

На правах рукописи



Коровин Евгений Юрьевич

**МИКРОВОЛНОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПЕКТРОВ
ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕХАНИЧЕСКИ
АКТИВИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ГЕКСАФЕРРИТОВ**

Специальность 01.04.03 – «Радиофизика»

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

Томск – 2009

Работа выполнена на кафедре радиоэлектроники ГОУ ВПО
«Томский государственный университет».

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук,
доцент Суслиев Валентин Иванович

Официальные оппоненты:
доктор физико-математических наук,
профессор Якубов Владимир Петрович


кандидат физико-математических наук,
Перфильев Виктор Иванович

Ведущая организация:
Институт физики им. Л.В. Киренского
СО РАН, г. Красноярск

Защита состоится « 5 » ноября 2009 г. в 14 часов 30 мин. на заседании специализированного совета Д 212.267.04 при Томском государственном университете: 634050, Томск, пр. Ленина, 36, ТГУ, ауд.119.

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке Томского государственного университета по адресу: г. Томск, пр. Ленина, 34а

Автореферат разослан « 2 » октября 2009 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 212.267.04  Пойзнер Б.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Научно-технический прогресс неразрывно связан с расширением масштабов применения современных радиоэлектронных систем и систем телекоммуникаций, которые представляют собой сложные комплексы большого числа радиотехнических устройств, состоящих из отдельных узлов и блоков, в которых используются различные радиокомпоненты и радиоматериалы. Повышение эффективности систем невозможно без совершенствования элементной базы, разработки и применения новых радиоматериалов. Ключевым вопросом в решении этой задачи является разработка физических основ создания материалов с заданными электромагнитными характеристиками и установление связи между потребительскими свойствами полученных веществ и конструкций из них с параметрами, определяющими технологию производства.

Постоянно расширяется номенклатура композиционных материалов, среди которых особое место занимают эластомеры с магнитными наполнителями. В современной микроволновой аппаратуре, обладающей высоким быстродействием, миниатюрностью и низким энергопотреблением, наиболее успешно работают эластомеры на основе ферритов с гексагональной кристаллической структурой (гексаферритов). Они применяются в качестве сердечников катушек индуктивности, циркуляторов, вентилях и фазовращателей. Радиопоглощающие материалы (РПМ) находят широкое применение для решения проблем электромагнитной совместимости отдельных блоков сверхвысокочастотной аппаратуры; в качестве элементов защитных устройств от вредного действия микроволнового излучения на биологические объекты; для создания безэховых камер; для снижения радиозаметности объектов различного назначения. Конструирование эластомеров с заданными характеристиками основано на физических механизмах взаимодействия электромагнитного излучения с веществом и взаимосвязи статических и динамических электромагнитных характеристик. В последнее время наблюдается быстрое развитие производства и применения наноструктурных магнитных устройств, обладающих новыми потребительскими свойствами, поскольку электромагнитные характеристики наноматериалов принципиально отличаются от таковых для массивных материалов. Актуальность проблемы подтверждается многочисленными конференциями, семинарами и симпозиумами, проводимыми международным сообществом и нарастающим потоком научных публикаций в различных изданиях по этой тематике.

Состояние вопроса. Проведенный обзор литературных источников показал, что в настоящее время существенно возрос интерес к применению ферритмагнитных материалов в микроволновой области электромагнитного излучения. Это связано с успехами нанотехнологии и разработкой новых способов получения оксидных ферритмагнетиков: самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), механохимические методы синтеза, золь-гель технологии, позволившие понизить температуру окончательной стадии ферритизации до 800 – 900 °С. Наиболее активно исследуются гексаферриты W, Z и M типов, обладающие высокими дисперсионными частотами по сравнению с другими ферритами, что определяет их успешное применение в микроволновой области частот. В рассмотренных научных статьях и патентах приводятся описания ряда высокочастотных эластомеров на основе порошков гексаферритов с размерами частиц порядка 20 мкм и более. Совсем недавно появились публикации об использовании наноразмерных порошков бариевого гексаферрита со структурой M-типа. Известно, что электромагнитные характеристики ферритов зависят от температуры, однако этот вопрос практически остается без внимания.

Литературный обзор показал, что для расчета концентрационных зависимостей магнитной и диэлектрической проницаемостей наиболее часто используются соотношения Максвелла-Гарнета (МГ), Бруггемана и Оделевского (для статистических смесей), в которых в качестве исходных расчетных параметров активной фазы принимаются значения, соответствующие массивным материалам, а управление электромагнитными характеристиками композита осуществляется только изменением концентрации. Для крупнозернистых наполнителей такой подход дает хорошее согласие с экспериментом. В нанометровой области эффективные значения электромагнитных характеристик частиц изменяются, поэтому применение формул без учета размерных эффектов некорректно.

Цель и задачи диссертационной работы. Перед диссертантом поставлены следующие цели:

1. Оценить и экспериментально проверить эффект перераспределения вкладов магнитных свойств объема поверхностного слоя и основного объема при переходе размеров частиц гексаферритов в нанометровую область для расчета эффективной магнитной проницаемости композиционного радиоматериала.
2. Экспериментально определить величины комплексной магнитной и диэлектрической проницаемости гексаферритов $\text{BaCo}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ($\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{W}$), $\text{BaCo}_{0,6}\text{Zn}_{1,4}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ($\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{1,4}\text{W}$), $\text{BaCo}_{0,56}\text{Zn}_{1,44}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$

($\text{Co}_{0,56}\text{Zn}_{1,44}\text{W}$), $\text{BaCo}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Fe}_{9,6}\text{O}_{19}$ ($\text{Co}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{M}$) при изменении времени механической обработки в климатическом интервале температур.

Для достижения поставленных целей потребовалось решить следующие задачи:

1. Выбрать метод оценки изменения величины эффективной магнитной проницаемости при переходе размеров частиц гексаферритов в нанометровую область.
2. Провести численные расчеты эффективной магнитной проницаемости наноразмерных частиц гексаферритов для различных толщин и величин магнитной проницаемости поверхностного слоя.
3. Провести экспериментальные исследования спектров магнитной и диэлектрической проницаемостей в полосе частот от 3 до 13 ГГц системы магнитных материалов W в виде сплошных образцов и порошков с разной степенью измельчения.
4. Рассчитать величины эффективной магнитной проницаемости композиционного радиоматериала с учетом размерного эффекта при переходе размеров частиц в нанометровую область. Провести сравнение с экспериментом.
5. Рассчитать коэффициенты отражения радиопоглощающих покрытий на основе наноразмерных порошков гексаферритов и выработать рекомендации по их практическому применению.

Методы исследования. Для решения задач диссертационной работы применялись следующие методы.

1. Теоретическая оценка изменения величины эффективной магнитной проницаемости наноразмерной частицы гексаферрита производилась с использованием модели двухслойного шара, развитой школой профессора Сапожникова А.Б. для расчета вторичных полей. Расчет производился для набора величин магнитной проницаемости и разных толщин поверхностного слоя.
2. Для теоретической оценки величины эффективной магнитной проницаемости композиционного материала на основе нанопорошка гексаферрита за счет размерного эффекта применялись соотношения теории композиционных смесей: Максвелла-Гарнета, Бруггемана и Оделевского (для статистических смесей).
3. Для экспериментального исследования спектров комплексной магнитной и диэлектрической проницаемости выбраны успешно зарекомендовавшие себя методы вариации частоты и длины в прямоугольном и цилиндрическом резонаторах.

На защиту выносятся следующие положения.

1. Величина эффективной магнитной проницаемости наночастицы магнитного материала существенно уменьшается по сравнению с магнитной проницаемостью массивного материала за счет перераспределения вкладов основного объема частицы и ее поверхностной доли. Для значения магнитной проницаемости поверхностного объема $\mu=1,1$ и толщины поверхностного слоя $h=1,64$ нм наночастиц гексаферритов $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{W}$, $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{1,4}\text{W}$ это уменьшение составляет: при 100 нм – 10 %, при 35 нм – 35 %.
2. Оцененные значения эффективной магнитной проницаемости по модели двухслойного шара являются адекватными экспериментально полученным величинам в том случае, когда толщина поверхностного слоя выбирается равной двум значениям параметра кристаллической решетки c для материала $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{W}$ и $1,5c$ для $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{1,4}\text{W}$.
3. Частота естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) механически активированных порошков гексаферритов $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{W}$, $\text{Co}_{0,56}\text{Zn}_{1,44}\text{W}$ зависит от времени обработки. С увеличением времени обработки частота увеличивается на 25% для материала $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{W}$ при изменении времени от 30 до 240 секунд, для материала $\text{Co}_{0,56}\text{Zn}_{1,44}\text{W}$ – на 25% при изменении времени от 15 до 180 секунд.

Достоверность защищаемых положений и других результатов.

Достоверность первого научного положения достигается корректной постановкой и методом решения задачи для расчета потенциала вторичного поля, развитым школой профессора А.Б. Сапожникова. Обоснованность выбора модели, величин и толщин поверхностного слоя подтверждается рядом публикаций и результатами рентгеноструктурного анализа, проведенного профессором Е.П. Найденым.

Достоверность второго защищаемого положения подтверждается оценками глубины поверхностного слоя на основании измерения статических характеристик [1] и результатами исследований, полученными на растровом электронном микроскопе [2].

Правомерность третьего научного положения подтверждается характером изменений намагниченности насыщения и поля анизотропии, полученных из независимых исследований [3].

Достоверность результатов работы достигалась:

- Метрологической экспертизой применяемых средств измерений и соответствующих методик выполнения измерений с целью обеспечения метрологических требований, правил и норм, в первую очередь связанных с единством и точностью измерений.

- Оценкой погрешности экспериментальных результатов, которая проводилась в соответствии с современными метрологическими требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-(части 1 – 6) – 2002. В качестве эталонов диэлектрической проницаемости применялись стандартные образцы предприятия (сертификат о калибровке № 22/05/09) диэлектрической проницаемостью от 2 до 10 и тангенсом угла диэлектрических потерь от 10^{-4} до 10^{-2} . Погрешность измерения магнитной проницаемости определялась статистическим методом в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-2 – 2002.

Научная новизна. Впервые количественно оценены изменения величины эффективной магнитной проницаемости частицы гексаферрита при уменьшении ее размеров до нанометровой области.

Впервые показана возможность использования радиофизического метода для оценки толщины поверхностного слоя наноразмерной частицы гексаферрита.

Впервые получены экспериментальные данные по частотной зависимости комплексной диэлектрической и магнитной проницаемости наноразмерных порошков гексаферритов $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{W}$, $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{1,4}\text{W}$, $\text{Co}_{0,56}\text{Zn}_{1,44}\text{W}$, $\text{Co}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{M}$ с различным временем активации.

Впервые сняты частотные зависимости комплексной магнитной проницаемости наноразмерного материала $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{W}$, полученного методом СВЧ. Обнаружено отличие частоты ЕФМР материала, синтезированного этим методом, от материала, выращенного по стандартной керамической технологии.

Научная ценность защищаемых положений и других результатов работы заключается в следующем.

1. Разработан метод расчета эффективной магнитной проницаемости композиционной смеси с учетом изменения величины магнитной проницаемости активной компоненты при достижении размеров частиц нанометровой области.
2. Полученные в диссертационной работе результаты способствуют расширению области применения радиофизического метода для определения толщины поверхностного слоя наноразмерной частицы гексаферрита.
3. Получены экспериментальные данные по зависимости комплексной магнитной проницаемости сплошных образцов и порошков с разной степенью измельчения от температуры и частоты, указывающие на новые свойства гексаферритов.

Практическая значимость результатов работы. Результаты диссертационной работы могут быть использованы:

1. Для расчета эффективной магнитной проницаемости композиционного материала на основе нанопорошков гексаферритов.
2. Для создания материалов с заданными электромагнитными свойствами путем выбора оптимального режима механической активации.
3. Для расчета радиоэлектронных устройств на основе исследованных гексаферритов (поглотители, сердечники катушек индуктивности и др.).

Практическая значимость работы подтверждена присуждением автору стипендии Правительства Российской Федерации для аспирантов на 2008 – 2009 гг., за комплекс научных работ по тематике диссертации.

Внедрение результатов диссертационной работы.

На основе полученных результатов разработаны и внедрены в учебный процесс две лабораторные работы по курсу «Измерения на СВЧ» для студентов старших курсов радиофизического факультета Томского государственного университета. Модернизирована одна лабораторная работа по курсу «Ферромагнитный резонанс».

В целях обеспечения единых требований, норм, правил и способов в области проведения научно-исследовательских, опытно-конструкторских работ разработаны 3 стандарта организации по измерениям электромагнитных параметров материалов, которые внедрены в структурном подразделении Томского государственного университета ЦКП «Центр радиоизмерений ТГУ».

Результаты работы использованы при выполнении следующих проектов: 1) «Механизмы и методы формирования высокоэнергетических систем в конденсированных средах. Наночастицы и наноматериалы»; «Синтез, физико-химические методы исследования и применение перспективных материалов», выполняемые по программе Федерального агентства по образованию, проект № 2.2.2.2.2416, «Научно-методическое обеспечение и стимулирование научно-образовательной деятельности НОЦ «Физика и химия высокоэнергетических систем» при ТГУ»; 2) «Разработка методов синтеза и исследования наноразмерных порошков ферритмагнетиков», выполняемая по гранту Президиума РАН № 8.21; 3) Гос. контракт от 10.10.2008 № 01.648.11.307 в рамках ФЦП «Развитие инфраструктуры наноиндустрии в Российской Федерации на 2008 – 2010» подраздел «Создание элемента инфраструктуры центра метрологического обеспечения и оценки соответствия нанотехнологий и продукции наноиндустрии по направлению

функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» № 200–3–3.1-031–009; 4) «Проведение испытаний по определению относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь материалов RO4003C, RT/Duroid 5880, RT/Duroid 6006 фирмы ROGERS Corporation на частоте 10 ГГц» договор с ОАО «Информационные спутниковые системы» имени академика М.Ф. Решетнева» №763/1030 от 01.04.2008 г.; 5) «Процессы формирования магнитных характеристик наноразмерных порошков и наноструктурных поликристаллических оксидных ферромагнетиков» в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» проект № 2.1.1/7142; 6) «Разработка физических основ создания методов и средств терагерцовой диагностики фундаментальных характеристик материалов искусственного и природного происхождения» в рамках аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010 годы)» № 2.1.1/4513.

Апробация работы. Основные защищаемые положения диссертационной работы были представлены на следующих форумах: Десятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Москва, 2004 г.), «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2004 г.), Ежегодная международная научно-техническая конференция молодых ученых «Современные проблемы радиоэлектроники» (Красноярск, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009 г.), «2-я конференция студенческого научно-исследовательского инкубатора» (Томск, 2005 г.), Международной научной конференции «Тонкие пленки и наноструктуры «ПЛЕНКИ – 2005» (Москва, 2005 г.), 1 и 2 Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы радиофизики. АПР-2006, АПР-2008» (Томск, 2006, 2008 г.), 2 и 3 всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2007», «НАНО-2009» (Новосибирск, Екатеринбург 2007, 2009 г.), «Наука. Технологии. Инновации» (Новосибирск, 2007 г.), 4 и 5 всероссийская конференция молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем» (Томск, 2008, 2009 г.), Первая международная научная конференция «НАНО-2008» (Минск, 2008 г.)

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 работ, в том числе: 2 статьи в рецензируемых журналах из списка ВАК; 15 – в сборниках научных трудов и в материалах конференций; 2 – в тезисах конференции. Получено уведомление о регистрации заявки на патент.

Личный вклад автора. Лично автором автоматизирована измерительная установка на основе панорамного измерителя КВСн типа Р2 с использованием современной схмотехники; собран радиоспектроскоп на основе векторного анализатора цепей E 8363 В фирмы Agilent Technologies. Изготовлен перестраиваемый цилиндрический резонатор, совмещающий в себе методы вариации частоты и длины резонатора.

Автором диссертационной работы проведены расчеты изменения эффективной магнитной проницаемости при уменьшении частиц до наноразмерной области и получены экспериментальные результаты с использованием цилиндрического и прямоугольных резонаторов; проведено патентное исследование, выполнены необходимые расчеты и измерения, требуемые для оформления заявки на патент.

Совместно с научным руководителем работы определен план работы, обсуждены основные результаты исследований; подготовлены к печати научные работы; составлены и оформлены как стандарт предприятия методики выполнения измерений электромагнитных параметров наноразмерных порошков гексаферритов.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, приложений и списка использованных источников. Работа содержит: страниц – 105, рисунков – 36, таблиц – 5, приложений – 7. Список использованных источников – 141.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность задач, поставленных перед диссертационной работой, описаны цели исследования, приведены защищаемые положения, научная новизна, показано практическое применение и дана общая характеристика диссертационной работы.

Первая глава посвящена аналитическому обзору литературных источников по различным направлениям. В первой части обзора рассматриваются физические основы построения композиционных радиоматериалов, приводятся наиболее часто используемые формулы для концентрационной зависимости обобщенной проводимости. Показано, что в настоящее время наибольшее распространение находят соотношения Максвелла-Гарнета, Бруггемана, Оделевского (для статистических смесей). Во второй части дается обзор экспериментальных результатов по исследованию микроволновых спектров магнитной проницаемости и теоретических моделей, описывающих особенности спектров. Отмечено внимание ученых разных стран к гексаферритам различных составов и кристаллических структур: М, Y, Z, W, X, U, так

как эти материалы имеют высокие дисперсионные частоты, попадающие в рабочий диапазон высокочастотной радиоэлектроники нового поколения: компьютеров, мобильных телефонов, цифровой фото- и видеоаппаратуры. В главе рассматриваются современные методы и средства экспериментального исследования. Проведенный обзор показал, что в настоящее время используются: волноводные методы с применением полых волноводов, коаксиальных и микрополосковых линий; резонаторные с использованием объемных и микрополосковых резонаторов; методы измерения в свободном пространстве; мостовые схемы. Все чаще в разных странах используются векторные анализаторы цепей с рабочей частотой до 20 ГГц и выше. В последнем параграфе представлен анализ научных публикаций и патентов в направлении создания радиопоглощающих материалов.

Обзор показал, что в настоящее время не создана теоретическая модель, описывающая спектры магнитной проницаемости материалов по статическим характеристикам, измерение которых достаточно хорошо отработано. Основным источником сведений о динамических характеристиках является эксперимент. Показано также, что практически нет публикаций об использовании наноразмерных порошков гексаферритов и о температурной зависимости микроволновых спектров магнитной проницаемости гексаферритов.

В рассмотренных публикациях для расчета концентрационных электромагнитных параметров используются формулы, в которых в качестве исходных расчетных параметров активной фазы используются значения, соответствующие массивным материалам и не учитываются размерные эффекты при достижении нанометровой области.

Вторая глава посвящена теоретической оценке эффективной магнитной проницаемости наноразмерных порошков гексаферритов, используемых для создания композиционных радиоматериалов.

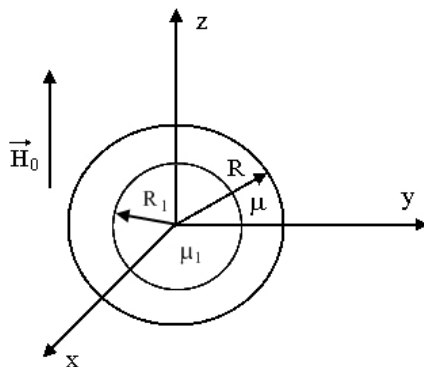


Рисунок 1 – Модель расчета эффективной магнитной проницаемости наночастицы с поверхностным слоем

Рассматривается двухслойный шар с внешним радиусом R , находящийся в однородном поле H_0 в бесконечной среде с относительной магнитной проницаемостью μ_0 (рисунок 1). Шар состоит из поверхностного слоя с относительной магнитной проницаемостью μ и внутренней области радиуса R_1 с относительной магнитной проницаемостью μ_1 .

Общее выражение для эффективной магнитной проницаемости имеет вид

$$\frac{\mu_{эффек} - 1}{\mu_{эффек} + 2} = \frac{1}{\mu + 2\mu_0} \left(\frac{(\mu - \mu_0)(2\mu + \mu_1)(2\mu_0 + \mu)R^3 - (9\mu\mu_0 + 2(\mu - \mu_0)^2)(\mu - \mu_1)R_1^3}{(2\mu + \mu_1)(2\mu_0 + \mu)R^3 - 2(\mu - \mu_1)(\mu - \mu_0)R_1^3} \right), \quad (1)$$

где $\mu_{эффек}$ – эффективная проницаемость двухслойного шара.

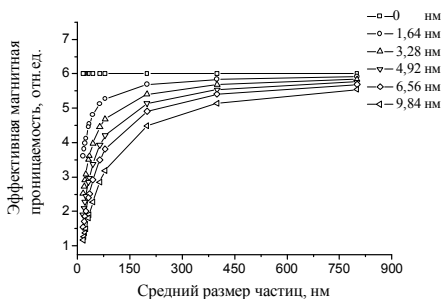


Рисунок 2 – Размерные эффекты эффективной проницаемости материала $\text{BaCo}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$

результаты расчета для двух гексаферритов системы $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{W}$ и гексаферрита структуры Z-типа. На рисунке 2 в качестве примера приведены рассчитанные зависимости эффективной проницаемости двухслойного шара из гексаферрита $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{W}$ с начальной магнитной проницаемостью $\mu_1=6,0$ и величиной магнитной проницаемости поверхностного слоя $\mu=1,1$ от размера частицы и глубины поверхностного слоя. Шар находится в немагнитной среде с $\mu_0=1$. Верхняя линия соответствует значению массивной частицы с нулевой толщиной поверхностного слоя. Выбор величин магнитной проницаемости внутренней области производился на основе изучения литературных источников и собственных измерений.

Толщина слоя принималась кратной или дольной частью постоянной кристаллической решетки гексаферрита в направлении гексагональной оси. Полученные результаты использованы для вычисления

Полученное выражение позволило рассчитать эффективную проницаемость магнитной частицы для разных толщин и различных значений магнитной проницаемости поверхностного слоя по известной величине магнитной проницаемости массивного гексаферрита.

В работе приводятся

эффективной магнитной проницаемости композиционной смеси (рисунок 3).

Видно, что размерный эффект проявляется именно в нанометровой области. Показано также, что обычно применяемые формулы теории композиционных смесей не могут быть применены без учета перераспределения вкладов поверхностного и объемного магнетизма при достижении частицами наноразмеров.

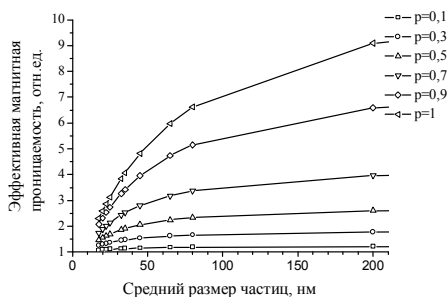


Рисунок 3 – Расчет эффективной магнитной проницаемости композиционной смеси с учетом размерного эффекта для гексаферрита Co_2Z

В третьей главе описываются применяемые методы исследования электрических и магнитных характеристик. В качестве основных средств измерения использованы радиоспектроскопы СВЧ диапазона от 3 до 13 Гц. Для автоматизации установки на основе стандартных панорамных измерителей КСВн типа P2 разработан измерительно-вычислительный блок, состоящий из персонального компьютера и АЦП на основе AduC816.

На принципиально новый качественный уровень измерений позволило перейти приобретение векторного анализатора цепей E 8363 В фирмы Agilent Technologies, который является прибором последнего поколения. На сегодняшний день приборами этой серии пользуется большинство ведущих мировых лабораторий. Измерительный комплекс на основе этого прибора представлен на рисунке 4. В качестве

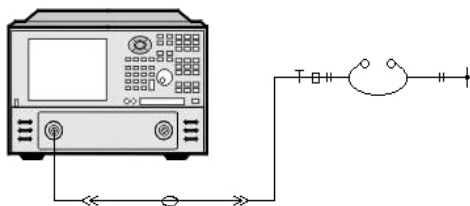


Рисунок 4 – Блок-схема экспериментальной установки на основе векторного анализатора цепей E 8363 В

исследования материалов с малыми диэлектрическими потерями при-

измерительных ячеек использован набор прямоугольных резонаторов с колебаниями H_{10p} , которые успешно применялись для исследования магнитных материалов с большими потерями. Для

менялся цилиндрический резонатор с колебаниями типа H_{01p} . Существенным достоинством резонаторов такого типа является отсутствие токов, текущих с торцевых поверхностей резонатора, что позволяет использовать бесконтактный тип поршня. Это повышает надежность работы резонатора и обеспечивает постоянство величины добротности, не требует металлизации боковых поверхностей образцов. В главе дается анализ погрешностей измерения.

В четвертой главе приведены результаты экспериментального исследования электромагнитных характеристик гексаферритов с разной степенью измельченности. Описывается методика приготовления образцов, приведены статические характеристики исследуемых материалов.

На рисунке 5 приведены результаты сравнения экспериментальных значений эффективной магнитной проницаемости композитов на основе наноразмерных порошков гексаферритов с расчетом по модели двухслойного шара.

Расчет производился по формуле МГ для объемных концентраций, соответствующих экспериментальным образцам, толщина слоя изменялась от 0,5 до 3 значений параметра кристаллической решетки. Величина магнитной проницаемости поверхностного слоя выбрана равной 1,1 на основании литературных данных по измерениям статических характеристик. Сравнение показало, что наилучшее совпадение экспериментальных и расчетных значений наблюдается, когда толщина поверхностного слоя выбирается равной двум значениям параметра кристаллической решетки c для материала $Co_{0,7}Zn_{1,3}W$ и 1,5 c для $Co_{0,6}Zn_{1,4}W$. Такую же величину дает оценка [1]. Снимки, полученные на растровом электронном микроскопе [2] выделяют область поверхностного слоя толщиной 2 – 3 нм. Проведенный нами анализ указывает на возможность оценки толщины поверхностного слоя наночастицы гексаферрита радиофизическим методом путем сравнения экспери-

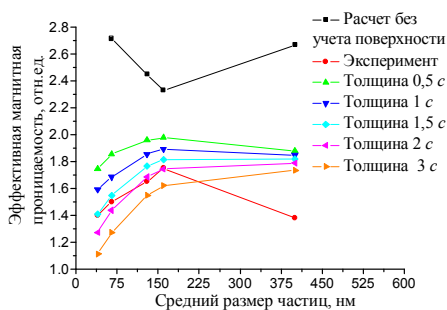


Рисунок 5 – Сравнение экспериментальных значений эффективной магнитной проницаемости композитов с расчетом по модели двухслойного шара для гексаферрита $Co_{0,7}Zn_{1,3}W$.

ментальных результатов с расчетами эффективной магнитной проницаемости для разных толщин поверхностного слоя.

Исследования в высокочастотном участке диапазона измерений показали, что концентрационная зависимость частоты ЕФМР массивных гексаферритов системы $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{W}$, синтезированных по стандартной керамической технологии (рисунок 6, а – квадраты), практически совпадают с результатами исследований, проведенных в 1991 г. (точки). Совпадение позволяет заключить, что: а) смена средств измерения не привела к принципиально новым результатам; б) материалы сохранили свои магнитные свойства за прошедшие 18 лет.

Немонотонное поведение зависимости резонансной частоты объясняется изменением величин полей анизотропии. Нейтронографическими исследованиями доказано, что в области концентрации $x = 1,2 - 1,4$ при комнатной температуре наблюдается спин-ориентационный фазовый переход типа плоскость легкого намагничивания (ПЛН) – конус легкого намагничивания (КЛН) – ось легкого намагничивания (ОЛН). Это наиболее сложная область для исследования в связи с повышенной чувствительностью термодинамических характеристик к составу и температуре.

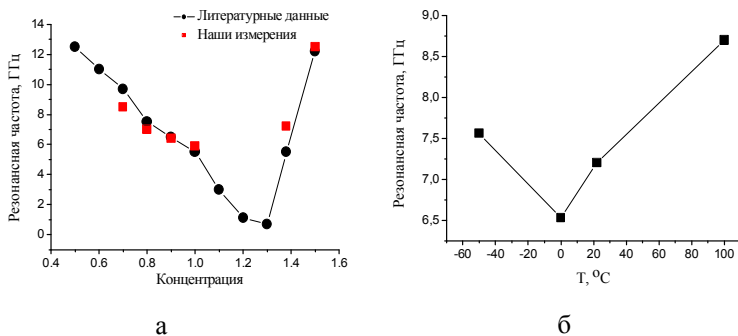


Рисунок 6 – Концентрационная зависимость частоты ЕФМР системы $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{W}$ (а) и температурная зависимость частоты ЕФМР материала $\text{Co}_{0,62}\text{Zn}_{1,38}\text{W}$ (б)

Рисунок 6, б показывает температурный фазовый переход в гексаферрите $\text{Co}_{0,62}\text{Zn}_{1,38}\text{W}$, низшая частота ЕФМР соответствует анизотропии типа КЛН, справа ПЛН, слева ОЛН.

Проведенное сравнение статических магнитных характеристик материала $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{W}$, полученного методом СВС и по стандартной керамической технологии показывает (таблица 1), что более высокое значения эффективного поля анизотропии и, соответственно, частота

ЕФМР становится выше для материала, синтезированного по новой технологии.

Таблица 1 – Параметры гексаферрита $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{W}$, синтезированного по керамической технологии и методом СВС.

Магнитные свойства	Керамическая технология	СВС – технология
Намагниченность	400 Гс	410 Гс
Поле анизотропии	0,85 кЭ	1,9 кЭ
ТС, температура в точке Кюри	640 К	650 К
Резонансная частота	1,1 ГГц	6,1 ГГц
Действительная часть магнитной проницаемости	4,1	3,8
Мнимая часть магнитной проницаемости	2,4	1,5
Ширина резонансной кривой	1,0 ГГц	3,3 ГГц
Содержание основной фазы	92 – 93 %	> 96 %

Наибольший интерес представляет изучение динамических характеристик наноразмерных порошков гексаферритов, которые производились методом механической активации в высокоэнергетической мельнице, размер частиц определялся временем обработки. Обработка производилась «в мягком режиме» при соотношении массы шаров к массе порошка 5:1. Время обработки изменялось от 30 с до 240 с.

На рисунке 7 приведены спектры магнитной проницаемости порошков гексаферрита $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{W}$. Частота ЕФМР механически активированных порошков гексаферритов $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{W}$, $\text{Co}_{0,56}\text{Zn}_{1,44}\text{W}$ изменяется от времени обработки. С увеличением времени обработки частота увеличивается на 25% для материала $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{W}$ при изменении времени от 30 до 240 секунд, для материала $\text{Co}_{0,56}\text{Zn}_{1,44}\text{W}$ – на

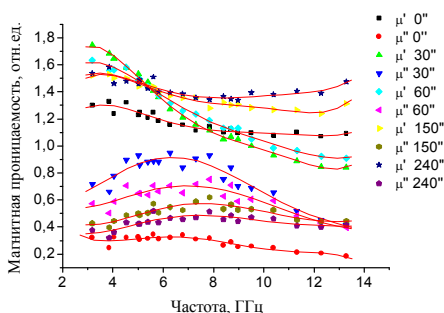


Рисунок 7 – Частотные зависимости магнитной проницаемости активированных порошков гексаферритов системы $\text{Co}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{W}$ с различным временем активации

25% при изменении времени от 15 до 180 секунд. Этот эффект может быть использован для управления динамическими магнитными характеристиками с целью создания материалов с заданными свойствами.

На рисунке 8 приведены спектры магнитной проницаемости нанопорошков гексаферритов $\text{Co}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{M}$. Частота ЕФМР для порошка, активированного в течение 30 с, находится около $f_{\text{рез}} = 4,5$ ГГц. При дальнейшей обработке наблюдается сдвиг в область высоких частот приблизительно на 700 МГц.

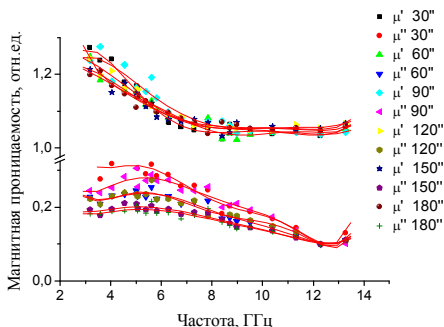


Рисунок 8 – Частотные зависимости магнитной проницаемости активированных порошков гексаферритов системы $\text{Co}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{M}$ с различным временем активации

микроволновым динамическим характеристикам.

На основании проведенного анализа патентов и литературных источников, описывающих радиопоглощающие материалы, сделан вывод о возможности нового технического решения, в котором используются полученные знания об электромагнитных характеристиках порошка гексаферрита, обработанного в высокоэнергетической мельнице.

Проведенный в работе расчет коэффициентов отражения от однослойных плоских композитов по измеренным значениям спектров магнитной и диэлектрической проницаемостей порошков гексаферритов с разным временем обработки показал, что области максимального поглощения сдвинуты по частоте. Это позволило предположить, что на основе материала одного химического состава возможно построение многослойного широкополосного радиопоглощающего покрытия.

Оценка расположения области ЕФМР по результатам измерения поля анизотропии и сдвиг резонансной частоты при обработке в течение 30 с практически совпадают: $f_{\text{рез}} \sim 4$ ГГц, $\Delta f_{\text{рез}} \sim 400$ МГц. На основании проведенного исследования даны рекомендации по использованию этих материалов в качестве РПМ.

Пятая глава посвящена практическому применению данных по

Расчет трехслойного радиопоглощающего материала приведен на рисунке 9. Каждый слой представляет собой композиционный материал матричного типа: эпоксидная смола плюс активная фаза, в качестве которой в каждом слое использован порошок гексаферрита $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{1,4}\text{W}$ с разным временем механической активации.

Способ получения такого материала является альтернативным обычно применяемому сочетанию слоев с разным химическим составом наполнителя и включает только механическую обработку, что без сомнения является экономически более выгоднее.

В заключении приводятся основные результаты: 1) модернизирована измерительная установка на основе панорамного измерителя КСВн, построен новый измерительный комплекс на базе векторного анализатора цепей; 2) выбран метод расчета эффективной проницаемости двухслойной магнитной частицы; 3) рассчитаны значения эффективной магнитной проницаемости композиционной смеси на основе нанопорошка гексаферрита; 4) измерены спектры гексаферритов: $\text{BaCo}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{BaCo}_{0,6}\text{Zn}_{1,4}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, $\text{BaCo}_{0,56}\text{Zn}_{1,44}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ $\text{BaCo}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Fe}_{9,6}\text{O}_{19}$ в диапазоне частот 3 – 13 ГГц и климатическом интервале температур; 5) проведено сравнение рассчитанных и экспериментально полученных значений эффективной магнитной проницаемости наноразмерных порошков гексаферритов в микроволновой области частот; 6) разработаны и внедрены в учебный процесс две новых, а также модернизированная лабораторная работа для студентов старших курсов радиофизического факультета; 7) разработаны три стандарта организации по измерениям электромагнитных параметров материалов; 8) разработана конструкция широкополосного радиопоглощающего материала на основе гексаферрита одного химического состава; 9) подана заявка на патент.

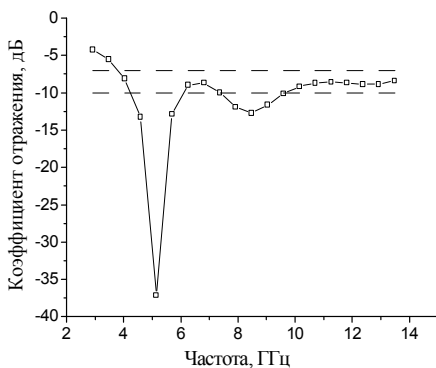


Рисунок 9 – Частотная зависимость коэффициента отражения для трехслойного поглотителя на основе композита: эпоксидная смола + порошок $\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{1,4}\text{W}$

Список публикаций по теме диссертации:

1. Коровин Е. Ю. Автоматизированный радиоспектрометр для исследования ЕФМР в наноразмерных порошках гексаферритов // Сборник тезисов Десятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых: Тезисы докладов. Екатеринбург – Красноярск: Изд-во АСФ России, 2004. Т. 2. С. 1030 – 1031.
2. Коровин Е. Ю. Автоматизированный измерительный комплекс для исследования электромагнитных характеристик материалов // Материалы XLII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс»: Физика / Новосибир. гос. ун-т. Новосибирск, 2004. С. 105.
3. Суляев В.И., Доценко О.А., Коровин Е.Ю. Частотные зависимости магнитной проницаемости наноразмерных порошков гексаферритов системы $\text{Co}_x\text{Zn}_{2-x}\text{W}$ // Современные проблемы радиоэлектроники: Сб. науч. тр. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2004. С. 310 – 312.
4. Суляев В.И., Коровин Е.Ю. Измерения температурных зависимостей спектров магнитной проницаемости гексаферритов в микроволновом диапазоне резонаторным методом // Современные проблемы радиоэлектроники: Сб. науч. тр. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2005. С. 201 – 204.
5. Коровин Е.Ю. Исследование температурных зависимостей спектров магнитной проницаемости гексаферритов на СВЧ // Труды 2-й конференции студенческого научно-исследовательского инкубатора: Сб. науч. тр. Томск: Изд-во НТЛ, 2005. С. 55 – 58.
6. Суляев В.И., Коровин Е.Ю. Частотные зависимости магнитной проницаемости механически активированных наноразмерных порошков гексаферритов // Материалы Международной научной конференции «Тонкие пленки и наноструктуры «ПЛЕНКИ – 2005», г. Москва. М.: МИРЭА, 2005 С. 152 – 155.
7. Суляев В.И., Коровин Е.Ю. Магнитные спектры механически активированных наноразмерных порошков гексаферрита $\text{BaCo}_{1,2}\text{Ti}_{1,2}\text{Fe}_{9,6}\text{O}_{19}$ в микроволновом диапазоне // Изв. вузов. Физика. 2006. № 3. Приложение. С. 117 – 118.
8. Температурные зависимости СВЧ-спектров магнитной проницаемости наноразмерных порошков гексаферрита W-типа // О.А. Доценко, Е.Ю. Коровин, В.И. Суляев и др. // Изв. вузов. Физика. 2006. № 9. С. 35 – 39.
9. Суляев В.И., Доценко О.А., Коровин Е.Ю. Температурные зависимости коэффициента отражения поглощающего слоя на

основе гексаферритов системы W // Современные проблемы радиоэлектроники: Сб. науч. тр. М: Радио и связь, 2006. С. 392 – 395.

10. Применение метода моментов для обработки АЧХ НМПР, содержащего материал с большими магнитными потерями / О.А. Доценко, Е.Ю. Коровин, В.И. Суляев и др. // Современные проблемы радиоэлектроники: Сб. науч. тр. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2007. С. 233 – 234.

11. Электромагнитные свойства наноразмерных гексаферритов на сверхвысоких частотах / Е.П. Найден, Е.Ю. Коровин, В.И. Суляев и др. // Сборник тезисов Второй всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО-2007». Новосибирск: Изд-во ИХТиМХ СО РАН, 2007. С. 312.

12. Коровин Е.Ю., Суляев В.И. Радиопоглощающие устройства на основе гексаферритов // Материалы всероссийской научной конференции «Наука. Технологии. Инновации». – Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2007. Часть 2. С.15 – 17.

13. Коровин Е.Ю. Радиопоглощающие материалы на основе наноразмерных порошков гексаферритов // Материалы четвертой всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем». Томск: Изд-во ТМЛ – Пресс, 2008. С. 67 – 70.

14. Коровин Е.Ю., Суляев В.И. Радиопоглощающие покрытия на основе наноразмерных порошков гексаферритов системы $\text{Co}_{2-x}\text{Zn}_x\text{W}$ // Современные проблемы радиоэлектроники: Сб. научн. тр. Красноярск: ИПК СФУ, 2008. С. 317 – 320.

15. Динамические магнитные свойства нанопорошков гексаферритов на микроволнах / О.А. Доценко, Е.Ю. Коровин, В.И. Суляев и др. // Материалы первой международной науч. конф. «НАНО 2008». Минск: Белорус. наука, 2008. – С. 525.

16. Исследование динамических магнитных характеристик композиционных смесей на основе нанопорошков гексаферритов / О.А. Доценко, Е.Ю. Коровин, В.И. Суляев и др. // Изв. вузов. Физика. 2008. № 9. С. 95 – 102.

17. Исследование микроволновых магнитных характеристик композитов на основе нанопорошков гексаферритов / О.А. Доценко, Е.Ю. Коровин, В.И. Суляев и др. // Тезисы докладов третьей всероссийской конференции по наноматериалам «НАНО – 2009». Екатеринбург: Уральское изд-во, 2009. С. 245 – 247.

18. Коровин Е.Ю. Динамические магнитные свойства нанопорошков гексаферритов в СВЧ диапазоне // Материалы пятой всероссийской конференции молодых ученых «Физика и химия высокоэнергетических систем». Томск: Изд-во ТМЛ – Пресс, 2009. С. 506 – 509.

19. Доценко О.А., Коровин Е.Ю., Бабинович А.Н. Частотные характеристики радиопоглощающего композиционного материала на основе нанопорошков $\text{Co}_{0,56}\text{Zn}_{1,44}\text{W}$ гексаферрита // Современные проблемы радиоэлектроники: Сб. научн. тр. Красноярск: ИПК СФУ, 2009. С. 294 – 297.

20. СТО ТГУ 031 – 2009 Методика измерений эффективных значений относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь нанопорошков и композитов на их основе в диапазоне сверхвысоких частот. Введ. 2009–04–01 / Томский государственный университет. Томск, 2009. 10 с.

21. СТО ТГУ 032 – 2009 Методика измерений эффективных значений относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь нанопорошков и композитов на их основе в диапазоне сверхвысоких частот. Прямоугольный объемный резонатор. Введ. 2009–04–01 / Томский государственный университет. Томск, 2009. 8 с.

22. СТО ТГУ 053 – 2009 Методика измерения спектров комплексной магнитной проницаемости нанопорошков и композитов на их основе в диапазоне сверхвысоких частот. Прямоугольный объемный резонатор. Введ. 2009–04–01 / Томский государственный университет. Томск, 2009. 13 с.

В заключение автор выражает глубокую благодарность В.А. Журавлеву, О.А. Доценко за ценные консультации и помощь в работе, Е.П. Найдено за полезные обсуждения результатов.

Цитируемая литература:

1. Ольховик Л.П., Сизова З.И., Шуринова Е.В., Камзин А.С. Определение вклада поверхностной анизотропии в поле магнитной анизотропии нанокристаллического порошка феррита бария при различных температурах. // ФТТ. 2005. Т.47. В.7 С. 1261 – 1264.

2. Sepelak V., Heitjans P., Becker K. Local structure and origin of the particle size- and shape- dependent magnetic properties of nanocrystalline complex oxides // Book of abstracts 3 International Conference «Fundamental bases of mechanochemical technologies». Novosibirsk, Russia: Publishers NSU, 2009. С. 59.

3. Magnetic properties of hexaferrite nanosized powders produced via mechanoactivation / E.P. Naiden, V.A. Zhuravlov, V.I. Itin et al. // Science of Sintering, Belgrad. 2005. V. 35. P. 107 – 114.