

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

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

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

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

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

Москва - 2022

Общая характеристика работы

Актуальность. 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 соглашаются во мнении, что предпочтительно, чтобы в композите между компонентами имелась также химическая связь

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) уже традиционно заняли свое место в качестве легковесных прочных конструкционных материалов. 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.

Среди огромного количества разрабатываемых композиционных материалов можно выделить феррит-полимерные композиты (ФПК). Такие композиты, как правило, состоят из полимерной матрицы и магнитного наполнителя разной формы: сферы, сфероиды, пластинки, стержни. В ФПК в качестве наполнителей выступают ферриты – соединения оксидов железа с оксидами других металлов. Наполнители из ферритов-шпинелей имеют большой потенциал для практических применений, поскольку с помощью замещений ионов железа такими металлами как Zn, Mn, Co, Ni, Cd, Cu и редкоземельными элементами

можно в широком диапазоне изменять магнитные и электрические свойства синтезируемых оксидов. Актуальность научных исследований, связанных с ферритами-шпинелями, можно оценить по количеству публикаций, которые имеются в базах цитирования Scopus. На рисунке 1 видно, что количество документов, по ключевым словам, «Spinel Ferrite», имеет возрастающий тренд.

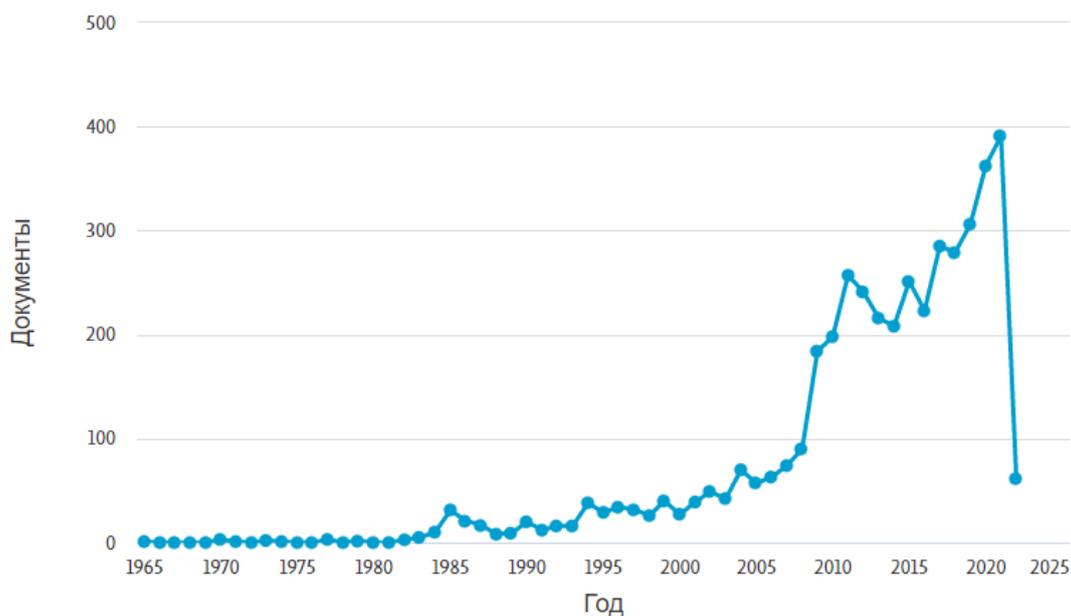


Рисунок 1 – Количество документов по запросу: «ключевое слово «Spinel Ferrite» в базе данных Scopus

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. 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 и СВЧ-диапазоне электромагнитного излучения (ЭМИ). 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 от отдельных механизмов 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:

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.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 4 публикации, в том числе 2 статьи в журналах, индексируемых в Scopus, WoS и 2 публикации в журнале, рекомендованном в ВАК РФ по специальности.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 234 наименований. Работа изложена на 222 страницах машинописного текста, содержит 22 таблицы, 186 рисунков.

Основное содержание диссертационной работы

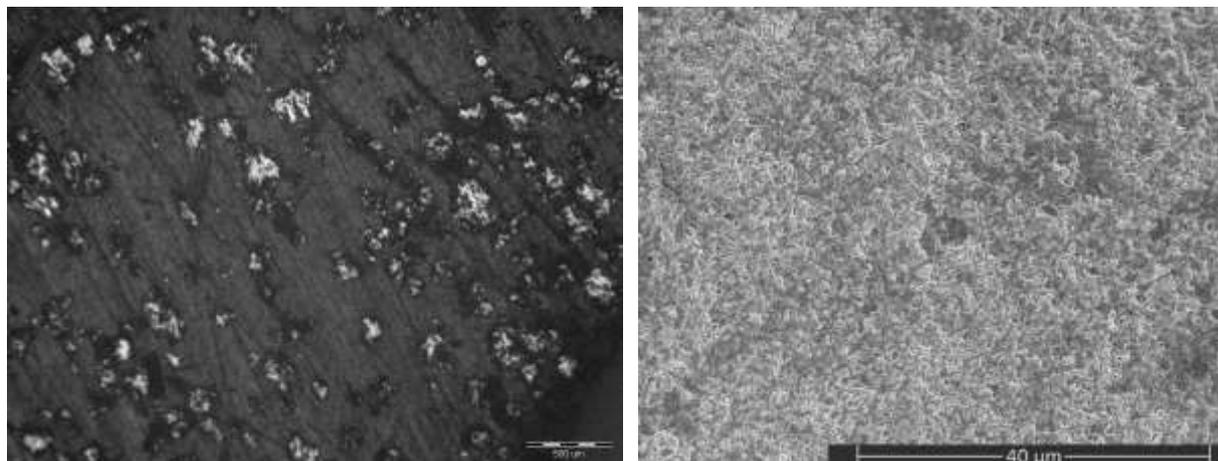
Во введении приведены аргументы для обоснования актуальности темы исследований, сформулирована основная цель и задачи, научная новизна,

практическая ценность, а также основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации посвящена литературному обзору в области исследований феррит-полимерных композитов и их применению в качестве радиопоглощающих материалов. В главе описаны кристаллическое строение, магнитные и электрические свойства Mn-Zn, Li феррошпинелей. Особое внимание уделено обзору литературы, посвященной взаимодействию электромагнитного излучения с твердыми материалами, способам оценки радиопоглощающих характеристик композитов. Проведен сравнительный анализ функциональных свойств полимерных композитных радиопоглотителей с ферритами, а также представлены методы их получения.

Во второй главе представлена информация по методике получения феррит-полимерных композитов методом термопрессования, а также методам исследования полученных образцов ФПК. В качестве магнитного наполнителя в работе использовались Mn-Zn-феррит-шпинель марки 2000НМ с химической формулой $Mn_{0,58}Zn_{0,26}Fe_{0,16}Fe_2O_4$ и $Li_{0,33}Fe_{2,29}Zn_{0,21}Mn_{0,17}O_4$. В качестве полимерных матриц были использованы порошки сополимера поливинилиденфторида П(ВДФ-ТФЭ) марок Ф-42В и Ф2М, а также полистирола марки 525. Исходные компоненты были изучены методами рентгенофазового анализа, вибрационной магнитометрией, диэлектрической спектроскопии, сканирующей электронной микроскопией. При изучении структурных свойств ФПК, помимо вышеперечисленных методов использовались дифференциально сканирующая калориметрия, инфракрасная спектроскопия. Во время получения образцов методом термопрессования производилась предварительная прессовка смеси порошков до давления ~ 200 МПа для удаления воздушных зазоров и выдержка при температуре выше точки плавления 110 или 190 °С в течение 10 мин. При измерении электромагнитных свойств композитов 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 изготавливались в форме таблеток с диаметром 12,2 мм и толщиной 1 мм. Для исследований были подготовлены композиты с объемными концентрациями Mn-Zn феррита $C_v = 0,04; 0,09; 0,14; 0,21; 0,28; 0,37; 0,61$ и Li-Mn-Zn феррита $C_v = 0,09; 0,20; 0,36; 0,6$.

Были использованы разные фракции ферритовых включений Mn-Zn феррита: < 45 мкм; 45 – 100 мкм; 100 – 200 мкм; 500 – 630 мкм. Для Li-Mn-Zn феррита размер частиц составлял 0,5 – 2 мкм. Однородность распределения включений оценивалась по снимкам оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопией. На рисунке 2 для примера показан снимок шлифованного среза кольца композита Ф42В/2000НМ (100 – 200 мкм), $C_v = 0,21$ и Ф2М/Li-Mn-Zn, $C_v = 0,6$.



а)

б)

а) Ф42В/2000НМ (100 – 200 мкм), $C_v = 0,21$; б) Ф2М/Li-Mn-Zn, $C_v = 0,6$

Рисунок 2 – Микроснимки образцов для определения равномерности распределения

Третья глава посвящена обзору литературы, посвященной расчету комплексных эффективных диэлектрической ϵ_r^* и магнитной μ_r^* проницаемостей. Также большое внимание уделено математическому описанию механизмов естественного ферромагнитного резонанса, резонанса доменных границ и частотной дисперсии магнитной проницаемости μ_r^* .

Для описания электрофизических свойств композитов часто используют подход эффективной среды или эффективных свойств композитов. Электрофизические характеристики композитного материала определяются свойствами каждого компонента (фазы), но отличны от свойств компонентов по отдельности. Свойства композитов определяются коллективным взаимодействием фаз. Для моделирования свойств композитов вводится понятие эффективной среды, которое подразумевает, что отклик гетерогенной системы на внешнее воздействие можно

рассматривать как отклик гипотетической гомогенной системы, которая дает такой же отклик как гетерогенная система при тех же условиях воздействия.

Пусть имеется диэлектрическая среда (матрица) со значением диэлектрической проницаемости ε_1 , в которой распределены диэлектрические частицы со значением диэлектрической проницаемости ε_2 . Наиболее распространенными моделями для расчета эффективной проницаемости ε_{eff} являются модель Максвелла-Гарнетта, которая выражается формулой

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

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

для статической механической смеси используется формула Бруггемана

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

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

или формула Лихтенеккера

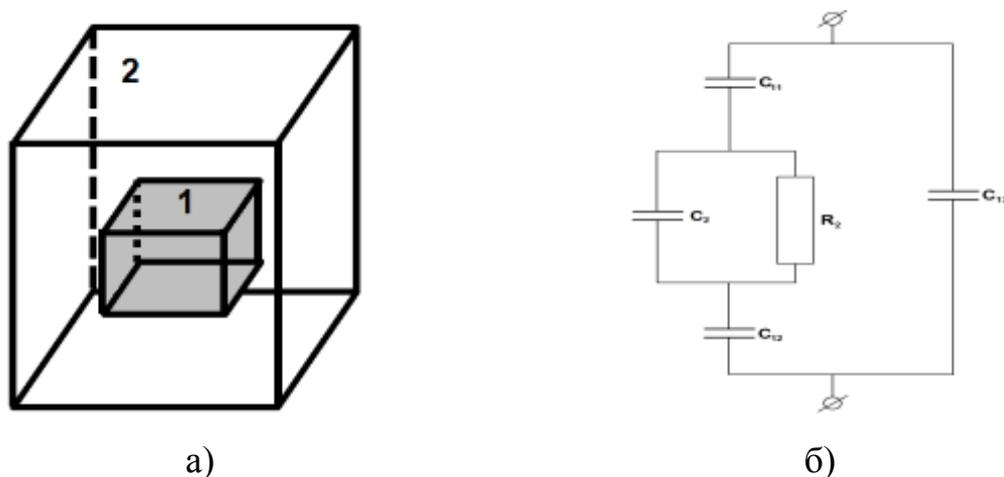
$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1^{1 - C_v} \varepsilon_2^{C_v}, \quad (3)$$

Модель Гамильтона – Кроссера вводит фактор формы ($n = 3 - 6$) в выражение для расчета эффективной проницаемости включений из несферических частиц.

$$\frac{\varepsilon_{eff}}{\varepsilon_1} = \frac{\alpha_\varepsilon + (n-1) + (n-1)(\alpha_\varepsilon - 1)C_v}{\alpha_\varepsilon + (n-1) + (1 - \alpha_\varepsilon)C_v}, \quad (4)$$

Основной проблемой расчета эффективных проницаемостей по существующим базовым моделям является то, что при выводе формул сложно учесть взаимную поляризацию соседних включений. Также результаты расчетов могут плохо согласовываться с экспериментом в случае высоких значений α_ε (при сильном различии в значениях диэлектрической проницаемости матрицы и включений) и не учитывают частоту электромагнитного излучения. Для учета в моделях эффективной проницаемости электросопротивления наполнителя ρ , комплексных значений $\varepsilon_1', \varepsilon_1'', \varepsilon_2', \varepsilon_2''$ была использована следующая модель расчета: диэлектрическая проницаемость рассчитывается через эквивалентную электрическую схему, в которой проводящее включение представляется

как параллельные конденсатор с резистором (конденсатор с токовой утечкой), а матрица как последовательно-параллельное соединения конденсаторов. На рисунке 3 представлены поясняющие схемы к модели.



а) – схематическое представление элементарного объема композита; б) – эквивалентная электрическая схема

Рисунок 3 – Представление элементарного объема композита (1 – проводящее включение, 2 – матрица) и его электрическая схема замещения

Конечное выражение для расчета диэлектрической проницаемости композита можно записать как:

$$\varepsilon_0 \varepsilon_{eff} = \frac{C_v^{\frac{2}{3}} \varepsilon_0 \varepsilon_1 (1 + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2 \rho)}{i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_1 \rho C_v^{\frac{1}{3}} + (1 - C_v^{\frac{2}{3}}) (1 + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_2 \rho)} + \varepsilon_0 \varepsilon_1 (1 - C_v^{\frac{2}{3}}). \quad (5)$$

В поликристаллических ферритах и композитах на их основе спектр магнитной проницаемости можно представить как суперпозицию двух типов магнитных резонансов: естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) и резонанса доменных границ (РДГ). В случае Mn-Zn ферритов подгонка экспериментальных спектров производится по формуле (6) для композитов, (7) для спеченных объемных образцов. Формулы для расчета приведены ниже:

$$\mu_{eff} = 1 + \chi_{dw} + \chi_{sp} = 1 + \frac{\omega_{dw}^2 \chi_{dw}}{\omega_{dw}^2 + \omega^2 + i\omega\beta} + \frac{\chi_{sp}}{1 + i\frac{\omega}{\omega_{sp}}}, \quad (6)$$

$$\mu_{eff} = 1 + \chi_{dw} + \chi_{sp} = 1 + \frac{\omega_{dw}^2 \chi_{dw}}{\omega_{dw}^2 + \omega^2 + i\omega\beta} + \frac{\chi_{sp} \omega_{sp} (\omega_{sp} + i\omega\alpha_{sp})}{(\omega_{sp} + i\omega\alpha)^2 - \omega^2}. \quad (7)$$

где ω_{dw} – круговая частота, $\omega_{dw} = 2\pi f_{dw}$, РДГ,

χ_{dw} – магнитная восприимчивость для движения доменных границ,
 ω_{sp} – круговая частота, $\omega_{sp}=2\pi f_{sp}$, ЕФМР (релаксационный механизм),
 χ_{sp} – магнитная восприимчивость для гиромагнитного вращения спина,
 α_{sp} – коэффициент затухания вращения спина,
 β – коэффициент затухания движения доменных границ,
 f – частота ЭМИ.

Довольно часто для расчета эффективной магнитной проницаемости феррит-полимерных композитов при невысоком содержании объемной доли используется модель Максвелла-Гарнета. При расчете принимается, что относительная магнитная проницаемость матрицы μ_1 равна 1, тогда эффективную проницаемость композита можно оценить через выражение

$$\mu_{eff} = \frac{\mu_2(1+2C_v)+2(1-C_v)}{\mu_2(1-C_v)+(2+C_v)}, \quad (8)$$

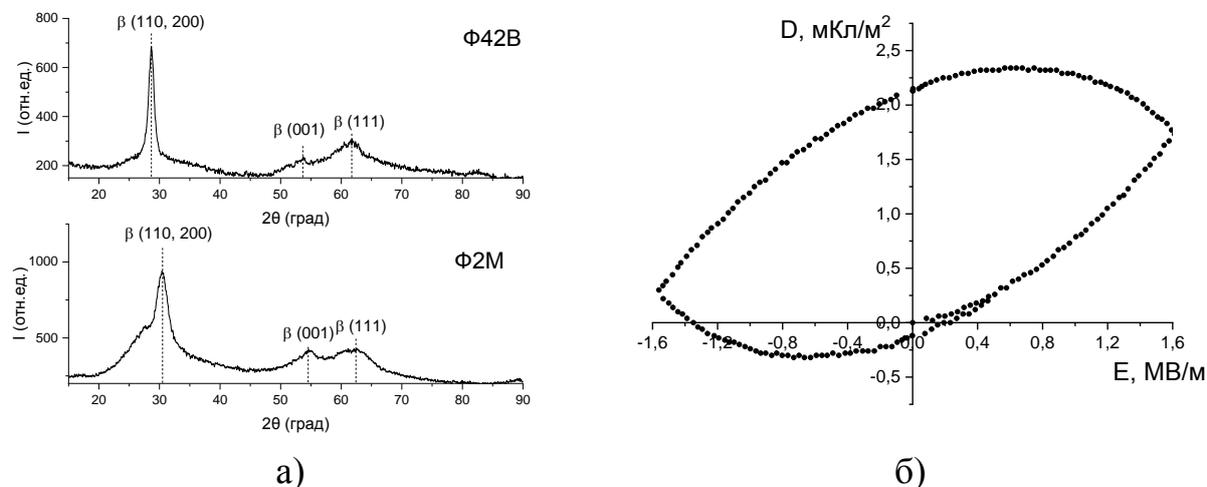
Другая модель для расчета (модель когерентных полей) эффективной проницаемости была разработана для поликристаллических керамических ферритов, в которых магнитные зерна имеют магнитную проницаемость > 1 и изолированы друг от друга немагнитной прослойкой. Аналогично можно рассмотреть матричный феррит-полимерный композит, в котором ферритовые частицы окружены немагнитной полимерной прослойкой. В таком случае эффективная магнитная проницаемость композита можно записать как

$$\mu_{eff} = \frac{\mu_2}{(1-\mu_2)C_v^{1/3}+\mu_2}. \quad (9)$$

В четвертой главе обсуждаются полученные экспериментальные результаты рентгенофазового анализа, диэлектрической спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, СВЧ-измерений, дифференциально-сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии. Проводится анализ применения моделей эффективной среды для расчета эффективных проницаемостей, а также моделируются радиопоглощающие свойства полученных композитов.

На рисунке 4 представлены данные рентгенофазового анализа (Ф2М, Ф42В) и зависимость электрической индукции от внешнего поля для пленки Ф42В, полученной методом термопрессования. Можно отметить, что на дифрактограммах присутствуют рефлексы от сегнетоэлектрической

β -фазы ПВДФ (рисунок 4а), а зависимость $D(E)$ характеризуется гистерезисом (рисунок 4б). Данный факт свидетельствует о том, что методом термопрессования сополимеры Ф42В, Ф2М кристаллизуется с преимущественной сегнетоэлектрической фазой ПВДФ.



а) – дифрактограммы рентгенофазового анализа пленки Ф42В, Ф2М; б) – зависимость электрической индукции от поля $D(E)$ для пленки Ф42В

Рисунок 4 – Результаты рентгенофазового анализа и гистерезисная зависимость $D(E)$ для пленки Ф42В

Измеренные спектры комплексной диэлектрической проницаемости образцов Ф42В и ПС525 (рисунок 5) в широком диапазоне частот показывают, что в полукристаллическом сополимере ПВДФ присутствует выраженный релаксационный процесс, связанный с поляризационным β_1 -процессом (дипольно-сегментальный процесс вращения макромолекулы или кооперативное смещение кинетических сегментов главной цепи). 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 5а). В спектрах ПС525 выраженной дисперсии диэлектрической проницаемости (рисунок 5б) не обнаружено, а ϵ_r'' в диапазоне частот 25 Гц – 7 ГГц имеет значение $< 0,001$.

Рентгенофазовый анализ используемых порошков Mn-Zn ферритов (рисунок 6а) показал, что все порошки имеют исключительно фазу феррита-шпинели. Вибрационная магнитометрия Mn-Zn ферритов свидетельствует о высокой удельной намагниченности насыщения $67 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{г}$ и магнитомягких свойствах, что обусловлено наличием исключительно шпинельной фазы в феррите. Порошки Li-Mn-Zn феррита имеют небольшое содержание $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а измеренные удельная

намагниченность насыщения и коэрцитивная сила составила $38,3 \text{ Гс}\cdot\text{см}^3/\text{Г}$ и 36 Э , соответственно.

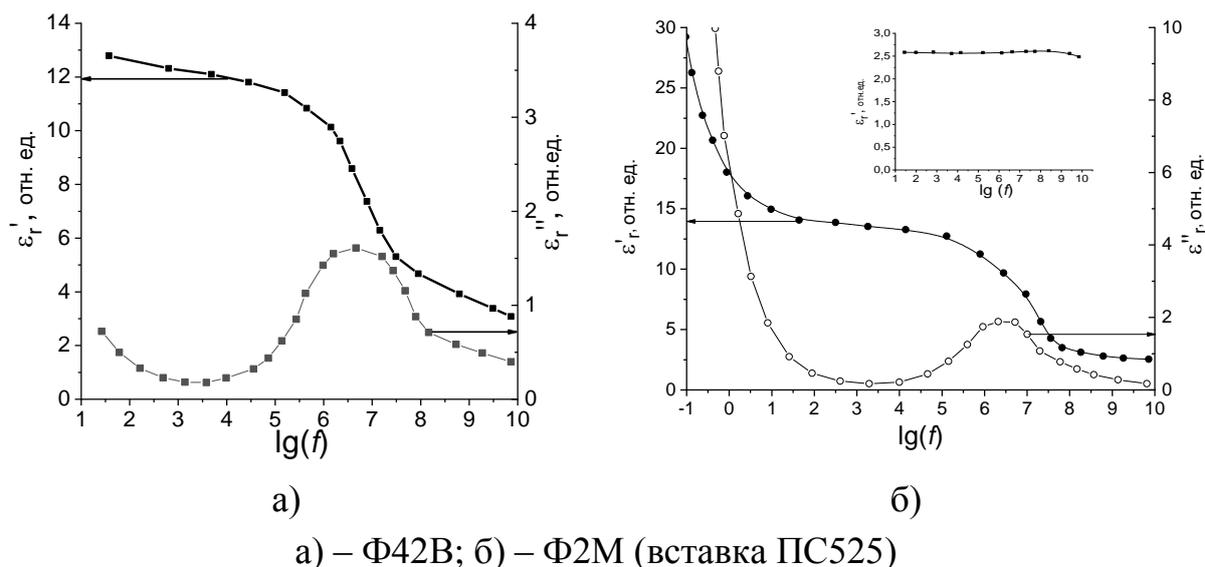
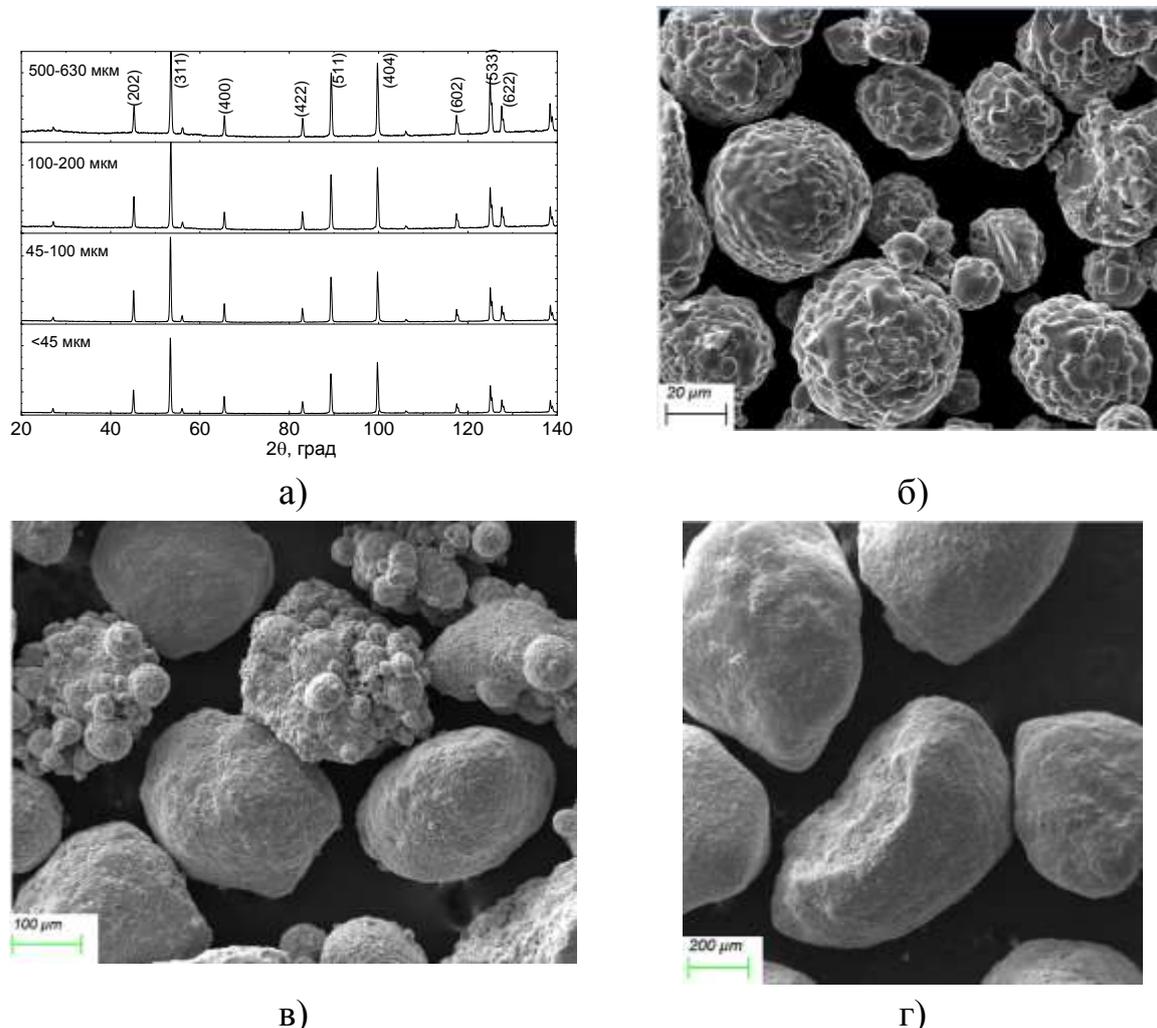


Рисунок 5 – Сравнение спектров диэлектрической проницаемости образцов Ф42В, Ф2М и ПС525 в широком диапазоне частот

Микроснимки СЭМ показали, что при увеличении среднего размера ферритовых гранул частицы меняют свою форму со сферической на эллипсоидальную. В фракциях 45-100 мкм, 100-200 мкм обнаружены частицы сложной формы, которые состоят из спеченных вместе частиц малых размеров (рисунок 6 в-г). На примере ФПК Ф42В/2000НМ ($< 45 \text{ мкм}$) продемонстрировано, что спектры комплексной диэлектрической проницаемости (рисунок 7) не имеют выраженной дисперсии в СВЧ-диапазоне, в то время как в радиочастотной области (25 Гц – 1 МГц) изменение значений ϵ_r^* связаны с релаксацией, вызванной дипольной тепловой поляризацией в полимере П(ВДФ-ТФЭ) и объемозарядной поляризацией на границе раздела феррит-полимерная матрица. Также были измерены температурные зависимости ϵ_r^* и $\sigma_{\text{DC,AC}}$ для композитов Ф42В/2000НМ, Ф2М/Li-Mn-Zn феррит. Особенностью температурных зависимостей проводимости ФПК Ф42В/2000НМ является уменьшение значений проводимости с увеличением температуры. Важно отметить, что ферритовые включения характеризуются разной электропроводностью: у Mn-Zn феррита $\sigma_{\text{DC}} = 0,06 \text{ См/м}$, а у Li-Mn-Zn феррита $\sigma_{\text{DC}} = 4,7 \cdot 10^{-7} \text{ См/м}$. Диэлектрическая проницаемость феррита зависит от наличия поляронов (дефектных областей, примесных атомов) и ионной поляризации (ионной проводимости), однако существует ещё один

фактор, влияющий на значение ϵ_r^* . Поскольку высокая проводимость зерен Mn-Zn феррита связана с перескоковым механизмом электронов между Fe^{2+} и Fe^{3+} , то на высоких частотах данный механизм может обуславливать высокое значение диэлектрической проницаемости. Это в сильной степени может влиять на радиопоглощающие характеристики ФПК с добавлением Mn-Zn ферритов.

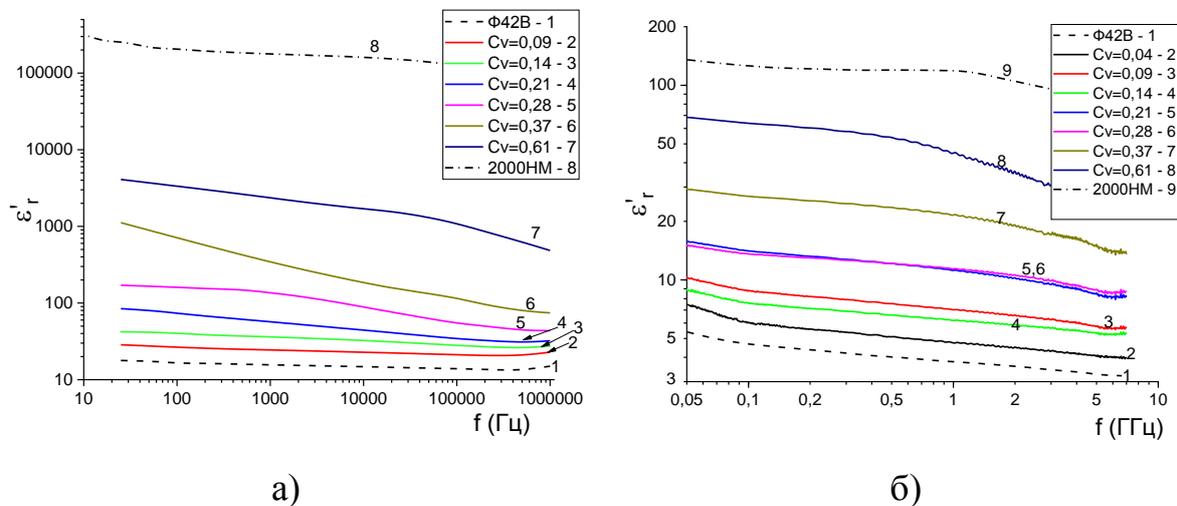


а) – дифрактограммы РФА; б) – фракция < 45 мкм; в) – фракция 100-200 мкм; г) фракция –500-630 мкм

Рисунок 6 – Рентгенофазовый анализ и микроснимки СЭМ порошков 2000НМ разной фракции

Резкое изменение значения комплексной магнитной проницаемости μ_r^* в изучаемых ФПК связано с процессами ФМР и РДГ в феррите (рисунок 8а). Особенностью измеренных ФПК спектров является сдвиг дисперсии, который выражается в изменении частотного положения максимального значения μ_r'' (рисунок 8б). Разложение спектров

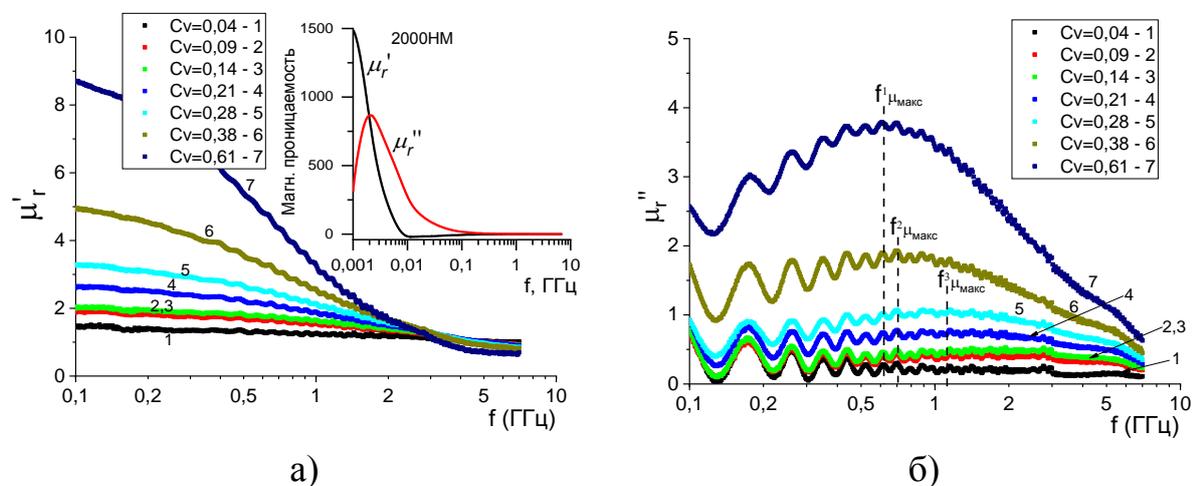
магнитной проницаемости по формуле (6) для Ф42В/2000НМ, показывает, что сдвиг области дисперсии связан с изменением частот ЕФМР ω_{sp} и РДГ ω_{dw} , причем сдвиг ЕФМР более выражен. Явление ЕФМР в ферритах определяется прецессией вектора намагненности, зависящей от внутреннего поля. Внутренне поле, в свою очередь, определяется магнитной кристаллографической анизотропией, анизотропией роста (напряжений), полем размагничивающих факторов и т. д. На ферритовые включения ФПК действуют размагничивающие поля, которые изменяют коллективную прецессию векторов намагненности в феррите за счет изменения внутреннего поля в отдельной частице. Помимо этого, изолированные магнитные частицы в полимере представляют собой систему из магнитных диполей. При низких концентрациях взаимодействие между диполями слабо, и им легче поворачиваться по внешнему магнитному полю до более высоких частот, по сравнению с диполями в сплошном поликристалле феррита. Также данный сдвиг согласуется с законом Сноэка $(\mu_s - 1)f_{sp}^2 = (\gamma 4\pi M_s)^2$, который утверждает, что с изменением статической проницаемости частота резонанса должна возрастать, поскольку намагненность насыщения не изменяется. В Li-Mn-Zn феррита особенность магнитного спектра заключается в том, что области ЕФМР и РДГ явно разделены. В композитах явное разрешение этих областей дисперсии отсутствует (рисунок 9).



а) – диэлектрическая проницаемость ε'_r в низкочастотной области; б) – диэлектрическая проницаемость ε'_r в высокочастотной области

Рисунок 7 – Спектры диэлектрической проницаемости композитов
Ф42В/2000НМ (< 45 мкм)

Результаты разложения спектров $\mu_r^*(f)$ и применение моделей эффективной магнитной проницаемости на примере композита Ф42В/2000НМ показано на рисунке 10. Было установлено, что для расчета магнитной восприимчивости χ_{sp} и ω_{dw} подходит когерентная модель, а для расчета χ_{dw} и ω_{sp} модель Максвелла-Гарнетта. Результаты анализа применимости формул для расчета эффективной диэлектрической проницаемости для включений фракции < 45 мкм показаны на рисунке 11. Анализ показал, что для частот 25 Гц – 100 кГц для концентраций $C_v < 0,28$ удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных значений проницаемости наблюдается для моделей Бруггемана и Лихтенеккера.



а) – действительная часть; б) – мнимая часть

на вставке – спектр комплексной магнитной проницаемости
феррита 2000НМ

Рисунок 8 – Спектры комплексной магнитной проницаемости композитов
Ф42В/2000НМ (< 45 мкм)

При высоких значениях частоты электромагнитного излучения (от 1 ГГц) хорошая сходимость наблюдается для модели расчета эффективной диэлектрической проницаемости для композита диэлектрик/проводник.

Чтобы продемонстрировать эффективность применения сегнетоэлектрического полукристаллических полимеров Ф42В, Ф2М в качестве матрицы для радиопоглощающего материала были подготовлены 2 серии образцов: Ф42В/2000НМ (< 45 мкм), Ф2М/Li-Mn-Zn феррит,

ПС525/2000НМ (< 45 мкм) и ПС525/Li-Mn-Zn феррит с одинаковыми объемными долями. Было обнаружено, что полученные композиты имеют идентичные спектры магнитной проницаемости. Разница в значениях диэлектрической проницаемости ФПК ПС525/2000НМ объясняется более низким значением ϵ_r^* у полистирола. Измеренные спектры коэффициента отражения на металлической пластине при толщине $h = 6$ мм представлены на рисунках 12, 13. Видно, что максимальное ослабление интенсивности электромагнитного излучения для композита Ф42В/2000НМ $C_v = 0,09$ составляет более 20 дБ, в то время как для состава ПС525/2000НМ ослабление составляет для данной концентрации составляет менее 5 дБ. Можно утверждать, что для композитов с матрицей из сополимеров ПВДФ высокого радиопоглощения можно добиваться при меньшей загрузке магнитными частицами, что улучшает массогабаритные показатели.

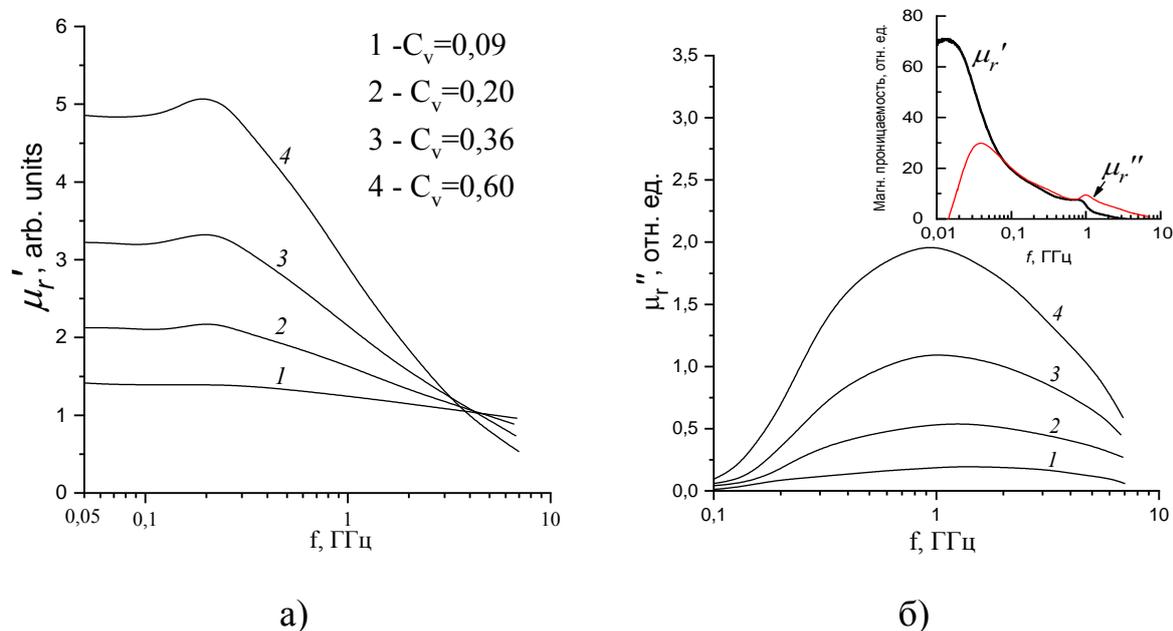
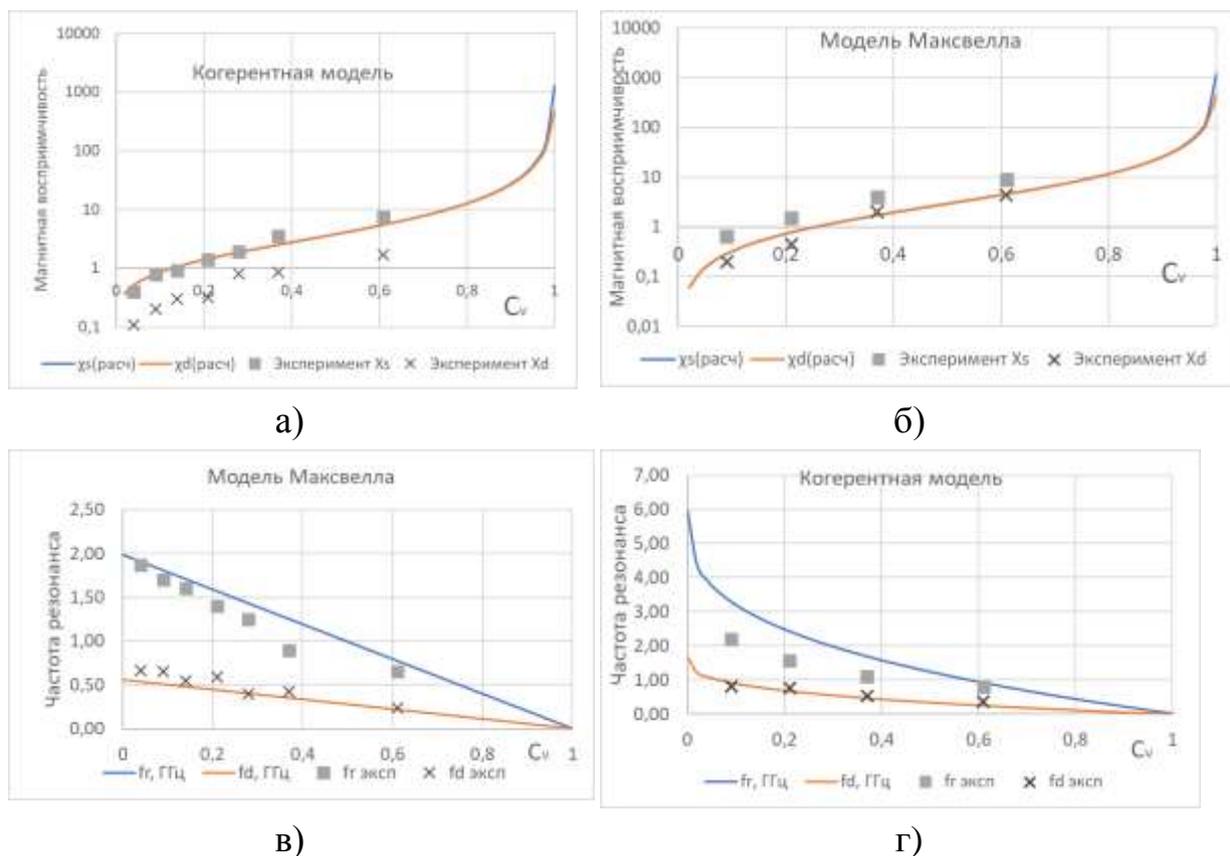


Рисунок 9 – Спектры комплексной магнитной проницаемости композитов Ф2М/Li-Mn-Zn феррит

Объяснение высокому поглощению (на примере Ф42В/2000НМ) в композитах с матрицей из Ф42В, Ф2М 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 ПС525 (рисунок 13а). Высокие значения тангенса угла диэлектрических и магнитных потерь обуславливают

высокое поглощение электромагнитного излучения в СВЧ диапазоне, что можно видеть по спектрам коэффициента затухания электромагнитной волны α (рисунок 13б).

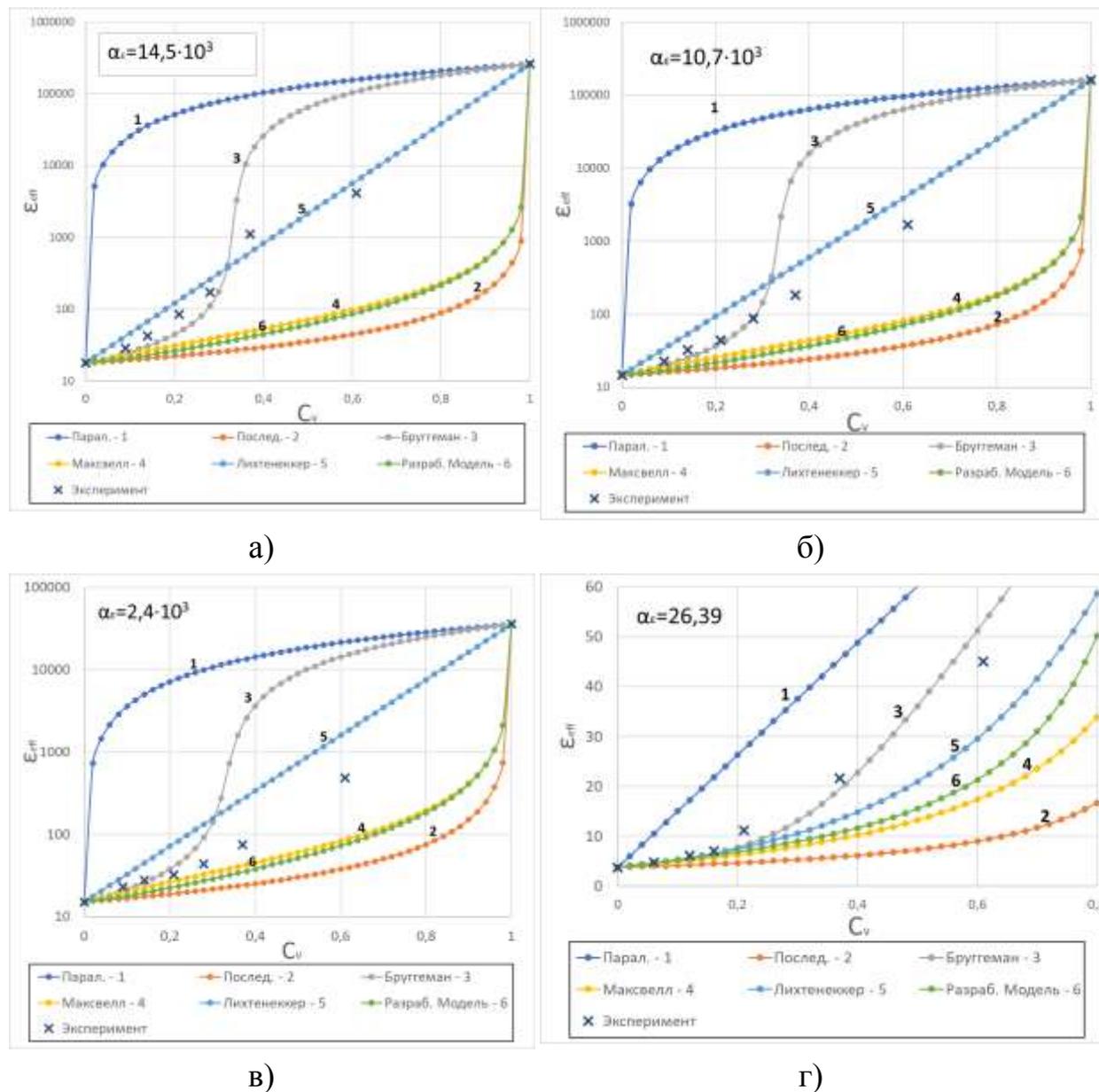


а) – расчет магнитной восприимчивости для – Ф42В/2000НМ(< 45 мкм); б) – расчет магнитной восприимчивости для Ф42В/2000НМ(100-200 мкм); в) – расчет частот резонанса для Ф42В/2000НМ(< 45 мкм); г) – расчет частот резонанса для Ф42В/2000НМ(45-100 мкм)

Рисунок 10 – Демонстрация применимости формул Максвелла-Гарнетта и когерентной модели для расчета параметров резонансных спектров

Несмотря на большие значения α_ϵ для концентрированных композитов, пиковое ослабление в дБ на спектрах коэффициента отражения не превышает 10 дБ для Ф42В/2000Нм. Это можно объяснить тем, что не выполняется условие согласования характеристических импедансов. Помимо этого, можно отметить, что с увеличением концентрации происходит сдвиг максимума поглощения в область низких частот, что согласуется со значительным сдвигом частоты резонанса ω_{sp} . В ФПК с добавлением Li-Mn-Zn феррита наблюдается обратная картина:

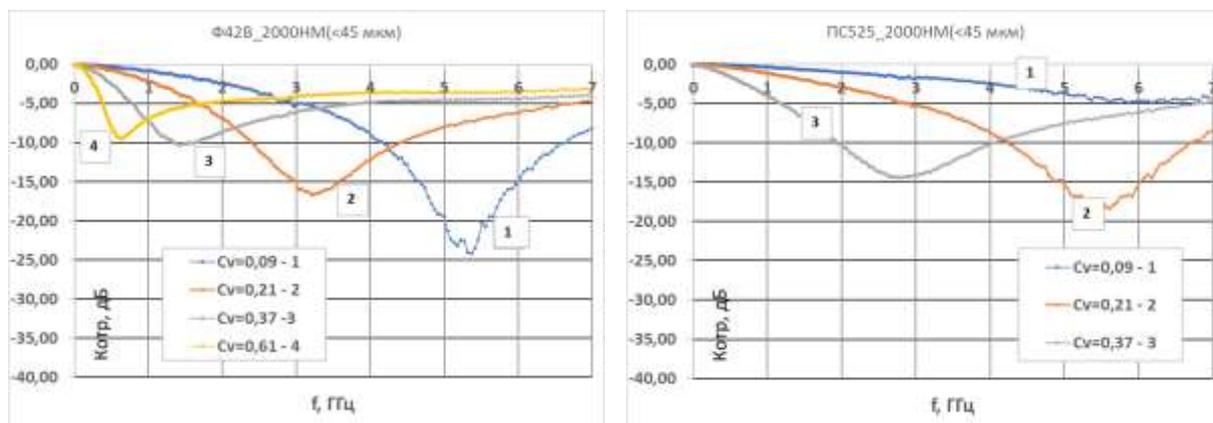
высоким радиопоглощением характеризуются композиты с объемным содержанием феррита $> 0,2$.



а) – $f = 25$ Гц; б) – $f = 10$ кГц; в) – $f = 1$ МГц; г) – $f = 1$ ГГц; $\alpha_\epsilon = \epsilon_2/\epsilon_1$
 Рисунок 11 – Результаты анализа применимости базовых моделей расчета эффективной проницаемости композитов и разработанной модели при различных частотах

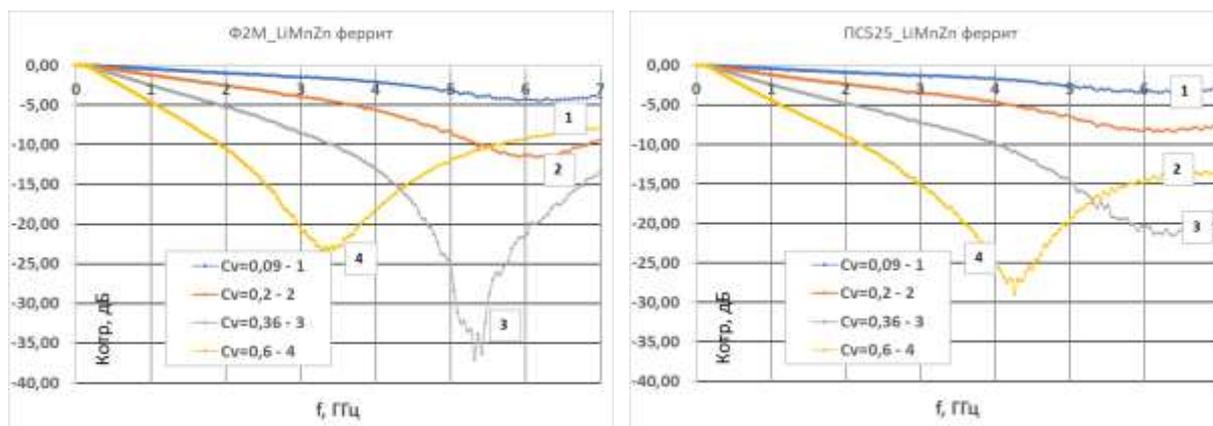
Было установлено, что при внедрении в полимер П(ВДФ-ТФЭ) ферритовых микрочастиц полимер сохраняет преимущественную кристаллическую β -фазу, что было подтверждено методами РФА и ИК-спектроскопии (рисунок 14). На примере композита Ф42В/2000НМ (< 45 мкм) ИК-спектр содержит полосы поглощения при 400 и 528 см^{-1} , которые

относят к Mn–Zn ферриту, а полосы при 447, 510 и 838 см^{-1} – к β -фазе ПВДФ [16]. Из спектров видно, что соотношение интенсивностей I_{510}/I_{483} увеличивается в более концентрированных композитах; это говорит о возрастании доли электроактивной β -модификации при введении ферритовых частиц, так как полосу при 483 см^{-1} относят к менее полярной параэлектрической γ -фазе.



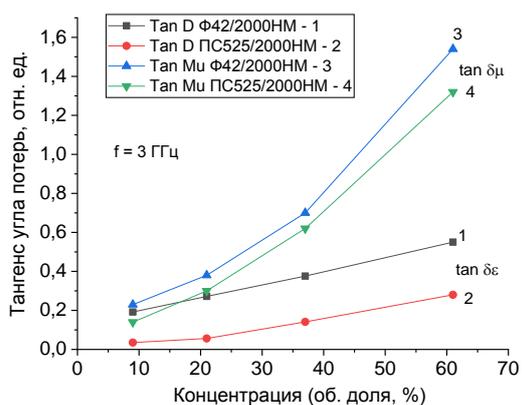
а) б)
а) – $\Phi 42В/2000НМ$; б) – $ПС525/2000НМ$

Рисунок 11 – Спектры коэффициента отражения на металлической пластине полученных ФПК

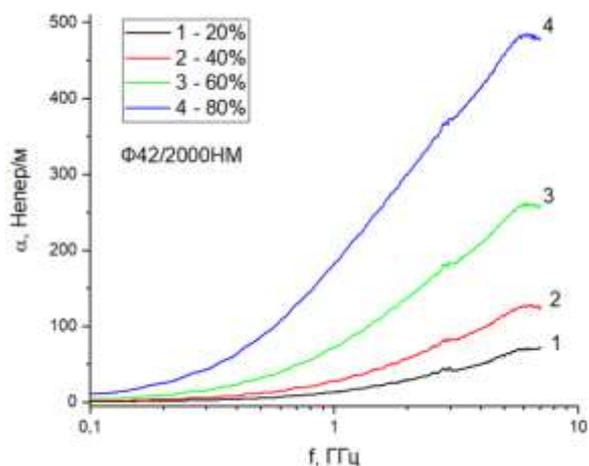


а) б)
а) – $\Phi 2М/Li-Mn-Zn$ феррит; б) – $ПС525/Li-Mn-Zn$ феррит

Рисунок 12 – Спектры коэффициента отражения на металлической пластине полученных ФПК

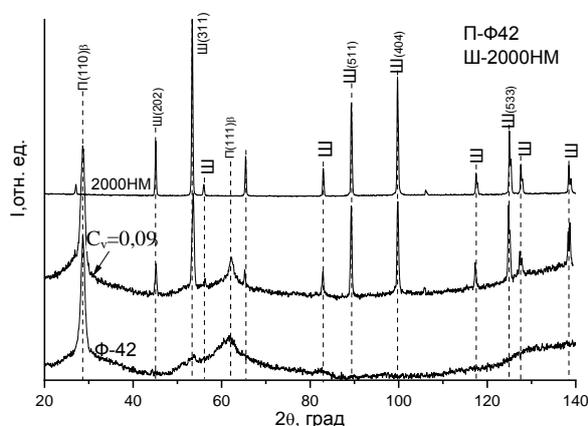


а)

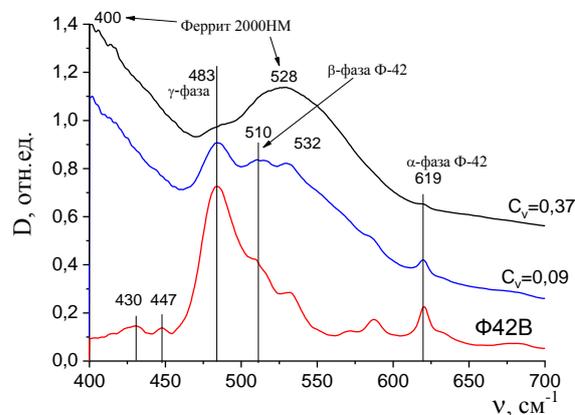


б)

а) – концентрационная зависимость тангенсов углов потерь при частоте 3 ГГц; б) – спектры коэффициента затухания для Φ42В/2000НМ (<45 мкм)
 Рисунок 13 – Зависимость тангенсов угла магнитных и диэлектрических потерь и спектры коэффициента затухания



а)



б)

а) – дифрактограмма РФА для композита $C_v = 0,09$; б) – ИК-спектры КОМПОЗИТОВ

Рисунок 14 – Результаты рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии композитов Φ42В/2000НМ (< 45 мкм)

Зависимость значений магнитной проницаемости и диэлектрической проницаемости в ФПК от размера частиц Mn-Zn феррита представлена на рисунке 15. Как можно видеть из рисунка при малых концентрациях проницаемость слабо зависит от размера частиц. При высоких концентрациях феррита ($C_v > 0,37$), когда достигается электрическая перколяция и замыкание магнитного потока, значения проницаемостей возрастают при увеличении размера ферритовых гранул. Это связано с

более эллипсоидальной формой ферритовых частиц, уменьшением удельной поверхности дефектов, а также меньшими значениями размагничивающих и деполяризующих полей.

Изменение размера частиц оказывает влияние на радиопоглощающие свойства исследуемых ФПК. Это можно продемонстрировать с помощью 3D поверхностей коэффициента отражения, рассчитанных с помощью формул

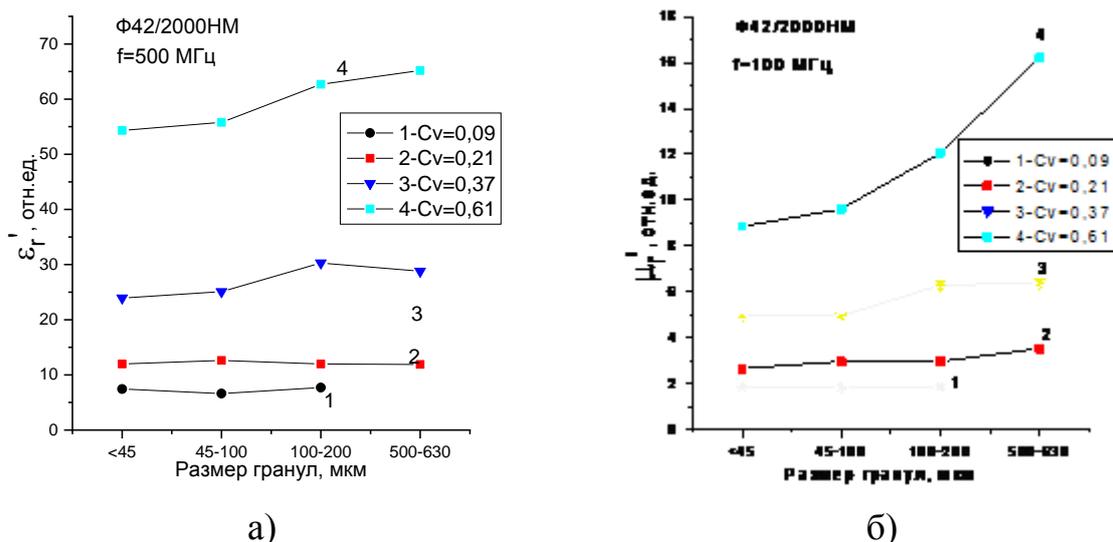
$$Z_{in}=Z_m \tanh(-\gamma h), \quad (10)$$

где $Z_m=Z_0 \sqrt{|\mu_r^* / \varepsilon_r^*|}$ – волновое сопротивление внутри РПМ;

$\gamma=i\omega c^{-1} \sqrt{\mu_r^* \varepsilon_r^*}$ – коэффициент распространения.

$$K_{omp}=20 \lg |(Z_{in}-Z_0)/(Z_{in}+Z_0)|. \quad (11)$$

Результаты моделирования представлены на рисунке 16. Видно, что наилучшие радиопоглощающие характеристики имеет композит с размером гранул 100-200 мкм. При толщинах 5 – 10 мм в данном композите пиковые значения $|K_{отр}|$ составляют не менее 20 дБ с полосой поглощения на уровне 10 дБ > 2 ГГц. Данный факт можно связать с наличием частиц сложной формы, что было отмечено ранее на микрофотографиях СЭМ.



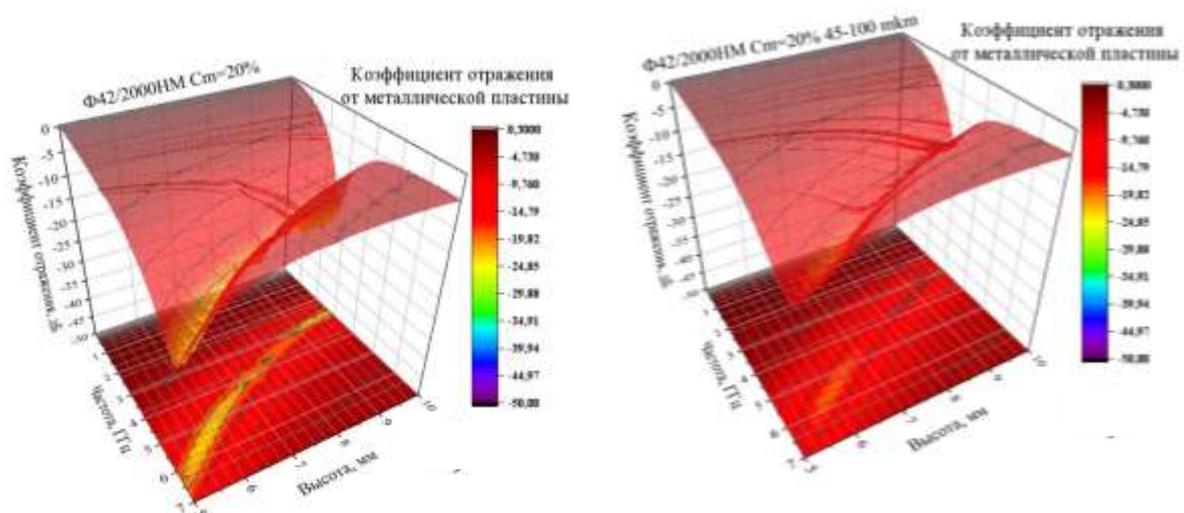
а) – диэлектрическая проницаемость; б) – магнитная проницаемость
 Рисунок 15 – Зависимость диэлектрической проницаемости и магнитной проницаемости от размера ферритовых гранул в композите Φ42/2000NM

В таблице 1 приведены параметры спектров коэффициента отражения для некоторых толщин рассматриваемых композитов.

Высококонтрированные композиты Ф42В/2000НМ могут служить как эффективные радиоэкранирующие материалы с низким уровнем отраженного сигнала. Зависимости эффективности экранирования SE_T , и эффективности экранирования за счет отражения SE_R , эффективности экранирования за счет поглощения SE_A разрабатываемых ФПК представлены на рисунке 17. Видно, что максимальное значение SE_T для композита с $C_v=0,61$ составляет ~ -33 дБ в частотном диапазоне 1 – 7 ГГц, в то время как SE_R в этом диапазоне не менее - 3 дБ. По рассчитанным спектрам SE_A по формуле $SE_A=-8,686h\alpha$ 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 композита с $C_v=0,61$; для КМ с $C_v=0,37$ $SE_A = -10 \div -25$ дБ.

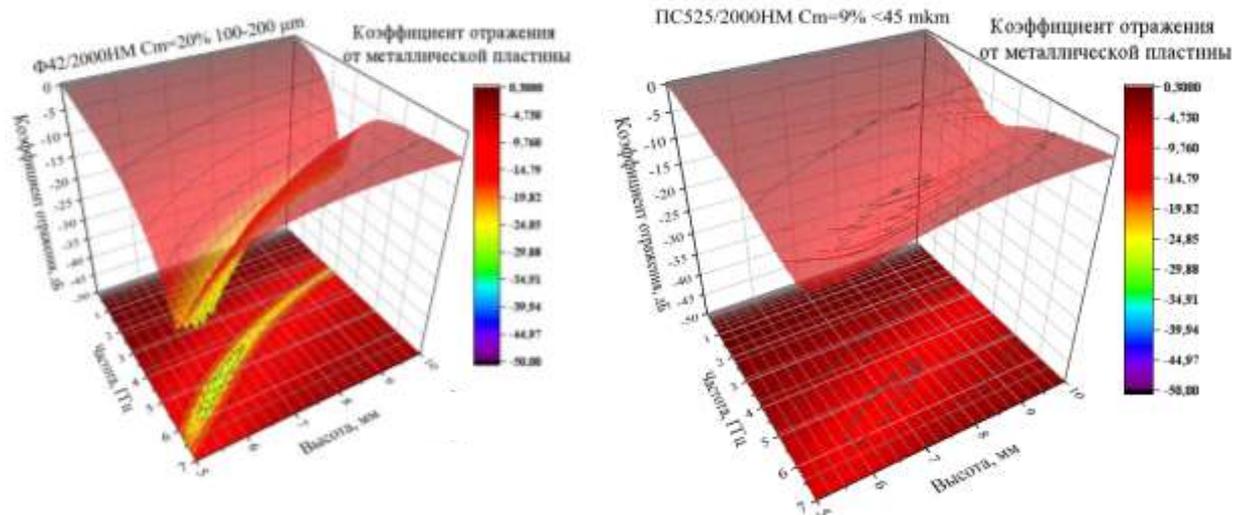
Таблица 3 – Параметры поглощающего материала ($K_{отр}$, $f(K_{отр})$, Δf , h) и расчетные значения Z_{in}/Z_0 (нормализованный импеданс) для композитов 2000НМ

Состав	$K_{отр}$, дБ	f , ГГц	Δf , ГГц	h , мм	Z_{in}/Z_0	ϵ_r'	μ_r'
Ф42В/2000НМ(<45мкм) $C_v=0,09$	-24,19	5,37	2,44	5,9	1,19	5,74	1,23
Ф42В/2000НМ(<45 мкм) 0,21	-16,7	3,21	1,98	6,4	0,75	9,3	2,52
Ф42В/2000НМ(100-200 мкм) 0,09	-22,01	6,41	2,51	5	1,19	5,71	1,21
Ф42В/2000НМ(100-200 мкм) 0,21	-14,58	3,39	2,05	6,3	0,7	9,23	2,54
Ф2М/Li-Mn-Zn шпинель 0,36	-28,46	4,69	3,97	6,5	1,09	4,5	0,2
Ф2М/Li-Mn-Zn шпинель 0,60	-30,2	2,84	3,17	6,78	0,95	5,96	0,26
Ф42- 2000НМ(500- 630 мкм) 0,21	-12,2	4,37	2,5	6	1,4	9,5	1,25



а)

б)

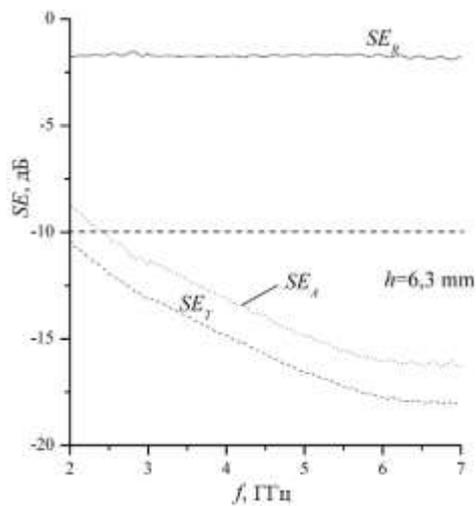


в)

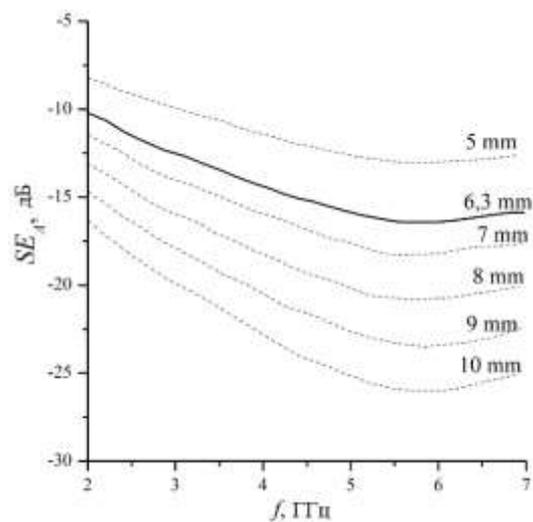
г)

а) – размер гранул 45 мкм; б) – размер гранул 45-100 мкм; в) – размер гранул 100-200 мкм; г) композит ПС525/2000НМ (<45 мкм)

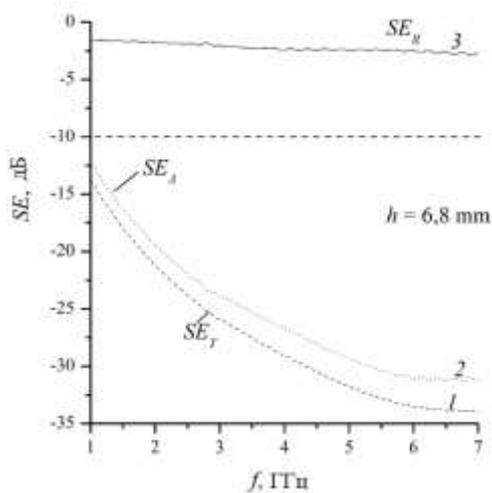
Рисунок 16 – Поверхности коэффициента отражения от металлической пластины для композита Φ42/2000НМ с объемной долей 0,09



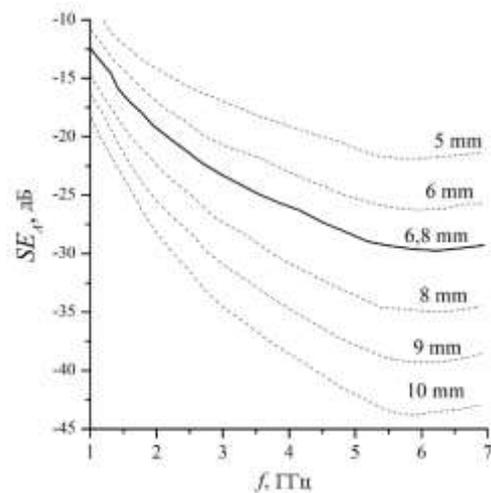
а)



б)



в)



г)

Рисунок 17 – Экспериментальные зависимости эффективности экранирования SE_T , SE_R , SE_A и расчетные спектры SE_A (жирная линия – эксперимент, пунктир – расчет) для образцов с $C_v=0,37$ (а, б), $0,61$ (в, г)

В пятой главе представлен сравнительный анализ радиопоглощающих характеристик полученных ФПК со свойствами композитов из других научных источников и коммерчески доступных радиопоглощающих материалов. Сравнение проводилось не только по функциональным свойствам, но также и с учетом технологичности композитного радиопоглотителя, массогабаритных показателей, рабочему температурному диапазону.

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 ~ 130 °С).
- 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_{omp} 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/ $Li_{0,33}Fe_{2,29}Zn_{0,21}Mn_{0,17}O_4$ 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) Продемонстрировано, 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 объёмной 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 радиозэранирующие 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 $\text{Li}_{0,33}\text{Fe}_{2,29}\text{Zn}_{0,21}\text{Mn}_{0,17}\text{O}_4$ /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.