	10^{14}	110
Феноло-формальдегидная смола	10^6	4,5-6,5	0,03-0,1	15-18	$10^{11}-10^{12}$	250

Выше температуры стеклования (плавления) термопласты находятся в твердом состоянии. Формование и обработка термопластов происходит при повышении температуры с переходом в высокоэластичное или вязкотекучее состояние. Этот переход возможно повторять многократно, что делает возможной постобработку или переработку изделий и термопластов. Основные виды термопластов — это полиэтилен, полипропилен, полистирол, политетрафторэтилен, поливинилхлорид, полиметиленоксид, полифениленоксид, полифениленсульфид, полиэтилентерефталат, поликарбонат, полиарилаты, полиамиды, полиимид. Полиэтилен – аморфный полимер наиболее широко применяющийся в промышленности в двух видах: полиэтилен низкого давления и полиэтилен высокого давления. Второй имеет лучшую прочность, теплостойкость, химическую стойкость. При нормальных условиях полиэтилен устойчив к азотной, серной кислотам, обладает довольно низким влагопоглощением. Полипропилен характеризуется высокой износостойкостью и прочностью на изгиб. Химическая стойкость у полипропилена ниже. Полистирол (ПС, химическая формула $(C_8H_8)_n$, структурная химическая формула на рисунке 56а. ПС – это хрупкий полимер, подвергающийся старению. Термическая деструкция полистирола наблюдается при 266 °С; полистирол разрушается кислотами, органическими растворителями. Степень кристалличности полимера равна нулю, отсутствует влагопоглощение. Полистирол неполярный полимер, несмотря на то, что имеется небольшой дипольный момент [151]; при нормальных условиях высокое значение электрического сопротивления, электрической прочности, высокое пропускание в оптическом диапазоне. Температура стеклования ПС $T_g=110$ °С, диэлектрические потери $tg \delta_\epsilon < 10^{-4}$ до частот 10^{10} Гц (рисунок 56б).



а)



б)

Рисунок 56 – Химическая формула и диэлектрический спектр полистирола
а) – структурная формула полистирола; б) частотная зависимость диэлектрических потерь в ПС

Политетрафторэтилен (фторопласт-4) кристаллический полярный полимер (степень кристалличности – 95%) с высокой температурой плавления и деструкции (310 °С и 400 °С, соответственно). Фторопласт-4 наиболее химически стойкий термопластичный полимер, не реагирующий с кислотами, щелочами, окислителями. Имеет выраженные диэлектрические свойства (низкое значение диэлектрической проницаемости, высокую электрическую плотность), низкий коэффициент трения. Поливинилхлорид аморфный электроизоляционный термопластичный полимер с высокой химической стойкостью, но низкой теплостойкостью. Как самый стабильный термопласт можно выделить полиимид, поскольку физико-химические свойства полиимидов стабильны в температурном диапазоне от – 200 до + 300 °С. Полимер не реагирует с разбавленными кислотами, имеет низкий коэффициент трения по стали. Термопласты более производительны, по сравнению с реактопластами из-за интенсивных методов переработки, низкой энергоемкости формования, возможности формования изделий любой сложности; термопласты сочетают химическую стойкость, прочность, теплостойкость и трещиностойкость. Физические свойства термопластов перечислены в таблице 9.

Таблица 9 – Физические свойства распространенных термопластов [152]

Полимер	Степень кристалличности, %	$T_{пл}$, °С	T_g , °С	Плотность, г/см ³	КЛТР, 10 ⁻⁶ °С ⁻¹	ϵ_r	Влаго-поглощение, %
Полистирол	0	-	90-110	1,05	60	2,5	0,0
Поливинилхлорид	10-15	175-310	70-90	1,35	70	3,2	0,03
Поликарбонат	0-20	275	140-150	1,2	65	3,2	0,4
Полиэтилен	60-85	120-145	60-85	0,918-0,955	140-210	2,1-2,3	0,0
Полипропилен	40-70	165-170	-10	0,9-0,91	110-140	2,4	0,03
ПТФЭ	70-95	327	-120	2,14-2,2	250	1,9-2,0	0,0
Полиимид	–	320	–	1,15-1,16	–	–	0,7

Ряд проводящих полимеров, таких как полианилин (ПАНИ), политиофен, полипиррол, поли(п-фениленвинилен), обладают полупроводниковыми свойствами. Помимо этого, полиизопрен, полибутадиен, полипропилен, полиацетилен, полистирол, поли(п-фенилен), поливинилхлорид, поли(2,3-диметилбутадиен) и т. д. также обладают проводящей природой. Различные свойства, такие как проводимость, цвет, магнитные свойства и проницаемость, зависят от переменных степеней окисления неорганических полупроводниковых материалов. В области нанотехнологий полианилин может внести значительный вклад благодаря своей морфологической гибкости среди других проводящих полимеров. Простой процесс синтеза, экологически чистый и простой метод легирования делают полианилин подходящим кандидатом на роль проводящего полимера в композиционных РПМ. Для электроники проводящие полимеры, имеющие волокнообразную структуру, являются активным компонентом. Обычные проводящие полимеры используются в батареях, приводах, катализаторах, защите от электромагнитных помех, мембранном разделении и различных типах биосенсоров [153], [154].

Одним из перспективных компонентов полимерных композитных РПМ является поливинилиденфторид (ПВДФ). ПВДФ – полукристаллический полимер, характеризующийся пиро- и пьезоэффектом. В наши дни возросло применение в функциональных элементах электроники полимеров с выраженными пьезо- и пирозлектрическими свойствами. ПВДФ и его сополимеры характеризуются значением пьезомодуля $d_{33} \sim 40$ пК/Н, чего хватает для использования ПВДФ в качестве материала для сенсоров, актюаторов, активных элементов передатчиков [155]. ПВДФ имеет преимущества в качестве матрицы для ПКМ, так как магнитные композиты на его основе могут иметь магнитоэлектрический эффект. Химическая формула ПВДФ можно записать в виде $-\text{[CH}_2\text{-CF}_2\text{]}_n\text{-}$. Молекулярная цепь ПВДФ изображается в виде зигзага (для β -модификации), в узлах которого располагаются атомы С (рисунок 57). Атомы Н и F, имеющие сильно отличающиеся электрические дипольные моменты, направлены в противоположные стороны. Это создает общий дипольный момент макромолекулы и поэтому ПВДФ характеризуется как полярный полимер. На рисунке 57 показаны строения молекул различных аллотропных модификаций ПВДФ: α , β , γ [156].

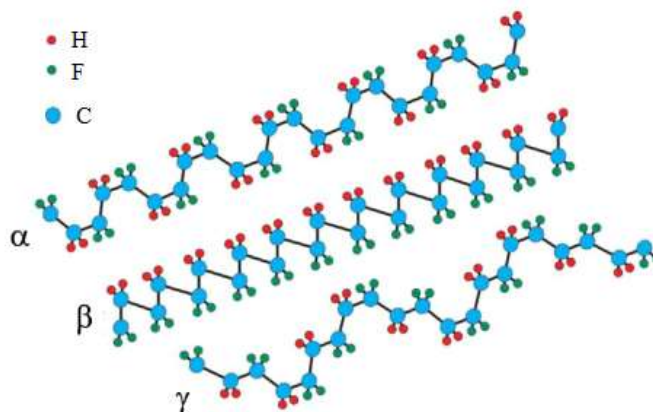


Рисунок 57 – Аллотропные модификации ПВДФ

Выше точки стеклования ПВДФ имеет сложную структуру: упорядоченные области макромолекул (кристаллиты) с пространственной группой S_{62}^2 и плотностью $1,97 \text{ г/см}^3$ [156]. Схематичное изображение аморфно-кристаллической структуры ПВДФ (ламелей) представлено на рисунке 58; размер ламелей не превышает 20 нм (что меньше в 100 раз размера молекулярных цепей). Отсутствие суммарного дипольного момента в α -модификации объясняется тем, что диполи F и H взаимокompенсируется. γ -модификация обладает нескомпенсированным дипольным моментом. В случае сополимеров ПВДФ (например, с тетрафторэтиленом ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{--}$)_m) или трифторэтиленом ($-\text{CF}_2-\text{CFH--}$)_k) полимеризация завершается интенсивным образованием и ростом доли β -фазы, а также повышается термостабильность. Пленки, с большой долей в структуре β -модификации, сополимеров ПВДФ получают методами кристаллизации из раствора и расплава. Для повышения значения спонтанной поляризации и пьезо-, пьезоэлектрических коэффициентов для промышленно получаемых пленок проводят ориентационную вытяжку в кристаллографическом направлении (110), поляризацию в полях больших, чем коэрцитивное поле E_c [157].

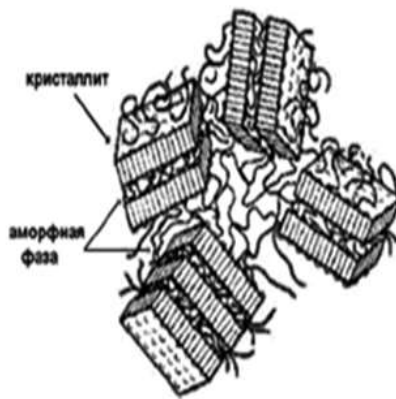


Рисунок 58 – Аморфно-кристаллическая структура ПВДФ

Полиморфные модификации, структуру сополимеров ПВДФ изучают методами порошковой дифрактометрии, рентгенофазового анализа и методом инфракрасной спектроскопии. Инфракрасная спектроскопия может помочь в изучении кристаллической решетки ламелей, поскольку колебания цепей чувствительны к ближнему порядку [156]. В таблице 10 приведены полосы инфракрасной спектроскопии, характерные для кристаллических и аморфных фаз. Рефлексы порошковой дифрактометрии для β -модификации ПВДФ приведены в таблице 11.

Таблица 10 – Полосы кристалличности и аморфности ИК-спектров ПВДФ

α -фаза			β -фаза			γ -фаза		
Полоса	Тип колебаний	А/ К	Полоса	Тип колебаний	А/ К	Полоса	Тип колебаний	А/ К
615	CF ₂ -CCC	А	508	CF ₂	А	656	CF ₂	А
765	CF ₂ +CCC	А	840	CH ₂ -CF ₂	А	723	CF ₂	А
874	CC+CF ₂	А	1180	CF ₂ - CF ₂ +CH ₂	К	880	CC+CF ₂	А
1185	CF ₂ +CH ₂	К	490	CF ₂	К	1140	CC-CF ₂	К
1213	CF ₂ + ω CH ₂	К				1234	CF ₂ + ω CH ₂	К

*А–полоса аморфности, К – полоса кристалличности

Таблица 11 – Рентгеновские рефлексы β -модификации ПВДФ

hkl	Межплоскостное расстояние, Å	θ , град
200	4,29	10,35
110	4,26	10,42
001	2,56	17,53
310	2,47	18,18

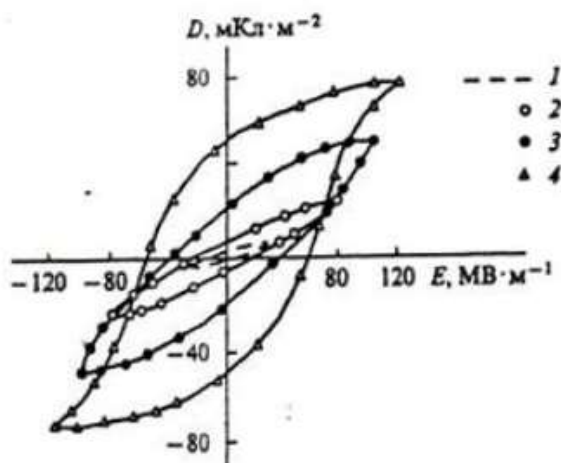
Физическо-механические свойства ПВДФ приведены в таблице 12. ПВДФ и его сополимеры стойки в кетонах, эфирах, атмосферному воздействию, радиации, действию неорганических кислот, галогенов, щелочей, легко поддаются формовке, нетоксичны [158].

Таблица 12 – Физические свойства ПВДФ [158]

Физическое свойство	Значение
Плотность при н.у., г/см ³	1,76
Показатель преломления	1,42
Температура плавления, °С	171-180
Температура кристаллизации, °С	141-151
Температура стеклования, °С	-40
Температура разложения, °С	350
Прочность при растяжении, кгс/см ²	500
Прочность при сжатии, кгс/см ²	700
Модуль упругости при растяжении, кгс/см ²	до 16000
Модуль упругости при сжатии, кгс/см ²	28000
Модуль упругости при изгибе, кгс/см ²	14000
Диэлектрическая проницаемость (1 МГц)	6,6
Удельное электрическое сопротивление, ом·см	10 ¹⁴
Тангенс угла потерь	0,17
Электрическая прочность, МВ/м	200
Интервал эксплуатационных температур, °С	-70 – 150

Коэрцитивная сила, МВ/м	40-100
Пьезомодуль d_{31} , пКл/Н	15-30
Остаточная поляризация, мКл/м ²	30

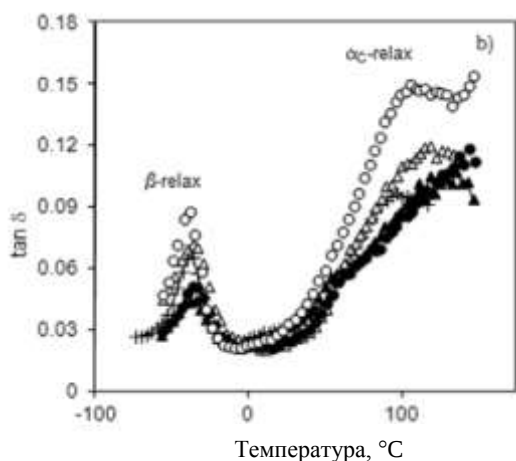
Характерная петля сегнетоэлектрического гистерезиса для пленки ПВДФ с ориентационной вытяжкой приведен на рисунке 59. Для ПВДФ и его сополимеров характерное значение коэрцитивного поля составляет ~ 100 МВ/м. Значение P_r зависит от величины напряженности электрического поля [159]. В ПВДФ процессы поляризации обуславливают вид петли гистерезиса и для пленок ПВДФ характерны двойная петля гистерезиса, зависимость гистерезиса от полярности поля, нелинейность зависимости тока от напряжения [159], [160]. Такие аномальные явления вызваны сложной структурой полимера: вкладом в электрические свойства аморфной и кристаллической фаз. Вклад неупорядоченных цепей макромолекул более выражен при динамических измерениях электрофизических параметров ПВДФ.



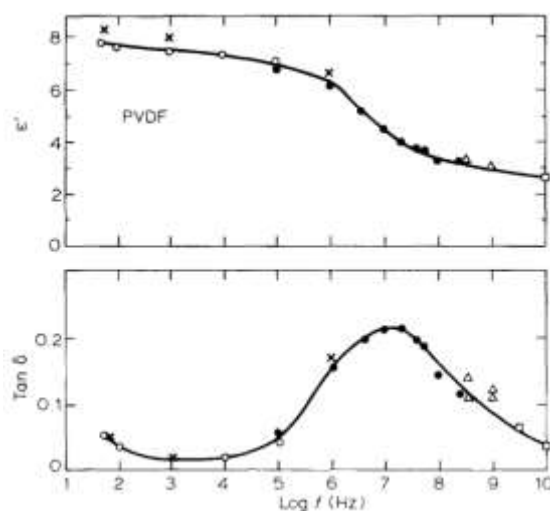
1) $E=40$ МВ/м, 2) $E=80$ МВ/м, 3) 100 МВ/м, 4) 120 МВ/м

Рисунок 59 – Петли сегнетоэлектрического гистерезиса для пленок ПВДФ

Как и другие полимеры, ПВДФ характеризуется диэлектрической релаксацией, в которой можно выделить несколько механизмов (рисунок 60а). Релаксационный процесс при более низких температурах обозначается в литературе как α_a или β . Он связан со стеклованием и с движениями в основных цепочках аморфных областей материала. Также этот процесс проявляется в частотном спектре диэлектрических параметров при частотах около $\sim 10^7$ Гц (рисунок 60б). Вторая, α - или α_c -релаксация, возникает при температурах выше 80°C и связана с сегментальным движением молекул внутри кристаллитов [161], [162]. Также из-за гетерогенной структуры ПВДФ и его сополимеров выделяют Максвелл-Вагнеровскую объемно-зарядную релаксацию, связанную с накоплением заряда на границах раздела фаз.



а)



б)

Рисунок 60 – Диэлектрические спектры ПВДФ

а) – иллюстрация температурных зависимостей тангенса угла диэлектрических потерь в ПВДФ [163]; б) – частотные спектры диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для ПВДФ [9]

1.7 Методы получения композиционных феррит-полимерных материалов

Из обзора научной литературы за последние 30 лет по теме получения микроволновых композиционных радиопоглотителей можно отметить, что сформировалось некоторое количество используемых способов получения феррит-полимерных композитов. Используемые методы позволяют получать гибридные композиты-наполнители, сочетающие магнитные и электропроводящие компоненты, с высокими радиопоглощающими характеристиками для УВЧ, СВЧ, КВЧ диапазонов в зависимости от синтезируемого феррита. В основе традиционных методов получения композитных РПМ лежит то, что сначала получают наполнители, которые диспергируют в полимерной матрице до гомогенной механической смеси или композита с граничащими химическими связями. Поскольку ранее был сделан акцент на рассмотрении композитов типа 0-3 или 0-0, то методы получения волокнистых и ламинарных композитов рассматриваться не будут.

Большое количество методов получения полимерных композитов достаточно трудно обобщить или классифицировать. С одной стороны, большинство полимерных РПМ можно получать технологическими методами, применяемыми для конструкционных полимерных композитов, с той разницей, что наполнителем будут служить наполнители, способные поглощать падающее ЭМИ. Однако эти методы в большинстве случаев заточены под получение материалов с армирующими волокнами. С другой стороны, современная общедоступная научная литература посвящена получению именно радиопоглощающих наполнителей (как однофазных, так и многофазных), которые независимо от типа матрицы должны выполнять заложенные в них функции в определенных условиях эксплуатации. Поскольку самый распространенный тип композитных РПМ является магнитодиэлектрики в полимерной матрице, следует

перечислить основные методы получения композитных полимерных материалов для конструкционных применений.

Производство полимерных композитов - довольно сложная задача, поскольку существует несколько требований, касающихся технологии, конструкции, функций и экономической эффективности. Применяемая технология производства определяется балансом этих требований и сильно зависит от выбранного материала матрицы, концентрации наполнителя, физических свойств наполнителя, типа связности и так далее. Матричные материалы могут быть различными термопластами и термореактивными полимерами, которые обычно содержат дополнительные модифицирующие добавки. Вязкость смол варьируется в очень широком диапазоне. Наполнитель с различным типом, геометрией (непрерывной или прерывистой) и структурой (произвольной или ориентированной) требует различных технологий обработки композитов. Геометрия, отверстия, вставки, поднутрения и качество поверхности означают дополнительные ограничения, аналогичные требованиям к времени отверждения, давлению и температуре матрицы [4].

Возможности полимерных композиционных материалов (ПКМ) чрезвычайно широки благодаря неисчерпаемой вариабельности их составов, многообразию полимеров и наполнителей, способам их модификации и взаимораспределения. Способы получения полимерных композитов определяются как типом наполнителя (волокнистый, порошкообразный), так и агрегатным состоянием полимера (жидкий или твердый). В зависимости от этого используют для введения дисперсных наполнителей способы получения ПКМ, включающие стадию изготовления так называемых пресс-порошков либо мокрым методом, например пропиткой смолами, либо сухим методом, например вальцеванием. Для введения волокнистых наполнителей используют методы пропитки, промазки или ранее полученные препреги. Одним из нежелательных явлений, наблюдающихся при изготовлении композитов, являются усадочные процессы. Процессы полимеризации, поликонденсации и отверждения всегда сопровождаются уменьшением объема. Другой серьезный недостаток использования жидких олигомерных соединений состоит в том, что вязкость связующего в процессе получения композиционных материалов резко возрастает. Поэтому для обеспечения равномерного распределения наполнителя в массе связующего приходится ступенчато повышать давление формования.

В настоящее время количество выпускаемых композитов с термопластичной матрицей приближается к количеству композитов с термореактивной матрицей. Самая главная особенность термопластичных композитов и самое главное их отличие от термореактивных — это то, что в процессе обработки не происходит химической реакции. Термопластическая матрица нагревается до температуры размягчения или плавления, что дает возможность формования; впоследствии деталь охлаждается. Термопласты имеют меньшую опасность для здоровья, более чистые (и более экологичные) технологии, а также короткие циклы и методы, позволяющие производить большие серии с постоянным качеством. С другой стороны, более высокая вязкость термопластичных расплавов во многих случаях препятствует пропитке, уплотнению и композитов. Литье под давлением, экструзия и компрессионное формование являются типичными технологиями, с помощью которых можно производить большие количества термопластичных композитных деталей

с хорошей размерной точностью и сложной геометрией. В таблице 11 показаны типичные серийные длины технологий производства термопластичных композитов.

Таблица 11 – Возможный серийный выпуск технологий производства термопластичных композитов

	Прототип	Малая серия		Средняя серия		Большая серия	
Литье под давлением							
Экструзия							
Компрессионное формование							
Укладка термопластического препрега							
Намотка термопластической ленты							
Термопластическая пултрузия							
Формирование диафрагмы							
Количество выпущенных деталей	1	10	100	1 000	10 000	100 000	1 000 000

Перед применением любого метода получения ПКМ исходные компоненты (порошки полимера, наполнителя) проходят подготовку.

Сушка

Иногда перед получением изделий ПКМ требуется проводить сушку исходных порошков до содержания влаги в сотые доли процента. Избыточная влага приводит к увеличению пористости, появлению пузырей (особенно в пленке), деструкции и ухудшению физико-механических свойств.

Гранулирование

Гранулирование термопластов производится при их компаундировании – введении ингредиентов (стабилизаторов, красителей и их концентратов, наполнителей и т. п.). Термореактивные полимеры гранулируют путем механического уплотнения при оптимальной температуре. Основным элементом грануляции здесь являются валки с выступами и впадинами. При вращении валков порошок попадает во впадины и спрессовывается входящими в них выступами.

Измельчение

Измельчение (дробление) полимерных материалов проводят в случае их повторного использования (переработка бытовых или технологических отходов) либо при целевом получении тонких полимерных порошков. Последнее необходимо для нанесения полимерных покрытий напылением. Эффективность измельчения полимеров зависит от соотношения их пластичности и хрупкости: пластичные измельчают путем среза, хрупкие – путем удара. Измельчение срезом производится на ножевой дробилке, где листы, ленты или куски поступают в зону действия диска с закрепленными ножами. В молотковой

дробилке, эффективной по отношению к хрупким материалам, измельчение производится молотками, шарнирно закрепленными на вращающемся диске.

Обработка поверхности наполнителя

Одна из возможных классификаций взаимодействия полимер-наполнитель выглядит следующим образом:

- простая механическая смесь наполнителя с неполярным полимером обеспечивает простое разбавление и снижение прочности композита;
- смачивание поверхности наполнителя полимером улучшает взаимодействие и, соответственно, свойства композита;
- физический контакт фаз дает еще больший эффект;
- химические связи на границе фаз – идеал, к которому следует стремиться.

Наибольшее распространение получила техника введения в композиты аппретов для улучшения взаимодействия наполнитель-полимер. При их введении в полимер получают хорошее смачивание поверхности наполнителя связующим – одно из необходимых условий создания ПКМ с высокими прочностными характеристиками. Материалы с высокой поверхностной энергией, к которым относятся такие наполнители, как металлические, угольные и стеклянные волокна, как правило, хорошо смачиваются и адсорбируют органическое полимерное связующее. В качестве аппретов используют жирные кислоты и их соли, стеараты, воск и низкомолекулярные полиолефины, силановые аппреты и органические титанаты, хромовый комплекс метакриловой кислоты.

Далее происходит смешение. Смешение – это процесс, уменьшающий композиционную неоднородность системы, в результате чего она становится более однородной. Виды процессов смешения разнообразны: это смешение через расплав, когда в расплав вводятся жидкие или твердые порошкообразные добавки; смешение двух жидких компонентов (олигомеры, расплавы полимеров); смешение порошков и т. п. Для решения проблем с однородностью распределения могут применять метод полимеризационного наполнения. Наполнитель сначала обрабатывают инициатором полимеризации (газообразным или жидким), который адсорбируется на поверхности частиц неорганического наполнителя. Затем подготовленный наполнитель обрабатывают газообразным или жидким мономером и на поверхности частиц наполнителя начинается полимеризация, в результате которой они обрастают полимерной пленкой, словно шубой. После достижения нужной толщины пленки полимеризацию обрывают добавлением ингибитора. Таким способом удается получить термопласты с содержанием минеральных наполнителей до 90 – 95 %. Для создания полимерной матрицы рекомендуется использовать самые дешевые и доступные мономеры: этилен, пропилен, бутадиен, винилхлорид, стирол.

Одной из наиболее важных технологий обработки термопластичных матричных композитов является литье под давлением, которое позволяет производить изделия в больших количествах с хорошей размерной точностью и сложной геометрией. При литье под давлением используется сложная - по крайней мере, двусторонняя - закаленная форма, которая быстро заполняется полимерным расплавом с помощью высоких давлений, часто достигающих 100 МПа. Экструзия (технологический процесс) — метод и

процесс получения изделий из полимерных материалов (резиновых смесей, пластмасс, крахмалсодержащих и белоксодержащих смесей) путём продавливания расплава материала через формуящее отверстие в экструдере. Методы компрессионного формования классифицируются по тому, есть ли заметный поток смолы во время заполнения формы или нет. Если есть заметный поток смолы, говорится о термопластах, армированных стекловолокном, или экструзионно-компрессионном формовании. Если поток смолы невелик, метод называется горячей штамповкой. Самый практичный и распространенный метод ламинирования композитов из термопластичного препрега – это резка и укладка вручную. В то же время было разработано несколько автоматических методов, основанных на технологиях, применяемых для термореактивных матричных композитов. Инструменты, которые используются для автоматической укладки лент из термопластичного матричного препрега, концептуально аналогичны инструментам, используемым для лент из термореактивного матричного препрега. В методе намотки термопластичной ленты лента препрега разматывается с катушки и проходит через нагреватель. В точке контакта уже намотанный слой нагревается, и поступающая лента также получает тепловой удар. Источниками тепла могут быть инфракрасный луч, газовая горелка, лазерный луч и т.п. Слои прижимаются друг к другу обратным натяжением; однако лучшего уплотнения можно достичь с помощью прижимных роликов. В методе термопластичной пультирузии сырье (препрег) разматывают со шпулярника и втягивают в нагреватель, который нагревает препрег до температуры, близкой к температуре плавления матрицы или выше нее. Материал поступает в нагретую фильеру, где постепенно формируется окончательное поперечное сечение продукта. Уплотнение происходит в охлаждаемой матрице, за которой следует тянущий механизм [1].

Матричные материалы термореактивных композитов доступны в виде мономеров или олигомеров, а полимеризация / сшивание происходит во время обработки, то есть в процессе образования продукта. Это означает, что во время обработки происходит химическая реакция. Эти методы можно разделить на две группы: в прямых методах компоненты смолы смешиваются непосредственно перед или во время обработки. В этом случае компоненты можно очень долго хранить при комнатной температуре. В косвенных методах используются смешанные - обычно олигомерные - смолы (например, препреги, состав для формования листов и состав для формования в массе), где сшивание инициируется нагреванием. Это сырье необходимо хранить при низких температурах, чтобы избежать преждевременного сшивания, и в большинстве случаев они имеют ограниченный срок хранения. Продолжительность поперечного сшивания может составлять всего несколько секунд или несколько часов. Некоторые термореактивные полимеры могут достаточно сшиваться при комнатной температуре, в то время как другие требуют нагревания или обработки в автоклаве для достижения полного отверждения. В таблице 12 приведена информация по количеству серийного выпуска для различных методов получения полимерных композитов на основе термореактивных полимеров.

Таблица 12 – Возможный серийный выпуск технологий производства термореактивных композитов

	Прототип	Малая серия		Средняя серия		Большая серия	
Ручное ламинирование							
Распыление							
Центробежное литье							
Укладка препрега							
Литье под давлением смолы и формование с вакуумным переносом смолы							
Объемная формовочная масса или листовой формовочный композит							
Формирование диафрагмы							
Реактивное литье под давлением							
Термореактивное литье под давлением							
Пультрузия							
Количество выпущенных деталей	1	10	100	1000	10 000	100 000	1 000 000

Для ручного ламинирования требуется односторонняя форма. Сначала эта форма обрабатывается смазкой для форм, а затем на поверхность распыляется слой гелькоута. Этот слой определяет внешний вид, устойчивость к окружающей среде и качество поверхности конечного продукта. Смола и наполнитель наносятся, пропитываются и уплотняются щетками и ручным валиком. Дальнейшие слои укладываются повторением этих шагов. При распылении специальный пистолет-распылитель используется для распыления смеси измельченных наполнителей и матрицы на форму. Непрерывная ровница подается в пистолет, где нарезается на заданную длину. Компоненты смолы смешиваются в пистолете с помощью статического смесителя или распыляются отдельно, и смешивание происходит на пути к форме. Смешивание в пистолете обеспечивает более тщательное перемешивание, но требует очистки пистолета. Пистолет можно брать в руки или устанавливать на работа. Уплотнение ламината достигается ручными роликами. Тип сырья и формы аналогичны ручному ламинированию. Центробежное литье принципиально похоже на ламинирование вручную и напыление, основное отличие состоит в том, что форма вращается, а композит накапливается на внутренней стенке формы. Есть два варианта достижения этой цели: в первом случае наполнитель помещается на внутреннюю стенку формы, а смола добавляется во время вращения; во втором случае распылительный пистолет, перемещающийся в осевом направлении, наносит смесь измельченных наполнителей, а смола находится в форме. Сшивание инициируется нагреванием формы или нагнетанием горячего воздуха в форму. Укладка

препрега в некоторых отношениях схожа с ламинированием вручную. Использование препрегов вместо пропитки наполнителя во время укладки позволяет производить компоненты с более высокими характеристиками и снижает опасность для здоровья. Сегодня большинство высокоэффективных композитов, особенно в аэрокосмической промышленности, изготавливаются с использованием препрега. Процесс можно улучшить за счет различной степени автоматизации резки и укладки препрега. Трансферное формование из смолы - самый популярный метод производства композитов, позволяющий производить конструктивно загружаемые компоненты. Форма с наполнителями закрывается, и в полость вводится смола. Форму можно держать закрытой с помощью гидравлических или пневматических прессов или просто зажимать вместе. К вентиляционным отверстиям полости пресс-формы также может быть приложен вакуум, чтобы способствовать втягиванию смолы в арматуру. В этом случае уплотнение между половинками формы должно быть очень плотным. В методах с формовочной массой для сыпучих материалов используют двусторонние формы. Для серийного производства формы представляют собой металлические (в основном стальные) плашки. Пачка листов или сыпучие материалы помещаются на нижнюю половину формы, и форма немедленно закрывается с большим усилием (обычно применяется гидравлический пресс). Форму нагревают, тепло сначала снижает вязкость смолы, позволяя смоле заполнить форму. Впоследствии сшивание инициируется теплом, и, таким образом, компонент затвердевает. Реакционное литье под давлением (РЛД) и структурное реакционное литье под давлением аналогичны литью смолы с переносом в том, что жидкая смола (смесь двух компонентов) впрыскивается в закрытую форму, где она самопроизвольно отверждается при температуре окружающей среды. Основное отличие состоит в том, что РЛД использует смолы, которые затвердевают очень быстро (в основном в течение нескольких секунд после смешивания), это возможно, потому что РЛД - это быстрый процесс, и жидкая смола очень быстро заполняет форму. Термореактивное литье под давлением очень похоже на своего аналога из термопласта по своему оборудованию и инструментам: поршневой винт, стальная форма, высокое давление (до 100 МПа) и высокие усилия зажима аналогичны в этих двух процессах. Термореактивное литье под давлением включает гранулированную или порошкообразную смолу с наполнителями, которая сжижается в шнеке из-за трения и тепла, а затем после литья под давлением сшивается в нагретой форме. Пултрузия - это процесс получения композитных материалов в форме непрерывных профилей постоянного поперечного сечения. Подвижные части заготовок протягиваются через резервуар для пропитки, а затем через фильеру желаемой геометрии. Затем формованные ровницы проходят через туннельную печь для отверждения, а затем пултрузионный композит разрезается на нужную длину.

В последнее десятилетие в литературе рассматривались и сообщались различные методы синтеза ферритов-шпинелей, но, несмотря на это существует потребность в коммерчески надежных методах производства ферритов, поскольку каждый метод синтеза имеет свои преимущества и недостатки.

Ультразвуковой (Сонохимический) метод

Сонохимический метод широко используется в настоящее время для синтеза феррошпинелей из-за легкого контроля условий реакции. Применение этого метода изучается на предмет достижения однородного смешивания и контроля распределения

частиц по размерам. Таким образом, температура среды и интенсивность ультразвуковых волн являются основными факторами, которые могут оказывать прямое влияние на размер частиц ферритов. В процессе синтеза в результате воздействия ультразвуковой волны на реакционную среду образуются пузырьки. Ферриты шпинели подвергаются спеканию *in-situ* за счет индуцированных высокоэнергетических столкновений между частицами [164]. С помощью ультразвука можно добиться смешивания на атомном уровне, так что образование кристаллической фазы возможно путем отжига при относительно низких температурах.

Гидротермальный метод

Гидротермальный метод используется для получения наночастиц феррита в больших масштабах. В этом методе процентный выход наночастиц очень высок. При правильно подобранных температуре, давлению и времени реакции, можно синтезировать наночастицы хорошего качества. В основе метода лежит синтез материалов с использованием закрытой системы (автоклава) при высоких давлениях и относительно высоких температурах. Нагрев производят с помощью передачи тепла извне автоклаву (резистивный нагрев в печах) или с помощью микроволнового излучения. В большинстве экспериментов последовательность операции выглядит следующим образом. Соли металлов в требуемой стехиометрии растворяют в воде и перемешивают. Иногда используют стабилизирующие агенты, такие как додецилсульфат натрия, глицерин, растительный экстракт и т. д. Водородный показатель pH смеси увеличивается до 9 – 12, что играет жизненно важную роль в формировании частиц. После последующего перемешивания смесь затем переносят в автоклав из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием, которые затем обрабатываются при температуре 150 – 200 °C в течение различных промежутков времени для завершения реакции.

Метод соосаждения

Соосаждение [165] — это простой и традиционный метод синтеза наноматериалов. Ферриты, полученные этим методом, имеют контролируемый размер, высокую чистоту и однородную структуру. Обычно в этом методе в качестве исходных материалов используются неорганические соли (нитраты, хлориды, сульфаты и т. д.), которые растворяются в воде или любой другой среде, подходящей для образования гомогенного раствора. Схема типичного метода соосаждения синтеза наночастиц показан на рисунке 61. Водородный показатель pH раствора доводят до 7–9 и растворитель выпаривают, получая осадок наночастиц. Следует отметить, что концентрация соли, температура, pH и скорость изменения pH неблагоприятны для роста кристаллов и агрегации частиц. После осаждения твердую массу собирают и промывают. Затем остаток нагревают до температуры кипения среды для высушивания полученного продукта и образования гидроксидов. Затем гидроксиды прокаливают для превращения гидроксида в кристаллические оксиды.

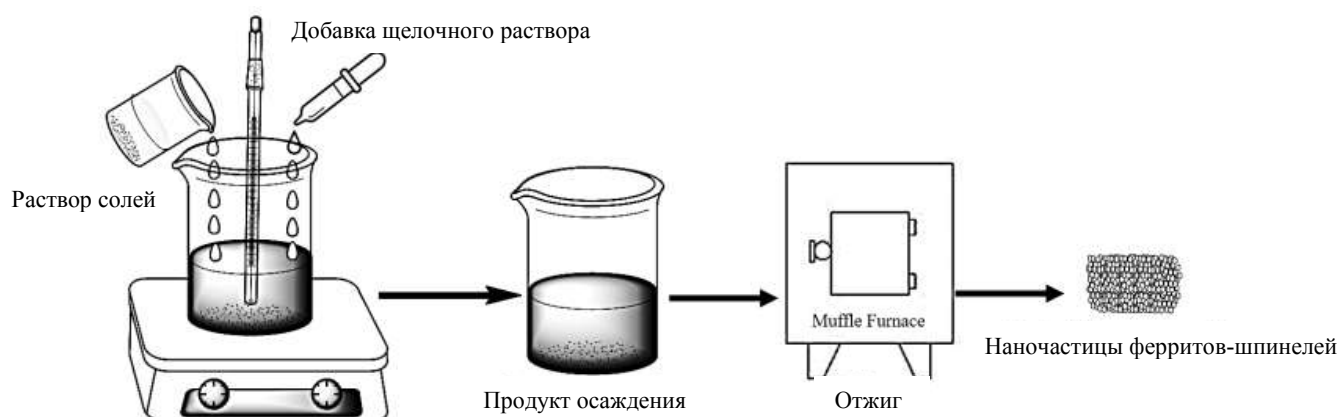


Рисунок 61 – Схема метода соосаждения

Метод золь-гель

Метод золь-гель известен своей простотой, контролируемой морфологией, малым размером частиц и малым временем реакции. Золь представляет собой коллоидную или молекулярную суспензию твердых частиц ионов в растворителе, а гель представляет собой полужесткую массу, которая образуется, когда растворитель из золя начинает испаряться, а оставшиеся частицы начинают объединяться в непрерывную сеть. Первоначально в методе в качестве прекурсора используется алкоксид металла, который можно модифицировать солями металлов, которые подвергаются гидролизу и конденсации, при этом происходит гелеобразование. Активатор (органический комплексообразователь) используется для того, чтобы вызвать конденсационную полимеризацию. В общей процедуре алкоксиды металлов или соли металлов растворяют в минимальном количестве воды, смешивают вместе и нагревают до 60 – 150 °С; таким образом, происходит образование золя путем гидролиза. Активатор (такое как лимонная кислота, мочевины, глицин, крахмал и т. д.), добавляемый в смесь, играет жизненно важную роль в морфологии и фазообразовании. Активатор инициирует образование геля посредством поликонденсации с последующим синерезисом или старением, при котором конденсация продолжается внутри гелевых сетей и часто происходит вытеснение растворителя из-за усадки. Гель дополнительно высушивают, и образуется плотный ксерогель. На последнем этапе его прокалывают при более высокой температуре, чтобы удалить металлическую гидроксильную связь и получить конечную частицу. Основание, такое как раствор аммиака, добавляется для увеличения pH (в основном до 7), чтобы улучшить связывание катиона металла с ионами цитрата. В этой реакции соли металлов действуют как окислители, а комплексообразователи - как восстановители, а в ксерогеле происходит экзотермическая самоподдерживающаяся термически индуцированная анионная окислительно-восстановительная реакция.

Метод автоподжига

Процесс автоподжига смеси является эффективным и недорогим методом синтеза наноматериалов. Этот процесс является простым, универсальным и быстрым для получения наноматериалов оксидов. Этот метод выгоден тем, что в процессе синтеза затрачивается меньше времени и энергии. Полученные наночастицы являются химически чистыми и гомогенными. Рассмотреть типичный метод самовозгорания можно рассмотреть на примере синтеза наночастиц Mn-Zn феррита. Нитрат марганца

[$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], нитрат цинка [$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], нитрат железа [$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$] брали в соответствующих пропорциях, а мочевины [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$] использовали в качестве восстановителя в этом процессе. Обычно раствор получают путем добавления всех этих материалов в деионизированную воду и нагревания на плитке при 480 °С на воздухе. Затем происходит воспламенение в течение 5 секунд с температурой пламени ~ 1600 °С. Топливо, выбранное в методе сжигания, также оказывает влияние на готовые частицы Mn-Zn феррита. В качестве топлива обычно используется мочевины и глицин. При использовании этих реагентов получают однородные наноферриты с контролируемой стехиометрией.

Традиционная керамическая технология

Традиционная керамическая технология для синтеза нано- и микрочастиц имеет ряд преимуществ. В этом методе в реакции не используются токсичные и дорогие органические растворители, а все материалы, используемые для синтеза наночастиц феррита MnZn, легко доступны и экономичны. Процесс измельчения ферритовой керамики осуществляется при комнатной температуре при атмосферном давлении, что является простым и экономичным. Керамическая технология использует оксиды или карбонаты железа и других металлов в качестве шихты. Расчет шихты проводят в соответствии с твердофазной химической реакцией для образования конкретного состава феррита. Шихта перемешивается с помощью смесителей и шаровой или вибромельницы и предварительно отжигается (ферритизация). После ферритизации в шихту вводят пластификатор для возможности придания формы при прессовании. Для пресс-заготовок проводят финальный отжиг – спекание. Спекание может в некоторых случаях производиться в атмосфере инертного газа.

Обобщённая схема получения керамических порошков ферритов химическими методами представлена на рисунке 62. В таблице 13 приведены некоторые физические параметры Mn-Zn ферритов, полученных различными методами синтеза.

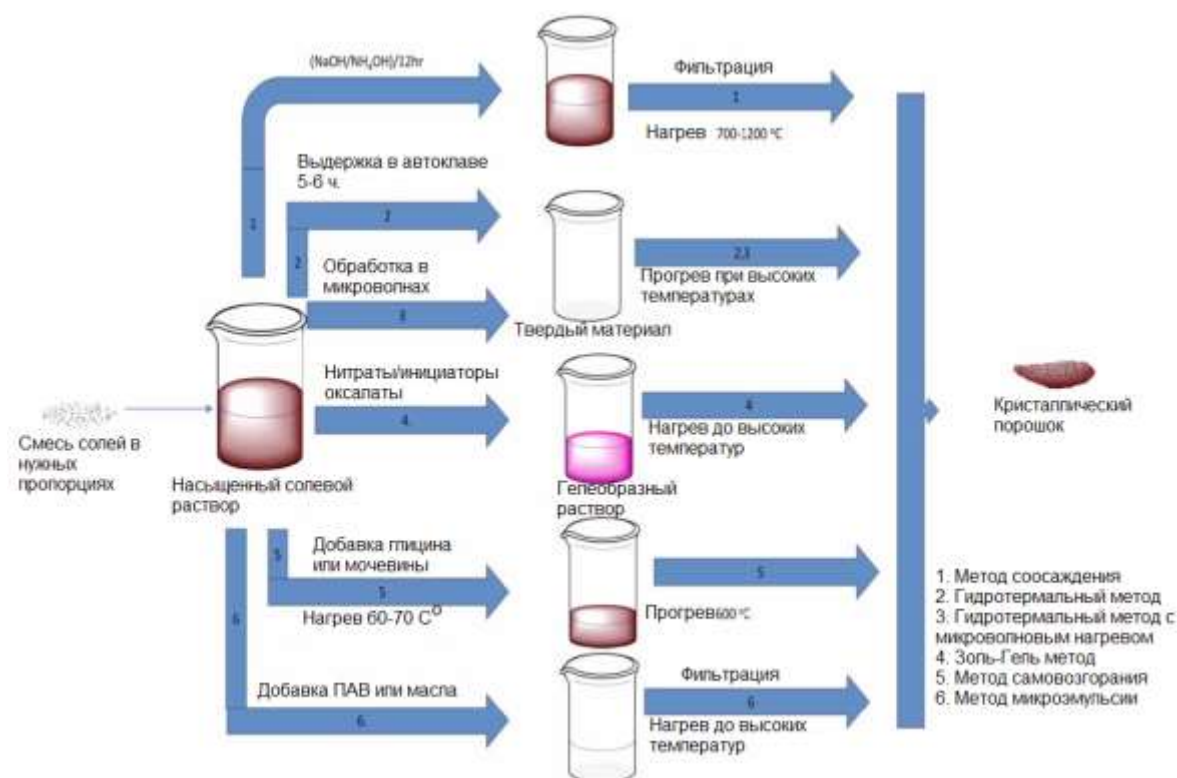


Рисунок 62 – Схемы получения порошков ферритов по различным технологиям

Таблица 13 – Сравнение некоторых физических параметров Mn-Zn ферритов, синтезированных по различным методам синтеза

Катионное распределение	Метод синтеза	$T_{\text{снт}}$, К	a , Å	D , нм	$d_{x\text{-ray}}$, г/см ³	σ_s , Гс·см ³ /г	H_c , Э	σ , Гс·см ³ /г	Ссылка
$\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Соосаждения	973	8,409	11,38	-	-	-	-	[166]
$\text{Mn}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $x=0,6$	СВС	753	8,489	32,97	-	57,25	54,56	5,09	[167]
$\text{Mn}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $x=0,6$	Гидротермальный	1173	8,322	-	5,48	78,26	167	29,58	[168]
$\text{Mn}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $x=0,6$	Золь-гель	-	8,4321	40	5,25	25,9	67,1	-	[169]
$\text{Mn}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $x=0,59$	Керамический метод	1573	8,4749	-	4,96	36,22	44,63	-	[170]
$\text{Mn}_{0,7}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Керамический метод	1153	-	-	4,58	71,96	13	4,53	[171]
$\text{Mn}_{0,51}\text{Zn}_{0,41}\text{Fe}_{2,08}\text{O}_4$	Керамический метод	1673	-	-	5,03	70	0,1	-	[172]
$\text{Mn}_x\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ $x=0,6$	СВС	-	-	44,5	-	48	40	12	[173]
$\text{Mn}_{0,3}\text{Zn}_{0,7}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Гидротермальный	453	8,432	14	5,27	27,7	-	-	[174]

Наиболее современные методы получения композитов нацелены на получение гибридных композиционных наполнителей, содержащих как магнитные, так и

проводящие компоненты. Такие наполнители можно встраивать в полимерные матрицы для получения РПМ, но по сравнению с однокомпонентными наполнителями или с композитами, где разного рода компоненты не связаны между собой химическими связями, такие материалы показывают более высокие функциональные свойства. Ранее в работе [122] были рассмотрены композиты Ni-Zn-Co феррит/восстановленный оксид графена, полученные методом зарождения наночастиц феррошпинели на листах оксида графена в автоклаве. Похожая технология получения композитов была применена в работе [118]. Для синтеза наночастиц MnFe_2O_4 были использованы кристаллогидраты хлорида марганца, хлорида железа (смесь $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ как 1/2). Хлориды растворяли в деионизованной воде, затем полученный раствор переливали в тefлоновый автоклав с добавлением гидроксида натрия. Реакцию образования наночастиц проводили при 140 °С в течение 12 ч. После промывки полученного продукта в деионизованной воде и этиловом спирте порошки высушивались при 60 °С в течение 12 ч. Восстановленный оксид графита был получен по методу Хаммераса [175]. Композит ВОГ/ MnFe_2O_4 был получен при совместном смешивании суспензии, включающей в себя наночастицы феррошпинелей и оксида графена с применением ультразвука в течение 2 ч. Полученный черный осадок центрифугировался, вымывался этиловым спиртом и высушивался при 60 °С (12 ч). Авторы заявляют, что была синтезирована структура «сэндвич» (рисунок 63а), в которой между листами оксида графена расположены наночастицы ферритов. Структура была подтверждена из снимков сканирующей электронной микроскопии (рисунок 63б).

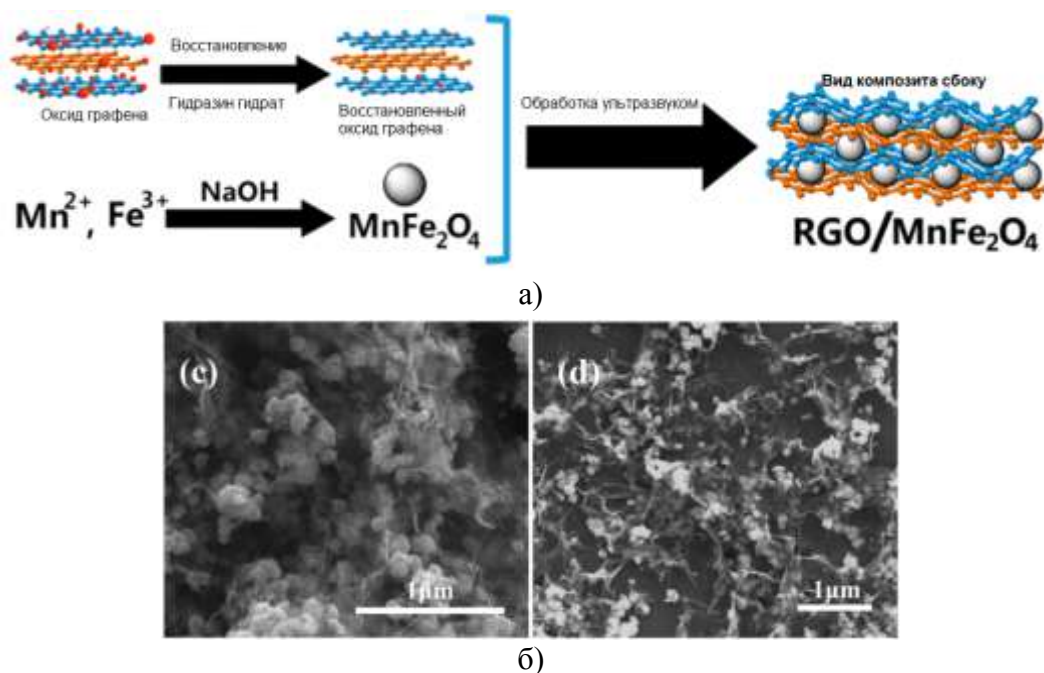


Рисунок 63 – Схематичное изображение гибридных композитов ВОГ/ MnFe_2O_4 и их микроскопия

а) – Схема получения композитов ВОГ/ MnFe_2O_4 ; б) – СЭМ композитов из работы [118]

Похожую структуру наблюдали в работе [176]. Синтез нанокompозитов расширенный графит/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /УНТ происходил в несколько этапов (рисунок 64). На первом этапе пластинчатый графит через прогрев интеркалированных слоев графита с

кислород-содержащими соединениями при 800 °С. Композит расширенный графит/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /УНТ со структурой «сэндвича» получали методом золь-гель со самовозгорающейся реакцией. Смесь нитратов бария и железа растворяли в деионизованной воде в соотношении 1 к 12 по ионам Ba^{2+} и Fe^{3+} . Далее, добавлялся раствор лимонной кислоты в соотношении 2/1 к сумме молей Ba^{2+} и Fe^{3+} . Водный аммиак медленно добавлялся к растворам до получения $\text{pH} = 7$. Полученный раствор выдерживали при 80 °С в течение 3 ч и при 120 °С до выпаривания воды. В полученный масляный гель вводили расширенный графит концентрации 15 масс. %. Для инициации процесса горения температуру повышали до 200 °С. Для получения конечного продукта порошок прокаливали при 800 °С в течение 3 часов. Композит с УНТ производился по той же технологии.

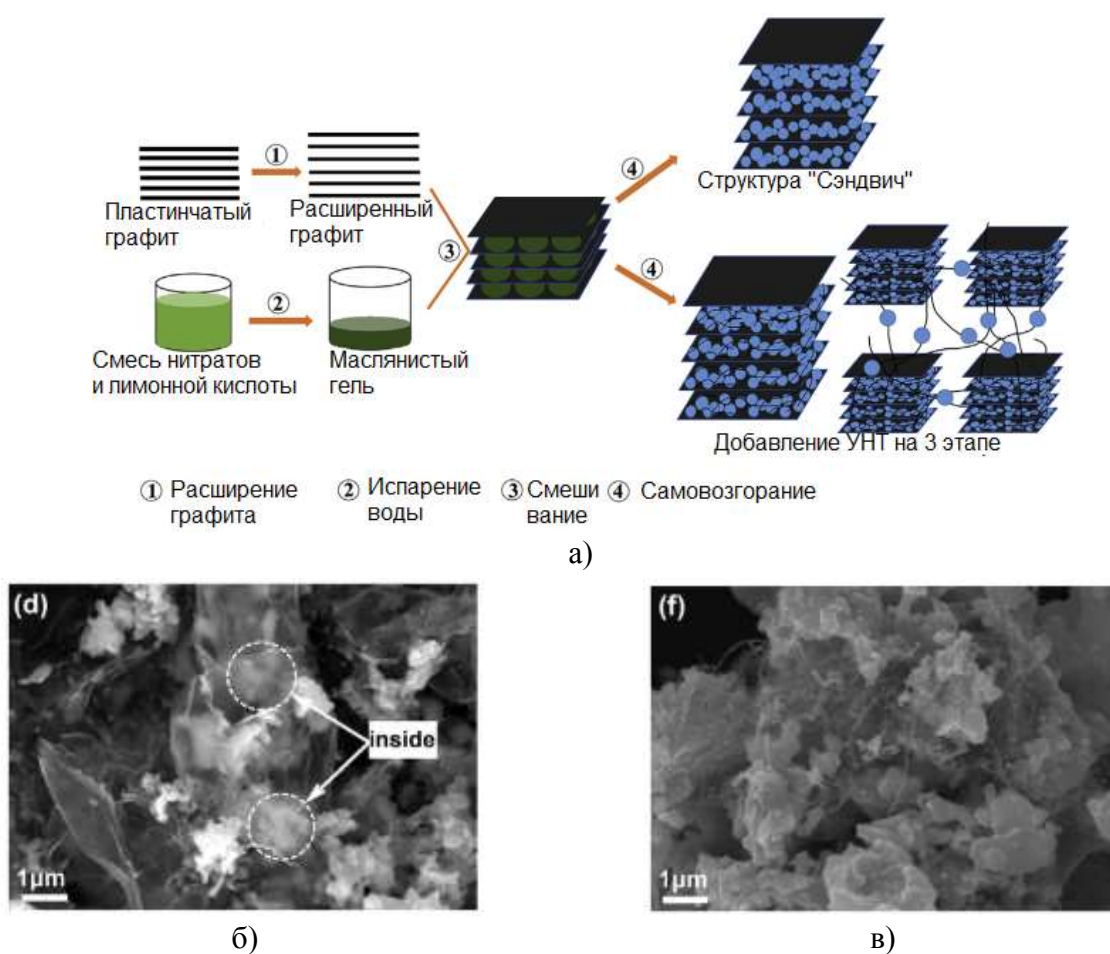


Рисунок 64 – Схема получения композита и снимки СЭМ их работы [176]

а) – схема получения композита; б) – композит расширенный графит/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$; в) – расширенный графит/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /УНТ

Получение in-situ полимеризацией мономеров на наночастицах для получения структуры магнитное ядро/проводящая оболочка проводилось в работах [177], [76], [131], [178], [179], [79], [83], [137], [180], [181]. Обобщенная схема получения таких композитов представлена ранее на рисунках 5, 49. Метод достаточно прост в реализации, поскольку для получения такой структуры требуется мономер пиролл или анилин, который смешивается с наночастицами ферритов в водном растворе HCl . Данная смесь

обрабатывается в ультразвуке при комнатной или низких температурах. Для инициации процесса полимеризации в раствор добавляют персульфат аммония. После завершения этого процесса порошковый продукт промывается в деионизованной воде и органических растворителях с последующей сушкой в вакуумной печи.

Для получения наполнителей магнитомягкий феррит/магнитожесткий феррит используется технология золь-гель, однако соотношение нитратов берется такое, чтобы отношение ионов металлов к иону железа соответствовало 1 к 2 для получения магнитомягкого феррита-шпинели, а 1 к 12 для получения магнитожесткого феррита бария (стронция). Таким методом получали композиты эпоксидная смола/ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / ZnFe_2O_4 /УНТ [80], $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ / NiFe_2O_4 [182], $\text{Ni}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ / $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [129]. Для улучшения обменного взаимодействия между магнитными фазами иногда используется дополнительное прокаливание или измельчение в шаровой мельнице.

Интересным направлением в области получения и изучения радиопоглощающих характеристик композитных РПМ с ферритами является изучения электромагнитных свойств феррит-полимерных композитов с добавкой углеродосодержащих наполнителей, синтезированных из биоотходов. Композитные поглотители из чистого полимера могут быть изготовлены из биомассы, полимерных пен или аэрогелей и других исходных материалов. Прекурсоры из биомассы широко распространены в природе и обычно обладают микроразмерными пористыми структурами, поэтому различные ПК, полученные из биомассы, используются в качестве поглотителей микроволнового излучения. В зависимости от вида биомассы после карбонизации пористый углерод наследует структуру прекурсора (рисунок 65а). Даже без добавления магнитных наполнителей углеродные пористые материалы из шпината с иерархической структурой могут быть эффективными поглотителями. Удельная поверхность пористой структуры, карбонизированной при 600 °С, достигала 345,3 м²/г, а микроразмерные полости могли действовать как двугранные углы, способствуя многократному отражению (рисунок 65б). На рисунке 65в показан процесс карбонизации и активации пористого углерода из скорлупы грецкого ореха.

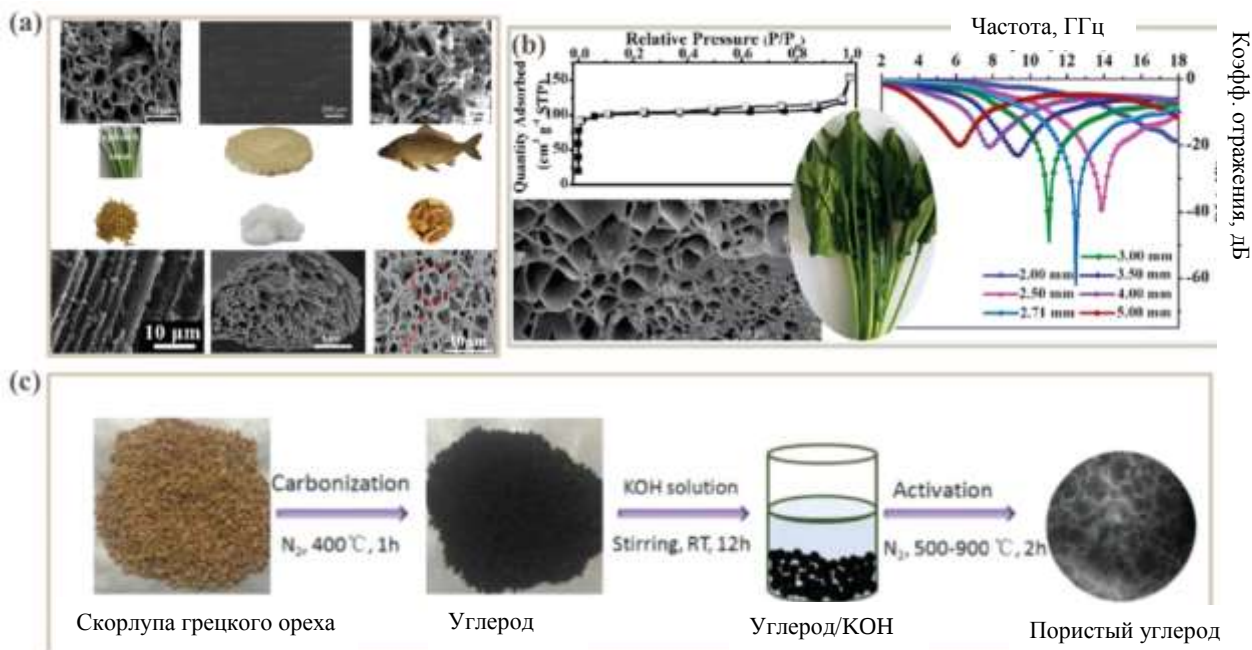


Рисунок 65 – Примеры получения пористого углерода из биомассы [183]

а) – различные ПК, полученные из биомассы; б) – Изотермы адсорбции-десорбции N_2 , СЭМ и кривые Коттр иерархических пористых углеродов из стеблей шпината; в) – схематическая иллюстрация получения пористого углерода из скорлупы грецкого ореха

В качестве примера можно привести получение магнитно-углеродных композитов кофейные отходы/ $MnFe_2O_4$ приведено на рисунке 66. Брак производства марганцевого феррита измельчался в шаровой мельнице. Кофейные отходы в течение 12 ч высушивались при 90 °C, после чего смешивались с хлоридом цинка. Пиролиз производился в керамической трубчатой печи при температуре 900 °C в атмосфере азота. Полученный продукт после пиролиза нейтрализовали водным раствором HCl (10 масс.%). После этого порошок промывался в дистиллированной воде и этиловом спирте. Смесь ферритового порошка и углеродного порошка гомогенизировалась ультразвуковой обработкой в этиловом спирте. Полимерный композит получали путем прессования с нагревом воска с полученным композитным порошком (массовая концентрация наполнителя 75%). Радиопоглощающие характеристики полученного композита представлены в таблице 6 и на рисунке 67. Можно заключить, что полученный композит является эффективным РПМ с потерями на вихревые токи, проводимость и естественный ферромагнитный резонанс.



Рисунок 66 – Схема получения композиционного РПМ углерод/MnFe₂O₄ [133]

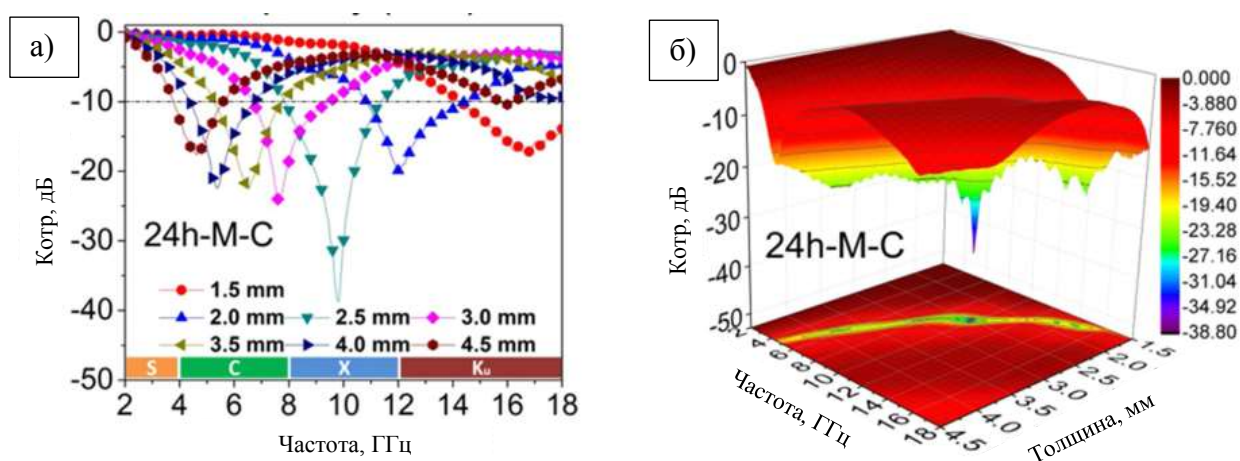


Рисунок 67 – Спектры коэффициента отражения на металлической пластине композита воск/углерод/MnFe₂O₄ [133]

а) спектры $K_{отр}$ при разных толщинах; б) – 3D карта зависимости $K_{отр}$ от частоты и толщины

1.8 Выводы и постановка задачи

Литературный обзор по феррит-полимерным композитам показывает, что создание новых композитов полимерная матрица – ферритовый наполнитель является актуальной задачей для широкого спектра применений в науке и технике. Особое место занимают РПМ и РЭМ на основе таких композитов, поскольку на сегодняшний день получение порошков ферритов различных типов и составов, способных взаимодействовать с ЭМИ вплоть до терагерцового диапазона, освоено на высоком уровне. Особенно можно выделить ферриты со структурой шпинели, содержащие катионы Mn, Zn, Li. Mn-Zn ферриты традиционно являются основными материалами с высокими значениями начальной магнитной проницаемости для радиочастотных деталей электроцепей, РЧ-схем с рабочими частотами от 50 Гц до нескольких МГц. Данное ограничение во многом связано с полупроводниковыми свойствами данного типа феррита: низкое электросопротивление (порядка 0,1 Ом·м) создает в СВЧ области сильные вихревые токи. Однако, из-за наличия выраженных процессов ЕФМР и РДГ марганец-цинковые ферриты-шпинели можно использовать в качестве эффективных РПМ, причем при измельчении керамики и создания феррит-полимерной композиции частоты ЕФМР и РДГ могут смещаться в высокочастотную область. Таким образом, возможно создание СВЧ-радиопоглотителей на основе Mn-Zn ферритов. Другим, относительно новым, составом являются Li-Mn-Zn, Li-Zn-Ti ферриты-шпинели. Имея более низкие значения проводимости, магнитной и диэлектрической проницаемостей по сравнению с Mn-Zn ферритами, данные ферриты также демонстрируют отличные радиопоглощающие свойства в СВЧ-диапазоне ЭМИ. Также стоит отметить, что данные ферриты имеют наиболее низкие температуры спекания при производстве ферритов стандартной керамической технологией (~ 900 °С). В обзоре также были рассмотрены основные термопластичные и реактопластичные полимеры, которые используются в качестве матриц для композитов. Особое внимание было уделено полимерам с новыми функциональными свойствами (проводящие полимеры и электроактивные полимеры), полукристаллическими сегнетоэлектрическим сополимерам ПВДФ. Последние также применяются в качестве компоненты композиционных РПМ для СВЧ-диапазона. Основной тенденцией развития полимерных композитных РПМ является создание многокомпонентных гибридных наполнителей, которые уже сочетают в себе связку в виде проводящего полимера. В многокомпонентных композитах, очевидно, радиопоглощающие свойства могут быть значительно улучшены путем совмещения различных физических механизмов потерь: диэлектрические и магнитные потери, потери на вихревые токи, потери на внутренние многократные переотражения, объемозарядную поляризацию и т. д. Однако производство таких композитов требует использования углеродных материалов (сажа, графит, графен, оксид графена, УНТ), металлических частиц разной формы, пористых материалов. Это может значительно усложнить процесс производства композитов, а также сделать невозможным прогнозирование функциональных свойств. Поскольку радиопоглощающие характеристики композитов во многом определяются частотными спектрами μ^*_r , ε^*_r , которые в свою очередь зависят от взаимодействия отдельных компонентов между собой и матрицей, моделирование спектров диэлектрической и магнитной проницаемостей гетерогенных сред, содержащих

более чем два компонента, становится практически невыполнимой задачей. Возможно, что электромагнитные свойства двухфазных композитных систем ещё изучено не в полной мере, а следовательно, ещё не исчерпан их потенциал для практических применений, в данной работе целью исследования ставилось изучение электромагнитных и структурных свойств феррит-полимерных композитов на основе сегнетоэлектрических сополимеров ПВДФ и ферритов-шпинелей. Исходя из этого в данной работе были поставлены конкретные цели и задачи:

- Изготовить феррит-полимерные композиты на основе сополимеров ПВДФ и Mn-Zn феррита-шпинели марки 2000НМ и Li-Mn-Zn феррита состава $\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$. Изучить фазовый состав, особенности микроструктуры композитов, диэлектрические и магнитные свойства компонентов. Проанализировать зависимость радиопоглощающих свойств полученных композитов от концентрации, размера фракции феррита.

- Произвести аналитический обзор моделей эффективной среды для расчета эффективных диэлектрической и магнитной проницаемостей двухфазных композитов. Разработать методику моделирования радиопоглощающих характеристик на основе выбранных моделей;

- С помощью моделирования спектров коэффициента отражения определить условия для получения наиболее эффективных радиопоглощающих композиционных феррит-полимерных материалов составов сополимер ПВДФ/Mn-Zn (Li-Mn-Zn) феррит. Оценить стабильность диэлектрических характеристик полученных композитов и область рабочих температур;

- Провести эксперимент по сравнению радиопоглощающих характеристик композитов с матрицей из термопластичного полимера без дипольного момента и электроактивного полимера. Показать, что радиопоглощающие характеристики композита в СВЧ диапазоне могут быть улучшены подбором полимерной матрицы;

- Сравнить полученные результаты радиопоглощающих характеристик с результатами других научных исследований, а также коммерческими предложениями производителей РПМ для гражданских и военных применений.

Глава 2 Получение феррит-полимерных композитов методом термопрессования. Методики экспериментальных исследований изучаемых объектов

Экспериментальные образцы получали методом термопрессования в несколько этапов, которые будут описаны далее. В качестве исходных компонентов использовались порошки сополимера поливинилиденфторида (СПЛ П(ВДФ-ТФЭ)) марки фторопласт-42В (Ф42В) (молекулярная масса 251 кДа), фторопласт-2М (Ф2М), гранулы Mn-Zn феррита марки 2000НМ и порошки Li-Mn-Zn феррита. Порошки Ф-42В, Ф2М производились на заводе «ГалоПолимер» (г. Кирово-Чепецк) (серийное производство) с размером частиц 45 – 200 мкм, массовая доля влаги 0,04 %. Полимеры получали по отработанной технологии с применением автоклава и использованием фторсырья. Данные марки полимеров используется для получения пленок и волокон из раствора для изготовления фильтров, лакотканей, одежды специального назначения, сальниковых уплотнений. Изделия из полимера Ф42В характеризуются термостабильностью (потерей массы) не более 0,3 %, прочностью при разрыве 43 МПа, не токсичностью (биосовместим), температурой разложения 360 °С, повышенной стойкостью к концентрированным щелочам, кислотам, антифрикционными свойствами. Ф42В, как и другие сополимеры поливинилиденфторида, является отличным диэлектриком (электросопротивление 10^9 - 10^{10} Ом·м, диэлектрическая проницаемость 9-11,3). Различие данных марок сополимеров состоит в том, что в Ф2М соотношение между мономерами ВДФ и ТФЭ составляет 96/4, а в Ф42В – 71/29. Полистирол марки ПС525 (молекулярная масса 69 кДа, производство ОАО «Нижекамскнефтехим» (Россия) (ГОСТ20282-86)).

Порошки Mn-Zn феррита фракций 45 мкм, 45 – 100 мкм, 100 – 200 мкм, 500 – 630 мкм химическая формула $Mn_{0,58}Zn_{0,26}Fe_{0,16}Fe_2O_4$ были изготовлены по керамической технологии с предварительным гранулированием перед спеканием. Схема основных этапов технологии приведена на рисунке 68. Температура спекания гранулированных порошков производилась при температуре 1250 °С в течение 3 часов в атмосфере аргона. Ферритизацию осуществляли при температуре на 100–200 °С ниже температуры спекания. В качестве пластификатора использовался поливиниловый спирт. По аналогичной технологии получали порошки Li-Mn-Zn феррита химического состава $Li_{0,33}Fe_{2,29}Zn_{0,21}Mn_{0,17}O_4$. Данный феррит использовался в виде порошка без гранулирования.

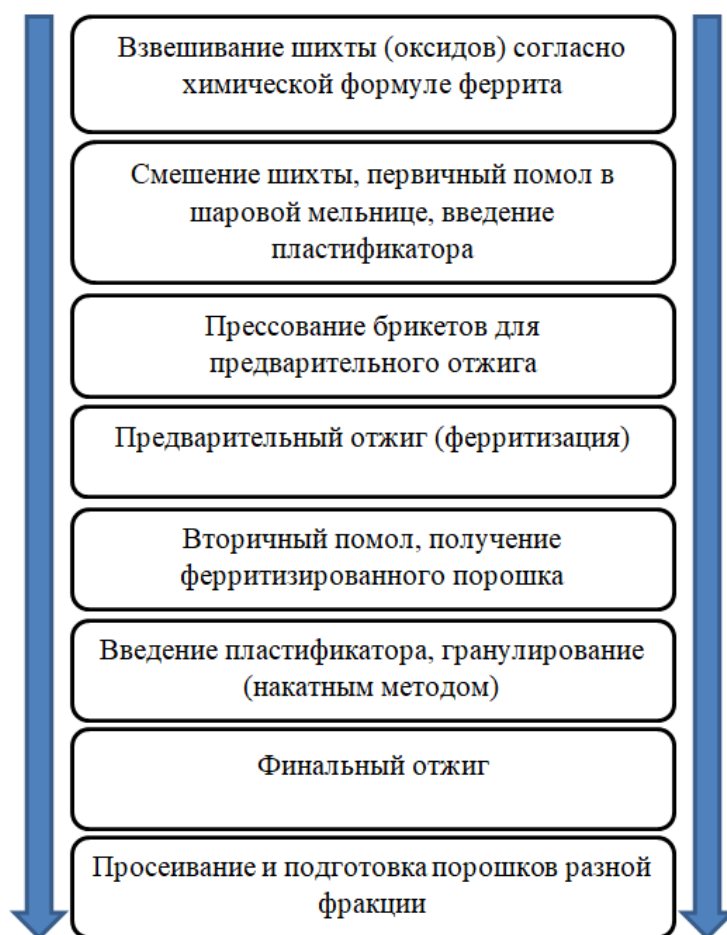


Рисунок 68 – Схема получения порошков Mn-Zn феррита

2.1 Методика получения радиопоглощающих композитов для изучения низкочастотных и высокочастотных электромагнитных свойств

Для получения экспериментальных объектов исследования применялся метод термопрессования. Термопрессование осуществлялось в несколько этапов. На первом этапе производилось получение механической смеси полимер/феррит. Взвешивание навесок производилось на весах HR-250 AZG согласно заданным концентрационным соотношениям между матрицей и наполнителем. Смешение порошков осуществлялось в фарфоровой ступке с поверхностно-активным веществом – этиловый спирт. Было замечено, что между полимерным (Ф42 В) и ферритовым порошком наблюдалось сильное сцепление, предположительно вызванное электростатикой. Отдельные частицы полимера «приклеивали» за счет электростатических сил (остаточной поляризации) от одной до нескольких керамических частиц. Это обстоятельство способствовало смешению компонентов. Однородность распределения компонентов в смеси оценивали косвенно по изменению цвета. На втором этапе полученная смесь прессовалась в пресс-форме из нержавеющей стали (марка У8А). Чертеж пресс-формы представлен на рисунке 69. Прессование производилось с предварительным применением давления ~ 200 МПа (3 раза) для удаления воздушных зазоров. При измерении электромагнитных свойств в СВЧ-диапазоне образцы формовались в кольца (внешний диаметр 16 мм, внутренний диаметр 7

мм, толщина 6 мм). Для измерений в низкочастотном диапазоне (25 – 1 МГц) образцы получались в форме таблеток с диаметром 12,2 мм и толщиной 1 мм.

Эмпирически были подобраны технологические режимы термопрессования с наиболее однородным распределением компонентов в объеме колец. Экспериментальный стенд для термопрессования представлен на рисунке 70. Особое внимание было уделено подбору массы исходных порошков для получения заданной толщины кольца, режимам температурной обработки пресс-заготовок, подбору необходимых давлений для получения монолитных композитов без пор и внутренних трещин, разломов, а также механической подгонке размеров при несоответствии внутреннего и внешнего диаметров. Термопрессование выполняли в следующей последовательности:

- 1) Выставление давления $P_{\text{раб}}$ и включение нагревателя;
- 2) Нагрев пресс-заготовки со скоростью 19,7 °С/мин до температуры $T_{\text{в}}$;
- 3) Выдержка в течение времени $t_{\text{в}}$ с точностью $\pm 2,6$ °С;
- 4) Охлаждение со скоростью 13,7 °С/мин до комнатной температуры;
- 5) Контроль геометрических размеров, механическая подгонка (если требуется).

Параметры технологического процесса термопрессования $P_{\text{раб}}$, $T_{\text{в}}$, $t_{\text{в}}$ в зависимости от типа полимерной матрицы представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Технологические параметры метода термопрессования в зависимости от типа полимерной матрицы

Полимер	$P_{\text{раб}}$, МПа	$T_{\text{в}}$, °С	$t_{\text{в}}$, мин
Ф42	12	190	10
Ф2М	12	190	10
Полистирол 525	12	110	10

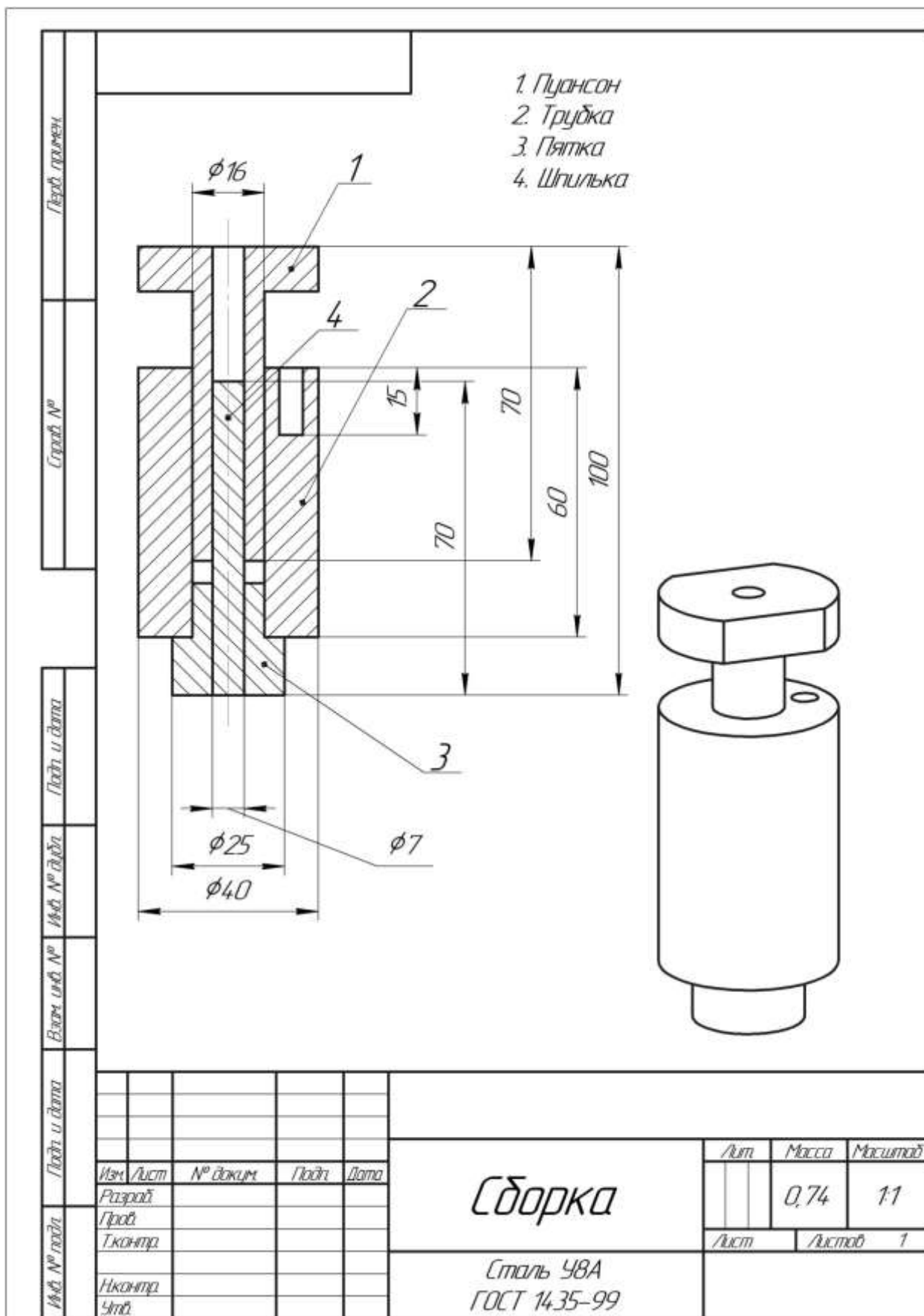
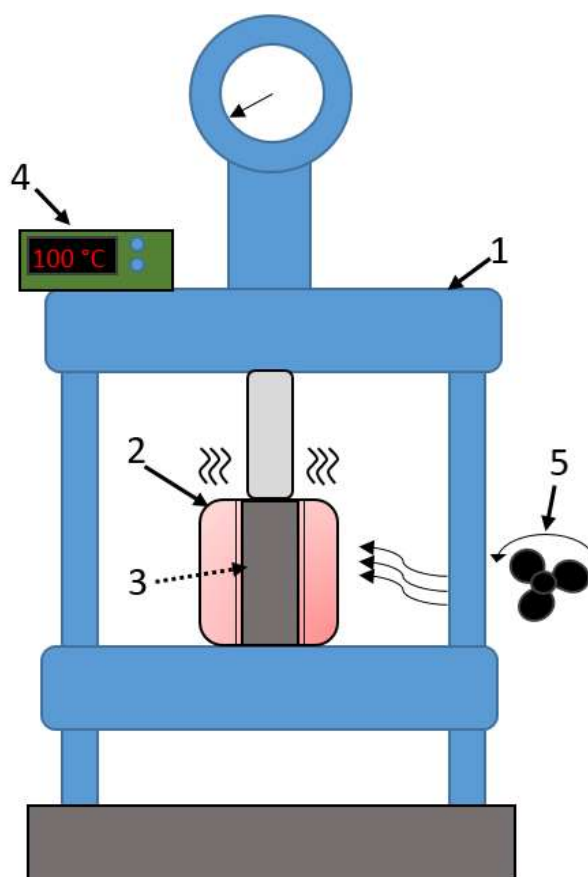


Рисунок 69 – Сборный чертеж пресс-формы для изготовления экспериментальных образцов



1 – гидравлический пресс; 2 – резистивный нагреватель; 3 – пресс-форма; 4 – контроллер температуры; 5 – охлаждающая система

Рисунок 70 – Схематическое изображение экспериментального стенда Nordberg для получения образцов

Список всех изготовленных образцов для проведения экспериментов образцов приведен в таблице 15.

Таблица 15 – Изготовленные экспериментальные образцы. C_m – массовая доля, %; C_v – объемная доля, %

№	Матрица	Наполнитель	C_m , %	C_v , %	Форма
1	Ф-42В	2000НМ (< 45 мкм)	10	4	Кольцо
2	Ф-42В	2000НМ (< 45 мкм)	20	9	Кольцо
3	Ф-42В	2000НМ (< 45 мкм)	30	14	Кольцо
4	Ф-42В	2000НМ (< 45 мкм)	40	21	Кольцо
5	Ф-42В	2000НМ (< 45 мкм)	50	28	Кольцо
6	Ф-42В	2000НМ (< 45 мкм)	60	37	Кольцо
7	Ф-42В	2000НМ (< 45 мкм)	80	61	Кольцо
8	Ф-42В	2000НМ (45-100 мкм)	20	9	Кольцо
9	Ф-42В	2000НМ (45-100 мкм)	40	21	Кольцо
10	Ф-42В	2000НМ (45-100 мкм)	60	37	Кольцо
11	Ф-42В	2000НМ (45-100 мкм)	80	61	Кольцо
12	Ф-42В	2000НМ (100-200 мкм)	20	9	Кольцо
13	Ф-42В	2000НМ (100-200 мкм)	40	21	Кольцо
14	Ф-42В	2000НМ (100-200 мкм)	60	37	Кольцо
15	Ф-42В	2000НМ (100-200 мкм)	80	61	Кольцо

16	Ф-42В	2000НМ (500-630 мкм)	40	21	Кольцо
17	Ф-42В	2000НМ (500-630 мкм)	60	37	Кольцо
18	Ф-42В	2000НМ (500-630 мкм)	80	61	Кольцо
19	Ф-42В	2000НМ (< 45 мкм)	10	4	Таблетка
20	Ф-42В	2000НМ (< 45 мкм)	20	9	Таблетка
21	Ф-42В	2000НМ (< 45 мкм)	30	14	Таблетка
22	Ф-42В	2000НМ (< 45 мкм)	40	21	Таблетка
23	Ф-42В	2000НМ (< 45 мкм)	50	28	Таблетка
24	Ф-42В	2000НМ (< 45 мкм)	60	37	Таблетка
25	Ф-42В	2000НМ (< 45 мкм)	80	61	Таблетка
26	ПС525	2000НМ (< 45 мкм)	10	4	Кольцо
27	ПС525	2000НМ (< 45 мкм)	20	9	Кольцо
28	ПС525	2000НМ (< 45 мкм)	30	14	Кольцо
29	ПС525	2000НМ (< 45 мкм)	40	21	Кольцо
30	ПС525	2000НМ (< 45 мкм)	50	28	Кольцо
31	ПС525	2000НМ (< 45 мкм)	60	37	Кольцо
32	Ф2М	Li-Mn-Zn феррит	20	0,09	Кольцо
33	Ф2М	Li-Mn-Zn феррит	40	0,20	Кольцо
34	Ф2М	Li-Mn-Zn феррит	60	0,36	Кольцо
35	Ф2М	Li-Mn-Zn феррит	80	0,60	Кольцо
36	ПС525	Li-Mn-Zn феррит	20	0,20	Кольцо
37	ПС525	Li-Mn-Zn феррит	40	0,36	Кольцо
38	ПС525	Li-Mn-Zn феррит	60	0,60	Кольцо
32	Ф2М	Li-Mn-Zn феррит	20	0,09	Таблетка
33	Ф2М	Li-Mn-Zn феррит	40	0,20	Таблетка
34	Ф2М	Li-Mn-Zn феррит	60	0,36	Таблетка
35	Ф2М	Li-Mn-Zn феррит	80	0,60	Таблетка

2.2 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ для изучения структурных свойств исходных компонентов и композитов

Дифракционные методы для определения кристаллографической структуры веществ активно используются в XXI веке как мощный инструмент для комплексного изучения новых материалов [184]. Как известно, атомы в веществе образуют кристаллические структуры и микроструктуры [185]. Эти структуры обладают периодичностью расположения атомов, которая сильно зависит от внешних факторов, таких как температура, давление и скорость охлаждения при затвердевании. Твердые элементы и их соединения можно разделить на аморфные, поликристаллические и монокристаллические материалы. Аморфные твердые материалы изотропны, потому что их расположение атомов не периодично. Физические свойства аморфных тел во всех направлениях одинаковы. Кристаллические материалы имеют анизотропные свойства, потому что их атомы расположены в регулярном периодичном и повторяющемся порядке, а их физические свойства меняются в зависимости от направления. Поликристаллические материалы представляют собой агрегаты кристаллов (кристаллитов) различной формы и размеров. Свойства поликристаллических материалов сильно зависят от распределения размеров, формы и ориентации кристаллитов. Около 95% большинства твердых веществ являются кристаллическими. Существует международный центр дифракционных данных

(ICDD), который насчитывает около 50000 неорганических и 25000 органических дифрактограмм [186]. Наиболее часто исследователями используется рентгеновская дифракция с использованием рентгеновского дифрактометра. Для изучения фазового состава, структурных параметров кристаллической решетки материалов используется метод порошков. Следует определить условие дифракции рентгеновских лучей в кристаллах. На рисунке 71 показана система плоскостей кристалла с межплоскостным расстоянием d . Угол θ – угол между падающим лучом и плоскостью отражения (угол дифракции), используется в рентгеновском анализе как пространственная координата дифракционной картины. Дифрактограмма представляет собой зависимость интенсивности отраженного излучения от пространственных координат. Зависимость между межплоскостным расстоянием и углом θ задается уравнением Вульфа-Брэгга:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (30)$$

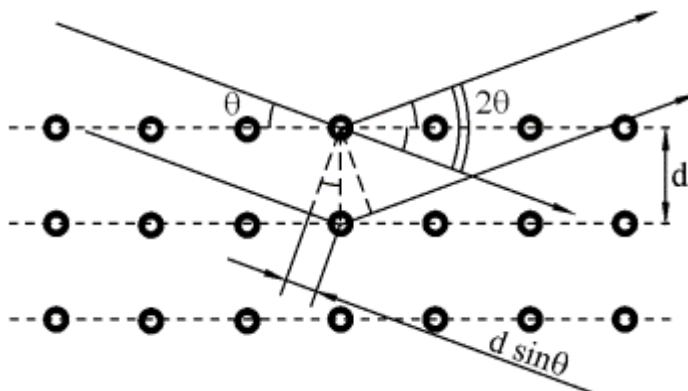
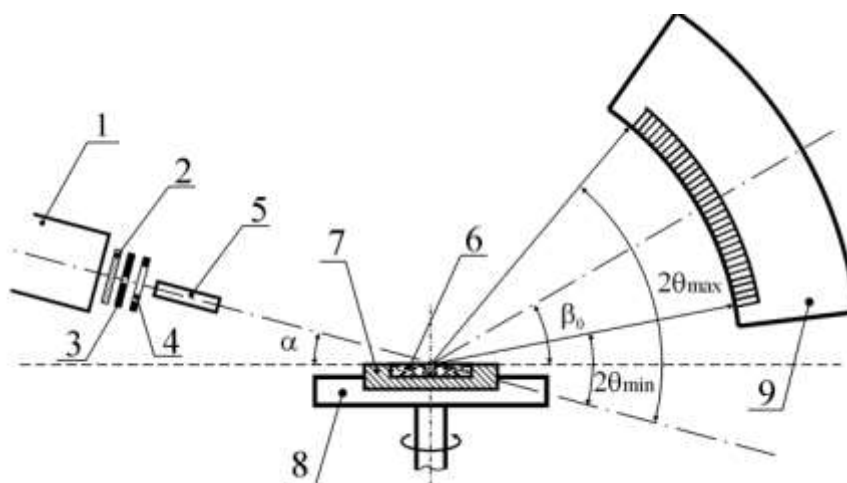


Рисунок 71 – Дифракция рентгеновских лучей на атомных плоскостях

В современных рентгеновских дифрактометрах используется гониометр с рентгеновским излучателем и детектором. Такая система позволяет получать зависимости $I(2\theta)$ с точностью до сотых долей градуса. Самый распространенный метод съемки – θ - θ сканирование при фокусировке по Брэггу-Брентано. В таком случае образец в кювете остается неподвижным, в то время как источник излучения и детектор двигаются с одинаковой угловой скоростью навстречу друг другу. Существуют также дифрактометры с позиционно-чувствительным детектором. В настоящей работе был использован дифрактометр «Дифрей», в котором во время съемки источник и детектор неподвижны. Детектор выполнен таким образом, что ячейки преобразующие рентгеновское излучение в электрический сигнал, расположены по дуге (рисунок 72). Такая конфигурация детектора может обеспечивать время съемки около нескольких минут. Прибор характеризуется компактностью, экспрессностью, легкостью перестройки, невысокой стоимостью. Однако данные преимущества достигаются за счет небольшого снижения точности и разрешения.

Рентгенофазовый анализ основывается на том, что каждый поликристаллический материал имеет уникальную дифракционную картину или набор межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей, которые служат подобно отпечаткам пальцев у человека [186]. При идентификации фаз определяют положения пиков и интенсивности дифракции образца, а также рассчитывают соответствующие

межплоскостные расстояния по закону Брэгга. Таким образом, каждая фаза в исследуемом образце может быть идентифицирована с помощью программного поиска в базе данных по стандарту порошковой дифракции (например, JCPDS). Эти базы соответствуют зарегистрированным значениям межплоскостного расстояния самой сильной линии пиковой интенсивности определенного материала, в то время как количественное определение фазы может быть совершено с использованием пиковых значений интенсивности наиболее сильной линии в зависимости от массовых долей фаз в смеси [187].



1 – трубка, 2 – фильтр, 3 – горизонтальная щель, 4 – вертикальная щель, 5 – коллиматор, 6 – образец, 7 – кювета, 8 – столик, 9 – координационный детектор
 α – угол установки источника излучения, β_0 – угол установки детектора, $2\theta_{\min} \dots 2\theta_{\max}$ – диапазон углов съемки дифрактограммы

Рисунок 72 – Съемка на дифрактометре «Дифрей»

Для определения размеров кристаллитов или размера зерен производится по уравнению Дебая-Шеррера:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}, \quad (31)$$

где D – размер кристаллита;

K – константа Шеррера (равная 0,9);

λ – длина рентгеновского излучения;

B – ширина на полувысоте в радианах.

Определение размера кристаллита основано на том принципе, что уменьшение размера кристаллита (области когерентного рассеяния) приводит к увеличению ширины дифракции (уширение пика). Следовательно, увеличенная ширина свидетельствует о том, что в малом кристаллите недостаточно плоскостей для полной интерференции. Однако следует учитывать, что вклад в ширину пика могут давать конструкционные особенности дифрактометра, механические напряжения в образце. При наличии механических напряжений в образце используют методику Уильямсона-Холла [188], в которой

предполагается, что уширение складывается из уширения из-за размера кристаллита B_D и уширения из-за микронапряжений B_ε . В таком случае можно записать уравнение:

$$B_t \cos \theta = C\varepsilon \sin \theta + \frac{K\lambda}{D}, \quad (32)$$

где B_t – уширение пика,

ε – напряжение кристаллической решетки,

D – средний размер кристаллита,

C – константа.

2.3 Высокочастотные измерения диэлектрической и магнитной проницаемости с использованием векторного анализатора цепей

Для измерений высокочастотных электрофизических характеристик материалов широкое распространение получили методы, использующие векторные анализаторы цепей [189]. Анализатор цепей (АЦ) – мощный инструмент для анализа электрических свойств четырехполюсников. Анализатор цепей характеризуется высокой эффективностью и точностью измерений. В качестве четырехполюсника могут выступать усилители, фильтры, сложные устройства, а также волноводы, в которых располагаются экспериментальные образцы. В общем случае, измеряемый объект в зарубежной литературе называют «device under test (DUT)».

Измерения характеристик DUT происходят по следующей последовательности: синусоидальный сигнал, генерируемый анализатором цепей, подается к DUT; отраженный и прошедший сигнал также измеряются анализатором (с помощью приемника сигналов) с фиксированием изменения амплитуды и фазы. Векторный анализатор цепей (ВАЦ) способен регистрировать изменения амплитуды и фазы переменного сигнала. Схематично измерение четырехполюсника с помощью ВАЦ можно изобразить на рисунке 6. У четырехполюсника измеряются отраженный сигнал в порте 1, прошедший сигнал из порта 1 в порт 2, отраженный сигнал от порта 1, прошедший сигнал из порта 2 в порт 1. Эти величины могут быть выражены через параметры рассеяния (S-параметры) [190]. S-параметры определяются как отношения амплитуд отраженного и исходного сигналов (или отраженных и падающих волн). В случае четырехполюсника для полной характеристики необходимы четыре S-параметра S_{11} , S_{21} , S_{12} и S_{22} . S_{11} и S_{22} — это входной и выходной коэффициенты отражения на портах 1 и 2 соответственно. S_{21} и S_{12} представляют коэффициенты прямой и обратной передачи соответственно.

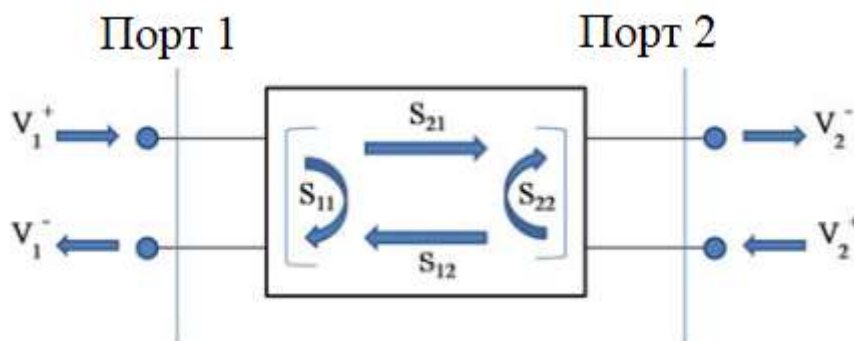


Рисунок 73 – Схематичное изображение измерений четырехполюсника с помощью векторного анализатора цепей

Для S-параметров можно записать матричное уравнение:

$$\begin{bmatrix} V_1^- \\ V_2^- \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_1^+ \\ V_2^+ \end{bmatrix}, \quad (33)$$

В общем виде S-параметры можно записать как:

$$S_{mn} = \left. \frac{V_m^-}{V_n^+} \right|_{V_{m \neq n}^+ = 0}. \quad (34)$$

Уравнение 33 подразумевает, что S-параметры представляют собой отношения измерений отраженной и падающей волн, при этом другой порт нагружен на эталонный импеданс. Базовая модель ВАЦ схематично показана на рисунке 74. Радиочастотный (СВЧ) генератор генерирует сигнал, который подается на DUT с измерением отклика. Высокочастотный переключатель, используемый с источником, передает сигнал на один из тестовых портов. Направленные ответвители используются для разделения сигналов. С помощью ответвителей измеряется падающий сигнал, который используется в качестве эталона для расчета отношения амплитуд, и разделяется падающий сигнал (V^+) и отраженный сигнал (V^-) на входе к DUT.

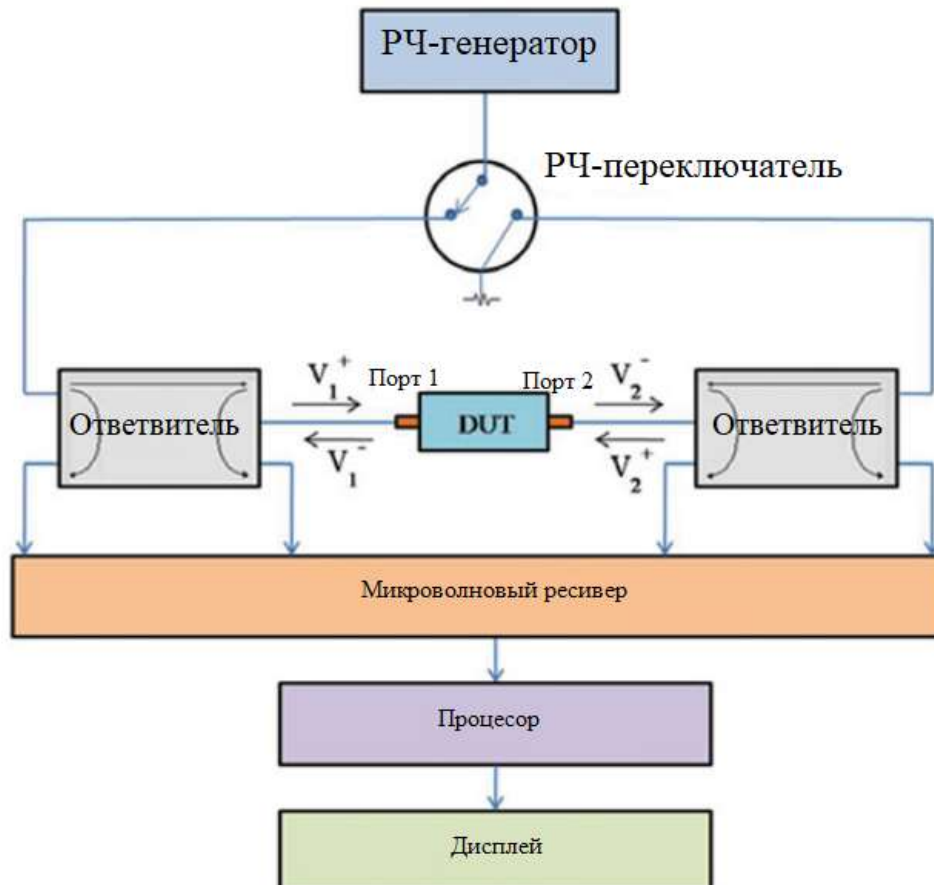


Рисунок 74 – Блочная диаграмма векторного анализатора

Микроволновые приемники используются для преобразования РЧ-сигнала с понижением частоты до более низкой промежуточной частоты. Некоторые ВАЦ имеют четыре приемника, а некоторые — три. Информация об амплитуде и фазе из сигнала промежуточной частоты извлекается с помощью аналого-цифрового преобразователя (АЦП) и цифровой обработки сигнала. После этого выполняется коррекция ошибок и отображаются данные измерений. Измерения S-параметров с помощью ВАЦ содержат ошибки измерения из-за несовершенства ВАЦ и тестовой установки, шума и дрейфа сигнала. Некоторые ошибки измерения исправляются с помощью процедуры калибровки, в то время как остаточные ошибки становятся источником неопределенности, связанной с методикой измерений. Точность измерений можно повысить, зная, как возникают ошибки во время измерений и как их исправить. Процедура калибровки требует замеров определенной комбинации одно- и двухпортовых стандартов. Стандарты с одним портом и двумя портами включают Short, Open, Load и Thru. При калибровке стандартом Short рассчитываются такие калибровочные коэффициенты, чтобы коэффициент отражения составлял 1. В случае волноводных систем Short эталон может представлять собой проводящую пластину, установленную на фланце волновода измерительного порта. Для коаксиального Open стандарта необходимо использовать закрытую конструкцию, поскольку на открытом конце внутреннего проводника может возникать излучение. В закрытой конструкции на открытом конце внутреннего проводника формируется частотно-зависимая краевая емкость. Стандарт Load или согласования имеет широкополосный импеданс, который должен соответствовать импедансу тестируемой системы. В идеальном случае калибровка по стандарту Load подразумевает отсутствие отражений, или равенство нулю коэффициента отражения. Прямое соединение между двумя тестовыми портами называется Thru стандартом.

В настоящей работе использовался широко распространенный метод измерения комплексных комплексной диэлектрической проницаемости ϵ_r^* и комплексной магнитной проницаемости μ_r^* Никельсона-Росса-Вира. Этот метод использует технику линии передачи/отражения с измерением S_{11} , S_{12} , S_{22} , S_{21} параметров и фазовых углов. Метод линий передачи/отражения является популярным методом широкополосных измерений. В методе предполагается, что распространяется только основная мода волновода (мода ТЕМ в коаксиальной линии и мода ТЕ в волноводах). Во время измерений обрезац размещается в измерительной секции коаксиальной линии, которая подключена к ВАЦ. Перед измерением выполняется калибровка по стандартам Short, Open, Load и Thru. Для калибровки коаксиальной линии (16 мм внешний диаметр, 7 мм внутренний диаметр) использовались эталоны закороченной ячейки, нагрузки 373 Ом, пустой линии, сделанные из меди, а также специальное программное обеспечение для компьютера. Измеренные S-параметры тесно связаны с комплексной диэлектрической и магнитной проницаемостью материала, что позволяет произвести преобразование s-параметров в ϵ_r^* , μ_r^* путем решения уравнений с помощью компьютерной программы. Процесс обработки S-параметров представлен на схеме на рисунке 75.

Математическая модель Никельсона-Росса-Вира

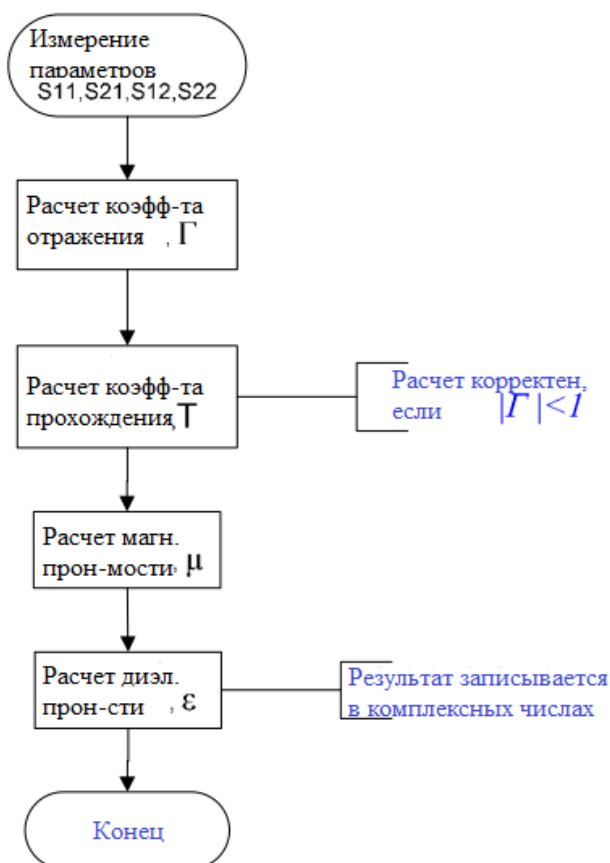


Рисунок 75 – Диаграмма расчета по методике Никельсона-Росса-Вира

Связь между измеренными S-параметрами и коэффициентом отражения Γ и коэффициентом прохождения T задается уравнениями:

$$S_{11} = \frac{\Gamma(1-T^2)}{(1-\Gamma^2T^2)}, \quad (35)$$

$$S_{21} = \frac{T(1-\Gamma^2)}{(1-\Gamma^2T^2)}, \quad (36)$$

Расчет коэффициента отражения выполняется по формуле:

$$\Gamma = X \mp \sqrt{X^2 - 1}, \quad (37)$$

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

Для уравнения (8) важно условие $|\Gamma| < 1$ для нахождения корректных значений корня относительно S-параметров.

Коэффициент отражения записывается как:

$$T = \frac{S_{11} + S_{21} - \Gamma}{1 - (S_{11} + S_{21})\Gamma}. \quad (38)$$

В следующем шаге дается произвольная оценка λ_g (длина ЭМВ в образце), используя предполагаемые значения ϵ_r^* , μ_r^* . Рассчитывается параметр Λ по уравнению:

$$\frac{1}{\Lambda} = j \frac{j \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\varepsilon_r^* \mu_r^* - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_c}\right)^2}}{2\pi}, \quad (39)$$

где λ_0 – длина волны ЭМВ,

λ_c – длина волны отсечки измерительной ячейки.

Зная значение параметра Λ можно найти значение коэффициента прохождения T по формуле (40):

$$\frac{1}{\Lambda^2} = - \left(\frac{1}{2\pi L} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \right)^2, \quad (40)$$

где L – длина образца.

Если расчетное предполагаемое значение коэффициента отражения совпадает со значением коэффициента отражения, полученным прямым расчетом из S-параметров, то можно однозначно определить параметр n , который возникает при взятии натурального логарифма $\ln(1/T)$ комплексного числа. Далее производится расчет значений комплексных ε_r^* , μ_r^* по формулам (41), (42):

$$\mu_r^* = \frac{1+\Gamma}{\Lambda(1-\Gamma) \sqrt{\frac{1}{\lambda_0^2} - \frac{1}{\lambda_c^2}}}, \quad (41)$$

$$\varepsilon_r^* = \frac{\lambda_0^2}{\mu_r^*} \left(\frac{1}{\lambda_c^2} - \left[\frac{1}{2\pi L} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \right]^2 \right). \quad (42)$$

В настоящей работе использовался ВАЦ компании Rohde & Shwartz модели ZVL-13 с рабочими частотами в диапазоне от 0,001 до 7 ГГц.

2.4 Низкочастотные измерения диэлектрической и магнитной проницаемости с использованием измерителя иммитанса

Измерение диэлектрической проницаемости и магнитной проницаемости в диапазоне частот от 25 Гц до 1 МГц производилось с использованием измерителя иммитанса Е7-20. Данный прибор работает по принципу вольтметра-амперметра и измеряет импеданс электрических цепей и фазовый угол с пересчетом в электрическую емкость C и индуктивность L с учетом параллельной или последовательной эквивалентной электрической схемы. Для измерения диэлектрической проницаемости методом термопрессования изготавливались композиционные образцы в форме таблеток с диаметром 12,2 мм и высотой 1 мм по тем же технологическим режимам и составам, приведенным в п. 2.1. С обеих сторон таблеток наносились медные электроды через маски с диаметром 12 мм методом термического распыления на вакуумной установке УВН-71. Рабочий вакуум при процессе напыления поддерживался на уровне $1 \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст., температура подложек ~ 30 °С. Толщина подбиралась к каждому образцу такая, чтобы сопротивление измеренное двумя зондами было менее 4 Ом. Измерение электроемкости и тангенса угла диэлектрических потерь производилось в температурном диапазоне 25 – 100

°С в атмосфере воздуха. Для температурных измерений использовалась резистивная печька с держателем образцов с тепловой изоляцией электрических контактов. Температура контролировалась термопарой типа *Kα*. Для измерения низкочастотной магнитной проницаемости на полученные кольца наматывалась медная проволока с лаковой изоляцией (диаметр ~ 0,5 мм). Пересчет в диэлектрическую и магнитную проницаемости производился по формулам:

$$\varepsilon_r' = \frac{Cd}{\varepsilon_0 S}, \quad (43)$$

$$\varepsilon_r'' = \varepsilon_r' \cdot tg \delta_\varepsilon, \quad (44)$$

$$\mu_r' = \frac{L \cdot 2\pi}{\mu_0 N^2 h \ln R/r}, \quad (45)$$

где d – толщина таблетки;

S – площадь контакта;

N – количество витков;

h – высота кольца;

R – внешний радиус кольца;

r – внутренний радиус кольца.

Электрическая проводимость пересчитывалась из измерений сопротивления R . Для измерений сопротивления на постоянном токе использовался электромметр Keithley 6514. Формула для расчета приведена ниже:

$$\sigma = \frac{d}{R \cdot S}. \quad (46)$$

Для оценки энергии активации проводимости в композитах экспоненциальная формула зависимости электрической проводимости от температуры для диэлектрических материалов:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a/kT}, \quad (47)$$

где σ – проводимость,

E_a – энергия активации

Зависимость проводимости от температуры строилась в Аррениусовских координатах $\ln \sigma(1000/T)$. В таком случае можно записать, что энергия активации в эВ:

$$E_a = k/11,6, \quad (48)$$

где k – коэффициент наклона прямой.

2.5 Вибрационная магнитометрия для изучения магнитостатических свойств ферритового порошка

Для изучения магнитостатических свойств ферритов применялся метод вибрационной магнитометрии. В основе метода лежит индуцирование переменного

магнитного потока в детектирующей катушке в постоянном магнитном поле образцом, который закреплен на вибрирующей штоке. Возникающую ЭДС по закону электромагнитной индукции, которая пропорциональна намагниченности образца, можно улавливать с помощью синхронного усилителя. Для измерения постоянного магнитного поля используется датчик Холла. В работе использовался вибромагнитометр ВМ-07 с частотой колебаний штока 40 Гц и с максимальным постоянным магнитным полем в зазоре электромагнитка $\pm 12,5$ кЭ. Порошки феррита засыпались в немагнитную кювету и крепились на конце штока. В ходе проведения измерений были получены петли магнитного гистерезиса при н.у.

2.6 Сканирующая электронная микроскопия

Изучение морфологии и микроструктуры ферритовых порошков производилась с помощью метода растровой (сканирующей) электронной микроскопии (рисунок 76). В данном методе поверхность облучается узко сформированным пучком электронов. Диаметр сканирующего пятна составляет около 5 нм. Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) движением луча обегает поверхность исследуемого объекта. При этом луч проникает вглубь поверхности и создает электронную, фотонную эмиссию. Полученные изображения формируются от вторичных, отраженных и поглощенных электронов.

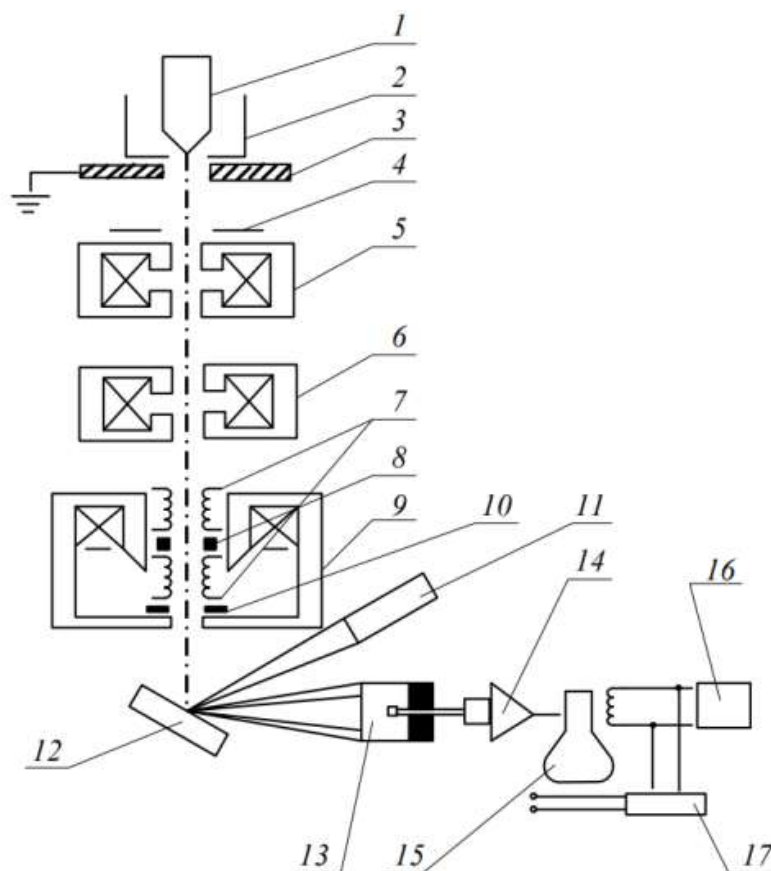


Рисунок 76 – Схема устройства СЭМ: 1 – катод, 2 – цилиндр Венельта, 3 – анод, 4, 10 – диафрагмы, 5, 6, 9 – электромагнитные линзы, 7 – электромагнитная отклоняющая катушка, 8 – стигматор, 11 – рентгеновский спектрометр, 12 – образец, 13 –

вторичные электроны, 14 – усилитель, 15 – электронно-лучевая трубка, 16 – генератор развертки, 17 – блок управления увеличением

СЭМ состоит из следующих элементов: электронной пушки 1-3, эмитирующей электроны; электронно-оптической системы 4-10, формирующей электронный пучок и обеспечивающей его прохождение на поверхности образца 12; системы формирующей изображение 11-17. Рабочая камера микроскопа в процессе исследования образцов откачивается до давления $\sim 10^{-3}$ Па.

В работе использовался сканирующий электронный микроскоп Zeiss EVO 10 с приставкой энергодисперсионного анализа EDX AZtecLive Advanced Ultim Max 40 detector. Ускоряющее напряжение при съемке составляло 20 кВ.

2.7 Инфракрасная спектроскопия и дифференциально-сканирующая калориметрия

Дифференциально сканирующая калориметрия

Дифференциально сканирующая калориметрия (ДСК) метод, позволяющий измерять теплоту различных процессов. Это могут быть химические реакции, фазовые переходы, теплоемкость. Теплота является функцией, описывающей перераспределение энергии системы в пространстве. Теплоперенос между двумя точками возможен в том случае, когда температура этих точек различна и величина теплового потока пропорциональна разнице температур. Дифференциальной калориметрию называют по той причине, что теплота определяется через тепловой поток Φ – производную теплоты по времени. В ДСК тепловые потоки измеряются по разнице температур в двух точках измерительной системы в один момент времени. По этой причине все ДС калориметры имеют две одинаковые измерительные ячейки (рисунок 77). Ячейку исследуемого образца (sample, S) нагревают и ячейку эталонного образца (reference, R) нагревают с помощью печи (F, furnace). Ячейки выполнены максимально одинаково: одинаковые тигли, сенсоры, расстояния до нагревателя. Экспериментально определяется зависимость от времени разницы температур между ячейкой с образцом и эталонной ячейкой.

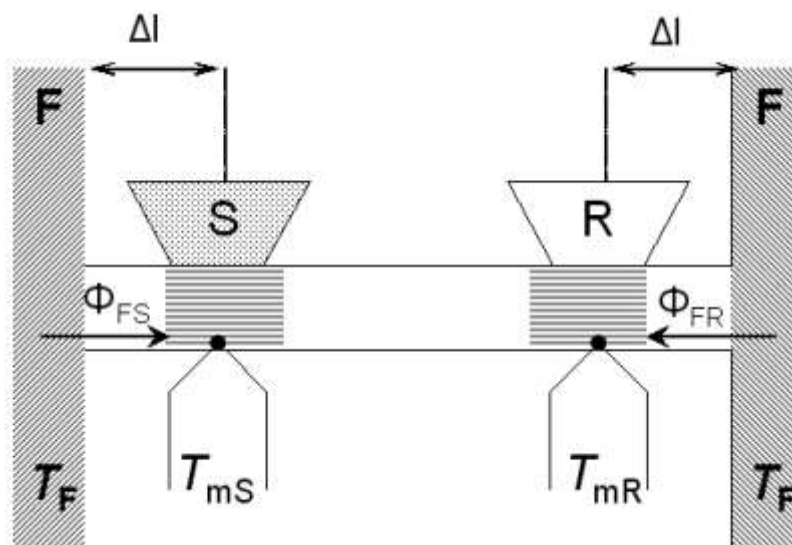


Рисунок 77 – Схема измерительной системы ДСК

Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия полимеров и полимерных композитов основана на способности полимерного вещества взаимодействовать с ЭМИ в области длин волн 2,5 – 25 мкм (обратная длина волны $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, средняя ИК-область). ИК-спектр содержит информацию о характере упаковки и ориентации или дезориентации молекулярных цепей, наличии кристаллических фаз и их количественном содержании, об особенностях межмолекулярного взаимодействия и другие данные о кинематике и динамике цепей. Одна из множества целей ИК-спектроскопии – это решение вопросов взаимосвязи структуры молекул полимера и макроскопических свойств полимера. С помощью ИК-спектроскопии можно проводить качественный анализ методом калибровочных кривых или методом базовых линий. В первом случае измеряют ИК-спектр эталонного образца с известной толщиной и концентрацией, что с применением закона Ламберта-Бера позволяет определять концентрацию вещества в других образцах по интенсивностям линий поглощения. Если имеются выраженные потери на отражение и рассеяние линий, то пользуются методом базовых линий, при котором экспериментальный спектр подгоняется к определенной базовой линии, которая является касательной к определенному максимуму. Как и в любом виде спектроскопии в ИК-спектроскопии возможно применение метода подгонки, при которой экспериментальный спектр описывается суммой отдельных пиков (функции Лорентца, Гаусса). На рисунке 78 представлена оптическая схема спектрометра.

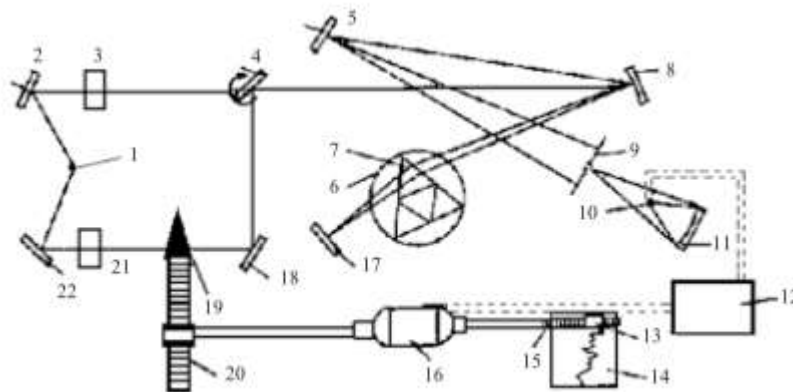


Рисунок 78 – Оптическая схема двухлучевого спектрометра

Излучение от силового стержня 1 направляются зеркалами 2 и 22 на кювету с поглощающим веществом 3 (рабочий канал) и кювету сравнения 21. Зеркалами 4 и 18 потоки ЭМИ перенаправляются на сферическое зеркало 8. Зеркало 4 вращается и пропускает поочередно на сферическое зеркало 8 поток, прошедший через кювету с изучаемым веществом, и поток, прошедший через сравнительную кювету. Сферическое зеркало 8 находится в фокусе источника ЭМИ, поэтому оно направляет поток параллельным пучком на призму 7, которая вместе с двумя призмами находится на столике 6. Излучение, разложенное призмой 7 в спектр, отражается плоским зеркалом 17 и вторично проходит через призму. Сферическое зеркало 8 отражает излучение на плоское

зеркало 5, и изображение спектра получается в плоскости, где помещена щель 9. Монохроматический свет, прошедший через выходную щель, сферическим зеркалом 11 фокусируется на термоэлемент 10.

При равенстве интенсивностей световых потоков, пропущенных кюветами с образцом, и сравнительной интенсивности термоэлемент не дает никакого сигнала. При поглощении света экспериментальным веществом на термоэлемент попадают пучки света разной интенсивности, и в нем возникает пульсирующий ток, который подается на усилитель переменного тока 12. Увеличенное напряжение от усилителя подается на мотор 16, который через механический привод 20 перемещает фотометрический клин 19, ослабляющий поток излучения в канале сравнения 21 до интенсивности потока излучения, прошедшего через кювету с исследуемым веществом (нулевой метод в оптике). Фотометрический клин связан с пером 13 записывающего устройства, которое перемещаясь, отмечает на диаграммной ленте 14 пройденное клином расстояние. Это расстояние пропорционально поглощению исследуемого вещества. Изменение рабочего диапазона волновых чисел осуществляют быстрым поворотом столика с тремя призмами.

В современных ИК-спектрометрах используется интерферометр Майкельсона. Применение такого интерферометра позволяет получать Фурье образ прошедшего через образец, которое затем восстанавливается с помощью Фурье преобразований. Такую методику также называют ИК Фурье спектроскопией.

2.8 Выводы к главе

1) Собран экспериментальный стенд для получения композитов с матрицами из термопластичных полимеров, определены оптимальные параметры процесса (давление, температура, длительность) для получения образцов в виде колец и таблеток без трещин и пор.

2) Методом термопрессования получены композиты составов Ф42В/2000НМ, Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит, ПС525/2000НМ, ПС525/Li-Mn-Zn феррит с различными массовыми концентрациями и фракциями феррита 2000НМ.

2) Рассмотрены основы методик рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа, диэлектрической спектроскопии, измерения электромагнитных характеристик с применением векторного анализатора цепей, сканирующей электронной микроскопии, дифференциально-сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии.

Глава 3 Моделирование эффективных диэлектрической проницаемости и магнитной проницаемости композитов. Моделирование радиопоглощающих характеристик

3.1 Модели расчета эффективной диэлектрической проницаемости гетерогенных сред

При разработке композитных РПМ важной задачей является предсказание электромагнитных характеристик композитов [191], [192], [53]. Как показано выше, коэффициент отражения на металлической пластине зависит от значений ε_r^* , μ_r^* и их частотной дисперсии. Из видов этих спектров можно определить частотные области с максимальными диэлектрическими и магнитными потерями, что важно для определения рабочего частотного диапазона РПМ.

Весьма важно получать теоретические предсказания электромагнитных параметров материалов, установить общую зависимость и связь между различными микроструктурными и макроскопическими величинами композиционных материалов. Для описания электрофизических свойств композитов часто используют подход эффективной среды или эффективных свойств композитов. Композитные материалы представляют собой многокомпонентные и/или многофазные (состояние) системы. Характеристики такого материала определяется каждым компонентом (фазой). Макроскопическое свойство композита отличается от свойства любого отдельного компонента и определяется коллективным взаимодействием, вносимым всеми компонентами, образующими систему. Можно сказать, что эффективное свойство на самом деле является эквивалентным свойством гипотетического простого материала (гомогенного с одним компонентом и фазой), который дает такой же отклик, как и сложный материал, при тех же заданных условиях. Различные компоненты и фазы в гетерогенной системе (композите) будут демонстрировать различное поведение при варьируемых условиях окружающей среды и внешних воздействиях. Общие свойства системы также являются функциями, зависящими от свойств компонентов, что приводит к различным эквивалентным простым системам (моделям).

Эффективную диэлектрическую проницаемость ε_{eff} выводят из соображения, что на гетерогенную систему действует макроскопическое поле E , усредненное по объемам, превосходящим размер неоднородностей и включающим большое число включений. Пусть имеется диэлектрическая среда (матрица) со значением диэлектрической проницаемости ε_1 , в которой распределены диэлектрические частицы со значением диэлектрической проницаемости ε_2 . Гетерогенную систему считают однородной и изотропной средой. При низких концентрациях дисперсных частиц и настолько больших расстояниях между ними, что взаимной поляризацией можно пренебречь, можно применять формулу Ландау-Лифшица [193], [194]:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 + C_v(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) - \frac{C_v(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)^2}{3(\varepsilon_1 + C_v(\varepsilon_2 - \varepsilon_1))}, \quad (49)$$

где C_v – объемная доля включений

Изотропность электрических свойств системы нарушается при наличии предпочтительных направлений поляризации в макроскопическом масштабе. Это условие выполняется в случаях преимущественной ориентации границ разделов между компонентами. Можно выделить два крайних случая ориентации выровненных плоских границ раздела (слоев) по отношению к направлению электрического поля (рисунок 79). В случае, когда внешнее поле приложено вдоль направления слоев (параллельно протяженности слоев) с разными диэлектрическими свойствами, формула расчета ε_{eff} будет записываться как:

$$\varepsilon_{eff} = (1 - C_v) \cdot \varepsilon_1 + C_v \cdot \varepsilon_2, \quad (50)$$

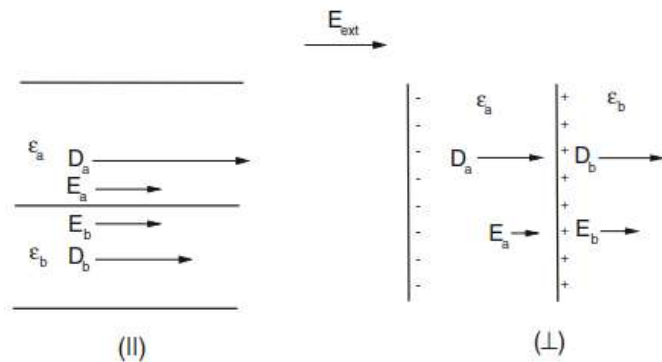


Рисунок 79 – Сечения слоистой структуры с параллельной (левый рисунок, отсутствие экранирующих зарядов на границах раздела) и перпендикулярной (правая часть, максимальная плотность экранирующих зарядов) ориентацией по отношению к электрическому полю

Если поле приложено перпендикулярно слоям, то расчет эффективной проницаемости можно выполнить по формуле:

$$\frac{1}{\varepsilon_{eff}} = \frac{(1 - C_v)}{\varepsilon_1} + \frac{C_v}{\varepsilon_2}, \quad (51)$$

Приведенные выше случаи являются предельными в том смысле, что показывают предельные высокие (в случае параллельного поля) и низкие (в случае перпендикулярного поля) значения ε_{eff} . Значение эффективной проницаемости для других моделей лежит между вышеописанными предельными случаями. Стоит отметить, что в случае перпендикулярно приложенного поля возникают экранирующие электрическое поле заряды и однородность макроскопического поля может нарушаться. Особенно это проявляется, если существует большая разница между диэлектрической проницаемостью включений и матрицы. В таком случае рассматривают теорию когерентных полей, которая учитывает деполяризующие поля включений. Результатом такого подхода, для случая, когда сферические включения удалены достаточно далеко друг от друга, является уравнение Максвелла-Гарнета:

$$\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1} = 1 + \frac{3(\alpha_\varepsilon - 1)C_v}{(\alpha_\varepsilon + 2) - (\alpha_\varepsilon - 1)C_v}, \quad (52)$$

где $\alpha_\varepsilon = \varepsilon_2/\varepsilon_1$

Рассмотрение диэлектрических смесей может быть основано на упрощенной микроскопической модели с поляризацией компонентов, представленной точечными диполями [195]. Взаимная поляризация включений чувствительна к их распределению в матрице. Для статистической механической смеси можно использовать формулу Бруггемана:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{H_b + \sqrt{H_b^2 + 8\varepsilon_2\varepsilon_1}}{4}, \quad (53)$$

где $H_b = (3(1 - C_v)\varepsilon_1 + (3C_v - 1)\varepsilon_2)$.

Другой формулой, рассчитанной из похожих соображений, является формула для когерентного потенциала:

$$\varepsilon_{eff} = \frac{H_b + \sqrt{H_b^2 + 12(1 - C_v)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\varepsilon_1}}{4}, \quad (54)$$

где $H_b = (4(C_v - 1)\varepsilon_1 + (1 - 4C_v)\varepsilon_2)$.

Также, для статистических смесей может применяться формула Лихтенеккера:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1^{1 - C_v} \varepsilon_2^{C_v}. \quad (55)$$

Модель Гамильтона – Кроссера вводит фактор формы (n) в выражение для расчета эффективной проницаемости включений из несферических частиц.

$$\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1} = \frac{\alpha_\varepsilon + (n - 1) + (n - 1)(\alpha_\varepsilon - 1)C_v}{\alpha_\varepsilon + (n - 1) + (1 - \alpha_\varepsilon)C_v}, \quad (56)$$

Основной проблемой расчета эффективных проницаемостей по существующим базовым моделям является то, что при выводе формул сложно учесть взаимную поляризацию соседних включений. Также результаты расчетов плохо согласуются в случае высоких значений α_ε (при сильном различии в значениях диэлектрической проницаемости матрицы и включений). Ранее, была разработана формула для распределения проводящих включений в диэлектрической матрице [191], в которой предполагалось, что проводящие включения расположены в плотной упаковке в ПК, ОЦК, ГЦК решетках. В таком случае ε_{eff} оценивалась как

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_2 \left(1 + \frac{C_v^{\frac{2}{3}}}{1 - C_v^{\frac{1}{3}}} \right), \quad (57)$$

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_2 \left(1 + \frac{\pi C_v^{\frac{1}{3}} (1 - \frac{C_v^{1/3}}{2})}{1 - C_v^{\frac{1}{3}}} \right). \quad (58)$$

Формула (57) применяется при высоких концентрациях проводящего наполнителя, а формула (58) при низких концентрациях. Однако в случае наполнителей с полупроводниковыми свойствами вышеприведенные модели могут давать плохую сходимость с экспериментальными данными. Для учета в моделях эффективной проницаемости проводимости наполнителя была разработана модель для матричного композита [196]. В данной модели диэлектрическая проницаемость рассчитывается через эквивалентную электрическую схему. Включение представляется как параллельные конденсатор с резистором (конденсатор с токовой утечкой), а матрица как последовательно-параллельное соединения конденсаторов. На рисунке 80 представлены поясняющие схемы к модели.

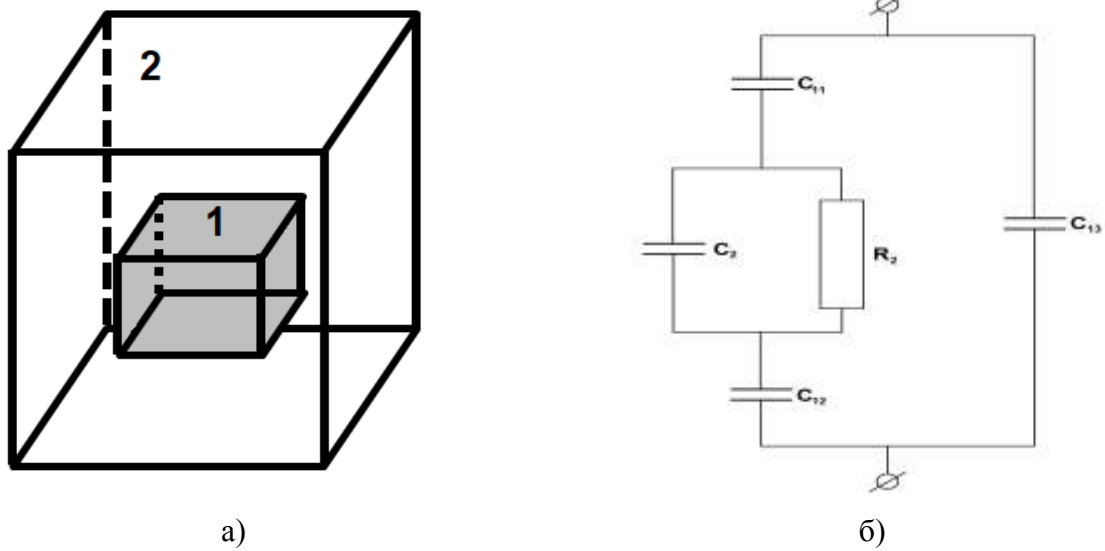


Рисунок 80 – Представление элементарного объема композита (2 – матрица, 1 – проводящее включение) и его электрическая схема замещения
а) – схематическое представление элементарного объема композита; б) – эквивалентная электрическая схема

Для приведенной выше электрической схемы можно записать электрический импеданс как

$$\frac{1}{Z_{eff}} = \frac{1}{(Z_2 + Z_{11} + Z_{12})} + \frac{1}{Z_{13}}, \quad (59)$$

$$Z_{eff} = \frac{1}{C_{eff}} = \frac{1}{i\varepsilon_0 \varepsilon_{eff} \omega}, \quad (60)$$

$$Z_2 = \frac{1}{R_2} + \frac{1}{Z_2} = \frac{\rho}{D(1 + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2)}, \quad (61)$$

$$Z_2 + Z_{11} + Z_{12} = \frac{i\omega\varepsilon_0\varepsilon_1 D\rho + (L-D)(1+i\omega\varepsilon_0\varepsilon_2\rho)}{iD^2\omega\varepsilon_0\varepsilon_1(1+i\omega\varepsilon_0\varepsilon_2\rho)}, \quad (62)$$

$$Z_{13} = \frac{L}{i\omega\varepsilon_0\varepsilon_1(L^2-D^2)}, \quad (63)$$

где L – сторона выделенной ячейки внутри композита,

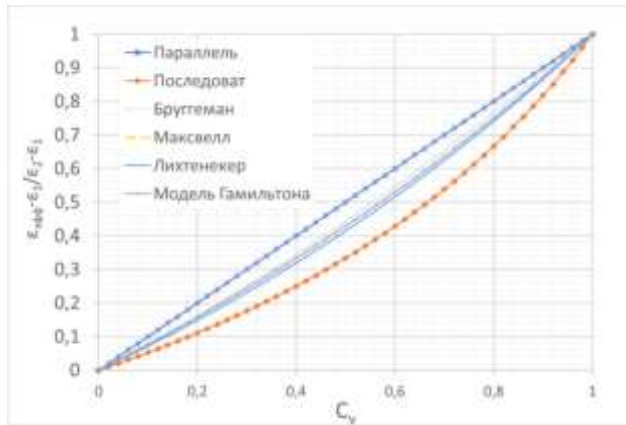
D – сторона включения в виде куба,

ρ – сопротивление включения.

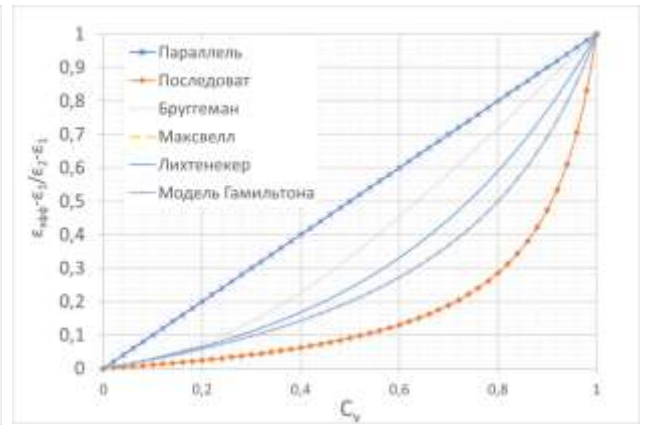
Дальнейшее преобразование формул (59) – (63) с учетом $D^3/L^3=C_v$ даст конечное выражение для расчета диэлектрической проницаемости композита:

$$\varepsilon_0\varepsilon_{eff} = \frac{C_v^{\frac{2}{3}}\varepsilon_0\varepsilon_1(1+i\omega\varepsilon_0\varepsilon_2\rho)}{i\omega\varepsilon_0\varepsilon_1\rho C_v^{\frac{1}{3}} + (1-C_v^{\frac{1}{3}})(1+i\omega\varepsilon_0\varepsilon_2\rho)} + \varepsilon_0\varepsilon_1(1 - C_v^{\frac{2}{3}}). \quad (64)$$

Сравнение базовых модель для расчета эффективной проницаемости композитов при различных соотношениях $\alpha_\varepsilon=\varepsilon_2/\varepsilon_1$ проводилось через построение зависимостей относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{эфф}-\varepsilon_1/\varepsilon_2-\varepsilon_1$ от концентрации C_v . Расчет производился для случая распределения сфер в диэлектрической матрице. На рисунке 81 можно видеть, что при малом значении $\alpha_\varepsilon=2$ все модели показывают одинаковые значения расчетной $\varepsilon_{эфф}$. Значительные различия видны при $\alpha_\varepsilon \geq 10$. Можно отметить, что модель Бруггемана показывает изменение характера хода кривой $f(\varepsilon_{эфф}-\varepsilon_1/\varepsilon_2-\varepsilon_1, C_v)$ при значениях $\alpha_\varepsilon > 10$. Модели Максвелла и Гамильтона идентичны для случая сфер в диэлектрической среде.



а)



б)

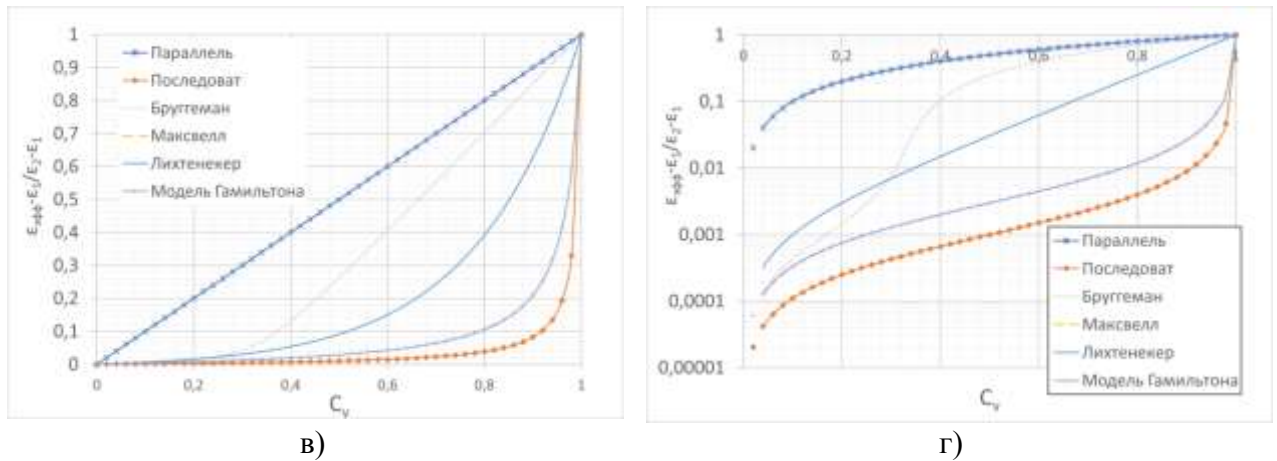


Рисунок 81 – Сравнение зависимостей эффективной проницаемости от концентрации при различных α_ϵ
а) $\alpha_\epsilon = 2$; б) $\alpha_\epsilon = 10$; в) $\alpha_\epsilon = 100$; г) $\alpha_\epsilon = 1000$

Зависимости $f(\epsilon_{эфф} - \epsilon_1 / \epsilon_2 - \epsilon_1, C_v)$ для модели, рассчитанной из эквивалентной схемы через электрический импеданс, представлены на рисунке 82. Стоит отметить, что расчетные значения $\epsilon_{эфф}$ практически не зависят от соотношения ω и ρ . При малых α_ϵ модель предсказывает значение проницаемости выше, чем диэлектрическая проницаемость включений, что обсуждалось в работе [196]. Можно отметить, что модель во многом повторяет ход кривой, рассчитанной по уравнению Гамильтона и Максвелла.

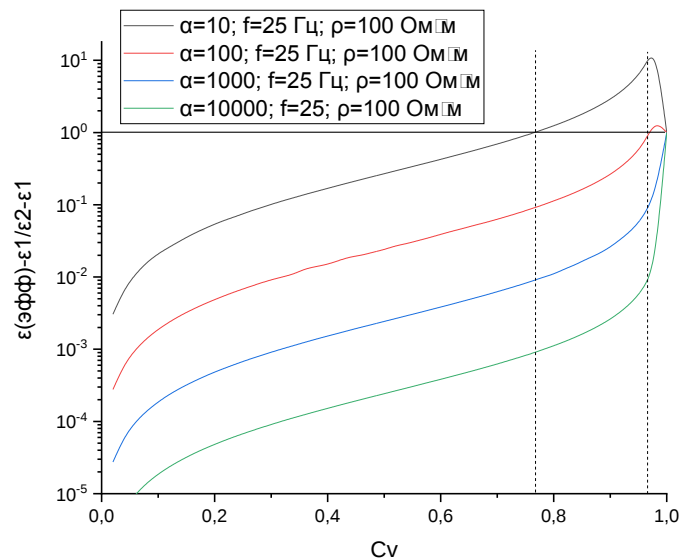


Рисунок 82 – Сравнение зависимостей эффективной проницаемости от концентрации при различных α_ϵ для модели эквивалентной цепи

3.2 Дисперсия магнитной проницаемости в ферритах. Модели расчета эффективной магнитной проницаемости

Электродинамические свойства ферро- и ферримагнитных материалов в сильной степени зависят от обменного взаимодействия магнитных моментов. Ферромагнитные среды обладают гиротропными свойствами [197]. При гиротропных свойствах материала перпендикулярно приложенному полю создается переменная намагниченность, имеющая две компоненты, сдвинутые друг относительно друга на $\pi/2$. В гиротропных средах возможен эффект Фарадея – возникновение вращения плоскости поляризации линейно поляризованной волны при ее распространении вдоль или против намагниченности насыщения. Если к ферромагнетику приложено магнитное поле H_0 и намагниченность при этом составляет M_0 (причем $H_0 \gg h$, $M_0 \gg m$) можно записать:

$$i\omega \mathbf{m} + \gamma \mathbf{m} \times \mathbf{H}_0 = -\gamma \mathbf{M}_0 \times \mathbf{h}, \quad (65)$$

$$\begin{cases} m_x = \frac{\gamma M_0 \omega_H}{\omega_H^2 - \omega^2} h_x + i \frac{\gamma M_0 \omega}{\omega_H^2 - \omega^2} h_y, \\ m_y = -i \frac{\gamma M_0 \omega_H}{\omega_H^2 - \omega^2} h_x + \frac{\gamma M_0 \omega}{\omega_H^2 - \omega^2} h_y, \\ m_z = 0. \end{cases} \quad (66)$$

где h_x, h_y – переменные составляющие поля,

m_x, m_y, m_z – переменные составляющие намагниченности,

ω_H – частота прецессии вектора намагниченности.

Магнитная восприимчивость в этом случае запишется как тензор 2 ранга $\vec{\chi}$:

$$\chi = \frac{\gamma M_0 \omega_H}{\omega_H^2 - \omega^2}, \quad (67)$$

$$\chi_a = \frac{\gamma M_0 \omega}{\omega_H^2 - \omega^2}, \quad (68)$$

$$\vec{\chi} = \begin{bmatrix} \chi & \chi_a & 0 \\ \chi_a & \chi & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (69)$$

Зависимости компонент тензора магнитной восприимчивости от частоты поля и амплитуды внешнего поля представлены на рисунке 83. Из рисунка видно, что кривые имеют резонансный характер с частотой резонанса ω_H . Можно утверждать, что резонанс происходит при совпадении частот прецессии вектора намагниченности и частоты внешнего магнитного поля. Такой резонанс называется ферромагнитным и он возможен при изменении внешнего магнитного поля или частоты этого поля.

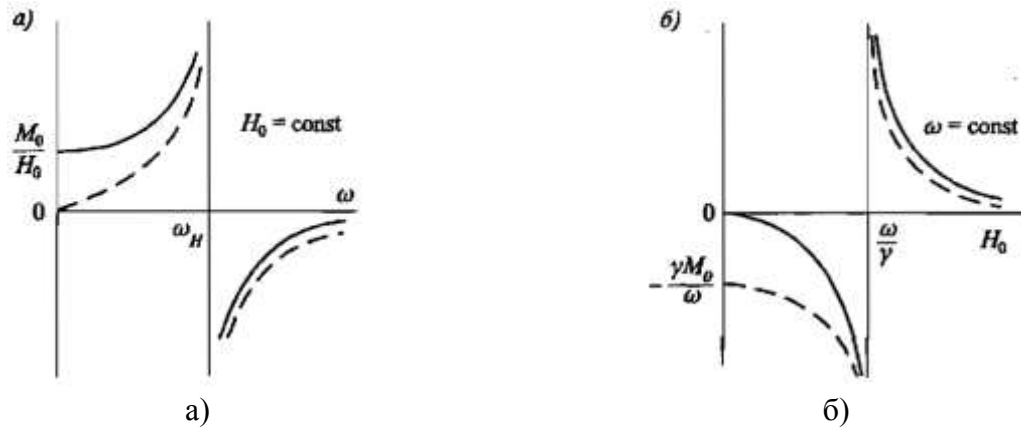


Рисунок 83 – Зависимости компонент тензора магнитной восприимчивости (сплошная линия – χ , пунктирная – χ_a)

а) – зависимость от частоты внешнего поля; б) – зависимость от амплитуды внешнего поля

Вышеописанные формулы рассматривают идеальный случай, в котором не учитываются магнитные потери. Для учета магнитных потерь нужно рассмотреть формулу Ландау-Лифшица-Гильберта:

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = \gamma(\mathbf{M} \times \mathbf{H}) - \left(\frac{\alpha}{H}\right) \left[\mathbf{M} \times \frac{d\mathbf{M}}{dt}\right], \quad (70)$$

где α – коэффициент затухания прецессии,

$\mathbf{H}$ – эффективное поле, состоящее из молекулярного поля, поля анизотропии H_a , поля размагничивающих факторов и приложенного переменного поля H_{rf} .

Если ввести одноосную анизотропию в ферромагнетике и записать энергию магнитоодносной анизотропии при приложенном внешнем поле H_0 (учет энергии Зеемана), то можно получить уравнения:

$$E = -K_u(\sin \theta_0)^2 + HM_0 \cos(\theta - \theta_0), \quad (71)$$

$$\theta = \frac{HM_0 \sin \theta_0}{2K_u}, \quad (72)$$

где K_u – константа анизотропии,

θ – угол между вектором намагниченности и осью анизотропии.

Магнитную восприимчивость, учитывая случайную ориентацию легких осей намагничивания, в этом случае можно записать как

$$\chi = \frac{M_0^2}{3K_u}. \quad (73)$$

Направляя магнитную анизотропию вдоль оси z , а переменное поле перпендикулярно H_a , уравнение Ландау-Лифшеца-Гилберта можно переписать в матричном виде следующим образом:

$$\begin{pmatrix} m_x \\ m_y \end{pmatrix} = \frac{\gamma M_0}{(\omega_{sp} + i\alpha\omega)^2 - \omega^2} \begin{pmatrix} \omega_{sp} + i\alpha\omega & i\omega \\ i\omega & \omega_{sp} + i\alpha\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} H_x^{rf} \\ H_y^{rf} \end{pmatrix}, \quad (74)$$

$$\omega_{sp}^2 = \gamma^2 [H_a + (N_y - N_z)M_0][H_a + (N_x - N_z)M_0], \quad (75)$$

где m – проекция вектора намагниченности на координатную ось,

N_x, N_y, N_z – размагничивающие факторы,

ω_{sp} – резонансная частота гироманитного вращения спина.

Резонансная зависимость магнитной восприимчивости, создаваемой гироманитным вращением спина, будет записываться в виде:

$$\chi_{sp}(\omega) = \frac{\gamma M_0 (\omega_{sp} + i\alpha\omega)}{(\omega_{sp} + i\alpha\omega)^2 - \omega^2}, \quad (76)$$

Из рассмотренных формул можно утверждать, что эффективное поле в ферромагнетике зависит от магнитной анизотропии, размагничивающих факторов, наведенной анизотропии. Поведение магнитной восприимчивости при естественном ферромагнитном резонансе (ЕФМР) аналогично поведению магнитной восприимчивости при ФМР, с той разницей, что подмагничивающим полем служит эффективное поле в магнетике (в первом приближении константа магнитной анизотропии).

Сравнивая между собой уравнения (77) и (78), можно записать закон Сноека [198]:

$$\chi_{sp}(0)\omega_{sp} = \frac{2}{3}\gamma M_0, \quad (77)$$

или

$$(\mu_s - 1)f_r^2 = (\gamma 4\pi M_0)^2. \quad (78)$$

Данный закон подразумевает, что резонансная частота ЕФМР смещается в низкочастотную область при возрастании статической магнитной проницаемости.

В случае ферримангнетика при выводе зависимостей магнитной восприимчивости от частоты ω и поля H_0 учитывается, что при прецессии вектора намагниченности подрешеток остаются антипараллельными. Конечные формулы идентичны формулам для ферромагнитного резонанса, поскольку можно ввести эффективную намагниченность и гироманитное соотношение двух подрешеток, которые будут проявлять такие же динамические свойства, как в случае ферромагнетика.

В общую магнитную восприимчивость ферримангнетика также вносится вклад от движения доменных границ. При рассмотрении динамического поведения доменных

границ при приложении переменного магнитного поля подразумевается, что движению доменных стенок способствует магнитное напряжение, индуцированное приложенным полем. Если в ферритмагнетике существуют только 180° домены, то уравнение движения магнитных стенок можно записать как

$$m \frac{d^2 X}{dt^2} + \beta \frac{dX}{dt} + aX = 2MH \cos \varphi, \quad (79)$$

где m – эффективная масса доменной границы,

X – смещение центра доменной границы относительно положения равновесия,

a – константа эластичности движения доменной границы,

φ – угол между магнитным моментом и приложенным полем,

β – коэффициент затухания движения доменной стенки.

В магнитостатическом приближении можно записать, что магнитная восприимчивость, обусловленная смещением доменной границы равна

$$\chi_{dw} = \frac{(2M)^2}{3a}. \quad (80)$$

При приложении переменного магнитного поля, вибрация доменных границ порождает дисперсию восприимчивости. Если изменение намагниченности пропорционально $\Delta M = X \times 2M \cos \varphi$, то можно переписать уравнение (79) в виде

$$m \left(\frac{d^2 \Delta M}{dt^2} \right) + \beta \frac{d\Delta M}{dt} + a\Delta M = 4M^2 H \cos \varphi. \quad (81)$$

Если учесть, что намагниченность и поле меняются по гармоническому закону, то уравнение можно переписать в виде:

$$\Delta M_0 = \frac{4M^2 H_0 \cos \varphi}{-m\omega^2 + i\beta\omega + a}, \quad (82)$$

$$\chi_{dw}(\omega) = \frac{\Delta M_0}{H_0} = \frac{4M^2 \cos \varphi}{-m\omega^2 + i\beta\omega + a}, \quad (83)$$

При этом частота резонанса доменных границ будет равна $\omega_{dw} = (a/m)^{1/2}$. Статическая проницаемость, обусловленная движением доменных границ, будет изменяться по закону, аналогичному закону Сноэка для ферромагнетиков (формула (78)):

$$\chi_{dw}^{\frac{1}{2}}(0)\omega_{dw} = \frac{2M}{(3a)^{1/2}}, \quad (84)$$

В поликристаллических ферритах и композитах на их основе спектр магнитной проницаемости можно представить как суперпозицию двух типов магнитных резонансов ЕФМР и РДГ. Для Mn-Zn ферритов [41], [100] подгонка параметров для экспериментальных спектров производится по формуле (85) для композитов, (86) для спеченных объемных образцов. Формулы для расчета приведены ниже:

$$\mu_{eff} = 1 + \chi_{dw} + \chi_{sp} = 1 + \frac{\omega_{dw}^2 \chi_{dw}}{\omega_{dw}^2 + \omega^2 + i\omega\beta} + \frac{\chi_{sp}}{1 + i\frac{\omega}{\omega_{sp}}}, \quad (85)$$

$$\mu_{eff} = 1 + \chi_{dw} + \chi_{sp} = 1 + \frac{\omega_{dw}^2 \chi_{dw}}{\omega_{dw}^2 + \omega^2 + i\omega\beta} + \frac{\chi_{sp} \omega_{sp} (\omega_{sp} + i\omega\alpha)}{(\omega_{sp} + i\omega\alpha)^2 - \omega^2}. \quad (86)$$

Вид формулы (85) обусловлен высоким значением коэффициента затухания α . Пример разложения магнитного спектра поликристаллического Mn-Zn феррита состава $Mn_{0,53}Zn_{0,41}Fe_{2,06}O_4$ по формуле (85) приведен на рисунке 84. На рисунке видно, что резонансные частоты спектров для MnZn феррита лежат в области ~ 1 МГц, в то время как для композита с содержанием феррита 40,7 об. % область дисперсии смещается в высокочастотную область ~ 1 ГГц. Этот результат согласуется с законом Сноека, поскольку намагниченность насыщения композита и феррита остается неизменной, но происходит уменьшение начальной магнитной проницаемости. Для того, чтобы равенство в формулах (77) и (78) выполнялось, требуется, чтобы значение резонансной частоты возросло.

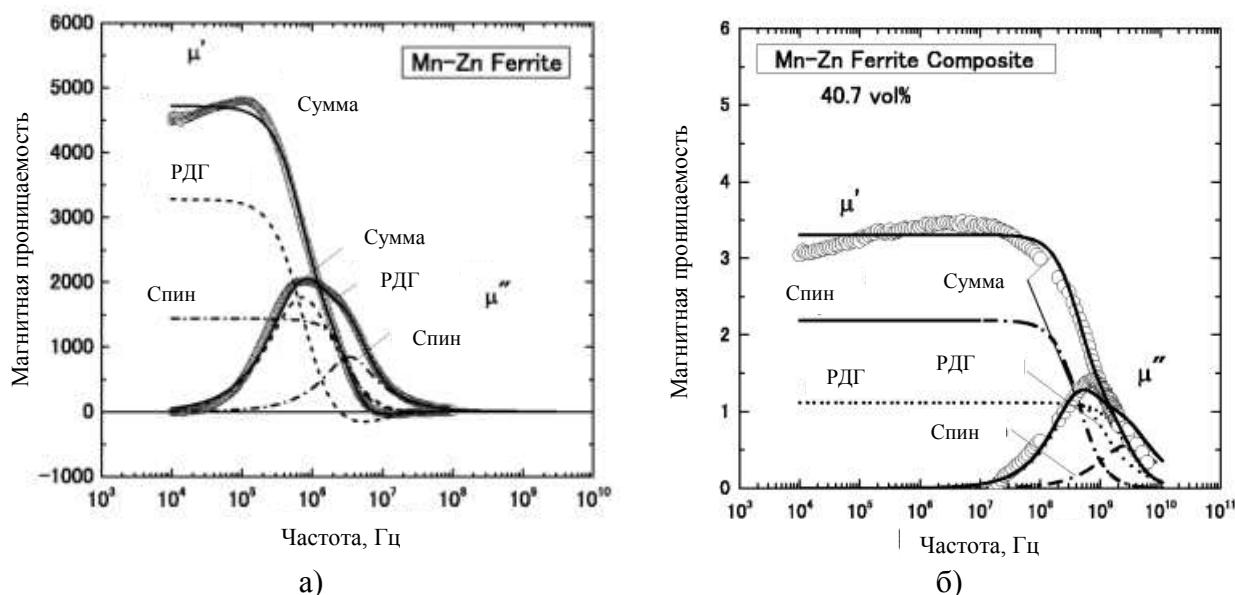


Рисунок 84 – Примеры разложения магнитных спектров ферритов и композитов на их основе по формуле (85) [100]

а) – поликристалл Mn-Zn феррита; б) – композит Mn-Zn феррит/полифинилен сульфид с концентрацией 40,7 об.%

Расчет эффективных значений магнитной проницаемости $\mu_{эфф}$ является не менее важной задачей по сравнению с расчетом ε_{eff} . Можно отметить, что для выполнения этих задач используются одинаковые подходы и модели, поскольку уравнения Максвелла имеют симметрию относительно уравнений для магнитного и электрического полей. Довольно часто для расчета эффективной магнитной проницаемости феррит-полимерных композитов при невысоком содержании объемной доли используется модель Максвелла-Гарнета [199], [200]. При расчете принимается, что относительная магнитная проницаемость матрицы μ_1 равна 1, тогда эффективную проницаемость композита можно оценить через выражение

$$\mu_{eff} = \frac{\mu_2(1+2C_v)+2(1-C_v)}{\mu_2(1-C_v)+(2+C_v)}, \quad (87)$$

а магнитную восприимчивость

$$\chi_{eff} = \frac{\chi_2 C_v}{1 + \frac{1-C_v}{3} \chi_2}. \quad (88)$$

Другая модель для расчета (модель когерентных полей) эффективной проницаемости была разработана для поликристаллических керамических ферритов, в которых магнитные зерна имеют магнитную проницаемость > 1 и изолированы друг от друга немагнитной прослойкой. Пояснение к этому можно видеть на рисунке 84. В керамике граница зерен может, например, представлять собой стеклообразную фазу, содержащую небольшие количества примесей (Si, Ti, Ca и т. д.), которые либо присутствуют в исходных материалах, либо были добавлены для повышения удельного сопротивления границы зерен. На рисунке 85 поликристаллический образец представлен матрицей зерен, окруженных немагнитными границами зерен. Аналогично можно рассмотреть матричный феррит-полимерный композит, в котором ферритовые частицы окружены немагнитной полимерной прослойкой. При приложении внешнего магнитного поля H магнитная индукция B будет создаваться в направлении H , при этом магнитный поток будет непрерывным через границу раздела «зерно-зерно». Через закон Ампера можно записать:

$$\oint H dl = NI, \quad (89)$$

где NI – число ампер-витков

Рассматривая один период в нашем правильном поликристалле с длиной $D + \delta$, можно выразить уравнение 1 двумя разными способами:

$$\frac{B\delta}{\mu_0} + \frac{BD}{\mu_2\mu_0} (= NI) = \frac{B(D+\delta)}{\mu_{eff}\mu_0}, \quad (90)$$

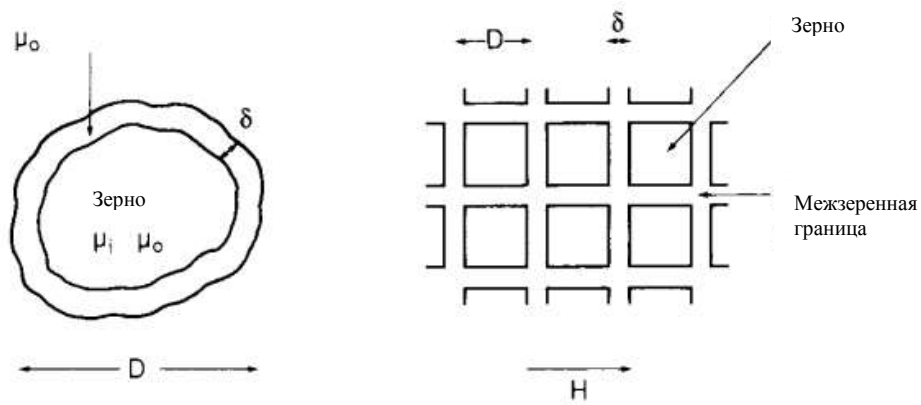


Рисунок 85 – Схематическое представление поликристаллической ферритовой керамики

Далее, уравнение (90) можно переписать как

$$\mu_{eff} = \frac{\mu_2}{(1-\mu_2)C_v^{1/3} + \mu_2}, \quad (91)$$

а для магнитной восприимчивости

$$\chi_{eff} = \frac{\chi_2 C_v^{1/3}}{1 + (1 - C_v^{1/3})\chi_2}. \quad (92)$$

Сочетая формулы дисперсии магнитной проницаемости и формулы моделей расчета эффективной магнитной проницаемости можно записать расчет статической проницаемости $\chi(0)$ (формулы (88) и (92)), резонансной частоты ω_{res} и релаксационной частоты ω_{rel} . В случае модели когерентного поля формулы можно записать как

$$\omega_{res}^{eff} = \omega_{res} \sqrt{1 + \chi_2 (1 - C_v^{1/3})}, \quad (93)$$

$$\omega_{rel}^{eff} = \omega_{rel} \left(1 + \chi_2 (1 - C_v^{1/3}) \right). \quad (94)$$

где ω_{res} – резонансная частота поликристаллического феррита.

Для модели Максвелла-Гарнета резонансная и релаксационная частоты рассчитываются следующим образом

$$\omega_{res}^{eff} = \omega_{res} \sqrt{1 + \chi_2 \left(\frac{1 - C_v}{3} \right)}, \quad (95)$$

$$\omega_{rel}^{eff} = \omega_{rel} \left(1 + \chi_2 \left(\frac{1 - C_v}{3} \right) \right). \quad (96)$$

Для обеих моделей коэффициента затухания рассчитываются как $\beta_{\text{eff}} = \beta_2 \left(1 + \chi_2 (1 - C_v^{1/3}) \right)$ или $\alpha_{\text{eff}} = \alpha_2 \left(1 + \chi_2 (1 - C_v^{1/3}) \right)$.

3.3 Моделирование радиопоглощающих свойств композитов

Радиопоглощающие свойства композитов моделируются с помощью расчетных спектров K_{omp} на металлической пластине. Как было описано ранее, K_{omp} в СВЧ области ЭМИ рассчитывается по теории линии передач с использованием значений ε_r^* , μ_r^* , которые могут быть измерены, например, методом Никельсона-Росса-Вира [201]. Использование формул (17) и (18) для расчета K_{omp} является удобным инструментом, поскольку позволяет моделировать спектры K_{omp} для разных толщин композита при нормальном падении ЭМВ на РПМ. Для случая косого падения под углом θ_{in} электромагнитных волн можно применять формулы коэффициента отражения Γ для ТМ и ТЕ волн [202], [64]:

$$\Gamma(TE) = \frac{Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r^*}{\varepsilon_r^*}} \tanh(\gamma h \cos \theta_{\text{in}}) / \cos \theta_{\text{in}} - Z_0 / \cos \theta_{\text{in}}}{Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r^*}{\varepsilon_r^*}} \tanh(\gamma h \cos \theta_{\text{in}}) / \cos \theta_{\text{in}} + Z_0 / \cos \theta_{\text{in}}}, \quad (97)$$

$$\Gamma(TM) = \frac{Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r^*}{\varepsilon_r^*}} \tanh(\gamma h \cos \theta_{\text{in}}) \cos \theta_{\text{in}} - Z_0 \cos \theta_{\text{in}}}{Z_0 \sqrt{\frac{\mu_r^*}{\varepsilon_r^*}} \tanh(\gamma h \cos \theta_{\text{in}}) \cos \theta_{\text{in}} + Z_0 \cos \theta_{\text{in}}}. \quad (98)$$

Состоятельность применения такого подхода оценки радиопоглощающих свойств была подтверждена во многих работах [203], [177], [102], [123], [125]. Если известны спектры $\varepsilon_r^*(f)$, $\mu_r^*(f)$ компонентов композитного РПМ (например, полимерной матрицы и ферритового наполнителя), то используя модели теории эффективной среды можно рассчитать спектры $\varepsilon_{\text{eff}}^*(f)$, $\mu_{\text{eff}}^*(f)$ для композитов. В СВЧ-области ЭМИ для феррит-полимерных композитов наблюдается выраженная дисперсия μ_{eff}^* , связанная с ЕФМР и РДГ. С помощью формул (92), (93), (94) возможно однозначно рассчитывать начальные магнитные восприимчивости χ_{sp} , χ_{dw} ; резонансные частоты ω_{sp} , ω_{dw} и коэффициенты затухания α , β . Для спектров $\varepsilon_{\text{eff}}^*$ в СВЧ-диапазоне выраженной дисперсии не наблюдается, поэтому требуется только расчет $\varepsilon_{\text{eff}}^*$ по формулам смешения, используя спектры диэлектрической проницаемости исходных компонентов.

Максимальное ослабление отраженных ЭМВ при расположении композиционного РПМ на идеальном отражателе (металле): выполнение условия $Z_{\text{in}}/Z_0 \approx 1$ (нормализованный импеданс), толщина образца h должна быть близка к $t \sim \lambda/4$. Толщину $t_{\lambda/4}$ можно определить по формуле:

$$t_{\lambda/4} = nc / (4f_0 \sqrt{|\varepsilon_{\text{eff}}^* \mu_{\text{eff}}^*|}), \quad (99)$$

где n – нечетное натуральное число 1, 3, 5 ...,

f_0 – частота ЭМИ,

c – скорость света.

В случае, когда толщина РПМ $h = t_{\lambda/4}$, ЭМВ отраженные от поверхности образца и ЭМВ отраженные от металлической поверхности идут в противофазе. Для уменьшения интенсивности отраженного от системы РПМ/металл ЭМИ должны быть близки амплитуды вышеописанных волн, которые в свою очередь зависят от проницаемостей ϵ_r^* , μ_r^* [203]. Это условие выполняется при $Z_{in}/Z_0 \approx 1$. Таким образом, как видно из формул (17), (99) максимальное радиопоглощение зависит от комбинации значений проницаемости, частоты и толщины образца.

Чтобы найти условия, при которых нормализованный импеданс ≈ 1 предложена следующая методика [102]. Если известны спектры $\epsilon_{eff}^*(f)$, $\mu_{eff}^*(f)$, то можно определить частоту f_0 и толщину h_0 , при которых $Z_{in}/Z_0 = 1$. Для этого записывается выражение:

$$h = h' + ih'' = \frac{c}{2\pi \sqrt{\epsilon_{eff}^* \mu_{eff}^*}} \operatorname{arctg} \left(-i \sqrt{\frac{\mu_{eff}^*}{\epsilon_{eff}^*}} \right). \quad (100)$$

Для выражения (100) строится зависимость h^* от частоты ЭМИ. По этой зависимости определяются минимумы отношения $|h''/h'|$, причем $|h''/h'| \leq 0,01$. Значение h' для этих минимумов будет соответствовать толщине h_0 , для которой выполняется условие $Z_{in}/Z_0 = 1$.

Также на практике используется универсальная диаграмма для определения толщины и электрофизических параметров, при которых РПМ имеет нулевое отражение (рисунок 86) [126]. На рисунке _ показана универсальная схема диаграмма, которая зависит от шести независимых параметров. Вся диаграмма представляет комбинации четырех групп параметров, которые должен иметь поглотитель с нулевым отражением, за исключением контура $tg\delta_\epsilon = 0$. Параметры $(h/\lambda)\operatorname{Re}[\mu]$ $((h/\lambda)\mu_r')$ и $(h/\lambda)\operatorname{Im}[\mu]$ $((h/\lambda)\mu_r'')$ отсчитываются по шкалам абсцисс и ординат соответственно. Значения $(h/\lambda)\operatorname{Re}[\epsilon]$ $((h/\lambda)\epsilon_r')$ считываются интерполяцией между ограничивающими контурами постоянных значений $(h/\lambda)\operatorname{Im}[\epsilon]$ $((h/\lambda)\epsilon_r'')$ (красные линии). Значения $tg\delta_\epsilon$ считываются путем интерполяции между ограничивающими контурами постоянных значений $tg\delta_\epsilon$ (синие линии).

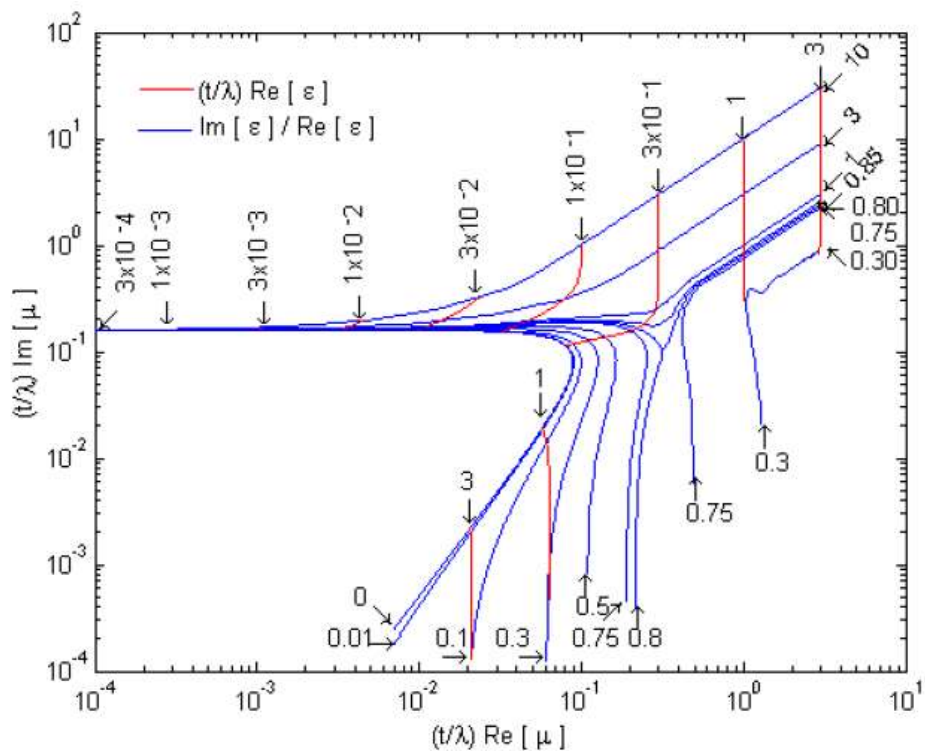


Рисунок 86 – Универсальная диаграмма для расчетов РПМ с нулевым абсолютным коэффициентом отражения [126]

Распространенным способом представления результатов моделирования являются контурные карты или 3D поверхности коэффициента отражения на металлической поверхности. По оси z берутся значения K_{omp} , по оси x толщина РПМ, а по оси y – частота ЭМИ. Примерами представления радиопоглощающих характеристик с помощью контурных карт и 3D поверхностью представлены на рисунке 87.

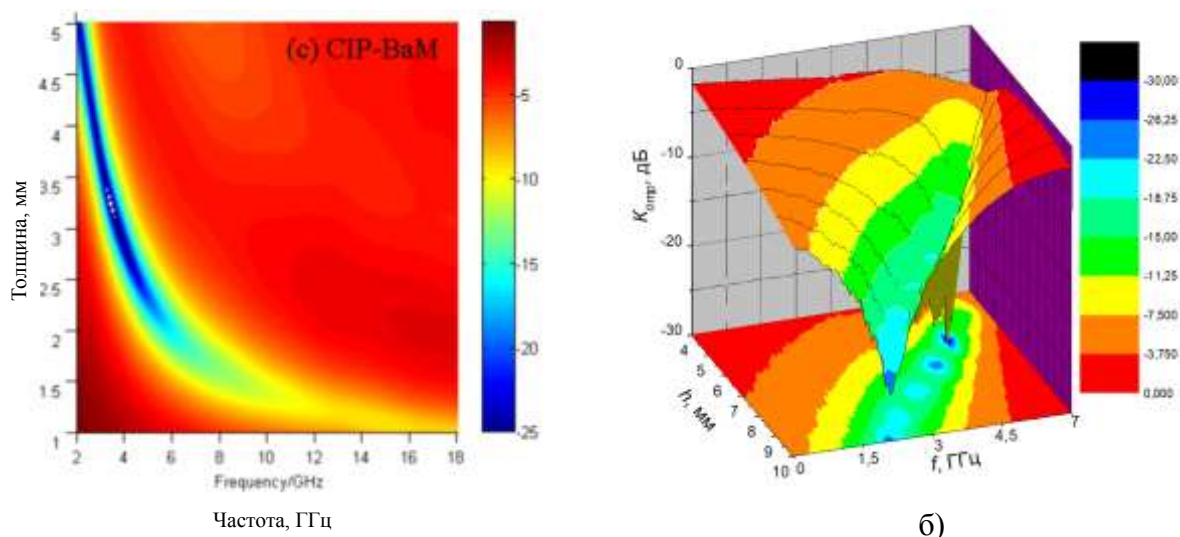


Рисунок 87 – Примеры изображения контурной карты и 3D-поверхности коэффициента отражения на металлической пластине

а) – контурная карта коэффициента отражения для композита парафин/карбонильное железо-BaFe₁₂O₁₉ (соотношение по массе 8:2) [204]; б) – 3D поверхность коэффициента отражения для композита ПВХ/2000НН с масс. доле феррита 0,8 и добавкой графита [99]

3.4 Выводы к главе

- 1) Рассмотрены основные модели для расчета эффективной диэлектрической проницаемости двухкомпонентных гетерогенных сред.
- 2) Проанализированы теоретические подходы, встречающиеся в научной литературе, по моделированию дисперсии магнитной проницаемости композитов магнитные включения/немагнитная матрица, основанных на теориях ЕФМР и РДГ.
- 3) Рассмотрены способы моделирования радиопоглощающих характеристик материалов с использованием коэффициента отражения на металлической пластине, особенности проектирования материалов с наименьшим $K_{отр}$, а также способы представления результатов моделирования.

Глава 4 Результаты экспериментальных данных полученных полимерных композитов П(ВДФ-ТФЭ)/Mn-Zn феррит

4.1 Сравнение диэлектрических и структурных свойств сополимеров ПВДФ и полистирола

В данной работе обращается внимание на то, что диэлектрические свойства полимерной матрицы в радиопоглощающих ФПК могут играть важную роль, поскольку значительные диэлектрические потери в полимере могут дать вклад в функциональные свойства ФПК (например, увеличить максимальное ослабление интенсивности ЭМИ). ПВДФ и его сополимеры являются отличными кандидатами в качестве матриц для ФПК из-за наличия в них большого дипольного момента в цепи и кристаллической структуры. Высокими значениями дипольного момента обладают β и γ полиморфные модификации ПВДФ. Особенно важно получать композиты, содержащие β -фазу в матрице для получения мультиферроидного или магнитоэлектрического композита. Это возможно, поскольку β -фаза ПВДФ характеризуется сегнетоэлектрическими свойствами: высокие значения ϵ_r , наличие пьезо- и пирозэффекта. Пленки П(ВДФ-ТФЭ) марки Ф-42, полученные методом термопрессования, были комплексно исследованы методами РФА, ДСК, ИК-спектроскопии, диэлектрической спектроскопии и методом Соера-Тауэра [160]. На рисунке 88 представлены дифрактограммы образцов Ф42В и Ф2МВ, полученных термопрессованием порошка. Видно, что в дифрактограммах положение рефлексов и соотношение интенсивностей соответствуют фазам полярных β и γ модификаций ПВДФ. В случае Ф42В межплоскостные расстояния для соответствующих рефлексов меньше, чем данные в других статьях [205], [156]. Можно предположить, что полученные данным методом образцы Ф42В характеризуются наличием механических напряжений, которые изменяют межплоскостные расстояния в кристаллитах полимера. Анализ дифрактограммы таблетки Ф2МВ (рисунок 88б) показывает, что межплоскостные расстояния больше соответствуют кристаллам γ -фазы. Однако отмечается [156], что подобные положения рефлексов могут принадлежать β -фазе, а гало принадлежит параэлектрической фазе [206]. Рассчитанные области когерентного рассеяния (размеры кристаллитов) по формуле Дебая-Шеррера рефлекса (110) для образцов Ф2МВ и Ф42В составили 3,9 нм и 9,5 нм соответственно. Разложение рефлексов на составляющие в программе Match3! показывает, что размер параэлектрических кристаллитов составляет 1 – 1,8 нм. Можно утверждать, что дифракционный анализ показывает, что образцы полимеров, полученных методом термопрессования, имеют электроактивные полярные γ ,

β -фазы. Дифрактограммы образцов из полистирола ПС525 показывают исключительно гало рефлекс в малых углах 2θ , что говорит об аморфности полистирола.

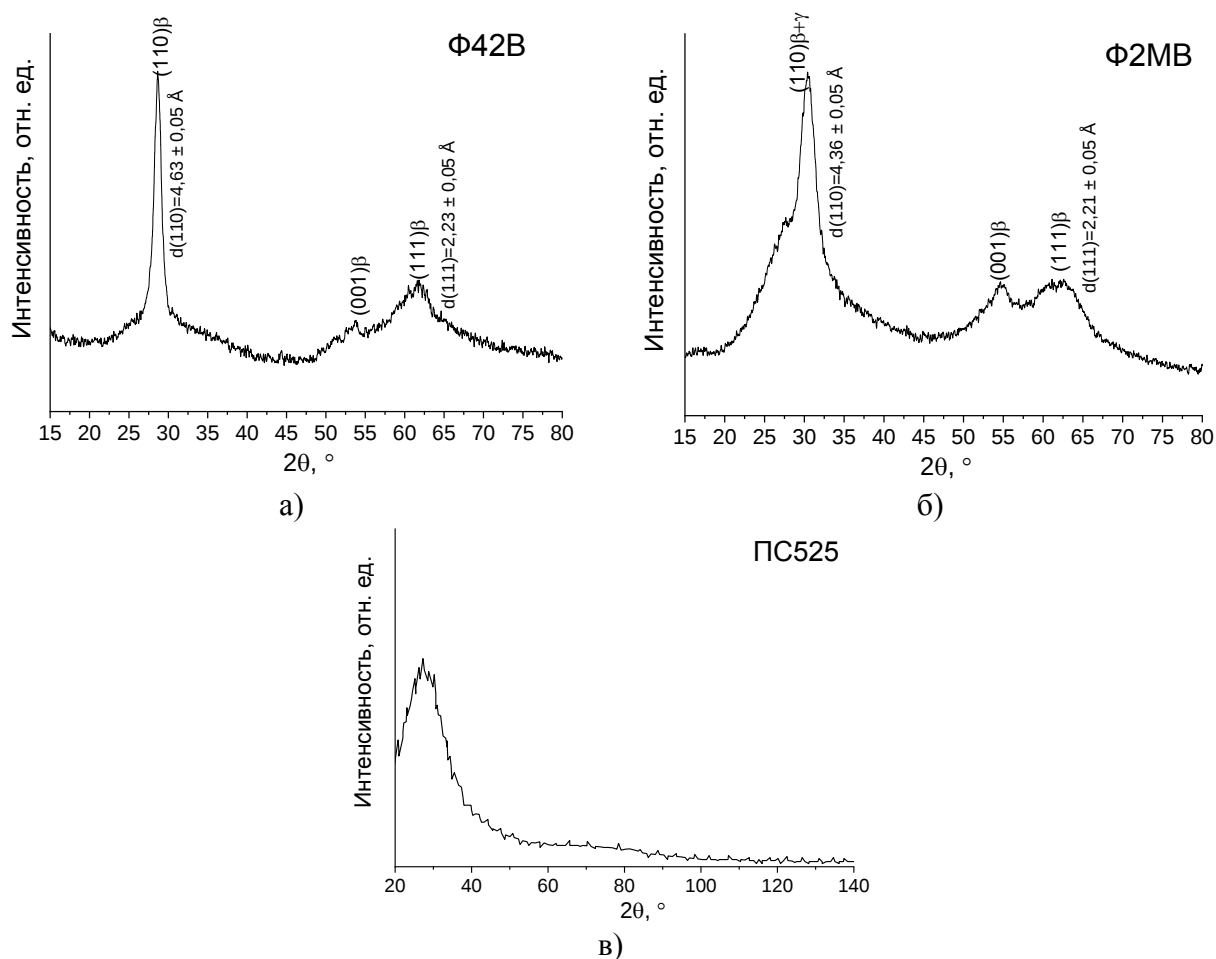


Рисунок 88 – Дифрактограммы образцов методом термопрессования (излучение $\text{CrK}\alpha$)
 а) – дифрактограмма образца Ф42В; б) – дифрактограмма образца Ф2МВ; в) –
 дифрактограмма образца ПС525

На рисунке 89 представлены термограммы образцов Ф42В, Ф2МВ. На термограмме можно видеть эндотермический пик, соответствующий плавлению кристаллитов в полимере. Упрощенная формула оценки степени кристалличности из работы [207] $\zeta = \Delta H_{\text{эксп}} / \Delta H^{100}$, где $\Delta H^{100} = 93,45$ Дж/г, показывает, что степень кристалличности образцов составляет 0,15 и 0,31 для Ф42В и Ф2МВ, соответственно. В случае образцов из ПС525 в области температур 40 – 200 °С термограммы ДСК не показывают эндотермических пиков, что говорит об отсутствии кристаллической структуры в полимере. Температуры плавления (температура пика) образцов из чистых полимеров составили 148,09 и 155,03 °С, соответственно. Небольшой по интенсивности пик в районе 125 °С связывают с плавлением дефектных кристаллитов малого размера [208]. Можно также предположить, что данный пик связан с процессом рекристаллизации нестабильной γ -модификации или релаксации напряжений внутри полимера, полученных при охлаждении под давлением. С другой стороны, экзотермический процесс в районе 125 °С может относиться к переходу сегнетоэлектрик-параэлектрик в сополимере.

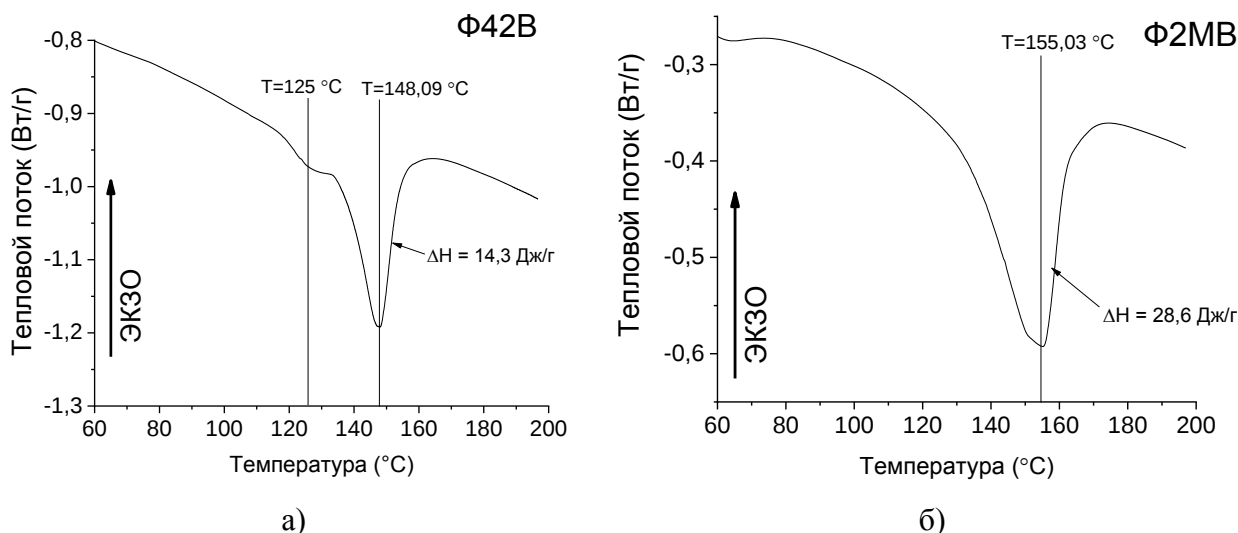
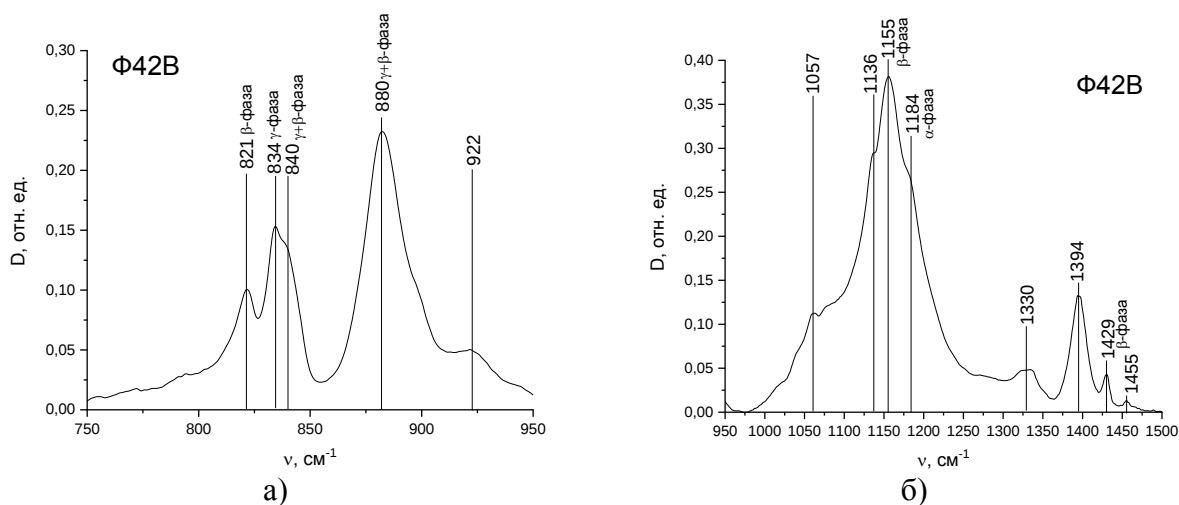
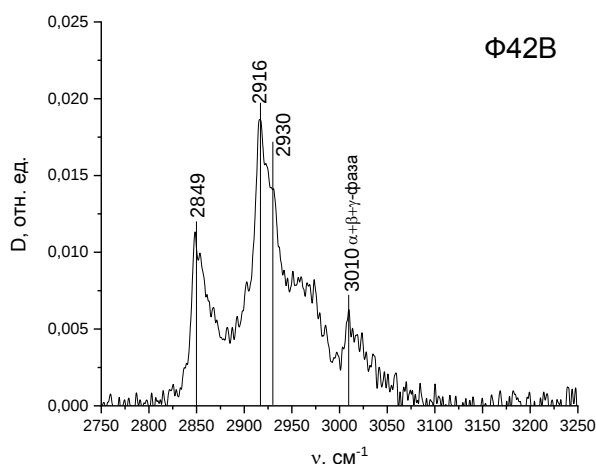


Рисунок 89 – Термограммы ДСК для сополимеров ПВДФ
а) – термограмма Ф42В; б) – термограмма Ф2МВ

На ИК-спектрах (рисунок 89), снятых для образцов Ф42В и Ф2МВ, присутствуют линии поглощения, характерные для β и γ модификаций ПВДФ. Существует распространенное среди исследователей мнение, что одновременное наличие полос 510, 840, 1279 см^{-1} свидетельствуют о наличии β -фазы, в то время как полосы 431, 776, 812, 834 и 1233 см^{-1} характерны для γ -фазы [156], [205]. В случае Ф42В обнаружена полосы 840 и 834 см^{-1} , что указывает на одновременное содержание двух электроактивных фаз $\beta + \gamma$. Однако, результаты РФА свидетельствуют о кристаллизации из расплава при термопрессовании исключительно β -фазы. По данным работы [209] полосы 840 и 880 см^{-1} относят как к γ -, так и β -фазе. В работе [210] промоделированные ИК-спектры для цепи сополимера П(ВДФ-ТФЭ) показывают, что в П(ВДФ-ТФЭ) могут существовать полосы 1155, 1429 см^{-1} , характерные для цепей, упорядоченных в β -фазу.



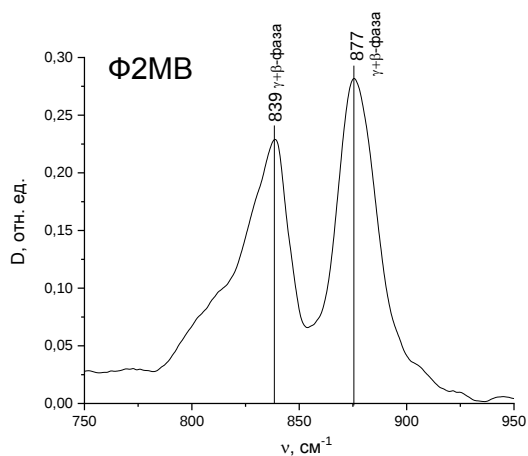


в)

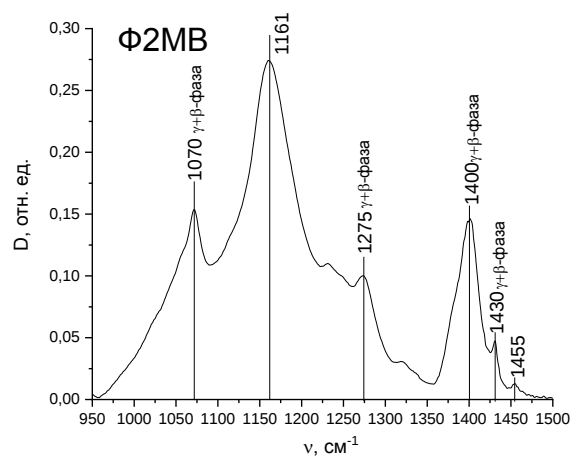
Рисунок 89 – ИК-спектры образца Ф42В

а) – ИК-спектр в области 750 – 950 см^{-1} ; б) – ИК-спектр в области 950 – 1500 см^{-1} ; в) – ИК-спектр в области 2750 – 3250 см^{-1} ;

Похожая картина наблюдается в случае спектров для полимера Ф2МВ, полученного методом термопрессования (рисунок 90). Набор полос поглощения, характерных для фаз β и γ , отличен от образца Ф42В: 840, 1070, 1275, 1400, 1430, 2976 см^{-1} . Такой набор может быть обусловлен наличием дефектных кристаллитов параэлектрической фазы, которые были обнаружены по результатам РФА. Можно подытожить, что данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о преобладании кристаллитов с цепями молекул с большим дипольным моментом (фазы $\beta + \gamma$).



а)



б)

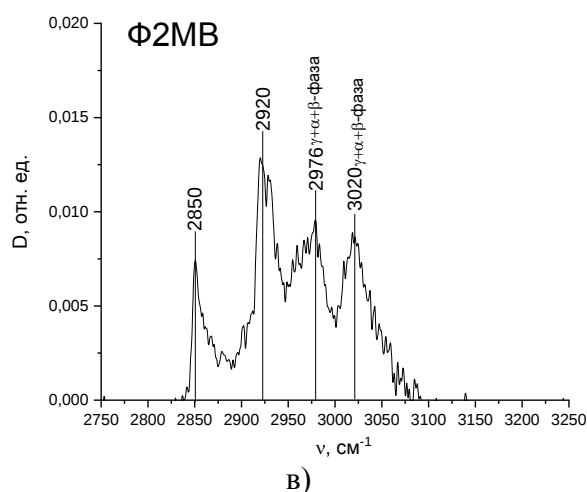


Рисунок 90 – ИК-спектры образца Ф2МВ

а) – ИК-спектр в области 750 – 950 см^{-1} ; б) – ИК-спектр в области 950 – 1500 см^{-1} ; в) – ИК-спектр в области 2750 – 3250 см^{-1} ;

Из-за гетерогенной структуры (аморфно-кристаллической структуры) сополимеров ПВДФ описание электрических свойств пленок на их основе является сложной задачей. С одной стороны, значение электрической индукции D , плотности тока j определяется вкладом кристаллических фаз, которые имеют электрические диполи и ферроэлектрическое упорядочение. С другой стороны, в аморфной фазе имеются подвижные кинетические единицы длинных молекулярных цепей, которые могут обуславливать гистерезисную зависимость вольт-амперных характеристик или вызывать релаксацию диэлектрической проницаемости [160]. На рисунке 91, для примера, показана зависимость электрической индукции от напряженности электрического поля для пленки Ф42В, полученной термопрессованием. Видно, что зависимость характеризуется гистерезисом, однако вид петли – неклассический, поскольку не были достигнуты напряженности поля E близкие к коэрцитивным.

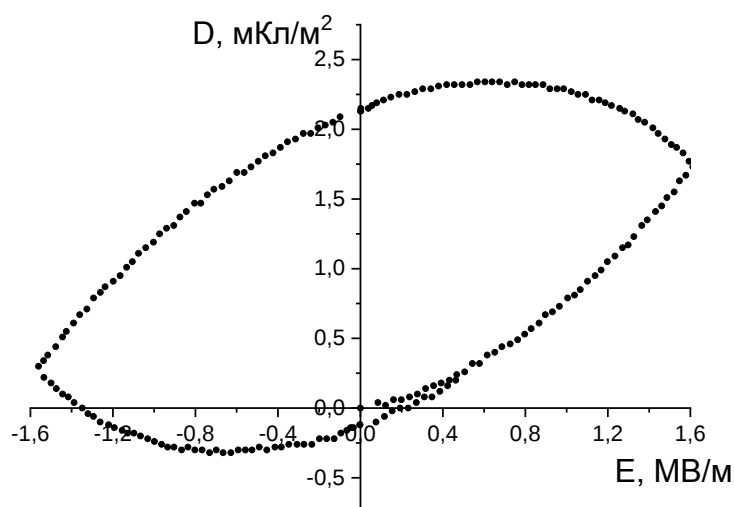


Рисунок 91 – Частная петля сегнетоэлектрического гистерезиса в координатах $D(E)$ пленки Ф42В

Для того, чтобы установить, что вид зависимости $D(E)$ не был вызван вкладом несвязанных зарядов [211] измерялись зависимости $D(t)$ и $j(t)$ при фиксированном значении напряженности электрического поля (рисунок 92). Зависимость электрической индукции и плотности тока от времени описывается формулами (101) и (102):

$$D = \varepsilon_r \varepsilon_0 E + \sigma t^m E + 2P_r \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^n \right) \right], \quad (101)$$

$$j(t) = j_c + j_p + \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{\partial}{\partial t} E. \quad (102)$$

где m, n – эмпирические коэффициенты;

P_r – остаточная поляризация;

τ_s – время переключения остаточная поляризация;

j_c – ток проводимости;

j_p – ток поляризации;

Из рисунка видно, что при переключении поля на зависимостях $j(t)$ происходит возрастание поляризационного тока j_p . На зависимостях $D(t)$ можно видеть характерный разрыв в петле, появляющийся из-за влияния остаточной поляризации. Результаты измерений плотности тока и электрической индукции свидетельствуют о наличии сегнетоэлектрических свойств в исследуемых сополимерах. Однако, сообщается, что вид зависимости на рисунке 91 может быть обусловлен Максвелл-Вагнеровской поляризацией [160], [208].

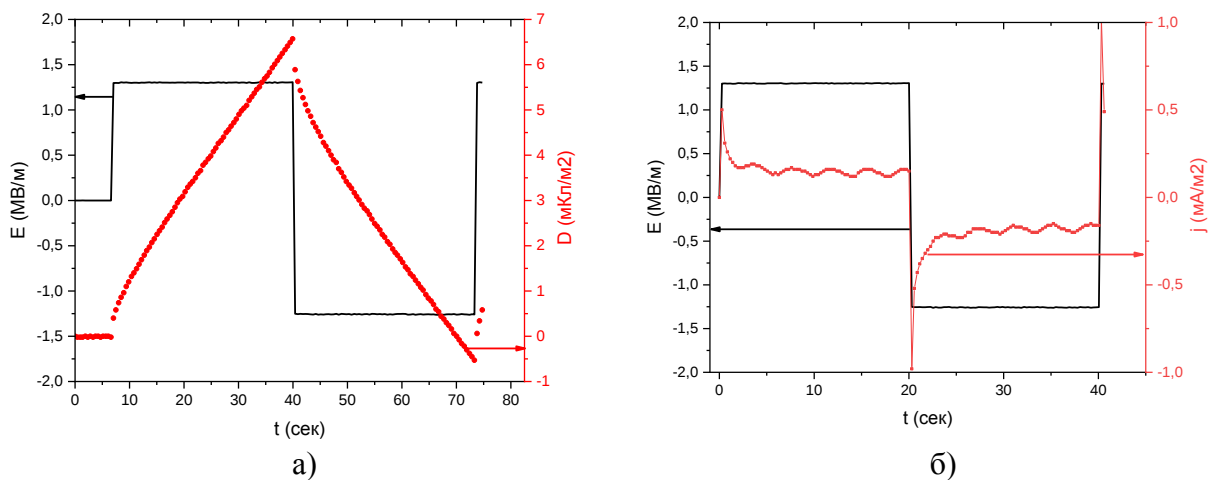


Рисунок 92 – Зависимость электрической индукции и плотности тока при приложении прямоугольный сигнала с напряженностью 1,25 MB/м
а) – зависимость $D(t)$; б) – зависимость $j(t)$

На рисунке 93 представлены спектры комплексной диэлектрической проницаемости в широком диапазоне частот. Из графиков видно, что диэлектрическая проницаемость характеризуется выраженной дисперсией, связанной прежде всего с поляризационным β_1 -процессом (дипольно-сегментальный процесс вращения макромолекулы или кооперативное смещение кинетических сегментов главной цепи) [53].

Этот процесс проявляется и в СВЧ области, поскольку ε_r'' , связанная с величиной диэлектрических потерь, сохраняет высокое значение в области частот 10^8 – 10^{10} ГГц (рисунок 93а). В спектрах ПС525 выраженной дисперсии диэлектрической проницаемости (рисунок 93б) не обнаружено, а ε_r'' в диапазоне частот 25 Гц – 7 ГГц имеет значение $< 0,01$.

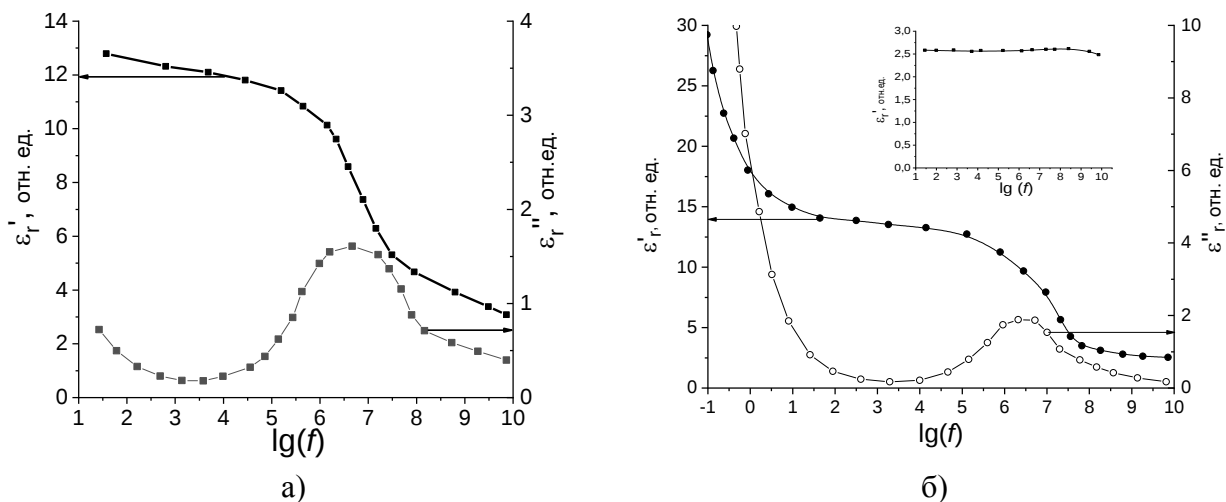


Рисунок 93 – Сравнение спектров диэлектрической проницаемости образцов Ф42В, Ф2М и ПС525 в широком диапазоне частот
а) – Ф42В; б) – Ф2М (вставка ПС525)

Измерение низкочастотных спектров диэлектрических характеристик ε_r' , ε_r'' при разных температурах для сополимеров ПВДФ представлено на рисунках 94, 95. Увеличение значения диэлектрической проницаемости с ростом температуры связано с низкочастотным α -процессом, при котором под внешним электрическим полем происходит поворот кинетических единиц цепи, когда макромолекула в целом остается неподвижной. Также вклад в рост ε_r' и ε_r'' может давать Максвелл-Вагнеровская поляризация на границе кристаллит/аморфная фаза, поляризация на электродах, сквозная проводимость.

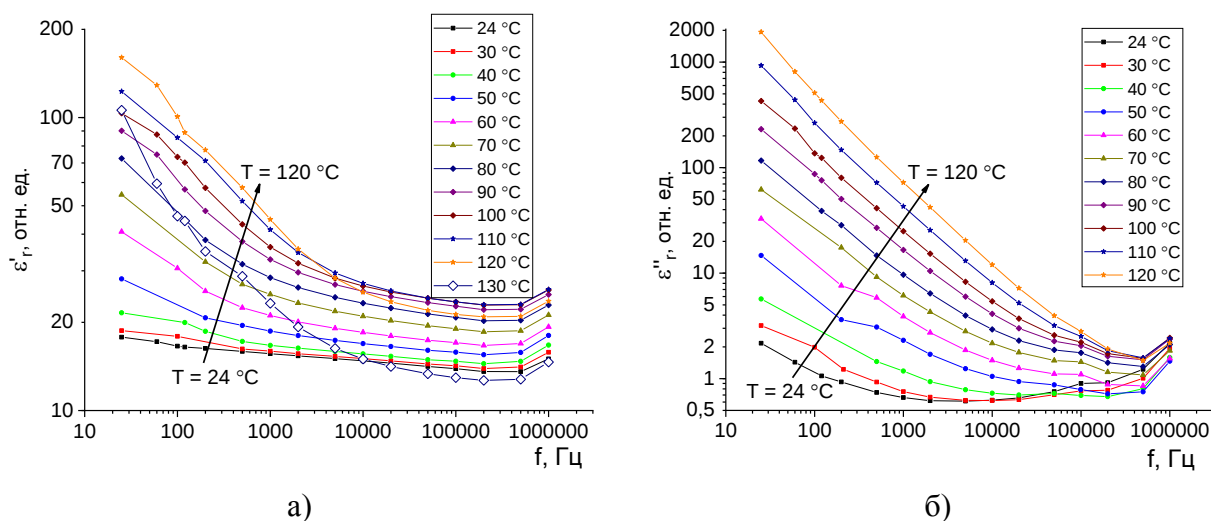


Рисунок 94 – Спектры комплексной диэлектрической проницаемости Ф42В в диапазоне температур 24 – 130 °С

а) – действительная часть; б) – мнимая часть

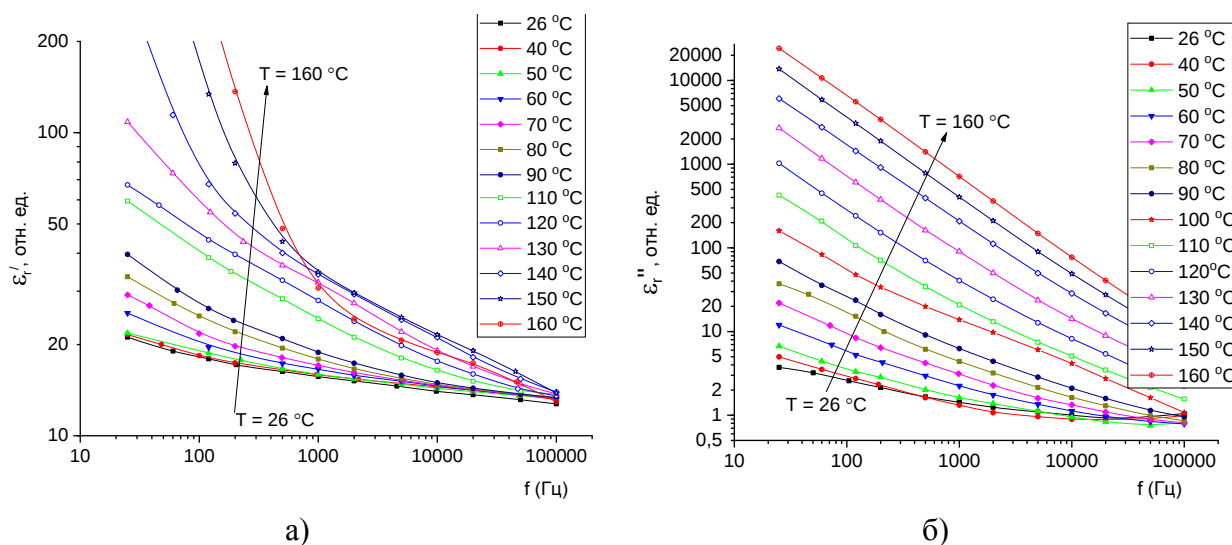


Рисунок 95 – Спектры комплексной диэлектрической проницаемости Ф42В в диапазоне температур 26 – 160 °С

а) – действительная часть; б) – мнимая часть

На рисунках можно видеть, что при определенных частотах значение диэлектрической проницаемости уменьшается с ростом температуры, что может быть связано с переходом фазовым переходом ферроэлектрик-параэлектрик. Почти линейная частотная зависимость $\varepsilon_r''(f)$ может свидетельствовать о сильном влиянии процессов переноса зарядов (сквозной проводимости) в диэлектрическую проницаемость. Были измерены зависимости электропроводности на постоянном токе и переменном токе для таблеток Ф42В и Ф2М. При комнатной температуре электропроводность Ф42В и Ф2М составила $1,2 \cdot 10^{-10}$ и $4 \cdot 10^{-10}$ См/м, соответственно. На рисунке 96 приведены зависимости электропроводности в Аррениусовских координатах $\ln\sigma(1000/T)$ для сополимеров ПВДФ.

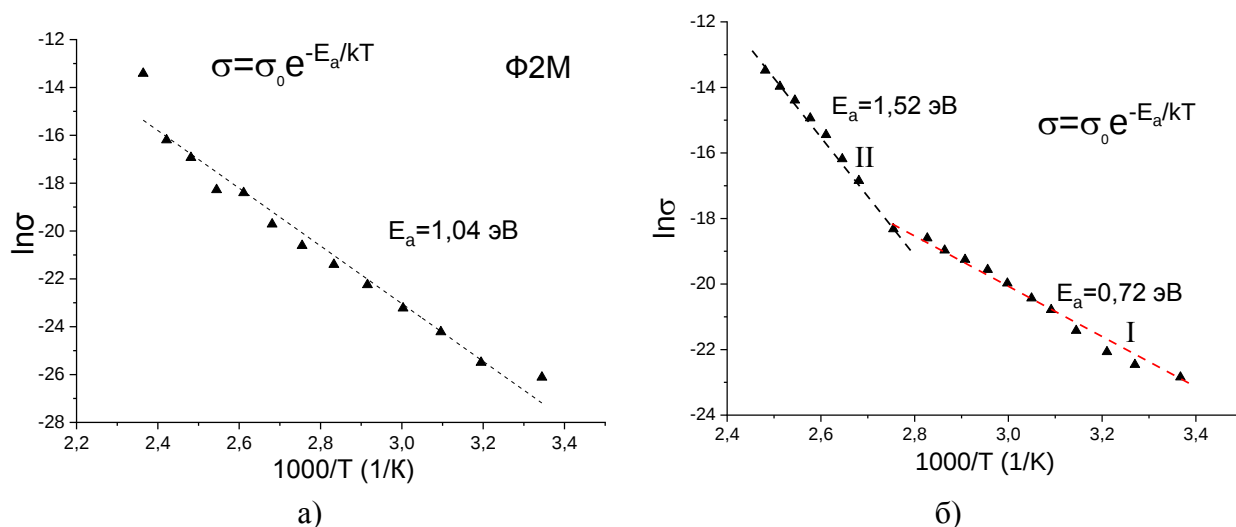
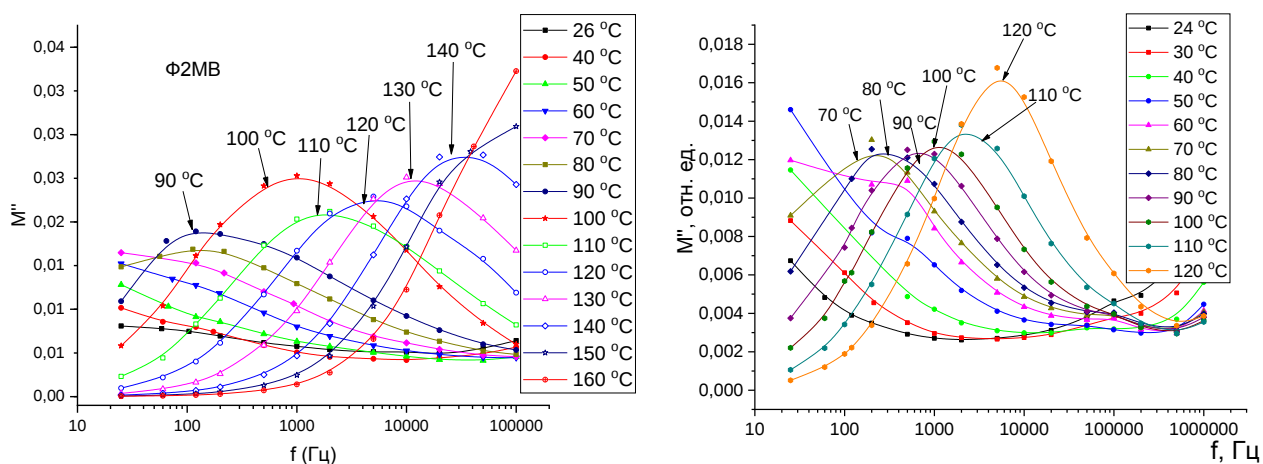


Рисунок 96 – Зависимость электропроводности от температуры в Аррениусовских координатах
а) – Ф2МВ; б) – Ф42В

Зависимости показывают, что сополимер Ф2МВ характеризуется одним процессом электропереноса с энергией активации 1,04 эВ, а сополимер Ф42В – двумя (энергии активации 0,72 эВ и 1,52 эВ. В сополимерах ПВДФ при приложении постоянного поля электроперенос возможен на ионах примеси, дефектных ионах F, C в кристаллитах. Для того, чтобы установить причину роста диэлектрической проницаемости (сквозная проводимость или процессы поляризации) был рассчитан электрический модуль M . Использование электрического модуля является эффективным инструментом для изучения диэлектрической релаксации в керамике и полимерах [212]. Электрический модуль рассчитывается как:

$$M^*(\omega) = \frac{\varepsilon_r'}{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2} + \frac{i\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'^2 + \varepsilon_r''^2}. \quad (103)$$

На рисунке 97 показаны низкочастотные спектры мнимой части электрического модуля для сополимеров ПВДФ. Видно, что зависимости проходят через выраженный максимум при температурах ~ 100 °С и выше. Данный факт указывает на наличие диэлектрической релаксации в термопрессованном сополимере по механизму, описанному выше. По частотным положениям максимумов пиков $M''(f)$, которые являются обратной величиной времени релаксации, в Аррениусовских координатах были рассчитаны энергии активации поляризационного процесса. Для обоих марок сополимеров ПВДФ энергия активации составила 0,54 эВ. Пример расчета для образца Ф42В приведен на рисунке 98а. Температурная зависимость электропроводности, измеренная при различных частотах, представлена на рисунке 98б. Рассчитанные энергии активации процессов составили 0,72; 0,55; 0,51; 0,38; 0,32; 0,19 эВ для 25, 500, 1000, 5000, 10000, 100000 Гц, соответственно. В случае сополимера марки Ф2М энергии активации составили 0,93; 0,74; 0,68; 0,54; 0,43; 0,38 эВ для 25, 500, 1000, 5000, 10000, 100000 Гц, соответственно. Поскольку энергия активации процессов проводимости на постоянном токе и при низком значении частоты (25 Гц) выше, чем в случае энергии активации, рассчитанной с помощью M'' , рост диэлектрической проницаемости связан с поляризационными процессами в полимере, а не сквозной проводимостью.



а) б)
Рисунок 97 – Спектры мнимой части электрического модуля при различных температурах
для сополимеров ПВДФ
а) – Ф2М; б) – Ф42В

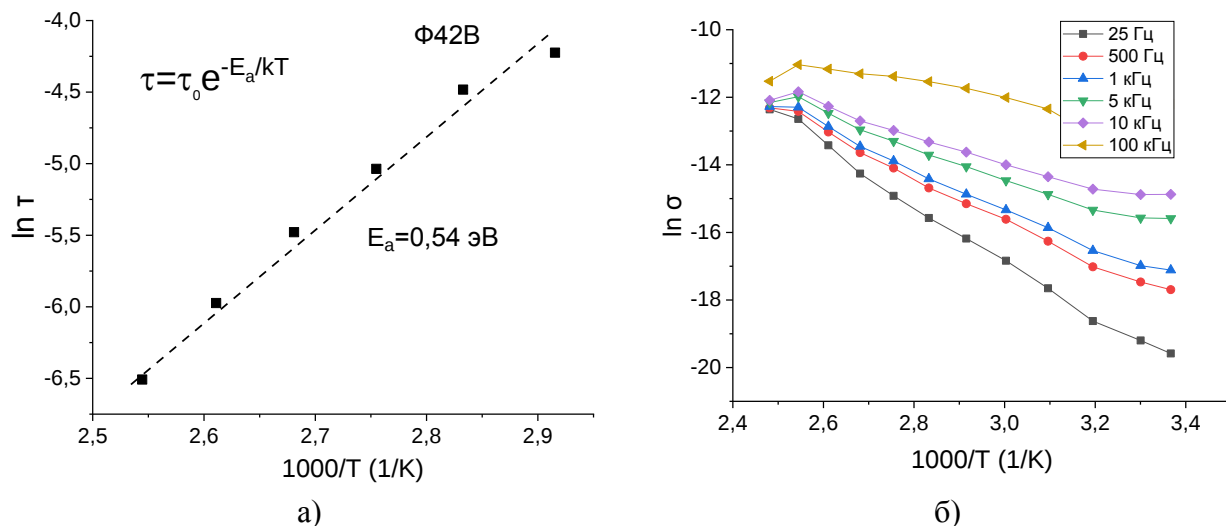


Рисунок 98 – Зависимость времени релаксации и проводимости в Аррениусовских координатах для полимера Ф42В
а) – зависимость времени релаксации от температуры; б) – зависимость электропроводности от температуры

По зависимостям обратной проницаемости от температуры на частоте 10 кГц (рисунок 99) были определены температуры фазового перехода ферроэлектрик-параэлектрик для таблеток Ф42В и Ф2М. Для сополимера марки Ф42В температура составила около 110 °С, а для Ф2М около 146 °С.

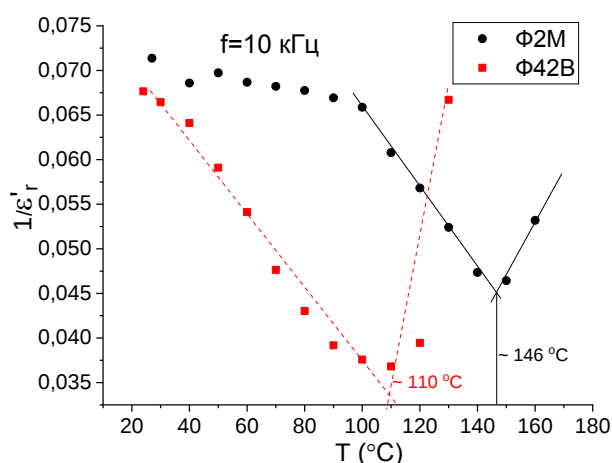
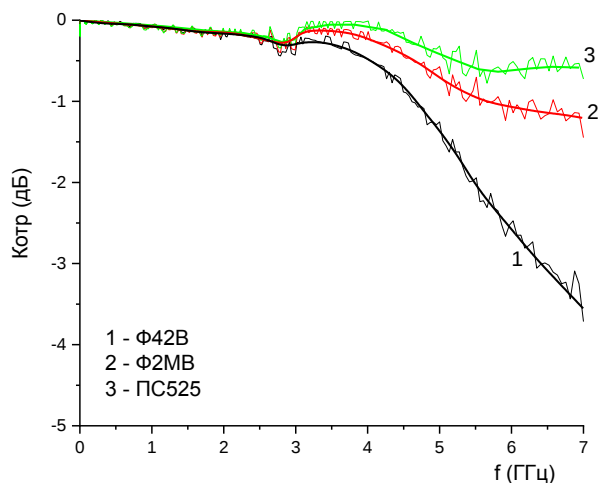


Рисунок 99 – Зависимость обратной диэлектрической проницаемости от температуры

На рисунке 100 показаны спектры коэффициента отражения на металлической пластине для полимеров Ф42В, Ф2М, ПС525. Видно, что Ф42В характеризуется

наибольшим ослаблением электромагнитного излучения в диапазоне частот 4 – 7 ГГц среди рассматриваемых полимерных матриц при толщине кольца 6 мм.

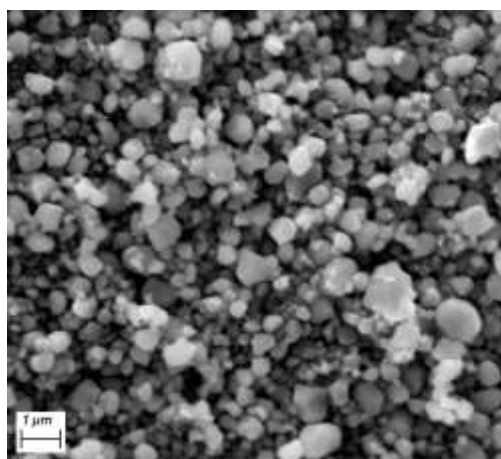


1 – Ф42В, 2 – Ф2МВ, 3 – ПС525

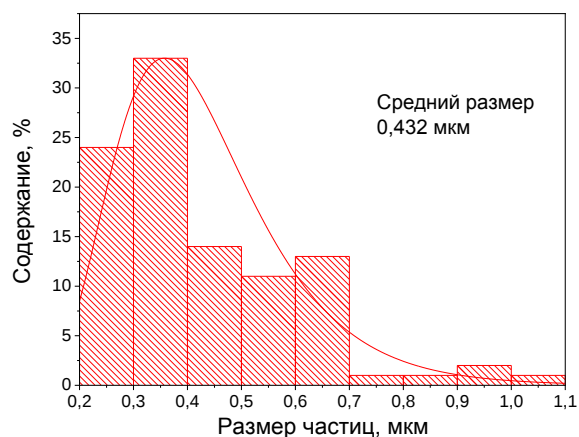
Рисунок 100 – Спектры коэффициента отражения полимеров ($h = 6$ мм)

4.2 Электрофизические, магнитные и структурные свойства Mn-Zn, Li-Mn-Zn ферритов

Использованные в работе порошки и объемные образцы ферритов были комплексно исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, диэлектрической спектроскопии, СВЧ-измерений, вибрационной магнитометрии, а также рентгеновской дифрактометрии. Микроснимок СЭМ порошка Li-Mn-Zn феррита представлен на рисунке 101а. Может заметить, что частицы имеют округлую форму и характеризуются разбросом размеров частиц от 0,25 до 1,1 мкм. Размер частиц на всех снимках СЭМ определялся по хорде, делящей частицу на две равные части по площади. Пик распределения частиц находится на диапазоне 0,3 – 0,4 мкм, что близко к среднему размеру частиц 0,432 мкм (рисунок 101б). Данные частицы получали размолот в шаровой мельнице керамических изделий. Энергодисперсионный анализ показывает, что помимо атомов Li, Mn, Zn, Fe, O других атомов не обнаружено.



а)



б)

Рисунок 101 – Микроснимок порошка Li-Mn-Zn феррита и распределение частиц по размерам

а) – микроснимок СЭМ; б) – распределение частиц по размерам

При размол керамики происходит намол вещества из мельящих тел. Поскольку размол проводился с применением металлических шаров из стали, в феррите обнаружена фаза гематита Fe_2O_3 . При высокоэнергетических ударах происходит нагрев и интенсивная диффузия железа в керамику, что может вызывать образование вторичных фаз в молотых порошках. Дифрактограмма рентгенофазового анализа ферритового порошка представлен на рисунке 102а. Видно, что присутствуют рефлексы от фазы шпинели, а также от фазы гематита. Содержание фазы Li-Mn-Zn феррита, оцененное по площадям рефлексов, составляет 78%. Параметр решетки молотого порошка $\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$ составил 8,334 Å, а средний размер кристаллитов 36,92 нм. Петля магнитного гистерезиса порошка Li-Mn-Zn феррита приведена на рисунке 102б. Видно, что вид петли соответствует магнитомягкому материалу (низкое поле насыщения, малая площадь) с коэрцитивной силой 36 Э и намагниченностью насыщения 38,3 Гс·см³/г. Спектры комплексной диэлектрической и магнитной проницаемостей Li-Mn-Zn феррита приведены на рисунке 103. Можно отметить, что в области частот 0,01 – 10 ГГц в Li-Mn-Zn феррите наблюдается выраженная дисперсия магнитной проницаемости, причем областей дисперсии можно выделить 2: первая – 0,01 – 0,3 ГГц, вторая – 0,8 – 1,2 ГГц. Было проведено разложение спектров $\mu_r^*(f)$ с помощью формул (85), (86) с учетом того, что в феррите наблюдается два резонансных процесса в частотной зависимости магнитной проницаемости, связанных с ЕФРМ и один с РДГ (рисунок 104а). Результаты разложения дают следующие значения параметров $\chi_{s1} = 7,65$; $f_{s1} = 1,29$ ГГц; $\alpha = 0,556$; $\chi_{s2} = 35$; $f_{s2} = 0,072$ ГГц; $\chi_d = 75$; $f_r = 0,035$ ГГц; $\beta = 3,9 \cdot 10^8$. Данное разложение можно считать оправданным, с точки зрения физики взаимодействия ЭМИ с веществом и кристаллохимией ферритов, поскольку Li-Mn-Zn феррит можно представить как твердый раствор простых ферритов. Такие растворы характеризуются неэквивалентными положениями ионов железа, динамический магнитный отклик которых может в сильной степени отличаться. Данное обстоятельство может обуславливать вид экспериментального спектра $\mu_r^*(f)$ $\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$. Как показано в работе [44], распределение катионов по подрешеткам можно представить как $(\text{Fe}_{0,69}^{3+}\text{Li}_{0,27}^{+}\text{Mn}_{0,04}^{2+})[\text{Fe}_{1,60}^{3+}\text{Li}_{0,06}^{+}\text{Zn}_{0,21}^{2+}\text{Mn}_{0,09}^{2+}\text{Mn}_{0,04}^{3+}]\text{O}_4$. Из кристаллохимической формулы видно, что в феррите содержатся катионы Fe^{3+} , Mn^{2+} , Li^{+} как в А, так и В подрешетках. Поскольку прецессия магнитного момента атома зависит от кристаллического поля (или ближайшего окружения катиона) и сверхобменного взаимодействия между подрешетками, наличие неэквивалентных положений катионов приводит к появлению нескольких максимумов на зависимости $\mu_r''(f)$. Стоит обратить внимание на то, что дисперсия диэлектрической проницаемости в СВЧ-области ЭМИ на экспериментальных спектрах $\varepsilon_r^*(f)$ отсутствует, а значение ε_r' составит ~ 6.

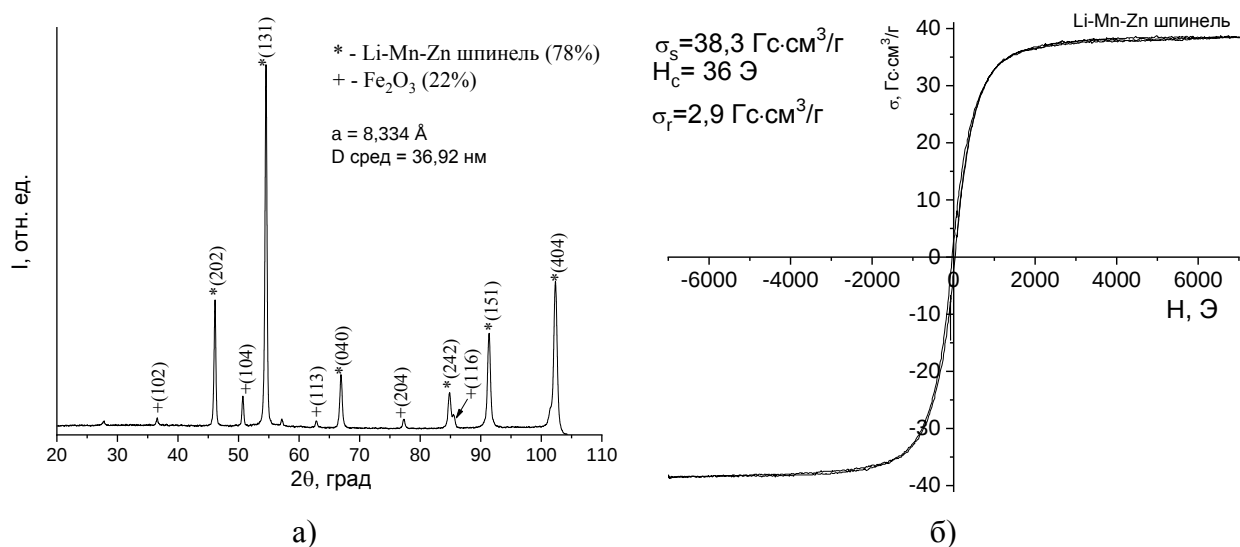


Рисунок 102 – Рентгенофазовый анализ и петля магнитного гистерезиса для порошка Li-Mn-Zn феррита

а) – дифрактограмма порошка $\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$; б) – петля магнитного гистерезиса $\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$

На низких частотах значение диэлектрической проницаемости намного больше данного значения, однако данная особенность обусловлена вкладом от проводимости феррита в диэлектрическую проницаемость на низких частотах. Поскольку в подрешетках содержатся ионы Mn^{2+} , Mn^{3+} электропроводность на низкой частоте для Li-Mn-Zn феррита составила $2,59 \cdot 10^{-5}$ См/м. Такое близкое (к нижнему пределу) к полупроводниковой проводимости значение обусловлено прыжковым механизмом электропроводности между катионами одного сорта с разной степенью окисления в зернах $\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$. На рисунке 104б представлена 3D поверхность коэффициента отражения на металлической пластине для Li-Mn-Zn феррита, полученная расчетом по формулам (17), (18). Видно, что феррит характеризуется высоким ослаблением интенсивности ЭМИ (более 10 дБ, 90 % по мощности ЭМИ) в диапазоне частот от 0,3 до 3 ГГц и толщинах от 5 до 7 мм.

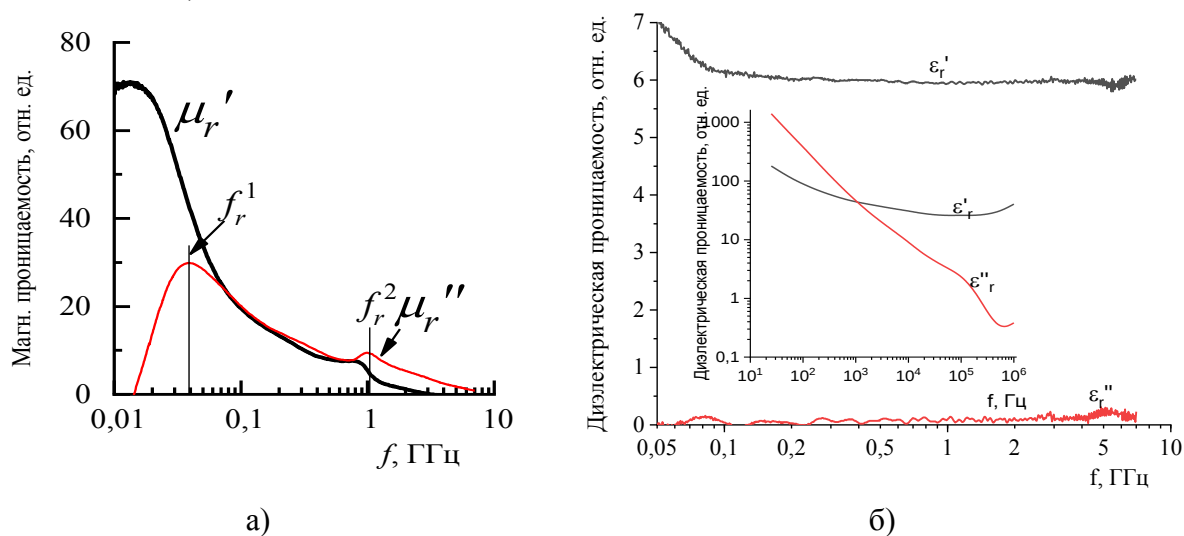
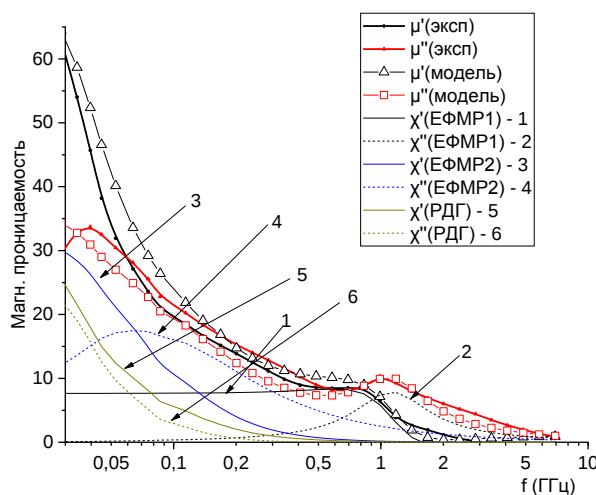
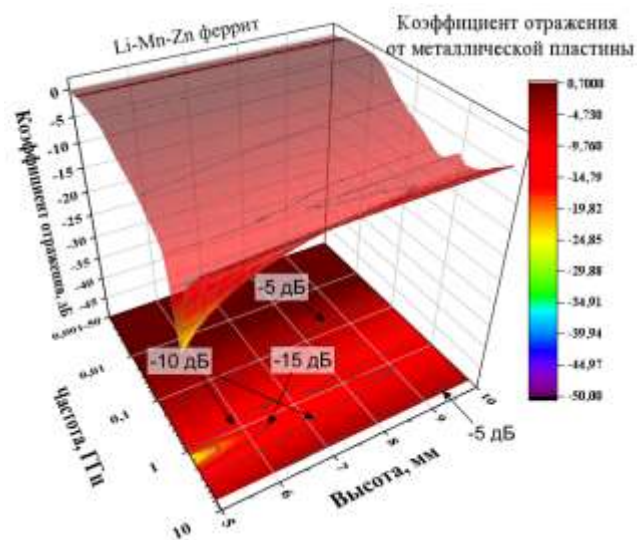


Рисунок 103 – Спектры СВЧ-электрофизических параметров керамического кольца (таблетки) $\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$

а) – спектр магнитной проницаемости; б) – спектр диэлектрической проницаемости
вставка – спектры ε_r^* в низкочастотной области



а)

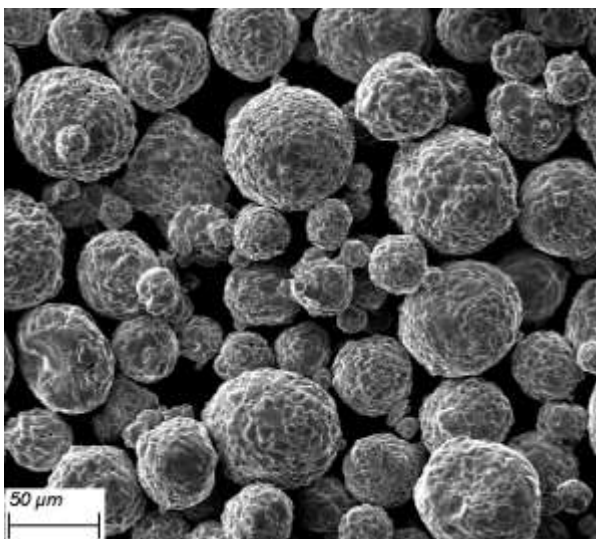


б)

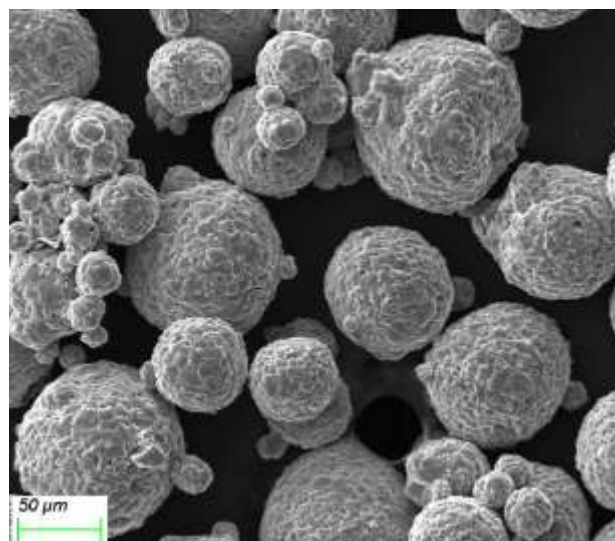
Рисунок 104 – Разложение спектров магнитной проницаемости и 3D поверхность коэффициента отражения на металлической пластине для феррита $\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$
 а) – разложение спектра комплексной магнитной проницаемости; б) – 3D поверхность коэффициента отражения

Из спектров комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей (рисунок 103) и разложения спектра комплексной магнитной проницаемости (рисунок 104а) можно сделать вывод, что СВЧ-радиопоглощение в $\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$ связано с процессом ЕФМР, поскольку частоты ЕФМР и частота пика поглощения составляют ~ 1 ГГц. Диэлектрические потери вносят малый вклад в радиопоглощение в феррите, поскольку ε''_r имеет малое значение $\sim 0,2$. Магнитные потери, выраженные через комплексную часть магнитной проницаемости, составляют в ферритовой Li-Mn-Zn керамике > 30 .

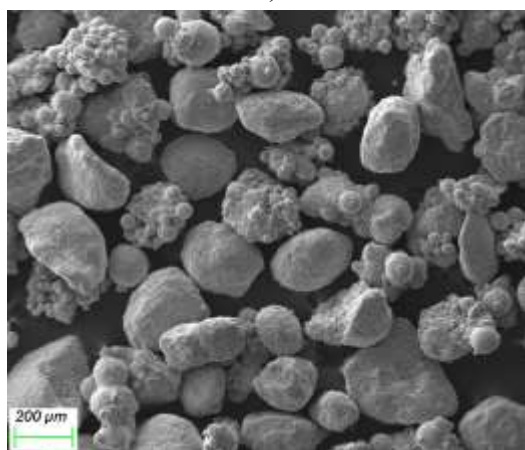
Рассмотрение структурных и морфологических свойств можно начать с микрофотографий СЭМ, которые представлены на рисунке 105. Как видно из микроснимков, гранулы представляют собой керамические частицы с четкой зернистой структурой (можно выделить межзеренные границы и зерна). Гранулы с фракциями < 45 мкм, 45-100 мкм имеют форму ближе к сферической, в то время как гранулы фракций 100-200 мкм, 500-630 мкм имеют эллипсоидальную форму. Стоит так же отметить, что в фракции 100-200 мкм присутствуют спеченные конгломераты, состоящие из частиц с диаметром ~ 50 мкм.



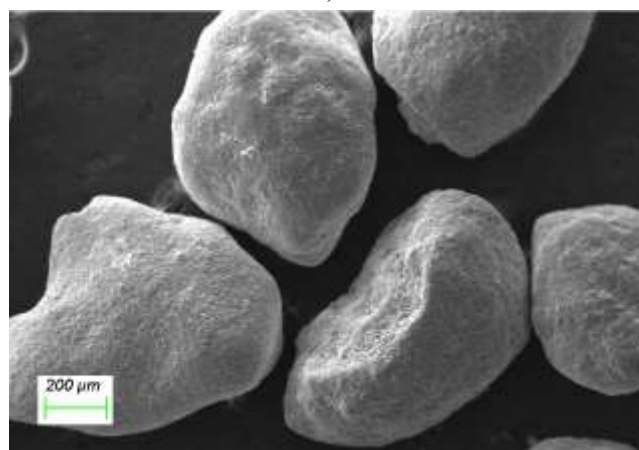
а)



б)



в)



г)

Рисунок 105 – Микроснимки СЭМ гранул феррита марки 2000НМ

а) – фракция < 45 мкм; б) – фракция 45-100 мкм; в) – фракция 100-200 мкм; г) – фракция 500 – 630 мкм

На рисунке 106 представлены диаграммы распределения частиц по размеру в зависимости от фракции. Особенностью распределений можно назвать то, что средний размер и пик распределения находятся в диапазоне, которые заданы во фракции. Также наблюдается, что 2 – 10 % частиц от общего количества имеют вдвое или более меньший размер по сравнению со среднеарифметическим размером. Для ферритов фракций 45-100 мкм, 100-200 мкм, 500-630 мкм распределение достаточно широкое: 72 % от общего количества имеют размер от 60 до 100 мкм, ~ 80 % от общего количества имеют размер от 50 до 250 мкм, 78 % общего количества имеют размер от 450 до 700 мкм для фракций 45-100 мкм и 100-200 мкм, 500-630 мкм соответственно.

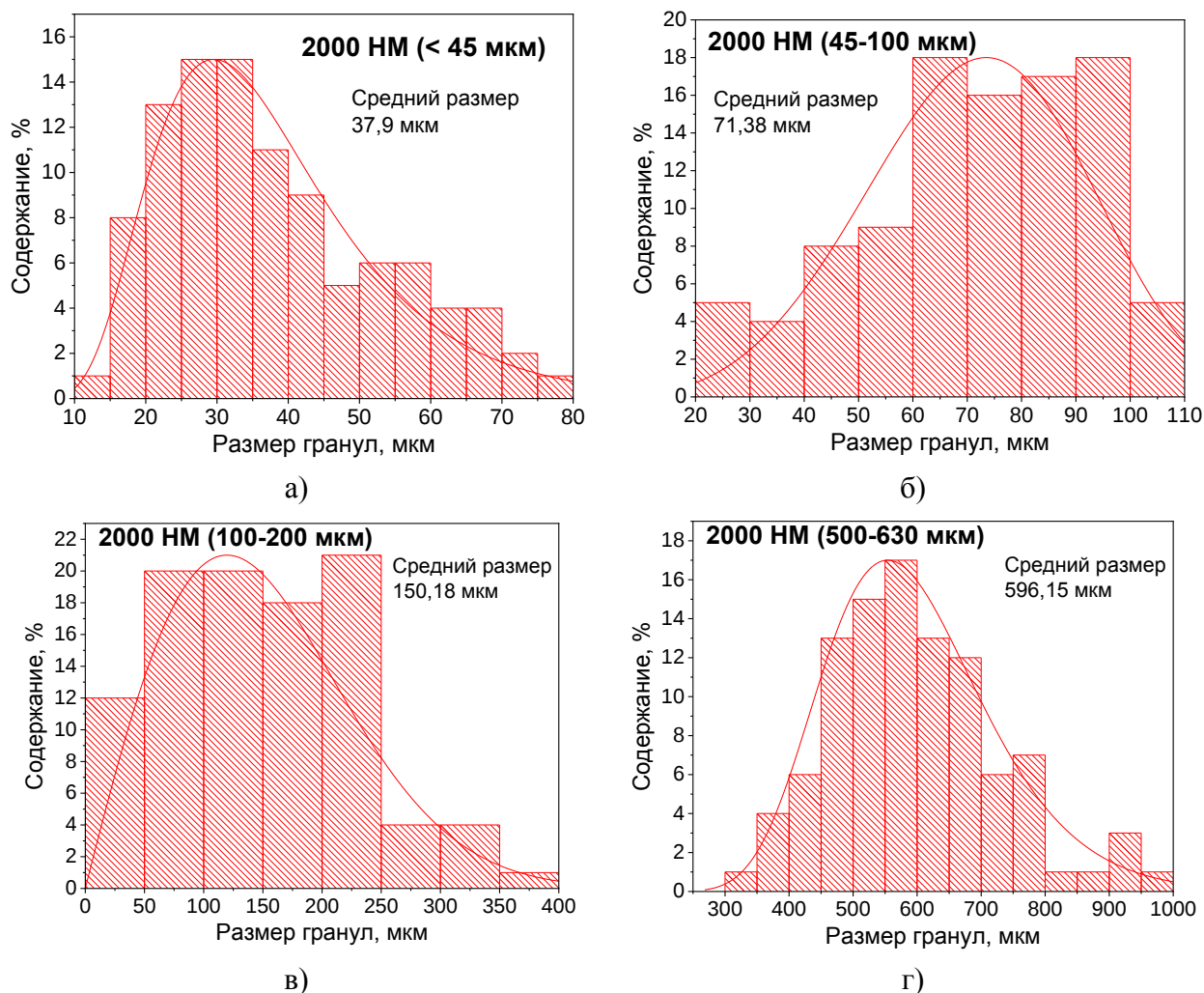


Рисунок 106 – Диаграммы распределения частиц для гранул феррита марки 2000НМ
а) – фракция < 45 мкм; б) – фракция 45-100 мкм; в) – фракция 100-200 мкм; г) – фракция 500 – 630 мкм

Рентгеновские дифрактограммы для порошков всех фракций приведены на рисунке 107а. Видно, что рефлексы для всех порошков принадлежат исключительно фазе шпинели. Анализ по методике Уильямсона-Холла (формула (32)) показывает, что микронапряжения ϵ возрастают по модулю с увеличением среднего размера частиц с $-6,6 \cdot 10^{-4}$ до $-1,38 \cdot 10^{-3}$ с увеличением фракции с 45 до 630 мкм. Размер кристаллитов, оцененный по формуле Дебая-Шеррера составил 54 – 60 нм для всех фракций. Также имеет место уменьшение размера параметра решетки a с увеличением среднего размера зерна (рисунок 107б). На рисунке 108 приведены петли магнитного гистерезиса для Mn-Zn феррита, используемого в работе. В таблице 16 приведены параметры измеренных петель гистерезиса. Можно утверждать, что из-за однофазности и химической чистоты феррит 2000НМ характеризуется высокими магнитными свойствами (удельная намагниченность насыщения 65 – 69 Гс·см³/г).

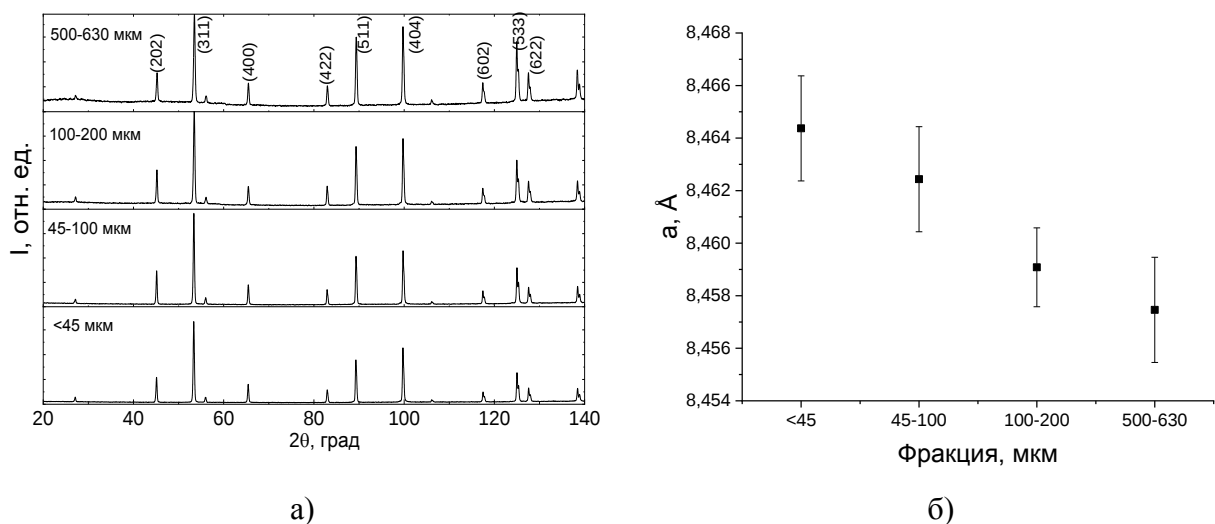


Рисунок 107 – Рентгеновские дифрактограммы и параметр решетки ферритовых порошков 2000NM

а) – дифрактограммы феррита марки 2000NM различных фракций; б) – зависимость параметра решетки от фракций 2000NM

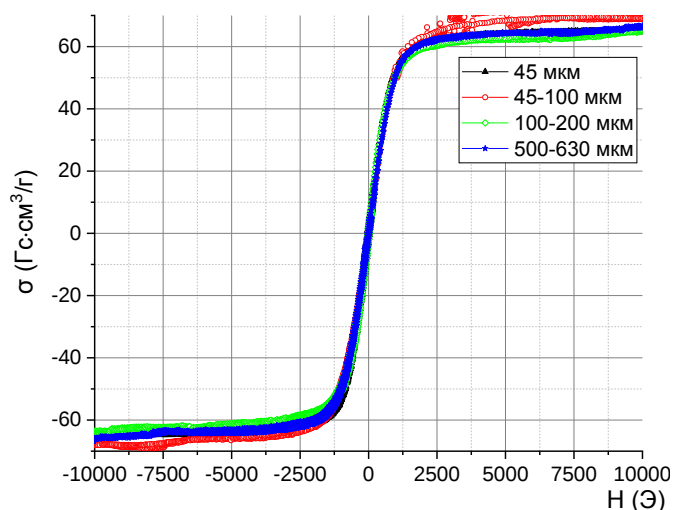


Рисунок 108 – Петли гистерезиса ферритов 2000NM разных фракций

Таблица 16 – Основные параметры петель гистерезиса для ферритовых порошков 2000NM

Фракция	σ_s , Гс·см ³ /г	σ_r , Гс·см ³ /г	H_c , Э
< 45 мкм	65	0,72	7,5
45 – 100 мкм	69	0,75	7,2
100 – 200 мкм	62,3	0,72	7,3
500 – 630 мкм	65	0,73	7,5

На рисунке 109 приведены СЭМ-фотографии микроструктуры феррита 2000NM, которые показывают, что поверхность феррита характеризуется морфологией, подобной ферритовой не гранулированной керамике. Существенных отличий в морфологии зерен при изменении средних размеров частиц не наблюдается, однако средний размер зерен возрастает при увеличении фракции. Энергодисперсионный анализ показывает, что

других атомов помимо Mn, Zn, Fe, O на поверхности гранул не обнаружено; рассчитанный по соотношению атомов состав соответствует составу по шихте.

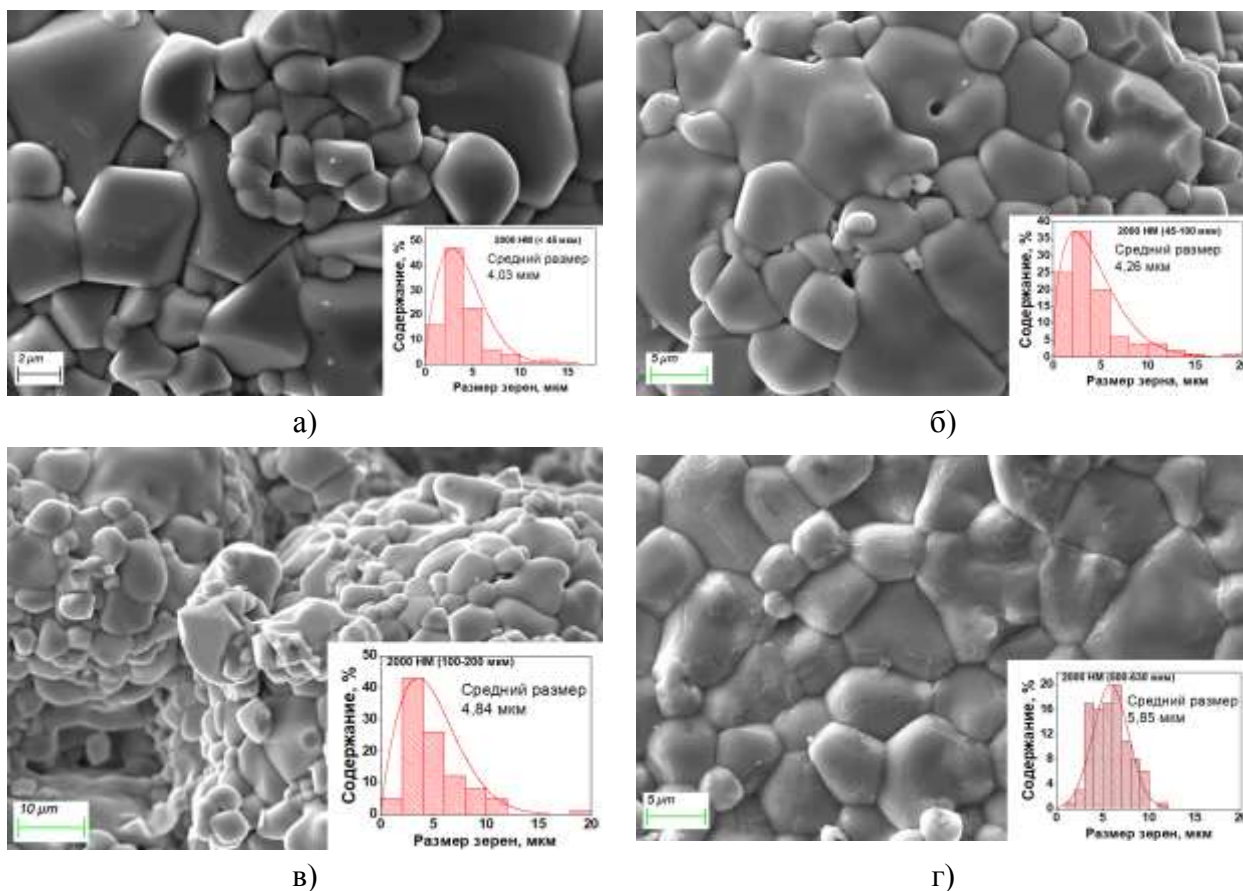


Рисунок 109 – СЭМ-изображения микроструктуры и распределение размеров зерна по размерам

а) – фракция < 45 мкм; б) – фракция 45-100 мкм; в) – фракция 100-200 мкм; г) – фракция 500 – 630 мкм

Измеренные для керамического кольца 2000НМ СВЧ-спектры комплексных магнитной и диэлектрической проницаемостей показаны на рисунке 110. Основной особенностью Mn-Zn ферритов по сравнению с Li-Mn-Zn ферритами является повышенное значение электропроводности. Данный факт объясняется наличием катионов Fe^{2+} , Fe^{3+} в А- и В- подрешетках в кристаллической структуре. Как показано в работе [213], нейтронографические исследования гранулированных ферритов марки 2000НМ имеют следующую кристаллохимическую формулу: $(\text{Fe}_{0,279}^{3+}\text{Mn}_{0,491}^{2+}\text{Zn}_{0,227}^{2+})[\text{Mn}_{0,182}^{2+}\text{Fe}_{0,161}^{2+}\text{Fe}_{1,499}^{3+}]\text{O}_4^{2-}$. Видно, что Fe^{2+} в В-позиции имеет формульный коэффициент 0,161, а Fe^{3+} в А-позиции – 0,279. По сравнению с Li-Mn-Zn ферритом, в котором наблюдается гетеровалентность иона Mn, формульные коэффициенты в 2000НМ для разновалентного железа намного больше, чем для ионов Mn в $\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$. Известно, что А-В взаимодействия в ферритах-шпинелях наиболее сильные, соответственно, прыжковый механизм электропроводности в данных катионах также будет выражен сильнее, чем, например, между катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} в В подрешетке. Высокая электропроводность в сильной степени влияет на вид спектров

$\varepsilon_r^*(f)$, $\mu_r^*(f)$: смещает резонанс $\mu_r^*(f)$ в область низких частот, увеличивает значение диэлектрической проницаемости. Видно, что по сравнению с Li-Mn-Zn ферритом область дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости находится в низкочастотном диапазоне 0,001 – 0,03 ГГц. Это обусловлено влиянием вихревых токов, которые подавляют распространение ЭМВ в материале в высокочастотном диапазоне. Возрастание диэлектрической проницаемости связано с микроструктурой феррита: наличием высокоомной межзеренной прослойки и кристаллических низкоомных зерен. В такой структуре возникает объемозарядная поляризация, увеличивающая многократно значение $\varepsilon_r^*(f)$. С другой стороны, высокая диэлектрическая проницаемость ферритовых зерен также обусловлена перескоком валентных электронов между катионами Fe^{2+} и Fe^{3+} .

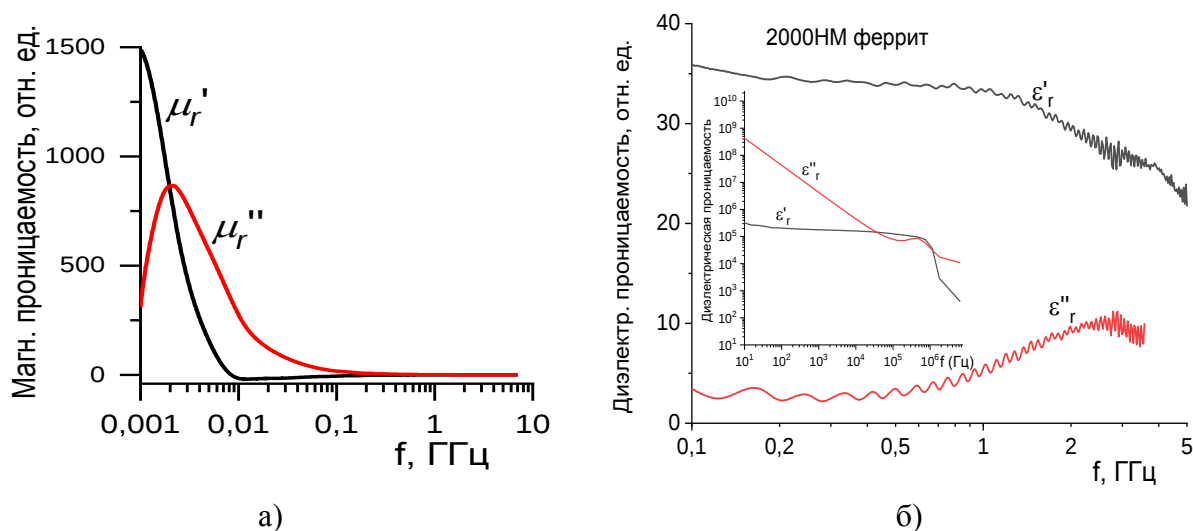
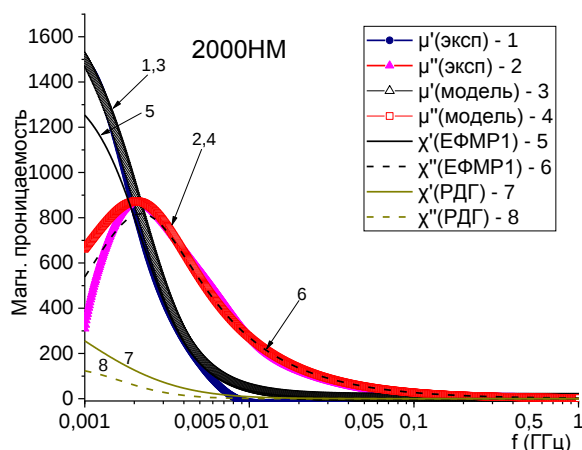


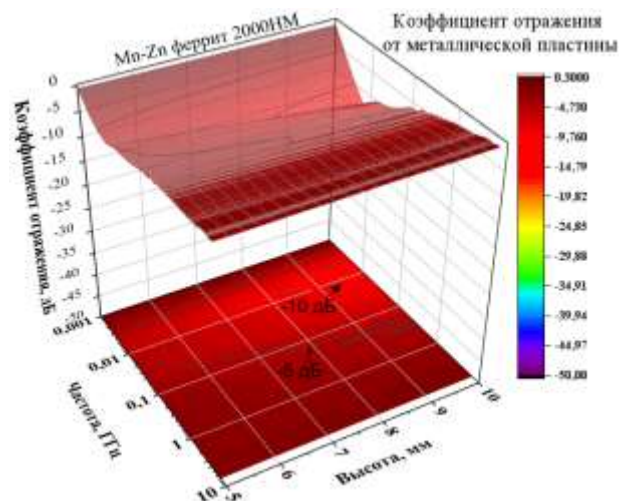
Рисунок 110 – Частотные спектры ε_r^* , μ_r^* феррита марки 2000NM

а) – спектр комплексной магнитной проницаемости; б) – спектр комплексной диэлектрической проницаемости

Разложение спектра комплексной магнитной проницаемости представлено на рисунке 111а. Параметры разложения в результате подгонки имеют следующие значения: $\chi_s = 1420$; $f_s = 0,004$ ГГц; $\chi_d = 480$; $f_r = 0,0014$ ГГц; $\beta = 8,83 \cdot 10^6$. Как и в случае Li-Mn-Zn феррита основной вклад в магнитную проницаемость дает процесс ЕФМР. На рисунке 111б представлена 3D поверхность коэффициента отражения на металлической пластине для феррита 2000NM. Видно, что при изменении толщины поглотителя в пределах 5-10 мм ослабление мощности ЭМИ не превышает 10 дБ. Данный факт можно связать с несогласованием характеристических импедансов из-за высокой электропроводности феррита, что сильно увеличивает коэффициент отражения на границе раздела феррит-воздух. Измеренная на низких частотах (25 Гц – 1 кГц) электропроводность для феррита 2000NM составила 0,5 См/м.



а)



б)

Рисунок 111 – Разложение спектров магнитной проницаемости и 3D поверхность коэффициента отражения на металлической пластине для феррита Mn-Zn феррита 2000НМ

а) – разложение спектра комплексной магнитной проницаемости; б) – 3D поверхность коэффициента отражения

4.3 Результаты рентгенодифракционного анализа, ИК-спектров, ДСК и распределения включений в полученных композитах

Перед анализом электрофизических и радиопоглощающих характеристик полученных в работе композитов требуется рассмотреть основные структурные свойства образцов методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, ДСК. Одним из самых важных вопросов при разработке композитных радиопоглотителей является распределение компонентов в полимерной матрице. Чтобы косвенно определить распределение компонентов в случае малых размеров включений использовалась методика сканирующей электронной микроскопии. Образцы Ф2М/Li-Mn-Zn феррит подпылялись небольшим слоем меди для обеспечения стекания заряда. Микроснимки СЭМ для серии образцов Ф2М/Li-Mn-Zn феррит, полученных методом термопрессования, представлены на рисунке 112. Можно наблюдать, что при концентрациях 20, 40% распределение частиц феррита ближе к матричному распределению: включения четко разграничены прослойками полимера и находятся друг от друга на больших расстояниях. На рисунке 112в показан срез полимерного композита с концентрацией Li-Mn-Zn феррита 80%. Можно отметить, что размеры отдельных частиц составляют около 2 – 5 мкм, что намного больше размера частиц, определенных по микроснимкам чистого порошка. Можно предположить, что данный факт связан с тем, что на микрофотографии на рисунке 112в наблюдаемые частицы являются или конгломератами или ферритовыми включениями в полимерной оболочке, что увеличивает диаметр некоторых частиц. В целом, можно сказать, что с увеличением концентрации структура композита переходит из матричной в статистическую, поскольку происходит соприкосновение конгломератов отдельных магнитных включений.

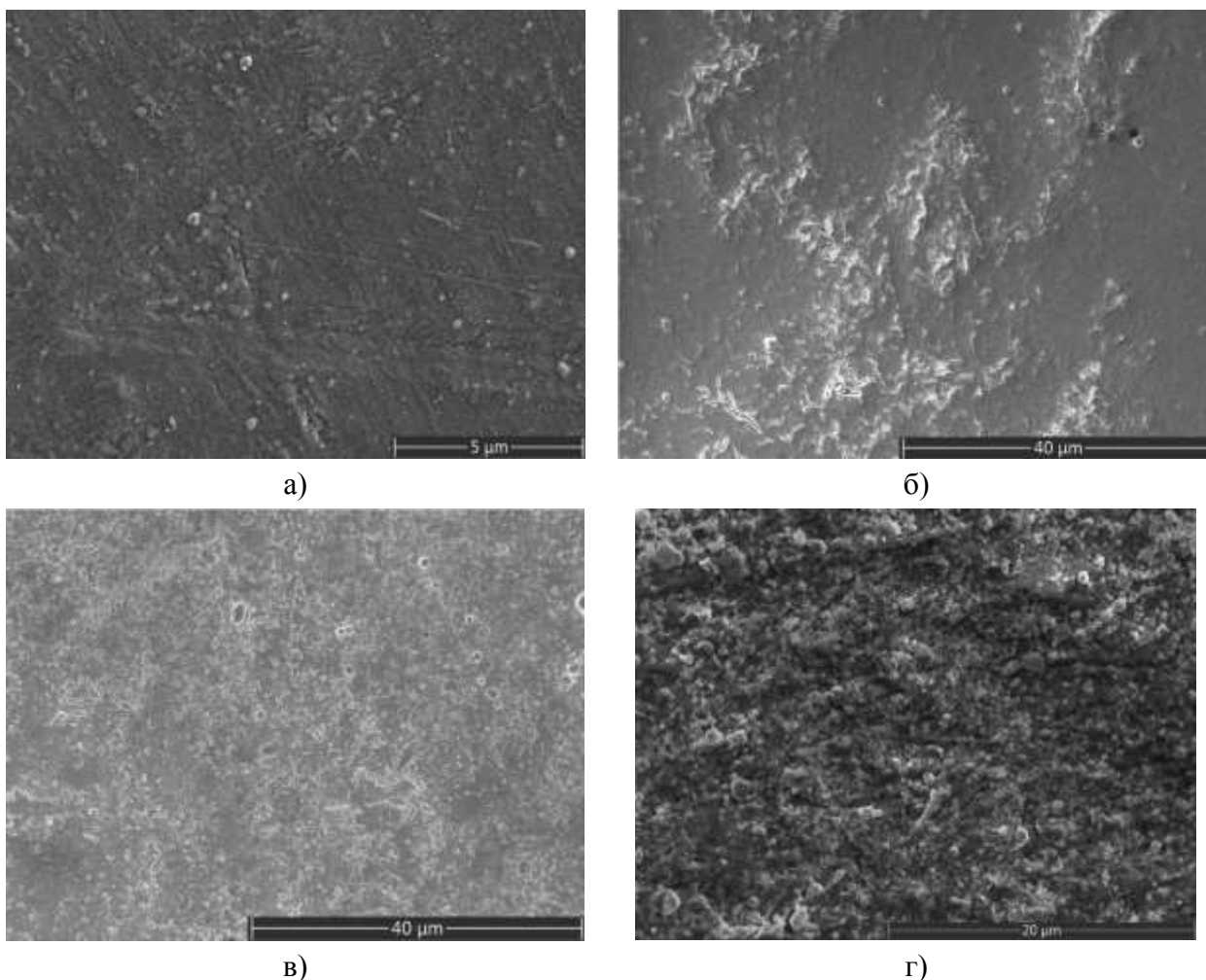
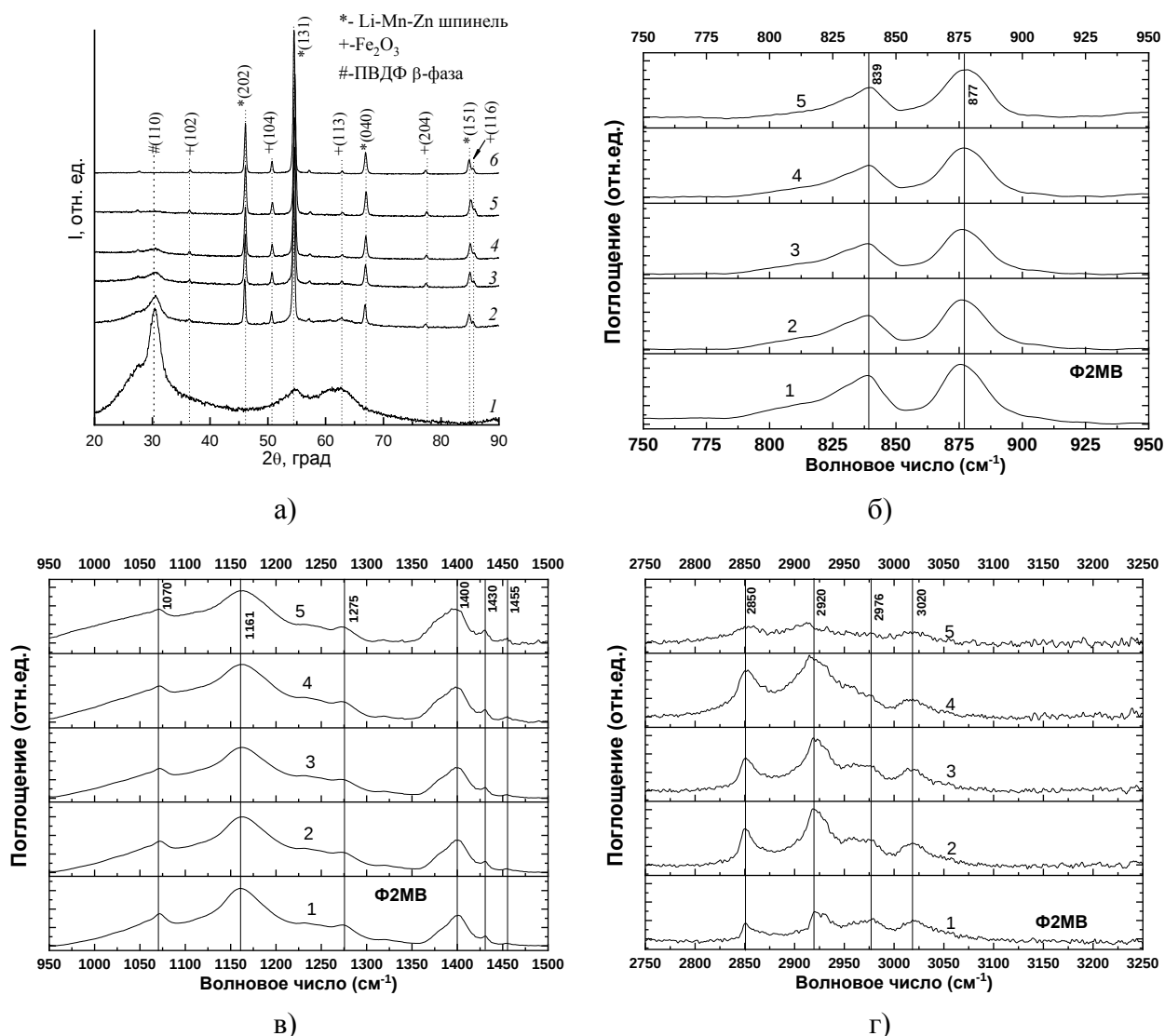


Рисунок 112 – Снимки СЭМ срезов композитов состава Ф2М/Li-Mn-Zn феррит
 а) – микроснимок композита Ф2М/Li-Mn-Zn феррит $C_m=20\%$; б) – микроснимок композита Ф2М/Li-Mn-Zn феррит $C_m=40\%$; в) – микроснимок композита Ф2М/Li-Mn-Zn феррит $C_m=60\%$; г) – микроснимок композита Ф2М/Li-Mn-Zn феррит $C_m=80\%$;

Для установления фазового состава композитов использовался метод рентгенофазового анализа. Дифрактограммы композитов Ф2М/Li-Mn-Zn феррит представлены на рисунке 113а. Как видно из дифрактограмм образование посторонних фаз при процессе термопрессования не происходит, поскольку в композитах обнаружены рефлексы исключительно β -фазы ПВДФ и феррита со структурой шпинели. При массовой концентрации феррита 80% рефлексы от полимерной матрицы не прослеживаются из-за низкого содержания фазы Ф2М. Выводы, полученные с помощью РФА также подтверждаются при анализе Фурье ИК-спектроскопии композитов. ИК-спектры композитов показывают полосы поглощения идентичные исходному полимеру Ф2МВ при значении волновых чисел от 750 до 1500 см^{-1} . В области волновых чисел 2950 – 3050 см^{-1} наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения 2850, 2920 см^{-1} и исчезновение полосы 2976 см^{-1} с увеличением концентрации феррита. Последнее может быть связано с уменьшением количества цепей, кристаллизующихся в α -фазу.

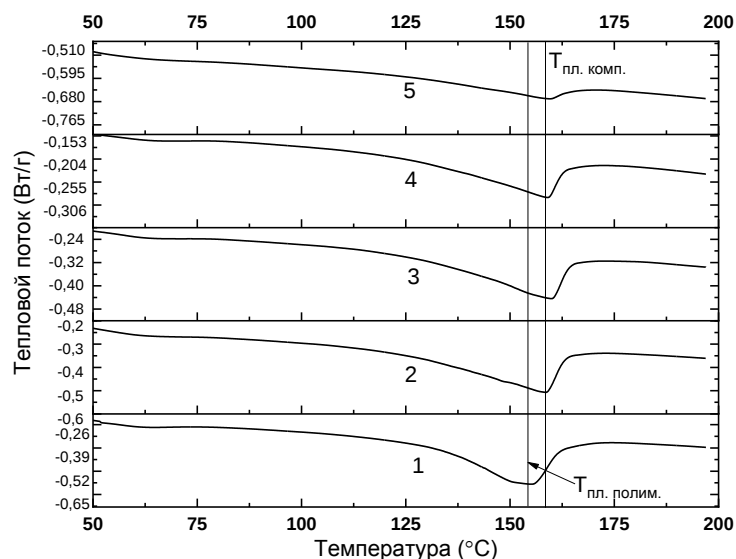


1 – Ф2МВ; 2 – композит $C_m = 20\%$; 3 – композит $C_m = 40\%$; 4 – композит $C_m = 60\%$; 5 – композит $C_m = 80\%$;

Рисунок 113 – Рентгеновские дифрактограммы и ИК-спектры композитов состава Ф2М/ $\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$

а) – дифрактограмма РФА; б) – ИК-спектры в области волновых чисел 750 – 950 cm^{-1} ; в) – ИК-спектры в области волновых чисел 950 – 1500 cm^{-1} ; г) – ИК-спектры в области волновых чисел 2750 – 3250 cm^{-1} ;

ДСК-термограммы композитов Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит приведены на рисунке 114. Можно отметить, что температура плавления кристаллитов ($T_{\text{плав}}$) сдвигается в область более высоких температур (таблица 7) в композитах по сравнению с чистым полимером. Так, температура плавления в композитах увеличивается с 155 $^\circ\text{C}$ до ~ 160 $^\circ\text{C}$. Поскольку методами рентгеновской дифрактометрии и ИК-спектроскопии значительных изменений в структуре полимера не выявлено, то изменение температуры плавления можно связать исключительно с процессами нагрева. По-видимому, частицы Li-Mn-Zn феррита в матрице Ф2МВ могут затруднять теплоперенос в композите, из-за чего плавление при нагреве происходит на более высоких температурах.



1 – Φ2MB; 2 – композит $C_m = 20\%$; 3 – композит $C_m = 40\%$; 4 – композит $C_m = 60\%$; 5 – композит $C_m = 80\%$;

Рисунок 114 – Термограммы ДСК композитов Φ2MB/Li-Mn-Zn феррит

Таблица 17 – Параметры ДСК-термограмм для образцов серии Φ2MB/Li-Mn-Zn феррит

Концентрация феррита $C_m, \%$	$T_{\text{плав}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{прив}}, \text{Дж/г}$	Кристалличность, %
0	155,03	28,60	132,45	28,60	0,31
20	158,62	20,91	128,84	26,14	0,28
40	159,86	15,67	133,71	26,12	0,28
60	158,81	8,63	131,08	21,57	0,23
80	158,53	3,75	139,70	18,76	0,20

Важно отметить, что рабочим диапазоном композитных РПМ состава Φ2MB/ Li-Mn-Zn феррит является температура $T_{\text{нач}}$, при которой начинается процесс плавления композитов. Выше этой температуры происходит размягчение матрицы композита, что приводит в негодность эксплуатацию будущего РПМ. Стоит также обратить внимание, что процент кристалличности $\zeta = \Delta H_{\text{эксп}} / \Delta H^{100}$, где $\Delta H^{100} = 93,45$ Дж/г, уменьшается с увеличением концентрации фазы феррита.

На рисунках 115–118 показаны микрофотографии срезов композитов состава Φ42В/2000НМ с разной фракцией магнитных включений и наполнением. Области с «металлическим» блеском принадлежат к хорошо полированным ферритовым частицам, в то время как контрастные темные области также могут являться ферритовыми частицами, но с высокой шероховатостью (недостаточная полировка). Темные области также могут относиться к «кратерам», в которых ранее располагались включения. При шлифовке и полировке подобные образования могли выявиться при отрыве керамических частиц от полимерной матрицы. Остальные области микрофотографии можно отнести к полимерной матрице. На рисунке 118г показана дифрактограмма композита Φ42В/2000НМ (<45 мкм) и концентрацией $C_m = 20\%$. Из рисунка видно, что помимо β-фазы ПВДФ и фазы феррита-

шпинели, других фаз не обнаружено. Также можно обратить внимание на то, что для композита состава Ф42В/2000НМ (45-100 мкм) количество «каналов», образованных соприкасанием между собой включений, гораздо меньше, чем в случае композитов с включениями фракций <45мкм, 100-200 мкм, 500-630 мкм.

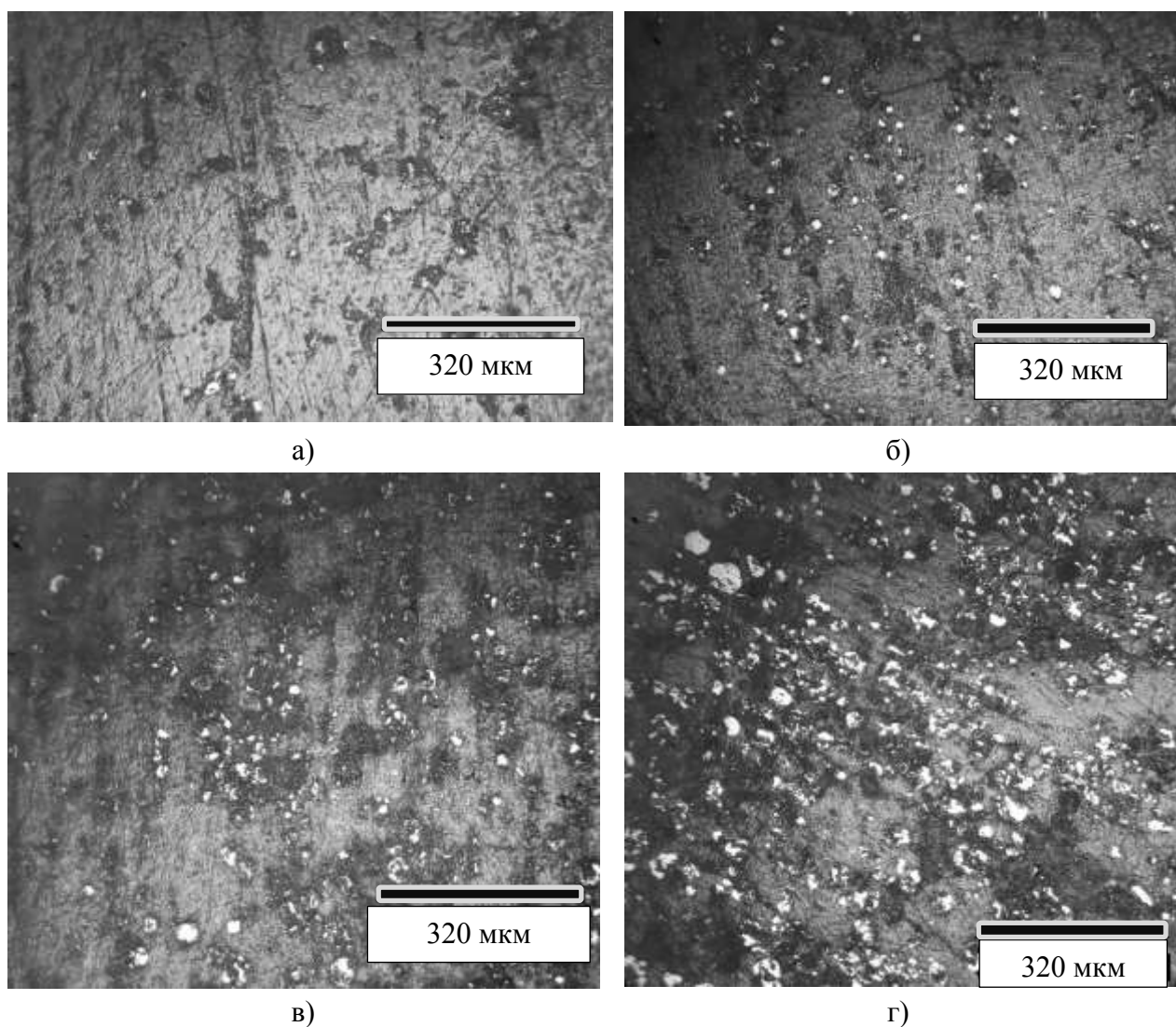
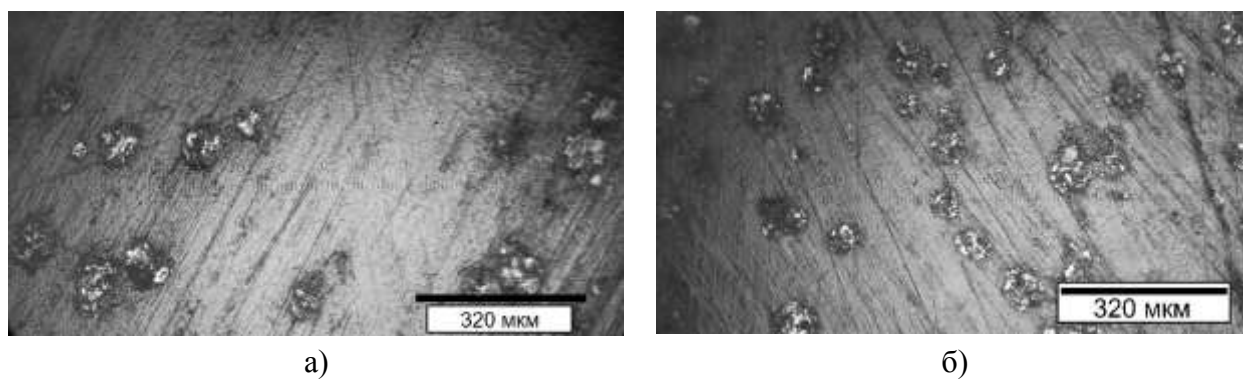
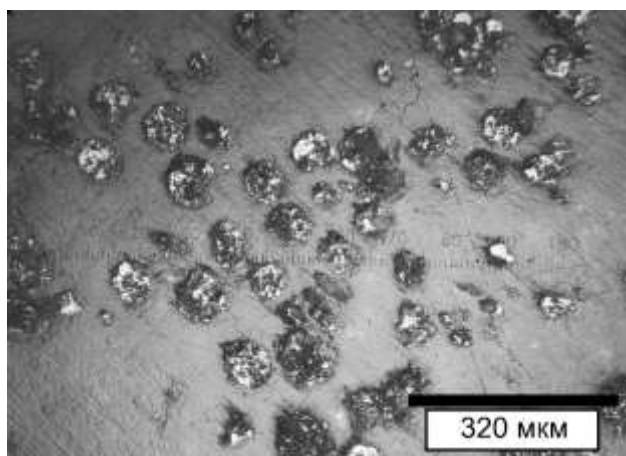


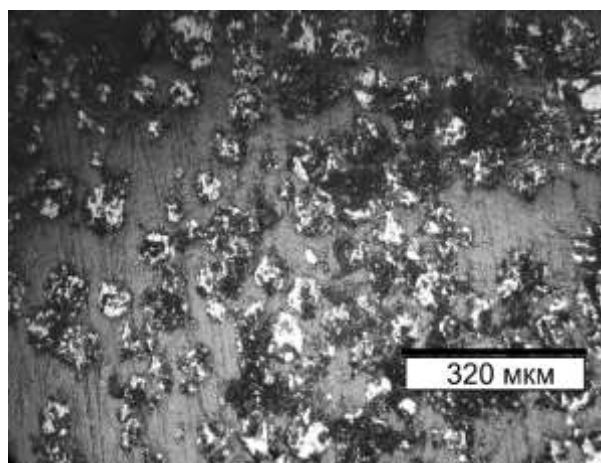
Рисунок 115 – Микрофотографии шлифованного среза композитов состава Ф42В/2000НМ (<45 мкм)

а) концентрация $C_m = 20\%$; б) концентрация $C_m = 40\%$; в) концентрация $C_m = 60\%$; г) концентрация $C_m = 80\%$





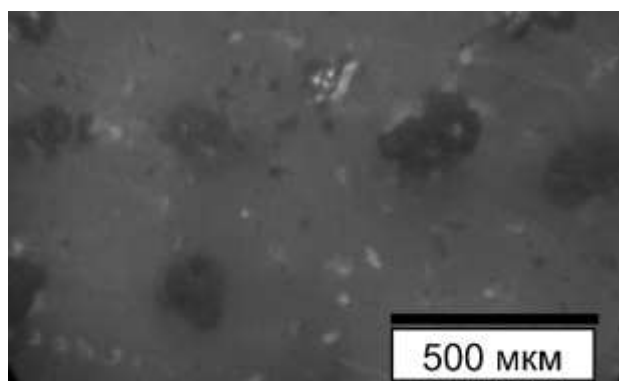
в)



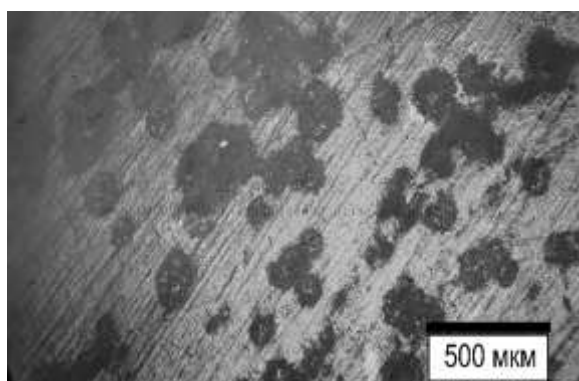
г)

Рисунок 116 – Микрофотографии шлифованного среза композитов состава Ф42В/2000НМ (45-100 мкм)

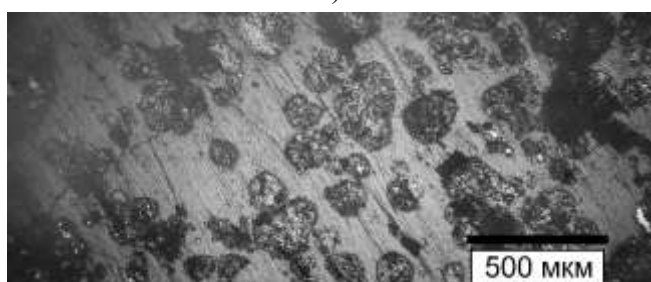
а) концентрация $C_m = 20\%$; б) концентрация $C_m = 40\%$; в) концентрация $C_m = 60\%$; г) концентрация $C_m = 80\%$



а)



б)



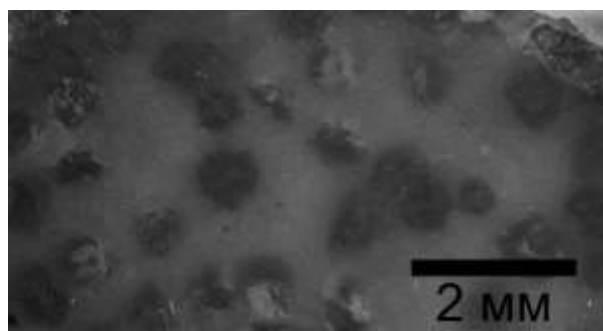
в)



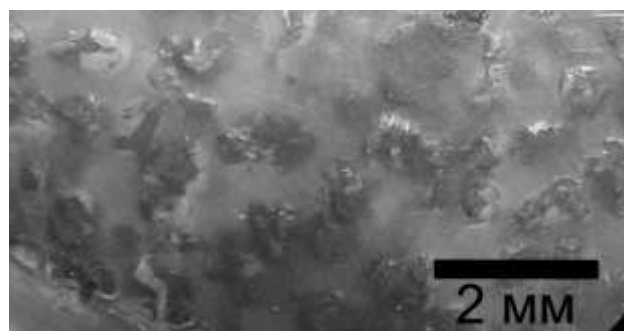
г)

Рисунок 117 – Микрофотографии шлифованного среза композитов состава Ф42В/2000НМ (100-200 мкм)

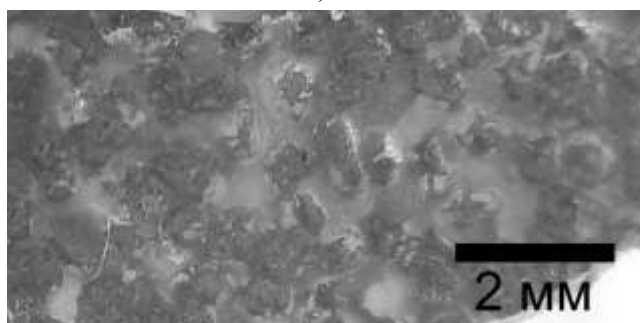
а) – концентрация $C_m = 20\%$; б) – концентрация $C_m = 40\%$; в) – концентрация $C_m = 60\%$; г) – концентрация $C_m = 80\%$



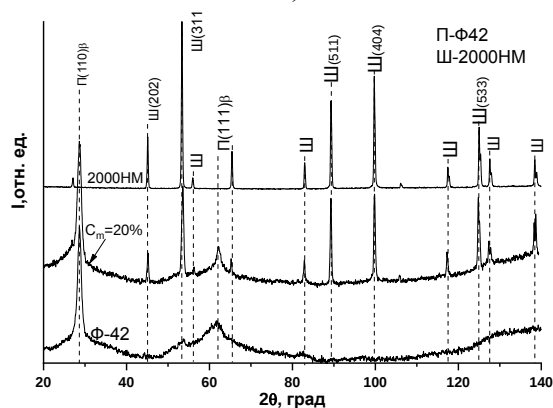
а)



б)



в)

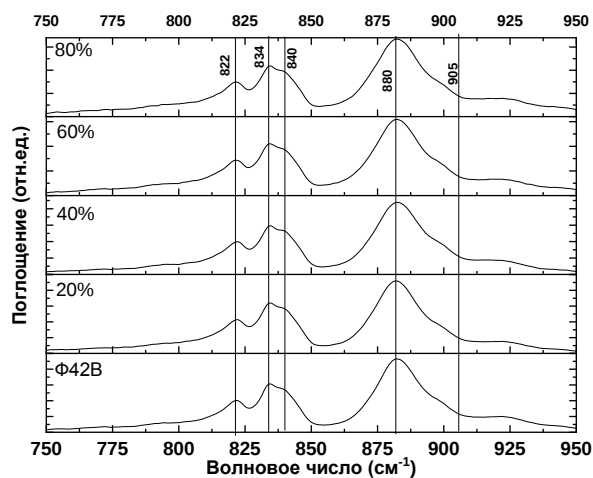


г)

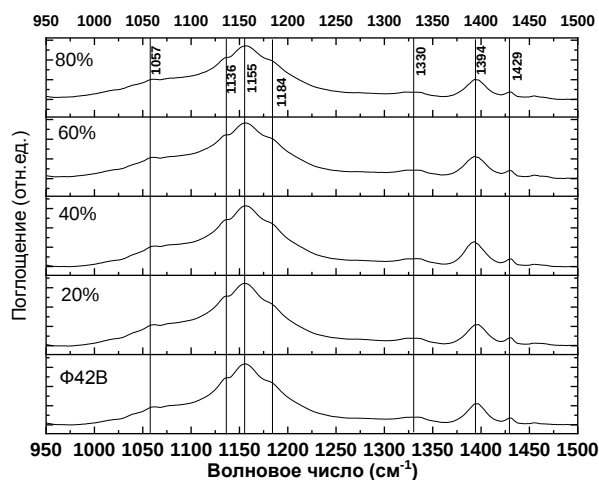
Рисунок 118 – Микрофотографии шлифованного среза композитов состава $\Phi 42В/2000НМ$ (500-630 мкм) и дифрактограммы для образца $\Phi 42В/2000НМ$ (<45 мкм)

а) – концентрация $C_m = 40\%$; б) – концентрация $C_m = 60\%$; в) – концентрация $C_m = 80\%$; г) – дифрактограммы для $\Phi 42В/2000НМ$ (<45 мкм)

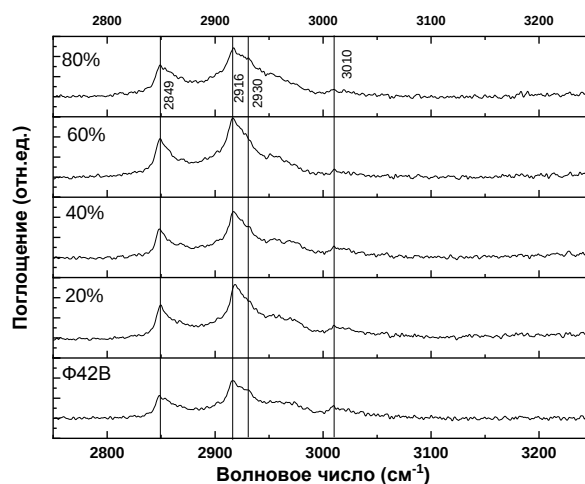
ИК-спектры для композита состава $\Phi 42В/2000НМ$ (<45 мкм) представлены на рисунке 119. Как и в случае с композитов $\Phi 2МВ/Li-Mn-Zn$ феррит композиты характеризуются наличием линий поглощения идентичным исходному полимеру. Можно сказать, что значительных структурных изменений или химических превращений в матрице при введении ферритовых включений не происходит.



а)



б)

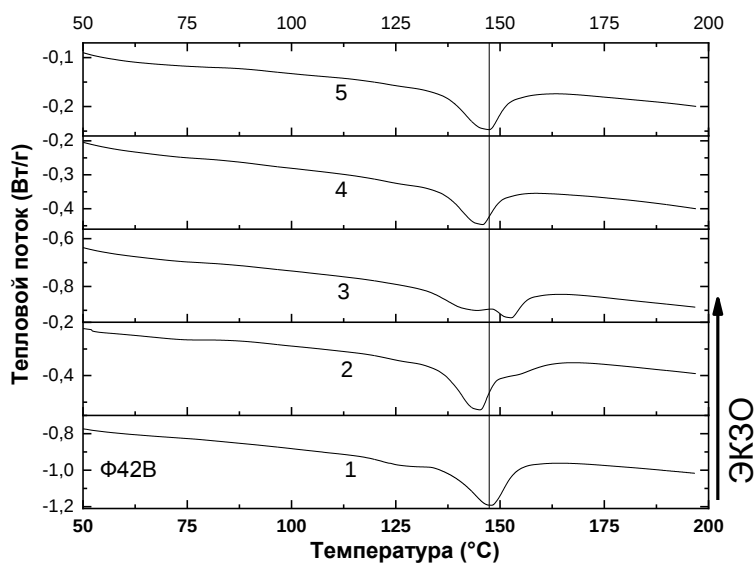


в)

Рисунок 119 – ИК-спектры композитов состава Φ42В/2000НМ (<45 мкм) с концентрациями $C_m = 20; 40; 60; 80 \%$

а) – ИК-спектры в области волновых чисел $750 - 950 \text{ см}^{-1}$; б) – ИК-спектры в области волновых чисел $950 - 1500 \text{ см}^{-1}$; в) – ИК-спектры в области волновых чисел $2750 - 3250 \text{ см}^{-1}$;

Термограммы ДСК (рисунок 120) для композитов Φ42В/2000НМ (< 45 мкм) показывают, что с введением ферритовых гранул происходит уменьшение температуры плавления. Данный факт можно связать, что высокопроводящий Mn-Zn феррит улучшает теплопроводность композита, что позволяет теплу лучше поступать к кристаллитам ПВДФ. Также, как можно видеть из таблицы 18, кристалличность полимера возрастает с увеличением процента содержания ферритовых включений. Из данных таблицы 18 по параметру $T_{нач}$ можно сделать вывод о том, что эксплуатационные температуры композита в качестве РПМ ограничиваются сверху $\sim 135^\circ\text{C}$.



1 – Φ42В; 2 – композит $C_m = 20\%$; 3 – композит $C_m = 40\%$; 4 – композит $C_m = 60\%$; 5 – композит $C_m = 80\%$;

Рисунок 120 – Термограммы ДСК композитов Φ42В/2000НМ(<45 мкм)

Таблица 18 – Параметры ДСК-термограмм для образцов серии Ф42В/2000НМ(<45 мкм)

Концентрация феррита $C_m, \%$	$T_{\text{плав}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H, \text{Дж/г}$	$T_{\text{нач}}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{прив}}, \text{Дж/г}$	Кристалличность, %
0	148,09	14,13	137,67	14,13	15
20	145,16	12,66	135,7	15,83	17
40	151,93	11,65	141,97	19,42	21
60	145,38	6,057	135,88	15,14	16
80	146,91	5,722	135,76	28,61	31

4.4 Комплексный анализ спектров магнитной и диэлектрической проницаемости в зависимости от концентрации наполнителя

Рассмотрение основных структурных свойств композитов позволяет с высокой достоверностью интерпретировать СВЧ-спектры электромагнитных параметров исследуемых образцов. Для однозначного определения влияния концентрации на значения $\varepsilon_r^{\text{eff}*}$ и $\mu_r^{\text{eff}*}$ будут также использоваться объемные концентрации C_v .

При рассмотрении спектров диэлектрической проницаемости (рисунок 121) композитов Ф42В/2000НМ (<45 мкм) можно наблюдать, что при низких концентрациях наблюдается релаксационный процесс, связанный с поляризационными процессами в полимере (в области частот ~ 1 МГц). С введением ферритовых частиц (< 45 мкм) в композите возникает объемно-зарядная поляризация, которая проявляется в перегибе в области частот 1000 – 10000 Гц на спектрах $\varepsilon_r'(f)$. При концентрациях $C_v = 0,28$ и выше происходит электрическая перкаляция, после которой низкочастотная диэлектрическая проницаемость резко возрастает. Возникновение перкаляции также можно проследить по снимкам шлифов композитов. При рассмотрении низкочастотных спектров диэлектрической проницаемости композитов Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит (рисунок 122) можно отметить, что полное исчезновение релаксационного процесса не наблюдается, хотя время релаксации изменяется и сдвигается в область высоких частот. Общая тенденция рассматриваемых спектров – увеличение значения проницаемости ε_r^* с ростом концентрации ферритовых включений. Данный факт является прямым следствием, вытекающим из теории эффективной среды: при увеличении концентрации компонента со значением ε_r^* выше, чем другого компонента, значение диэлектрической проницаемости композитов возрастает. Резкий рост $\varepsilon_r^{\text{eff}*}$, вызванный электрической перкаляцией, создает возможность протекания переменного тока через каналы, что позволит создавать большую плотность заряда на поверхности композита. Другими словами, при образовании перкаляционных каналов диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_r^{\text{eff}*}$ будет определяться в большей степени диэлектрическими свойствами Mn-Zn феррита.

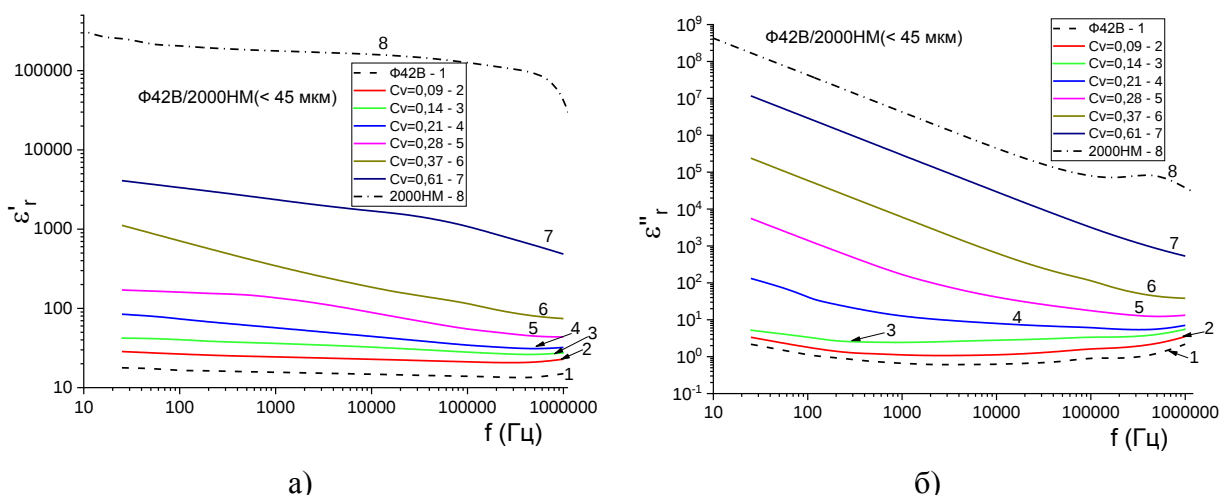


Рисунок 121 – Спектры диэлектрической проницаемости при н.у. композита $\Phi 42B/2000HM$ (< 45 мкм) на низких частотах
а) – действительная часть; б) – мнимая часть

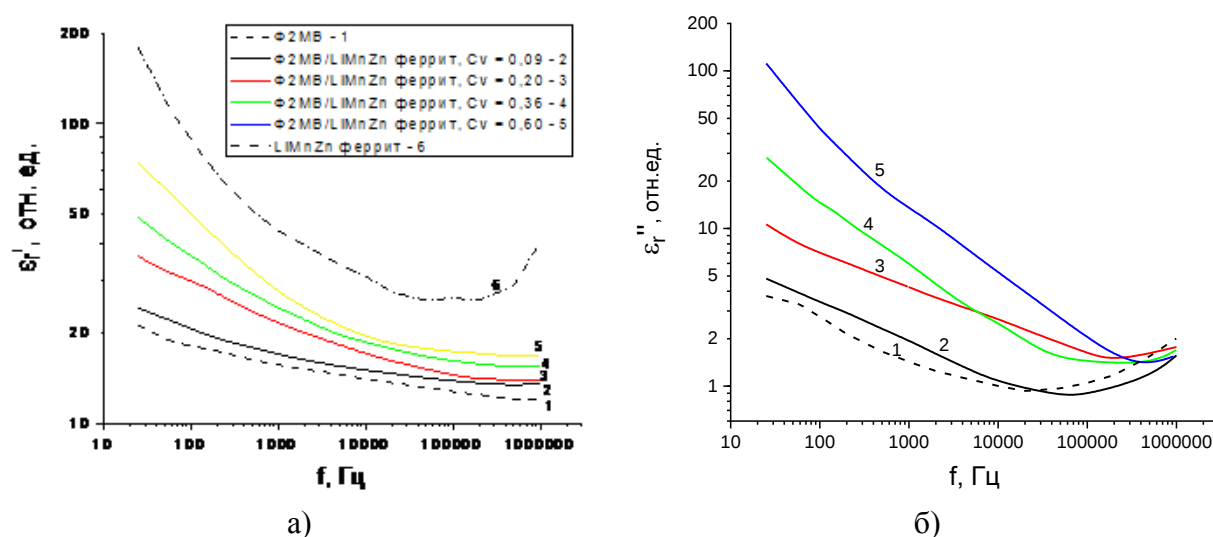
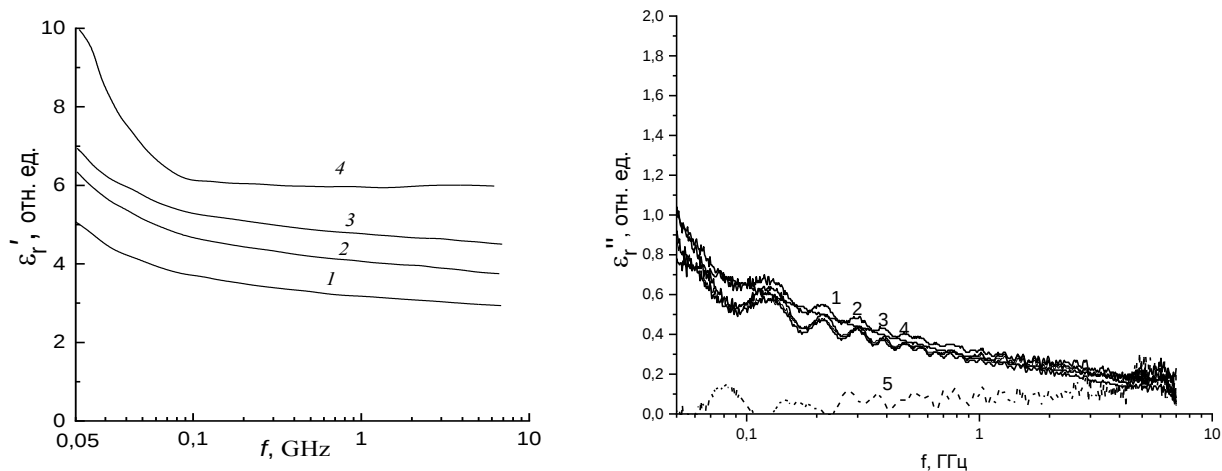


Рисунок 122 – Спектры диэлектрической проницаемости при н.у. композита $\Phi 2MB/Li-Mn-Zn$ феррит на низких частотах
а) – действительная часть; б) – мнимая часть

В высокочастотной области (0,05 – 7 ГГц) спектры эффективной диэлектрической проницаемости композитов состава $\Phi 2MB/Li-Mn-Zn$ феррит не показывают выраженной дисперсии (рисунок 123). Это связано с тем, что частоты тепловой дипольной и ионной поляризации уже не вносят вклад в диэлектрическую проницаемость, в то время как процессы упругой поляризации имеют резонансные частоты $\sim 10^{10}$ Гц. Можно отметить низкое значение мнимой части ϵ_r^{eff*} (рисунок 123б) у исходного Li-Mn-Zn феррита. С введением феррита в полимерную матрицу диэлектрические потери возрастают из-за появления большего количества дефектов кристаллической решетки при измельчении керамики, а также влиянием вклада диэлектрических потерь в полимерной матрице по принципу эффективной среды.

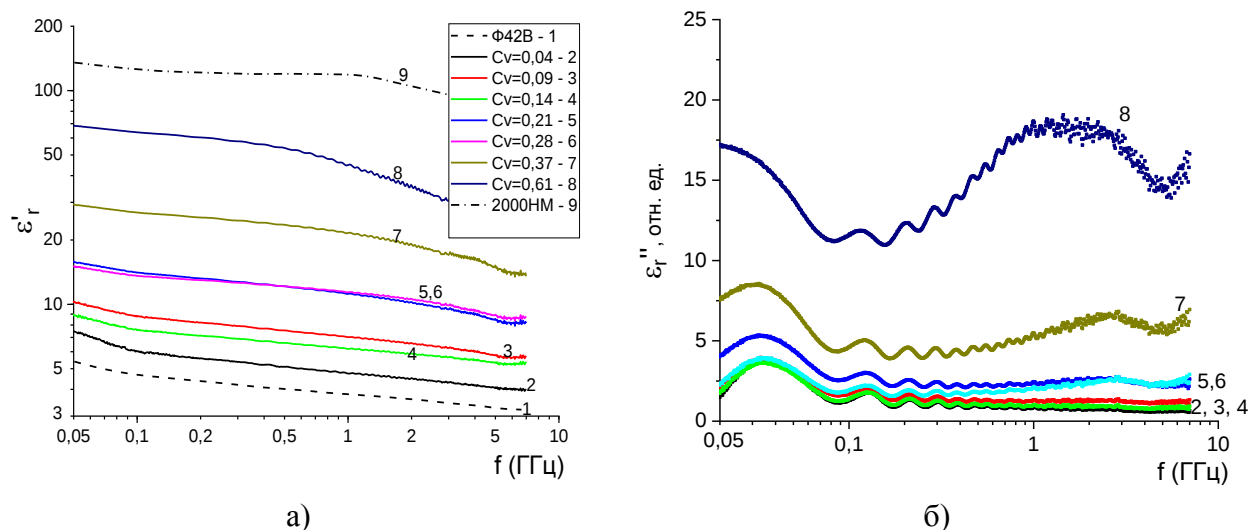


а) б)
1 – Композит $C_v = 9\%$; 2 – Композит $C_v = 20\%$; 3 – Композит $C_v = 36\%$; 4 – Композит $C_v = 60\%$

Рисунок 123 – Спектры эффективной диэлектрической проницаемости композитов состава Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит в частотной области 0,05 – 7 ГГц

а) – действительная часть; б) – мнимая часть

Высокочастотные спектры композитов состава Ф42В/2000НМ (<45 мкм) представлены на рисунке 124. Можно отметить, что в области частот 0,05 – 1 ГГц композиты со всеми концентрациями не имеют выраженной дисперсии, однако при превышении концентрации $C_v = 0,21$ обнаруживается выраженный спад значения ε_r' из-за влияния электрической перкаляции.

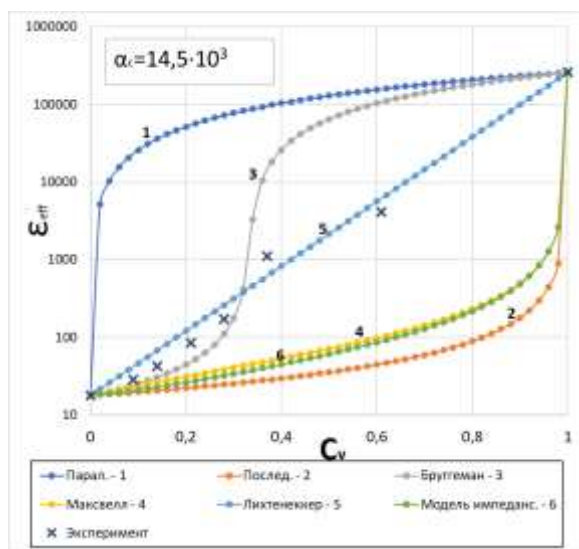


а) б)
1 – Матрица Ф42В; 2 – Композит $C_v = 4\%$; 3 – Композит $C_v = 9\%$; 4 – Композит $C_v = 14\%$; 5 – Композит $C_v = 21\%$; 6 – Композит $C_v = 28\%$; 7 – Композит $C_v = 37\%$; 8 – Композит $C_v = 61\%$; 9 – Феррит 2000НМ

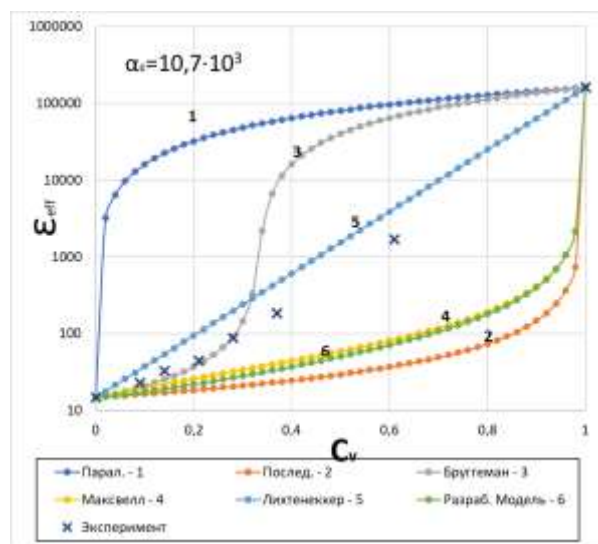
Рисунок 124 – Спектры эффективной диэлектрической проницаемости композитов состава Ф42В/2000НМ (< 45 км) в частотной области 0,05 – 7 ГГц

а) – действительная часть; б) – мнимая часть

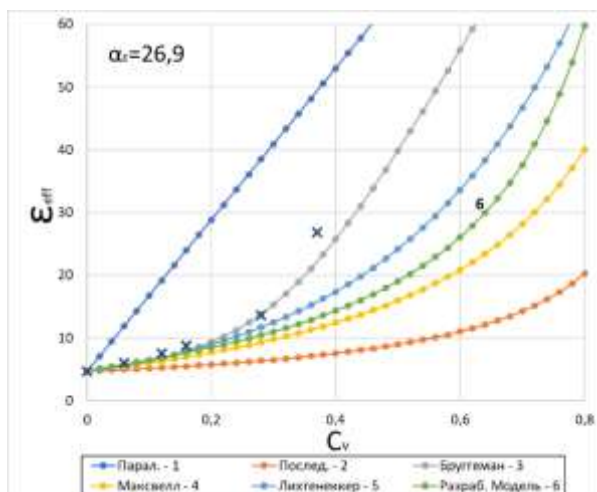
Применимость моделей расчета эффективной диэлектрической проницаемости оценивалась по концентрационным зависимостям ε' при частотах 25, 10^3 , 10^4 , 10^5 , 10^6 , 10^8 , 10^9 Гц. Результаты приведены на рисунках 125, 126. Видно, что для состава Ф42В/2000НМ при низкой частоте 25 ГГц наиболее удовлетворительное соответствие экспериментальных и расчетных значений эффективной диэлектрической проницаемости наблюдается для формулы Лихтенеккера (формула (55)) при всех точках концентрации. С увеличением частоты до значений 10 кГц и выше наилучшее соответствие наблюдается для формулы Бруггемана (формула (53)) и концентраций $C_v = 0,04; 0,09; 0,14; 0,21$. В СВЧ области также неплохое соответствие показывает относительно новая модель расчета диэлектрической проницаемости через рассмотрение электрического импеданса композита (формула (64)). Модели Лихтенеккера и Бруггемана характерны для статистических систем, в которых между включениями существуют соприкосновения и компоненты, в целом, распределены хаотично. Этот факт хорошо согласуется с микрофотографиями, снятыми с шлифованных срезов композитов: в композитах присутствуют конгломераты включений и их распределение случайно. Стоит обратить внимание, что чем выше разница между диэлектрической проницаемостью матрицы и включений, тем больше несоответствие экспериментальных и расчетных значений. В случае высококонцентрированных композитов рассматриваемые формулы также не могут предсказывать эффективное значение диэлектрических характеристик из-за образования перколяционных каналов. Для композитов Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит характерно низкое значение α_ε , что обуславливает сходимость экспериментальных значений на большем диапазоне концентраций, чем в случае композита состава Ф42В/2000НМ.



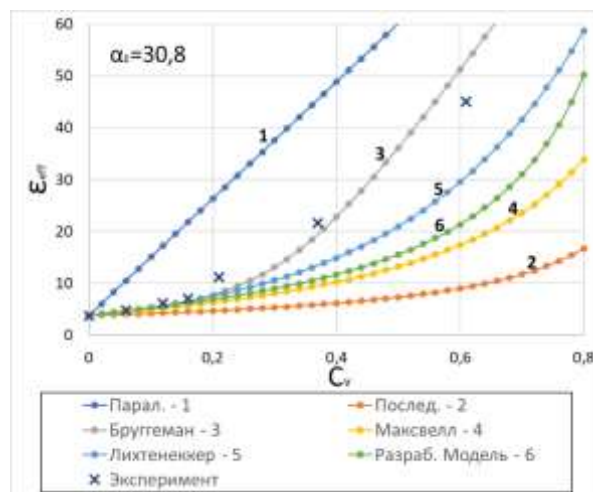
а)



б)



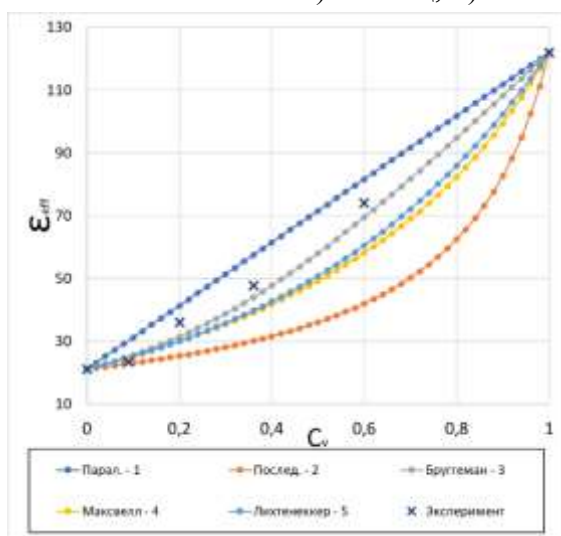
в)



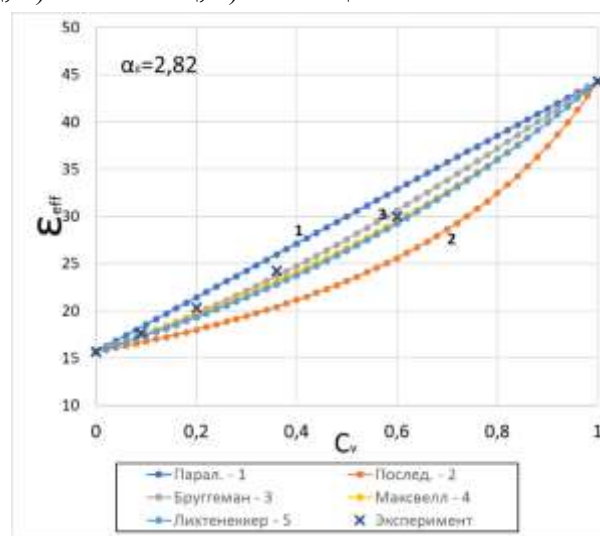
г)

Рисунок 125 – Оценка применимости моделей для расчета эффективной диэлектрической проницаемости для состава Ф42В/2000НМ (<45 мкм)

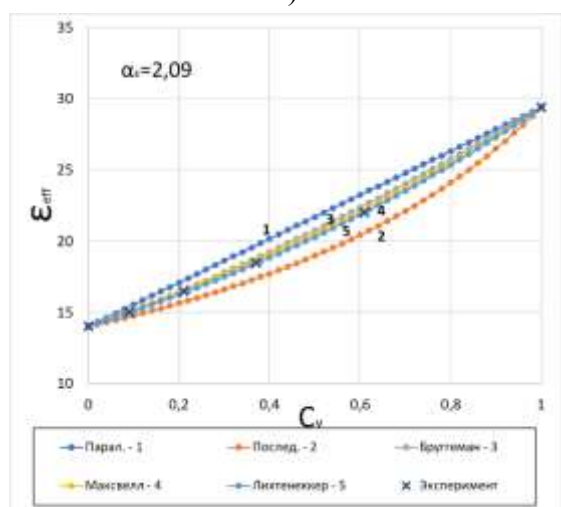
а) – 25 Гц; б) – 10 кГц; в) – 100 МГц; г) – 1 ГГц



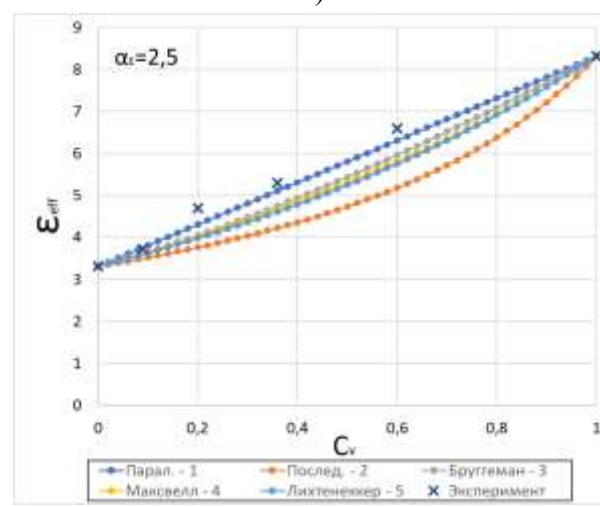
а)



б)



в)



г)

Рисунок 126 – Оценка применимости моделей для расчета эффективной диэлектрической проницаемости Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит

а) – 25 Гц; б) – 1 кГц; в) – 10 кГц; г) – 100 МГц

Чтобы установить влияние температур, выше комнатной, на диэлектрические свойства композитов были проведены измерения ε'_r в диапазоне температур 25 – 100 °С и частотах 25 Гц – 1 МГц. С увеличением температуры значение диэлектрической проницаемости увеличивается, причем чем выше концентрация ферритового наполнителя, тем значительнее рост ε'_r с увеличением температуры. Рост диэлектрической проницаемости связан с вкладом свободных с высвободившихся носителей заряда и преодолением потенциального барьера электрическими диполями. Вышеуказанные процессы могут значительно зависеть от концентрации наполнителя в матрице. Как и в случае измерений с чистыми полимерами Ф2МВ, Ф42В для изучения поляризационных процессов в композите применялся электрический модуль M^* . На рисунках 127 – 129 показаны температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости и мнимой части электрического модуля для композита состава Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит с различными концентрациями. Видно, что пики частотных зависимостей с увеличением концентрации Li-Mn-Zn феррита смещаются в область высоких частот, что может быть связано с влиянием межфазной поляризацией на границе раздела полимер/диэлектрик.

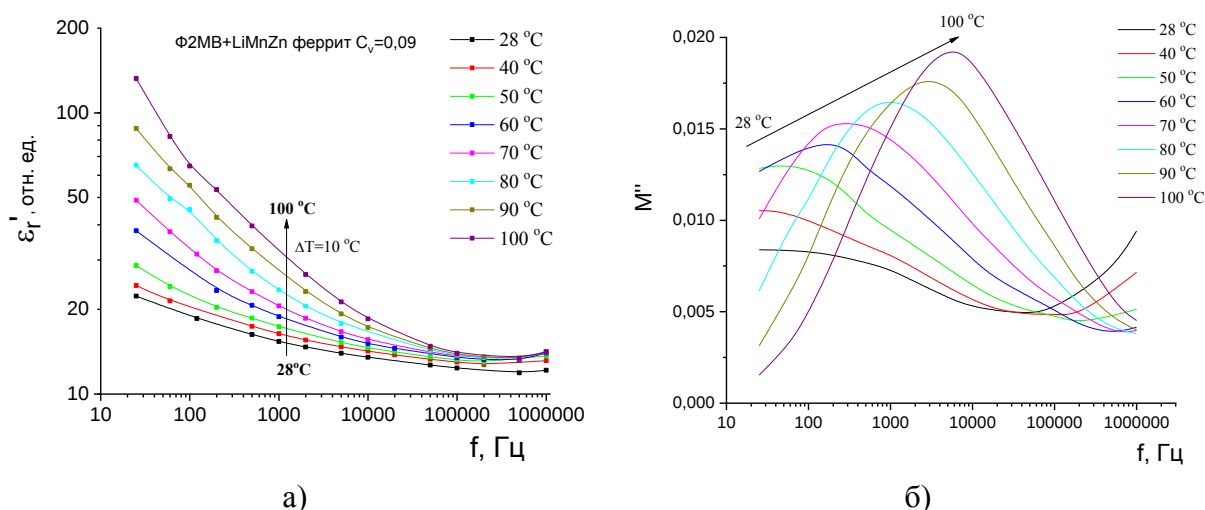
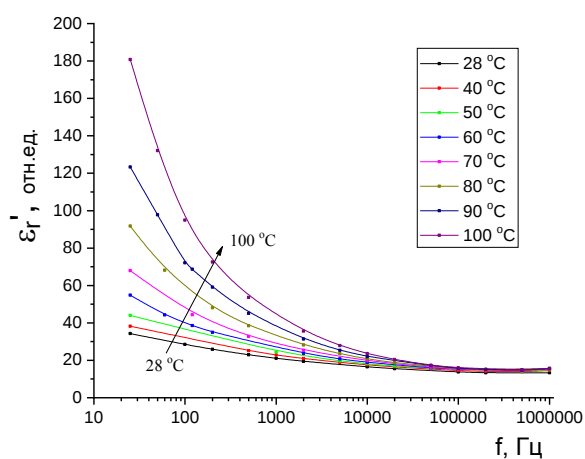
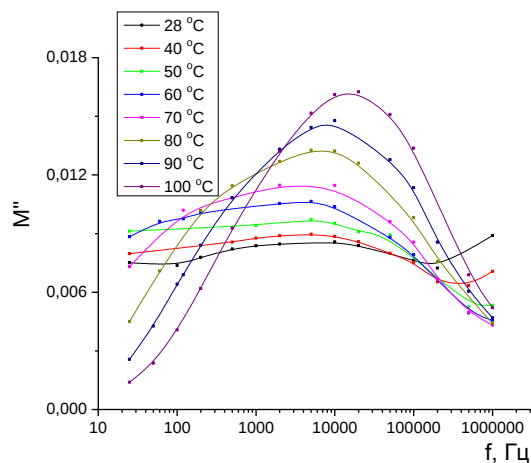


Рисунок 127 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для композита Ф2МВ/Li-Mn-Zn $C_v = 9\%$

а) – действительная часть диэлектрической проницаемости; б) – мнимая часть электрического модуля



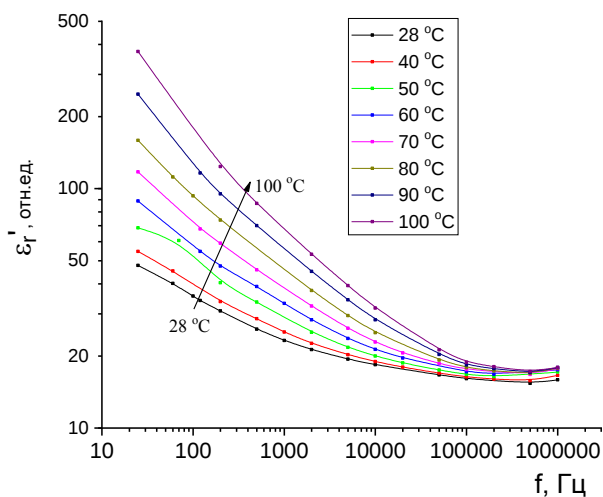
а)



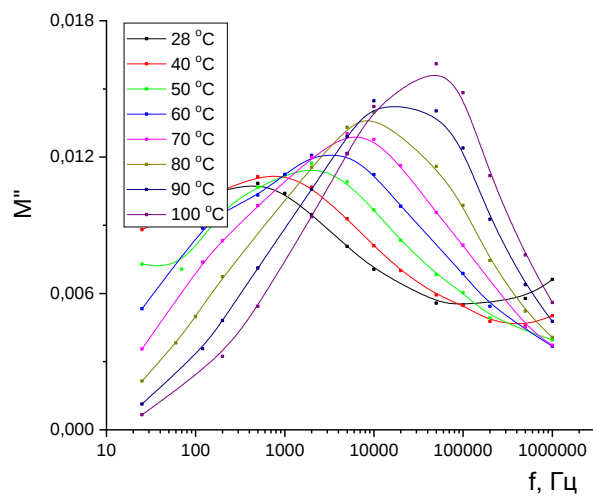
б)

Рисунок 128 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для композита Ф2МВ/Li-Mn-Zn $C_v=20\%$

а) – действительная часть диэлектрической проницаемости; б) – мнимая часть электрического модуля



а)



б)

Рисунок 129 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для композита Ф2МВ/Li-Mn-Zn $C_v=36\%$

а) – действительная часть диэлектрической проницаемости; б) – мнимая часть электрического модуля

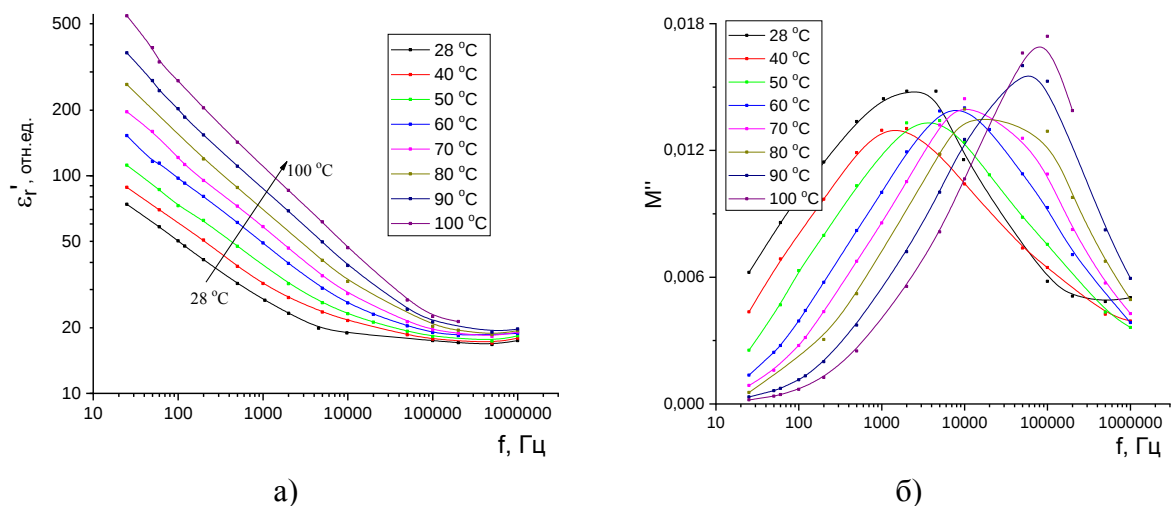


Рисунок 130 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для композита Ф2МВ/Li-Mn-Zn $C_v=60\%$

а) – действительная часть диэлектрической проницаемости; б) – мнимая часть электрического модуля

На рисунках 131 – 133 показаны частотно-температурные диэлектрической проницаемости и электрического модуля для композитов состава Ф42В/2000НМ (<45 мкм). Следует отметить, что с увеличением концентрации феррита марки 2000НМ в матрице Ф42В пики частотных зависимостей M'' становятся более «размытыми». При концентрации наполнителя выше $C_v = 0,21$ наблюдается аномальная для диэлектриков/полупроводников зависимость диэлектрической проницаемости и проводимости от температуры: с увеличением температуры диэлектрическая проницаемость уменьшается или не изменяется; удельная электропроводность уменьшается. Рассчитанные энергии активации поляризационных процессов приведены в таблице 19. Как видно из таблицы, энергия активации уменьшается с увеличением концентрации феррита в случае композитов Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит. В случае композита Ф42В/2000НМ энергия активации слабо зависит от концентрации.

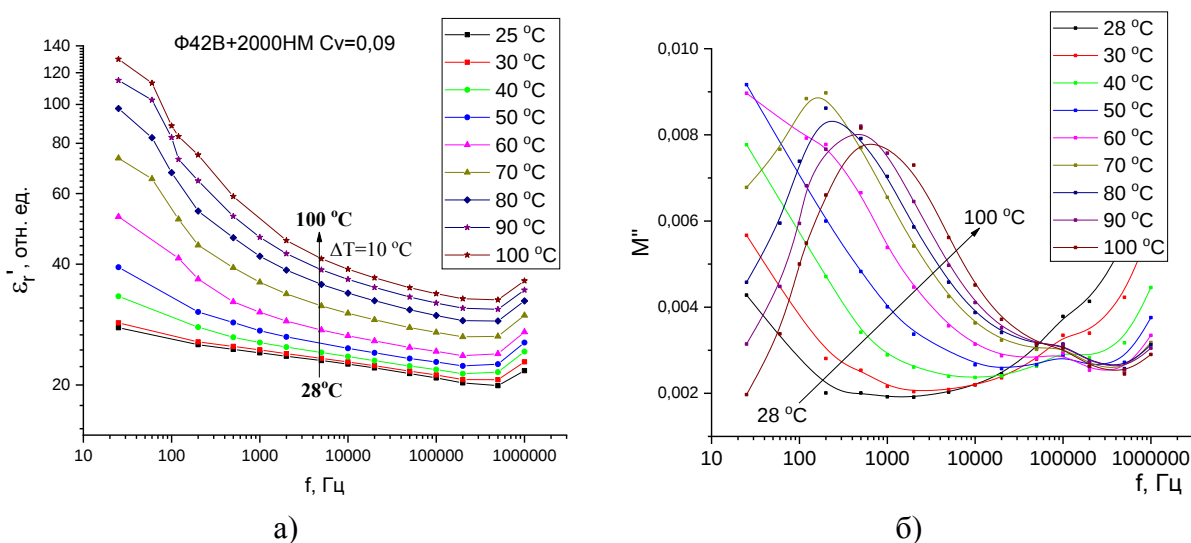
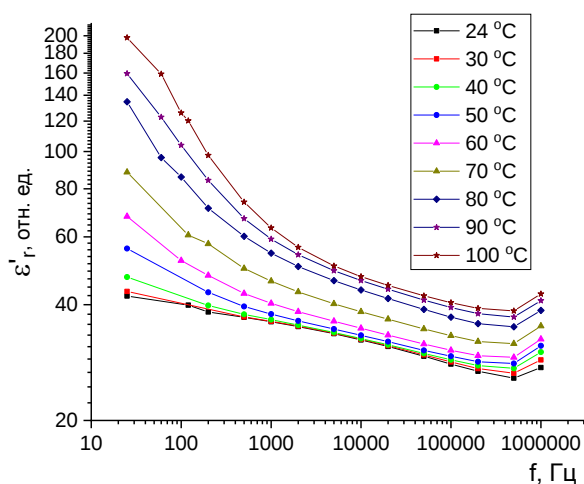
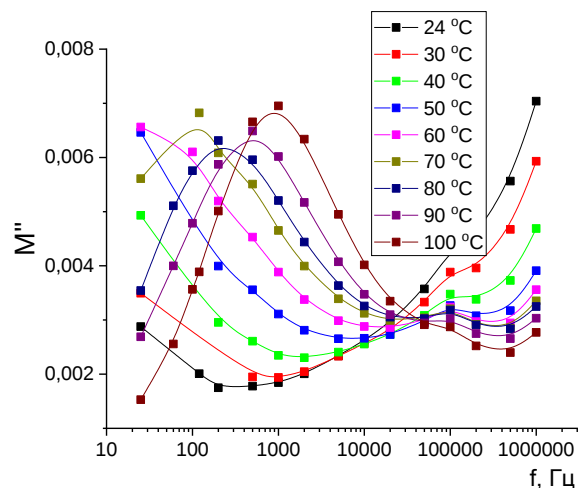


Рисунок 131 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для композита Ф42В/2000НМ $C_v=9\%$

а) – действительная часть диэлектрической проницаемости; б) – мнимая часть электрического модуля



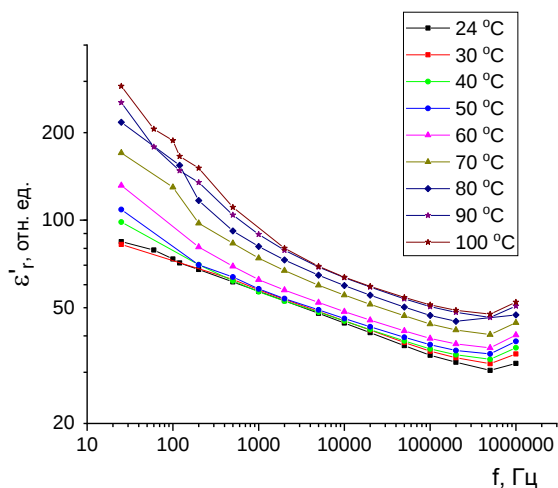
а)



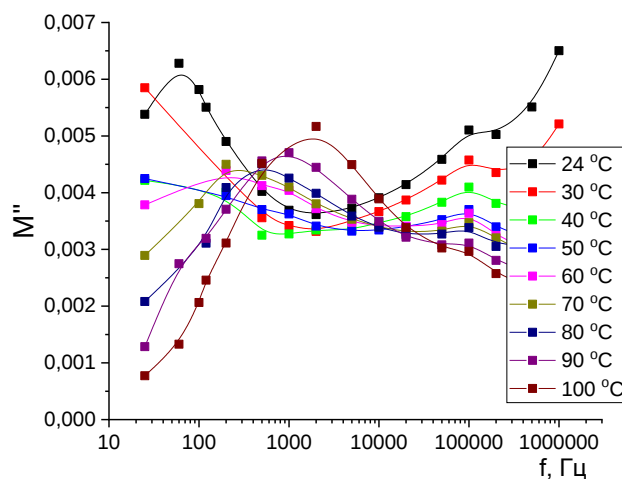
б)

Рисунок 132 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для композита Φ42B/2000HM $C_v=14\%$

а) – действительная часть диэлектрической проницаемости; б) – мнимая часть электрического модуля



а)



б)

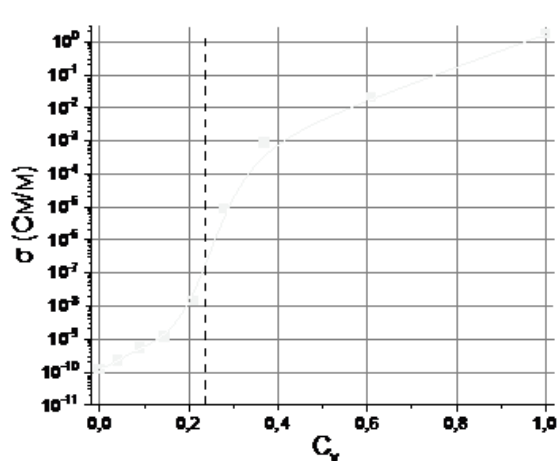
Рисунок 133 – Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для композита Φ42B/2000HM $C_v=21\%$

а) – действительная часть диэлектрической проницаемости; б) – мнимая часть электрического модуля

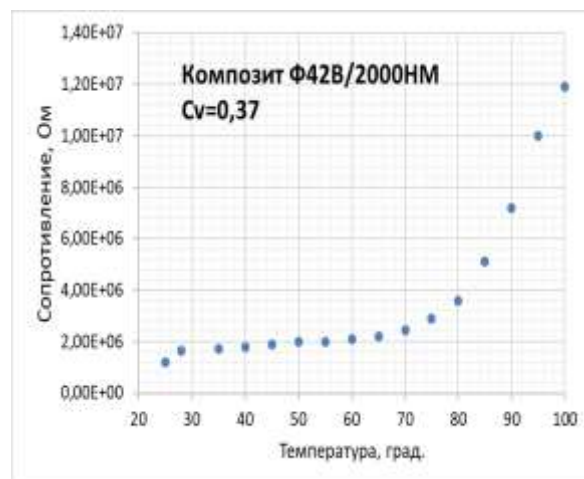
Таблица 19 – Рассчитанная энергия активации релаксационного процесса через электрический модуль M^* для феррит-полимерных композитов

Состав	Концентрация C_v , %	E_a , эВ
Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит	9	0,67
Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит	20	0,63
Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит	36	0,29
Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит	60	0,39
Φ42В/2000НМ(<45 мкм)	9	0,46
Φ42В/2000НМ(<45 мкм)	14	0,58
Φ42В/2000НМ(<45 мкм)	21	0,54

Для выяснения причин аномальной зависимости диэлектрических характеристик от температуры были построены концентрационные зависимости проводимости на постоянном токе (рисунок 134а) и измерены температурные зависимости сопротивления композитов при высоких концентрациях Mn-Zn феррита (пример для композита с $C_v = 0,37$ приведен на рисунке 134б). Из концентрационной зависимости электропроводности видно, что порог перкаляции приходится на концентрацию около 20 об. %. Поскольку выше этой точки концентрации проводимость композита определяется каналами, образованными соприкасающимися включениями, значение электропроводности резко возрастает. Соприкосновение частиц сферической (или эллипсоидной) формы в полученных композитах не может происходить по большой площади, поэтому между соприкасающимися частицами имеются области, заполненные полимером. Также, даже если прослойка полимера присутствует между двумя соседними включениями, электропроводность между частицами возможна по туннельному механизму через слой диэлектрика. С увеличением температуры происходит размягчение полимерной матрицы и увеличение расстояния между соседними частицами. Из справочных данных известно, что значение коэффициента термического расширения у сополимеров ПВДФ находится в пределах $128 - 140 \cdot 10^{-6} \text{ м/(м} \cdot \text{°C)}$ [214], в то время как у Mn-Zn ферритов значение данного физического параметра составляет около $12 \cdot 10^{-6} \text{ м/(м} \cdot \text{°C)}$ [215]. Таким образом, объемное расширение полимера «опережает» расширение ферритовых включений, что в свою очередь уменьшает количество перкаляционных каналов или затрудняет перенос носителей заряда по туннельному механизму. Похожий эффект наблюдали для композитов, полученных термопрессованием, состава полиэтилен/сажа в работе [216]. Стабильное значение электросопротивления на рисунке 134б можно объяснить двумя конкурирующими процессами: уменьшением электросопротивления ферритовых гранул с ростом температуры и увеличением расстояния между ними. Пока два процесса вносят одинаковый вклад в общее эффективное значение электросопротивления значение R изменяется слабо с ростом температуры.



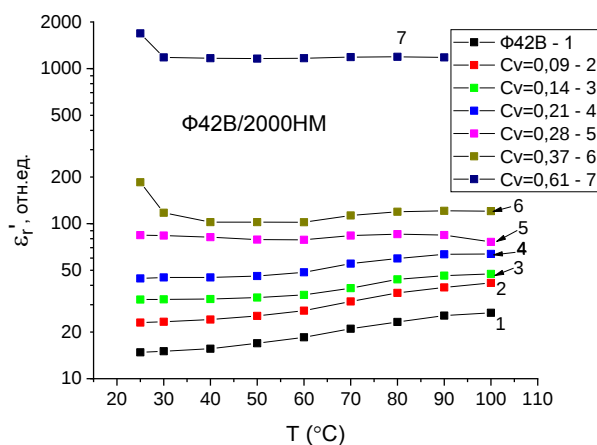
а)



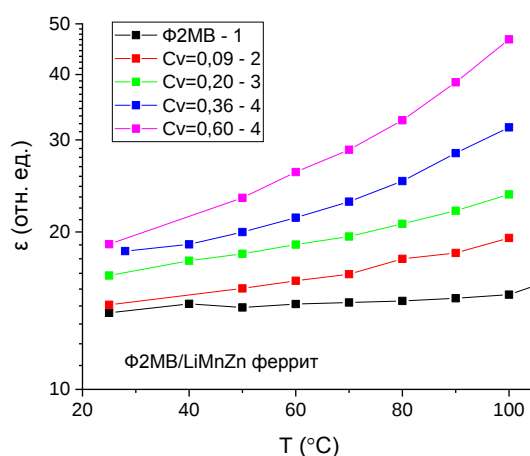
б)

Рисунок 134 – Концентрационная зависимость электропроводности и температурная зависимость сопротивления для композитов состава $\Phi 42B/2000NM$ ($< 45 \text{ мкм}$)
а) – зависимость электропроводности композита $\Phi 42B/2000NM$ ($< 45 \text{ мкм}$) от концентрации феррита; б) – зависимость электросопротивления от температуры композита $\Phi 42B/2000NM$ ($< 45 \text{ мкм}$) для $C_v=0,37$ ($C_m = 50\%$)

На рисунке 134 представлены температурные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости на частоте 10 кГц. Из зависимостей видно, что композиты состава $\Phi 2MB/Li-Mn-Zn$ феррит показывают классическую температурную зависимость диэлектрической проницаемости, в то время как композиты $\Phi 42B/2000NM$ при концентрации выше порога перкаляции показывают аномальные зависимости: значение ϵ'_r слабо зависит от температуры. Такая зависимость объясняется аномальным ходом кривой электропроводности при увеличении температуры. При н.у. эффективная проницаемость композита зависит от процессов электропереноса через каналы. С увеличением температуры перкаляционные каналы исчезают или электроперенос в них затрудняется, что уменьшает значение диэлектрической проницаемости. С другой стороны, растут значения проницаемости в компонентах, что увеличивает эффективное значение ϵ'_r композита. Поэтому с температурная зависимость ϵ'_r представляет собой прямую. В случае композита $\Phi 2MB/Li-Mn-Zn$ феррит различие в электропроводности компонентов невелико, поэтому изменение расстояния между включениями не влияет на перенос носителей заряда. Межфазная поляризация на границе раздела матрица/включение в таком случае интенсифицируется. Помимо этого, возрастает значение диэлектрической проницаемости в каждом компоненте композита отдельно, что также увеличивает эффективное значение диэлектрической проницаемости композита.



а)

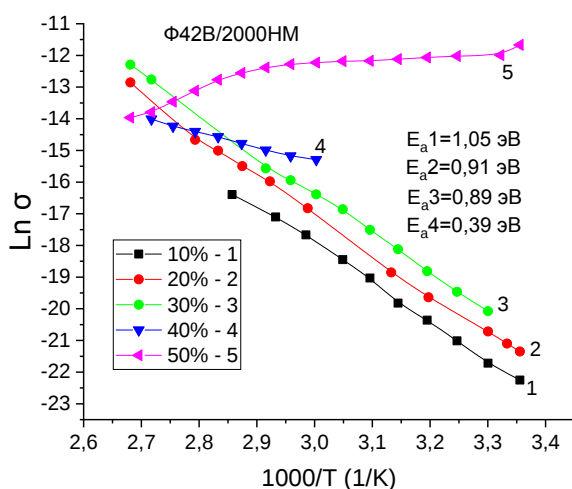


б)

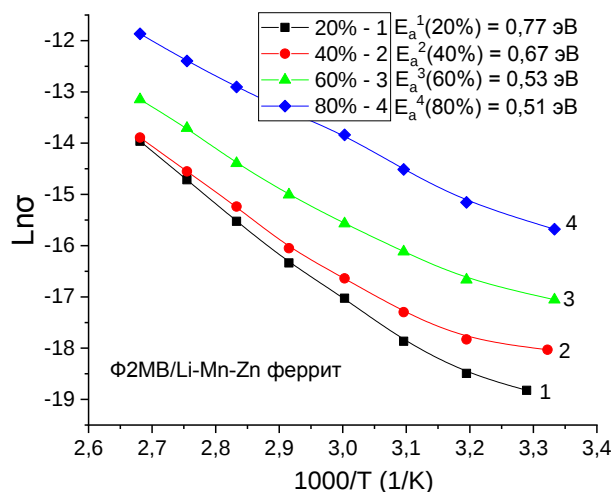
Рисунок 135 – Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости исследуемых композитов на частоте 10 кГц

а) – композит Φ42B/2000HM (<45 мкм); б) – композит Φ2MB/Li-Mn-Zn феррит

На рисунке 136 показаны температурные зависимости удельной электропроводности на постоянном токе в координатах Аррениуса. Рассчитанные значения энергий активации показывают, что с увеличением концентрации феррита энергия активации электропроводности уменьшается, что согласуется с зависимостью электропроводности от концентрации феррита.



а)



б)

Рисунок 136 – Температурная зависимость электропроводности в координатах Аррениуса для изучаемых феррит-полимерных композитов

а) – композит Φ42B/2000HM (<45 мкм); б) – композит Φ2MB/Li-Mn-Zn феррит

Спектры комплексной диэлектрической проницаемости композитов состава ПС525/2000HM (рисунок 137) свидетельствуют о том, что значения как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости намного ниже, чем у композитов с электроактивными матрицами Φ42B и Φ2MB. Данный факт объясняется низким

значением диэлектрической проницаемости полистирола и отсутствием диэлектрических потерь в диапазоне частот 0,05 – 7 ГГц.

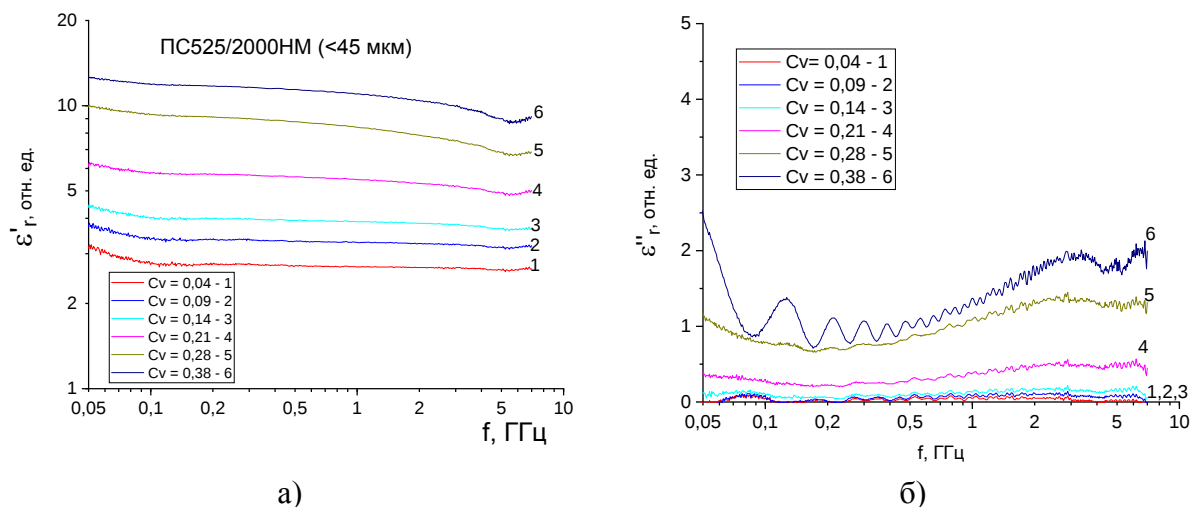


Рисунок 137 – Спектры комплексной диэлектрической проницаемости композита состава PC525/2000NM(<45 мкм) в области частот 0,05 – 7 ГГц

а) – действительная часть; б) – мнимая часть

На рисунке 138 представлены спектры комплексной магнитной проницаемости композита состава Ф42В/2000НМ (<45 мкм). Частотная дисперсия μ_r^* в исследуемых композитах связана с явлениями ФМР и РДГ в феррите. Часто области РДГ и ФМР в частотном спектре перекрываются, что затрудняет оценить вклад в магнитную проницаемость двух резонансных механизмов по отдельности. Особенностью полученных спектров является сдвиг частоты дисперсии (частота $f(\mu_{\text{макс}})$ при которой μ_r'' достигает максимума). При этом наблюдается изменение частотного положения максимального значения μ_r'' , а также положение резкого «перегиба» μ_r' с изменением концентрации включений.

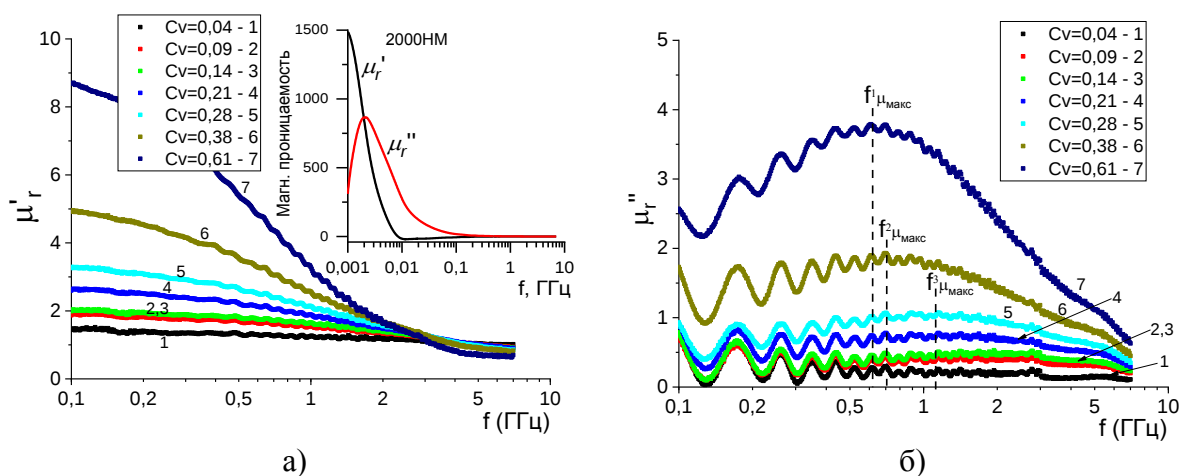
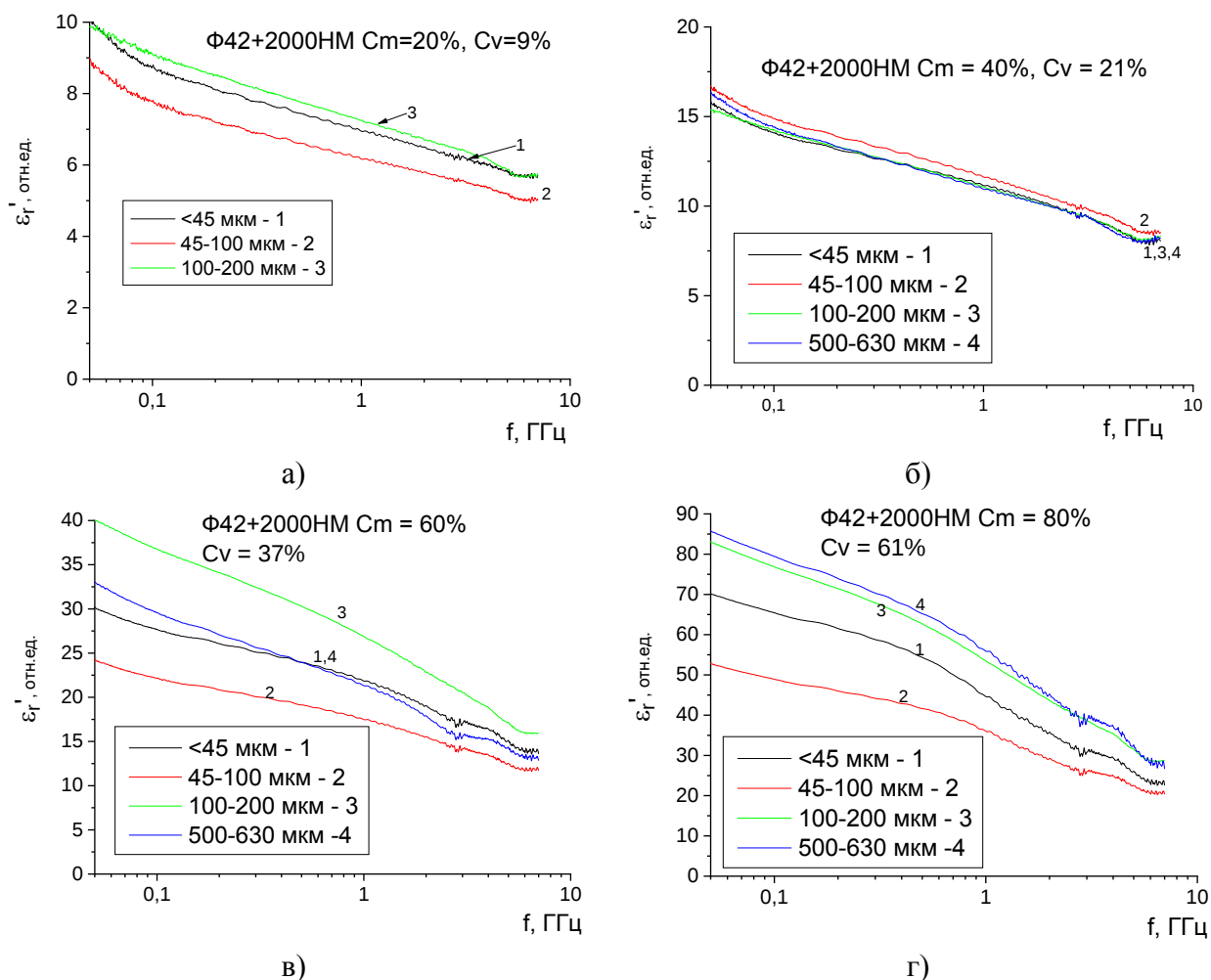


Рисунок 138 – Спектры комплексной магнитной проницаемости композитов Ф42В/2000НМ (< 45 мкм)

а) – действительная часть; б) – мнимая часть

на вставке – спектр комплексной магнитной проницаемости феррита 2000НМ

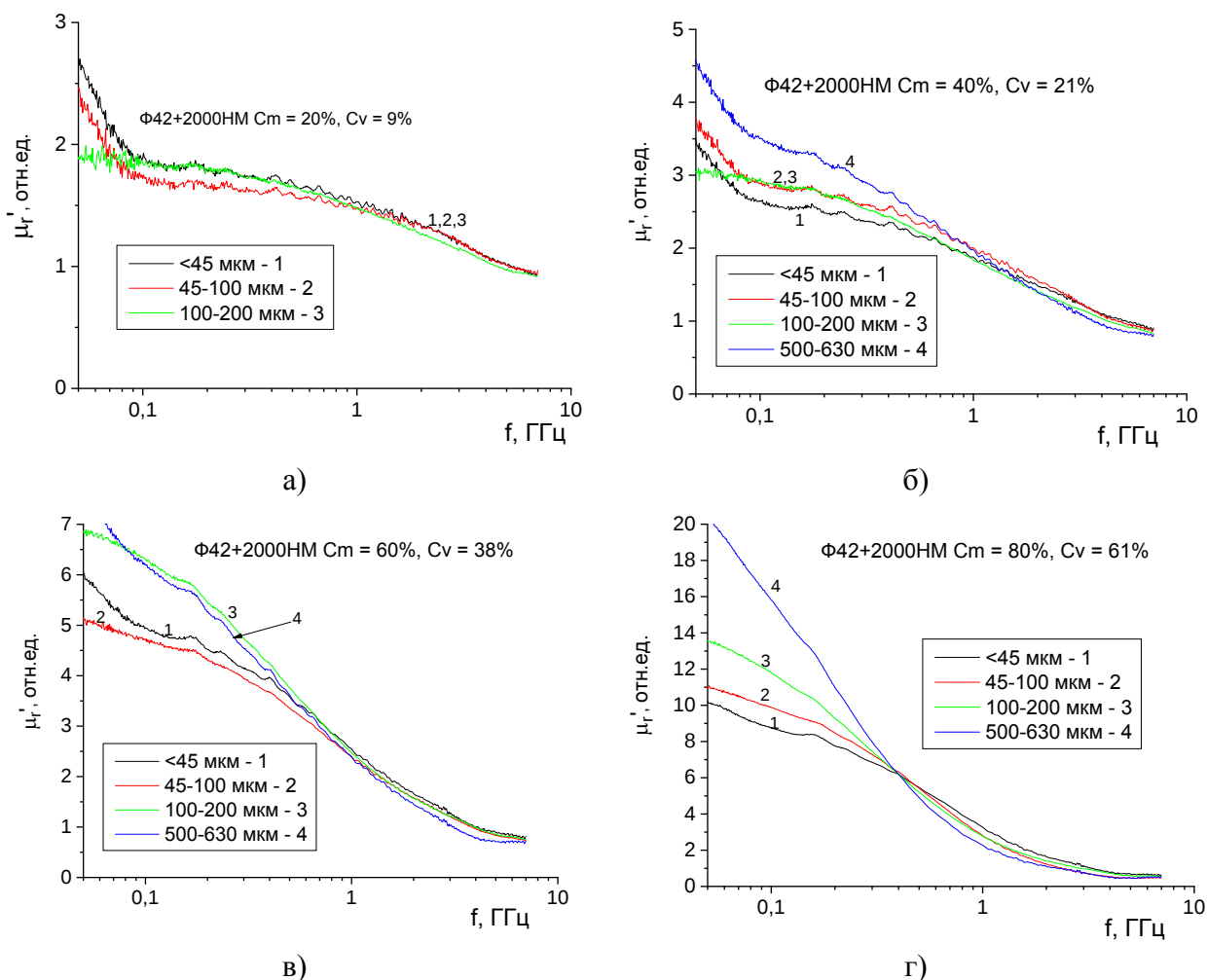
Спектры $\varepsilon_r'(f)$ и $\mu_r'(f)$ для композитов Ф42В/2000НМ с разной фракцией включений приведены на рисунках 139, 140 соответственно. Можно отметить, что значительные изменения в значениях проницаемостей наблюдаются в высококонцентрированных композитах. Помимо этого, в высококонцентрированных композитах наблюдается более значительный сдвиг частоты дисперсии магнитной проницаемости для фракций 2000НМ 100-200 мкм, 500-630 мкм.



1 – фракция <45 мкм; 2 – фракция 45-100 мкм; 3 – фракция 100-200 мкм; 4 – фракция 500-630 мкм

Рисунок 139 – Частотные спектры ε_r' в СВЧ диапазоне для композитов Ф42В/2000НМ различных фракций

а) – спектры ε_r' для $C_m = 20\%$; б) – спектры ε_r' для $C_m = 40\%$; в) – спектры ε_r' для $C_m = 60\%$; г) – спектры ε_r' для $C_m = 80\%$;



1 – фракция <45 мкм; 2 – фракция 45-100 мкм; 3 – фракция 100-200 мкм; 4 – фракция 500-630 мкм

Рисунок 140 – Частотные спектры μ_r' в СВЧ диапазоне для композитов $\Phi 42\text{В}/2000\text{НМ}$ различных фракций

а) – спектры μ_r' для $C_m = 20\%$; б) – спектры μ_r' для $C_m = 40\%$; в) – спектры μ_r' для $C_m = 60\%$; г) – спектры μ_r' для $C_m = 80\%$;

Спектры магнитной проницаемости композитов состава $\Phi 2\text{МВ}/\text{Li-Mn-Zn}$ феррит (рисунок 141) не показывают значительного сдвига области дисперсии магнитной проницаемости от концентрации феррита. Данный факт может указывать на то, что спектры эффективной магнитной проницаемости могут зависеть от проводимости включений. Действительно, в некоторых работах уширение пика магнитной проницаемости и его частотного положения связывают с влиянием вихревых токов [116]. Особенно влияние электропроводности компонентов заметно в высококонцентрированном композите, в котором возникают перкаляционные каналы. Длина таких каналов может превышать длину скин-слоя, что будет влиять на распространение электромагнитной волны в сложной структуре композита.

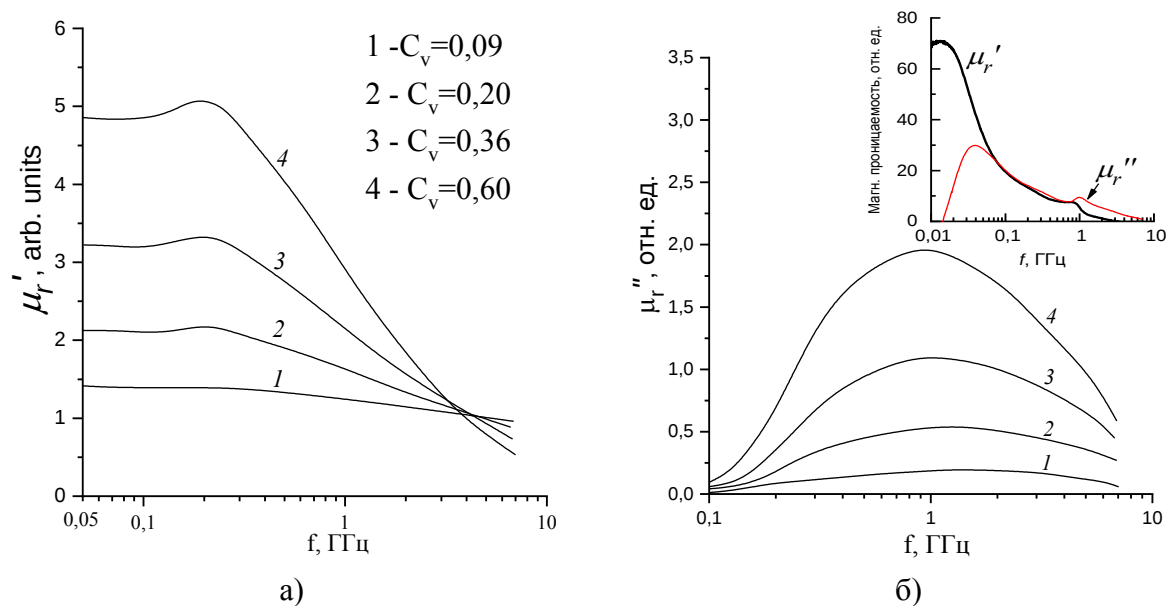


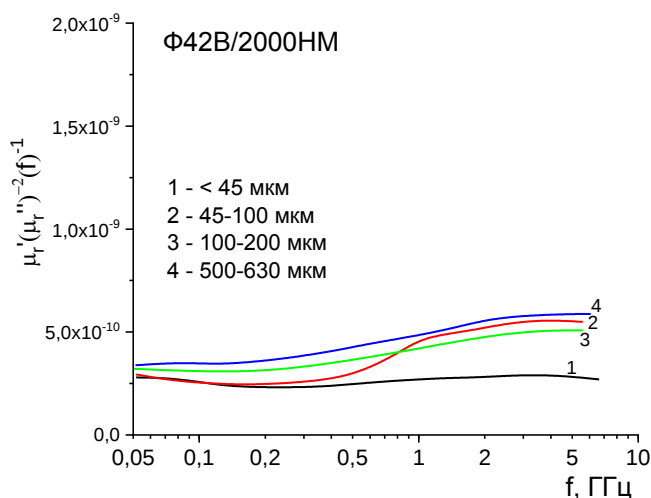
Рисунок 141 – Спектры комплексной магнитной проницаемости композитов Ф2М/Li-Mn-Zn феррит

а) – действительная часть; б) – мнимая часть

Чтобы однозначно установить влияние вихревых токов на вид спектра магнитной проницаемости был использован подход, приведенный в работе [79]. Уравнения влияния вихревых токов на магнитную проницаемость можно записать как:

$$\mu_r'' = 2\pi\mu_0\mu_r'^2\sigma h^2 f/3. \quad (103)$$

Если произведение $\mu_r''\mu_r'^{-2}f^{-1}$ не зависит от частоты, то считается, что вклад в радиопоглощение (и вид спектра мнимой части магнитной проницаемости) определяется вихревыми токами. На рисунке 142 для примера представлены зависимости произведения $\mu_r''\mu_r'^{-2}f^{-1}$ от частоты ЭМИ. Видно, что зависимости слабо зависят от частоты, за исключением композита с фракцией 45-100 мкм. Можно заключить, что вид спектров μ_r^* в большой степени определяется вкладом вихревых токов.



1 – < 45 мкм; 2 – 45-100 мкм; 3 – 100-200 мкм; 4 – 500-630 мкм

Рисунок 142 – Определение вклада вихревых токов в спектр магнитной проницаемости по формуле

На рисунке 143 показаны спектры магнитной проницаемости для композита состава ПС525/2000НМ (<45 мкм). Как можно видеть из рисунка данные зависимости выглядят аналогичным образом и совпадают по значению с композитами состава Ф42В/2000НМ.

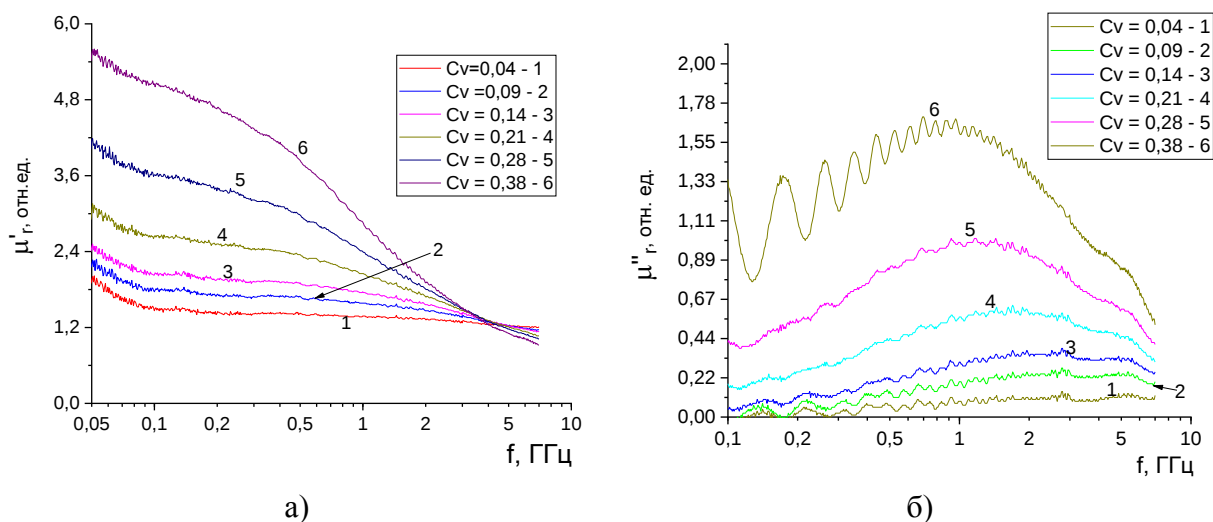


Рисунок 143 – Частотная зависимость магнитной проницаемости для композита ПС525/2000НМ (< 45 мкм)

а) – действительная часть; б) – мнимая часть

Для определения вклада ЕФМР и РДГ в комплексную магнитную проницаемость спектры $\mu_r^*(f)$ раскладывались по формуле (85). Примеры разложений для композитов Ф42В/2000НМ приведены на рисунках 144 – 147. Определение значения параметров по уравнению (85) выполнялось в программе Fityk 1.3.1 по методу наименьших квадратов (алгоритм Левенберга – Марквардта). На приведенных рисунках кривыми 1,2 обозначены экспериментальные данные; 3,4 – действительная и мнимая части магнитной проницаемости, соответственно, полученные по модели; 5,6 – кривые магнитной восприимчивости по механизму ЕФМР; 7,8 – кривые магнитной восприимчивости по механизму РДГ. Особенностью всех спектров является то, что основной вклад в СВЧ магнитную проницаемость дает механизм ЕФМР. Возможно, что при малом размере частиц количество магнитных доменов в них мало и движение доменных стенок дает малый вклад в значение μ_r^* . С другой стороны, сферические (эллипсоидальные) включения могут быть недостаточно плотноупакованы в объеме композита, что обуславливает такое удаление частиц друг от друга, что доменные стенки не могут взаимодействовать друг с другом, как в случае монолитного магнетика.

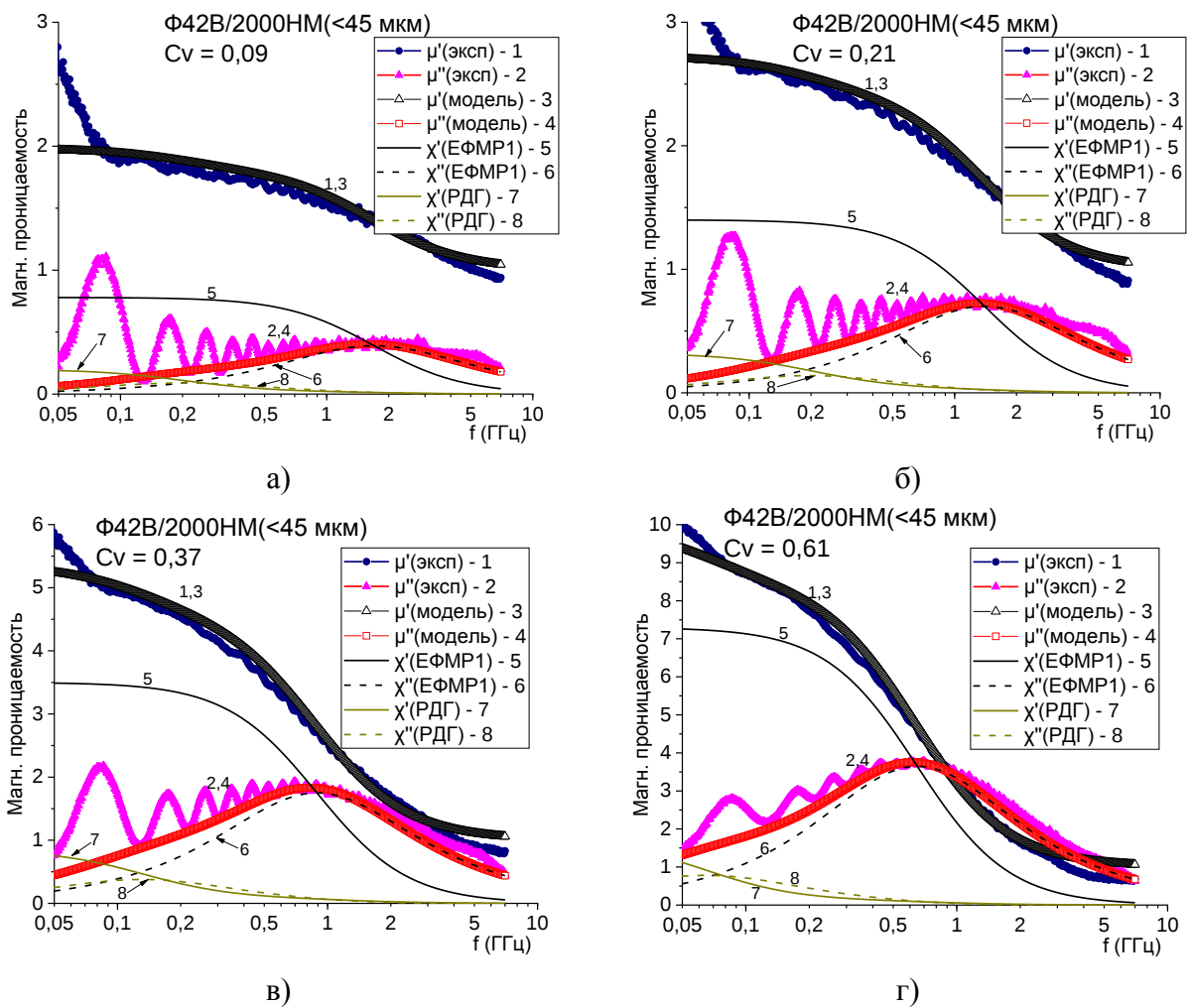
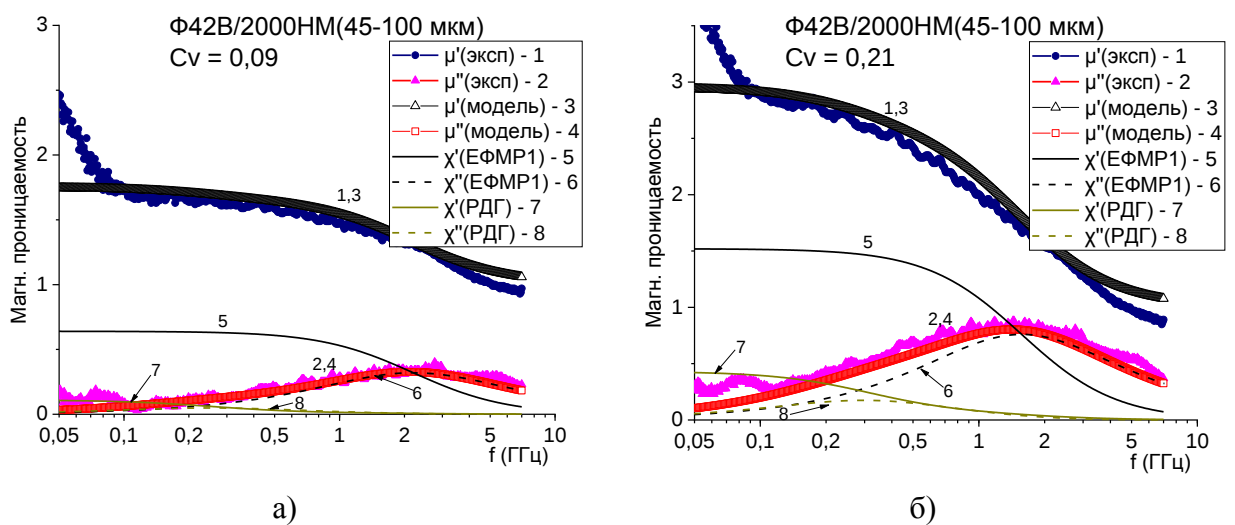


Рисунок 144 – Разложение спектра комплексной магнитной проницаемости композита $\Phi 42В/2000НМ$ (<45 мкм) через магнитную восприимчивость

а) – композит с концентрацией $C_v = 0,09$; б) – композит с концентрацией $C_v = 0,21$; в) – композит с концентрацией $C_v = 0,37$; г) композит с концентрацией $C_v = 0,61$



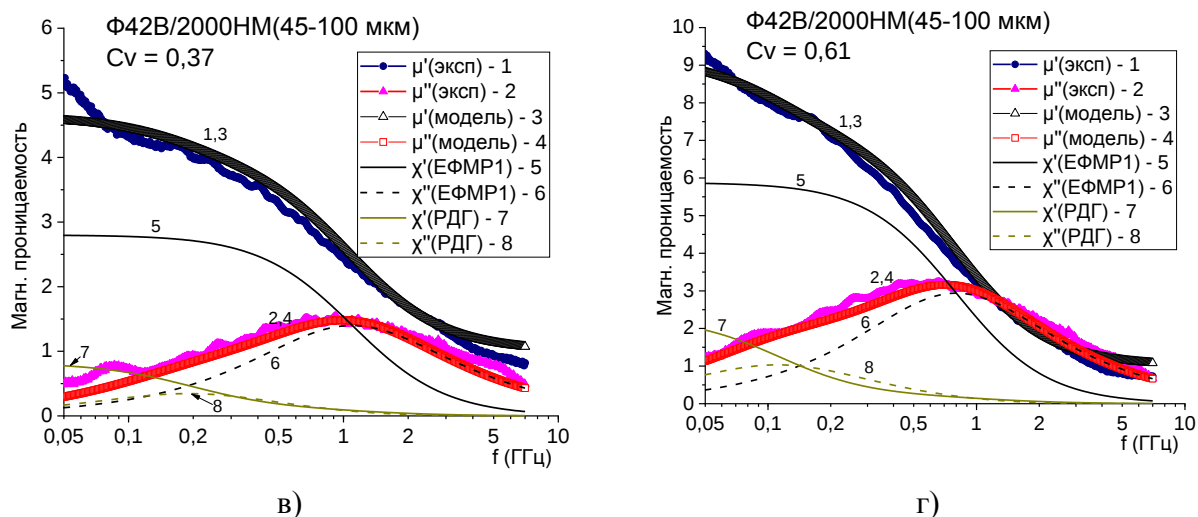


Рисунок 145 – Разложение спектра комплексной магнитной проницаемости композита Φ42B/2000HM (45-100 мкм) через магнитную восприимчивость

а) – композит с концентрацией $C_v = 0,09$; б) – композит с концентрацией $C_v = 0,21$; в) – композит с концентрацией $C_v = 0,37$; г) композит с концентрацией $C_v = 0,61$

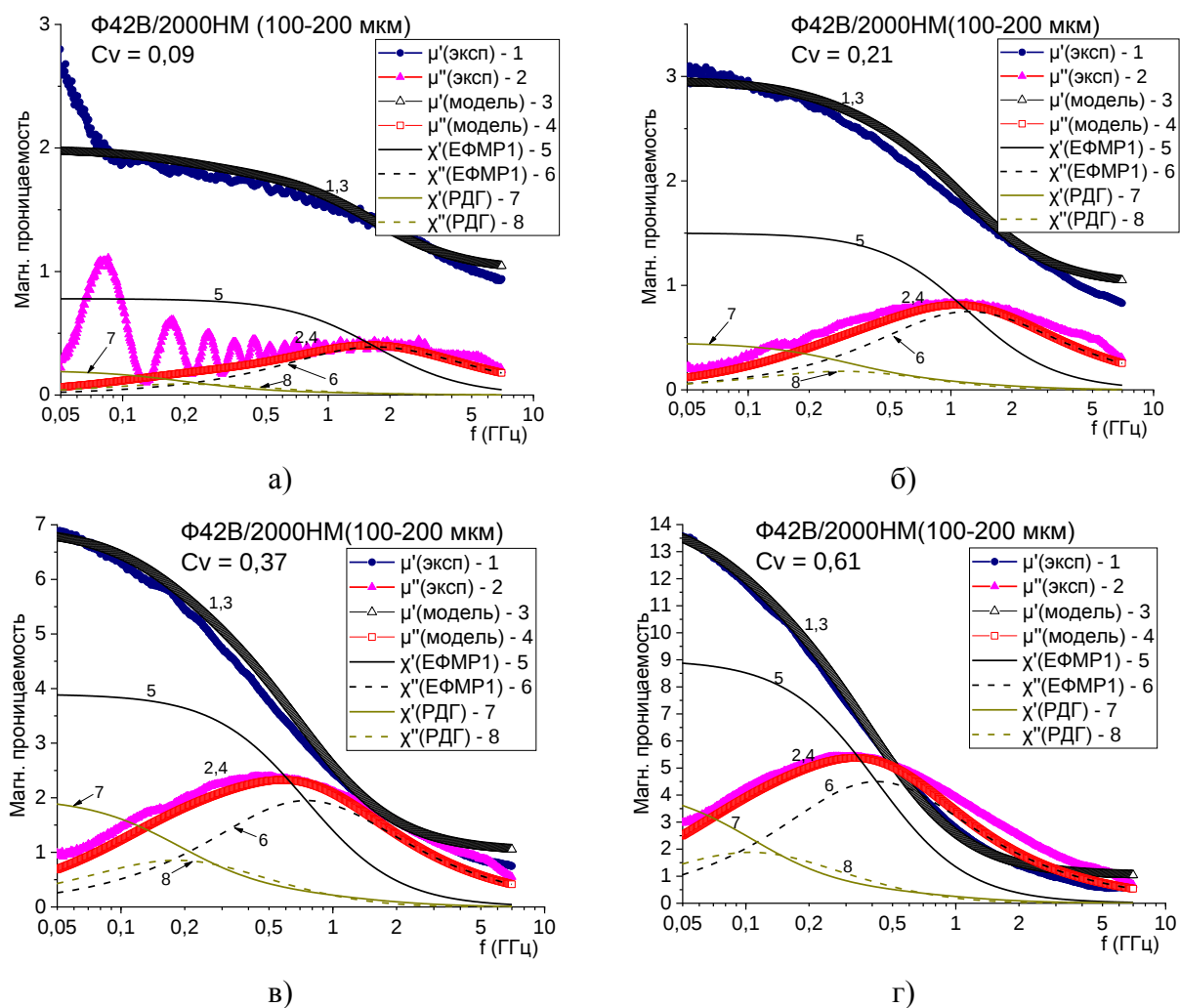


Рисунок 146 – Разложение спектра комплексной магнитной проницаемости композита Φ42B/2000HM (100-200 мкм) через магнитную восприимчивость

а) – композит с концентрацией $C_v = 0,09$; б) – композит с концентрацией $C_v = 0,21$; в) – композит с концентрацией $C_v = 0,37$; г) композит с концентрацией $C_v = 0,61$

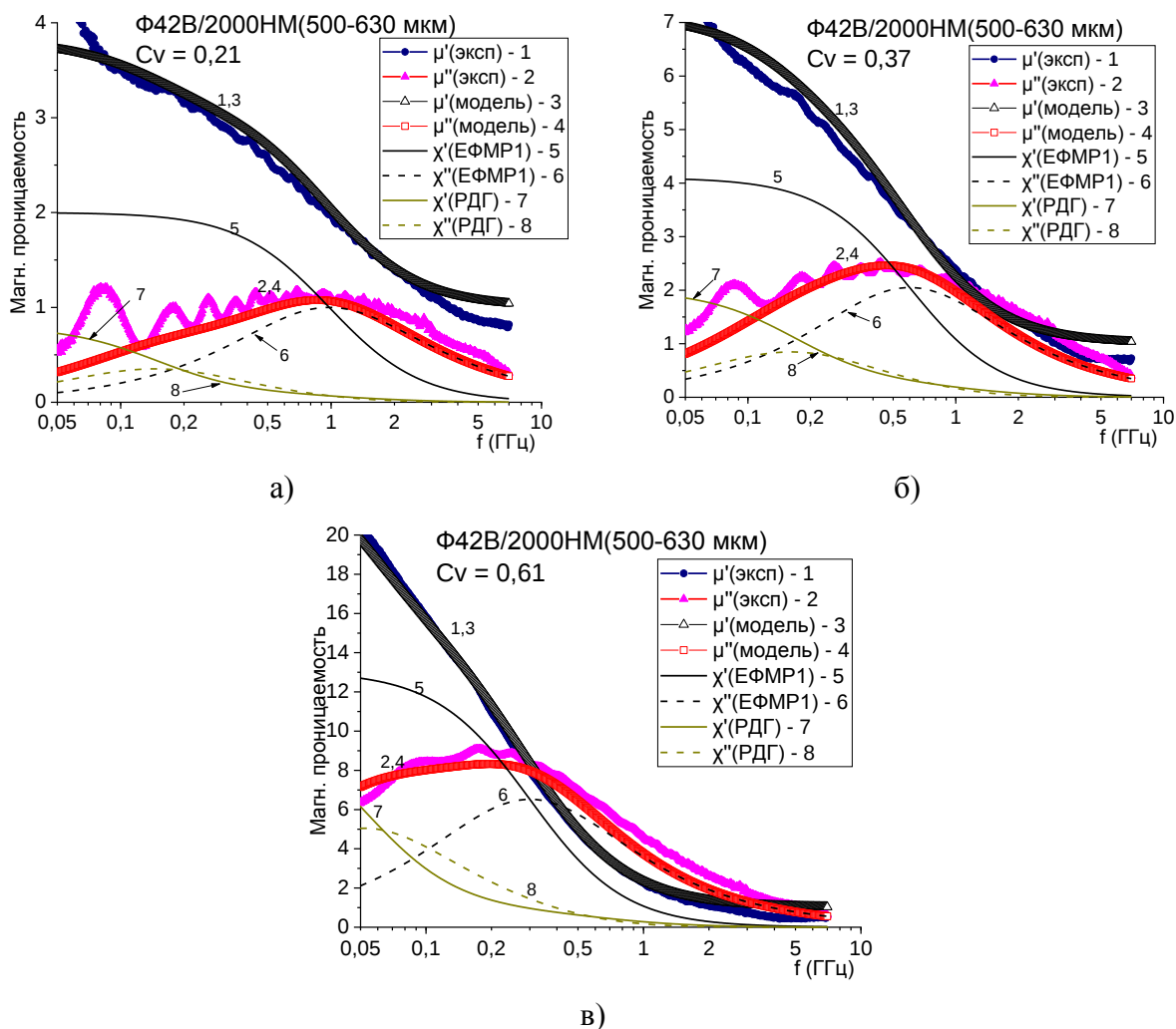


Рисунок 147 – Разложение спектра комплексной магнитной проницаемости композита $\Phi 42B/2000HM$ (500-630 мкм) через магнитную восприимчивость

а) – композит с концентрацией $C_v = 0,21$; б) – композит с концентрацией $C_v = 0,37$; в) композит с концентрацией $C_v = 0,61$

На рисунке 148 изображены результаты разложения спектров комплексной магнитной проницаемости для композита состава $\Phi 2MB/Li-Mn-Zn$ феррит. В отличие от композитов с $Mn-Zn$ ферритом 2000НМ для концентраций $C_v > 0,09$ разложение с минимальным расхождением и с сохранением физического смысла показывает, что вклад от механизмов РДГ и ЕФМР одинаков (или РДГ даже превосходит). С одной стороны, данный факт можно объяснить более плотным расположением ферритовых включений в композите. С другой стороны, в исходном $Li-Mn-Zn$ феррите наблюдалось 2 области дисперсии, связанных с процессом ЕФМР. Можно предположить, что один из механизмов ЕФМР имеет высокое значение коэффициента затухания и его вид близок к виду уравнения Ландау-Лифшица или виду кривой, как при механизме РДГ.

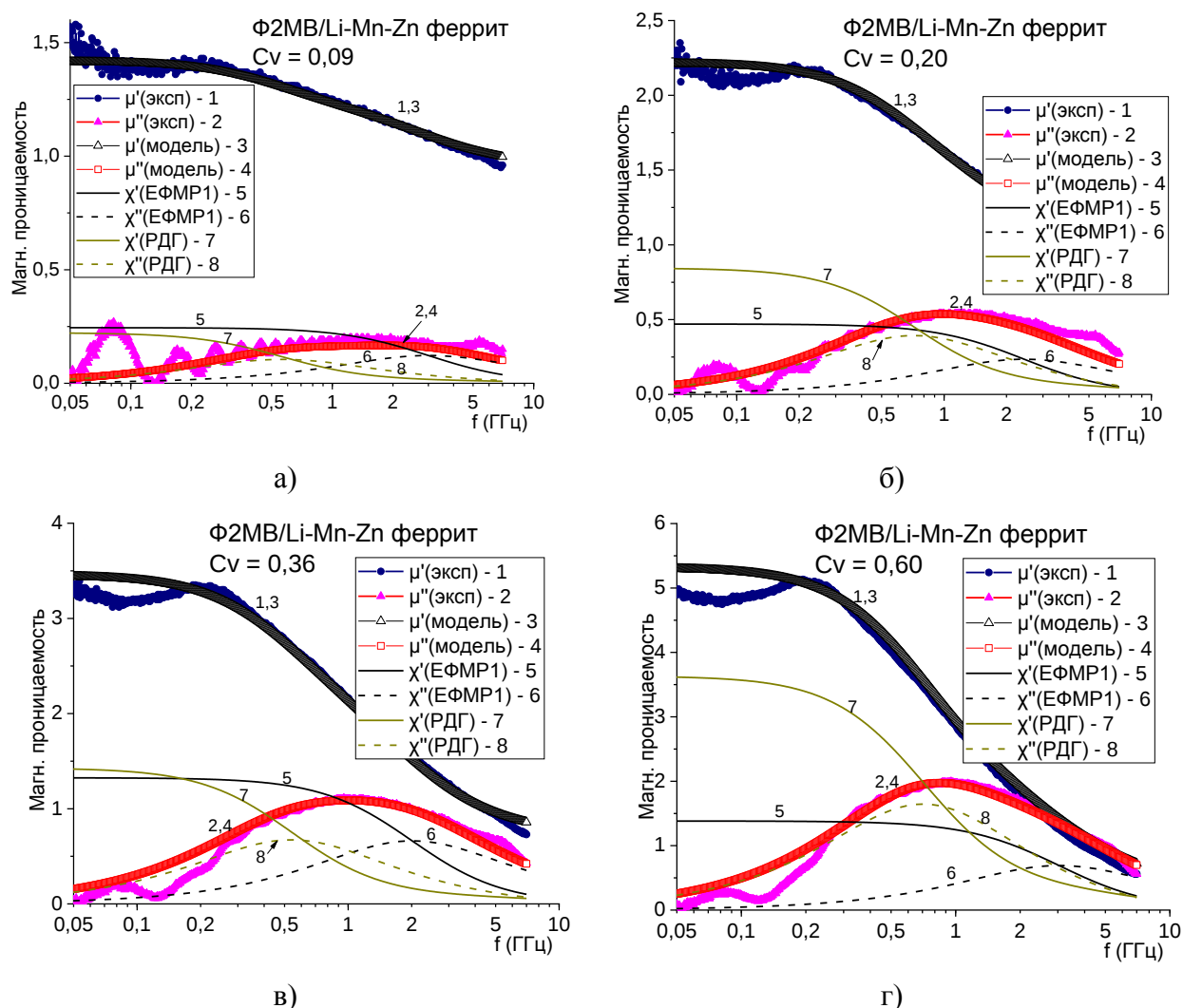
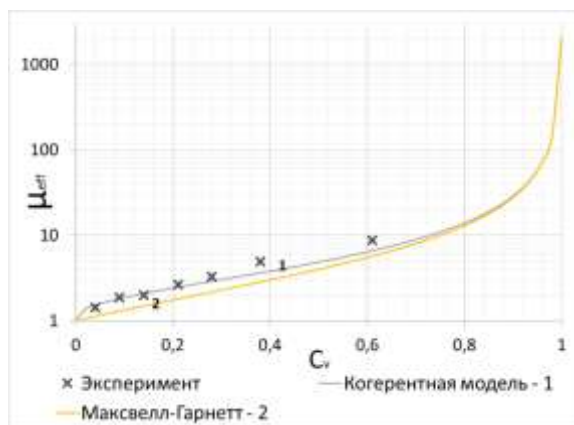


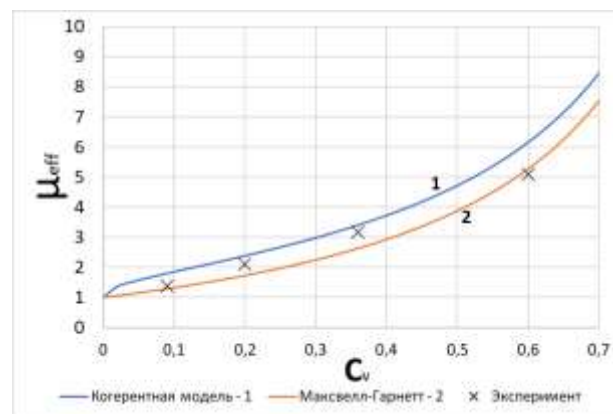
Рисунок 148 – Разложение спектров магнитной проницаемости для композита Φ2MB/Li-Mn-Zn феррит

а) – композит с концентрацией $C_v = 0,09$; б) – композит с концентрацией $C_v = 0,20$; в) – композит с концентрацией $C_v = 0,36$; г) композит с концентрацией $C_v = 0,60$

Перед рассмотрением зависимостей параметров разложения от концентрации, среднего размера включений, стоит обратить внимание применимость рассматриваемых в работе моделей расчета эффективных магнитных проницаемостей композитов. На рисунке 149 приведены зависимости низкочастотной магнитной восприимчивости композитов (25 Гц) от концентрации феррита. Можно видеть, что для композита Φ42В/2000НМ наилучшую сходимость расчетных значений с экспериментальными дает когерентная модель до $C_v = 0,28$. Для композита Φ2MB/Li-Mn-Zn феррит экспериментальные значения находятся между кривыми Максвелла-Гарнетта и когерентной моделью. Зависимости параметров формулы (85) от концентрации ферритового наполнителя в композите состава Φ42В/2000НМ приведены на рисунках 150 – 153. Было установлено, что для расчета магнитной восприимчивости χ_{sp} подходит когерентная модель, а для расчета χ_{dw} и ω_{sp} модель Максвелла-Гарнетта. Для расчета параметров β , ω_{dw} могут быть применены обе модели.



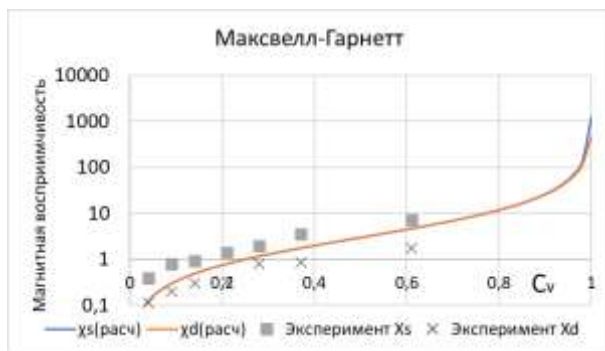
а)



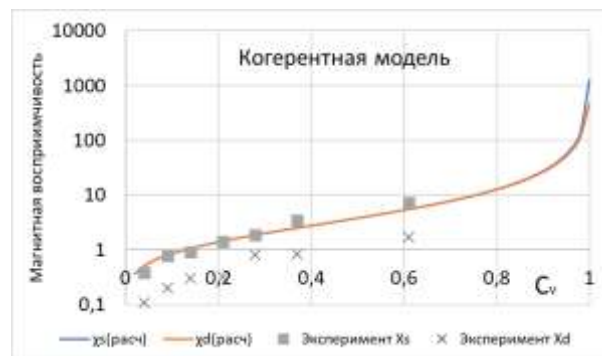
б)

Рисунок 149 – Результаты применения формул для расчета эффективной магнитной проницаемости композитов

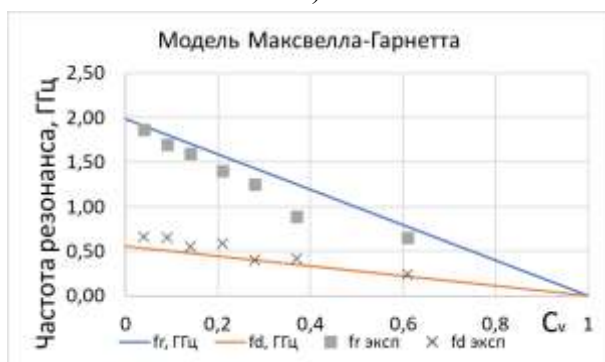
а) – Φ42В/2000НМ (<45 мкм); б) – Φ2МВ/Li-Mn-Zn феррит



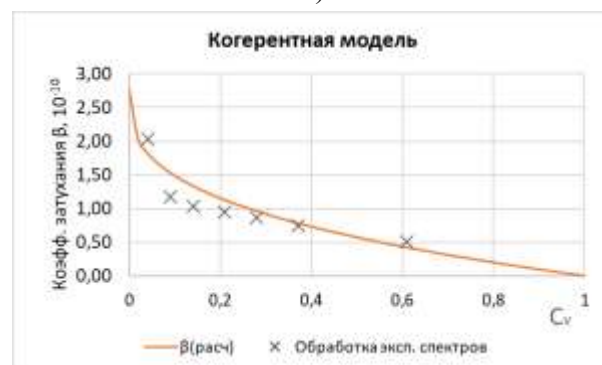
а)



б)



в)



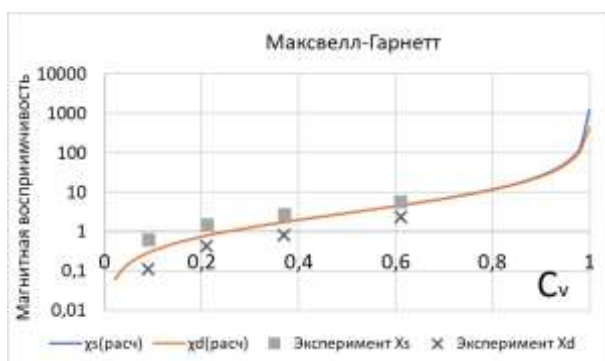
г)

Рисунок 150 – Результаты расчета зависимости параметров спектров магнитной проницаемости в зависимости от концентрации феррита для Φ42В/2000НМ(< 45 мкм)

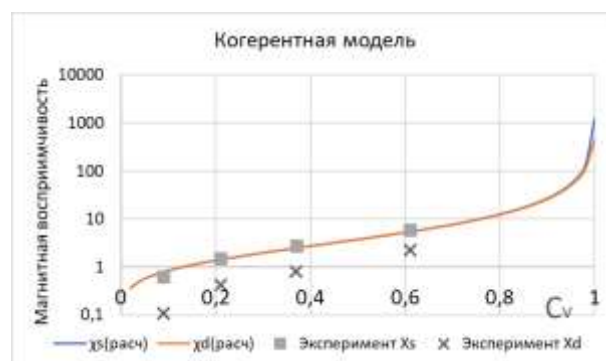
а) – расчет магнитной восприимчивости по модели Максвелла-Гарнетта; б) – расчет магнитной восприимчивости по когерентной модели; в) – расчет частоты резонанса по модели Максвелла-Гарнетта; г) – расчет коэффициента затухания β по когерентной модели

Следует отметить, что применимость различных моделей для расчета параметров спектра магнитной проницаемости композитов трудно объяснима. Однако, такой подход позволяет с удовлетворительной сходимостью с экспериментальными данными моделировать спектры магнитной проницаемости и прогнозировать значения магнитной

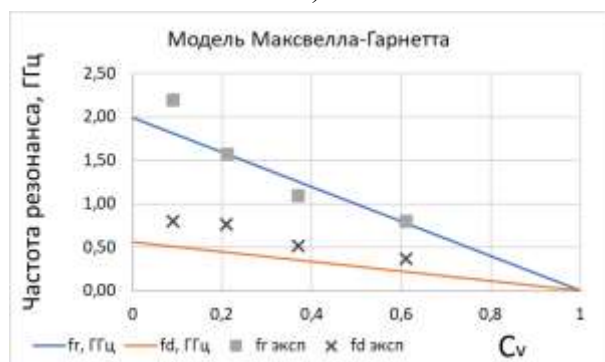
проницаемости на нужной частоте ЭМИ. С увеличением среднего размера зерна параметры χ_{sp} и χ_{dw} становятся близкими по значению, что позволяет предсказывать значения этих параметров по Когерентной модели и модели Максвелла-Гарнетта. Такая же тенденция наблюдается для параметров ω_{sp} и ω_{dw} .



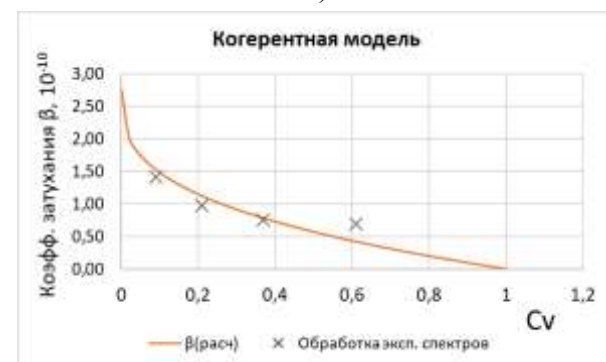
а)



б)



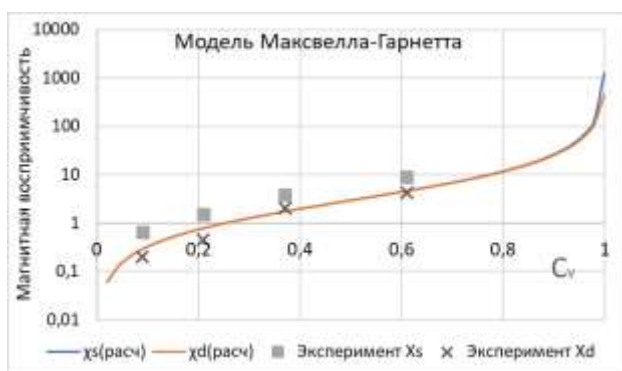
в)



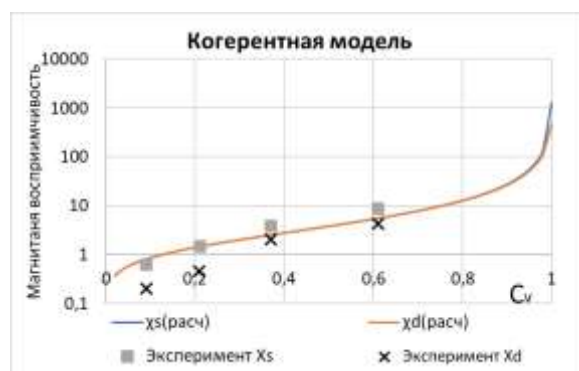
г)

Рисунок 151 – Результаты расчета зависимости параметров спектров магнитной проницаемости в зависимости от концентрации феррита для Ф42В/2000НМ(45-100 мкм)

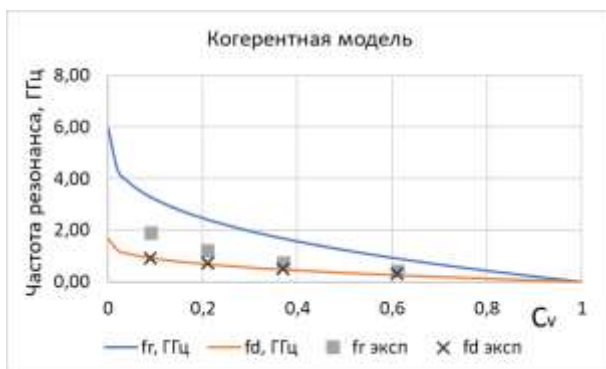
а) – расчет магнитной восприимчивости по модели Максвелла-Гарнетта; б) – расчет магнитной восприимчивости по когерентной модели; в) – расчет частоты резонанса по модели Максвелла-Гарнетта; г) – расчет коэффициента затухания β по когерентной модели



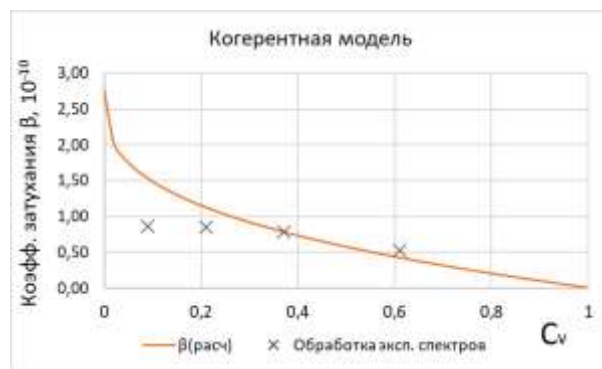
а)



б)



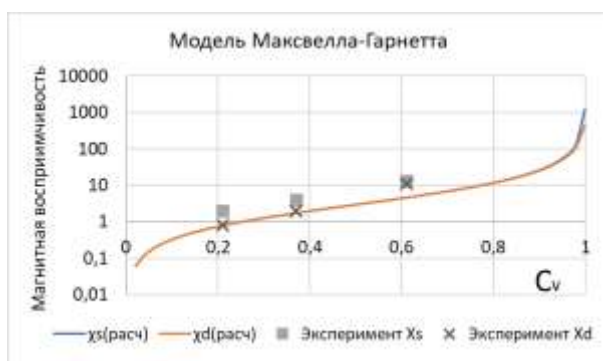
в)



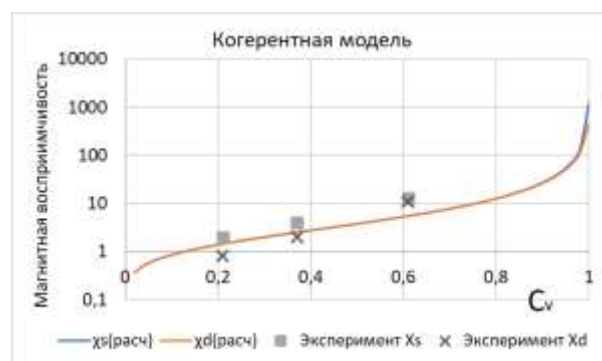
г)

Рисунок 152 – Результаты расчета зависимости параметров спектров магнитной проницаемости в зависимости от концентрации феррита для Ф42В/2000НМ(100-200 мкм)

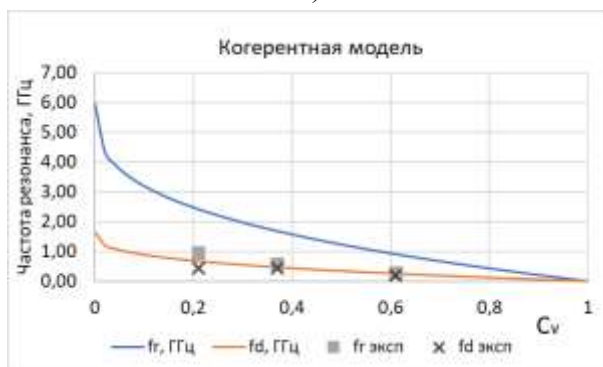
а) – расчет магнитной восприимчивости по модели Максвелла-Гарнетта; б) – расчет магнитной восприимчивости по когерентной модели; в) – расчет частоты резонанса по когерентной модели; г) – расчет коэффициента затухания β по когерентной модели



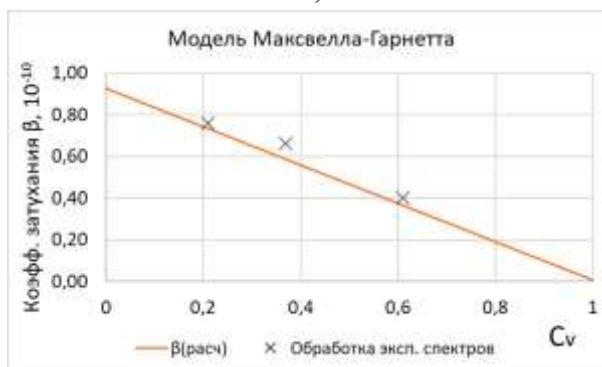
а)



б)



в)



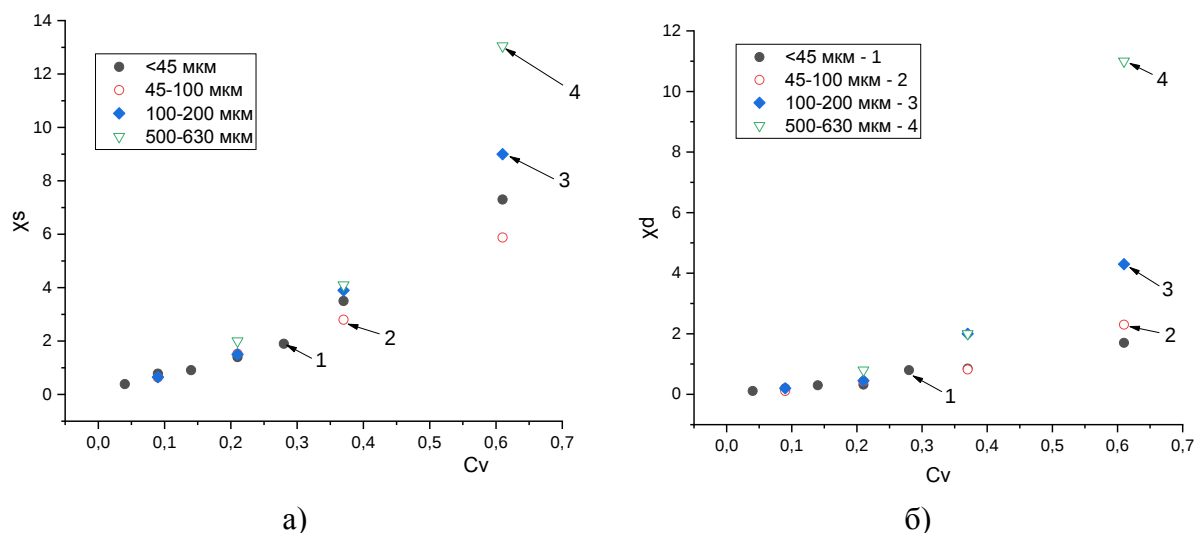
г)

Рисунок 153 – Результаты расчета зависимости параметров спектров магнитной проницаемости в зависимости от концентрации феррита для Ф42В/2000НМ(500-630 мкм)

а) – расчет магнитной восприимчивости по модели Максвелла-Гарнетта; б) – расчет магнитной восприимчивости по когерентной модели; в) – расчет частоты резонанса по когерентной модели; г) – расчет коэффициента затухания β по модели Максвелла-Гарнетта

На рисунке 154 приведены зависимости параметров χ_s , χ_{dw} от концентрации и фракции феррита 2000НМ. Можно наблюдать, что с увеличением концентрации наблюдается рост вышеуказанных параметров. При высокой концентрации $C_v > 0,37$

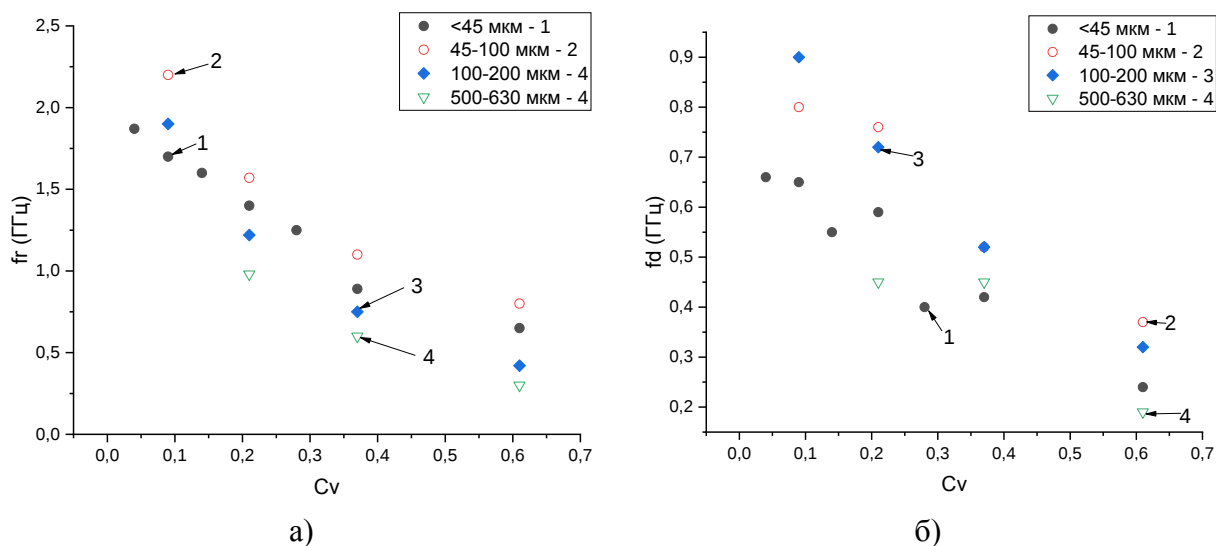
также заметно значительное изменение χ_s , χ_{dw} в зависимости от размера фракции: при увеличении среднего размера ферритовой частицы магнитная восприимчивость может возрасти почти в 2 и более раз. Данный факт можно связать с меньшим количеством поверхностных дефектов в более крупных частицах, что улучшает магнитные свойства композитов на их основе. Из рисунка 155 можно наблюдать, что частоты резонансов по механизмам ЕФМР и РДГ смещаются в область более низких частот с увеличением концентрации феррита и увеличением среднего размера частицы. Более выражен сдвиг у зависимостей параметра f_r , который связан с процессом ЕФМР в феррите. Так, для композитов с фракцией 100-200 мкм при изменении концентрации включений с $C_v=0,09$ до $C_v = 0,61$ резонансная частота f_r уменьшается в 4 раза, в то время как резонансная частота $f_d \sim 3$ раза. Как указано в работе [102] смещение области дисперсии в сторону высоких частот связано со структурной неоднородностью КМ, которая связана как со структурой включений (дефектностью), так и их распределением. Сдвиг возникает из-за изменения эффективного поля $H_{эфф}$ (формула (2)). Деполяризующие поля могут сильно изменять значение $H_{эфф}$ в КМ по сравнению с монолитным однофазным магнетиком. Наличие немагнитной прослойки обрывает магнитный поток и происходит образование размагничивающих (деполяризующих) полей, которые изменяют внутреннее эффективное магнитное поле в КМ. На эффективное поле в полимерных магнитных композитах также влияет кристаллическая анизотропия, наведенная анизотропия, неоднородность распределения намагниченности. Так как частота естественного ферромагнитного резонанса прямо пропорциональна внутреннему эффективному полю, то в КМ происходит сдвиг области дисперсии.



1 – < 45 мкм; 2 – 45-100 мкм; 3 – 100-200 мкм; 4 – 500-630 мкм

Рисунок 154 – Зависимость магнитных восприимчивостей χ_s , χ_{dw} от концентрации феррита 2000НМ и его фракции

а) – зависимость для параметра χ_s ; б) – зависимость для параметра χ_{dw}



1 – < 45 мкм; 2 – 45-100 мкм; 3 – 100-200 мкм; 4 – 500-630 мкм

Рисунок 155 – Зависимость частоты резонанса f_r , f_d от концентрации феррита 2000НМ и его фракции

а) – зависимость для параметра f_s ; б) – зависимость для параметра f_d

На рисунке 156а изображена зависимость коэффициента затухания β от размера гранул и концентрации феррита. Видно, что с увеличением концентрации коэффициент затухания движения доменных стенок уменьшается. Данный факт можно объяснить, если допускать, что магнитное взаимодействие частиц улучшается при их сближении и магнитным стенкам становится легче перемагничиваться по ЭМИ. С ростом среднего размера зерен в композитах наблюдается увеличение значений проницаемостей ϵ_r' , μ_r' при концентрациях $C_v = 0,37; 0,61$. Увеличение проницаемостей, с одной стороны, может быть связано с формой включений: при увеличении размера фракции частицы имеют эллипсоидальную вытянутую форму, что увеличивает вероятность возникновения электрических и магнитных перкаляционных каналов, увеличивающих, в свою очередь, значение эффективной проницаемости композита. С другой стороны, частицы большего диаметра имеют большее количество магнитных доменов, что может увеличивать начальную проницаемость отдельно взятой частицы, а следовательно, эффективную магнитную проницаемость композита. Поскольку средний размер зерен во всех фракциях феррита составляет 4-6 мкм, а диэлектрическая проницаемость феррита определяется межфазной поляризацией на границе раздела высокоомная межзеренная прослойка / низкоомное зерно, то в больших ферритовых частицах можно ожидать более выраженный процесс межфазной поляризации, что также может увеличивать эффективную диэлектрическую проницаемость композитов при увеличении среднего размера частиц.

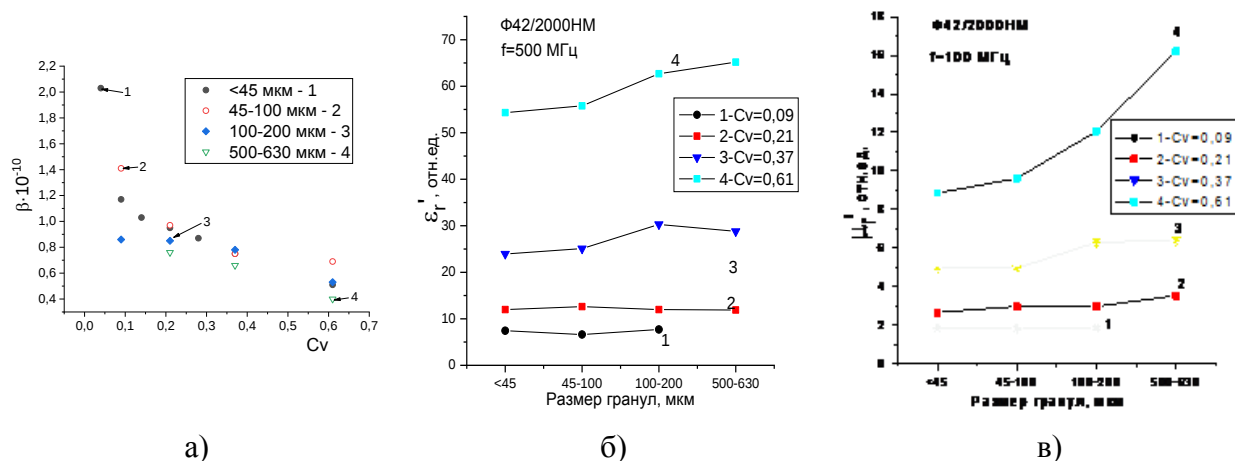


Рисунок 156 – Зависимость коэффициента затухания β , диэлектрической проницаемости, магнитной проницаемости от размера гранул феррита в композитах Ф42В/2000НМ
 а) – зависимости коэффициента затухания β от концентрации; б) – зависимости ϵ_r' от размера гранул; в) – зависимости μ_r' от размера гранул

4.5 Анализ радиопоглощающих и радиоэкранирующих характеристик полученных композитов

Радиопоглощающие характеристики образцов оценивались по коэффициенту отражения на металлической пластине K_{omp} и эффективности экранирования SE_T . На полученных кольцах с толщиной 6 мм были измерены коэффициенты отражения в частотном диапазоне 0,01 – 7 ГГц. Результаты измерений приведены на рисунках 157, 158. Для наглядности перпендикулярно оси K_{omp} прочерчены пунктирные линии и подписано какая часть исходной мощности ЭМИ в % поглощается на системе поглотитель/металлическая пластина. Можно отметить, что композиты состава Ф42В/2000НМ и концентрацией $C_m = 20, 40\%$ имеют высокие радиопоглощающие характеристики с минимальным коэффициентом отражения от -30 до -10 дБ, шириной поглощения на уровне -10 дБ (поглощение 90% падающего излучения) – около 2 ГГц. В случае композитов состава Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит высокие радиопоглощающие характеристики имеют композиты с $C_m = 60, 80\%$: минимальное ослабление до -35 дБ, ширина пика на уровне -10 дБ около 3 ГГц.

Феномен радиопоглощения на вышеописанной системе подробно описан в главе 1.4, но стоит отметить, что с увеличением концентрации феррита пик радиопоглощения смещается в область низких частот. Одно из объяснений этому можно найти в следующем: согласно формуле (99), интерференционная толщина $t_{1/4}$ зависит обратно пропорциональна произведению $f_0 \sqrt{\epsilon_r' \mu_r'}$. При увеличении концентрации эффективные проницаемости композита возрастают и, чтобы уменьшить выше рассматриваемое произведение, значение f_0 (положение максимума поглощения) должно уменьшаться. Анализ спектров комплексной магнитной проницаемости также показал, что существует корреляция между концентрацией феррита, положением частот процессов ЕФМР, РДГ, а также положением максимума поглощения. При увеличении C_v положение максимума поглощения, частот ЕФМР, РДГ смещаются в область низких частот. Помимо этого,

должно выполняться условие согласование импедансов, что влияет на минимальное значение $K_{отр}$.

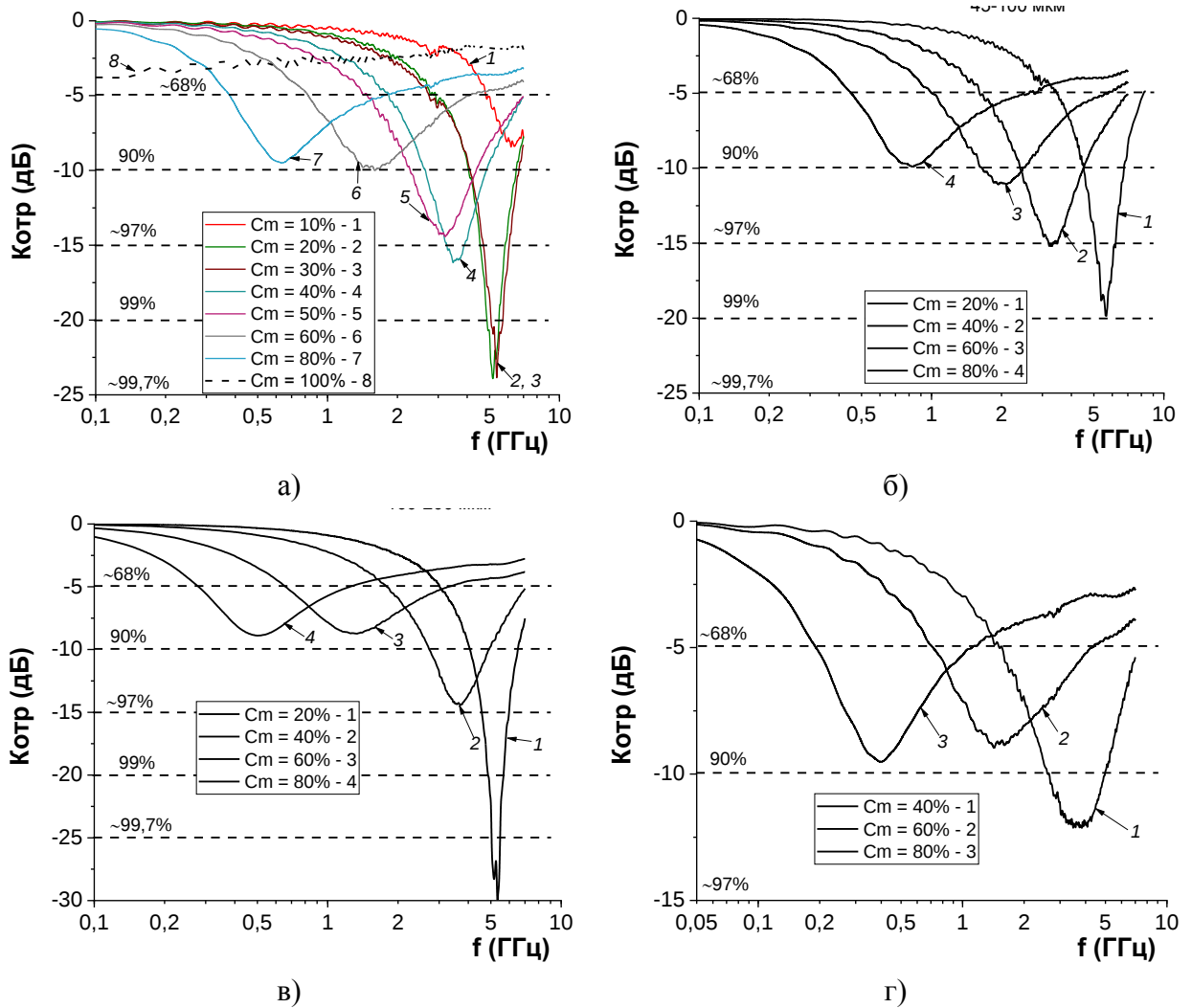
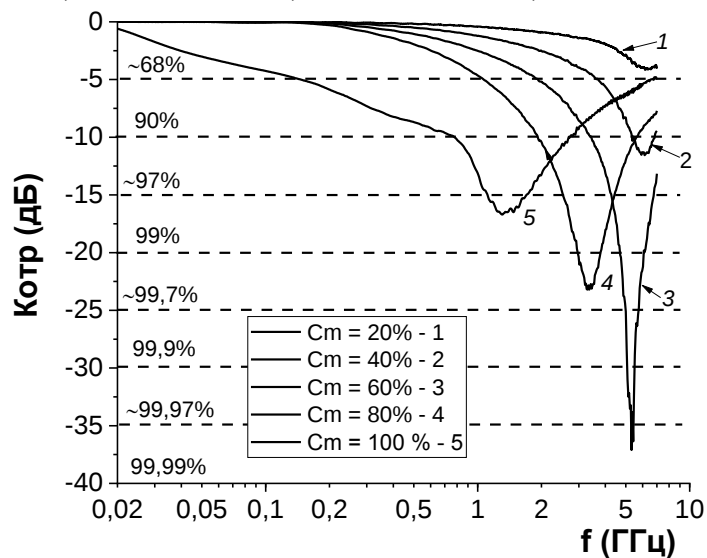


Рисунок 157 – Спектры коэффициента отражения на металлической пластине для колец $h = 6$ мм состава Ф42В/2000НМ при различных концентрациях и фракциях феррита

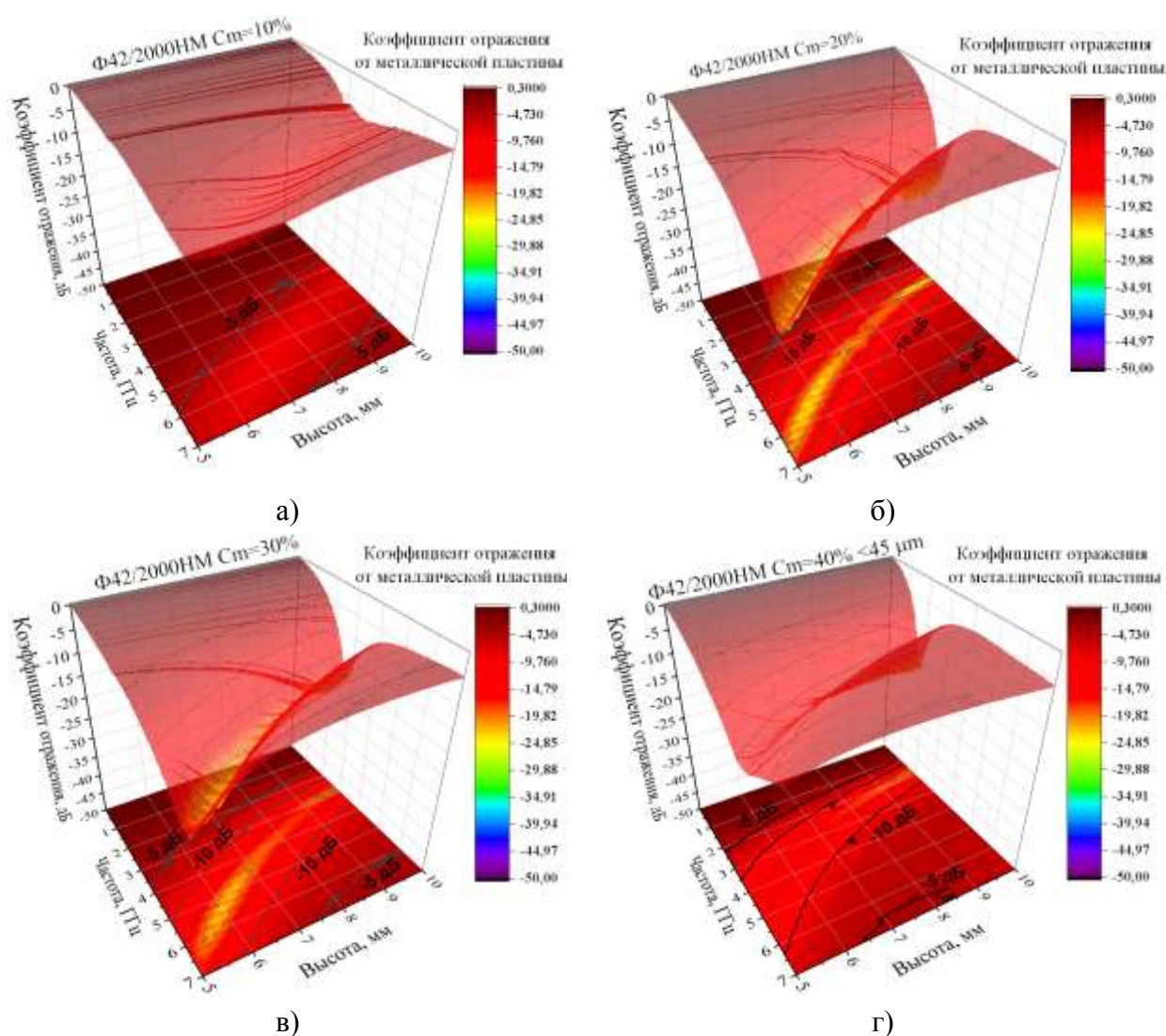
а) < 45 мкм; б) $45 - 100$ мкм; в) $100 - 200$ мкм; г) $500 - 630$ мкм

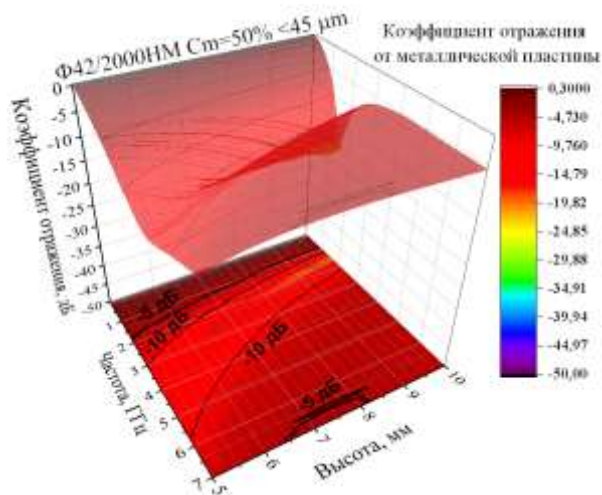


1 – $C_m = 20\%$; 2 – $C_m = 40\%$; 3 – $C_m = 60\%$; 4 – $C_m = 80\%$; 5 – Li-Mn-Zn феррит

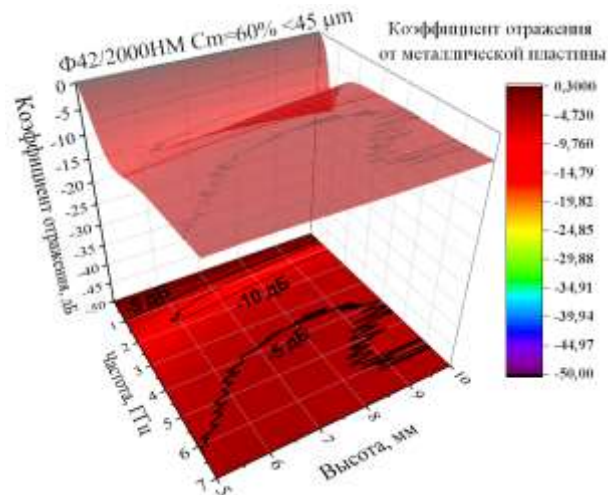
Рисунок 158 – Спектры коэффициента отражения на металлической пластине для колец $h = 6$ мм состава Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит при различных концентрациях

Поскольку коэффициент отражения на металлической пластине одновременно зависит от толщины поглотителя и от частоты ЭМИ были построены 3D поверхности коэффициента поглощения при толщинах от 5 до 10 мм и диапазоне частот 0,1 – 7 ГГц. Поверхности строились с помощью расчета $K_{отр}$ по формулам (17), (18). Результаты расчетов для композитов состава Ф42В/2000НМ приведены на рисунках 159 – 162. Стоит выделить выраженные поглощающие свойства для КМ с $C_m=20\%$: минимальный $K_{отр}=-30$ – -25 дБ на частотах 3 – 6,5 ГГц и ширине поглощения ниже -10 дБ $\Delta f=1-2,5$ ГГц и толщинах 5 – 10 мм (при рассмотрении композитов со всеми фракциями феррита). Данные образцы имеют низкую плотность ($\sim 2,2$ г/см³), что позволяет их рассматривать как перспективный РПМ с низкими массогабаритными характеристиками. Выраженное ослабление мощности ЭМИ в композитах с $C_m=20; 30; 40$ % можно объяснить согласованием импедансов (рисунок 159з); значение нормализованного импеданса для указанных концентрации наиболее близко к 1, что приводит к возрастанию по модулю пикового значения коэффициента отражения.

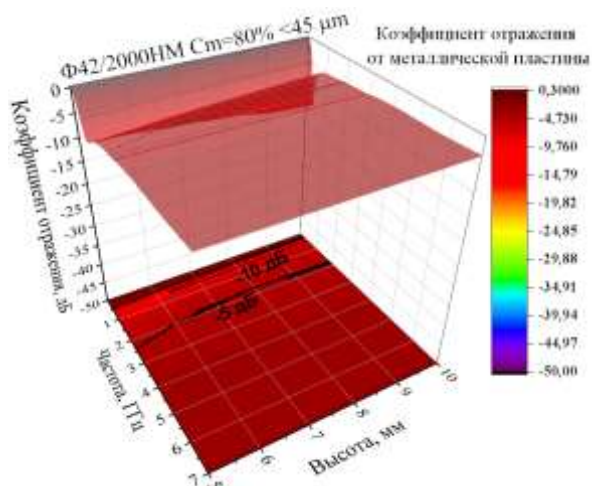




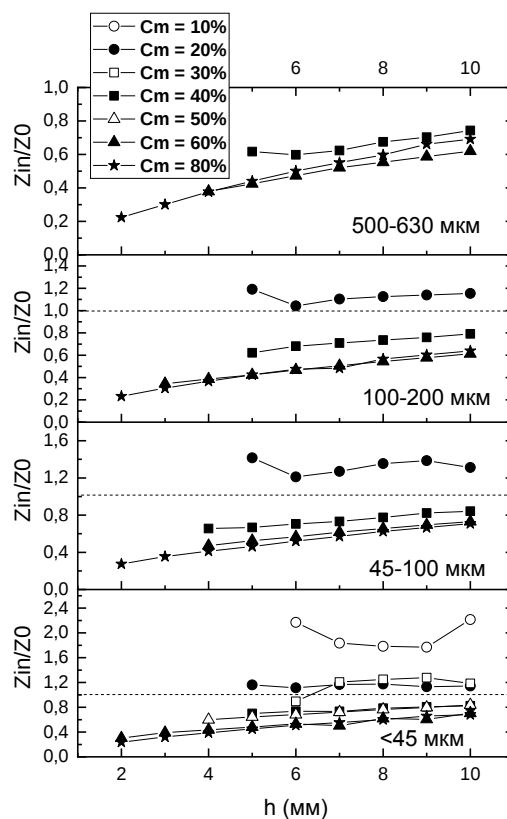
д)



е)



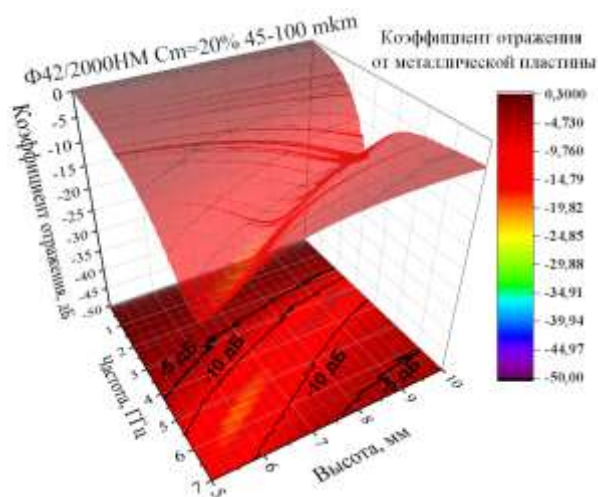
ж)



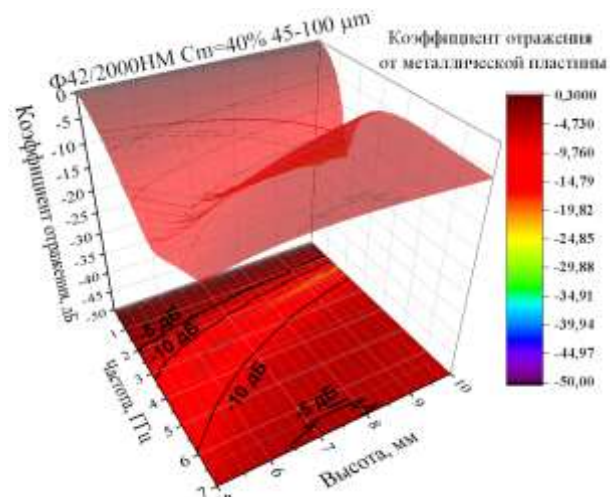
з)

Рисунок 159 – 3D поверхности коэффициента отражения композитов состава Ф42В/2000НМ (<45 мкм)

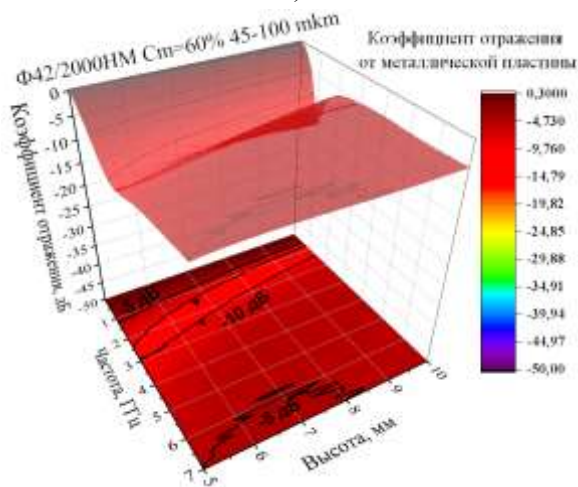
а) – концентрация феррита $C_m = 10\%$; б) – концентрация феррита $C_m = 20\%$; в) – концентрация феррита $C_m = 30\%$; г) – концентрация феррита $C_m = 40\%$; д) – концентрация феррита $C_m = 50\%$; е) – концентрация феррита $C_m = 60\%$; ж) – концентрация феррита $C_m = 80\%$; з) – зависимость нормализованного импеданса от толщины поглотителя при частоте пикового поглощения



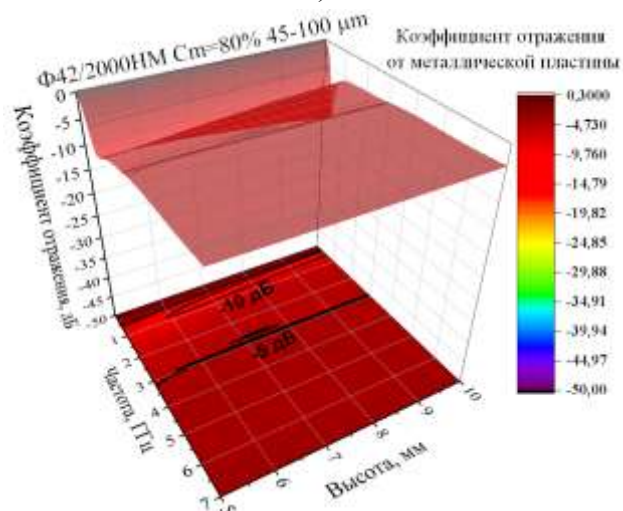
а)



б)



в)



г)

Рисунок 160 – 3D поверхности коэффициента отражения композитов состава Ф42В/2000НМ (45-100 мкм)

а) – концентрация феррита $C_m = 20\%$; б) – концентрация феррита $C_m = 40\%$; в) – концентрация феррита $C_m = 60\%$; г) – концентрация феррита $C_m = 80\%$;

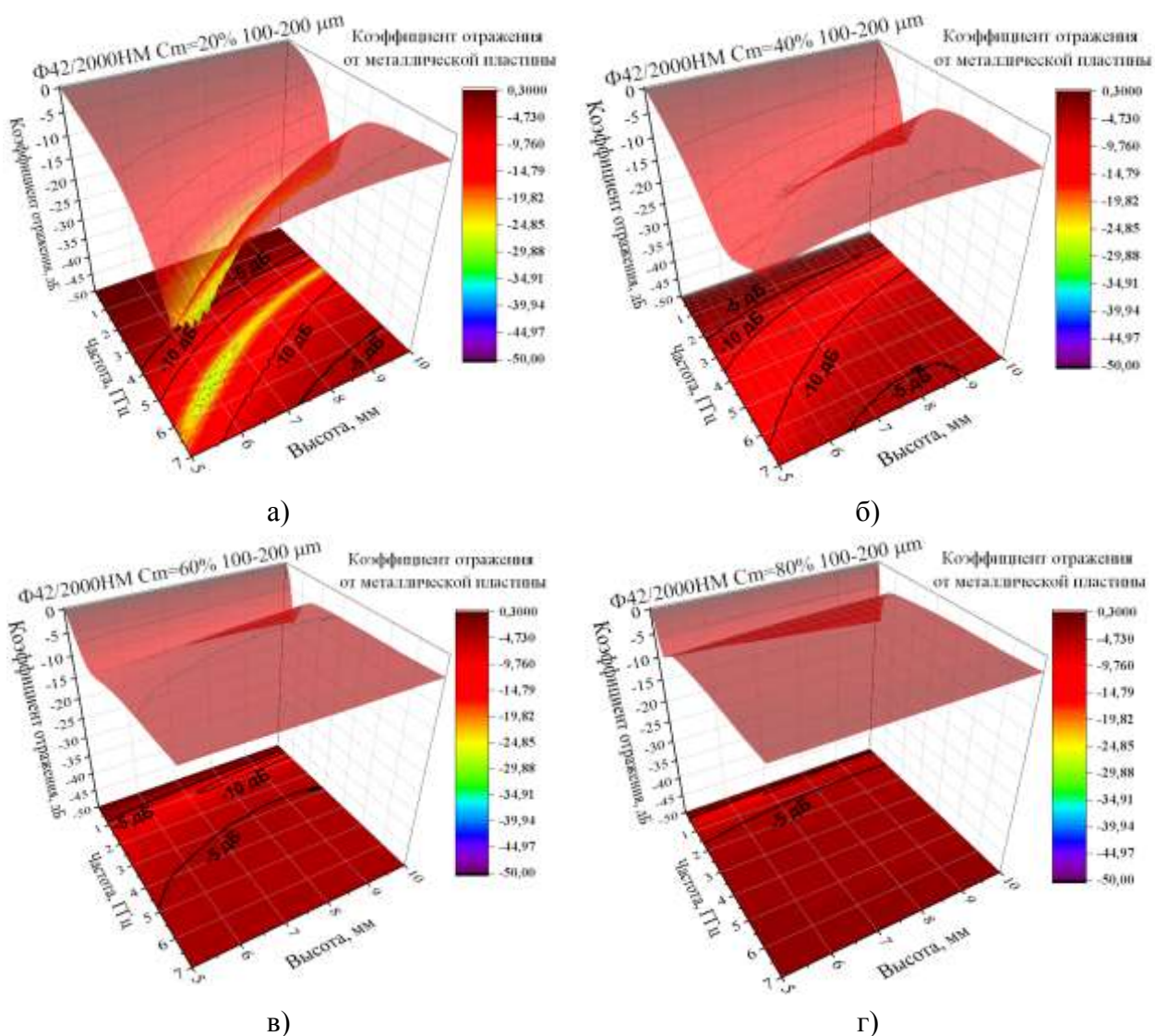
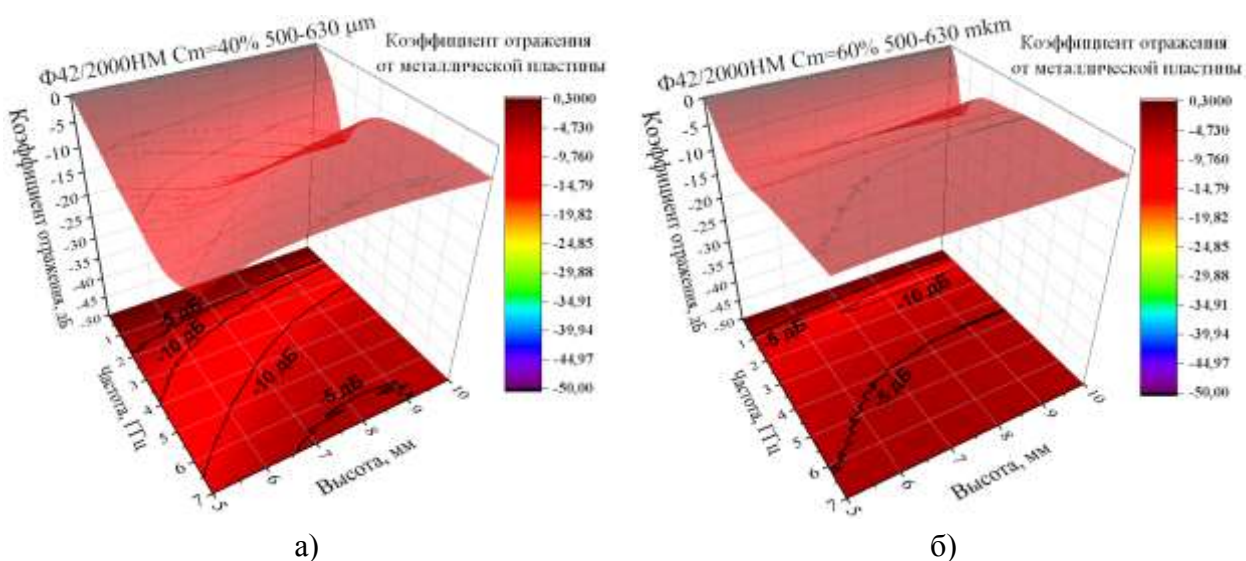
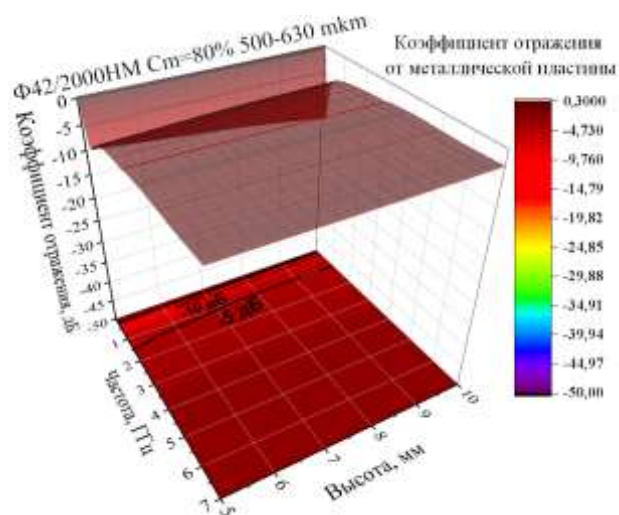


Рисунок 161 – 3D поверхности коэффициента отражения композитов состава $\Phi 42\text{В}/2000\text{НМ}$ (100-200 мкм)

а) – концентрация феррита $C_m = 20 \%$; б) – концентрация феррита $C_m = 40 \%$; в) – концентрация феррита $C_m = 60 \%$; г) – концентрация феррита $C_m = 80 \%$;



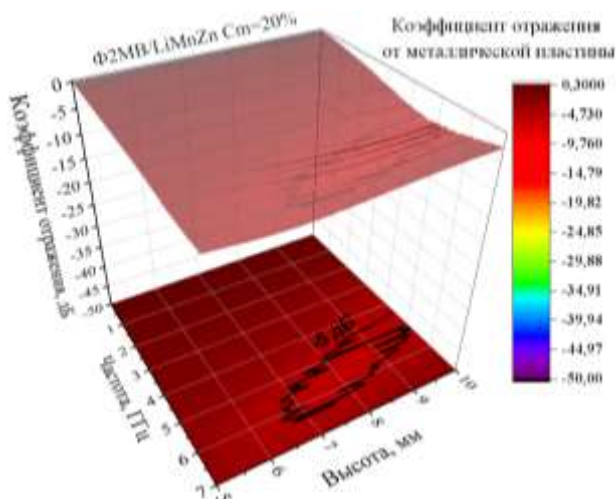


в)

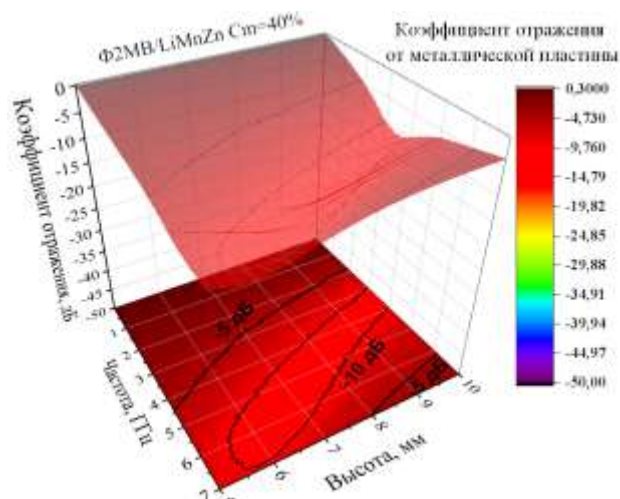
Рисунок 162 – 3D поверхности коэффициента отражения композитов состава $\Phi 42В/2000НМ$ (500-630 мкм)

а) – концентрация феррита $C_m = 40 \%$; б) – концентрация феррита $C_m = 60 \%$; в) – концентрация феррита $C_m = 80 \%$;

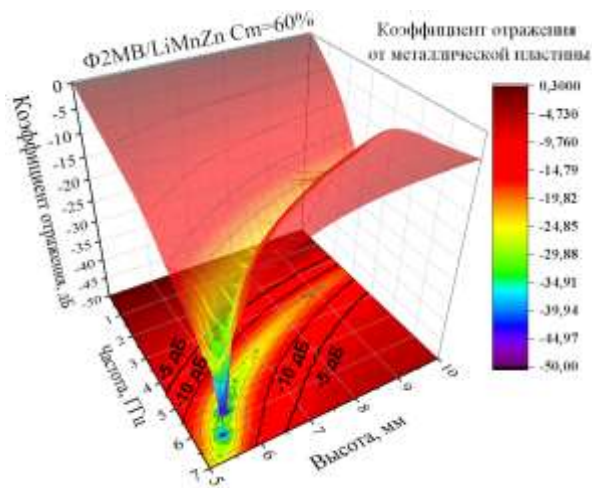
В отличие от композитов состава $\Phi 42/2000НМ$ композиты $\Phi 2М/Li-Mn-Zn$ феррит демонстрируют выраженные радиопоглощающие свойства при концентрациях $C_m = 60, 80\%$. 3D поверхности коэффициента отражения на металлической пластине (рисунок 163) показывают, что при толщине $\sim 5,5$ мм значение $K_{отр}$ может составлять -50 дБ на частоте 6,5 ГГц для композита с концентрацией $C_m = 60\%$; при $h = 7,5$ мм в композите с $C_m = 80\%$ ослабление мощности ЭМИ может достигать -45 дБ при $f = \sim 3$ ГГц.



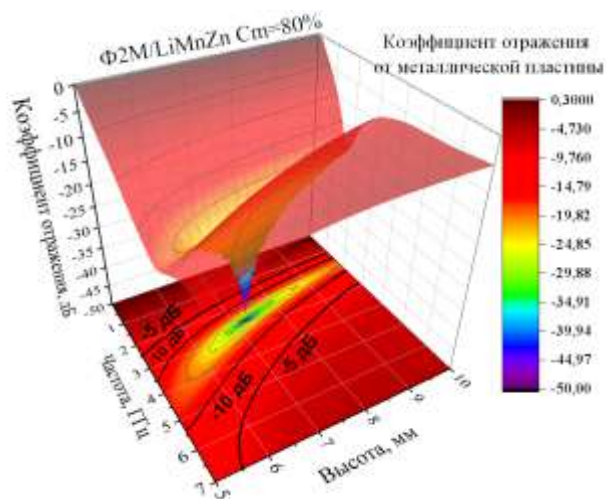
а)



б)



в)

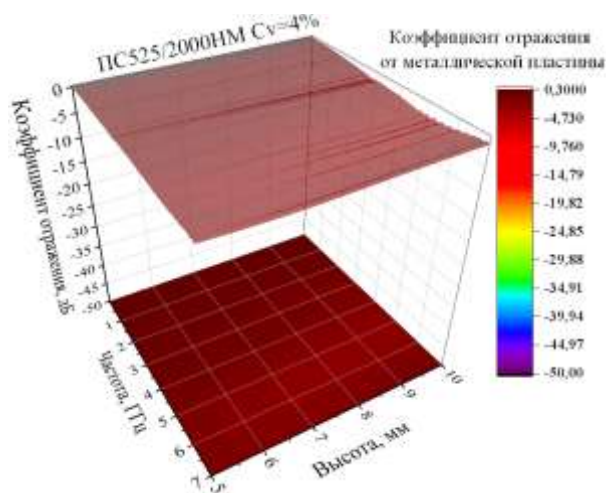


г)

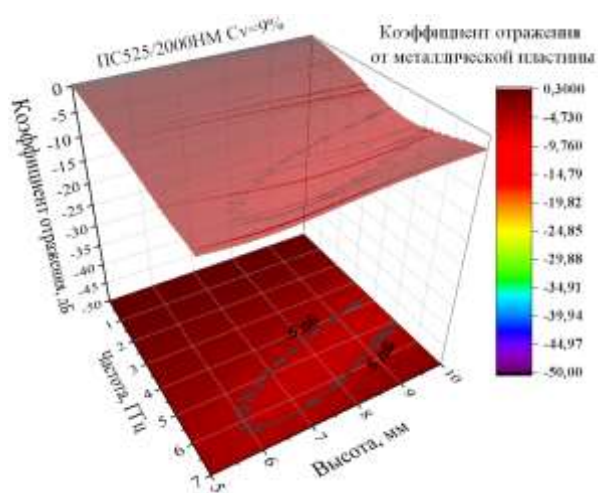
Рисунок 163 – 3D поверхности коэффициента отражения композитов состава Φ2MB/Li-Mn-Zn феррит

а) – концентрация феррита $C_m = 20\%$; б) – концентрация феррита $C_m = 40\%$; в) – концентрация феррита $C_m = 60\%$; г) – концентрация феррита $C_m = 80\%$;

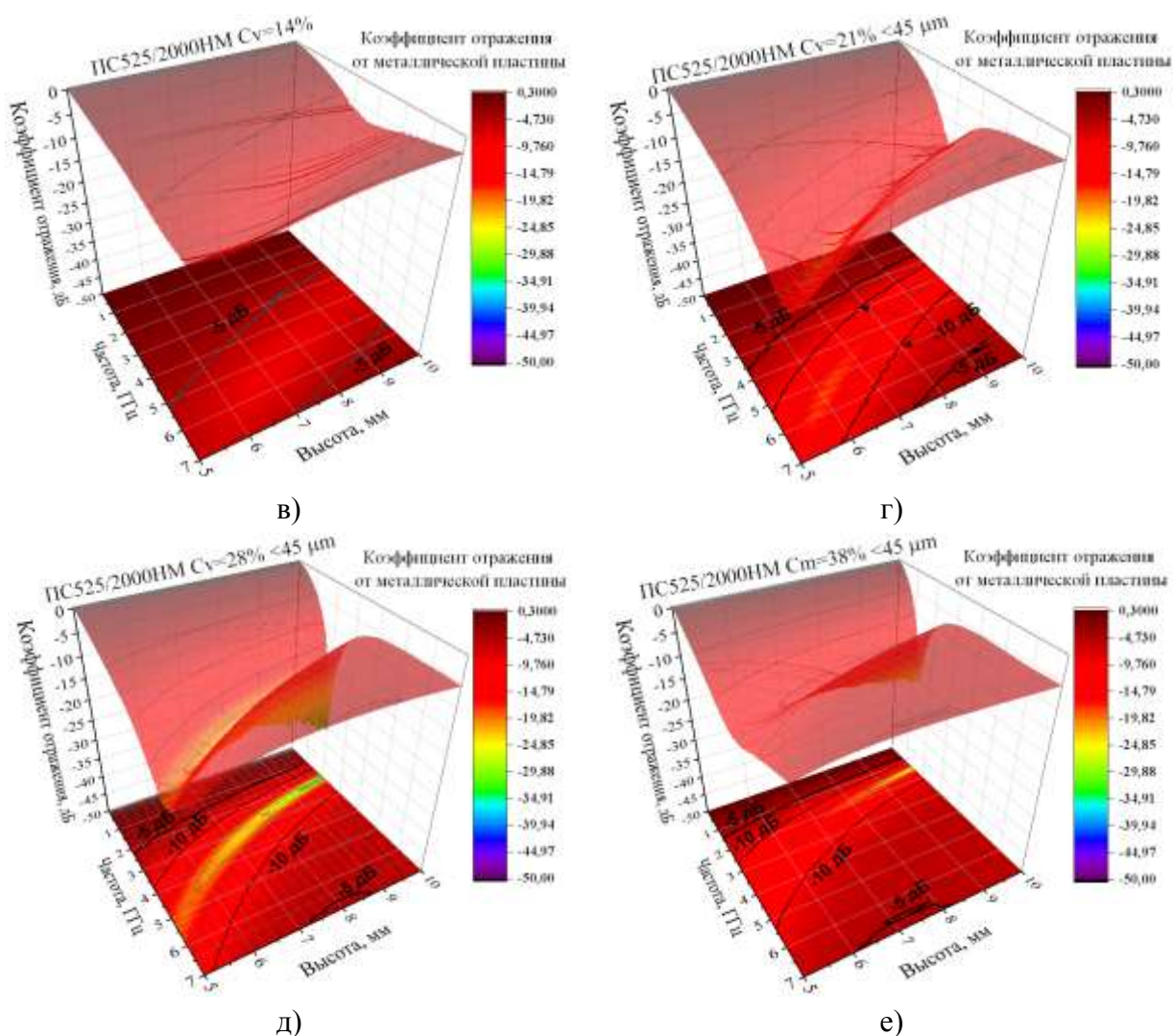
На рисунке 164 приведены поверхности коэффициента отражения на металлической пластине для композитов из матрицы полистирола ПС525 и феррита 2000НМ (<45 мкм). Как можно видеть из таблицы 15, образцы ПС525/2000НМ сделаны с аналогичной объемной концентрацией композитам на основе Φ42В. Таким образом, можно оценить влияние типа матрицы на радиопоглощающие свойства феррит-полимерного композита, измерив образцы с одинаковыми объемными концентрациями. Как видно из рисунка 164 радиопоглощающие характеристики при концентрациях $C_v = 9, 14\%$ заметно уступают композитам с электроактивной матрицей Φ42В. Так, ослабление мощности ЭМИ в композите ПС525/2000НМ с $C_v = 9\%$ не превышает 10 дБ при $h = 5 - 10$ мм, а в случае композита Φ42В/2000НМ (аналогичная концентрация) ослабление достигает 20-25 дБ при аналогичных толщинах.



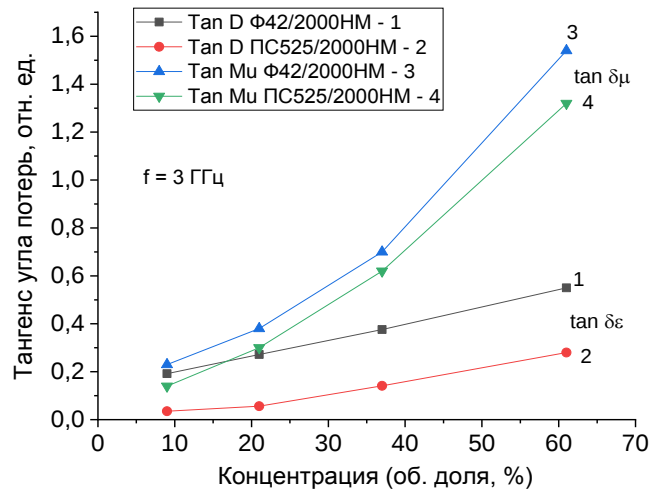
а)



б)



Объяснение высокому поглощению (на примере Ф42В/2000НМ) в композитах с матрицей из Ф42В заключается в том, что для композитов с концентрацией $C_v = 0,09 - 0,21$ диэлектрические потери, выраженные через тангенс угла диэлектрических потерь, превосходят потери композитов с матрицей из PC525 (рисунок 164). Причем магнитные потери выше на участке максимального поглощения данными композитами, а именно в частотном диапазоне $0,1 - 7 \text{ ГГц}$. Стоит отметить, что тангенсы угла магнитных потерь для этих композитов различаются незначительно. Высокие значения тангенса угла диэлектрических и магнитных потерь обуславливают высокое поглощение электромагнитного излучения в СВЧ диапазоне в композитах на основе электроактивных матриц сополимеров ПВДФ.



1 – $\tan \delta_\epsilon$ композита $\Phi 42В/2000НМ$; 2 – $\tan \delta_\epsilon$ композита $ПС525/2000НМ$; 3 – $\tan \delta_\mu$ композита $\Phi 42В/2000НМ$; 4 – $\tan \delta_\mu$ композита $ПС525/2000НМ$

Рисунок 164 – Зависимость тангенсов угла магнитных и диэлектрических потерь от концентрации при частоте 3 ГГц

Чтобы продемонстрировать как влияют условия согласования импедансов на спектры $K_{omp}(f)$ были построены сравнительные частотные зависимости K_{omp} , Z_{in}/Z_0 и t_m для композитов $\Phi 42В/2000НМ$ (<45 мкм) $C_m = 20\%$ (рисунок 166), $\Phi 42В/2000НМ$ (100-200 мкм) $C_m = 60\%$ (рисунок 167), $\Phi 2МВ/Li-Mn-Zn$ феррит $C_m = 60\%$ (рисунок 168), $\Phi 42В/2000НМ$ (500-630 мкм) феррит $C_m = 40\%$ (рисунок 169). Можно наблюдать, что t_m ($t_{\lambda/4}$) и толщина поглотителя h качественно совпадают, а наименьшие значения K_{omp} наблюдается для тех случаев, когда при частоте максимального поглощения нормализованный импеданс Z_{in}/Z_0 наиболее близок к единице. Анализ подобных зависимостей для всех образцов, исследуемых в работе, показал одинаковые закономерности, изложенные выше.

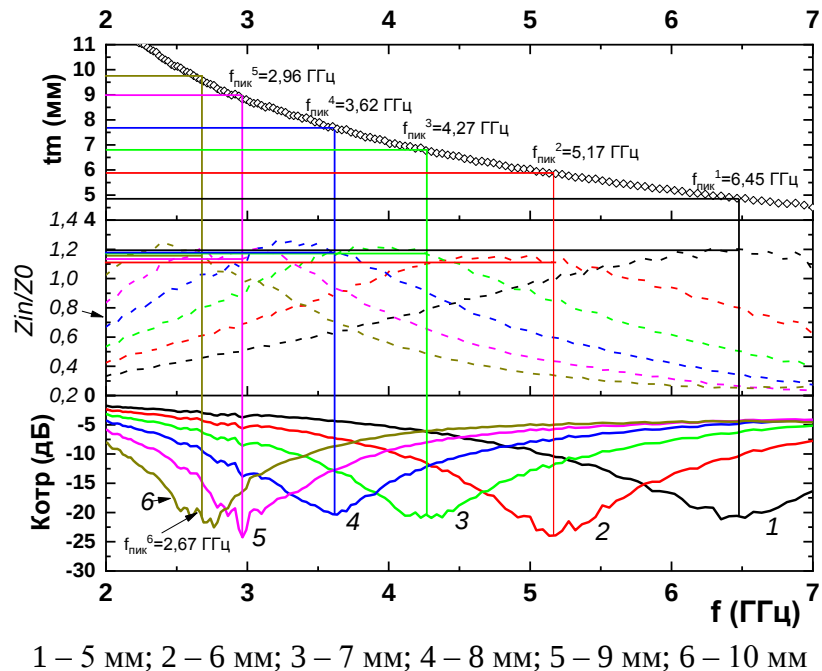
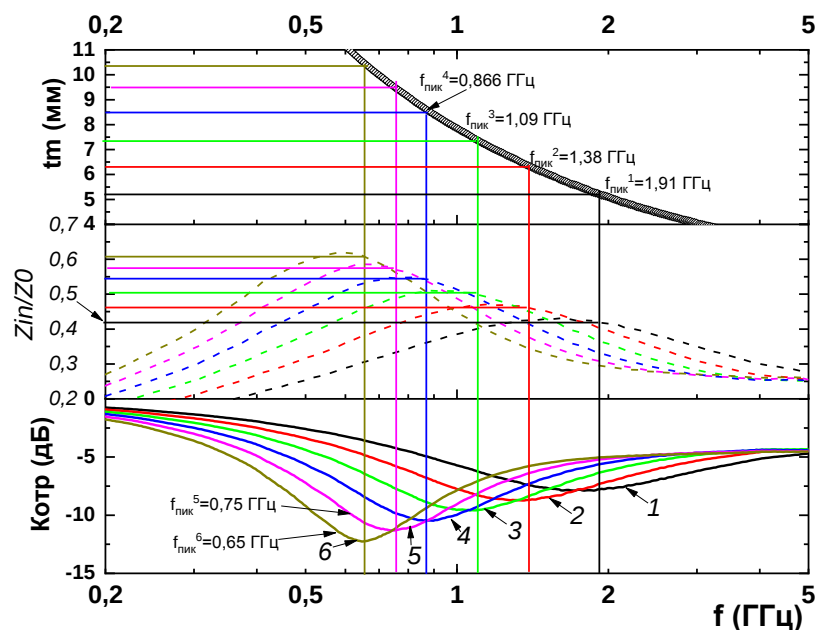
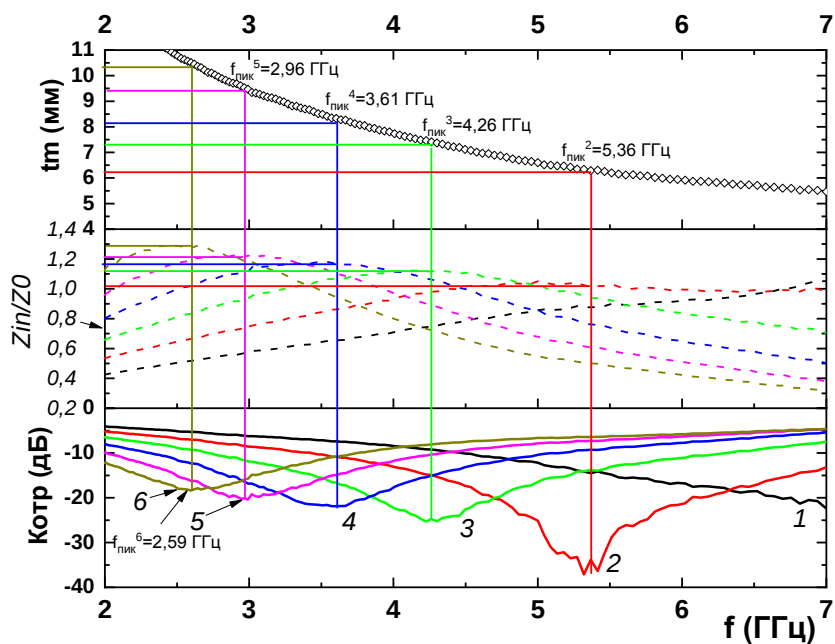


Рисунок 166 – Частотная зависимость коэффициента отражения на металлической пластине, t_m , Z_{in}/Z_0 для композита Ф42В/2000НМ (< 45 мкм) $C_m = 20 \%$



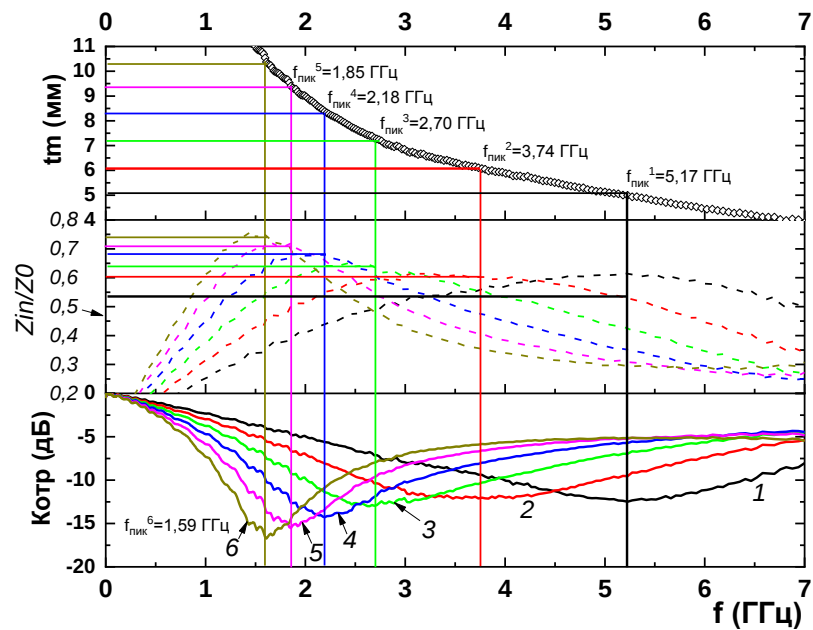
1 – 5 мм; 2 – 6 мм; 3 – 7 мм; 4 – 8 мм; 5 – 9 мм; 6 – 10 мм

Рисунок 167 – Частотная зависимость коэффициента отражения на металлической пластине, t_m , Z_{in}/Z_0 для композита Ф42В/2000НМ (100-200 мкм) $C_m = 60 \%$



1 – 5 мм; 2 – 6 мм; 3 – 7 мм; 4 – 8 мм; 5 – 9 мм; 6 – 10 мм

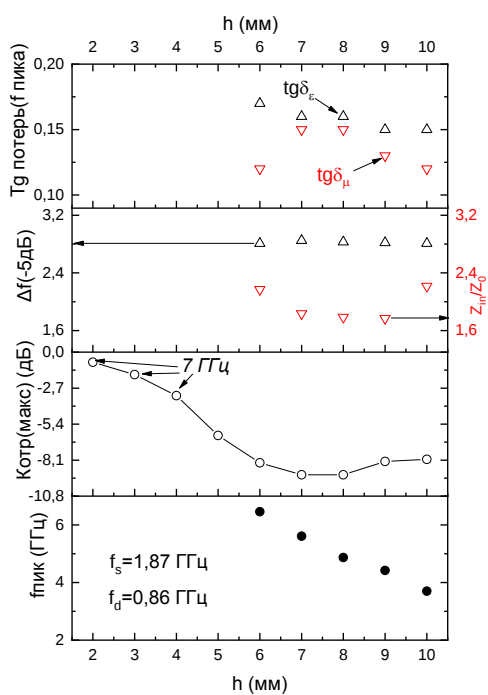
Рисунок 168 – Частотная зависимость коэффициента отражения на металлической пластине, t_m , Z_{in}/Z_0 для композита Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит $C_m = 60 \%$



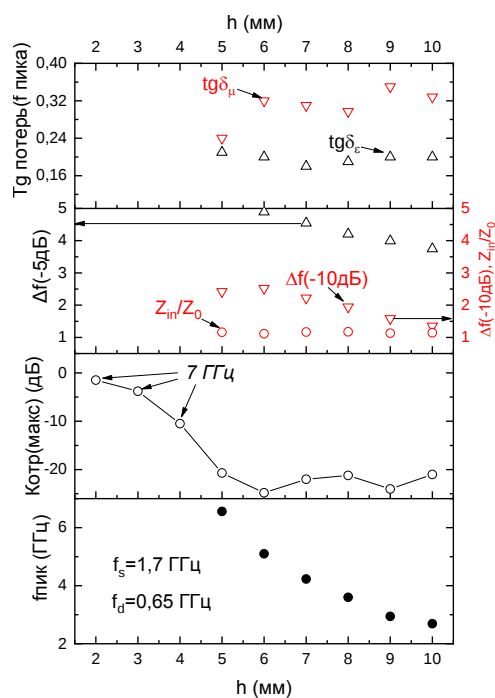
1 – 5 мм; 2 – 6 мм; 3 – 7 мм; 4 – 8 мм; 5 – 9 мм; 6 – 10 мм

Рисунок 169 – Частотная зависимость коэффициента отражения на металлической пластине, t_m , Z_{in}/Z_0 для композита Ф42В/2000НМ (500-630 мкм) $C_m = 40 \%$

Для детального рассмотрения влияния размера частиц Mn-Zn феррита марки 2000НМ на радиопоглощающие характеристики композитов Ф42В/2000НМ были проанализированы срезы 3D поверхностей (рисунки 159 – 162) на толщинах 2 – 10 мм с шагом 1 мм. На срезах были рассмотрены такие параметры как ширина поглощения на уровне -5 дБ – $\Delta f(-5 \text{ дБ})$, ширина поглощения на уровне -10 дБ – $\Delta f(-10 \text{ дБ})$, нормализованный импеданс Z_{in}/Z_0 , максимальное значение по модулю коэффициента отражения $K_{отр}(\text{макс})$, частотное положение пика поглощения $f_{пик}$. На примере композита Ф42В/2000НМ ($< 45 \text{ мкм}$) можно рассмотреть как вышеуказанные параметры зависели от толщины поглотителя и концентрации. На рисунках 170 – 173 показаны зависимости от толщины h следующих параметров: $tg\delta_\epsilon$, $tg\delta_\mu$ при частоте ЭМИ, в которой наблюдается максимальное поглощение, $\Delta f(-5 \text{ дБ})$, $\Delta f(-10 \text{ дБ})$, Z_{in}/Z_0 , $K_{отр}(\text{макс})$, $f_{пик}$. На зависимостях видно, что тангенс угла магнитных потерь $tg\delta_\mu$ всегда выше значения тангенса угла диэлектрических потерь $tg\delta_\epsilon$ во всех точках концентрации. Из этого можно сделать вывод, что магнитные потери, связанные с ЕФМР, РДГ и вихревыми токами преобладают в композитах Ф42В/2000НМ. Если брать во внимание зависимость магнитных восприимчивостей χ_s , χ_d при частоте $f_{пик}$ (рисунок 173б), то можно утверждать, что процесс ЕФМР дает больше вклада в радиопоглощение, чем процесс РДГ. Можно также отметить, что с увеличением толщины композита уменьшается значения $\Delta f(-5 \text{ дБ})$, $\Delta f(-10 \text{ дБ})$. Уменьшение значения $K_{отр}(\text{макс})$ с ростом толщины можно связать с улучшением условий согласования: приближением значения Z_{in}/Z_0 к 1. Как демонстрировалось ранее, с увеличением толщины также происходит сдвиг $f_{пик}$ в область низких частот. Стоит отдельно выделить, что ширина поглощения $\Delta f(-5 \text{ дБ})$ может достигать значений до 6 ГГц, что характеризует композиты с $C_m=20-60 \%$ как широкодиапазонные.



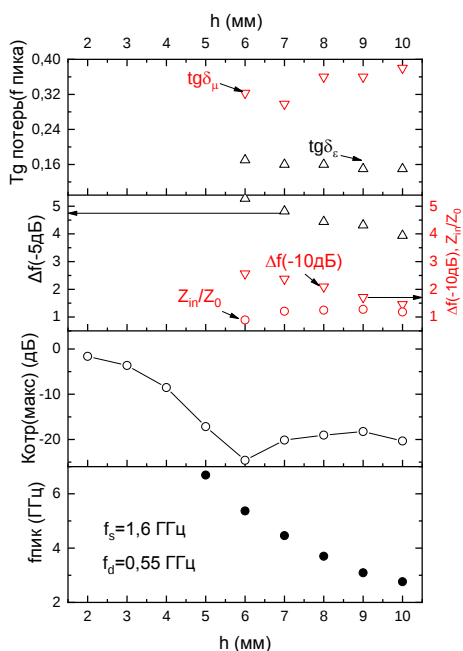
а)



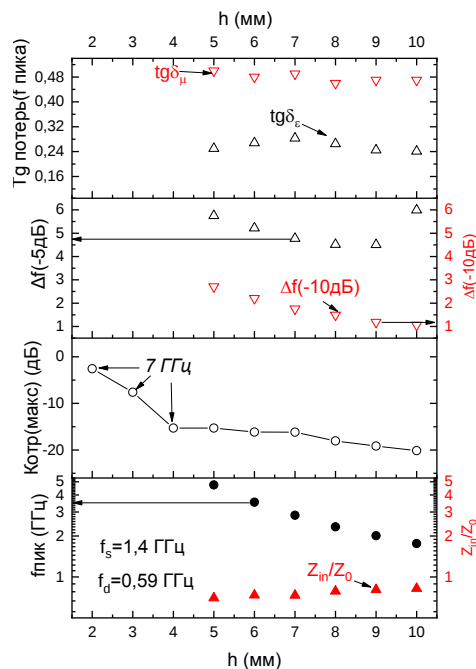
б)

Рисунок 170 – Зависимости частотного положения пика $f(\text{пик})$, максимального значения $K_{отр}$, ширины поглощения $\Delta f(-5 \text{ дБ}, -10 \text{ дБ})$, тангенсов угла потерь и нормализованного импеданса Z_{in}/Z_0 (при частоте пикового значения) от толщины поглотителя h для композита Ф42В/2000НМ (<45 мкм)

а) – концентрация $C_m = 10\%$; б) – концентрация $C_m = 20\%$



а)



б)

Рисунок 171 – Зависимости частотного положения пика $f(\text{пик})$, максимального значения $K_{отр}$, ширины поглощения $\Delta f(-5 \text{ дБ}, -10 \text{ дБ})$, тангенсов угла потерь и нормализованного импеданса Z_{in}/Z_0 (при частоте пикового значения) от толщины поглотителя h для композита Ф42В/2000НМ (<45 мкм)

а) – концентрация $C_m = 30\%$; б) – концентрация $C_m = 40\%$

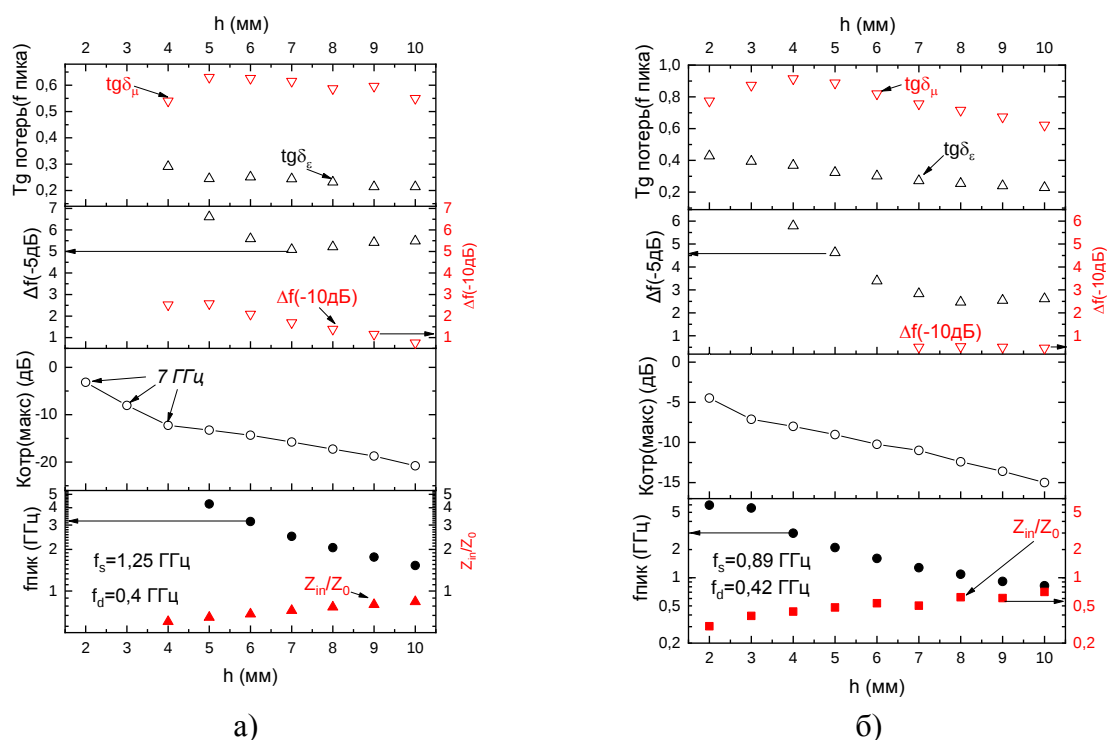


Рисунок 172 – Зависимости частотного положения пика $f(пик)$, максимального значения $K_{отр}$, ширины поглощения $\Delta f(-5 дБ, -10 дБ)$, тангенсов угла потерь и нормализованного импеданса Z_{in}/Z_0 (при частоте пикового значения) от толщины поглотителя h для композита Φ42В/2000НМ (<45 мкм)

а) – концентрация $C_m = 50\%$; б) – концентрация $C_m = 60\%$

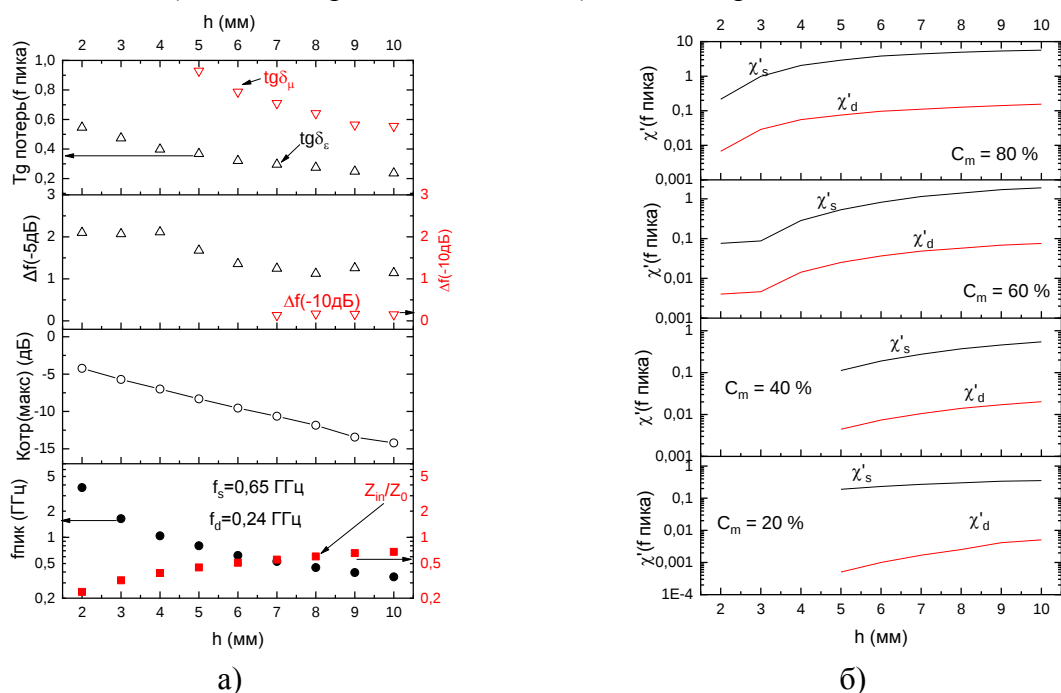


Рисунок 173 – Зависимости частотного положения пика $f(пик)$, максимального значения $K_{отр}$, ширины поглощения $\Delta f(-5 дБ, -10 дБ)$, тангенсов угла потерь и нормализованного импеданса Z_{in}/Z_0 , магнитной восприимчивости (при частоте пикового значения) от толщины поглотителя h для композита Φ42В/2000НМ (<45 мкм)

а) – концентрация $C_m = 80\%$; б) – зависимости χ'_s и χ'_d от f пика для концентраций $C_m = 20, 40, 60, 80\%$

При анализе срезов 3D поверхностей коэффициента отражения было установлено, что средний размер частиц может в сильной степени влиять на положения пика поглощения $f_{пик}$. Как показано на рисунке 174, для концентраций феррита $C_m = 60, 80\%$ наблюдаются выраженные зависимости параметра $f_{пик}$ от среднего размера частиц, проходящие через максимум. Данную зависимость можно связать с влиянием двух факторов: увеличением как диэлектрической и магнитной проницаемостей с ростом среднего размера частицы (для фракций 100-200 мкм и 500-630 мкм также сказывается фактор формы, при котором наиболее вероятно возникновение перколяционных каналов); смещением в область низких частот процессов РДГ и ЕФМР. Можно также показать, что увеличение размера частиц может улучшить радиопоглощающие свойства в низкочастотном диапазоне (например, на частотах 200, 500 МГц). На рисунке 175 показано, что при увеличении фракции значение коэффициента отражения по модулю также растет на частотах 0,2 и 0,5 ГГц для композита с концентрацией $C_m = 60, 80\%$. При меньших концентрациях в области частот 1 – 7 ГГц размер части практически не влияет на радиопоглощающие характеристики за исключением пиковых значений коэффициента отражения.

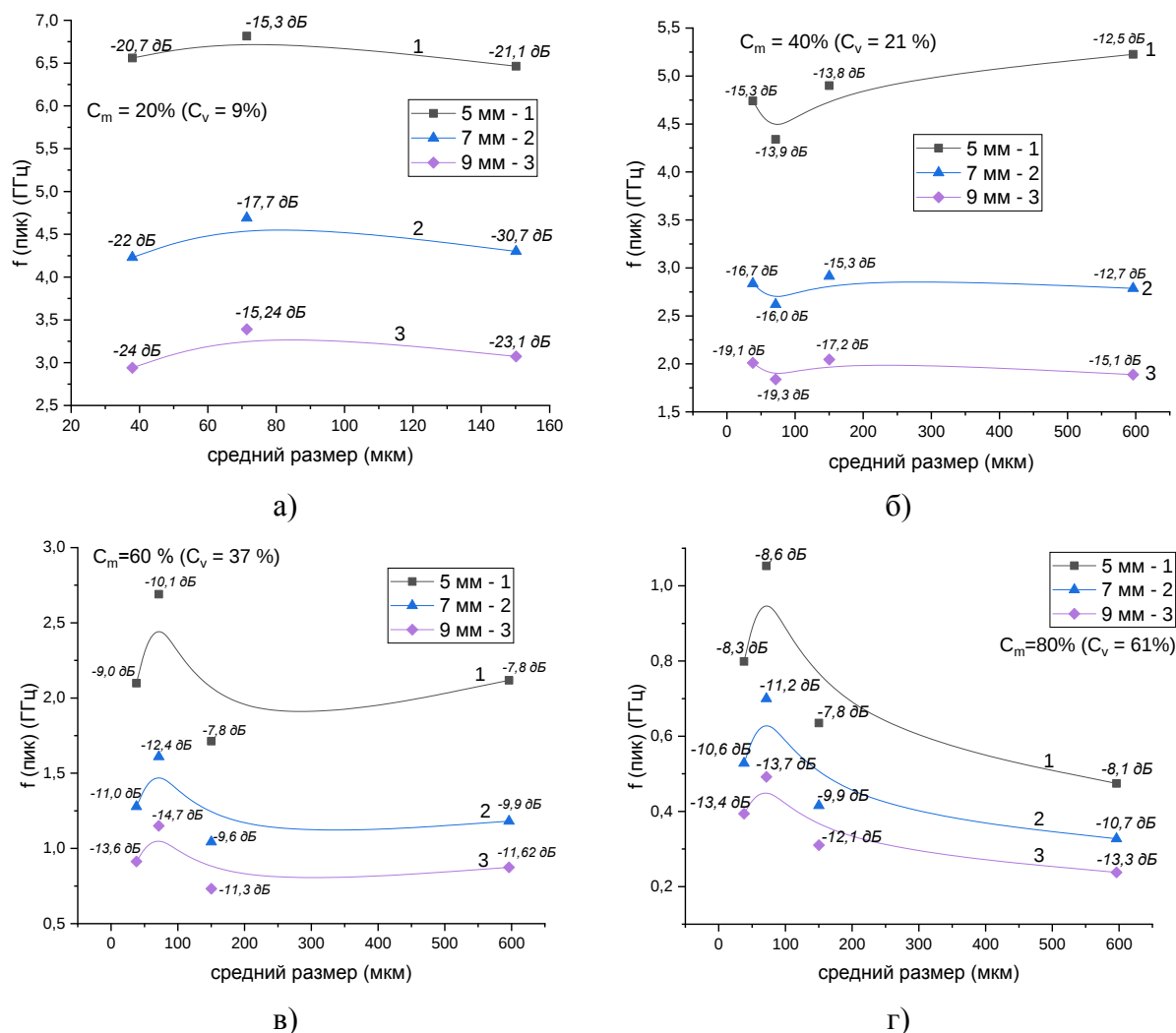


Рисунок 174 – Зависимость частотного положения пика от среднего размера частиц феррита в композите Ф42В/2000НМ

а) – концентрация $C_m = 20\%$; б) – концентрация $C_m = 40\%$; в) – концентрация $C_m = 60\%$; г) – концентрация $C_m = 80\%$; подписи – пиковые значения $K_{омп}$

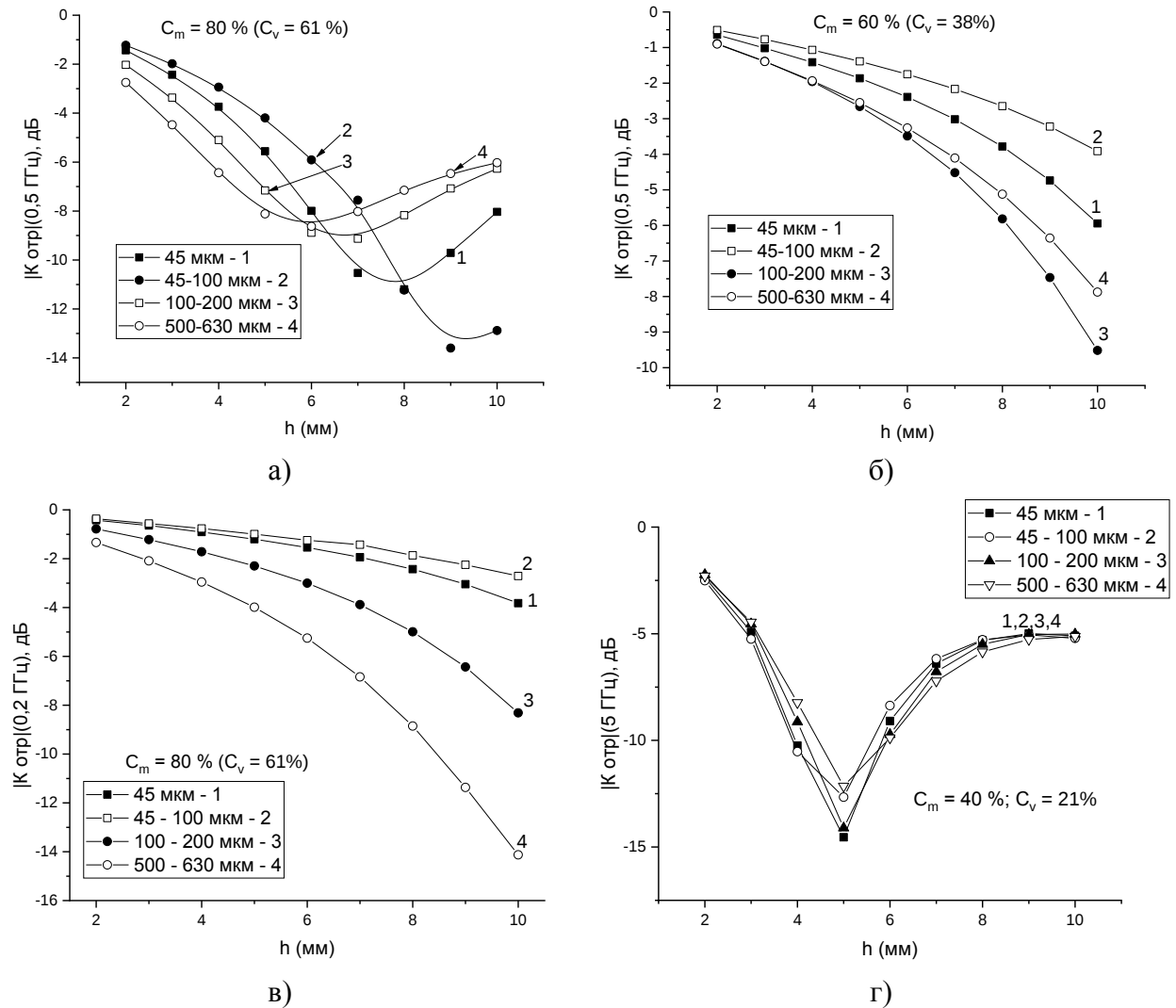


Рисунок 175 – Влияние фракции феррита 2000НМ на значение коэффициента отражения при частотах 0,2; 0,5; 5 ГГц

а) – значение $K_{отр}$ на частоте 0,5 ГГц для композита Ф42В/2000НМ $C_m=80\%$; б) – значение $K_{отр}$ на частоте 0,5 ГГц для композита Ф42В/2000НМ $C_m=60\%$; в) – значение $K_{отр}$ на частоте 0,2 ГГц для композита Ф42В/2000НМ $C_m=80\%$; г) – значение $K_{отр}$ на частоте 5 ГГц для композита Ф42В/2000НМ $C_m=40\%$;

Средний размер частиц феррита также влияет на максимальное значение коэффициента отражения (по модулю). На рисунке 176 показаны зависимости $K_{отр}(f_{ника})$ для композитов Ф42В/2000НМ с разной концентрацией феррита. Можно наблюдать, что в некоторых случаях размер фракции может изменять значение $K_{отр}$ до 10 дБ (например, для концентраций $C_m = 20\%$, 40%).

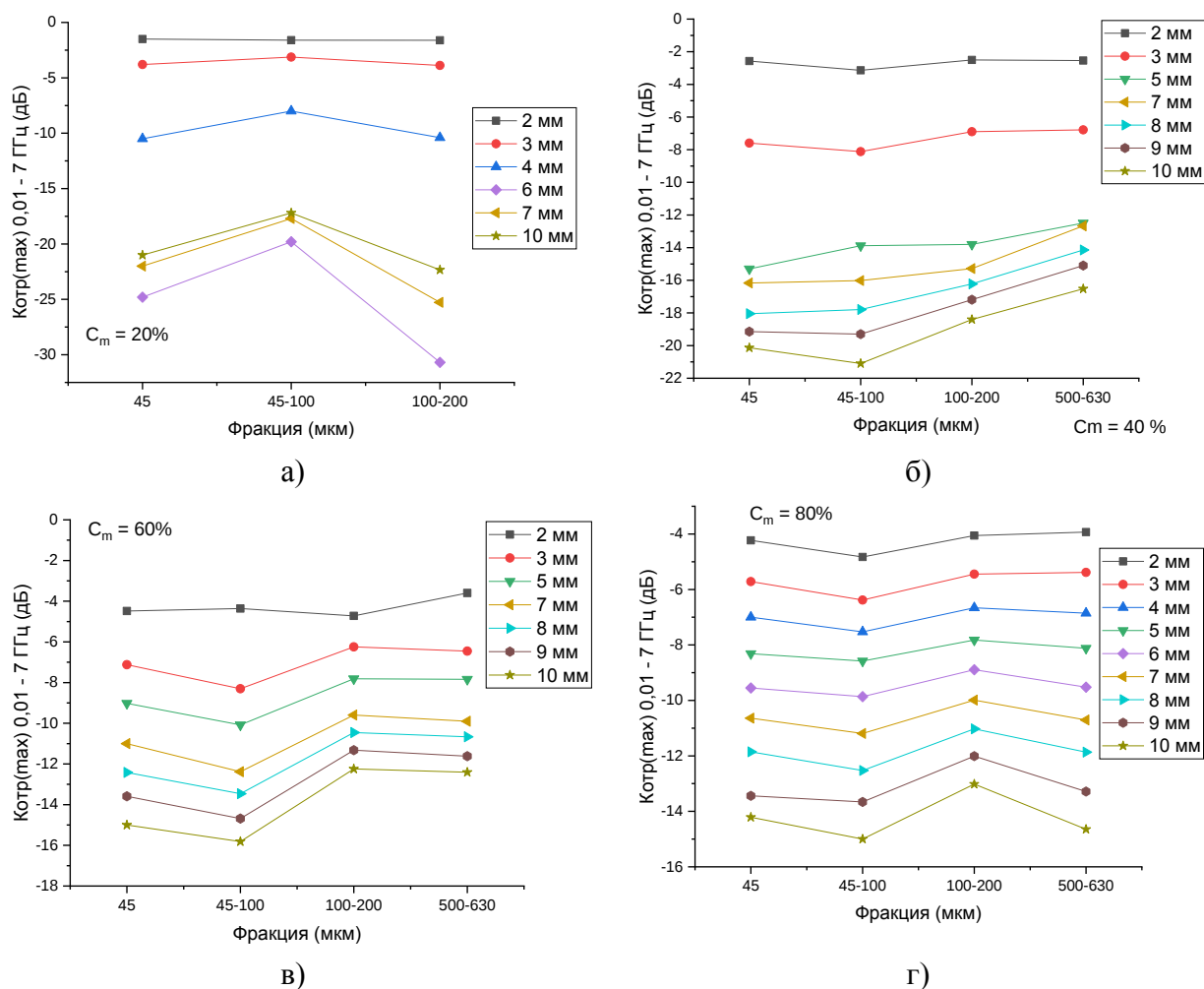
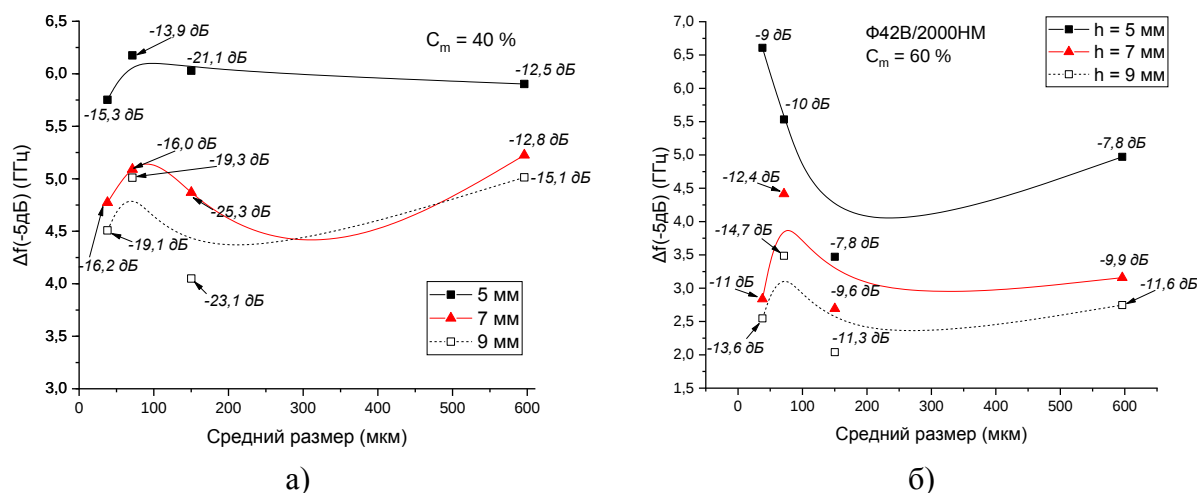


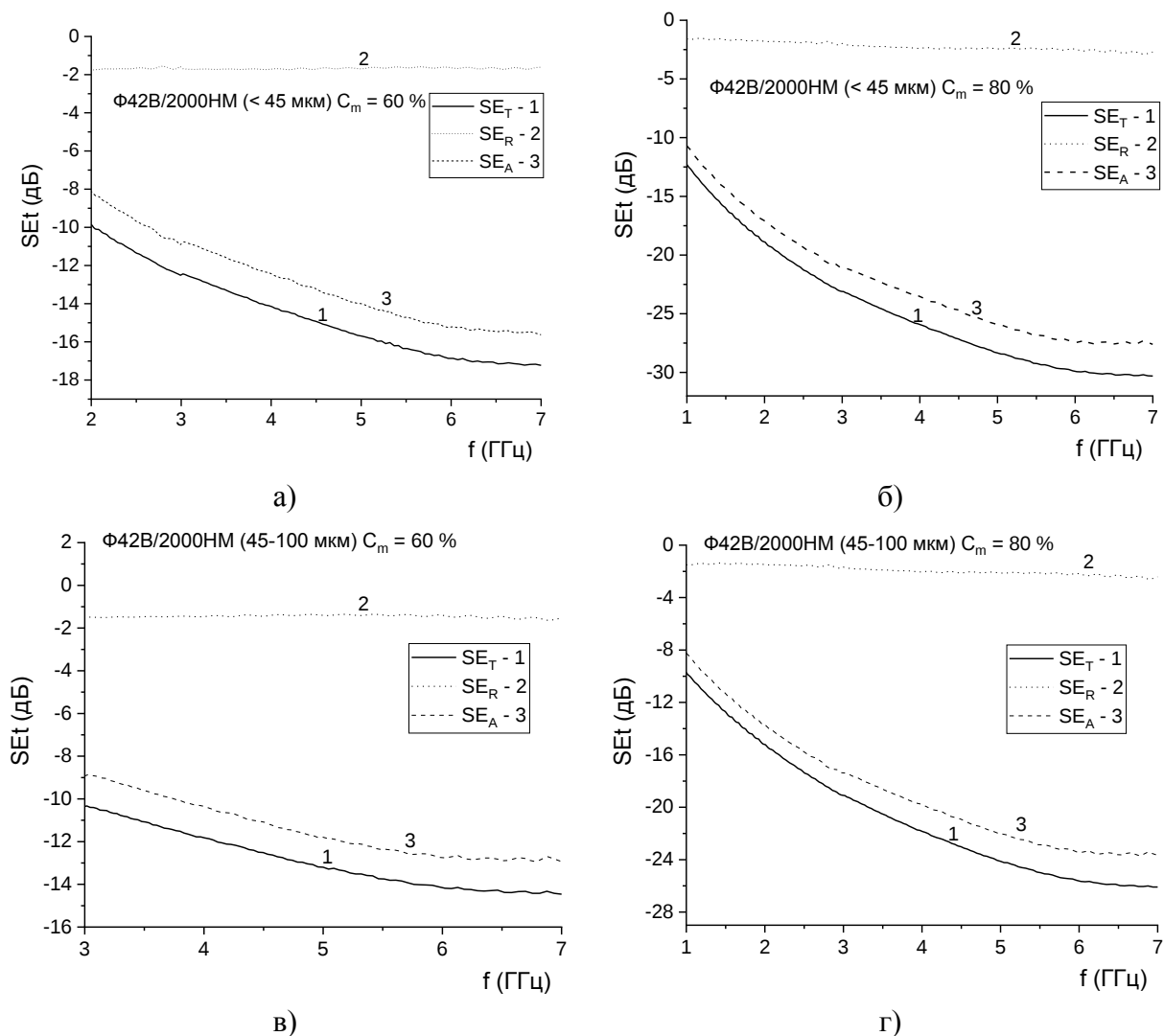
Рисунок 176 – Зависимость максимальных (по модулю) значений коэффициента отражения от фракции феррита в композитах Ф42В/2000НМ

а) – концентрация феррита $C_m = 20\%$; б) – концентрация феррита $C_m = 40\%$; в) – концентрация феррита $C_m = 60\%$; г) – концентрация феррита $C_m = 80\%$;

На рисунке 177 показаны зависимости полосы поглощения $\Delta f(-5 \text{ дБ})$ от среднего размера гранул феррита. Видно, что средний размер гранул может в сильной степени влиять на параметр спектра $\Delta f(-5 \text{ дБ})$, причем высокие значения этого параметра наблюдается для композитов с фракциями $< 45 \text{ мкм}$, $45-100 \text{ мкм}$.



толщине $h = 6$ мм представлены на рисунке 179. Видно, что минимальное значение SE_T для композита с $C_m=80\%$ составляет ~ -35 дБ (для фракции 100-200 мкм) в частотном диапазоне 1-7 ГГц, в то время как SE_R в этом диапазоне не менее -3 дБ (для всех фракций). По рассчитанным спектрам SE_A по формуле (21) было установлено, что максимальные потери на поглощение в диапазоне 5,5-7 ГГц варьируются $-18 - -43$ дБ при изменении толщины в пределах 5-10 мм для КМ с $C_m = 80\%$, а для КМ с 60% $-10 - -25$ дБ. Таким образом высокоцентрированные композиты $\Phi 42/2000\text{HM}$ можно рассматривать как эффективные РЭМ с низким уровнем отраженного сигнала для частотного диапазона 2–7 ГГц.



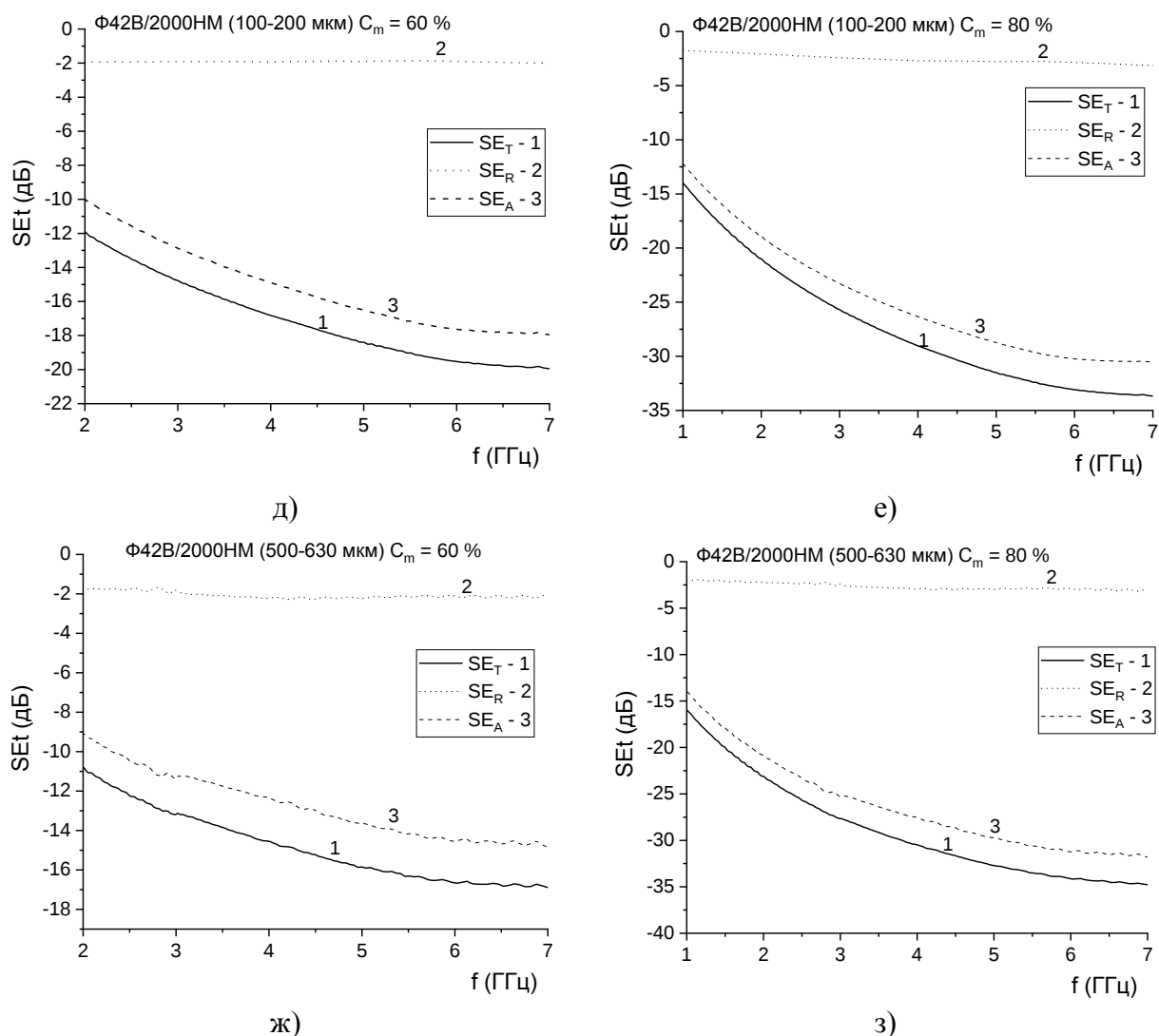


Рисунок 179 – Спектры эффективности экранирования композитов состава $\Phi 42B/2000HM$
а) – $\Phi 42/2000HM$ (<45 мкм), $C_m = 60\%$; б) – $\Phi 42/2000HM$ (<45 мкм), $C_m = 80\%$; в) –
 $\Phi 42/2000HM$ (45-100 мкм), $C_m = 60\%$; г) – $\Phi 42/2000HM$ (45-100 мкм), $C_m = 80\%$; д) –
 $\Phi 42/2000HM$ (100-200 мкм), $C_m = 60\%$; е) – $\Phi 42/2000HM$ (100-200 мкм), $C_m = 80\%$; ж) –
 $\Phi 42/2000HM$ (500-630 мкм), $C_m = 60\%$; з) – $\Phi 42/2000HM$ (500-630 мкм), $C_m = 80\%$;

Уменьшение значений SE_t для композитов с фракциями 100-200 мкм, 500-630 мкм связано с увеличением коэффициента затухания ЭМИ α (рисунок 180). Поскольку с ростом среднего размера зерна наблюдается увеличение значений диэлектрической и магнитной проницаемостей, то согласно формуле (14), которая прямо пропорциональна ϵ'_r и μ'_r , должно быть видно увеличение значений коэффициента затухания. Это и показывают расчеты, результаты которых можно видеть на рисунке 180.

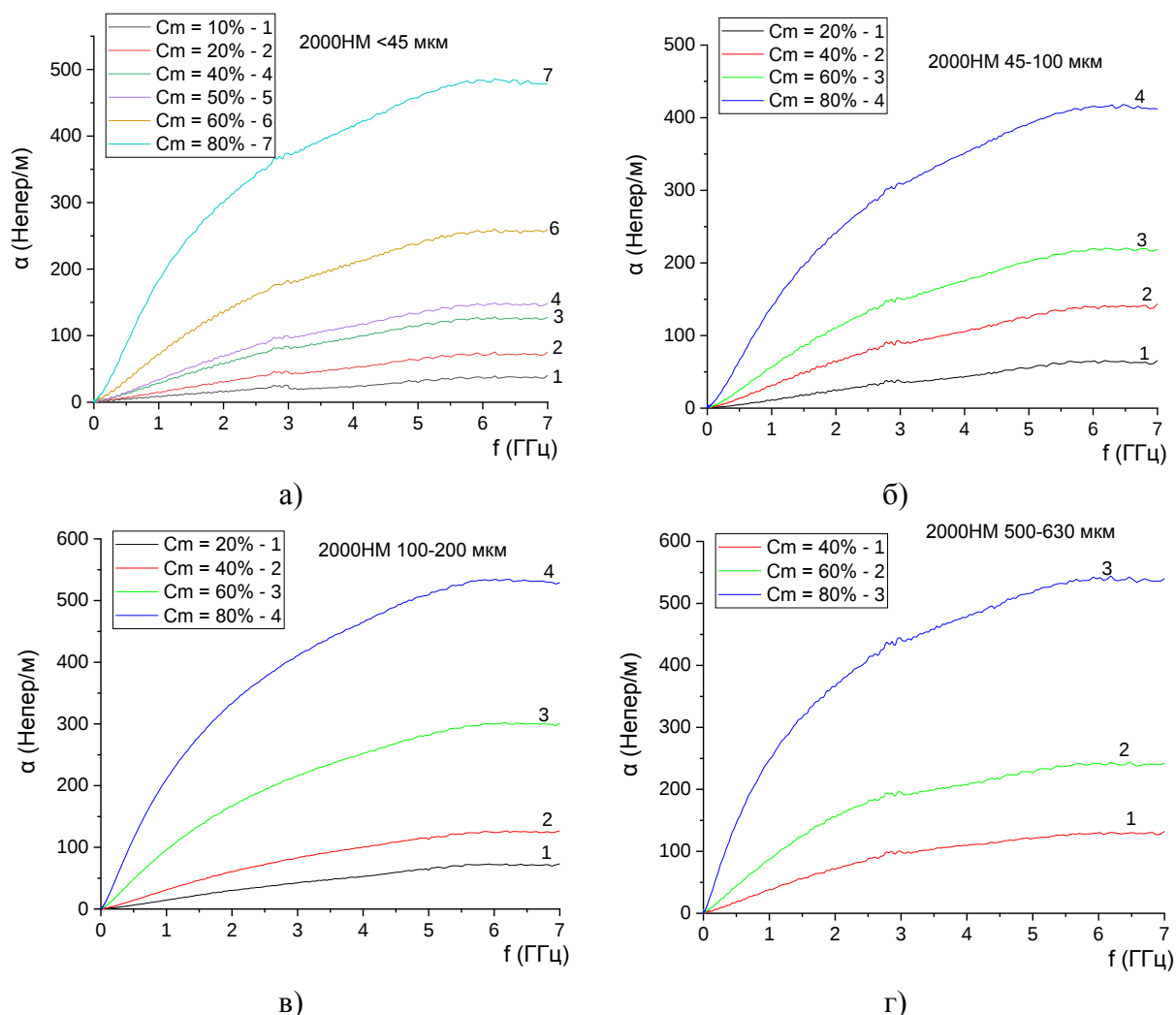


Рисунок 180 – Частотные зависимости коэффициента затухания ЭМИ α для композитов состава $\Phi 42B/2000HM$

а) < 45 мкм; б) $45 - 100$ мкм; в) $100 - 200$ мкм; г) $500 - 630$ мкм

Анализ срезов 3D поверхностей коэффициента отражения на металлической пластине, спектров тангенсов углов диэлектрических и магнитных потерь, а также результатов разложения магнитной проницаемости композитов состава $\Phi 2MB/Li-Mn-Zn$ феррит показывает, что как и в случае композитов $\Phi 42B/2000HM$ магнитные потери превалируют над диэлектрическими потерями на большей части рассматриваемого частотного диапазона и в пиковых значениях поглощения (рисунки 181, 182). Для композитов $\Phi 2MB/Li-Mn-Zn$ феррит наблюдаются более высокие значения ширины поглощения Δf (-5 дБ, -10 дБ), $|K_{omp}(\text{макс})|$ для концентраций $C_m = 60, 80\%$ по сравнению со всей серией композитов $\Phi 42B/2000HM$. Более высокие радиопоглощающие характеристики композитов $\Phi 2MB/Li-Mn-Zn$ феррит с концентрацией $C_m = 60, 80\%$ можно объяснить превосходным согласованием импедансов. Разложение спектров магнитной проницаемости показало, что магнитная восприимчивость, связанная с процессом ЕФМР, в пиковых значениях поглощения выше, чем магнитная восприимчивость РДГ процесса. Однако различие χ_s и χ_d не настолько высоко как в случае композитов $\Phi 42B/2000HM$.

Анализ 3D срезов коэффициента отражения на металлической пластине исходных ферритов, аналогичный проведенному на композитах, представлен на рисунках 183 и 184б. Исходный Li-Mn-Zn феррит характеризуется наибольшим среди всех рассматриваемых образцов значением Δf (-5 дБ) (около 8 ГГц), что говорит о выраженной широкополостности поглощения в данном феррите. Особенностью спектров $K_{отр}$ феррита 2000НМ является ослабление мощности ЭМИ выше 5дБ в низкочастотном диапазоне ($f_{пик} = \sim 0,01$ ГГц) и $h = 5-10$ мм, что характеризует Mn-Zn феррит как наиболее низкочастотный поглотитель из рассматриваемых в данной работе. В ферритах, так же как и в композитах, процессы ЕФМР превалируют над РДГ в пиковых значениях поглощения.

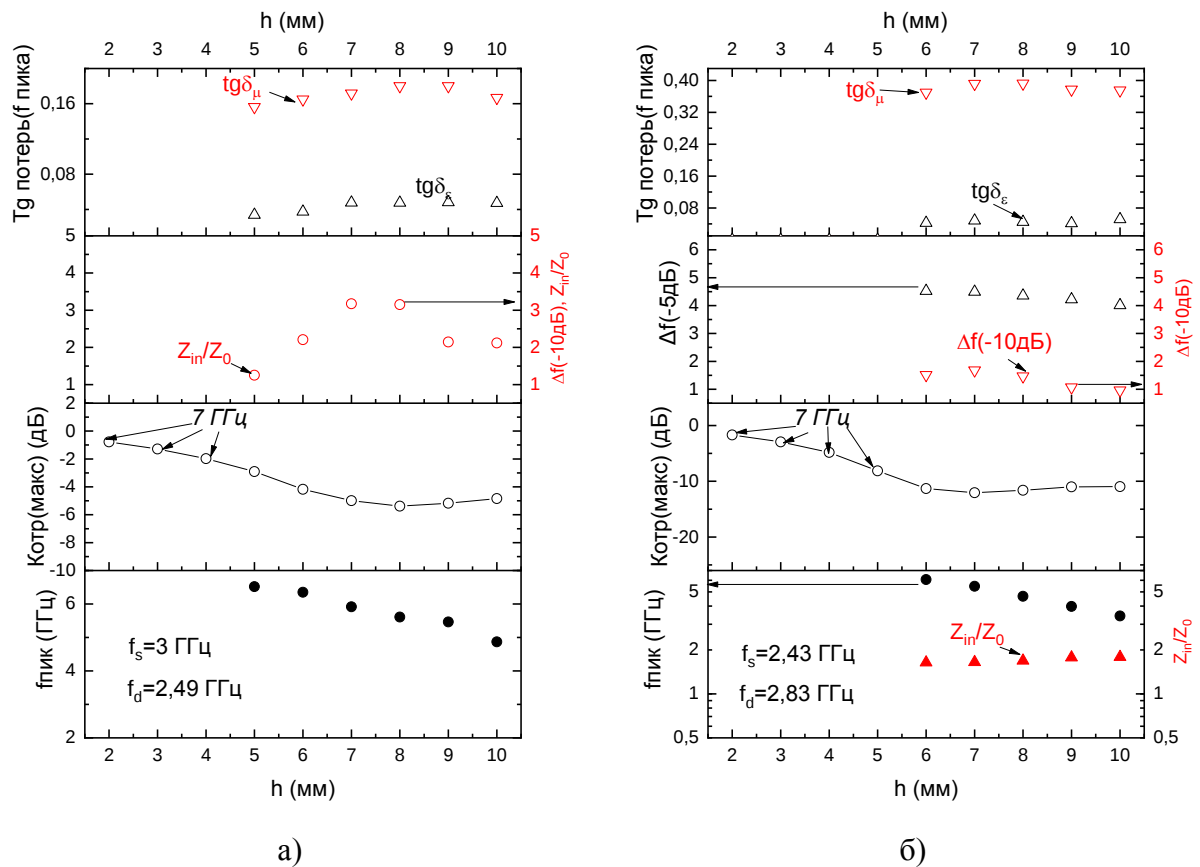
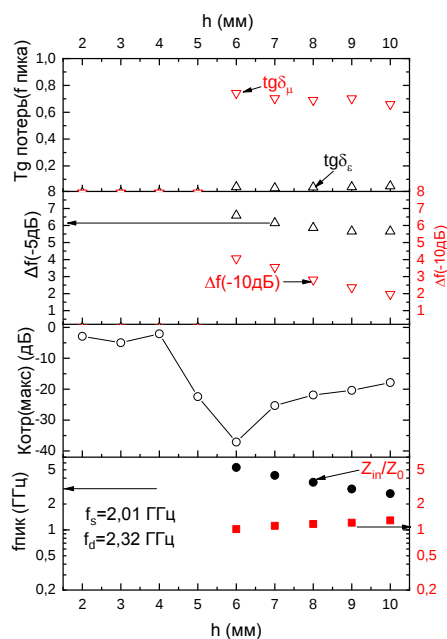
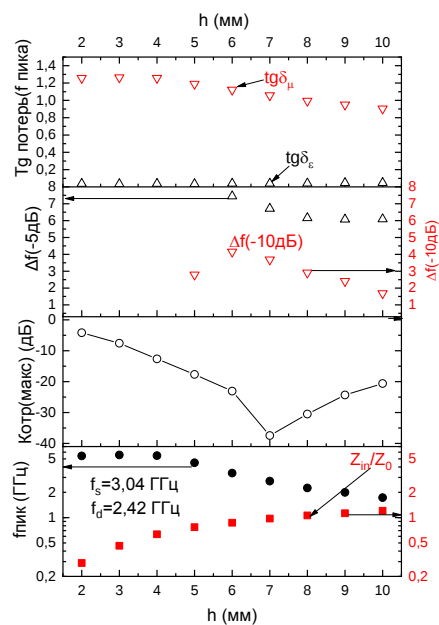


Рисунок 181 – Зависимости частотного положения пика $f(пик)$, максимального значения $K_{отр}$, ширины поглощения Δf (-5 дБ, -10 дБ), тангенсов угла потерь и нормализованного импеданса Z_{in}/Z_0 (при частоте пикового значения) от толщины поглотителя h для композита $\Phi 2MB/Li-Mn-Zn$ феррит
а) – концентрация $C_m = 20\%$; б) – концентрация $C_m = 40\%$



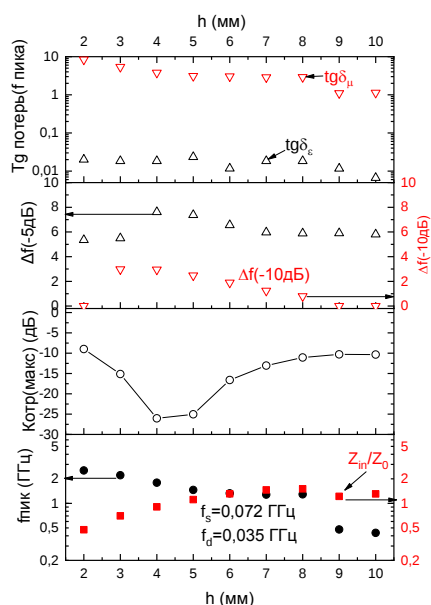
а)



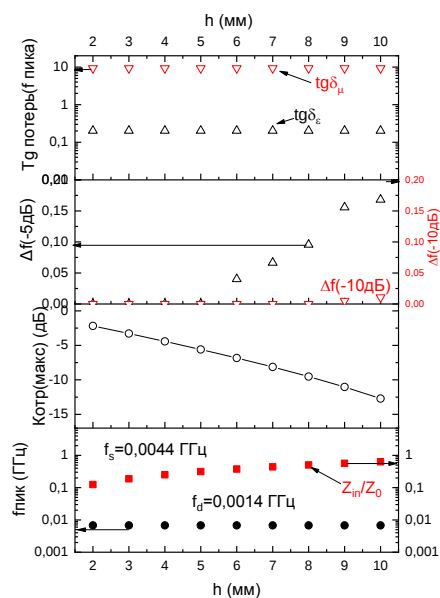
б)

Рисунок 182 – Зависимости частотного положения пика $f(\text{пик})$, максимального значения $K_{отр}$, ширины поглощения $\Delta f(-5 \text{ дБ}, -10 \text{ дБ})$, тангенсов угла потерь и нормализованного импеданса $Z_{ин}/Z_0$ (при частоте пикового значения) от толщины поглотителя h для композита $\Phi 2\text{MB/Li-Mn-Zn}$ феррит

а) – концентрация $C_m = 60\%$; б) – концентрация $C_m = 80\%$



а)



б)

Рисунок 183 – Зависимости частотного положения пика $f(\text{пик})$, максимального значения $K_{отр}$, ширины поглощения $\Delta f(-5 \text{ дБ}, -10 \text{ дБ})$, тангенсов угла потерь и нормализованного импеданса $Z_{ин}/Z_0$ (при частоте пикового значения) от толщины поглотителя h для исходных ферритов

а) – Li-Mn-Zn феррит; б) – Mn-Zn феррит марки 2000NM

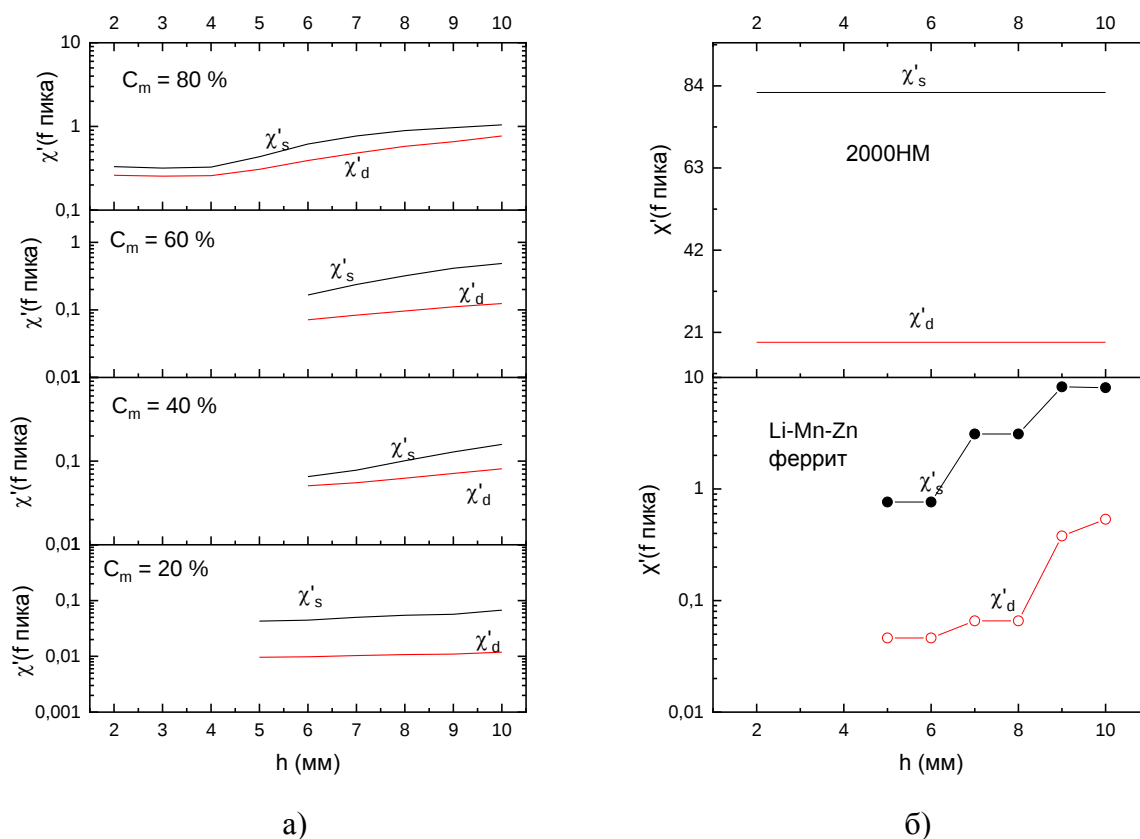


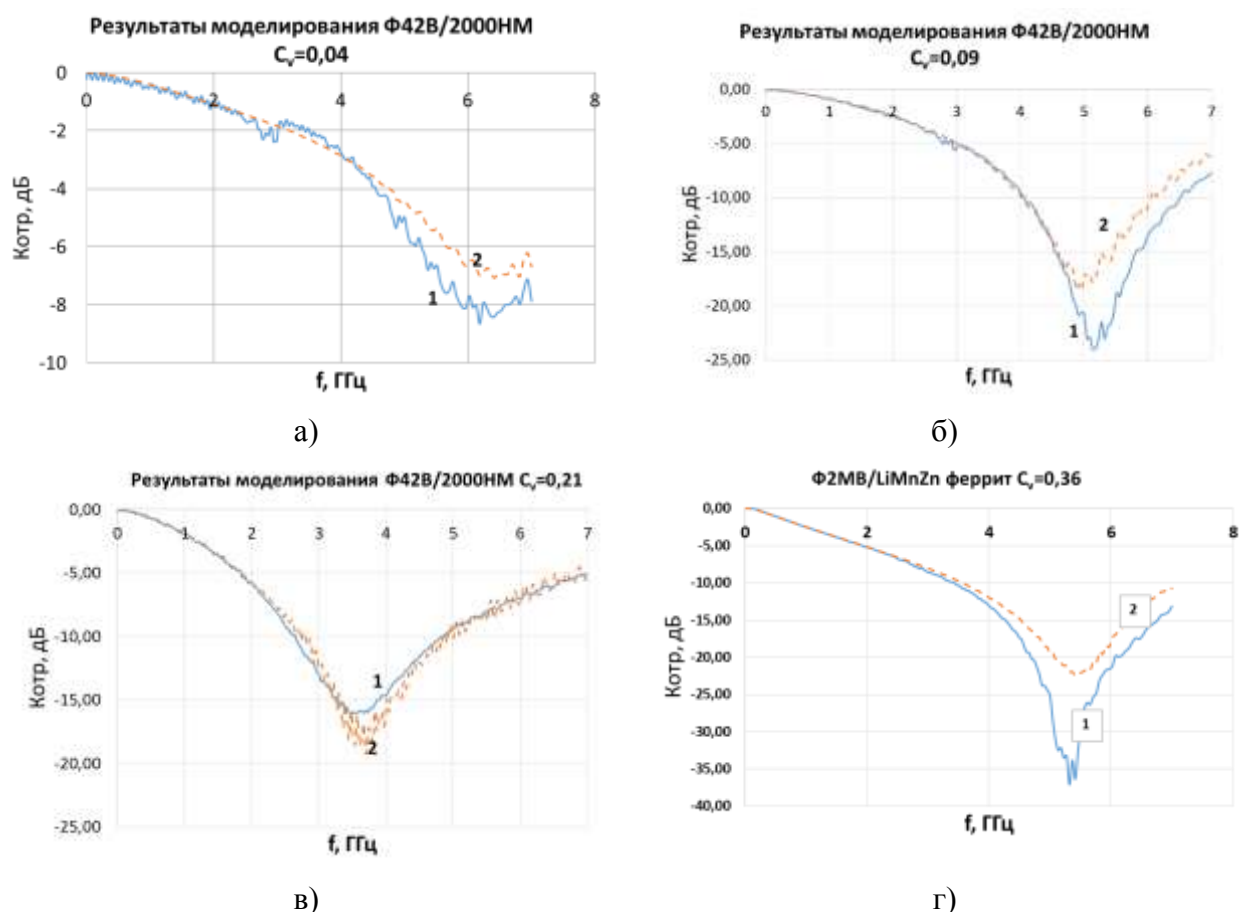
Рисунок 184 – Зависимости χ'_s и χ'_d от f пика для концентраций феррита в композите $\Phi 2MB/Li-Mn-Zn$ феррит и исходных ферритах
 а) – зависимости χ'_s и χ'_d от f пика для концентраций $C_m = 20, 40, 60, 80\%$ для $\Phi 2MB/Li-Mn-Zn$ феррит; б) – исходные ферриты

При разработке новых композитных РПМ высокую важность имеет предсказание функциональных свойств поглотителей, например значений коэффициента отражения на металлической пластине или диапазона рабочих частот. Высокую востребованность может получить метод, который позволяет без эмпирических данных (изготовления опытных образцов) определять поглощающие характеристики композитов на основе магнитных полупроводников и полимеров. В ходе выполнения работы была оценена возможность моделирования радиопоглощающих характеристик феррит-полимерных композитов с учетом спектров $\epsilon_r^*(f)$, $\mu_r^*(f)$ феррита и полимера. Для этого рассчитывались комплексные эффективные магнитная и диэлектрическая проницаемости композитов по рассмотренным выше моделям. В общем, схему расчета можно изобразить так, как показано на рисунке 185. При моделировании спектров эффективной магнитной проницаемости композита частотная дисперсия рассчитывается по моделям Максвелла-Гарнета и когерентной модели. В случае комплексной диэлектрической проницаемости принимается, что частотная дисперсия не выражена и можно использовать исходные спектры компонентов.



Рисунок 185 – Схема расчета коэффициента отражения на металлической пластине феррит-полимерных композитов

Поскольку формулы Бруггемана, Лихтенеккера и формула (64) дают удовлетворительные результаты расчета эффективной диэлектрической проницаемости для малых концентраций $C_v = 0,04 - 0,21$ были рассчитаны модельные спектры коэффициента отражения для композитов Ф42/2000НМ (<45 мкм) $C_v = 0,04 - 0,21$. В случае композитов Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит при высоких концентрациях (наиболее выраженные радиопоглощающие характеристики) помимо неудовлетворительного расчета формулами Бруггемана, Лихтенеккера погрешность в моделирование значений $K_{отр}$ дает то, что у Li-Mn-Zn феррита имеется 2 области ЕФМР, усложняющие расчеты $\mu_{эфф}^*$ композитов. Как видно из рисунка 186 для композитов с Mn-Zn ферритом рассчитанные спектры отлично совпадают до пикового значения поглощения, но максимальное ослабление в дБ и частотное положения пика сходятся плохо. По результатам моделирования видно, что с помощью предложенного метода моделирования можно прогнозировать положение пика поглощения с точностью ± 1 ГГц и значение минимального $K_{отр} \pm 5$ дБ.



1 – Эксперимент; 2 – Модель

Рисунок 186 – Результаты моделирования коэффициента отражения на металлической пластине для толщины $h = 6$ мм

4.6 Вывод к главе

1) Произведен комплексный анализ структурных, диэлектрических и магнитных свойств исходных компонентов. Показано, что сополимеры ПВДФ марок Ф42В, Ф2МВ в виде пленок, полученных методом термопрессования, имеют полукристаллическое строение. Этот факт был установлен методами РФА, ИК-спектроскопии, ДСК: все методы показали наличие кристаллической фазы в полимере. Наличие сегнетоэлектрической β -фазы было дополнительно подтверждено методами диэлектрической спектроскопии и измерением зависимости электрической индукции от поля: температурные зависимости $1/\varepsilon'_r(T)$ свидетельствуют о наличии фазового перехода сегнетоэлектри/параэлектрик; зависимость $D(E)$ характеризуется гистерезисом, а при переключении знака поля E наблюдается разрыв, связанный с влиянием остаточной поляризации. С помощью измерения спектров $\varepsilon^*_r(f)$ в широком диапазоне частот установлено, что в СВЧ-области в сополимерах ПВДФ остается влияние поляризационного β -процесса, которое обуславливает относительно высокие диэлектрические потери. Для ПС525 выраженных диэлектрических потерь не наблюдается.

2) Изучены структурные, диэлектрические и магнитные свойства исходных ферритов. С помощью СЭМ определены диаграммы распределения частиц по размерам. Показано, что при механическом измельчении Li-Mn-Zn феррита образуется побочная

фаза Fe_2O_3 . Используемые ферриты являются магнитомягкими материалами, однако намагниченность насыщения в случае 2000НМ выше и имеет значение $62 - 69 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$ по сравнению с Li-Mn-Zn ферритом – $38,3 \text{ Гс} \cdot \text{см}^3/\text{г}$. Выявлено, что Mn-Zn феррит марки 2000НМ является оксидом с полупроводниковыми свойствами (высокая проводимость $0,5 \text{ См/м}$). Разложение спектров комплексной магнитной проницаемости показывает наличие двух процессов ЕФМР и одного РДГ в Li-Mn-Zn феррите, в то время как для Mn-Zn феррита имеется наличие одного процесса ЕФМР и одного процесса РДГ. Показано, что керамика из Li-Mn-Zn феррита является эффективным РПМ в СВЧ-диапазоне (минимальный $K_{\text{отр}} \sim -27 \text{ дБ}$, $f_{\text{пика}} = 1,9 \text{ ГГц}$, в то время как Mn-Zn феррит имеет удовлетворительные радиопоглощающие характеристики в РЧ-диапазоне (минимальный $K_{\text{отр}} \sim -10 \text{ дБ}$, $f_{\text{пика}} = 0,008 \text{ ГГц}$).

3) Изучена структура композитов полученных методом СЭМ и оптической микроскопией. Установлено, что полученные полимеры можно характеризовать как статистические механические смеси с порогом перколяции при $C_v > 0,21$. Методы РФА и ИК-спектроскопии показывают, что химических и фазовых изменений в полимере при получении композитов методом термопрессования не происходит. Методом ДСК было установлено, что кристалличность полимера при увеличении концентрации феррита в Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит уменьшается, в то время как в композите Ф42В/2000НМ в аналогичной ситуации кристалличность увеличивается. Также методом ДСК для вышеуказанных составов определен верхний предел рабочей температуры, после которой происходит размягчение полимерной матрицы.

4) Изучены спектры диэлектрической и магнитной проницаемостей в широком диапазоне частот и температур. Спектры диэлектрической проницаемости показывают дисперсию в области частот $25 \text{ ГГц} - 1 \text{ МГц}$, связанную с дипольной релаксационной поляризацией в полимере, Максвелл-Вагнеровской поляризацией на границах раздела полимер/феррит, межзеренная граница/зерно. В СВЧ-области дисперсия спектров $\epsilon_r^*(f)$ выражена слабо. Показано, что модели Бруггемана и Лихтенеккера подходят для моделирования значений диэлектрической проницаемости в широком диапазоне частот при объемных концентрациях C_v в пределах от 0 до 0,21. Обнаружены аномальные температурные зависимости диэлектрической проницаемости в композитах Ф42В/2000НМ ($C_m > 40\%$), при которых диэлектрическая проницаемость слабо зависит от температуры, а проводимость уменьшается с ростом температуры. Дисперсия $\mu_r^*(f)$ в композитах и ферритах объясняется процессами ЕФМР и РДГ в ферритовых включениях, причем в композитах с добавлением Mn-Zn ферритов сдвиг области дисперсии выражен сильнее. Также установлено, что в композитах Ф42В/2000НМ при высоких концентрациях феррита вид спектров $\mu_r^*(f)$ определяется вкладом вихревых токов. Разложение спектров магнитной проницаемости показывает, что вклад в магнитную восприимчивость выше от процесса ЕФМР; с увеличением концентрации и размера фракции частоты процессов РДГ и ЕФМР сдвигаются в область низких частот (причем для ЕФМР значительно); Получены и проанализированы зависимости μ_r^* и ϵ_r^* от среднего размера частиц Mn-Zn феррита. Рост значений проницаемости связан прежде всего со структурным фактором: более крупные частицы феррита имеют эллипсоидальную форму (по снимкам СЭМ), что увеличивает вероятность перколяции как магнитной, так и электрической. Было установлено, что когерентная модель и модель Максвелла-Гарнетта могут применяться

для моделирования частотной зависимости магнитной проницаемости феррит-полимерных композитов в СВЧ-диапазоне.

5) Было произведено комплексное изучение коэффициента отражения на металлической пластине всех полученных композитов. Установлено, что композиты состава Ф42В/2000НМ с концентрациями $C_m = 20-40\%$ и композиты Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит с концентрацией $C_m = 60-80\%$ являются эффективными радиопоглотителями в диапазоне частот 0,01 – 7 ГГц с минимальными коэффициентами ослабления -25 ... -37 дБ с шириной поглощения на уровне -10 дБ ~2-3 ГГц при толщинах 5-6 мм. При меньших толщинах область максимального поглощения смещается в диапазон > 7 ГГц, а ослабление уменьшается. Было определено, что основным фактором, влияющим на ослабление отраженной мощности ЭМИ в геометрии РПМ/металлическая пластина является условие идеального согласования импедансов. Показано, что композиты с матрицей из ПС525 при одинаковых объемных долях имеют меньшее значение ослабления, чем композиты на основе Ф42В. Это объясняется более низкими диэлектрическими потерями и меньшим значением диэлектрической проницаемости, при которой невозможно добиться согласования импедансов. При сопоставлении результатов разложения частотных спектров магнитной проницаемости, спектров тангенсов угла диэлектрических, магнитных потерь и спектров $K_{отр}$, а также сравнивая магнитные восприимчивости χ'_s и χ'_d , был сделан вывод о доминирующем вкладе в радиопоглощение механизма ЕФМР. При варьировании размера фракции Mn-Zn феррита 2000НМ возможно изменение таких параметров спектров $K_{отр}(f)$ как $\Delta f(-5 \text{ дБ})$, $\Delta f(-10 \text{ дБ})$, $K_{отр}^{\max}$, $f_{пик}$. Установлено, что высококонцентрированные композиты Ф42В/2000НМ с размером фракции 100-200, 500-630 мкм являются неплохими поглотителями при частотах 0,1 – 0,5 ГГц с $K_{отр} \sim -15 \dots -10$ дБ.

6) В случае высококонцентрированных композитов Ф42В/2000НМ эффективное поглощение при отражении возможно при толщинах, превышающих 10 мм. Высокие значения тангенсов углов потерь, коэффициента затухания α ЭМВ обуславливают выраженные экранирующие свойства композитов с концентрацией 60, 80%. Так, эффективность экранирования SE_T для частот 1-7 ГГц для композитов с $C_m = 80\%$ изменяется в пределах -15 – -33 дБ при эффективности экранирования за счет отражения SE_R не менее -3 дБ.

7) Был предложен способ моделирования радиопоглощающих характеристик композитов через расчет спектра $K_{отр}$ с использованием моделей эффективной среды. По результатам моделирования видно, что с помощью предложенного метода моделирования можно прогнозировать положение пика поглощения с точностью ± 1 ГГц и значение минимального $K_{отр} \pm 5$ дБ для композитов с концентрацией $C_v < 0,21$.

Глава 5 Сравнительный анализ радиопоглощающих характеристик полученных композитов с результатами из научной и технической литературы

В данной главе представлены сравнительные характеристики радиопоглощения изготовленных в ходе исследования композитов с композитами из научной литературы и коммерческими радиопоглотителями. Из литературного обзора статей, посвященных радиопоглощающим свойствам полимерных композитов, можно отметить, что подавляющее число исследований связано с поглотителями для X-диапазона (8-12 ГГц). Поскольку основной акцент в исследованиях в данной работе сделан на диапазон частот 0,01 – 7 ГГц сравнение будет производиться в основном для этого диапазона.

Из обзора научной литературы можно видеть, что феррит-полимерные РПМ могут быть эффективными в СВЧ диапазоне, если они имеют нано- или субмикронный размер. Это можно объяснить тем, что в композитах, на основе таких порошков отсутствует влияние вихревых токов, векторы намагниченности легко переориентируются из-за малого количества доменов (или отсутствие доменной структуры), что увеличивает значение магнитной проницаемости до более высоких частот, а также низкой электропроводности порошков. Последнее достигается за счет того, что одинаковая концентрация катионов железа с валентностями 2+ и 3+ легче выдерживается при синтезе (спекании). В случае композитов с порошком феррита 2000НМ крупной фракции можно наблюдать, что при достаточно высоких концентрациях резонансы ЕФМР наблюдаются уже при частотах $\sim 0,6-0,8$ ГГц. Это ограничение может негативно влиять на ослабление мощности ЭМИ в частотах > 1 ГГц. Другая особенность полученных в работе композитов Ф42В/2000НМ это нарушение условий согласования из-за высокого значения ε'_r при концентрациях $C_m > 50\%$. В случае композита Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит, как видно из результатов экспериментов и моделирования, идеальное согласование импедансов наблюдается для высококонцентрированных композитов. В главе 4.5 подробно рассмотрены спектры Котр при различных частотах, толщинах и размерах гранул наполнителя. Из этого рассмотрения можно сделать следующие выводы:

- 1) Эффективными радиопоглощающими материалами для частотного диапазона 1 – 7 ГГц с K_{omp} в пределах -50 ... - 15 дБ, $\Delta f(-10 \text{ дБ}) = 1,5 \dots 4$ ГГц являются композиты Ф42В/2000НМ (фракции < 45 мкм, 100-200 мкм) с концентрациями феррита $C_m = 20 \dots 40 \%$; композиты Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит с концентрациями наполнителя $C_m = 60 \dots 80\%$;
- 2) Относительно низкочастотным радиопоглотителями (0,2-0,5 ГГц) с ослаблением 10-14 дБ являются высококонцентрированные композиты Ф42В/2000НМ (500-630 мкм);
- 3) Изменением размера фракции феррита 2000НМ можно изменять частотное положение пикового поглощения для концентраций 60 – 80 %;
- 4) Относительно эффективными РЭМ ($SE_T \sim -35 \dots -10$ дБ) в частотном диапазоне 2-7 ГГц с низким уровнем отраженного сигнала ($SE_R < 3$ дБ) являются композиты Ф42В/2000НМ (все фракции) с концентрациями феррита $C_m = 60 \dots 80 \%$;

В таблице 20 представлены параметры поглощения экспериментальных спектров, из которых также можно видеть подтверждение вышеприведенным выводам. Дополнительно в данной таблице приведено моделирование максимально возможного ослабления мощности ЭМИ по методике из работы [102] для случая идеального согласования импедансов. Как можно видеть из таблицы для композитов Ф42В/2000НМ с концентрацией $C_m > 40\%$ максимальное ослабление может быть в пределах -72 ... -46 дБ с пиком на частотах 0,09 – 0,18 ГГц и с узкой шириной Δf (-10 дБ) порядка 0,1 ГГц. Однако такой результат возможен при значениях толщин 18-20 мм. Для композитов Ф2МВ/Li-Мп-Zn феррит толщины идеального согласования находятся в пределах 5 – 8 мм.

Таблица 20 – Сравнение параметров поглощения экспериментальных и расчетных по методике из [102] спектров K_{omp} с нормализованным импедансом и интерференционной толщиной

C_m , %	h , мм	f_0 , ГГц	K_{omp} , дБ	Δf (-10 дБ), ГГц	Z_{in}/Z_0	$t_{\lambda/4}$, мм
1	2	3	4	5	6	7
Ф42/2000НМ						
20* (<45 мкм)	6	5,37	-24,20	2,49	1,10	6,1
30*	6	5,36	-24,6	2,57	0,895	6,5
40* (<45 мкм)	6	3,21	-16,80	2,02	0,75	6,2
50*	6	3,18	-14,32	2,09	0,681	6,7
60* (<45 мкм)	6	1,41	-10,30	-	0,54	6,5
80* (<45 мкм)	6	0,55	-10,30	-	0,55	6,3
40 (<45 мкм)	16,2**	0,98	-49,67	0,52	1,04	15,9
60 (<45 мкм)	20,3**	0,36	-62,22	0,17	1,05	20,1
80 (<45 мкм)	20,2**	0,16	-68,79	0,06	1,04	19,9
20* (45-100 мкм)	6	5,61	-19,8	2,22	1,212	5,8
40* (45-100 мкм)	6	3,34	-15,06	2,14	0,67	6,07
60* (45-100 мкм)	6	2,00	-10,99	0,88	0,566	6,4
80* (45-100 мкм)	6	0,821	-9,865	-	0,52	6,6
40 (45-100 мкм)	16**	0,91	-46,18	0,50	0,99	15,78
60 (45-100 мкм)	18,4**	0,49	-53,47	0,25	1,00	18,2
80 (45-100 мкм)	18,5**	0,225	-61,734	0,11	1,00	18,4
20* (100-200 мкм)	6	5,32	-30,69	2,5	1,042	5,81
40* (100-200 мкм)	6	3,67	-14,4	2,14	0,681	6,04
60* (100-200 мкм)	6	1,31	-8,72	-	0,467	6,59
80* (100-200 мкм)	6	0,504	-8,89	-	0,475	6,83
40 (100-200 мкм)	19**	0,80	-45,2	0,44	0,99	18,73
60 (100-200 мкм)	27,5**	0,194	-56,3	0,093	1,04	26,8

80 (100-200 мкм)	25,3**	0,095	-61,3	0,043	1,00	24,9
40* (500-630 мкм)	6	3,7	-11,91	2,4	0,598	6,15
60* (500-630 мкм)	6	1,46	-8,77	-	0,473	6,91
80* (500-630 мкм)	6	0,397	-9,52	-	0,501	7,16
40 (500-630 мкм)	21,9**	0,613	-60,4	0,39	1,00	21,8
60 (500-630 мкм)	30,1**	0,203	-64,34	0,12	1,00	27,7
80 (500-630 мкм)	21,2**	0,091	-72,06	0,057	1,00	21,2
Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит						
1	2	3	4	5	6	7
20*	6	6,35	-4,17	-	2,209	6,7
40*	6	6,08	-11,3	1,51	1,642	6,4
60*	6	5,319	-37,1	4,06	1,02	6,3
80*	6	3,39	-23,05	4,15	0,869	6,9
60	5,6**	5,968	-72,9	4,3	1,00	5,94
80	7,3**	2,596	-71	2,76	1,00	8,1

* - экспериментальные данные

** - толщина рассчитана по методике из [102]

Радиопоглощающие характеристики полученных композитов сравнивались с некоторыми характерными работами по изучению радиопоглощающих характеристик феррит-полимерных композитов и коммерческими предложениями по ферритовым и композиционным РПМ. Данные представлены в таблице 21. Можно сразу отметить, что широкодиапазонные коммерческие РПМ частотного диапазона, включающего диапазон 0,01 – 7 ГГц, имеют толщины порядка нескольких сотен мм. Это ухудшает массогабаритные показатели таких РПМ и ограничивают их область применения. Однако, используемые составы композитов позволяют использовать данные РПМ до высоких температур порядка 200 °С, что невозможно для композитов, изучаемых в данной работе. При уменьшении толщины производители РПМ, как видно из таблицы, не всегда могут обеспечить ослабление выше 10 дБ (РПМ под названием АВ5100). Если рассматривать научные публикации, посвященные феррит-полимерным РПМ с диапазоном 0,01 – 7 ГГц, то можно отметить, что высокое значение ослабления мощности ЭМИ достигается только при синтезе мультикомпонентных композитов (более чем 2 компонента). Это усложняет производство РПМ, воспроизводимость свойств и увеличивает стоимость. Толщины изучаемых поглотителей для диапазона частот 0,01 – 7 ГГц, как и в случае композитов в данной работе, находились в пределах 3 – 6 мм. Единственным преимуществом многокомпонентных композитов является более низкие значения $K_{отр}$ при вышеуказанных толщинах за счет комбинации различных механизмов потерь ЭМИ. Однако, как показали эксперименты, композиты состава Ф2МВ/Li-Mn-Zn феррит могут показывать аналогичные результаты при тех же толщинах и частотном диапазоне без добавления дополнительных проводящих или диэлектрических компонентов. Решающим фактором в

данном случае является использование сегнетоэлектрического сополимера П(ВДФ-ТФЭ), за счет чего можно увеличить диэлектрические потери по сравнению с неэлектроактивными полимерами (например, полистирол).

Авторы работ [117], [102], [140] занимались изучением радиопоглощающих свойств композитов на основе Mn-Zn ферритов с матрицами из резины, эпоксидной смолы. Известно, что эпоксидные смолы также могут иметь высокие значения диэлектрической проницаемости в СВЧ диапазоне за счет наличия радикалов с некомпенсированными связями после процесса полимеризации. Результаты этих работ очень схожи с результатами данной работы: высокое радиопоглощение наблюдается для композитов с $C_v = 0,1 \dots 0,16$ (пиковые значения -20 ... -22 дБ) и шириной на уровне -10 дБ около 3 ГГц при толщинах 5-8 мм. Преимуществом полученных композитов состава Ф42В/2000НМ является то, что максимальное ослабление для толщин 5-8 мм может достигать 30 дБ (при использовании фракции 100-200 мкм). Такое становится возможным также благодаря исключительным диэлектрическим свойствам полимера Ф42В, который даже в СВЧ-области сохраняет выраженные диэлектрические потери. Также композиты Ф42В/2000НМ, Ф2МВ/Li-Mn-Zn по данным ДСК анализа могут без эффекта на эксплуатационные свойства выдерживать нагрев до 100 °С, что невозможно для композитов с использованием парафина. Температурные измерения диэлектрической проницаемости для композитов Ф42В/2000НМ ($C_m > 50$ °С) показали, что в температурном диапазоне 25 – 100 °С диэлектрические характеристики могут слабо зависеть от температуры. Данный факт свидетельствует о том, что полученные композиты имеют высокостабильные функциональные свойства при воздействии температуры, по сравнению с многокомпонентными композитами.

Таблица 21 – Сравнение радиопоглощающих характеристик композитов из научной литературы, коммерческих предложений для диапазона частот 0,01 – 7 ГГц

Состав	h , мм	f_0 , ГГц	K_{omp} , дБ	Δf , ГГц	Примечание/недостатки	Ссылка
Двухслойный композит I - Полые микросферы/парафин (2 к 1) II - ($Ni_{0,4}Co_{0,24}Zn_{0,36}$) Fe_2O_4 феррит/парафин (2 к 1)	I – 4 II – 2	4	-10,5	0,5	Требуется слой полых микросфер; малое значение $ K_{omp} $	[217]
$Mn_{0,66}Zn_{0,34}Fe_2O_4$ феррит/Резина $C_v=0,1$	8	4,2	-20	3,4	Близкий по составу и свойствам композит; низкие значения K_{omp} при $h=5-8$ мм	[117]
$Ni_{0,1}Cu_{0,4}Zn_{0,6}Fe_{1,9}O_4$ / Ni / эпоксидная смола (0,55/0,15/0,3)	6	1,9	-27.5	2,6	Использование дополнительной компоненты – наночастиц Ni. Высокая плотность.	[74]
($BaCo_{1,0}Ti_{1,0}Fe_{10}O_{19}$ /карбонильное железо (3 к 7))/парафин (8 к 2)	2,5–5	6–2,2	-25 – -20	~1	Требуется высокэнергетическое смешение компонентов	[204]

					наполнителя; Высокая плотность	
Co _{0,6} Zn _{0,4} Fe ₂ O ₄ /Парафин (C _м = 20%)	5,3	5,1	-23	3	Матрица из парафина не термостойка.	[70]
(Ni _{0,5} Zn _{0,5} Nd _{0,04} Fe _{1,96} O ₄ /ПАНИ 75/35)/парафин 7 к 3	5	6	-12,5	4	Нужен феррит с замещением редкоземельным элементом;	[131]
(МУНТ/BaCu _x Mg _x Zr _{2x} Fe _{12-4x} O ₁₉ (x = 0,5) C ^{МУНТ} _v = 0,1)/Эпоксидная смола C _м = 70%	3,7	5	-15	1,5	Мультизамещение гексаферрита бария	[218]
Сэндвичевая структура (графит/BaFe ₁₂ O ₁₉ /УНТ (3/82/15) / парафин (C _м = 75%)	3	5,5	-35	1,5	Сэндвичевая структура, требующая УНТ	[176]
Полиуретан/Мп-Zn феррит 3000НМ/углеродные волокна (объемные доли в % 58/40/2)	20,7	0,174	-70	0,05	-	[102]
ПВДФ/углеродная сажа/BaTiO ₃ (массовые доли в% 85/10/5)	5	4,2	-18	~1	-	[219]
(BaFe ₁₂ O ₁₉ /ПАНИ 10 к 6)/парафин (70/30)	5	5,5	-35	2	-	[82]
Резина/Мп-Zn феррит (C _v = 0,16)	5	5,3	-22	3	-	[140]
(УНТ/MnFe ₂ O ₄ C _м ^{УНТ} =10%)/парафин 50/50	5	5,7	-38	3	Требуются углеродные нанотрубки	[132]
РПМ ОСОКА 1-37	370	Рабочий диапазон 0,9 – 14 ГГц	-30...-10	13	Большая толщина	[220]
РПМ МОХ П-530 (пирамидальный тип)	510	Рабочий диапазон 0,9 – 14 ГГц	-40...-20	13	Большая толщина	[221]
РПМ ТЕРНОВНИК 2ТГ-МО-20/МО	Покрытие коврового типа	Рабочий диапазон 0,9 – 14 ГГц	-30 ... -20	13		[222]
FRANKONIA F006 (ферритовые плиты)	25	Рабочий диапазон 0,03 – 1 ГГц	-17 ... -10 дБ на всем диапазоне	0,97	Большая толщина, высокая плотность	[223]
МНОГОСЛОЙНЫЙ ПЛОСКИЙ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЙ МАТЕРИАЛ СЕРИИ АН 250; полиэфирный пенополиуретана с 90%	50	Рабочий диапазон 0,45...100 ГГц	-10 и менее	100	Большая толщина	[224]

открытых пор, пропитанный диэлектрическим углеродным раствором						
РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЙ ВОДОНЕПРОНИЦАЕМЫЙ МАТЕРИАЛ СЕРИИ АІ Пенополиуретан+углерод	700	Рабочий диапазон 0,2 – 18 ГГц	-30 ... -15	17	Большая толщина	[225]
AB5100 Полимерная резина+металлические хлопья	1	2	-7,5	-	Низкое значение ослабления	[226]

Наиболее эффективными радиоэкранирующими материалами являются металлы, которые отражают ЭМИ практически полностью. Несколько десятков мкм пленки металла достаточно, чтобы обеспечить эффективность экранирования ~ -70 дБ, однако металлические пленки в исходном виде малопригодны из-за влияния коррозии при использовании в атмосферных условиях. С увеличением толщины можно добиться значений показателя SET до 90 дБ. В радиофизике и радиотехнике существует следующая градация эффекта экранирования: 10-20 дБ – средний; 20-50 дБ – хороший; 60-90 дБ – очень хороший.

Если требуется экранирование некоторого объема пространства с исключением переотражения ЭМВ, то используются полимерные радиоэкранирующие материалы. В электропроводящих полимерных материалах или в полимерных композитах с высоким содержанием проводящего компонента 80% энергии ЭМИ отражается и 20% – поглощается. Для того, чтобы уменьшить процент отраженной мощности применяются полимерные композитные материалы, в которых сочетаются как проводящие компоненты, так и магнитные материалы. Как было указано в литературном обзоре, особое внимание уделяется к разработке гибридных наполнителей для полимерных матриц, которые могут выполнять роль функционального компонента РЭМ. Например в работах [227], [228] показано, что создаются специальные гибридные наполнители в виде полых микросфер, полимерных нитей, соответственно. Как показано в таблице 22 такие радиоэкранирующие материалы имеют высокое ослабление до -60 дБ за счет сочетания механизмов поглощения на диэлектрические, магнитные потери и множественные переотражения. Однако, если концентрация проводящего наполнителя достаточно высока, возрастает вклад SER в общую эффективность отражения. В коммерческих предложениях по РЭМ предлагаются металлизированные полимерные ткани, композиты с металлическим и углеродным наполнением. Использование высокопроводящих добавок позволяет уменьшить толщину РЭМ до 2-3 мм с сохранением низких значений $SE_T \sim -40$ дБ. Хотя в литературе не приведены данные по показателю SER, но с большой долей вероятности в таких композитах этот показатель может иметь достаточно большой вклад. Полученные в данной работе композиты Ф42В/2000НМ имеют простой состав: ферритовый гранулированный наполнитель и полукристаллический полимер с сегнетоэлектрической фазой, а уровень SE_R в частотном диапазоне 1-7 ГГц не превышает по модулю 3 дБ. Конечно, из-за относительно малых значений магнитной и диэлектрической проницаемостей довольно низкие значения $SE_T \sim -35$ дБ наблюдаются для толщин выше 6 мм, концентраций $C_m=80\%$ и частотах > 2 ГГц. Это ограничивает область применения

синтезированных композитов, но показатели ослабления являются сравнимыми с коммерческими предложениями и разработками других авторов.

Таблица 22 – Сравнение показателей эффективности экранирования РЭМ в других работах и коммерческих предложениях

Название/Состав	SE_T , дБ	SE_R , дБ	SE_A , дБ	Частоты, ГГц	h , мм	C , %	Ссылка
Радиоэкранирующая ткань "Полет" Металлизированная полимерная ткань	-80	-	-	0,0001 – 100	-	-	[229]
Хлопчатобумажная экранирующая ткань с ферромагнитным микропроводом	- 15...-40	-	-	0,03 – 1	-	-	[230]
Экранирующие ткани 1П20-Н5 / полиэфирная ткань с никелевым покрытием	-55 ... -75	-	-	0,001 – 10	-	-	[231]
Экранирующая ткань RF-53 / медь 23%, никель 27%, полиэстер 50%	-65 ... - 69	-	-	0,001 – 7	0,07	-	[232]
Полые микросферы из полипипирола/наночастицы серебра ($C_m = 10\%$)	- 20...-60	-2...0	- 30...-10	0,8 – 7	-	10	[227]
ПВС нити/10% Fe_2O_3 /серебро (волоконистый композит)	-45	-17	-28	0,5-20	-	10	[228]
Полиуретан/графит	-17,6	-5,6	-12	0,3-1,8	2	4,75	[233]
Эпоксидная смола/оксид графена	-38	-	-	1-4	-	3	[234]
Electrofil R-5147 / поликарбонат и стальные волокна	-40	-	-	0,001 – 7	-	1-2%	[53]
Полипропилен/углеродные волокна	-3,5	-	-	0,001 – 7	3,2	-	[53]
Поливинил-хлорид/Хлопья Al	-60 ... -40	-	-	0,001 – 7	3,2	-	[53]
Полиамид/40% алюминиевых хлопьев	-40	-	-	0,1 – 0,9	-	40	[53]

Таким образом, можно заключить, что полученные в работе композитные материалы потенциально пригодны в качестве РПМ диапазона ЭМИ 0,01 – 7 ГГц. Композиты демонстрируют сравнимые с коммерческими предложениями и композитами из других научных работ показатели радиопоглощения и в некоторых случаях имеют преимущество.

Основные результаты и выводы

1) Впервые в России получены и комплексно исследованы композитные материалы, в которых в качестве матрицы использовались электроактивные сополимеры поливинилиденфторида марок Ф42В, Ф2МВ, а в качестве наполнителей ферриты-шпинели составов $Mn_{0,58}Zn_{0,26}Fe_{0,16}Fe_2O_4$ и $Li_{0,33}Fe_{2,29}Zn_{0,21}Mn_{0,17}O_4$, соответственно. Для получения экспериментальных образцов в виде колец и таблеток был собран экспериментальный стенд для реализации метода термопрессования, отработаны режимы получения образцов без пор и трещин.

2) Исходные компоненты композитов исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, вибрационной магнитометрии, диэлектрической спектроскопии, методом Соера-Тауэра, дифференциально-сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии. Показано, что образцы сополимеров ПВДФ Ф42В, Ф2МВ, полученные методом термопрессования имеют полукристаллическую структуру.

3) Методами РФА, ИК-спектроскопии установлено, что кристаллиты в полученных пленках и композитах имеют β -модификацию ПВДФ, обладающую сегнетоэлектрическими свойствами. Данный факт был уточнен с помощью диэлектрической спектроскопии и измерений зависимости электрической индукции от поля и времени ($D(E)$ и $D(t)$).

4) Показано, что феррит 2000НМ является относительно неплохим радиопоглотителем РЧ-диапазона (ослабление до 15 дБ на частоте 0,008 ГГц), $Li_{0,33}Fe_{2,29}Zn_{0,21}Mn_{0,17}O_4$ – отличный поглотитель СВЧ-диапазона (ослабление до 27 дБ на частоте 1,5 ГГц).

5) Методами ИК-спектроскопии, ДСК и РФА обнаружено, что фазовых превращений в композитах при всех концентрациях ферритов в процессе работы не происходит (максимальная рабочая температура для композитов составляет $\sim 130^\circ\text{C}$).

6) Высокая проводимость Mn-Zn-феррита обуславливает высокое значение диэлектрической проницаемости в композитах на его основе, что позволяет получать эффективные радиопоглощающие материалы СВЧ-диапазона при относительно малых концентрациях (массовая доля $C_m = 20 - 40\%$) в частотном диапазоне 0,01 – 7 ГГц и толщинах 5 – 10 мм.

7) В диапазоне 0,01-7 ГГц максимальное и минимальное пиковые значения $K_{отр}$ составляют от -30 до -15 дБ при ширине поглощения меньше -10 дБ в пределах 1,5-2,5 ГГц в зависимости от фракции феррита. Установлено, что для композитов с толщинами 5 – 10 мм радиоэкранирующие свойства имеют составы $C_m \geq 60\%$. Высокие значения тангенсов углов потерь, коэффициента затухания α ЭМВ обуславливают выраженные экранирующие свойства композитов с концентрацией 60, 80%. Так, эффективность экранирования SE_T для частот 1-7 ГГц для композитов с $C_m = 80\%$ изменяется в пределах -15 – -33 дБ при эффективности экранирования за счет отражения SE_R не менее -3 дБ.

8) Комплексное изучение спектров ε_r^* , μ_r^* полученных композитов свидетельствует о том, что частотные спектры диэлектрической проницаемости не имеют выраженной дисперсии. При превышении порога электрической перколяции происходит

выраженный рост ε_r^* в случае композитов Ф42В/2000НМ. Это также было подтверждено с помощью анализа снимков шлифованных срезов композитов.

9) Выраженная частотная дисперсия комплексной магнитной проницаемости в ферритах и композитах связана с процессами естественного ферромагнитного резонанса и резонанса доменных границ. Для композитов с Mn-Zn-ферритом наблюдается явный сдвиг области дисперсии μ_r^* в сторону низких частот.

10) Разложение спектров магнитной проницаемости на составляющие (ЕФМР, РДГ) показывают, что наибольший сдвиг наблюдается для процесса ЕФМР. По значениям магнитных восприимчивостей χ_d , χ_s было установлено, что основной вклад в значение магнитной проницаемости в области наибольшего радиопоглощения вносит процесс ЕФМР.

11) Определено, что с увеличением размера фракции Mn-Zn-феррита наблюдается рост значений ε_r' , μ_r' , что связано с формой частиц: с увеличением размера фракции частицы меняют форму со сферической на эллипсоидальную и это увеличивает вероятность создания как магнитных, так и перколяционных каналов.

12) Композиты состава Ф2МВ/Li_{0,33}Fe_{2,29}Zn_{0,21}Mn_{0,17}O₄ имеют выраженные радиопоглощающие свойства при $C_m = 60 - 80\%$. Для композита с массовой долей 60% при толщине 6 мм минимальный коэффициент отражения составил $K_{omp} = -33,8$ дБ на частоте $f_{пик} = 5,37$ ГГц с шириной поглощения на уровне -10 дБ около $\Delta f(-10 \text{ дБ}) = 4$ ГГц, а для композита с массовой долей 80% те же показатели при толщине 7 мм составили -37,5 дБ; 2,71 ГГц; 3 ГГц, соответственно.

13) Показано, что поглощение ЭМИ в композитах обусловлено согласованием импедансов, магнитными потерями на ЕФМР и РДГ, а также возможным синергетическим эффектом от диэлектрических и магнитных потерь от сегнетоэлектрической и магнитной фаз. Также, при использовании в качестве матрицы полистирола ПС525 композиты на основе Ф42В, Ф2МВ с одинаковыми объёмными концентрациями показывали меньшее значения коэффициента отражения на металлической пластине.

14) Продemonстрировано, что использование электроактивных полимеров в качестве матриц для композитных РПМ СВЧ-диапазона дает преимущество из-за наличия в СВЧ-области выраженных диэлектрических потерь.

15) Установлено, что при увеличении среднего размера гранул Mn-Zn- феррита 2000НМ можно варьировать положение пика радиопоглощения, условие идеального согласования импедансов, значения K_{omp} в широком диапазоне частот, ширину поглощения на уровне -5 дБ, -10 дБ.

16) Предложен способ моделирования радиопоглощающих характеристик двухфазных феррит-полимерных композитов с объемной долей феррита не более $C_v = 0,21$ через расчет спектров $K_{omp}(f)$. По результатам моделирования для изучаемых в работе образцов видно, что с помощью предложенного метода моделирования можно прогнозировать положение пика поглощения с точностью ± 1 ГГц и значение минимального $K_{omp} \pm 5$ дБ.

17) Анализ результатов радиопоглощающих ПКМ из коммерческих предложений и научных публикаций показал, что полученные в настоящей работе композиты имеют сравнимые или даже более высокие значения радиопоглощающих характеристик по

сравнению со сложными многокомпонентными составами, использующими труднополучаемые, дорогие нанонаполнители или сложные методы синтеза.

Результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Магнитные и радиопоглощающие свойства поликристаллического феррита-шпинели $\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$ / И.М. Исаев, В.Г. Костишин, В.В. Коровушкин, Д.В. Салогуб, Р.И. Шакирзянов, А.В. Тимофеев, А.Ю. Миронович // Журнал технической физики, 2021, том 91, вып. 9, С. 1376 – 1380.

2. Радиопоглощающие и радиозранирующие характеристики феррит-полимерных композитов Mn-Zn феррит/ П(ТФЭ-ВДФ) / И.М. Исаев, В.Г. Костишин, Р.И. Шакирзянов, А.Р. Каюмова, В.К. Олицкий, Д.В. Салогуб // Журнал технической физики, 2022, том 92, вып. 3, С. 462 – 471.

3. Электромагнитные свойства полимерных композитов $\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4/\text{П(ВДФ-ТФЭ)}$ в области частот 100–7000 МГц / И.М. Исаев, В.Г. Костишин, Р.И. Шакирзянов, А.Р. Каюмова, Д.В. Салогуб // Физика и техника полупроводников, 2022, том 56, вып. 1, С. 114 – 119.

4. Исследование радиопоглощающих характеристик полимерных композитов с ферритовыми наполнителями. / В. Г. Костишин, Р. И. Шакирзянов, И. М. Исаев, Д. В. Салогуб // Заводская лаборатория, 2022, Т. 88, вып. 6, С. 31 – 45.

Список литературы

- [1] Л. Бондалетова, Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное, Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013.
- [2] Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др., Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учебное пособие, СПб: Профессия, 2008, р. 560.
- [3] Тагер А.А., Физико-химия полимеров, Москва: Научный мир, 2007, р. 576.
- [4] Thomas S., Kuruvilla J., Kumar Malhotra S. et al, Polymer Composites, Weinheim: Wiley-VCH Verlag & Co., 2012, р. 814.
- [5] Thakur P., Chahar D., Taneja S., Bhalla N., Thakur A., «A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications,» Ceramics International, т. 46, № 10, pp. 15740-15763, 2020.
- [6] Narang S.B., Pubby K., «Nickel Spinel Ferrites: A review,» Journal of Magnetism and Magnetic Materials, т. 519, р. 167163, 2021.
- [7] R. C. Pullar, «Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics,» Progress in Materials Science, т. 57, № 7, pp. 1191-1334, 2012.
- [8] Н.А. Малков, А.П. Пудовкин, Электромагнитная совместимость радиоэлектронных средств, Тамбов: Изд-во Тамб. гос. тех. ун-та, 2007, р. 88.
- [9] A. Bur, «Dielectric properties of polymers at microwave frequencies: a review,» Polymer, т. 26, pp. 963-977, 1985.
- [10] Стрепихеев А. А., ДЕРЕВИЦКАЯ В. А., СЛОНИМСКИЙ Г. Л., Основы химии высокомолекулярных соединений, Москва: Химия, 1967, р. 514.
- [11] Muhamad W. A. W., Ngah R., Jamlos M.F., et al, «Antenna array bandwidth enhancement using polymeric nanocomposite substrate,» Appl. Phys. A , т. 4, p. 122, 2016.
- [12] Raj P.M., Sharma H., Reddy G.P. et al., «2011 IEEE 61st Electron. Compon. Technol. Conf. ECTC,» в Novel nanomagnetic materials for high-frequency RF applications, 1244 - 1249, 2011.
- [13] Shevchenko V.G., Stepanov G.V., Kramarenko E.Y., «Dielectric Spectroscopy of Hybrid Magnetoactive Elastomers. Polymers,» Polymers, т. 13, p. 2002, 2021.
- [14] Krings A., Boglietti A., Cavagnino A., Sprague S., «Soft magnetic material status and trends in electric machines,» IEEE Trans. Ind. Electron. , т. 64, pp. 2405-2414, 2017.
- [15] Makarova L.A., Isaev D.A., Omelyanchik A.S. et al , «Multiferroic Coupling of Ferromagnetic and Ferroelectric Particles through Elastic Polymers,» Polymers, т. 14, p. 153, 2022.
- [16] Jazzar A., Alamri H., Malajati Y. et al, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, т. 99, pp. 1-18, 2021.
- [17] Heiba Z.K., Mohamed M.B., Hamdeh H.H., Ahmed M.A., J. Alloy. Compd., т. 618, pp. 755-760, 2015.
- [18] Liu Q., Lv L., Zhou J.P., Chen X.M., Bian X.B., Lu P., J. Ceram. Proc. Res., т. 13, pp. 110-116, 2012.

- [19] Mukharjee S., Pradip S., Mishra A.K., Das D. , Appl. Phys. A, т. 114, pp. 389-393, 2013.
- [20] Ghasemi A., Mousavinia M., Ceram. Int., т. 2014, pp. 2825-2834, 2014.
- [21] Wu X., Chen W., Wu W., Li H., Lin C., J. Electron. Mater., т. 46, pp. 199-207, 2017.
- [22] Ali N. N., Atassi Y., Salloum A., Charba A., Malki A., Jafarian M., «Comparative study of microwave absorption characteristics of (Polyaniline/NiZn ferrite) nanocomposites with different ferrite percentages,» Mater. Chem. Phys., т. 211, pp. 79-87, 2018.
- [23] Pham T. N., Hur J., Kim I. T., Lee Y., Lee Y.-C., «Hybrid Electrode Innovations in Triple and Quadruple Dimensions for Lithium-Ion Batteries,» Chem. Electro. Chem., т. 6, p. 5911–5927, 2019.
- [24] Luo L., Yang H., Bai Z. et al , «Polyvinylpyrrolidone-derived carbon-coated magnesium ferrite composite nanofibers as anode material for high-performance lithium-ion batteries,» Ionics, т. 24, pp. 297-301, 2018.
- [25] Qiao H., Luo L., Chen K. et al , «Electrospun synthesis and lithium storage properties of magnesium ferrite nanofibers,» Electrochim Acta, т. 160, pp. 43-49, 2015.
- [26] Lopez-Santiago A., Grant H. R., Gangopadhyay P. et al , «Cobalt ferrite nanoparticles polymer composites based all-optical magnetometer,» Opt. Mater. Express, т. 2, pp. 978-986, 2012.
- [27] Летюк Л.М., Бадбашов А.М., Крутогин Д.Г., Гончар А.В., Кудряшкин И.Г., Саддугей А.М., Технология производства материалов магнитоэлектроники, 1994: Металлургия, Москва, p. 416.
- [28] Jalaiah K., Babu K.V., J. Magn. Magn. Mater, т. 423, pp. 275-280, 2017.
- [29] Atiq S., Majeed M., Ahmad A., Ceram. Int., т. 43, pp. 2486-2494, 2017.
- [30] Özgür U., Alivo Y., Morkoç H. , J. Mater. Sci. Mater. Electron., т. 20, pp. 789-834, 2009.
- [31] Issa B., Obaidat I.M., Albiss B.A., Haik Y., Int. J. Mol. Sci., т. 14, p. 21266–21305, 2013.
- [32] Panatage S.M., Shirsath S.E., Jadhav S.S. et al , Phys. Status Solidi A, т. 209, pp. 347-352, 2012.
- [33] Fan J., Sale F.R., «The microstructures, magnetic properties and impedance analysis of Mn-Zn ferrites doped with B₂O₃,» Journal of the European Ceramic Society , т. 20, p. 2743–2751, 2000.
- [34] Ott G., Wrba J., Lucke R. , «Recent developments of Mn–Zn ferrites for high permeability applications,» Journal of Magnetism and Magnetic Materials, T. 1 из 2254-255, pp. 535-537, 2003.
- [35] Смит Я., Вейн Х., Физические свойства и практические применения, Москва: Издательство иностранной литературы, 1962, p. 504.
- [36] E. G. Visser, Magnetization processes in stressed monocrystalline manganese zinc ferrite, Eindhoven: Technische, 1983.
- [37] M. T. Sebastian, Dielectric materials for wireless communication, Amsterdam; Boston: Elsevier, 2008, p. 671.
- [38] Milutinov M., Nikolic M. V., Lukovic M. D. et. al., «Influence of starting powder milling on structural properties, complex impedance, electrical conductivity and permeability of Mn–Zn ferrite,» J Mater Sci: Mater Electron., т. 27, pp. 11856-11865, 2016.

- [39] Yu Z., Ang C. , J. Appl. Phys., т. 91, p. 794, 2002.
- [40] Araís A.A., Rady K.E., Shams M.S., «AC Conductivity and Dielectric Properties of Mn-Zn Ferrites,» Bulg. J. Phys., т. 45, pp. 44-53, 2018.
- [41] Tsutaoka T., Kasagi T., Nakamura T., Hatakeyama K., «High Frequency Permeability of Mn-Zn Ferrite and its Composite Materials,» J. Phys IV France, т. 7, pp. C1-557, 1997.
- [42] Liao Y., Xu F., Zhang D. et al , «Effect of ZnO-B₂O₃-SiO₂ glass additive on magnetic properties of low-sintering Li_{0.43}Zn_{0.27}Ti_{0.13}Fe_{2.17}O₄ ferrites,» J. Mater. Sci. Mater. Electron., т. 27, pp. 811-817, 2016.
- [43] Wang X., Li Y., Chen Z. et al, «Low-temperature sintering and ferromagnetic properties of Li_{0.35}Zn_{0.30}Mn_{0.05}Ti_{0.15}Fe_{2.15}O₄ ferrites co-fired with Bi₂O₃-MgO mixture,» Journal of Alloys and Compounds, т. 797, pp. 566-572, 2019.
- [44] Isaev I. M., Kostishin V. G., Korovushkin V. V. et al, «Crystal Chemistry and Magnetic Properties of Polycrystalline Spinel Ferrites Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O₄,» Russian Journal of Inorganic Chemistry, т. 66, № 12, pp. 1917-1924, 2021.
- [45] Liao Y., Wang Y., Chen Z., «Microstructure and enhanced magnetic properties of low-temperature sintered LiZnTiMn ferrite ceramics with Bi₂O₃-Al₂O₃ additive,» Ceramics International, т. 46, pp. 487-492, 2020.
- [46] Arana M., Bercoff P.G., Jacobo S. E., «Li-substituted Mn-Zn ferrite: structural and magnetic properties after different thermal treatments,» Procedia Materials Science, т. 1, pp. 620-627, 2012.
- [47] Летюк Л.М., Костишин В.Г., Гончар А.Н., Технология ферритовых материалов магнитоэлектроники, Москва: МИСиС, 2005, p. 352.
- [48] De Fazio E., Bercoff P.G., Jacobo S.E., Solid State Phenom., т. 168, pp. 353-356, 2011.
- [49] De Fazio E., Bercoff P.G., Jacobo S.E., J. Magn. Magn. Mater., т. 323, p. 2813–2817, 2011.
- [50] Arana M., Galván V., Jacobo S.E., Bercoff P.G. , «Cation distribution and magnetic properties of LiMnZn ferrites,» Journal of Alloys and Compounds , т. 568, pp. 5-10, 2013.
- [51] Verma V., Pandey V., Shukla V.N. et al, «Remarkable influence on the dielectric and magnetic properties of lithium ferrite by Ti and Zn substitution,» Solid State Communications, т. 149, pp. 1726-1730, 2009.
- [52] Gao Y., Wang Z., Shi R. et al, «Electromagnetic and microwave absorption properties of Ti doped Li-Zn ferrites,» Journal of Alloys and Compounds, т. 805, pp. 934-941, 2019.
- [53] Ю. А. Михайлин, Специальные полимерные композиционные материалы, СПб: Научные основы технологии, 2009, p. 660.
- [54] D. M. Pozar, Microwave engineering 4th edition, JohnWiley & Sons, Inc, 2012.
- [55] Баскаков С.И., Электродинамика и распространение радиоволн: Учеб. пособие для вузов по спец., Москва: Высш. шк., 1992, p. 416.
- [56] Сивухин Д.В., Общий курс физики в 5-ти томах. Том 3. Электричество, т. 3, Физмалит, 2019, p. 656.
- [57] Яковлев В. И., Классическая электродинамика: Учеб. пособие, Новосибирск: Новосиб. ун-т., 2003, p. 267.

- [58] Сканави Г.И., Физика диэлектриков. (Область сильных полей)., Москва-Ленинград: Гос.изд. Техничко-теоретической литературы, 1949, p. 500.
- [59] Преображенский А.А., Бишард Е.Г., Магнитные материалы и элементы: Учебник для студ. вузов, Москва: Высшая школа, 1986, p. 352.
- [60] Малышкина И.А., Основы метода диэлектрической спектроскопии. Учебное пособие, Москва: Физический факультет МГУ, 2012, p. 80.
- [61] A. N. Lagarkov, K. N. Rozanov, «High-frequency behavior of magnetic composites,» *Jornal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 321, pp. 2082-2092, 2009.
- [62] D. C. Jenn, *Radar and Laser Cross Section Engineering*, AIAA, 1995, p. 476.
- [63] M. Saini, R. Shukla, A. Kumar, «Cd²⁺ substituted nickel ferrite doped polyaniline nanocomposites as effective shield against electromagnetic radiation in X-band frequency,» *J. Magn. Magn. Mater.*, т. 491, p. 165549, 2019.
- [64] K. J. Vinoy and R. M. Jha, «Trends in radar absorbing materials technology,» *Sadhana*, т. 5, № 5, pp. 815-850, 1995.
- [65] M. F. G. G., «Radar camouflage research and development by the Germans,» *Tech. Rep.*, T1905 M/99 TRE, 1945.
- [66] S. H. A., «Schornsteinfeger US tech. mission to Europe.,» *Tech. Rep.* 90-45 AD-47746, 1945.
- [67] A. N. Lagar'kov, V. N. Kisel', and V. N. Semenenko, «Radar Absorbers Based on Metamaterials,» *RADIO PHENOMENA IN SOLIDS AND PLASMA*, т. 57, № 10, pp. 1122-1129, 2012.
- [68] Шнейдерман Я.А., *Зарубежная радиоэлектроника*, т. 4, pp. 115-135, 1965.
- [69] 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.
- [70] 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.
- [71] 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.
- [72] S.M. Abbas, A.K. Dixit, R. Chatterjee, T.C. Goel, «Complex permittivity, complex permeability and microwave absorption properties of ferrite–polymer composites,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 309, pp. 20-24, 2007.
- [73] H. Tammareddy, K. Ramji, P. Siva Naga Sree, B.V.S.R.N. Santhosi, «Complex permittivity, permeability and microwave absorbing properties of PANI coated MWCNTsManganese Zinc ferrite nanocomposite,» *Materials Today: Proceedings*, т. 18, pp. 420-425, 2019.
- [74] S. Y. Tong, M. J. Tung, W. S. Ko, Y. T. Huang, Y. P. Wang, L. C. Wang, J. M. Wu, «Effect of Ni fillers on microwave absorption and effective permeability of NiCuZn ferrite/Ni/polymer functional composites,» *Journal of Alloys and Compounds*, т. 550, p. 39–45, 2013.
- [75] H. Bayrakdar, «Electromagnetic propagation and absorbing property of ferrite-polymer nanocomposite structure,» *Progress In Electromagnetics Research M*, т. 25, p. 269–281, 2012.

- [76] N. Gill, A. L. Sharma, V. Gupta, M. Tomar, O.P. Pandey, D. P. Singh, «Enhanced microwave absorption and suppressed reflection of polypyrrole-cobalt ferrite-graphene nanocomposite in X-band,» *Journal of Alloys and Compounds*, т. 797, pp. 1190-1197, 2019.
- [77] B. W. Li, Y. Shen, Z. X. Yue, C. W. Nan, «Enhanced microwave absorption in nickel/hexagonal-ferrite/polymer composites,» *Applied Physics Letters*, т. 89, p. 132504, 2006.
- [78] C. Sun, C. Cheng, M. Sun, Z. Zhang, «Facile synthesis and microwave absorbing properties of LiFeO₂/ZnFe₂O₄ composite,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 482, pp. 79-83, 2019.
- [79] M. Jafarian, S. Salman Seyyed Afghahi, Y. Atassic Mohsen Salehi, «Insights on the design of a novel multicomponent microwave absorber based on SrFe₁₀Al₂O₁₉ and Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/MWCNTs/polypyrrole,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 471, pp. 30-38, 2019.
- [80] S. Tyagi, V.S. Pandey, H. B. Baskey, N. Tyagi, A. Garg, S. Goel, T. C. Shami, «RADAR absorption study of BaFe₁₂O₁₉/ZnFe₂O₄/CNTs nanocomposite,» *Journal of Alloys and Compounds*, т. 731, pp. 584-590, 2018.
- [81] X. Sun, X. Lv, X. Li, X. Yuan, L. Li, G. Gu, «Fe₃O₄/SiO₂ nanoparticles wrapped with polypyrrole (PPy) aerogel: a highly performance material as excellent electromagnetic absorber,» *Mater. Lett.*, т. 221, p. 93–96, 2018.
- [82] J. Liu, J. Zhang, Y. Li, M. Zhang, «Microwave absorbing properties of barium hexa-ferrite/polyaniline core-shell nano-composites with controlled shell thickness,» *Materials Chemistry and Physics*, т. 163, pp. 470-477, 2015.
- [83] J. Sun, L. Wang, Q. Yang, Y. Shen, X. Zhang, «Preparation of copper-cobalt-nickel ferrite/graphene oxide/polyaniline composite and its applications in microwave absorption coating,» *Progress in Organic Coatings*, т. 141, p. 105552, 2020.
- [84] R. Bera, A. Kumar Das, A. Maitra, S. Paria, S. Kumar Karan, B. B. Khatua, «Salt leached viable porous Fe₃O₄ decorated polyaniline SWCNH/PVDF composite spectacles as an admirable electromagnetic shielding efficiency in extended Ku-band region,» *Composites Part B*, т. 129, pp. 210-220, 2017.
- [85] C. Liang, C. Liu, H. Wang, L. Wu, Z. Jiang, Y. Xu, B. Shen, Z. Wang, «SiC–Fe₃O₄ dielectric–magnetic hybrid nanowires: controllable fabrication, characterization and electromagnetic wave absorption,» *J. Mater. Chem. A*, т. 2, p. 16397, 2014.
- [86] Ganguly S., Bhawal P., Ravindren R., Chandra Das N., «Polymer Nanocomposites for Electromagnetic Interference Shielding: A Review,» *J. Nanosci. Nanotechnol.*, т. 18, № 11, pp. 7641-7669, 2018.
- [87] Pawar S. P., Biswas S., Kar G. P., Bose S., «High frequency millimetre wave absorbers derived from polymeric nanocomposites,» *Polymer*, т. 84, pp. 398-419, 2016.
- [88] Liu P., Huang Y., Yan J., Yang Y., Zhao Y., «Construction of CuS nanoflakes vertically aligned on magnetically decorated graphene and their enhanced microwave absorption properties,» *ACS Appl. Mater. Interfaces*, т. 8, pp. 5536-5546, 2016.
- [89] H. F. Ikuo Sakurai, «ELECTROMAGNETIC WAVE ABSORBER». United States Патент US 6,869,683 B2, 22 March 2005.

- [90] Wang M., Pan N., «Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials,» *Materials Science and Engineering R*, т. 63, pp. 1-30, 2008.
- [91] M. Zenger, «Modern ferrite technologies and products,» *Int. J. of Materials and Product Technology*, т. 9, p. 256, 1994.
- [92] Nikolić A.S., Jović N., Rogan J., Kremenović A., Ristić M., Meden A., Antić B., «Carboxylic acids and polyethylene glycol assisted synthesis of nanocrystalline nickel ferrites,» *Ceram. Int.*, т. 39, № 6, pp. 6681-6688, 2013.
- [93] Zhuang L., Zhang W., Zhao Y., Li D., Wu W., Shen H., «Temperature sensitive ferrofluid composed of $Mn_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles prepared by a modified hydrothermal process,» *Powder Technol.*, т. 217, pp. 46-49, 2012.
- [94] Kaur H., Singh J., Randhawa B.S., «Essence of superparamagnetism in cadmium ferrite induced by various organic fuels via novel solution combustion method,» *Ceram. Int.*, т. 40, № 8, pp. 12235-12243, 2014.
- [95] Panchal N.R., Jotania R.B., «Cobalt ferrite nano particles by microemulsion route,» *Nanotechnology*, т. 1, pp. 17-18, 2010.
- [96] Dehghan R., Seyyed Ebrahimi S.A., Badiei A., «Investigation of the effective parameters on the synthesis of Ni-ferrite nanocrystalline powders by coprecipitation method,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 305, pp. 269-274, 2006.
- [97] Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г. и др, *Материалы электронной техники*, № 4, pp. 18-21, 2010.
- [98] Mahmud S.T., Akther Hossain A.K.M., Abdul Hakim A.K.M., Seki M., Kawai T., Tabata H., «Influence of microstructure on the complex permeability of spinel type Ni-Zn ferrite,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 305, pp. 269-274, 2006.
- [99] Костишин В.Г., Исаев И.М., Шакирзянов Р.И., «Радиопоглощающие свойства феррит-полимерных композитов поливиниловый спирт/Ni-Zn феррит,» *Журнал технической физики*, т. 92, № 1, pp. 131-137, 2022.
- [100] T. Tsutaoka, «Frequency dispersion of complex permeability in Mn-Zn and Ni-Zn spinel ferrites and their composite materials,» *Journal of Applied Physics*, т. 93, № 5, pp. 2789-2796, 2003.
- [101] N. E. Kazantseva, «Magnetic Particle-Filled Polymer Microcomposites,» в *Polymer Composites: Volume 1, First Edition.*, Verlag, Wiley-VCH, 2012, pp. 613-672.
- [102] A.V. Lopatin, N.E. Kazantseva, Y.N. Kazantsev et al., «The efficiency of application of magnetic polymer composites as radio-absorbing materials,» *J. Commun. Technol. Electron.*, т. 53, № 5, pp. 487-496, 2008.
- [103] В. Г. Костишин, Р. М. Вергазов, В. Г. Андреев и др., *Материалы электронной техники*, № 2, pp. 33-37, 2011.
- [104] Kim D.Y., Chung Y.C., Kang T.W., Kim, H.C., *IEEE Transactions on Magnetism*, т. 32, p. 555, 1996.
- [105] Tsutaoka T., Ueshima M., Tokunaga T., Nakamura T., Hatakeyama K., *Journal of Applied Physics*, т. 78, p. 3983, 1995.

- [106] N. T., Journal of Applied Physics, т. 88, p. 348, 2000.
- [107] Haque M.M., Huq M., Hakim M.A., Materials Chemistry and Physics, т. 112, p. 580, 2008.
- [108] M. Silvestrovich, Microwave ferrite in low fields, Moscow, 1970.
- [109] Nakamura T., Miyamoto T., Yamada, Y., Journal of Magnetism and Magnetic Materials, т. 256, p. 340, 2003.
- [110] Kaur P., Bahel S., Narang S. B., «Broad-band microwave absorption of $\text{Sr}_{0.85}\text{La}_{0.15}(\text{MnZr})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrite in 18–40 GHz frequency range,» Journal of Magnetism and Magnetic Materials, т. 460, pp. 489-494, 2018.
- [111] Cacciotti I., Manlio V., Michela R. et al, «Design and development of advanced $\text{BaTiO}_3/\text{MWCNTs}/\text{PVDF}$ multi-layered systems for microwave applications,» Composite Structures, т. 224, p. 111075, 2019.
- [112] Gargama H., Thakur A.K., Chaturvedi S.K., «Polyvinylidene fluoride/nanocrystalline iron composite materials for EMI shielding and absorption applications,» Journal of Alloys and Compounds, т. 654, pp. 209-215, 2016.
- [113] Li B. W., Shen Y., Yue Z. X. et al, «Influence of Particle Size on Electromagnetic Behavior and Microwave Absorption Properties of Z-Type Ba-Ferrite/Polymer Composites,» Journal of Magnetism and Magnetic Materials, т. 313, № 2, pp. 322-328, 2007.
- [114] P. S. Neelakanta, «Complex permittivity of chaotic dielectric mixtures: A review,» J. Instr. Electron. Telecom. Engrs, т. 37, № 4, pp. 385-392, 1994.
- [115] N. P. S., Handbook of Electromagnetic Materials: monolithic and Composite Versions and Their Applications, CRC Press LLC, 1995, p. 608.
- [116] Wu Y., Han M., Tang Z., Deng L., «Eddy current effect on the microwave permeability of Fe-based nanocrystalline flakes with different sizes,» Journal of applied physics, т. 115, p. 163902, 2014.
- [117] Gama A. M., Rezende M.C., Dantas C. C. , «Dependence of microwave absorption properties on ferrite volume fraction in MnZn ferrite/rubber radar absorbing materials,» Journal of Magnetism and Magnetic Materials, т. 323, pp. 2782-2785, 2011.
- [118] Zhang X.J., Wang G.S., Cao W.Q., Wei Y.Z., Liang J.F., Guo L. et al., «Enhanced microwave absorption property of reduced graphene oxide (RGO)- MnFe_2O_4 Nanocomposites and polyvinylidene fluoride,» ACS Appl Mater Interfaces, т. 6, pp. 7471-7478, 2014.
- [119] Zhang N., Huang Y.H., Zong M., Ding X., Li S.P., Wang M.Y., «Coupling CoFe_2O_4 and SnS_2 nanoparticles with reduced graphene oxide as a high-performance electromagnetic wave absorber,» Ceram. Int. , т. 42, pp. 15701-15708, 2016.
- [120] Li X., Feng J., Du Y. et al, «One-pot synthesis of CoFe_2O_4 /graphene oxide hybrids and their conversion into FeCo /graphene hybrids for lightweight and highly efficient microwave absorber,» J. Mater. Chem. A, т. 3, pp. 5535-5546, 2015.
- [121] Narang S.B., Arora A., «Broad-band microwave absorption and magnetic properties of M-type $\text{Ba}(1-2x)\text{La}_x\text{Na}_x\text{Fe}_{10}\text{Co}_{0.5}\text{TiMn}_{0.5}\text{O}_{19}$ hexagonal ferrite in 18.0–26.5 GHz frequency range,» Journal of Magnetism and Magnetic Materials, т. 473, pp. 272-277, 2019.
- [122] Liu P., Yao Z., Zhou J., «Fabrication and microwave absorption of reduced graphene

- oxide/Ni_{0.4}Zn_{0.4}Co_{0.2}Fe₂O₄ nanocomposites,» *Ceramics International*, т. 42, pp. 9241-9249, 2016.
- [123] Peng C.H., Wang H.W., Kan S.W. et al, «Microwave absorbing materials using Ag–NiZn ferrite core–shell nanopowders as fillers,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 284, pp. 113-119, 2004.
- [124] Ren X., Xu G., «Electromagnetic and microwave absorbing properties of NiCoZn-ferrites doped with La³⁺,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 354, pp. 44-48, 2014.
- [125] Saha P., Debnath T., Das S. et al, «β-Phase improved Mn-Zn-Cu-ferrite-PVDF nanocomposite film: A metamaterial for enhanced microwave absorption,» *Materials Science & Engineering B*, т. 245, pp. 17-29, 2019.
- [126] Kim S.S., Jo S.B., Gueon K.I. et al, «Complex Permeability and Permittivity and Microwave Absorption of Ferrite-Rubber Composite in X-band Frequencies,» *IEEE Transactions on Magnetics*, т. 27, № 6, pp. 5462-5464, 1991.
- [127] Zong M., Huang Y., Ding X. et al, «One-step hydrothermal synthesis and microwave electromagnetic properties of RGO/NiFe₂O₄ composite,» *Ceramics International*, т. 40, pp. 6821-6828, 2014.
- [128] Sykora R., Babayan V., Usakova M. et al, «Rubber Composite Materials With the Effects of Electromagnetic Shielding,» *Polymer composites*, т. 37, pp. 2933-2939, 2016.
- [129] Han Q., Meng X., Lu C., «Exchange-coupled Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/SrFe₁₂O₁₉ composites with enhanced microwave absorption performance,» *Journal of Alloys and Compounds*, т. 768, pp. 742-749, 2018.
- [130] Fang G., Liu C., Yang Y. et al, «Broad microwave absorption bandwidth achieved by exchange coupling interaction between hard and soft magnetic materials,» *Ceramics International*, т. 47, pp. 2879-2883, 2021.
- [131] Jiao Z., Yao Z., Zhou J. et al, «Enhanced microwave absorption properties of Nd-doped NiZn ferrite/polyaniline nanocomposites,» *Ceramics International*, т. 46, pp. 25405-25414, 2020.
- [132] Pang H., Sahu R. P., Duan Y. et al, «MnFe₂O₄-coated carbon nanotubes with enhanced microwave absorption: Effect of CNT content and hydrothermal reaction time,» *Diamond & Related Materials*, т. 96, pp. 31-43, 2019.
- [133] Hassan A., Ding W., Aslam M. A. et al, «Microwave absorption property of coffee waste bio-carbon modified by industrial waste MnFe₂O₄ particles,» *J. Mater. Res. Technol.*, т. 9, pp. 12869-12879, 2020.
- [134] Li B.-W., Shen Y., Yue Z.-X. et al, «Enhanced microwave absorption in nickel/hexagonal-ferrite/polymer composites,» *Applied physics letters*, т. 89, p. 132504, 2006.
- [135] Anand S., Pauline S., Joseph Prabagar C., «Zr doped Barium hexaferrite nanoplatelets and RGO fillers embedded Polyvinylidene fluoride composite films for electromagnetic interference shielding applications,» *Polymer Testing*, т. 86, p. 106504, 2020.
- [136] Yadav R.S., Kuritka I., Vilcakova J. et al, « Polypropylene nanocomposite filled with spinel ferrite NiFe₂O₄ nanoparticles and in-situ thermally-reduced graphene oxide for electromagnetic interference shielding application,» *Nanomaterials*, т. 9, № 4, p. 621, 2019.
- [137] Gandhi N., Singh K., Ohlan A. et al, «Thermal, dielectric and microwave absorption properties

- of polyaniline–CoFe₂O₄ nanocomposites,» *Composites Science and Technology*, т. 71, pp. 1754-1760, 2011.
- [138] Dar M. A., Kotnala R. K., Verma V. et al, «High Magneto-Crystalline Anisotropic Core–Shell Structured Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄/Polyaniline Nanocomposites Prepared by in Situ Emulsion Polymerization,» *J. Phys. Chem. C*, т. 116, pp. 5277-5287, 2012.
- [139] Филиппов В. Б., Кирпичникова Н. Я., «Дифракция электромагнитных волн на малых неоднородностях,» *Зап. научн. сем. ПОМИ*, т. 257, pp. 304-322, 1999.
- [140] Katiyar M., Prasad M., Agarwal K. et al, «Study and characterization of E.M. absorbing properties of EPDM ferrite composite containing manganese zinc ferrite,» *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, т. 36, № 10, pp. 754-765, 2017.
- [141] Xie X., Wang B., Wang Y. et al, «Spinel structured MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Ni, Mn, Zn) and their composites for microwave absorption: A review,» *Chemical Engineering Journal*, т. 428, p. 131160, 2022.
- [142] Teber A., Cil K., Yilmaz T. et al, «Manganese and Zinc Spinel Ferrites Blended with Multi-Walled Carbon Nanotubes as Microwave Absorbing Materials,» *Aerospace*, т. 4, p. 2, 2017.
- [143] Беспятых Ю.И., Казанцева Н.Е., «Электромагнитные свойства полимерных гибридных композитов,» *Радиотехника и электроника*, т. 53, № 2, pp. 157-168, 2008.
- [144] Исаев И.М., Костишин В.Г., Шакирзянов Р.И. и др, «Электромагнитные свойства полимерных композитов Li_{0.33}Fe_{2.29}Zn_{0.21}Mn_{0.17}O₄/П(ВДФ-ТФЭ) в области частот 100–7000 МГц,» *Физика и техника полупроводников*, т. 56, № 1, pp. 114-119, 2022.
- [145] Kostishyn V.G., Shakirzyanov R.I., Isaev I.M. et al, «Electrophysical Characteristics of Polyvinyl Alcohol/Mn–Zn Ferrite–Spinel Magnetic Polymer Composites,» *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, т. 86, № 5, pp. 618-622, 2022.
- [146] Aggarwal N., Narang S. B., «Magnetic characterization of Nickel-Zinc spinel ferrites along with their microwave characterization in Ku band,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 513, p. 167052, 2020.
- [147] Anas Houbi, Zharmenov A. Aldashevich, Yomen Atassi, Z. Bagasharova Telmanovna, Mirzalieva Saule, Kadyrakunov Kubanych, «Microwave absorbing properties of ferrites and their composites: A review,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 529, p. 167839, 2021.
- [148] *Энциклопедия полимеров*, Москва: Советская Энциклопедия, 1972.
- [149] *Пластики конструкционного назначения*, Москва: 1974, 1974, p. 304.
- [150] Симонов-Емельянов Н.Д., *Физика композиционных материалов*, т. 2, Москва: Мир, 2005, p. 344.
- [151] WorkR. N., Trehu Y. M. , *J. Appl. Phys.*, т. 27, p. 1003, 1956.
- [152] *Термопласты конструкционного назначения*, Москва: Химия, 1975, p. 220.
- [153] Lu X., Ng H.Y., Xu J., He C., «Electrical conductivity of polyaniline-dodecylbenzene sulphonic acid complex: thermal degradation and its mechanism,» *Synth. Met.*, т. 128, № 2, pp. 167-178, 2002.
- [154] Kan J., Pan X., Chen C., «Polyaniline-uricase biosensor prepared with template process,»

Biosens. Bioelectron., т. 19, № 12, pp. 1635-1640, 2004.

- [155] Лушейкин Г.А., Физика твердого тела, т. 48, № 6, p. 960, 2006.
- [156] Кочервинский В.В., «Структура и свойства блочного поливинилиденфторида и систем на его основе», Успехи химии, т. 10, pp. 936-987, 1996.
- [157] 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.
- [158] Каргин В.А., Энциклопедия полимеров. Том 1, Москва: 1972, 1972.
- [159] Певцов Е.Ф., Сигов А.С., Малето М.И., Савотина А.П., «Харьковская научная ассамблея ISTFE-14,» в Комплексные измерения электрофизических характеристик структур на основе сегнетоэлектрических тонких пленок, Харьков, 2014.
- [160] Kochervinskii V.V., Shoranova L.O., Shakirzyanov R.I. et al, International Journal of Pharmacy and Technology, т. 8, № 4, pp. 27266-27288, 2016.
- [161] Boyd R.H., Polymer, т. 26, p. 323, 1985.
- [162] Tian L.Y., Huang X.B., Tang X.Z., J. Appl. Polym. Sci., т. 92, p. 3839, 2004.
- [163] Sencadas V., Lanceros-M'endez S., Sabater i Serra R. et al, «Relaxation dynamics of poly(vinylidene fluoride) studied by dynamical mechanical measurements and dielectric spectroscopy,» Eur. Phys. J. E, т. 35, p. 41, 2012.
- [164] Yan Z., Gao J., Li Y., Zhang M. et al, «Hydrothermal synthesis and structure evolution of metal-doped magnesium ferrite from saprolite laterite,» RSC Adv., т. 5, pp. 92778-92787, 2015.
- [165] Goldman A., Laing A., «A New process for coprecipitation of ferrites,» Journal de Physique Colloques, т. 38, pp. 297-301, 1977.
- [166] 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.
- [167] 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.
- [168] Praveena K., Sadhana K., Virk H.S., «Structural and magnetic properties of Mn-Zn ferrites synthesized by microwave-hydrothermal process,» Solid State Phenom., т. 232, pp. 45-64, 2015.
- [169] 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.
- [170] 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.
- [171] Wang Y., Wang X., Jiang Y. et al., Rare Metals, т. 25, p. 531, 2006.
- [172] Zhong Y., Ke S., Lezhong L. et al , Journal of Magnetism and Magnetic Materials, т. 320, № 6, pp. 919-923, 2008.

- [173] Mirshekari G.R., Daei 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.
- [174] 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.
- [175] Hummers W. S., Offeman R. E., «Preparation of Graphitic Oxide,» *J. Am. Chem. Soc.*, т. 80, p. 1339, 1958.
- [176] Zhao T., Jin W., Ji X. et al, «Synthesis of sandwich microstructured expanded graphite/barium ferrite connected with carbon nanotube composite and its electromagnetic wave absorbing properties,» *Journal of Alloys and Compounds*, т. 712, pp. 59-68, 2017.
- [177] Ali N.N., Al-Qassar Bani Al-Marjeh R., Atassi Y. et al, «Design of lightweight broadband microwave absorbers in the X-band based on (polyaniline/MnNiZn ferrite) nanocomposites,» *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, т. 453, pp. 53-61, 2018.
- [178] Parisan P., Seyed Dorraji M.S., Hosseini S.F. et al, «Facile preparation of an enhanced microwave absorbing based on polyester composite containing $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, polyaniline, and spinel ferrite (Cu, Mg, and Ni) nanoparticles,» *Materials Chemistry and Physics*, т. 255, p. 123529, 2020.
- [179] Iqbal S., Shah J., Kotnala R.K. et al, «Highly efficient low cost EMI shielding by barium ferrite encapsulated polythiophene nanocomposite,» *Journal of Alloys and Compounds*, т. 779, pp. 487-496, 2019.
- [180] Saini M., Shukla R., Singh S.K., «Nickel Doped Cobalt Ferrite/Poly(Ani-co-Py) Multiphase Nanocomposite for EMI Shielding Application,» *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, т. 29, pp. 2044-2053, 2019.
- [181] Saini M., Singh S.K., Shukla R., Kumar A., «Mg Doped Copper Ferrite with Polyaniline Matrix Core-Shell Ternary Nanocomposite for Electromagnetic Interference Shielding,» *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, т. 28, pp. 2306-2315, 2018.
- [182] Mathews S.A., Babu D. R., Saravanan P., Hayakawa Y., «Microwave absorption studies of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{NiFe}_2\text{O}_4)_x$ hard/soft ferrite nanocomposites,» *Materials Chemistry and Physics*, т. 252, p. 123063, 2020.
- [183] J. B. Cheng, H. G. Shi, M. Cao, T. Wang, H. B. Zhao, Y. Z. Wang, «Porous carbon materials for microwave absorption,» *Mater. Adv.*, т. 1, p. 2631, 2020.
- [184] A. E.S., «A review of basic crystallography and x-ray diffraction applications,» *Int J Adv Manuf Technol*, т. 105, pp. 3289-3302, 2019.
- [185] Fultz B., Howe J., *Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*, Berlin: Springer, 2013, p. 761.
- [186] Sharma R., Bisen D.P., Shukla U., Sharma B.G., «X-Ray diffraction: a powerful method of characterizing nanomaterials,» *Recent. Res. Sci. Technol.*, т. 4, № 8, pp. 77-79, 2012.
- [187] Gilmore C.J., Barr G., Paisley L., «High throughput powder diffraction. A new approach to qualitative and quantitative powder diffraction pattern analysis using full pattern profile,» *J. Appl. Cryst.*, т. 37, pp. 231-242, 2004.
- [188] Williamson G.K., Hall W.H., «X-ray line broadening from field aluminum and wolfram,»

Acta Metall , т. 40, № 1, pp. 22-31, 1953.

- [189] Shoaib N., Vector Network Analyzer (VNA) Measurements and Uncertainty Assessment, Springer, 2017, p. 96.
- [190] Н. М., Fundamentals of vector network analysis, 2nd edn., Germany: Rohde and Schwarz GmbH & Co., 2007.
- [191] А. Т. Морченко, «К моделированию структуры и условий поглощения электромагнитного излучения в феррит-диэлектрических композитах с использованием представлений эффективной среды,» Известия РАН. серия физическая, т. 78, № 11, pp. 1481-1490, 2014.
- [192] Wang M., Pan N., «Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials,» Materials Science and Engineering R, т. 63, pp. 1-30, 2008.
- [193] Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д., Электронная спектроскопия гетерогенных систем, Киев: Наукова Думка, 1977, p. 231.
- [194] J. Humlicek, «Data Analysis for Nanomaterials: Effective Medium Approximation, Its Limits and Implementations,» в М., Hingerl, K. (eds) Ellipsometry at the Nanoscale. , Berlin, Springer, 2013, pp. 145-178.
- [195] D. Aspnes, Am. J. Phys., т. 50, p. 704, 1982.
- [196] Astakhov V.A., Shakirzyanov R.I., Morchenko A.T., «Modeling the Permittivity of Ferrite-Dielectric Composites,» Journal of nano- and electronic physics, т. 8, № 3, p. 03044, 2016.
- [197] Боков В.А., Физика магнетиков: Учеб. пособие для вузов, СПб: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Невский Диалект, БХВ-Петербург, 2002, p. 272.
- [198] Lagarkov A.N., Rozanov K.N., J. Magn. Magn. Mater., т. 321, № 14, p. 2082, 2009.
- [199] Johnson M.T., Visser E.G., «A Coherent model for the complex permeability in polycrystalline ferrites,» IEEE Transactions on magnetics, т. 26, № 5, pp. 1987-1989, 1990.
- [200] Tsutaoka T., Kasagi T., Hatakeyama K., Koledintseva M. Y., «IEEE International Symposium on Electromagnetic Compatibility,» в Analysis of the permeability spectra of spinel ferrite composites using mixing rules, 2013.
- [201] Handoko E., Mangasi A. M., Iwan S., et al., «International Conference on Radar, Antenna, Microwave, Electronics, and Telecommunications (ICRAMET),» Jakarta, 2016.
- [202] Zhang L., Lu H., Zhou P., Xie J. and Deng L., «Oblique Incidence Performance of Microwave Absorbers Based on Magnetic Polymer Composites,» IEEE Transactions on Magnetism, т. 51, № 11, p. 7100604, 2015.
- [203] B. Wang, J. Wei, L. Qiao, T. Wang, F. Li, «Influence of the interface reflections on the microwave reflection loss for carbonyl iron/paraffin composite backed by a perfect conduction plate,» Journal of Magnetism and Magnetic Materials, т. 324, pp. 761-765, 2012.
- [204] Li W., Lv J., Zhou X. et al, «Enhanced and broadband microwave absorption of flake-shaped Fe and FeNi composite with Ba ferrites,» Journal of Magnetism and Magnetic Materials, т. 426, pp. 504-509, 2017.
- [205] P. Martins, A.C. Lopes, S. Lanceros-Mendez, «Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications,» Progress in Polymer Science, т. 39,

pp. 683-706, 2014.

- [206] Кочервинский В. В., «Сегнетоэлектрические свойства полимеров на основе винилиденфторида,» Успехи Химии, т. 68, № 10, pp. 904-943, 1999.
- [207] Шакирзянов Р.И., Астахов В.А., Морченко А.Т. и др., «Структурные свойства пленок сегнетоэлектрических полимеров (ПВДФ и фторопласт-42, эластомер СКФ-32) и композитов на их основе,» Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов, т. 8, pp. 398-403, 2016.
- [208] Kochervinskii V., Kozlova N., Malyshkina I., Astakhov V., «Structural aspects of the high-temperature space charge relaxation in ferroelectric VDF/TFE 94/6 copolymer,» Ferroelectrics, т. 531, № 1, pp. 1-21, 2018.
- [209] Cai X., Lei T., Sun D, Lin L., «A critical analysis of the a, b and y phases in poly(vinylidene fluoride) using FTIR,» RSC Adv., т. 7, p. 15382, 2017.
- [210] Wang Z.-Y. et al., Polymer, т. 48, pp. 7145-7155, 2007.
- [211] S. J.F., «Ferroelectrics go bananas,» J. Phys.: Condens. Matter, т. 20, p. 021001, 2008.
- [212] Tian F., Ohki Y., «Electric Modulus Powerful Tool for Analyzing Dielectric Behavior,» IEEE Transactions on Dielectric and Electrical Insulation, т. 21, № 3, pp. 929-931, 2014.
- [213] Аргымбек Б.К., Кичанов С.Е., Козленко Д.П., «Кристаллическая и магнитная структура гранулированных порошков Mn-Zn- и Ni-Zn-ферритов шпинелей,» Физика твердого тела, т. 60, № 9, pp. 1683-1688, 2018.
- [214] «Technical Data Sheet for Polyvinylidene Rod & Sheet,» 24 April 2011. [В Интернете]. Available: https://www.theplasticshop.co.uk/plastic_technical_data_sheets/pvdf_technical_data_sheet.pdf. [Дата обращения: 25 июль 2022].
- [215] «Material characteristics,» Май 2022. [В Интернете]. Available: https://product.tdk.com/en/system/files?file=dam/doc/product/ferrite/ferrite/ferrite-core/catalog/ferrite_mn-zn_material_characteristics_en.pdf. [Дата обращения: 25 июль 2022].
- [216] Zhang C., Ma C.-A., Wang P., Sumita M., «Temperature dependence of electrical resistivity for carbon black filled ultra-high molecular weight polyethylene composites prepared by hot compaction,» Carbon, т. 43, № 12, pp. 2544-2553, 2005.
- [217] Han M., Ou Y., Deng L., «Microwave absorption properties of double-layer absorbers made of NiCoZn ferrites and hollow glass microspheres electroless plated with FeCoNiB,» Journal of Magnetism and Magnetic Materials, т. 321, pp. 1125-1129, 2009.
- [218] Nikmanesh H., Moradi M., Hossein Bordbar G., Shams Alam R., «Synthesis of multi-walled carbon nanotube/doped barium hexaferrite nanocomposites: An investigation of structural, magnetic and microwave absorption properties,» Ceramics International, т. 42, pp. 14342-14349, 2016.
- [219] Meng X.-M., Zhang X.-J., Lu C. et al, «Enhanced absorbing properties of three-phase composites based on a thermoplastic-ceramic matrix (BaTiO₃ + PVDF) and carbon black nanoparticles,» J. Mater. Chem. A, т. 2, p. 18725, 2014.
- [220] «Радиоэкранирующие и радиопоглощающие материалы. ТСС РПМ ОСОКА 1-37,» [В

- Интернете]. Available: <https://www.t-ss.ru/rpm-osoka-1-37/>. [Дата обращения: 06 08 2022].
- [221] «Радиоэкранирующие и радиопоглощающие материалы. РПМ Мох П-530,» [В Интернете]. Available: <https://www.t-ss.ru/rpm-moh-p-530/>. [Дата обращения: 06 08 2022].
- [222] «ТСС. Радиоэкранирующие и радиопоглощающие материалы. РПМ Терновник 2ТГ-МО-20/МО,» [В Интернете]. Available: <https://www.t-ss.ru/rpm-ternovnik-2tg-mo-20mo/>. [Дата обращения: 06 08 2022].
- [223] «UNICONTROL. FRANKONIA FERRITE ABSORBER FRANKOSORB F006 - ФЕРРИТОВЫЙ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЙ МАТЕРИАЛ,» [В Интернете]. Available: <https://www.unicontrol.ru/frankonia-ferrite-absorber-frankosorb-f006-ferritovyy-radiopogloschayushchiy-material.html>. [Дата обращения: 06 08 2022].
- [224] «Радио ТЕСТ. МНОГОСЛОЙНЫЙ ПЛОСКИЙ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЙ МАТЕРИАЛ СЕРИИ АН,» [В Интернете]. Available: <https://radiotest.ru/product/mnogoslojnyj-ploskij-radiopogloshhayushhij-material-serii-ah/>. [Дата обращения: 06 08 2022].
- [225] «Радио ТЕСТ. РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЙ ВОДОНЕПРОНИЦАЕМЫЙ МАТЕРИАЛ СЕРИИ АІ,» [В Интернете]. Available: <https://radiotest.ru/product/radiopogloshhayushhij-vodonepronitsaemyj-material-serii-ai/>. [Дата обращения: 06 08 2022].
- [226] «EMI Absorber AB5000 Series,» Август 2014. [В Интернете]. Available: <https://parafix.com/wp-content/uploads/2019/01/3m-emi-absorber-ab5050-series-for-ab5050-parafix.pdf>. [Дата обращения: 06 08 2022].
- [227] R. Panigrahi, S. Srivastava, «Trapping of microwave radiation in hollow polypyrrole microsphere through enhanced internal reflection: A novel approach,» Sci. Rep., т. 5, p. 7638, 2015.
- [228] Kim H.R., Kim B.S., Kim I.S., «Fabrication and EMI shielding effectiveness of Ag-decorated highly porous poly(vinyl alcohol)/Fe₂O₃ nanofibrous composites,» Materials Chemistry and Physics, т. 135, № 2, pp. 1024-1029, 2012.
- [229] «ЦЕНТРАЛЬНОЕ КОНСТРУКТОРСКОЕ БЮРО СПЕЦИАЛЬНЫХ РАДИОМАТЕРИАЛОВ. Радиоэкранирующая ткань "Полет",» [В Интернете]. Available: <https://ckbrm.ru/index.php?products=41>. [Дата обращения: 09 08 2022].
- [230] «ЦЕНТРАЛЬНОЕ КОНСТРУКТОРСКОЕ БЮРО СПЕЦИАЛЬНЫХ РАДИОМАТЕРИАЛОВ. Хлопчатобумажная экранирующая ткань с ферромагнитным микропроводом,» [В Интернете]. Available: <https://ckbrm.ru/index.php?products=64>. [Дата обращения: 09 08 2022].
- [231] «РАДИОСТРИМ научно-производственное предприятие. Радиоэкранирующие ткани типа «Метакрон»,» [В Интернете]. Available: <https://bk.radiostrim.ru/screening/>. [Дата обращения: 09 08 2022].
- [232] «Shielding.su Экранирующие материалы,» [В Интернете]. Available: <https://shielding.su/>. [Дата обращения: 2022 08 09].
- [233] Yang L., Phua S.L., Toh C.L. et al, «Polydopamine-coated graphene as multifunctional nanofillers in polyurethane,» RSC Adv., т. 3, pp. 6377-6385, 2013.
- [234] N. Yousefi, X. Sun, X. Lin et al, «Highly Aligned Graphene/Polymer Nanocomposites with Excellent Dielectric Properties for High-Performance Electromagnetic Interference Shielding,»

Adv. Mater., т. 26, pp. 5480-5487, 2014.