

На правах рукописи

Долматов Артур Викторович

**Исследование СВЧ диэлектрической проницаемости
композитных материалов с различной формой и структурой
проводящих включений**

1.3.13 – Электрофизика, электрофизические установки

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
к.ф.-м.н. Маклаков С.С.

Москва, 2025

Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Обзор Литературы.....	10
1.1. Методы создания эффективных материалов для электромагнитного экранирования	10
1.2. Структуры с магнитным ядром и диэлектрической оболочкой .	15
1.3. Современные композитные материалы с управляемыми диэлектрическими свойствами	18
1.4. Формулы смешения	23
1.5. Спектральная теория Бергмана–Милтона.....	31
1.6. Использование эмпирических параметров в формулах смешения	36
Глава 2. Влияние формы частиц включений на эффективную диэлектрическую проницаемость композитных материалов	41
2.1. Учёт формы частиц включений при гранулометрическом анализе для оценки диэлектрической проницаемости композитных материалов ...	41
2.2. Влияние распределения несферических частиц по форме на диэлектрическую проницаемость композитных материалов	51
Выводы к главе 2.....	66
Глава 3. Исследование электродинамических параметров композитных материалов с частицами железа, покрытыми диэлектрической оболочкой ...	68
3.1. Получение и методы анализа морфологии и элементного состава порошков Fe@SiO ₂	68
3.2. Расчёт эффективной диэлектрической проницаемости композитов с частицами Fe@SiO ₂	69
3.3. Влияние длительности реакции осаждения оболочки SiO ₂ на электродинамические параметры композитных материалов	71

3.4. Влияние химического состава диэлектрической оболочки на поверхности частиц железа на электродинамические параметры композитных материалов	81
3.5. Влияние числа итераций при осаждении оболочки SiO ₂ на электродинамические параметры композитных материалов	85
Выводы к Главе 3	95
Глава 4. Технологии получения лёгких диэлектриков с заданным значением диэлектрической проницаемости	96
4.1. Численное моделирование ЭПР однородных и многослойных сферических отражателей	96
4.2. Экспериментальное исследование диэлектрических потерь в композитных материалах с металлическими включениями.....	101
Выводы к Главе 4	112
Заключение	113
Основные публикации по теме диссертации	115
Список литературы	116

Введение

Актуальность темы. Композитные материалы (КМ), состоящие из диэлектрической матрицы и проводящих включений, широко применяются в качестве активных сред для СВЧ приложений и для создания пассивных СВЧ элементов антенной техники, позволяющих формировать необходимую структуру электромагнитного поля: линз, рассеивателей, согласующих элементов. Получение КМ с заданными электрофизическими характеристиками для нужд практического производства остаётся актуальной задачей современной электродинамики. Однако, несмотря на развитые теоретические представления о зависимости СВЧ диэлектрической проницаемости от структуры КМ, теоретические предсказания электродинамических характеристик конкретных материалов часто не совпадают с экспериментальными результатами, а для ряда экспериментальных наблюдений нет соответствующих объяснений. Одной из причин расхождения экспериментальных и теоретических результатов является неоднородность структуры реальных КМ, а также отсутствие методов описания этой неоднородности.

Важным фактором, влияющим на диэлектрическую проницаемость КМ, является форма частиц включений. Использование частиц различной формы из одного и того же материала позволяет существенно изменять его электродинамические свойства. Методы учёта формы частиц и распределения частиц по размерам для применения в электродинамических расчётах в настоящее время отсутствуют. В связи с этим разработка метода, позволяющего оценивать распределение частиц наполнителя КМ по форме, а также оценка применимости различных способов аппроксимации формы частиц для проведения электродинамических расчётов представляют несомненный интерес.

Важной проблемой является описание эффективных диэлектрической и магнитной проницаемостей КМ как функции проницаемостей материала

частиц включений и матрицы. Стандартный подход к решению этой задачи состоит в применении эмпирических формул смешения. Формулы смешения используют идеализированные модели, основанные на рассмотрении включений эллипсоидальной формы. Классические модели смешения, такие как формулы Максвелла, Максвелла Гарнетта и Бруггемана, часто не позволяют описывать свойства КМ, поскольку не учитывают явление перколяции, взаимодействие между частицами включений и неоднородность распределения включений по форме и структуре. В связи с этим, развитие моделей смешения, позволяющих учитывать распределение частиц включений по форме и размерам, полученное на основе экспериментальных данных, является актуальной задачей с точки зрения фундаментальной и прикладной электрофизики.

Другой актуальной проблемой является формирование агрегатов частиц в структуре КМ. Скопление частиц, сопряжённое с контактными явлениями, приводит к изменению эффективного фактора деполяризации и изменяет электродинамические свойства КМ. Известно, что нанесение защитных покрытий на поверхность металлических частиц наполнителя может препятствовать образованию агрегатов. С учётом требований к механическим, термическим и коррозионным свойствам современных КМ наиболее перспективным является нанесение слоёв химически инертного и прочного оксида кремния, что позволяет повысить степень контроля электрофизических параметров КМ. Однако в настоящее время известны примеры нанесения защитных диэлектрических оболочек только незначительной толщины, порядка 100 нм. Разработка методики нанесения защитной оболочки из оксида кремния большей толщины представляет интерес для расширения возможностей создания новых наполнителей КМ.

Цель работы — теоретическое и экспериментальное исследование влияния формы и структуры металлических включений микронных размеров на СВЧ диэлектрическую проницаемость КМ с диэлектрической матрицей.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Анализ формы частиц включений с использованием данных электронной микроскопии. Определение оптимального способа аппроксимации формы несферических частиц для расчёта эффективной диэлектрической проницаемости КМ.

2. Экспериментальный и теоретический анализ вклада распределения частиц включений по форме в эффективную диэлектрическую проницаемость КМ. Построение спектральной характеристической геометрической функции распределения частиц по форме на основе экспериментальных данных.

3. Исследование зависимости диэлектрических свойств КМ от состава и толщины диэлектрической оболочки SiO_x на поверхности частиц карбонильного железа. Разработка метода направленного изменения физико-химических свойств и толщины оболочек SiO_x на поверхности мелкодисперсных частиц железа.

4. Экспериментальное и теоретическое исследование влияния толщины оболочки SiO_x на частицах железа на эффективную диэлектрическую проницаемость КМ.

5. Исследование однородных лёгких диэлектрических материалов с контролируемой диэлектрической проницаемостью для применений в СВЧ диапазоне.

Научная новизна. Исследованы особенности структуры КМ с несферическими наполнителями, разработана методология учёта распределения включений по форме и размерам при оценке эффективной диэлектрической проницаемости включений. Проведено сравнение различных методов аппроксимации формы несферических частиц включений эллипсоидами и параллелепипедами для оценки коэффициентов деполяризации и эффективной диэлектрической проницаемости КМ на основе таких частиц. Предложена модель, позволяющая учитывать распределение трёх экспериментально определённых факторов деполяризации частиц наполнителя для расчёта диэлектрической проницаемости КМ. Показано, что учёт распределения частиц по форме повышает точность расчёта эффективной

диэлектрической проницаемости КМ с металлическими включениями. Впервые в результате многоитерационного гидролиза ортокремниевого эфира получены оболочки SiO_2 на поверхности частиц карбонильного железа толщиной до 450 нм. На основании численных расчётов продемонстрирована возможность применения однородного лёгкого диэлектрика для создания эффективного отражателя СВЧ излучения дециметрового диапазона длин волн.

Достоверность результатов обеспечивается использованием современного оборудования и верифицированных методик, качественным соответствием теоретических и экспериментальных данных при оценке эффективных диэлектрической и магнитной проницаемостей металл-диэлектрических КМ, воспроизводимостью результатов при использовании различных физико-химических методов, а также согласием с теоретическими и экспериментальными результатами других исследователей.

Практическая значимость результатов диссертационной работы заключается в разработке методов анализа и проектирования необходимых особенностей СВЧ диэлектрической проницаемости КМ с диэлектрической матрицей и металлическими включениями. Полученные в работе результаты развивают существующие представления о влиянии формы частиц включений на электродинамические параметры КМ. Результаты диссертационной работы могут быть использованы для создания перспективных КМ с новыми функциональными возможностями для СВЧ приложений.

Положения, выносимые на защиту:

1. Метод определения коэффициентов деполяризации несферических частиц включений для применения в электродинамических расчётах диэлектрической проницаемости КМ. Метод использует экспериментальные данные о форме частиц, полученные при помощи электронной микроскопии. Математический аппарат метода включает аппроксимацию формы частиц эллипсоидами и параллелепипедами и позволяет оценить с высокой

точностью значения диэлектрической проницаемости КМ при низких концентрациях включений.

2. Математическая модель, учитывающая распределение несферических частиц включений по форме, позволяющая повысить точность расчёта эффективной диэлектрической проницаемости КМ по сравнению с моделями, в которых используются усреднённые данные о форме частиц.

3. Возможность направленного изменения диэлектрических свойств КМ за счёт модификации поверхности частиц включений защитной оболочкой SiO_2 . Разработана методика нанесения оболочек SiO_2 толщиной до 450 нм на частицы карбонильного железа при помощи итерационного гидролиза ортокремниевого эфира. Теоретически и экспериментально показано, что увеличение толщины оболочки направленно уменьшает диэлектрическую проницаемость КМ на основе полученных порошков.

4. Электродинамические расчёты, показывающие перспективность применения разработанных в ходе выполнения работы лёгких диэлектрических материалов для создания эффективных линзовых отражателей для дециметрового диапазона длин волн.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на международных и всероссийских научных конференциях: 62-я – 65-я Всероссийская научная конференция МФТИ (Долгопрудный, 2019-2023); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2019, 2020, 2021, 2022); XXIV Международная конференция «Новое в Магнетизме и Магнитных Материалах» (Москва, 2021); Ежегодная научная конференция ИТПЭ РАН (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной электродинамики Российской академии наук) (2019 – 2024), а также на научных семинарах лаборатории электрофизики новых функциональных материалов ИТПЭ РАН.

Результаты диссертационной работы использованы при выполнении гранта Российского научного фонда №25-19-00393 и индивидуального гранта по

программе «Умник-МФТИ 2023». Результаты работы были использованы при проведении в ИТПЭ РАН научных исследований в рамках подпрограммы 6 Программы фундаментальных научных исследований в Российской Федерации на долгосрочный период (2021–2030 годы) по теме 12.1.

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 6 статьях, из которых 4 статьи индексируются базами данных Web of Science, Scopus и в 20 тезисах докладов на научных конференциях. Получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2024680265, регистрационный номер №20244668294. Программа позволяет рассчитывать эффективную диэлектрическую проницаемость двух- и трехкомпонентных КМ, учитывая при этом форму частиц.

Личный вклад автора состоит в постановке задач, практической реализации экспериментальных методов для их решения, химическом синтезе модифицированных ферромагнитных порошков с последующим анализом при помощи физико-химических методов. Автором выполнен весь объём экспериментальных работ, связанных с измерениями СВЧ диэлектрической и магнитной проницаемостей КМ, проведены численные расчёты эффективных электродинамических параметров и предложены новые модели для оценки эффективной диэлектрической проницаемости КМ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованной литературы, включающего 97 ссылок. Работа изложена на 123 страницах, содержит 63 рисунка и 2 таблицы.

Глава 1. Обзор Литературы

1.1. Методы создания эффективных материалов для электромагнитного экранирования

Магнитные нано- и микроструктуры представляют большой интерес для разработки материалов, являющихся эффективными поглотителями в микроволновом диапазоне. Простота и дешевизна синтеза, вместе с высокой химической стабильностью и хорошей биоразлагаемостью сделали железо предпочтительным материалом при сравнении с другими переходными металлами в потенциальных приложениях [1]. В земной коре железо является четвертым по распространению материалом, образующим как внутреннюю, так и внешнюю поверхность земли. Железо является одним из наиболее многообещающих кандидатов для различных применений, включая катализ, поглощение микроволн, очистку воды, материалы для магнитных носителей и многие другие. Наиболее распространенными видами соединений железа являются оксиды и гидроксиды железа, магнетит и карбонильное железо (Рисунок 1.1). Изготовление наночастиц железа является весьма затруднительным. Для получения таких частиц используют шаровые мельницы, дуговую плазму постоянного тока и методы магнитного напыления [2].

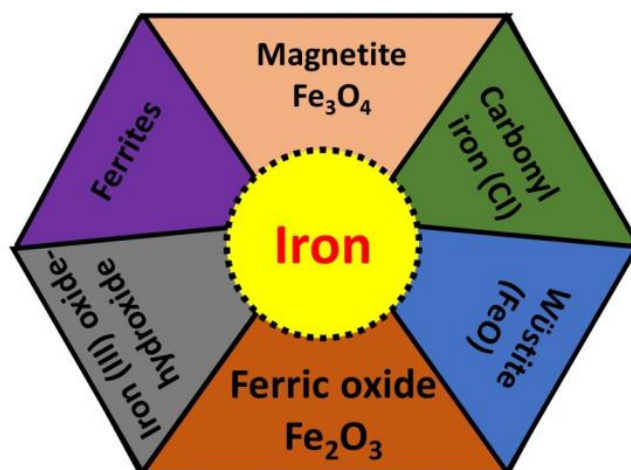


Рисунок 1.1. Различные виды соединений железа [1].

Для СВЧ приложений наибольший интерес представляет карбонильное железо, поскольку оно обладает необходимыми свойствами для эффективного поглощения в микроволновом диапазоне, такими как высокая намагниченность насыщения, большие значения магнитных потерь и малая диэлектрическая проницаемость [3]. Следует отметить, что магнитные свойства карбонильного железа могут быть модифицированы при соответствующем изменении формы, размера или морфологии железа. Анизотропия, наблюдаемая в наноструктурах карбонильного железа, приводит как к увеличению магнитной проницаемости, так и к повышению резонансной частоты, что позволяет превысить предел Снука. Кроме того, в «нано-хлопьях» карбонильного железа в широком диапазоне частот не возникает скин-эффект [4]. Несмотря на то, что чистое железо обладает рядом преимуществ, большой вес, трудности обработки, плохая механическая гибкость и узкая полоса поглощения препятствуют его применению.

Для создания поглощающих материалов для электромагнитного экранирования требуется оптимизация соотношения между диэлектрической и магнитной проницаемостями таких материалов с целью лучшего поглощения электромагнитной энергии за счёт магнитных и диэлектрических потерь в толще материала. Основной целью проводимых в настоящее время исследований является создание таких функциональных материалов, электродинамические характеристики которых могут изменяться в зависимости от условий синтеза этих материалов, и, следовательно, могут быть оптимизированы для тех или иных прикладных задач.

Материалы на основе железа обеспечивают высокое значение магнитной проницаемости, что в большинстве случаев способствует лучшему согласованию импедансов внешнего пространства и покрытия. Такие материалы демонстрируют сильную поляризацию на границах раздела, что даёт преимущества при преобразовании тепловой энергии падающего электромагнитного излучения в тепловую энергию [1]. Имея это в виду, были

предложены различные стратегии использования материалов для защиты от электромагнитных помех и магнитных поглотителей (Рисунок 1.2).

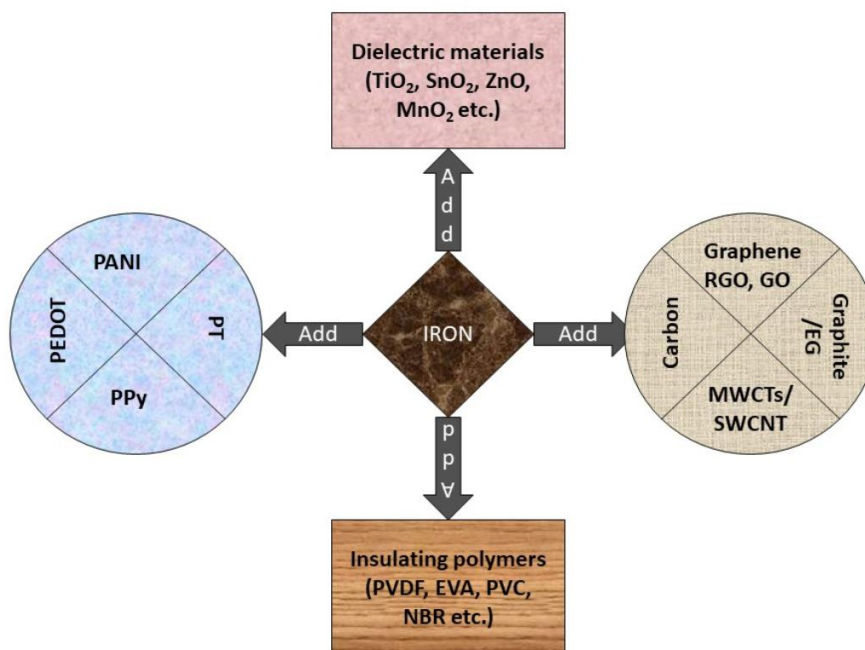


Рисунок 1.2. При создании эффективных материалов для электромагнитного экранирования железо может быть использовано в комбинации с углеродосодержащими материалами, проводящими и непроводящими полимерами и диэлектрическими материалами [1].

Первый способ создания сложных и эффективных материалов состоит в получении многоуровневых/пористых структур или структур с двух-трех валентным ионным замещением на ферритах. Хорошо известно, что на поглощение микроволн, в основном, влияют два фактора: диэлектрические и магнитные потери, которые, в свою очередь, связаны с диэлектрической и магнитной проницаемостями. Значения диэлектрической и магнитной проницаемостей зависят от таких параметров, как электронная поляризация, ионная поляризация, поляризация диполей, ферромагнитный резонанс, обменные эффекты, гистерезис, вихревые токи, зависимость от размера, геометрия (морфология) материала, кристаллическая структура. Все эти факторы оказывают значительное влияние на электродинамические характеристики материалов, следовательно, изменяя эти параметры путём увеличения пористости, травлением и прочими методами можно значительно

изменять морфологию железосодержащих материалов и, как следствие, эффективность таких материалов для задач экранирования [5-8].

Второй способ заключается в получении сплавов железа с другими материалами. В этом случае другой материал может быть либо магнитным (например, Co и Ni), либо немагнитным (например, Zn и Cu). Железо в чистом виде является отражателем за счёт сильной проводимости. Тем не менее, для лучшего поглощения микроволн требуется материал с высокой намагниченностью насыщения. Следовательно, сплавы на основе железа могут быть использованы в качестве идеального кандидата, поскольку их комбинированные свойства не только улучшают значение намагниченности насыщения и температуру Кюри, но также обеспечивают лучшую устойчивость железа в окружающей среде. Подобные свойства могут быть достигнуты путем сплава двух или более металлов. Легирование обеспечивает прочную связь между наполнителем сплава и матрицей и позволяет получать свойства гораздо лучшие, чем в чистых металлах [7, 9, 10].

Третьим методом создания эффективных материалов для электромагнитного экранирования является синтез структур типа ядро-оболочка. Структуры типа ядро-оболочка появились относительно недавно и являются новым видом функциональных материалов. Они нашли применение во многих сферах, таких как электроника [11], биомедицина [12], энергетика [11], оптика [13], и т.д. Материалы ядра и оболочки обычно разные, и свойства получаемых КМ могут варьироваться в соответствии со свойствами и размерами ядра и оболочки.

Структуры типа ядро-оболочка могут быть синтезированы в различных формах. Можно получать сферическое ядро с одиночной сферической оболочкой (Рисунок 1.3 (a)) или с несколькими слоями разных оболочек (Рисунок 1.3 (b)). Кроме того, оболочка может быть полой, с маленьким сферическим ядром внутри. Такие структуры называют «желток-скорлупа» (Рисунок 1.3 (c)). Однако и в этом случае существует возможность создания многокомпонентной оболочки (Рисунок 1.3 (d)). Существует также

возможность создавать частицы в виде стволов, трубочек или гексагональных ячеек (Рисунок 1.3 (e), (f), (g)). Кроме того, ядро может состоять из нескольких маленьких частиц (Рисунок 1.3 (h)). Также существует вариант с несплошной оболочкой, состоящей из сферических частиц (Рисунок 1.3 (i), (j)).

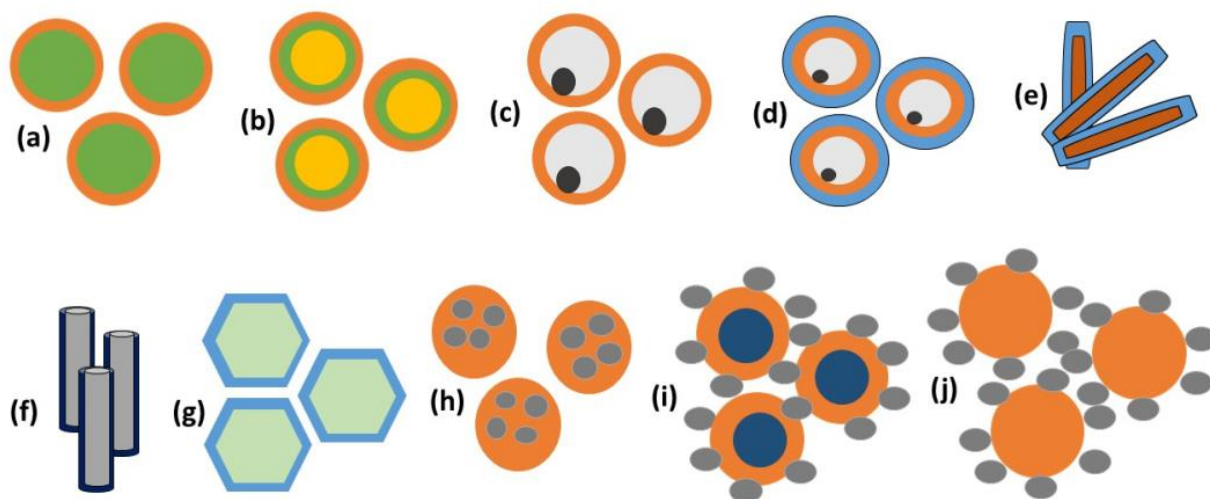


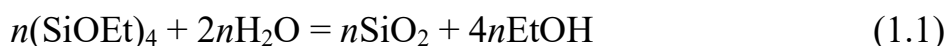
Рисунок 1.3. Различные виды структур типа ядро-оболочка [1].

КМ с частицами типа ядро-оболочка на основе железа представляют большой интерес, поскольку оболочка выступает в качестве защитного материала для ядра. Например, при высоких температурах сохраняются поглощающие возможности, присущие комнатной температуре [14]. Также улучшаются такие свойства, как межфазная поляризация и антикоррозионная устойчивость [15]. Особенности структуры таких КМ улучшают поглощающие способности. Например, частицы типа «желток-скорлупа» с многокомпонентной оболочкой проявляют лучшие абсорбционные свойства за счёт сложных взаимодействий, возникающих в толще материала, в то время как пористая структура и особенности, проявляющиеся на границах раздела, улучшают межфазную поляризацию. В настоящее время исследуются три типа структур ядро-оболочка: двоичная (состоит из двух элементов), троичная (из трёх элементов) и четверичная (из четырёх элементов) [1].

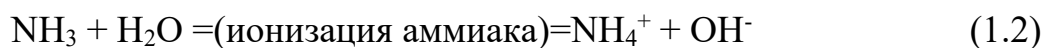
1.2. Структуры с магнитным ядром и диэлектрической оболочкой

Для СВЧ приложений большой интерес представляет тип структуры с магнитным ядром и диэлектрической оболочкой. В качестве ядра может быть выступать любой магнитный элемент, сплав или феррит. В качестве диэлектрической оболочки используются такие диэлектрики как Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , углеродные материалы и полимеры. КМ с магнитным ядром и диэлектрической оболочкой являются крайне востребованными для различных технических практических приложений, поскольку защитная диэлектрическая оболочка предотвращает окисление ядра и агломерацию магнитных частиц. Кроме того, такой тип структур комбинирует в себе диэлектрические и магнитные свойства и выступает как некоторый посредник между диэлектрическими и магнитными потерями, с возможностью их модификации путём изменения условий синтеза. Во многих исследованиях показывается, что КМ типа магнитное ядро с диэлектрической оболочкой проявляют лучшее согласование импедансов и лучшие поглощающие свойства по сравнению с другими типами схожих структур [16-19] в микроволновом диапазоне (1–20 ГГц) и могут быть использованы как качественные поглотители электромагнитного излучения в широком диапазоне частот.

Для получения диэлектрической оболочки на частицах железа используют SiO_2 . Процесс получения индивидуальных частиц SiO_2 известен с середины прошлого века. Монодисперсное распределение частиц SiO_2 по размеру впервые удалось получить В. Штоберу [20]. Эксперименты Штобера были основаны на факте, что частицы SiO_2 можно получить из реакции взаимодействия тетраэтоксисилана (TEOS – простой эфир) с водой:



TEOS является реагентом, из которого получают SiO_2 , а вода влияет на механизм протекания реакции [21]. При диссоциации воды получается два агента: нуклеофил (OH^-) и электрофил (H^+). В кислой среде при



При постоянной концентрации аммиака изменение концентрации воды также влияет на размер получаемых частиц. Например, в [20] показано, что максимальный размер частиц SiO_2 достигается при концентрации воды 6 моль/литр. При дальнейших изменениях концентрации воды в обе стороны никаких особенностей, заслуживающих отдельного внимания, не наблюдалось. При увеличении концентрации эфира (TEOS) размеры индивидуальных частиц также увеличиваются, однако изменение концентрации аммиака влияет на размеры частиц SiO_2 значительно больше. В работах по изучению влияния добавок на размеры SiO_2 показано, что при увеличении концентрации TEOS от 0 до 1 моль/литр размер частиц SiO_2 изменяется от 25 до 140 нм, в то время как увеличение концентрации NH_3 в тех же пределах соответствует увеличению размеров частиц от 25 до 250 нм [23]. Сильное влияние концентрации аммиака на размер частиц связано с тем, что его концентрация также регулирует гидролиз TEOS. В одном из современных исследований [24] было показано, что процесс роста SiO_2 в методе Штобера можно разбить на два этапа. На первом этапе частицы SiO_2 зарождаются и увеличиваются за счёт гидролиза TEOS. На втором этапе полученные ранее частицы SiO_2 увеличиваются в размерах за счёт осаждения на них силанольных мономеров, полученных также в результате гидролиза TEOS. Однако мономеры возможно получить лишь при концентрации NH_3 большей 0,95 моль/литр, отсюда и следует сильная зависимость размера индивидуальных частиц SiO_2 от концентрации аммиака. Таким образом, плотность SiO_2 увеличивается при увеличении концентрации аммиака. При изучении описанных выше химических процессов было установлено, что характерное время реакции гидролиза составляет от 2 до 4 часов [25].

1.3. Современные композитные материалы с управляемыми диэлектрическими свойствами

Вспененные лёгкие диэлектрические материалы с низкими диэлектрическими потерями и регулируемой проницаемостью применяются в радиочастотных и микроволновых устройствах. КМ с металлическими включениями используются для эффективного поглощения электромагнитных волн. Регулируемая диэлектрическая проницаемость позволяет создавать устройства, такие как линзы Френеля, с локально изменяемыми свойствами.

Диэлектрическая проницаемость вспененных материалов с металлическими включениями существенно зависит от плотности пены, типа диэлектрика, размера, формы и концентрации металлических частиц, а также от рабочей частоты. Как правило, из-за наличия воздушных полостей диэлектрическая проницаемость пены ниже, чем у исходного материала, но её можно регулировать, изменяя плотность пены и характеристики металлических включений.

Даже небольшое количество металлических частиц может резко увеличить диэлектрическую проницаемость КМ. Когда концентрация металлических частиц превышает определённый порог (порог перколяции), в материале формируется проводящая сеть (сплошная проводимость), что приводит к резкому росту диэлектрической проницаемости. Форма и размер металлических включений также влияют на свойства материала. Например, вытянутые частицы могут сильнее увеличивать диэлектрическую проницаемость, чем сферические. Наличие металлических частиц создаёт границы раздела с диэлектриком, что приводит к поляризации и дополнительному увеличению диэлектрической проницаемости.

Пенополиэтилен (РЕ) выделяется как экономичное решение для СВЧ приложений. Исследования показали [26, 27], что его диэлектрическая проницаемость ϵ (1,1–2,3) и диэлектрические потери ($\text{tg}\delta < 0,0005$) критически

зависят от пористости, достигая оптимальных значений для практического применения при 60 % содержании воздуха. Однако гидрофильность РЕ требует дополнительной защиты от влаги, особенно в условиях высокой влажности, где ϵ может увеличиваться на 30 %.

Более продвинутые системы, такие как полиариленовый эфир нитрил (PEN), синтезированный методом отложенной инверсии фаз при растворении в DMF (N,N-Dimethylacetamide), демонстрируют рекордно низкое $\epsilon = 1,28$ благодаря нанопористой структуре и фторированным группам [28]. Эти пены сочетают низкие диэлектрические потери ($\text{tg}\delta \approx 0,002$) с высокой механической прочностью (> 5 МПа), что делает их перспективными для аэрокосмической изоляции. Однако высокая стоимость PEN и сложность обработки ограничивают масштабирование технологии.

Альтернативой служат гибридные полимеры, например, фторированный полиимид с POSS (Polyhedral oligomeric silsesquioxane) [29], где введение наноразмерных кремний-органических кластеров снижает ϵ до 2,1–2,4 и улучшает растворимость. Такие материалы подходят для гибкой электроники, но уступают пеноматериалам по диэлектрическим характеристикам.

К нерешенным проблемам в этой области следует отнести влияние размера и формы пор на диэлектрическую проницаемость, кратковременная стабильность в экстремальных условиях (УФ, циклы нагрева), а также стоимость масштабирования для PEN и POSS-содержащих композитов. Перспективным направлением является комбинирование нанопористых структур с функциональными наполнителями (например, графеном) для управления проводимостью.

Таким образом, выбор материала определяется конкретным применением: РЕ оптимален для массовых СВЧ-устройств, PEN – для высоконагруженных конструкций, а гибридные полимеры – для гибкой электроники, где важна обработка. Дальнейшие исследования должны быть сосредоточены на оптимизации стоимости и многофункциональности этих материалов.

Пенополимерные системы, такие как графит-модифицированный полиуретан [30] и EPDM-композиты с добавлением BaTiO_3 -MWCNT (микропровод на основе карбона) [31], демонстрируют исключительные радиопоглощающие характеристики (до -43 дБ) при сохранении низкой плотности и хорошей механической гибкости. Эти материалы особенно перспективны для стелс-технологий и антенн 5G-диапазона. Важным достижением стало создание ультралёгких пен с рекордно низкой диэлектрической проницаемостью (до 1,1) за счёт контролируемой нанопористой структуры, полученной методами сверхкритического вспенивания.

Гибридные полимерные субстраты, в частности, эпоксидные КМ с графеновыми наполнителями [32], выделяются чрезвычайно низкими диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta \approx 0,002$) в высокочастотном диапазоне, что делает их идеальными кандидатами для подложек высокочастотных микросхем. Особенностью этих материалов является удачное сочетание термической стабильности (до 300°C) с улучшенной теплопроводностью ($1,8 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$), решающее проблему теплоотвода в миниатюрной электронике.

Функциональные текстильные материалы представляют особый интерес для электроники и медицинских применений. Исследования показывают [33], что введение углеродных нанотрубок или металлических нитей в тканевую матрицу позволяет достичь уникального сочетания гибкости, воздухопроницаемости и контролируемых диэлектрических характеристик. При этом отмечается значительное влияние влажности и типа плетения волокон на диэлектрические свойства КМ.

Общей тенденцией для всех классов материалов стало использование гибридных наполнителей, сочетающих проводящие (графен, углеродные нанотрубки) и диэлектрические (BaTiO_3) компоненты. Такой подход позволяет одновременно управлять несколькими параметрами: диэлектрической проницаемостью, потерями, теплопроводностью и механическими свойствами.

Несмотря на значительные успехи, перед исследователями остаются серьёзные вызовы. Перспективными направлениями будущих исследований представляются разработка самовосстанавливающихся КМ и создание адаптивных материалов с управляемыми свойствами.

Лёгкие диэлектрические материалы применяются в области решения задач электромагнитной совместимости, корректировки диаграмм направленности СВЧ антенн и для других радиофизических приложений. В частности, такие материалы могут использоваться для создания сферических отражателей с максимальной эффективной поверхностью рассеяния (ЭПР). Следует выделить два способа получения лёгких диэлектрических материалов.

1. Получение материалов при помощи аддитивных технологий – 3D печати. Это наиболее технологичный и самый дорогостоящий метод. При помощи 3D печати можно получать материалы со сложной структурой. В частности, можно получать материалы с градиентом плотности и, соответственно, градиентом эффективной диэлектрической проницаемости. Например, для сферических отражателей можно получать материалы с законом, которые обеспечивают «мягкий вход» на границе отражателя. При металлизации такого сферического отражателя получают линзу Лüneберга, обладающую высокими значениями ЭПР в СВЧ диапазоне.

2. Вспенивание порошковых пенопластов с формованием и добавлением включений. При помощи формования можно изменять плотность получаемых КМ, а при помощи добавления включений изменять прочностные, термические и электродинамические свойства КМ.

Известно [34], что при рассмотрении в геометрооптическом приближении однородной сферической диэлектрической линзы без потерь с диэлектрической проницаемостью ε падающий луч АВ преломляется на поверхности линзы, проходит путь BCD и после второго преломления распространяется в направлении DF, составляющем с направлением падения

АВ угол $2\psi_0$ (см. Рисунок 1.5). Этот угол связан с центральным углом ψ_1 точки падения В соотношением:

$$\psi_0 = 2 \arcsin(\sin(\psi_1 / \sqrt{\varepsilon})) - \psi_1 \quad (1.3)$$

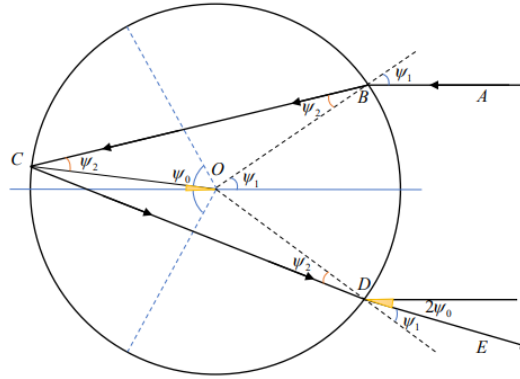


Рисунок 1.5. Геометрия луча в однородной линзе [34].

Из Рисунок 1.6 видно, что минимальная расхожимость между падающим и отраженным лучами достигается при значении $\varepsilon' = 3,5$. В данном случае 50 % энергии, падающей на отражатель, рассеивается в обратном направлении, и в приближении геометрической оптики можно оценить максимальную ЭПР такого отражателя следующим образом:

$$\sigma_m = \frac{\pi R^2}{1 - \cos 2\psi_0} \quad (1.4)$$

Из формулы (1.4) видно, ЭПР реального отражателя существенно зависит от частоты, особенно если размеры отражателя сопоставимы с длиной волны, что обычно характерно для СВЧ диапазона.

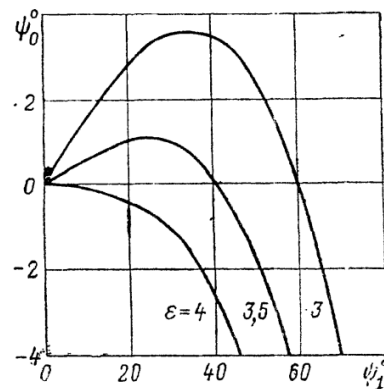


Рисунок 1.6. Связь между углами ψ_0 и ψ_1 для однородной линзы [34]

1.4. Формулы смешения

Свойства КМ во многом обусловлены их диэлектрической и магнитной проницаемостями, включая их частотную зависимость. Важной проблемой является описание эффективных диэлектрической и магнитной проницаемостей КМ как функции проницаемостей материала частиц включений и матрицы.

Стандартный подход к решению этой задачи состоит в применении эмпирических формул смешения, основанных на упрощённых квазистатических моделях, предполагающих эллипсоидальную форму включений. Такие модели позволяют получить компактные аналитические выражения. Наиболее часто исследуются двухфазные КМ, состоящие из однородной матрицы с идентичными включениями (матричные смеси). При этом эффективные свойства материала определяются не только индивидуальными характеристиками компонентов, но и морфологией КМ, включающей:

- концентрацию включений;
- форму включений;
- пространственное распределение (например, наличие агломератов или текстуры ориентации).

В стандартных формулах смешения концентрация и форма включений учитываются явно, тогда как прочие морфологические особенности могут быть учтены путём выбора соответствующего вида зависимости.

Общепринятым является предположение, что все обобщённые проницаемости конкретного КМ (включая диэлектрическую и магнитную проницаемости) могут быть описаны единой формулой смешения [35]. Эти формулы, как правило, базируются на усреднении поляризуемости включений при различных допущениях.

Для унификации описания удобно использовать приведённые восприимчивости: $\chi_{\text{вкл}}$ — нормированная восприимчивость включений

(относительно матрицы) и $\chi_{\text{эфф}}$ – эффективная приведённая восприимчивость КМ. Данный подход применим как для диэлектрической ($\chi = \epsilon/\epsilon_m - 1$), так и для магнитной ($\chi = \mu - 1$ при $\mu_m = 1$) проницаемостей, поскольку форм-фактор включений N вводится одинаковым образом для обоих случаев.

При воздействии внешнего поля, направленного вдоль одной из главных осей эллипсоидального включения [36], поляризуемость частицы с собственной проницаемостью $\chi_{\text{вкл}}$, находящейся в среде с проницаемостью $\chi_{\text{эфф}}$, определяется выражением:

$$P(N, \chi_{\text{вкл}}) = \frac{\chi_{\text{вкл}}}{1 + N \chi_{\text{вкл}}} \quad (1.5)$$

Некоторые формулы смешения выводятся без введения понятия поляризуемости. Это характерно для моделей, описывающих симметричные КМ, где как матрица, так и включения формируют взаимопроникающие структуры благодаря контактам между соседними областями. Подобные формулы принято записывать в терминах диэлектрической проницаемости, а их магнитные аналоги получаются прямой заменой ϵ на μ .

Поскольку формулы смешения выводятся в квазистатическом приближении, частотная зависимость эффективной проницаемости обусловлена исключительно дисперсией проницаемости включений. На высоких частотах их применение допустимо лишь при условии потенциальности электромагнитного поля внутри включений. В частности, требуется, чтобы скин-эффект в включениях был незначительным. Однако учёт скин-эффекта возможен путём перенормировки собственной восприимчивости включений. Следует отметить, что строгая применимость такого подхода ограничена случаем изолированных частиц, хотя экспериментальных данных, опровергающих его использование для взаимодействующих включений (например, кластеров), в литературе не представлено [37].

Среди множества существующих формул смешения ключевыми являются [37]:

- формула Максвелла Гарнетта (МГ);
- симметричная теория эффективной среды Брюггемана (ТЭС);
- формула Ландау–Лифшица–Лойенги (ЛЛЛ).

Формула Максвелла Гарнетта (МГ) [38] устанавливает фундаментальную связь между поляризуемостью включений и эффективной проницаемостью КМ:

$$P(N, \chi_{\text{эфф}}) = pP(N, \chi_{\text{вкл}}) \quad (1.6)$$

Согласно этой модели, суммарная поляризуемость включений, распределённых в матрице, определяет свойства однородной эффективной среды. При объёмной концентрации включений p решение уравнения МГ относительно эффективной проницаемости $\chi_{\text{эфф}}$ принимает явный аналитический вид:

$$\chi_{\text{эфф}} = 1 + \frac{p}{N(1-p) + 1/\chi_{\text{вкл}}} \quad (1.7)$$

Особый интерес представляет случай, когда форм-фактор включений N равен $1/3$. В этой ситуации формула МГ в точности совпадает с нижним пределом Хашина–Штрикмана [39]. Пределы Хашина–Штрикмана задают теоретические границы возможных значений статической проницаемости для изотропных двухфазных систем при фиксированной концентрации. Нижний предел, соответствующий формуле МГ, описывает минимально достижимую проницаемость и, следовательно, наиболее слабое взаимодействие между включениями. Физически такая ситуация реализуется в системах, где каждая частица материала включений окружена матричной оболочкой, причём распределение частиц по размерам обеспечивает полное заполнение объёма КМ. Именно поэтому формулу МГ часто применяют для описания регулярных КМ с упорядоченной структурой, а также материалов с проводящими частицами, покрытыми изолирующей оболочкой [37, 40].

При рассмотрении комплексных значений проницаемости на ненулевых частотах проявляется важная особенность: как действительная, так и мнимая

части эффективной проницаемости могут превышать соответствующие компоненты обеих фаз системы. В этом случае пределы Хашина–Штрикмана определяются с помощью специального геометрического построения [41]. Альтернативное объяснение физического смысла формулы МГ основано на её эквивалентности уравнению Клаузиуса–Мосотти из молекулярной оптики, что подчёркивает предположение о пренебрежимо слабом влиянии неоднородных полей, возбуждаемых на включениях [42]. Таким образом, формула МГ действительно описывает предельный случай минимально возможного взаимодействия между включениями для заданной концентрации.

Формула смешения ТЭС, известная как симметричная модель Брюггемана [43], использует принципиально иной подход по сравнению с моделью МГ. В этой модели и матрица, и включения формально рассматриваются как частицы одинаковой формы, погружённые в эффективную среду с проницаемостью всего КМ. Условие самосогласованности требует, чтобы суммарная поляризуемость всех частиц компенсировалась, что приводит к следующему уравнению:

$$\frac{p(\chi_{\text{вкл}} - \chi_{\text{эфф}})}{1 + N\chi_{\text{вкл}} + \chi_{\text{эфф}}(1 - N)} = \frac{(1 - p)\chi_{\text{эфф}}}{1 + \chi_{\text{эфф}}(1 - N)} \quad (1.8)$$

Хотя такая модель требует весьма специфической морфологии материала, она играет ключевую роль в описании металл-диэлектрических КМ, поскольку позволяет определить порог протекания p_c – критическую концентрацию проводящей фазы, при которой система приобретает ненулевую статическую проводимость.

Уравнение (1.8) представляет собой квадратное уравнение относительно эффективной проницаемости. Следует отметить, что для соблюдения физических условий (неотрицательности мнимой части проницаемости) ниже и выше порога протекания необходимо выбирать разные корни этого уравнения. Из анализа уравнения следует, что порог протекания в этой модели равен форм-фактору включений ($p_c = N$) [44], что существенно отличается от результата модели МГ, где $p_c = 1$. Это отражает принципиально разные

физические предположения, заложенные в эти модели: если модель МГ предполагает чёткое разделение на матрицу и включения, то ТЭС рассматривает обе фазы симметричным образом.

Особый интерес представляет применение ТЭС к системам металл-диэлектрик, где она адекватно описывает переход диэлектрик-проводник. В этом случае модель не только предсказывает значение порога протекания, но и корректно описывает поведение системы вблизи этого критического значения. Следует подчеркнуть, что хотя ТЭС требует идеализированных условий, её предсказания часто хорошо согласуются с экспериментальными данными для реальных КМ со сложной морфологией. Это делает данную модель особенно ценной для теоретического анализа и прогнозирования свойств КМ.

Формула Ландау–Лифшица–Лойенги (ЛЛЛ) [36, 45]

$$(\chi_{\text{эфф}} + 1)^{1/D} - 1 = p \left[(\chi_{\text{вкл}} + 1)^{1/D} - 1 \right] \quad (1.9)$$

описывает эффективные свойства макроскопически изотропных КМ в пространстве размерности D . Данный подход основан на итерационной процедуре, где исходной точкой служит одна из фаз материала. На каждом шаге небольшой объём текущей фазы заменяется другой фазой, а полученный эффективный материал рассматривается как однородная среда для следующей итерации.

Конкретный вид формулы (1.9) соответствует случаю, когда начальной фазой выбирается материал включений. Если же итерационный процесс начинается с матрицы КМ, результатом становится уравнение дифференциальной ТЭС (асимметричной модели Брюггемана) [43, 44]. Физическая интерпретация параметра D в формуле (1.9) охватывает различные геометрические конфигурации: при $D = 3$ описывается трёхмерный изотропный КМ, $D = 2$ соответствует системе бесконечно длинных параллельных цилиндрических включений (в направлении,

перпендикулярном их осям), а $D = 1$ моделирует структуру из параллельных бесконечных плоскостей (вдоль плоскостей).

В частном случае $D = 1$ выражение (1.9) переходит в верхний предел Винера [46]

$$\chi_{\text{эфф}} = p \chi_{\text{вкл}} , \quad (1.10)$$

который определяет максимально возможную проницаемость анизотропного КМ при заданной объемной доле включений p . Важно отметить, что в отличие от пределов Хашина–Штрикмана, описывающих изотропные системы, пределы Винера применимы именно к анизотропным материалам. При подстановке $D = -1$ в (1.9) (или $D = 1$ в дифференциальную ТЭС) получается нижний предел Винера, соответствующий минимальной возможной проницаемости анизотропного КМ. Этот предел физически реализуется в системе параллельных плоскостей при рассмотрении направления, перпендикулярного плоскостям:

$$1/\chi_{\text{эфф}} = p / \chi_{\text{вкл}} \quad (1.11)$$

Особенностью данного подхода является его универсальность: одна математическая форма (1.9) позволяет описывать различные физические конфигурации за счет варьирования параметра D . Это делает формулу ЛЛЛ мощным инструментом для теоретического анализа КМ с различной геометрической организацией фаз. При этом сохраняется связь с другими известными моделями, такими как ТЭС и пределы Винера, что подчёркивает фундаментальный характер данного описания.

Формула ЛЛЛ представляет собой строгое решение в случае, когда разница между проницаемостями включений и матрицы незначительна ($\epsilon_{\text{вкл}}/\epsilon_{\text{м}} \rightarrow 1$) [36]. В этом пределе второй член в знаменателе выражения (1.5) становится пренебрежимо малым, что делает поляризуемость включений независимой от их формы. Как следствие, предсказания теории ЛЛЛ не зависят от форм-фактора включений N . Применительно к смесям металл-

диэлектрик данная теория всегда предсказывает наличие ненулевой проводимости, что соответствует нулевому порогу протекания ($p_c = 0$).

Универсальность формулы ЛЛЛ проявляется в её способности описывать высокочастотную асимптотику проницаемости любого КМ, поскольку при стремлении частоты к бесконечности ($f \rightarrow \infty$) все материалы ведут себя аналогично ($\epsilon \rightarrow 1$, $\mu \rightarrow 1$). Это асимптотическое поведение задаётся следующим уравнением:

$$\chi_{\text{эфф}} = p\chi_{\text{вкл}} \left(1 - (D-1)(1-p)\chi_{\text{вкл}}/2D \right) \quad (1.12)$$

На практике при анализе СВЧ свойств КМ часто ограничиваются первым членом этого выражения, что эквивалентно формуле Винера (1.10).

В области малых концентраций включений ($p \ll p_c$), когда взаимодействием между частицами можно пренебречь, все корректные формулы смешения (включая МГ и ТЭС) сводятся к пределу малых возмущений, описываемому уравнением

$$\chi_{\text{эфф}} = pP(N, \chi_{\text{вкл}}) \quad (1.13)$$

Формула ЛЛЛ также согласуется с этим пределом при $p \rightarrow 0$, однако в силу условия её применимости ($\chi_{\text{вкл}} \sim 0$) зависимость от форм-фактора N в данном случае исчезает. При заметных значениях $\chi_{\text{вкл}}$ анализ линейного участка концентрационной зависимости проницаемости при малых p позволяет определить эффективный форм-фактор включений.

С ростом концентрации включений, когда их взаимодействие становится существенным, зависимость $\chi_{\text{эфф}}(p)$ перестаёт быть линейной, и предсказания различных формул смешения начинают заметно расходиться. Этот переход отражает качественное изменение физической картины: переход от изолированных включений к системе взаимодействующих частиц, где начинают играть роль коллективные эффекты и специфика пространственного распределения фаз. Особенно ярко эти различия проявляются вблизи порога протекания для проводящих КМ, где разные теории дают принципиально разные предсказания относительно критического поведения системы.

В отличие от формулы ЛЛЛ, в моделях МГ и ТЭС явным образом фигурирует форм-фактор включений N . Следует отметить, что уравнения (1.6) и (1.8) в строгом смысле справедливы только для случая $N = 1/3$ (сферические включения), поскольку лишь при этом условии они согласуются с высокочастотной асимптотикой (1.12) в пределе $\chi_{\text{вкл}} \rightarrow 0$. Однако экспериментальные данные показывают, что эффективный форм-фактор, определяемый из анализа предела малых концентраций часто отличается от $1/3$ даже для КМ со сферическими частицами (например, карбонильного железа) [47]. Это расхождение объясняется явлением агломерации включений, приводящей к изменению их эффективной формы и взаимодействий.

Расхождение между измеренным $N_{\text{эфф}}$ и значением $1/3$ вызывает несоответствие между предсказаниями моделей МГ/ТЭС и формулой ЛЛЛ, что особенно существенно при описании частотной зависимости магнитной проницаемости.

Другой важной причиной отклонения $N_{\text{эфф}}$ от значения $1/3$ служит несферичность самих включений. Для ансамбля случайно ориентированных эллипсоидальных частиц усредненная поляризуемость $\langle P \rangle$ определяется через три главных форм-фактора N_j :

$$\langle P \rangle = \sum_{j=1}^3 \frac{\chi_{\text{вкл}} - 1}{1 + N_j (\chi_{\text{вкл}} - 1)} \quad (1.14)$$

На практике выделяют три характерных случая [48-50]:

- 1) слабо анизотропные частицы (близкие к сферическим), где все N_j близки между собой и могут быть заменены эффективным значением $N_{\text{эфф}} < 1/3$;
- 2) волокнистые включения с резко выраженной анизотропией, где доминирует вклад от наименьшего форм-фактора (вдоль оси волокна);
- 3) пластинчатые частицы, где существенны два малых и близких форм-фактора (в плоскости пластинки).

Для сильно анизотропных включений необходимо дополнительно учитывать фактор ориентационного усреднения κ , который вводится как

множитель в уравнения (1.6), (1.8) и (1.13). Значение κ варьируется в зависимости от геометрии частиц и их ориентации относительно поля [51]:

1. для пластин: $\kappa = 2/3$ (изотропное распределение) или $\kappa = 1$ (упорядоченное положение);
2. для волокон: $\kappa = 1/3$ (пространственно-изотропное), $\kappa = 1/2$ (плоскостное) или $\kappa = 1$ (ориентированное);
3. для сфер: $\kappa \equiv 1$.

Для КМ с включениями сферической и эллиптической формы коэффициенты деполяризации рассчитываются аналитически [37, 52], поскольку поле внутри таких включений однородно [53]. При низких концентрациях можно не учитывать мультипольное взаимодействие между отдельными включениями [54], что значительно упрощает аналитические расчёты. Для включений несферической формы N и поляризуемость рассчитывают численными методами [53, 55-58], однако в этих случаях также есть дополнительные ограничения на изотропность распределения, критическую концентрацию и магнитные свойства включений. Например, в работе [57] выяснили что в КМ с магнитными включениями из микропроводов анизотропия по форме краёв микропроводов влияет на магнитные свойства (коэрцитивную силу) КМ значительно сильнее, чем анизотропия по длине микропроводов. Также следует отметить, что значение в коэффициентах деполяризации для эллипсоидов и параллелограммов отличаются не более чем на 8–10 % в случае не сильно вытянутых ($0,5 < c/a, b/a < 2$) форм [53, 56], что позволяет использовать эллипсоиды для аппроксимации частиц типа куб/прямоугольный параллелепипед.

1.5. Спектральная теория Бергмана–Милтона

Одним из перспективных методов анализа эффективных характеристик КМ является теория Бергмана-Милтона [35, 59]. В рамках данного подхода вводится спектральная функция $b(s)$, количественно описывающая

морфологию двухфазного КМ. Данная функция определена на интервале $0 < s < 1$, принимает неотрицательные действительные значения и позволяет выразить эффективную проницаемость КМ следующим образом:

$$\chi_{\text{эфф}} = p \int_0^1 b(s) \frac{\chi_{\text{ВКЛ}}}{1 + s \chi_{\text{ВКЛ}}} ds \quad (1.15)$$

Сопоставление выражений (1.5) и (1.15) демонстрирует, что спектральная теория учитывает распределение эффективных форм-факторов включений в КМ. При этом переменная интегрирования s в (1.15) интерпретируется как обобщённый форм-фактор включений. Вариация форм-факторов может быть обусловлена как полиморфизмом включений, так и возникновением неоднородных полей внутри включений, вызванных отклонением их геометрии от эллипсоидальной конфигурации или эффектами взаимодействия между частицами.

Следует отметить, что для конкретного КМ спектральная функция остаётся инвариантной относительно типа обобщённой восприимчивости, одинаково описывая как диэлектрические, так и магнитные свойства материала [35].

Спектральная функция подчиняется определённым правилам суммирования:

$$\begin{aligned} \int_0^1 b(s) ds &= 1 \\ \int_0^1 s b(s) ds &= \frac{D-1}{2D} (1-p) \end{aligned} \quad (1.16)$$

Данные соотношения выводятся из требования согласования спектрального подхода с формулой ЛЛЛ в предельном случае $\epsilon_{\text{ВКЛ}}/\epsilon_{\text{М}} \rightarrow 1$. При этом второе уравнение системы (1.16) справедливо исключительно для изотропных КМ.

Важнейшим свойством спектральной функции является её способность однозначно и универсально описывать морфологию КМ: каждой конкретной

формуле смещения соответствует уникальный вид функции $b(s)$. Графические представления спектральных функций для различных формул смещения приведены на Рисунке 1.7. В частности, для формулы МГ спектральная функция принимает вид дельта-функции (Рисунок 1.7 а):

$$b(s) = \delta(s - (1 - p)N), \quad (1.17)$$

где N обозначает форм-фактор одиночного включения. Таким образом, в рамках модели МГ все включения обладают идентичным эффективным форм-фактором $N_{\text{эфф}} = (1 - p)N$, величина которого меньше такового для изолированного включения вследствие эффектов взаимодействия между частицами.

В рамках ТЭС взаимодействие между включениями обуславливает распределение эффективных форм-факторов. Для ТЭС при концентрациях $p \leq p_c$ спектральная функция описывается выражением [60]:

$$b(s) = \begin{cases} 3\sqrt{(s - s_1)(s_2 - s)} / (4\pi s p), & s_1 < s < s_2 \\ 0, & s < s_1 \text{ или } s > s_2 \end{cases} \quad (1.18)$$

где

$$s_{1,2} = \left(1 + p \mp 2\sqrt{2p(1 - p)}\right) / 3 \quad (1.19)$$

Графическое представление функции (1.18) приведено на Рисунке 1.7 б. Характерно, что при построении зависимости $sb(s)$ от s для случая $p < p_c$ наблюдается полукруглая форма кривой. В критической точке $p = p_c$ параметр s_1 обращается в нуль. При превышении пороговой концентрации ($p > p_c$) функция (1.18) демонстрирует ненулевое значение при $s = 0$, что свидетельствует о возникновении макроскопической статической проводимости в КМ.

На Рисунке 1.7 в и Рисунке 1.7 г представлены спектральные функции для асимметричной формулы Брюггемана и формулы ЛЛЛ соответственно. В первом случае выполняется условие $b(0) = 0$ при всех значениях p , что указывает на отсутствие перколяционной проводимости в КМ с проводящими

включениями. Напротив, для формулы ЛЛЛ характерно ненулевое значение $b(0)$ при любой концентрации: система металл-диэлектрик проявляет проводимость при постоянном токе независимо от концентрации, причём $p_c = 0$. Следует отметить, что значения $b(s)$ для формулы ЛЛЛ при $s > 0$ практически идентичны для различных p в пределах графической точности, обнаруживая различия лишь в узкой окрестности нуля.

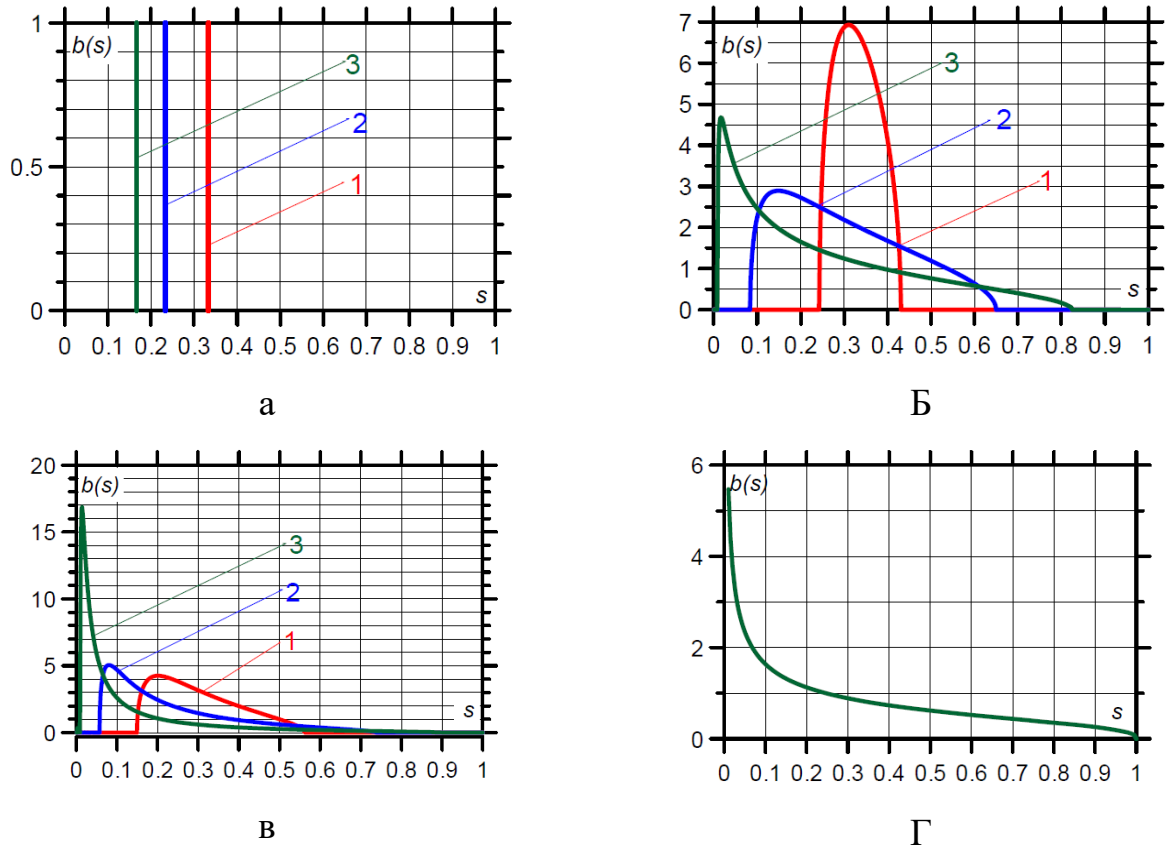


Рисунок 1.7. Спектральная функция $b(s)$ для различных моделей смешения: (а) формула МГ, $N=1/3$: 1 – $p=0,1$, 2 – $p=0,2$, 3 – $p=0,5$; (б) ТЭС, $N=1/3$: 1 – $p=0,01$, 2 – $p=0,1$, 3 – $p=0,25$; (в) асимметричная теория Брюггемана: 1 – $p=0,1$, 2 – $p=0,3$, 3 – $p=0,6$; (г) формула ЛЛЛ, $p=0,4$

Вариация эффективных форм-факторов вследствие взаимодействия между частицами была подтверждена в результате численного моделирования спектральной функции для периодической решётки точечных частиц [35]. Результаты моделирования демонстрируют характерную последовательность выраженных максимумов. В случае квазисферических включений со случайным пространственным распределением функция $b(s)$ проявляет единственный размытый максимум (Рисунок 1.7 б, в, г). Для сильно

анизотропных включений (игольчатых или пластинчатых) наблюдается бимодальное распределение с двумя выраженными пиками, соответствующими усреднённым форм-факторам вдоль главных осей анизотропии.

Спектральная функция полностью определяет частотную зависимость эффективной проницаемости, однако не предоставляет явной информации о концентрационной зависимости. С теоретической точки зрения это обосновано, поскольку различные концентрации соответствуют принципиально различным физическим системам. Тем не менее, для образцов одной серии обычно наблюдаются общие закономерности, что делает анализ концентрационных зависимостей ценным инструментом исследования КМ, несмотря на методические сложности его реализации в рамках спектрального подхода.

Основным фактором, ограничивающим применение спектральной теории для обработки экспериментальных данных, является необходимость априорного знания функциональной формы $b(s)$, определение которой представляет значительные экспериментальные сложности. Литературные данные содержат лишь единичные примеры успешной реализации такого подхода [61].

Существует несколько методических подходов к определению спектральной функции:

1. Прямой расчёт по известной микроструктуре КМ. Однако как трёхмерная реконструкция микроструктуры, так и последующие вычисления остаются чрезвычайно сложными задачами, не имеющими на данный момент практических реализаций.

2. Восстановление спектральной функции по известным параметрам включений и измеренным эффективным характеристикам, успешно применённое для анализа диэлектрических свойств КМ в инфракрасном диапазоне [62].

3. Параметрический подход с подбором функциональной формы $b(s)$ по экспериментальным данным [47, 60, 63], демонстрирующий наибольшую практическую эффективность. Данный метод не требует точного знания свойств включений и был успешно применён в инфракрасном, оптическом и СВЧ диапазонах для определения диэлектрических [60, 63] и магнитных [47] характеристик КМ. Однако даже в этом случае математическое описание спектральной функции обычно не поддаётся существенному упрощению.

1.6. Использование эмпирических параметров в формулах смешения

Поскольку рассмотренные формулы смешения базируются на упрощённых идеализированных моделях, они часто не обеспечивают удовлетворительного соответствия экспериментальным данным. Типичным примером служит поведение статической магнитной проницаемости КМ с карбонильным железом. Наблюдаемый наклон концентрационной зависимости существенно отличается от теоретически предсказанного значения $1/3$, несмотря на практически сферическую форму частиц [47], хотя в отдельных исследованиях [64] был получен эффективный форм-фактор, близкий к этому значению.

Ещё более показателен случай КМ с идентичным порошком сажи в различных полимерных матрицах [65]. Экспериментально зарегистрированный порог протекания варьировался от 5 до 50 % в зависимости от типа матрицы. Это объясняется изменением морфологии КМ вследствие различной смачиваемости частиц полимером, приводящей либо к их агломерации, либо к равномерному распределению. Влияние пространственного распределения включений на применимость формул смешения детально рассмотрено в работе [66].

При моделировании эффективных свойств КМ необходимо учитывать комплекс факторов:

1. полидисперсность включений по форме и размерам;

2. наличие поверхностных оксидных слоёв на проводящих частицах;
3. статистический разброс физических характеристик включений;
4. текстурные эффекты для анизотропных включений.

Особенно критичным становится учёт морфологических особенностей при описании диэлектрических свойств металл-диэлектрических систем. В СВЧ диапазоне высокая диэлектрическая проницаемость металлических включений приводит к тому, что эффективная проницаемость КМ становится нечувствительной к собственным свойствам наполнителя и полностью определяется микроструктурой КМ.

Ввиду сложности учёта всех перечисленных факторов, для точного описания свойств КМ часто прибегают к введению эмпирических параметров, определяемых из условия наилучшего соответствия экспериментальным данным. Стандартный подход предполагает модификацию базовых формул смешения с сохранением возможности введения таких параметров. Некоторые подобные модификации будут рассмотрены далее.

Одеlevским [67] был предложен оригинальный метод описания концентрационных зависимостей эффективной диэлектрической проницаемости металл-диэлектрических КМ, основанный на объединении особенностей формул МГ и ТЭС. Анализируя выражения для статической диэлектрической проницаемости $\epsilon_{ст,эфф}$ в предельном случае $\chi_{вкл} \rightarrow \infty$, автор отметил их структурное сходство. В ТЭС критическая концентрация p_c соответствует форм-фактору N , тогда как в формуле МГ принимается равной единице.

На основании этого наблюдения Одеlevский разработал обобщённое выражение, в котором форм-фактор N в знаменателе заменён на эффективное значение $N_{эфф}$, а во втором слагаемом – на перколяционный порог p_c :

$$\chi_{ст,эфф} = \frac{1}{N_{эфф}} \frac{p}{1 - p / p_c} \quad (1.20)$$

Полученная формула обладает важным свойством: при $p_c = N$ она автоматически переходит в выражение ТЭС, а при $p_c = 1$ – в классическую

формулу МГ, что демонстрирует её универсальный характер. Физический смысл параметров формулы (1.20) раскрывается при анализе различных концентрационных режимов. Эффективный форм-фактор $N_{\text{эфф}}$, характеризующий индивидуальные свойства включений, определяет линейную часть концентрационной зависимости при малых значениях p . В свою очередь, перколяционный порог p_c , отражающий взаимодействия между частицами, отвечает за отклонение от линейности в области высоких концентраций, где начинают доминировать коллективные эффекты. Такая параметризация позволяет достичь высокой точности аппроксимации экспериментальных данных в широком диапазоне концентраций наполнителя.

Для случая включений с конечными значениями проницаемости может быть получена соответствующая формула смешения, сохраняющая согласованность с концентрационной зависимостью [67]:

$$\chi_{\text{эфф}} = 1 + \frac{p}{N_{\text{эфф}} (1 - p/p_c) + 1/\chi_{\text{вкл}}} \quad (1.21)$$

Следует подчеркнуть, что выражение (1.21) демонстрирует согласие с теорией ЛЛЛ в пределе малых значений $\chi_{\text{вкл}}$ исключительно при выполнении двух условий: $N_{\text{эфф}} = 1/3$ и $p_c = 1$. В этом частном случае выражение (1.21) становится математически эквивалентным классической формуле смешения МГ, что подтверждает внутреннюю непротиворечивость предложенного подхода. Данное соответствие служит важной верификацией корректности обобщенной формулы (1.21) в предельных случаях.

В заключение рассмотрим подход, предложенный Гошем и Фуксом [60], который развивает идеи спектральной теории Бергмана–Милтона, вводя дополнительные эмпирические параметры. Для КМ со случайным распределением включений неправильной формы спектральная функция, согласно данной теории, должна характеризоваться единственным максимумом. При этом взаимодействие между частицами и вариации их формы приводят лишь к уширению этого пика, не вызывая появления

дополнительных особенностей в спектре, что естественно для систем со стохастической морфологией.

Модель Гоша–Фукса (ГФ) использует параметризованное представление спектральной функции следующего вида:

$$b(s) = \begin{cases} K_0(s-s_1)^Y (s-s_2)^{Y'} / (ps), & s_1 \leq s \leq s_2, \\ 0, & s < s_1 \text{ или } s > s_2, \end{cases} \quad (1.22)$$

где s_1 , s_2 , Y , Y' и K_0 выступают в качестве подгоночных параметров. Здесь s_1 и s_2 задают границы области определения функции, а K_0 определяется из условий нормировки (1.16). Важно отметить, что параметр Y , как установлено в [60], соответствует критическому индексу частотной зависимости.

Предложенная параметризация сохраняет функциональную форму спектральной функции, характерную для ТЭС, но благодаря введенным параметрам позволяет независимо варьировать ширину пика в зависимости от концентрации. Наличие критических индексов Y и Y' обеспечивает соответствие с предсказаниями перколяционной теории. Таким образом, подход ГФ учитывает как взаимодействия между частицами при высоких концентрациях, так и полиморфизм включений. При этом классическая модель МГ естественным образом вытекает из (1.22) как предельный случай при $s_1, s_2 \rightarrow (1-p)N$.

Экспериментальные исследования [60] подтвердили, что теория ГФ хорошо описывает данные по СВЧ диэлектрической проницаемости КМ с ферромагнитными включениями, что подчеркивает важность учёта распределения форм-факторов для точного моделирования эффективных свойств. Однако практическое применение этого подхода осложнено его математической сложностью, в частности, тем, что связь между $\epsilon_{\text{вкл}}$ и $\epsilon_{\text{эфф}}$ выражается через интегральное уравнение, требующее численных методов решения.

Магнитные свойства материалов, включая магнитные порошки, определяются комплексом факторов: химическим составом, технологией синтеза, термической обработкой, наличием примесей и структурных

дефектов. Особое значение приобретает скин-эффект, существенно влияющий на динамическую магнитную проницаемость. Как показывают исследования ферритов с различными присадками [68] даже близкие по составу материалы могут демонстрировать существенные отличия в магнитных характеристиках. В связи с этим при анализе СВЧ свойств КМ собственная магнитная проницаемость включений обычно рассматривается как неизвестный параметр, определяемый либо методами ферромагнитного резонанса [64], либо через обратную задачу с использованием формул смешения.

Отметим, что измерение проницаемости разбавленных КМ не всегда позволяет точно определить $\mu_{\text{вкл}}$. При высоких значениях магнитной проницаемости ($\mu_{\text{вкл}} \gg 1/N$) поляризуемость включений, согласно (1.5), определяется исключительно их формой и не зависит от абсолютной величины $\mu_{\text{вкл}}$. Зависимость от собственной проницаемости проявляется лишь при увеличении концентрации, когда взаимодействие между частицами приводит к уменьшению эффективного форм-фактора. Эта особенность ярко проявляется в случае карбонильного железа, где применение различных формул смешения приводит к существенно расходящимся результатам [47, 69, 70].

В работе [71] была предпринята попытка сопоставления ТЭС с частотными зависимостями магнитной проницаемости для КМ на основе карбонильного железа и измельченного железного порошка, при этом $\mu_{\text{вкл}}$ рассчитывалась с учётом скин-эффекта в рамках теории Киттеля. Однако полученное удовлетворительное согласие не распространяется на диэлектрические характеристики, не рассматривавшиеся в работе.

Глава 2. Влияние формы частиц включений на эффективную диэлектрическую проницаемость композитных материалов

2.1. Учёт формы частиц включений при гранулометрическом анализе для оценки диэлектрической проницаемости композитных материалов

Электродинамические характеристики КМ с микронными включениями в СВЧ диапазоне существенно зависят от размеров и формы частиц наполнителя [47, 72]. В связи с этим, точное определение морфологических параметров порошковых материалов, включая распределение частиц по размерам, представляет собой актуальную задачу для современной электродинамики, направленную на оптимизацию свойств КМ.

В ходе экспериментальных исследований были изучены три типа порошковых материалов: несферические частицы на основе аморфных ферромагнитных сплавов с фракционным составом 0–40 мкм и 90–125 мкм, полученные методом сухого рассева через металлические сита с квадратными ячейками размером 40, 90 и 125 мкм, а также сферические частицы карбонильного железа со средним размером 3 мкм.

Для анализа распределения частиц по размерам применялись два взаимодополняющих метода. Лазерная дифракционная методика реализовывалась с использованием анализатора Fritsch Analyzette. Для измерений брали 2 г порошка, диспергированного в дистиллированной воде, с предварительной ультразвуковой обработкой пробы в течение 30 секунд.

Параллельно проводились исследования методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JEOL JCM-7000. Подготовка образцов для проведения исследований включала в себя нанесение порошка на электропроводящий скотч с последующим удалением избытка частиц потоком сжатого воздуха. Для каждого типа порошка получали серию из 10 изображений при одинаковом увеличении, которые затем обрабатывались в программе TourView 3.7. В процессе обработки для каждой частицы

измерялись максимальный и минимальный линейные размеры во взаимно перпендикулярных направлениях, а также вычислялся коэффициент «вытянутости», который определялся как отношение наибольшего размера частицы к наименьшему.

Статистическая обработка полученных данных включала построение гистограмм распределения частиц по средним размерам, рассчитанным как полусумма максимального и минимального линейных размеров, и гистограмм распределения коэффициентов формы. Было экспериментально определено, что для набора репрезентативной статистики достаточно провести измерения формы 300 индивидуальных частиц каждого конкретного порошка. Расширение выборки до 1000 частиц не приводит к существенному изменению распределения частиц по размерам [73].

Результаты сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 2.1 А, Б) демонстрируют, что частицы аморфных сплавов обладают выраженной несферической формой с неправильными геометрическими очертаниями. В отличие от них частицы карбонильного железа (Рисунок 2.1 В) характеризуются сферической морфологией и размерами, существенно меньшими 10 мкм.

Следует отметить, что на микрофотографиях частиц карбонильного железа наблюдаются структуры, представляющие собой не отдельные частицы, а конгломераты из соединённых между собой сферических образований (Рисунок 2.2). Такие морфологические особенности являются характерным следствием процесса осаждения металлического железа из паров пентакарбонила железа. Следует также подчеркнуть принципиальное различие между этими структурными образованиями и возможной агрегацией частиц при хранении. Оба явления действительно могут приводить к завышению среднего размера при гранулометрическом анализе, однако имеют различную природу. Агрегаты, образовавшиеся при хранении, могут быть разрушены ультразвуковой обработкой, в то время как структурно-

обусловленные конгломераты остаются стабильными при ультразвуковом воздействии.

Это различие имеет важное методологическое значение при интерпретации результатов гранулометрического анализа. Наличие устойчивых конгломератов требует особого подхода к оценке размерных характеристик порошков, так как эти образования следует рассматривать как отдельные структурные элементы, а не как артефакты подготовки образцов. Данное обстоятельство особенно существенно при исследовании диэлектрических и магнитных свойств КМ, где морфология частиц играет определяющую роль.

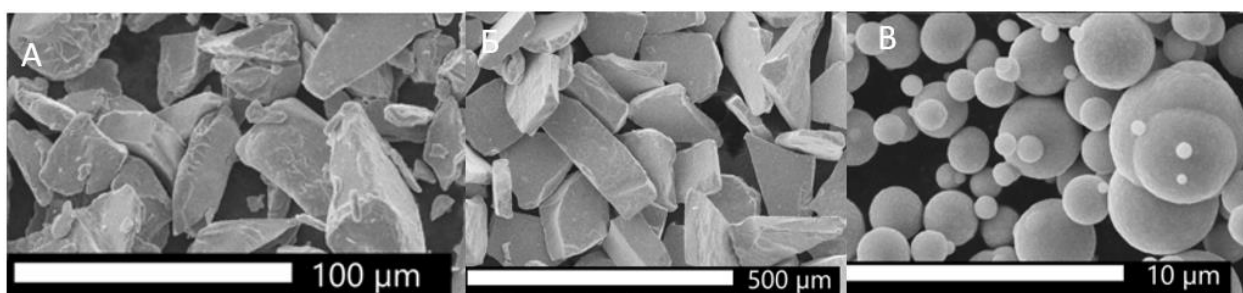


Рисунок 2.1. Изображения с электронного микроскопа: А – несферические частицы, малая фракция; Б – несферические частицы, крупная фракция; В – сферические частицы карбонильного железа.

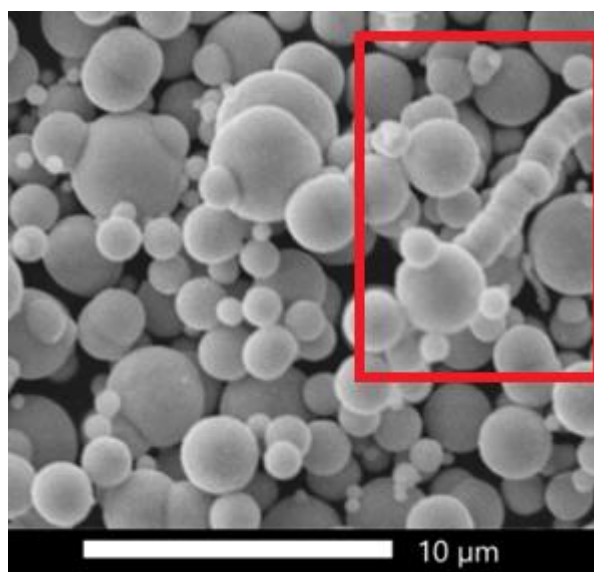


Рисунок 2.2. Пример слипания нескольких частиц карбонильного железа.

Анализ гистограмм распределения частиц по размерам для крупных несферических частиц, полученных методами лазерной дифракции и

электронной микроскопии, показывает хорошее соответствие результатов (Рисунок 2.3). Оба метода демонстрируют идентичное положение максимума распределения и сходные численные характеристики: 30 % частиц имеют размер менее 30 мкм, 50 % – менее 40 мкм, а 75 % – менее 51 мкм (Таблица 2.1). Это свидетельствует о корректности данных, полученных с помощью электронной микроскопии.

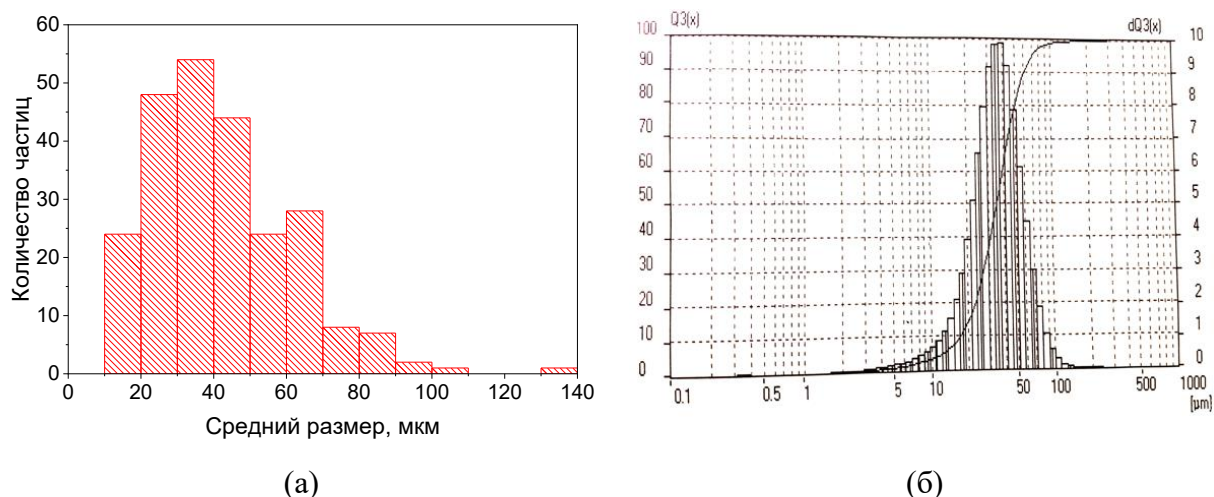


Рисунок 2.3. Распределение несферических частиц, полученное методом обработки микроскопических изображений (а) и методом лазерной дифракции (б).

Таблица 2.1. Данные по распределению размеров несферических и сферических частиц

Процент частиц меньше определенного размера, в мкм	Средние размеры несферических частиц методом микроскопии, мкм	Средние размеры несферических частиц методом дифракции, мкм	Средние размеры сферических частиц методом микроскопии, мкм	Средние размеры сферических частиц методом дифракции, мкм
30%	30	31	1,7	3,0
50%	41	40	2,0	4,5
75%	53	50	2,6	7,0
100%	135	150-200	6,4	12,0

В случае сферических частиц карбонильного железа R20 наблюдается существенное расхождение результатов: метод лазерной дифракции завышает средний размер частиц более чем в два раза по сравнению с электронной

микроскопией (Таблица 2.1 и Рисунок 2.4). Экспериментально установлено, что увеличение продолжительности ультразвуковой обработки пробы приводит к уменьшению регистрируемого среднего размера частиц. В работе использовалось оптимальное время ультразвукового воздействия, при котором дальнейшее увеличение продолжительности обработки уже не изменяло гистограмму распределения.

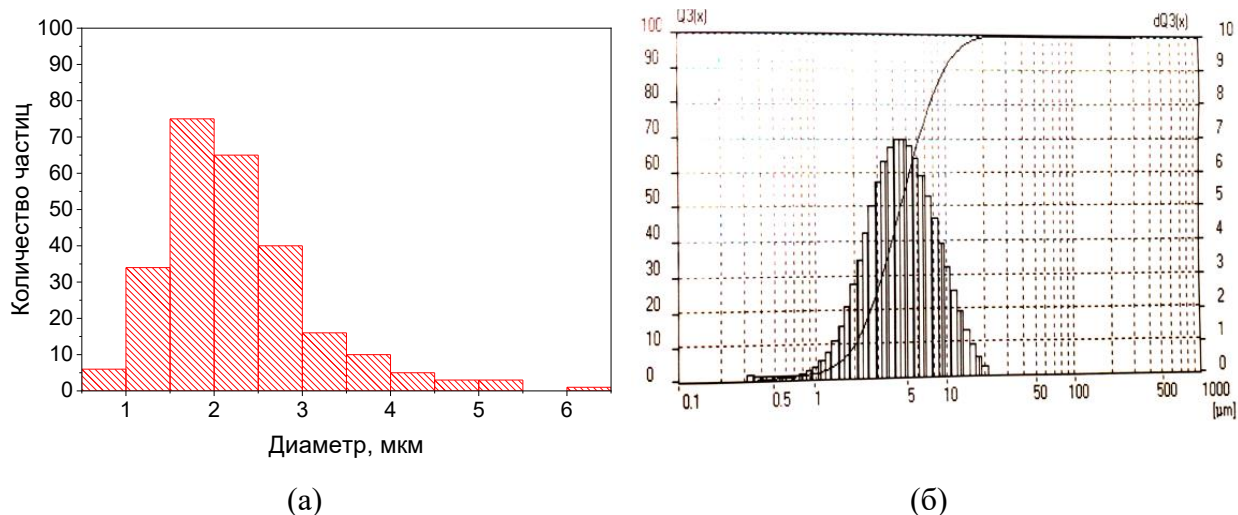


Рисунок 2.4. Распределение сферических частиц, полученное методом обработки микроскопических изображений (а) и методом лазерной дифракции (б).

Наблюдаемые различия между методами лазерной дифракции и электронной микроскопии для сферических частиц, вероятнее всего, связаны с двумя факторами:

- 1) недостаточной дезагрегацией частиц при подготовке проб;
- 2) наличием устойчивых конгломератов частиц, которые не разрушаются при ультразвуковой обработке (Рисунок 2.2 и Рисунок 2.4).

Эти особенности необходимо учитывать при интерпретации результатов гранулометрического анализа, особенно для материалов, склонных к образованию устойчивых агрегатов.

Для количественной оценки морфологических характеристик частицы несферической формы аппроксимировали эллипсоидами. В ходе анализа измеряли минимальный и максимальный линейные размеры каждой частицы во взаимно перпендикулярных направлениях. Отношение большей полуоси

полученного эллипса к меньшей («вытянутость») служило количественной мерой отклонения формы частицы от сферической.

Статистическая обработка данных по большой выборке частиц позволила построить гистограммы распределения параметра «вытянутости» для различных фракций порошка. Анализ полученных распределений показал, что крупная (90–125 мкм) и мелкая (0–40 мкм) фракции исследуемых порошков не имеют существенных различий по степени «вытянутости» частиц (Рисунок 2.5). Это позволяет предположить, что КМ на основе данных материалов будут демонстрировать близкие значения действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' , поскольку данный параметр в значительной степени зависит от морфологических характеристик дисперсной фазы.

Полученные результаты подтверждают корректность использования усреднённых значений параметра «вытянутости» при моделировании электродинамических свойств КМ на основе исследуемых порошков. Отсутствие значимых различий в морфологии частиц разных фракций указывает на стабильность технологического процесса получения порошков и воспроизводимость их структурных характеристик.

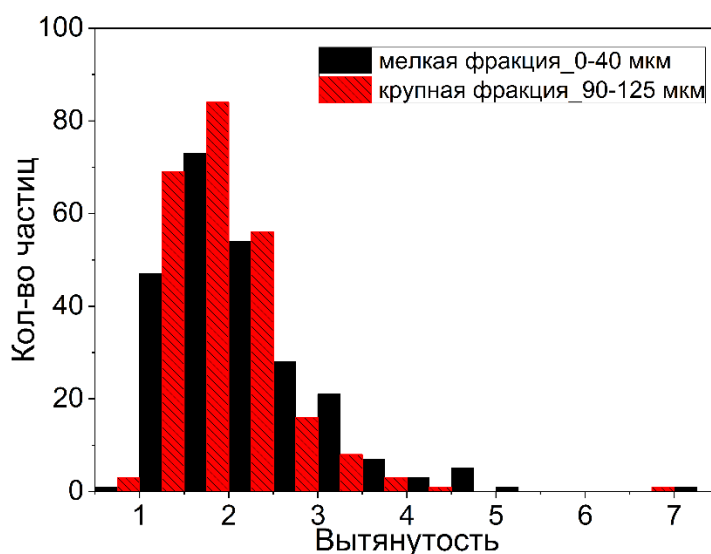


Рисунок 2.5 Распределение двух фракций несферических частиц по форме («вытянутости»).

Исследование влияния формы частиц включений на эффективную диэлектрическую проницаемость проводилось для КМ с парафиновой матрицей. Для теоретической аппроксимации эффективной диэлектрической проницаемости ε_{eff} КМ использовалась формула Максвелла Гарнетта, обобщённая для случая несферических частиц:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_e + \varepsilon_e \frac{(p/3) \sum_{j=1}^3 \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_e)}{\varepsilon_e + N_j(\varepsilon_i - \varepsilon_e)}}{1 - (p/3) \sum_{j=1}^3 \frac{N_j(\varepsilon_i - \varepsilon_e)}{\varepsilon_e + N_j(\varepsilon_i - \varepsilon_e)}}. \quad (2.1)$$

Здесь ε_e и ε_i – диэлектрические проницаемости матрицы и наполнителя, соответственно, N_j – коэффициент деполяризации вдоль главной оси j эллипсоида и p – объёмная концентрация включений.

В рамках модели, описываемой формулой (2.1), $\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon'$ представляет собой действительную часть диэлектрической проницаемости КМ, $\varepsilon_e = 2$ (для парафина) и $\varepsilon_i = \infty$. При анализе объёмная концентрация включений p варьировалась в диапазоне 5–25 %. Отметим, что формула (2.1) справедлива для малых концентраций включений, когда можно пренебречь их взаимным влиянием [36].

Коэффициенты деполяризации N_j рассчитывались двумя способами. В первом случае частицы аппроксимировали эллипсоидами, значения N_j для которых выводятся аналитически [37]. Во втором случае включения аппроксимировались параллелепипедами, для которых значения N_j рассчитывались численными методами на основе анализа связи полного магнитного момента образца с приложенным полем [53]. При этом один из коэффициентов деполяризации определяется по следующей формуле:

$$N^{-1} = 1 + \frac{3c}{4a} \left(1 + \frac{a}{b} \right) \quad (2.2)$$

где a , b и c – длины сторон параллелепипеда. Остальные коэффициенты деполяризации рассчитываются, учитывая, что наибольший вклад в поляризуемость частицы даёт наименьший из коэффициентов деполяризации, а сумма N_j равна единице.

Для сферических частиц, когда все $N_j = 1/3$, расчёт при концентрации включений 5 % предсказывает значение ε_{eff} в диапазоне 2,5–2,6. Эта теоретическая оценка находится в полном соответствии с представленными ниже экспериментальными данными, что подтверждает адекватность использованной модели и правильность принятых допущений.

Результаты расчётов эффективной диэлектрической проницаемости КМ в зависимости от «вытянутости» включений показаны на Рисунке 2.6 при различной концентрации частиц. Анализ расчётных значений действительной части диэлектрической проницаемости ε' для КМ с несферическими частицами показывает чёткую зависимость: чем больше «вытянутость» частицы наполнителя, тем выше значение ε' для КМ. При концентрации наполнителя 5 % расчёты дают следующие результаты:

1. При аппроксимации частиц параллелепипедами формула (2.1) предсказывает $\varepsilon' = 3,0 \pm 0,2$, где разброс значений ε' обусловлен различной степенью «вытянутости» включений.
2. В случае аппроксимации эллипсоидами диапазон расчётных значений несколько шире: $\varepsilon' = 3,1 \pm 0,7$, что отражает большую чувствительность этого метода к вариациям формы частиц.

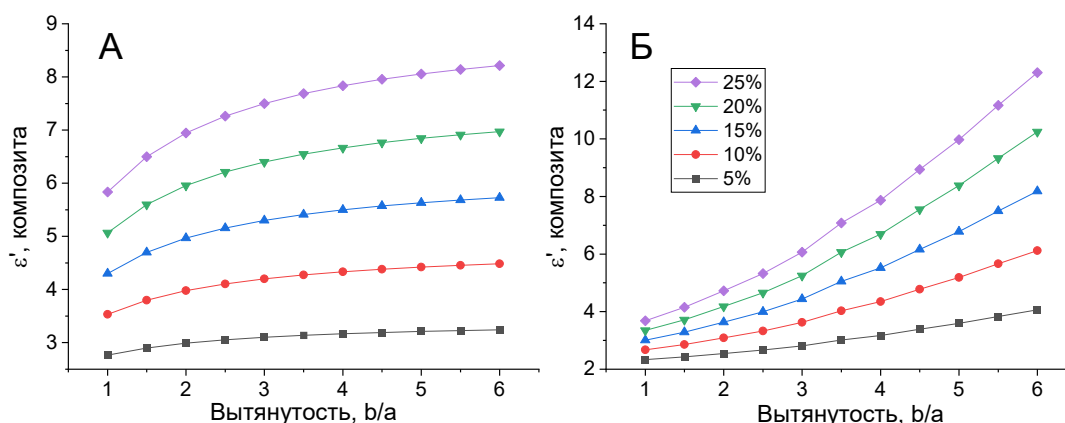


Рисунок 2.6. Рассчитанные значения эффективной диэлектрической проницаемости КМ для несферических включений при различной концентрации и «вытянутости» частиц: А – аппроксимация частиц параллелепипедами; Б – аппроксимация частиц эллипсоидами.

Следует отметить, что при увеличении концентрации наполнителя (выше 5 %) результаты расчётов, выполненных разными методами, начинают заметно расходиться.

Для определения частотных зависимостей комплексных диэлектрической ϵ и магнитной μ проницаемостей исследованные порошковые материалы смешивали с парафиновой матрицей, следуя методике, описанной в работе [74]. Процесс приготовления КМ включал несколько этапов. Сначала порошок диспергировали в расплаве парафина при температуре, превышающей точку его плавления. Для обеспечения равномерного распределения частиц в объёме матрицы и предотвращения их седиментации или упорядочивания при последующем охлаждении применяли непрерывное механическое перемешивание смеси в течение всего процесса приготовления.

Сформированные образцы КМ имели тороидальную геометрию с внешним диаметром 7 мм, внутренним диаметром 3 мм и толщиной 1–2 мм. Такие геометрические параметры были выбраны для соответствия требованиям измерительной методики и впоследствии учитывались при обработке экспериментальных данных. Измерения электромагнитных характеристик проводили в коаксиальном тракте с использованием векторного анализатора цепей в частотном диапазоне от 0,1 до 20 ГГц.

Комплексные значения ϵ и μ исследованных КМ были экспериментально определены по методу Николсона–Росса–Уира на основе анализа измеренных S-параметров [75]. Особое внимание уделяли калибровке измерительной системы и учёту граничных эффектов. В качестве реперной точки при анализе использовали экспериментально полученное значение действительной части диэлектрической проницаемости на частоте 0,1 ГГц, что позволило обеспечить корректную интерпретацию результатов во всём исследуемом частотном диапазоне.

Результаты измерений частотных зависимостей комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей КМ представлены на

Рисунок 2.7. Частотная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости ε' в исследуемом диапазоне частот 0,1–20 ГГц отсутствует. При этом значения ε' для КМ с несферическими частицами аморфных сплавов систематически превышают аналогичные показатели для КМ со сферическими частицами карбонильного железа. Интересно отметить, что различие значений ε' между КМ на основе разных фракций аморфных сплавов (0–40 мкм и 90–125 мкм) не превышает 3 %, что хорошо согласуется с ранее установленным фактом отсутствия значимых различий в морфологии их частиц. Следует подчеркнуть, что во всех исследованных образцах отсутствовала электропроводность, что объясняется низкой концентрацией проводящих включений в парафиновой матрице.

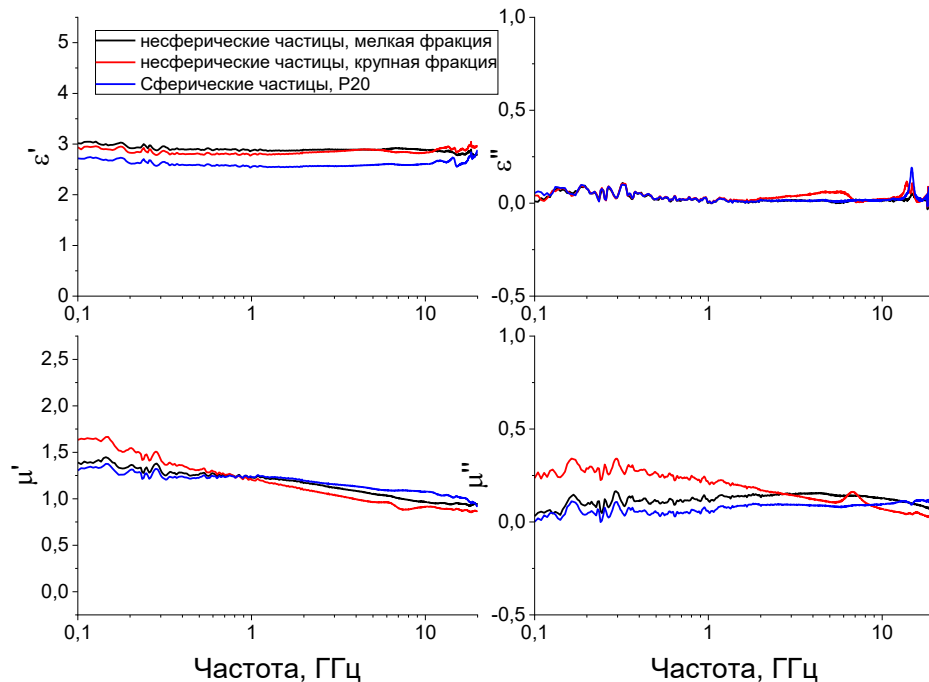


Рисунок 2.7. Частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей для КМ с включениями частиц несферической (черная и красная линии) и сферической формы (синяя линия). Концентрация включений 5 % об.

Анализ СВЧ магнитных свойств показал, что частотные зависимости действительной части магнитной проницаемости μ' для КМ с карбонильным железом демонстрируют хорошее соответствие с литературными данными [15]. Это согласие подтверждает корректность использованной методики приготовления образцов и проведения измерений. Полученные результаты

наглядно иллюстрируют существенное влияние морфологии частиц на электродинамические свойства КМ. При этом форма частиц оказывает более значимое воздействие на диэлектрические характеристики, чем их размерное распределение в исследованных фракциях. Отсутствие заметной частотной дисперсии ϵ' в указанном диапазоне частот свидетельствует о преобладании электронной поляризации над другими механизмами поляризации. Эти выводы имеют важное значение для разработки КМ с заданными электродинамическими свойствами.

Сравнение теоретической оценки (Рисунок 2.6) с экспериментальными данными (Рисунок 2.7) показывает хорошее согласие: при содержании наполнителя 5 % об. измеренное значение ϵ' для КМ с несферическими частицами составило 3,0. Оба метода аппроксимации формы частиц (параллелепипедами и с эллипсоидами) с учётом их погрешностей корректно предсказывают это значение. Однако следует отметить, что аппроксимация частиц параллелепипедами дала результат более близкий к экспериментальным данным, чем модель с эллипсоидами. Это может указывать на то, что форма реальных частиц лучше описывается параллелепипедами, чем эллипсоидами, либо отражает особенности применяемых методов расчёта коэффициентов деполяризации.

2.2. Влияние распределения несферических частиц по форме на диэлектрическую проницаемость композитных материалов

Анализ формы и размера частиц порошков

Для исследования влияния формы частиц включений на эффективную диэлектрическую проницаемость КМ были получены пластинчатые железные частицы. Частицы производились путём измельчения толстых плёнок, полученных методами магнетронного напыления. В качестве подложки использовался полиамид, характеризующийся слабой адгезией к исследуемым плёнкам.

Для получения частиц различной формы применялись сита с разным размером ячеек (125, 50 и 25 мкм). Частицы размером 5–10 мкм получали с помощью вибрационного сита (25 мкм) с абразивом в виде мелких керамических шариков. Все частицы имели толщину около 2 мкм при среднем размере от 5 до 200 мкм и были разделены на несколько фракций в зависимости от степени «вытянутости».

Параметр «вытянутость» определялся как отношение осей эллипсоида, описывающего частицу. Например, для плоского эллипсоида с соотношением осей 100:100:2 удлинение принималось равным 1, при соотношении 300:100:2 – равным 3 и т.д. Размер частицы оценивался по наибольшему диаметру описывающего её эллипсоида, что позволило систематизировать частицы по степени анизотропии их формы. Такой подход обеспечил возможность детального изучения зависимости диэлектрических свойств КМ от геометрических характеристик включений.

Для определения формы частиц магнитных порошков получали изображения на электронном и оптическом микроскопах. Для каждой частицы измеряли длину ширину и толщину, как это показано на Рисунке 2.8. В дальнейшем эти параметры использовали для расчёта коэффициентов деполяризации. Поскольку для эллипсоидов коэффициенты деполяризации рассчитываются аналитически, частицы аппроксимировали эллипсоидами.

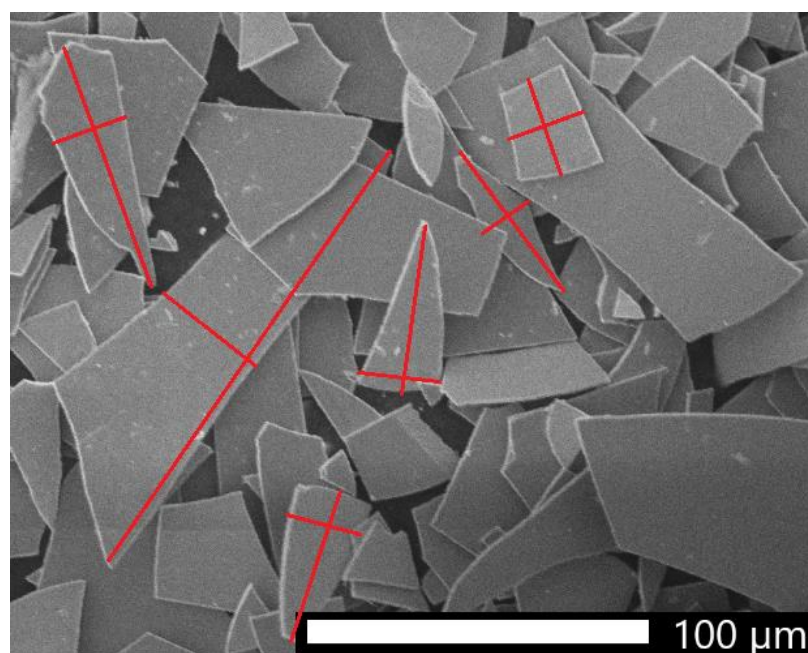


Рисунок 2.8. Микрофотография частиц наполнителя и метод оценки формы частиц.

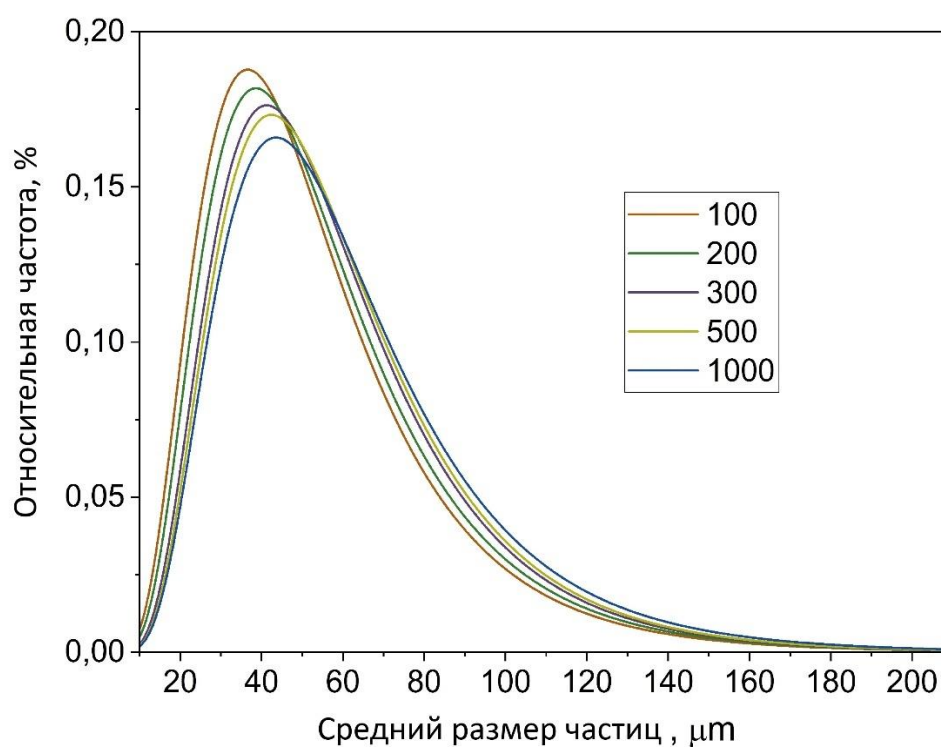


Рисунок 2.9. Распределение частиц по размеру при различной выборке по числу частиц.

На Рисунке 2.9 представлено распределение частиц по размеру, полученное при статистической обработке различного числа частиц. Из Рисунка 2.9 видно, что для качественного описания формы и размеров частиц достаточно собрать статистику по 300 частицам. При большей выборке (в 500

или 1000 частиц) кривые распределения по форме отличались от варианта с 300 частицами незначительно, особенно учитывая дисперсию в распределении частиц по размерам.

Теоретические расчёты эффективной диэлектрической проницаемости композитных материалов

Для расчёта эффективной диэлектрической проницаемости КМ использовали формулу смешения Максвелла для разбавленных смесей:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_e + (p/3) \sum_{j=1}^3 \frac{(\varepsilon_i - \varepsilon_e)\varepsilon_e}{\varepsilon_e + N_j(\varepsilon_i - \varepsilon_e)} \quad (2.3)$$

При моделировании учитывалось изотропное распределение частиц в КМ, что исключает образование проводящих цепей и кластеров при низких концентрациях включений. В этом случае все три коэффициента деполяризации принимаются равными одной трети от начальной концентрации.

На Рисунке 2.10 приведены результаты расчёта зависимости эффективной диэлектрической проницаемости КМ «Fe + парафин» от размера частиц при одинаковой толщине включений. Согласно модели Максвелла для разбавленных смесей было получено ожидаемое соответствие: более крупные и вытянутые включения в КМ способствуют увеличению диэлектрической проницаемости. Моделирование проводилось для объёмной концентрации наполнителя 5 % с эллипсоидными включениями, имеющими соотношение полуосей $X:0.5X:2$ мкм, где X изменялось от 50 мкм до 1000 мкм. При этом параметр «вытянутость» равен 2 для всех случаев. Результаты моделирования показывают, что только за счет изменения размера частиц включений эффективная диэлектрическая проницаемость КМ ε_{eff} возрастает от 5 до 40. Отметим, что под «размером» в данном случае подразумевается форма частиц, поскольку, увеличивая размеры в одной плоскости при одинаковой толщине частиц, изменяется именно форма частиц.

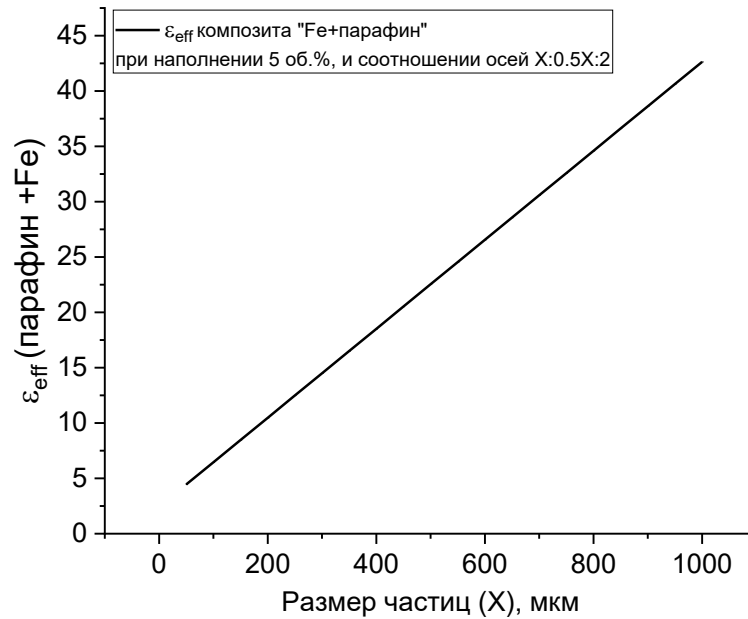


Рисунок 2.10. Зависимость диэлектрической проницаемости КМ «Fe + парафин» от размера частиц при одинаковой толщине включений. Объёмная концентрация включений 5 %.

На Рисунка 2.11 представлены рассчитанные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости КМ «Fe + парафин» от геометрии включений при различных значениях объёмной концентрации включений. Как видно из Рисунка 2.11, при увеличении «вытянутости» частиц от 2 до 20 эффективная диэлектрическая проницаемость КМ возрастает с 5 до 115. Однако следует учитывать, что формула смешения Максвелла применима только для разбавленных смесей с невзаимодействующими включениями и предполагает порог перколяции $p_c = 1$, что является нереалистичным для КМ с проводящими включениями, особенно сильно несферической формы.

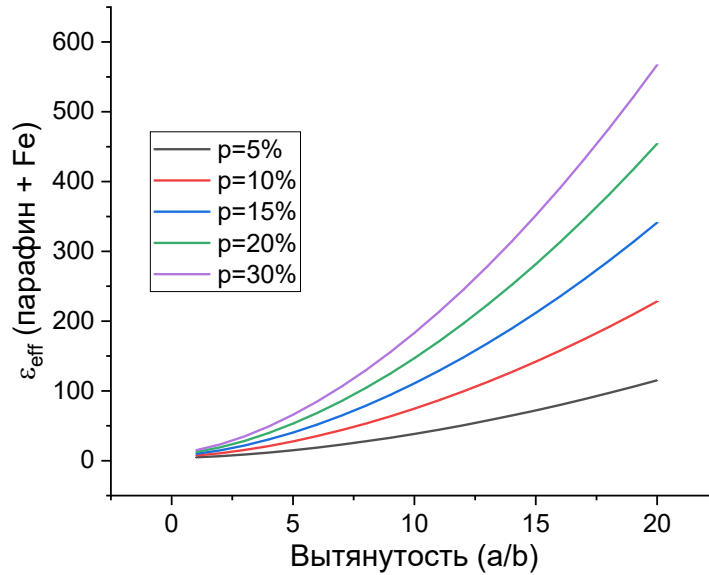


Рисунок 2.11. Зависимость диэлектрической проницаемости КМ «Fe + парафин» от «вытянутости» включений, рассчитанная по формуле смешения Максвелла при различных значениях объемной концентрации p .

Для оценки зависимости эффективной диэлектрической проницаемости КМ от концентрации включений использовались три модели: модель Максвелла Гарнетта (2.1), формула смешения Максвелла (2.3) и формула смешения Оделевского:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_e + \epsilon_e \frac{(p/3) \sum_{j=1}^3 \frac{(\epsilon_i - \epsilon_e)}{\epsilon_e + N_j(\epsilon_i - \epsilon_e)}}{1 - (p/3p_c) \sum_{j=1}^3 \frac{N_j(\epsilon_i - \epsilon_e)}{\epsilon_e + N_j(\epsilon_i - \epsilon_e)}} \quad (2.4)$$

Зависимость эффективной диэлектрической проницаемости КМ «Fe + парафин» от концентрации включений, рассчитанная с использованием различных формул смешения, показана на Рисунке 2.12. Модифицированная формула Максвелла Гарнетта (2.1) учитывает локальные взаимодействия между включениями, но сохраняет тот же порог перколяции 100 % об. Результаты расчётов ϵ_{eff} по формулам Максвелла и Максвелла Гарнетта практически совпадают при низких концентрациях включений (см. Рисунок 2.12). В отличие от этого, в формуле смешения Оделевского (2.4) вводится заданный порог перколяции (в данном случае выбранный 30 %), что позволяет более точно оценивать эффективную диэлектрическую

проницаемость при высоких концентрациях. Основной недостаток этого метода заключается в трудности точного определения p_c для реальных КМ, поскольку этот параметр обычно определяется эмпирически из экспериментальных данных.

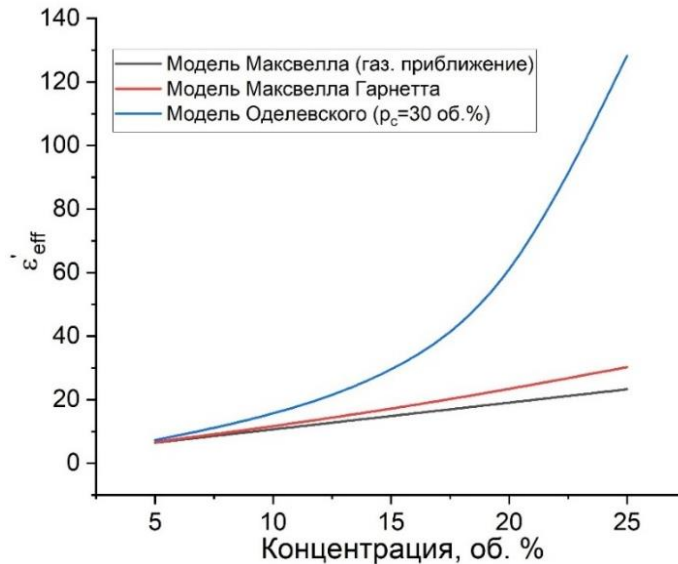


Рисунок 2.12. Рассчитанная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости КМ «Fe + парафин» от концентрации включений с использованием различных формул смешения (частицы размером 100:50:2 мкм).

Альтернативным подходом в описании эффективных параметров КМ является спектральная теория Бергмана–Милтона [76-78], которая позволяет рассчитать спектральную геометрическую функцию, представляющую собой плотность распределения эффективных форм факторов включений в КМ. Таким образом, спектральная теория Бергмана–Милтона позволяет учесть микроструктуру КМ в отличие от наиболее распространенных формул смешения. Эффективная диэлектрическая проницаемость двухкомпонентного КМ с включениями рассчитывается по формуле [35, 72]

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_e \left(1 + \sum_{j=1,2,3} \int_0^1 \frac{(\varepsilon_i - 1)B(N_j)}{1 + N_j(\varepsilon_i - 1)} dN_j \right), \quad (2.5)$$

где $B(N_j)$ – спектральная геометрическая функция.

Для определения спектральной функции $B(N_j)$ КМ материалов были применены спектральная теория Бергмана–Мильтона и приближение Гоша–

Фукса [60]. Расчёт коэффициентов деполяризации N_x , N_y , N_z проводился по следующим уравнениям:

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (2.6)$$

$$N_x = \frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a_x^2) \sqrt{(s + a_x^2)(s + a_y^2)(s + a_z^2)}} \quad (2.7a)$$

$$N_y = \frac{a_x a_y a_z}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s + a_y^2) \sqrt{(s + a_x^2)(s + a_y^2)(s + a_z^2)}} \quad (2.7b)$$

где учитывались геометрические параметры эллипсоидных частиц (полуоси a_x , a_y , a_z) и условия граничного поля [36]. В случае изотропного распределения не сферических включений использовалась эффективная концентрация, составляющая 1/3 от исходной.

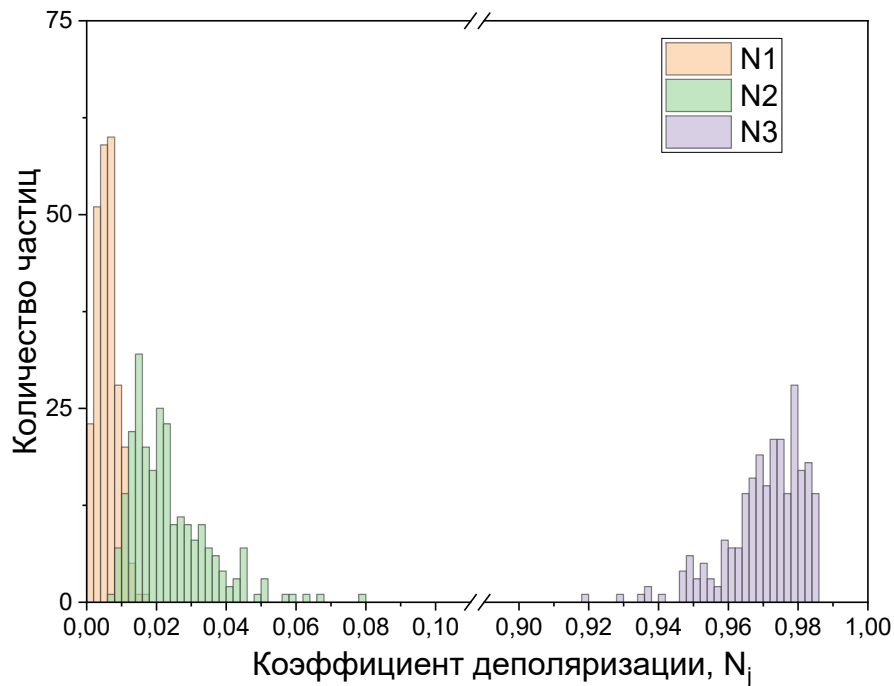


Рисунок 2.13. Распределение коэффициентов деполяризации на примере одного из исследуемых образцов.

На Рисунке 2.13 показано распределение коэффициентов деполяризации, полученное для одного из образцов. Анализ распределения коэффициентов деполяризации показывает, что для пластинчатых частиц два коэффициента стремятся к нулю, а третий приближается к единице. Хотя вклад третьего коэффициента в эффективную диэлектрическую

проницаемость был на три порядка меньше, он учитывался в расчётах для обеспечения точности. Нормировка спектральной функции $B(N_j)$ проводилась с учетом объёмной концентрации включений p согласно правилу сумм, полученному из условий согласования спектральной теории с моделью Ландау–Лифшица–Лойенги:

$$\sum_{j=1,2,3} \int_0^1 B(N_j) dN_j = p/3 \quad (2.8)$$

Спектральная функция $B(N_j)$, полученная для одного из образцов, показана на Рисунке 2.14. Полученная спектральная функция была сглажена с использованием приближения Гоша-Фукса:

$$B(N_j) = \begin{cases} \frac{A\sqrt{(N_j - N_1)(N_2 - N_j)}}{N_j}, & 0 < N_1 < N_j < N_2 < 1 \\ 0, & \text{в остальных случаях} \end{cases} \quad (2.9)$$

Использование приближения Гоша-Фукса позволяет определить граничные значения коэффициентов N_1 и N_2 для каждого пика распределения (Рисунок 2.14). После построения спектральной функции $B(N_j)$ и аппроксимации Гоша-Фукса эффективная диэлектрическая проницаемость КМ рассчитывается по формуле (2.5) с учётом вклада всех коэффициентов деполяризации, обеспечивая точное описание электромагнитных свойств КМ при заданной концентрации включений.

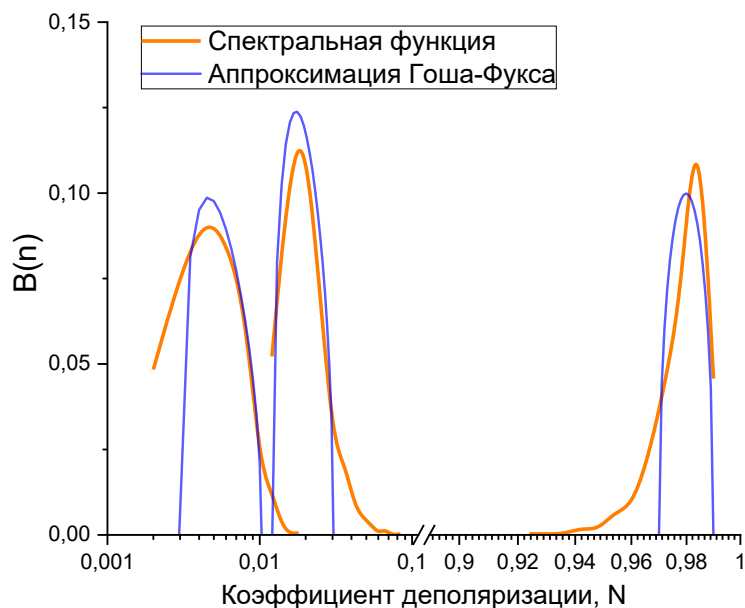


Рисунок 2.14. Спектральная функция и аппроксимация методом Гоша–Фукса для одного из образцов.

Экспериментальное исследование диэлектрической проницаемости композитных материалов

Для сравнения теоретических расчётов по формулам смешения с экспериментальными данными необходимо было создать КМ на основе исследуемых частиц и измерить частотные зависимости электродинамических параметров этих КМ при различной концентрации и форме частиц-включений. Для измерения комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей порошки смешивали с расплавленным парафином. В пресс-форме изготавливали кольцеобразные образцы для помещения в стандартную коаксиальную линию 7/3. Значения диэлектрической и магнитной проницаемостей определяли по комплексным значениям коэффициентов прохождения и отражения. Для расчёта квазистатических значений диэлектрической проницаемости проводили аппроксимацию по формуле Гавриляка–Негами [79].

Следует отметить, что для оценки исключительно вклада формы и размеров частиц необходимо проводить измерения в КМ с низким наполнением, чтобы исключить взаимодействие частиц друг с другом. Ещё одним вариантом уменьшения взаимодействия частиц является предварительное нанесение на частицы диэлектрической оболочки. Подробно методология нанесения диэлектрической оболочки SiO_2 на частицы железа описана в работах [15, 80, 81] и в Главе 3.

На Рисунке 2.15 представлены измеренные значения комплексной диэлектрической проницаемости КМ «Fe + парафин» с различной объёмной концентрацией включений для частиц средним размером 50 мкм и средней вытянутостью 1,75–2. В некоторых КМ железные частицы были покрыты диэлектрической оболочкой SiO_2 толщиной 100–150 нм, что позволяло

изолировать включения, устранить мультипольное взаимодействие и снизить проводимость.

Верхние графики соответствуют КМ с непокрытыми частицами Fe, нижние – с частицами, покрытыми SiO₂. Более толстые линии соответствуют КМ с более высокими концентрациями включений. Экспериментально подтверждён рост действительной части диэлектрической проницаемости с увеличением концентрации наполнителя: при возрастании объёмной концентрации от 2 до 25 % величина ϵ'_{eff} увеличивается с 7 до примерно 200.

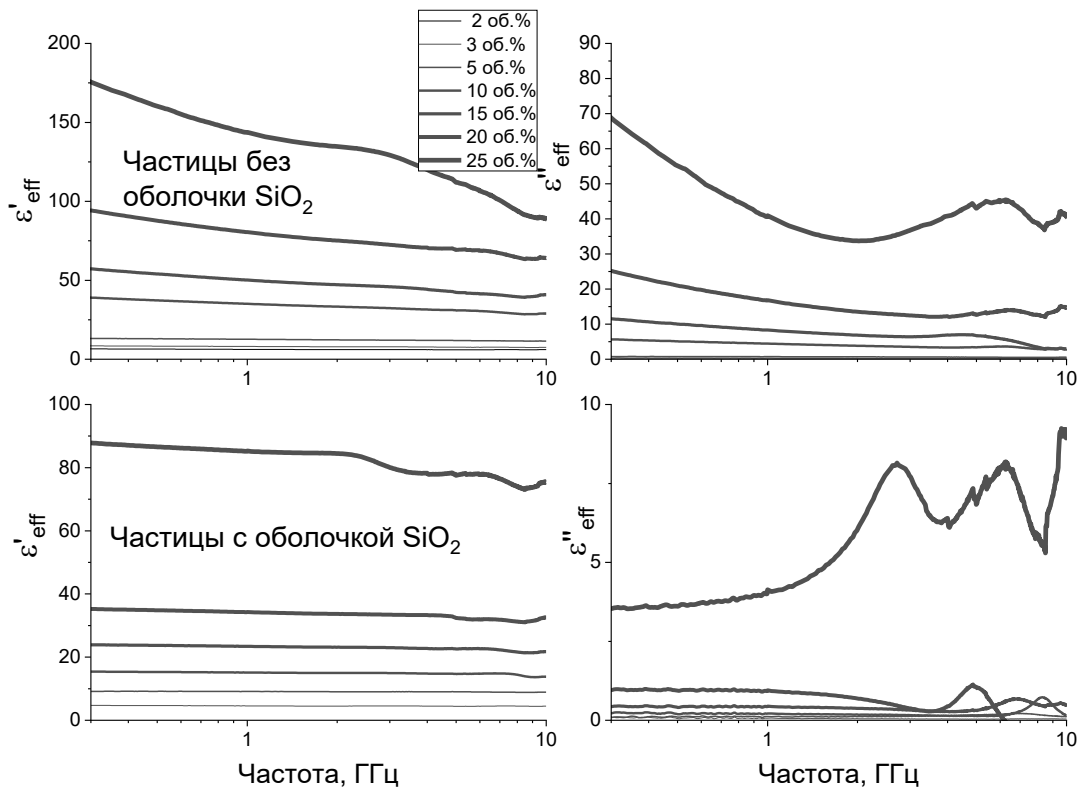


Рисунок 2.15. Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости КМ «Fe + парафин» и «Fe@SiO₂ + парафин» при различной концентрации включений.

Наблюдаемый резонанс мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ''_{eff} в диапазоне 4–6 ГГц для КМ с объёмной концентрацией наполнителя 25 % (как покрытых, так и непокрытых) и 20 % (покрытых) частиц Fe является полуволновым резонансом и не отражает электродинамические свойства КМ. Для образца толщиной 3 мм полуволновой резонанс ожидается на частоте около 4,5 ГГц. Уширение пика связано с повышенными потерями при высоких

концентрациях наполнителя. Резонанс на 10 ГГц соответствует резонансу высших мод и также не имеет отношения к свойствам КМ [82].

При концентрации 25 % об. непокрытых частиц железа в низкочастотной области наблюдается четкий след проводимости, что указывает на превышение порога перколяции для пластинчатых частиц. При концентрации 20 % об. нанесение оболочки SiO_2 снижает мнимую часть диэлектрической проницаемости с 20 до 2, что согласуется с результатами исследований КМ на основе чешуек NiFeMo [83].

При низких концентрациях (< 5 % об.) значения ϵ'_{eff} и ϵ''_{eff} для КМ с покрытыми и непокрытыми частицами железа практически совпадают, поскольку при таких концентрациях взаимодействием между частицами (средний размер 50 мкм) можно пренебречь. Изменение наклона кривой ϵ' и ϵ'' при более высоких концентрациях для непокрытых частиц свидетельствует о проявлении сильного взаимодействия и кластерообразования, тогда как для частиц с оболочкой SiO_2 такой эффект не наблюдается.

На Рисунке 2.16 показаны измеренные частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей для КМ с разной формой включений при объёмной концентрации включений 5 %. Из Рисунка 2.16 видно, что наблюдается чёткая зависимость эффективной диэлектрической проницаемости от среднего размера частиц, варьируемого от 5 до 125 мкм. Следует отметить, что «средний размер» в данном случае отражает не столько размер, сколько несферичность частиц, поскольку во всех случаях толщина частиц составляет 2 мкм. То есть, при среднем размере 5 мкм, геометрические размеры частиц $2 \times 5 \times 5$ мкм, при среднем размере 125 мкм – $2 \times 125 \times 125$ мкм. Для крупных включений (125 мкм) отмечается значительное увеличение ϵ'_{eff} , сопровождаемое резонансным поведением на частоте около 6.5 ГГц. Это соответствует возбуждению моды TE₁₁ в коаксиальной измерительной ячейке [82]. Следует подчеркнуть, что в данном контексте «размер» частиц фактически характеризует их форму, так как толщина всех включений была постоянной.

Диэлектрическая оболочка не только снижает $\varepsilon'_{\text{eff}}$, но и существенно уменьшает диэлектрические потери, что важно для практического применения таких КМ в СВЧ-технике. Нанесение диэлектрической оболочки SiO_2 толщиной 100-150 нм продемонстрировало различную эффективность для частиц разной формы. Наибольшее снижение $\varepsilon'_{\text{eff}}$ (более чем в 2 раза) наблюдалось для КМ с крупными включениями (125 мкм), тогда как для частиц среднего размера (50 мкм) этот эффект составил лишь 35 %. Это согласуется с результатами, полученными ранее для систем с чешуйками NiFeMo [83]. Механизм такого размерно-зависимого поведения связан с особенностями межчастичного взаимодействия: даже при относительно низкой концентрации 5 % об. для высокоанизотропных частиц необходимо учитывать возможность образования перколяционных кластеров.

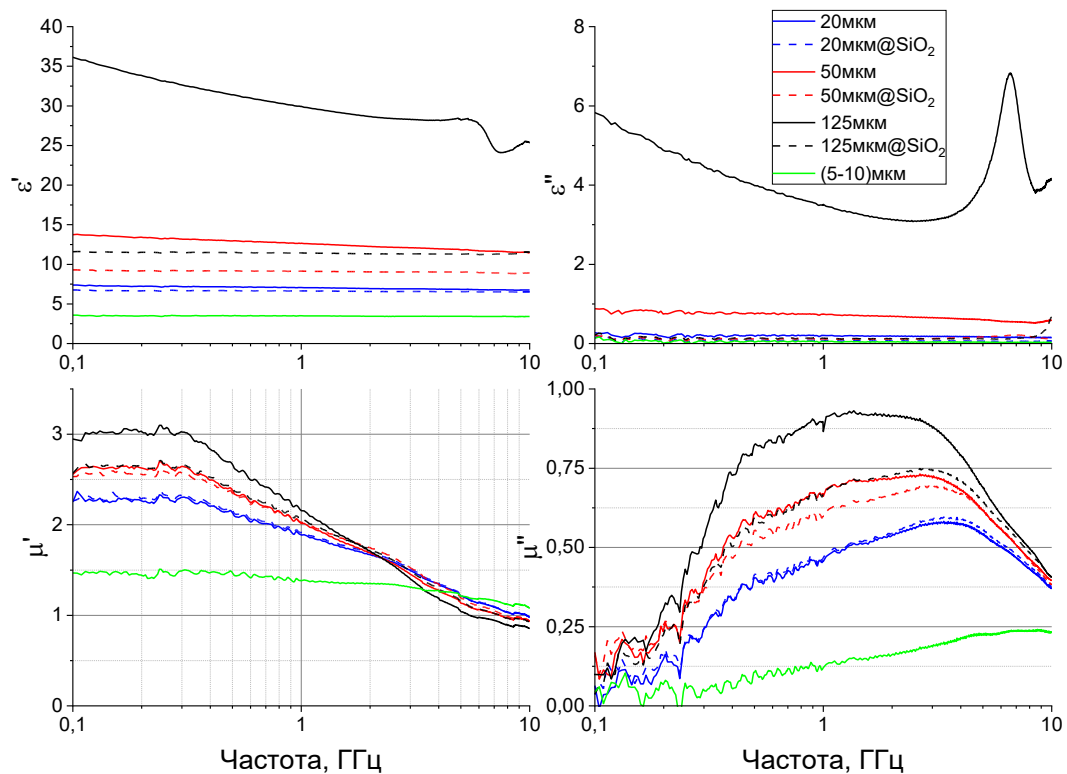


Рисунок 2.16. Частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей для КМ с разной формой включений. Объёмная концентрация включений 5 %.

Дополнительным подтверждением достоверности измерений служит анализ магнитной проницаемости КМ. Уменьшение коэффициента деполяризации приводит к характерному снижению частоты

ферромагнитного резонанса и росту статической проницаемости, что объясняется усилением вклада движения доменных границ в крупных частицах.

Сравнение экспериментальных данных и результатов моделирования

На Рисунке 2.17 представлено сравнение экспериментально измеренных значений действительной части диэлектрической проницаемости образцов КМ с результатами расчётов. Сравнение проводилось для частиц со средним значением удлинения 1,7, определённым по данным сканирующей электронной микроскопии. Расчёты выполнялись с использованием двух различных подходов: с использованием формулы смещения Максвелла, а также с помощью разработанного подхода с использованием спектральной теории Бергмана–Мильтона и применением метода Гоша–Фукса. Из Рисунка 2.17 видно, что разработанный подход обеспечивает лучшее соответствие с экспериментальными данными по сравнению с более простой моделью Максвелла. Это связано с тем, что в спектральной теории учитывается реальное распределение коэффициентов деполяризации, в то время как модель Максвелла использует усреднённое значение этого параметра. Однако следует отметить, что различия между двумя теоретическими подходами остаются относительно небольшими.

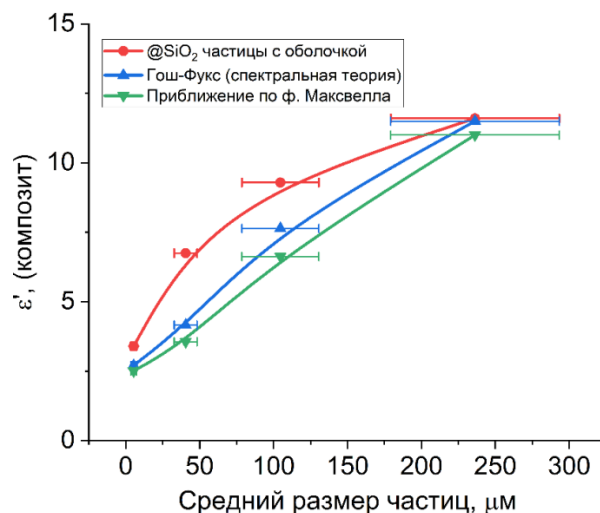


Рисунок 2.17. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений ϵ' образцов КМ при объёмной концентрации включений 5 %.

Анализ влияния геометрических параметров частиц показал важную закономерность: при увеличении размера чешуйчатых включений при сохранении постоянной толщины происходит усиление их анизотропии и соответствующее уменьшение коэффициентов деполяризации в плоскости частиц. Согласно положениям теории эффективной среды, это приводит к заметному снижению порога перколяции. Наилучшее соответствие между теоретическими предсказаниями и экспериментальными результатами наблюдается для КМ с частицами, наиболее близкими к сферическим (имеющими минимальный размер). В этом случае исследуемая концентрация наполнителя 5 % оказывается существенно ниже порога перколяции. Для сильно несферических частиц это соответствие ухудшается, однако нанесение диэлектрической оболочки (красные кривые на графике), позволяет значительно улучшить согласование теоретических моделей с экспериментальными данными.

Особый интерес представляет анализ степени изотропности распределения частиц в КМ. Проведённые расчёты показывают, что предположение о существенно не изотропном распределении включений приводит к значительным (до 1000 %) расхождениям между теоретическими предсказаниями и экспериментальными результатами. Наибольшие отклонения наблюдаются в случае, когда большинство частиц ориентировано в плоскости максимального коэффициента деполяризации. Визуальный анализ микрофотографий (см. Рисунок 2.18) КМ с 5 % об. содержанием частиц размером 50 мкм подтверждает равномерное и изотропное распределение включений в матрице, отсутствие цепочечных структур и агломератов, что полностью согласуется с допущениями, использованными в теоретических моделях.

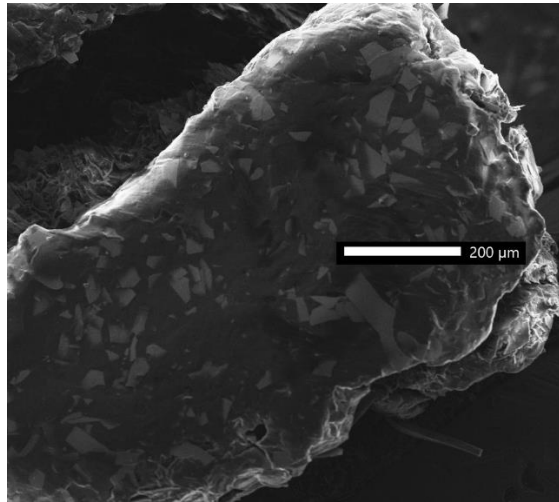


Рисунок 2.18. Микрофотография КМ с объёмным наполнением 5 %.

Следует особо подчеркнуть, что настоящее исследование сосредоточено на анализе диэлектрических свойств КМ с сильно несферическими включениями. Вопросы, связанные с магнитной проницаемостью таких систем, представляют собой отдельную сложную научную задачу [57, 84]. Это обусловлено несколькими факторами. Во-первых, влияние формы частиц на магнитную проницаемость проявляется значительно слабее, чем на диэлектрическую проницаемость. Во-вторых, существенное влияние оказывают размагничивающие поля. В-третьих, наличие доменной структуры частиц значительно усложняет теоретическое описание системы. Результаты данного исследования наглядно демонстрируют важность учёта геометрических параметров включений и особенностей их пространственного распределения при моделировании диэлектрических свойств современных КМ.

Выводы к главе 2

1. Разработан метод определения количественных характеристик распределения частиц включений КМ по форме и размеру на основе экспериментальных данных электронной микроскопии. Показано, что статистическая обработка изображений электронной микроскопии позволяет получать корректную информацию о распределении частиц по средним

размерам и может быть использована для электродинамических расчётов эффективной диэлектрической проницаемости КМ.

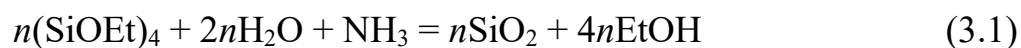
2. Проведено моделирование коэффициентов деполяризации несферических частиц с применением различных аппроксимаций. Предложенный подход позволяет рассчитывать значения эффективной диэлектрической проницаемости при низких концентрациях частиц включений в КМ. Показано, что рассчитанные значения эффективной диэлектрической проницаемости КМ согласуются с результатами измерений.

3. Разработана модель, позволяющая учитывать количественные характеристики распределения частиц включений по форме для расчёта эффективной диэлектрической проницаемости КМ. Показано, что предложенный метод повышает точность расчёта диэлектрической проницаемости по сравнению с моделями, в которых используются усреднённые данные о форме частиц.

Глава 3. Исследование электродинамических параметров композитных материалов с частицами железа, покрытыми диэлектрической оболочкой

3.1. Получение и методы анализа морфологии и элементного состава порошков Fe@SiO₂

Для получения диэлектрической оболочки на поверхности частиц карбонильного железа Р-20 применяли модифицированный процесс Штобера [15], описываемый формулой:



Процесс Штобера проводили в одну стадию в плоскодонной колбе на 100 мл. Для реакции использовали радиотехнически чистое карбонильное железо Р-20 (ГОСТ 13610-79, $\geq 97,0\%$ Fe), тетраэтоксисилан (tetraethyl orthosilicate, CAS 78-10-4, Aldrich No.86578 $\geq 99,0\%$ далее TEOS) и аммиак водный NH₃ ч.д.а. Отношение Fe:TEOS поддерживали 1:5 [15]. Реакцию проводили в ультразвуковой ванне при мощности излучателей 250 Вт.

Для исследования влияния оболочки SiO₂ на частицах железа на эффективную диэлектрическую проницаемость КМ «Fe@SiO₂+парафин» необходимо понимание того, как изменяется толщина и состав оболочки в зависимости от условий синтеза. Для этого провели три серии экспериментов, в которых последовательно варьировали различные условия проведения реакции гидролиза. Варьировали длительность реакции, количество итераций реакции и соотношение основных реагентов.

Длительность реакции варьировали от 60 до 360 минут, при неизменном отношении $[\text{TEOS}]/[\text{NH}_3]=1,5$. Чтобы избежать варианта с полным исчерпанием реагентов при увеличении длительности гидролиза, TEOS и NH₃ доливали в нужной пропорции по ходу процесса, и реакция проходила в избытке реагентов. При варьировании количества итерации реакции от 1 до 3 длительность реакции составляла 120 минут, а соотношение $[\text{TEOS}/\text{NH}_3]=1,5$.

Между итерациями продукт сушили при 60 °С на воздухе в течение 2–4 часов, и наносили новые слои SiO₂ поверх уже существующих диэлектрических слоев. При варьировании отношения [TEOS]/[NH₃] от 0,75 до 4,5, длительность реакции составляла 120 минут. По завершении процесса ферромагнитный порошок выделяли декантацией с использованием магнита. После отчистки порошок сушили при 60 °С на воздухе в течение 2 часов.

Для анализа морфологии и элементного состава порошков использовался электронный микроскоп компании JEOL JSM7000. Методы электронной микроскопии являются деструктивными для некоторых исследуемых объектов, поскольку мощности электронного пучка зачастую хватает для начала плавления и деградации определенных химических элементов. При облучении образцов электронами происходит испускание характеристического рентгеновского излучения, анализ которого позволяет определить элементный состав микрообъема образца. Элементы с $Z < 10$ (неон и более лёгкие) недостаточно точно детектируются методом EDX (локальный рентгеноспектральный анализ) из-за сильного поглощения низкоэнергетического излучения образцом, а также помех, вызванных влиянием валентных электронов, участвующих в химических связях элементов. В нашем случае исследуются такие элементы, как Fe, Si и O, и вышеописанные проблемы полностью нивелируются.

3.2. Расчёт эффективной диэлектрической проницаемости композитов с частицами Fe@SiO₂

Для оценки влияния толщины диэлектрической оболочки на электродинамические свойства КМ провели теоретический расчёт эффективной диэлектрической проницаемости КМ с парафиновой матрицей и частицами Fe@SiO₂ («Fe@SiO₂ + парафин») с использованием формул смешения.

Расчёт эффективной диэлектрической проницаемости КМ «Fe@SiO₂ + парафин» проводился с использованием формулы Максвелла Гарнетта (2.1) [85]. Формула Максвелла Гарнетта описывает минимально достижимую проницаемость и, следовательно, наиболее слабое взаимодействие между включениями. Физически такая ситуация реализуется в системах, где каждая частица включений окружена матричной оболочкой. Именно поэтому формулу Максвелла Гарнетта часто применяют для описания КМ с упорядоченной структурой, а также материалов с проводящими частицами, покрытыми изолирующей оболочкой.

При расчёте толщину диэлектрической оболочки варьировали от 30 до 550 нм. Так как формула (2.1) описывает двухкомпонентные смеси, расчёт диэлектрической проницаемости КМ проводили в два этапа. На первом этапе рассчитывали диэлектрическую проницаемость КМ «железные частицы + оболочка-матрица SiO₂» («Fe@SiO₂»). При этом, объёмные доли компонент Fe и SiO₂ рассчитывали из геометрических соображений, используя справочные данные о среднем размере сферических частиц карбонильного железа. На втором этапе полученные величины использовались для расчета свойств КМ ««Fe@SiO₂» + парафин».

При проведении расчётов принимались следующие значения действительной части диэлектрической проницаемости: $\varepsilon'(\text{Fe}) = \infty$, $\varepsilon'(\text{SiO}_2) = 4$, $\varepsilon'(\text{парафин}) = 2,5$. Расчёты выполнялись для 20 % объёмной доли наполнителя Fe@SiO₂ в парафиновой матрице. Рассчитанная зависимость диэлектрической проницаемости КМ «Fe@SiO₂» представлена на Рисунке 3.1 (а). При увеличении толщины оболочки от 30 до 550 нм эффективная диэлектрическая проницаемость структуры «Fe@SiO₂» снижается от 200 до 10, т.е. в 20 раз.

Эффективная диэлектрическая проницаемость КМ «Fe@SiO₂ + парафин» снижается на 20 % при увеличении толщины оболочки от 30 до 550 нм (см. Рисунок 3.1 (б)). Таким образом, результаты проведённых расчётов показывают, что достаточно толстая диэлектрическая оболочка SiO₂

позволяет значительно снизить эффективную диэлектрическую проницаемость КМ. Использование частиц, покрытых диэлектрической оболочкой, перспективно для создания КМ с контролируемым значением диэлектрической проницаемости, что критически важно для обеспечения требуемого уровня поглощения электромагнитной энергии.

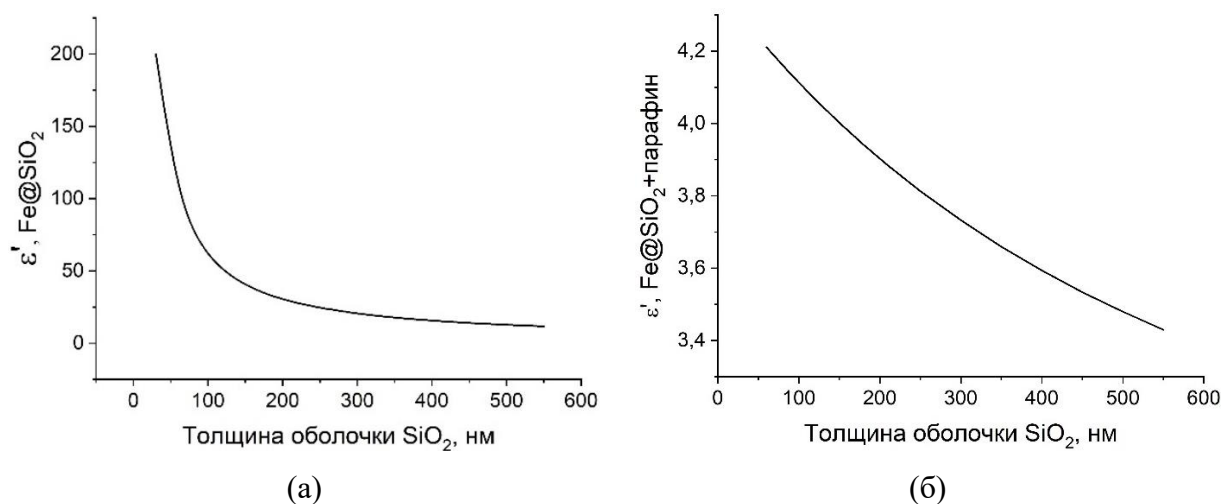


Рисунок 3.1. Рассчитанная зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от толщины оболочки SiO_2 для КМ « Fe@SiO_2 » (а) и для КМ « $\text{Fe@SiO}_2 + \text{парафин}$ » (б).

3.3. Влияние длительности реакции осаждения оболочки SiO_2 на электродинамические параметры композитных материалов

Изображения сканирующей электронной микроскопии частиц с оболочкой при изменении длительности реакции осаждения SiO_2 на частицы карбонильного железа представлены на Рисунке 3.2. При длительности реакции 60 минут на частицах железа образуется диэлектрическая оболочка SiO_2 толщиной 100–120 нм. При увеличении длительности реакции до 120 минут толщина оболочки возрастает до 150 нм. При дальнейшем увеличении длительности реакции роста толщины оболочки не наблюдается, и её значение остаётся в диапазоне 150 ± 10 нм (Рисунок 3.2). Поскольку реакция проходила в избытке реагентов (TEOS и NH_4OH доливали в течение эксперимента в нужных пропорциях), можно предположить, что прекращение роста оболочки

связано с сокращением количества свободных активных центров роста SiO_2 на частицах железа – поверхностных гидроксильных групп.

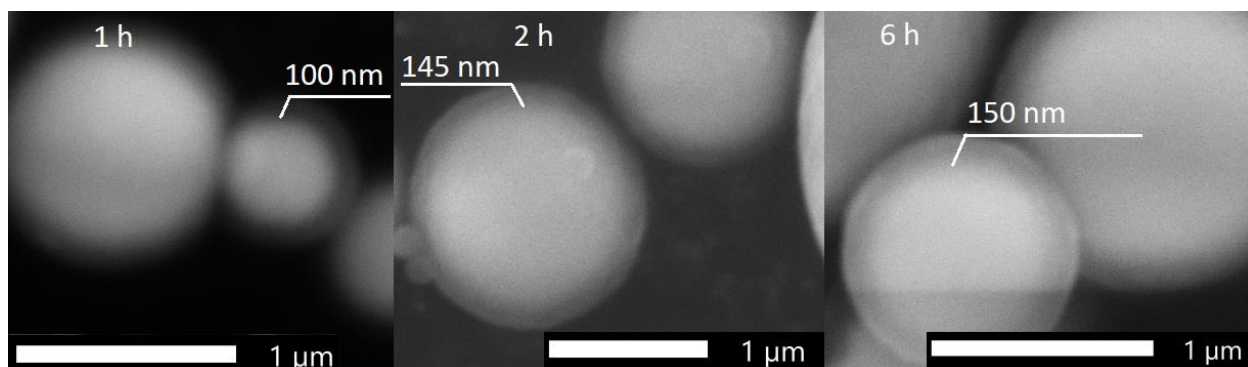


Рисунок 3.2. Изображения сканирующей электронной микроскопии частиц железа с диэлектрической оболочкой при различной длительности реакции осаждения: слева – 60 минут; в центре – 120 минут; справа – 360 минут.

Полученная по данным сканирующей электронной микроскопии зависимость толщины оболочки SiO_2 от длительности реакции осаждения показана на Рисунке 3.3. При увеличении длительности реакции скорость роста оболочки SiO_2 замедляется, что можно увидеть из однородности толщин по размерам. При длительности реакции 60 и 120 минут среднее отклонение в толщине оболочки составляет 18–20 нм. При более продолжительных реакциях дисперсия по размерам уменьшается до 7–9 нм (Рисунок 3.3), и оболочки получаются более однородными. Помимо неоднородности в скорости протекания реакции, дисперсия частиц карбонильного железа по размерам может также оказывать влияние на толщину получаемых оболочек SiO_2 .

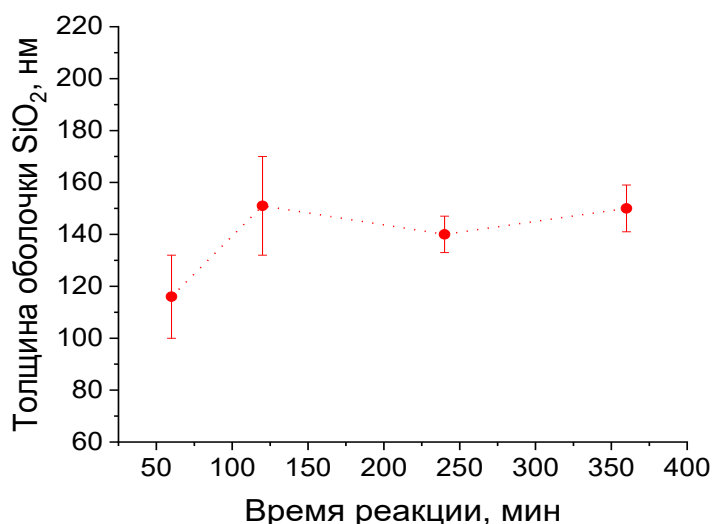


Рисунок 3.3. Зависимость толщины оболочки SiO₂ от длительности реакции осаждения, полученная по данным с сканирующей электронной микроскопии.

Следует отметить, что истинный химический состав продукта, который в публикациях обозначается как «SiO₂», отличается от стехиометрического. Более детальное рассмотрение этого вопроса представлено в разделе 3.4. По результатам элементного анализа, полученным при помощи электронного микроскопа, можно заключить, что при увеличении длительности реакции от 60 до 360 минут соотношение SiO_x остается, в пределах погрешности, равным 3,4-3,7, что соответствует ранее проведенным экспериментам и согласуется с ними [81] (Рисунок 3.4). Явной зависимости SiO_x от продолжительности реакции не наблюдается, а большая погрешность в определении атомных содержаний элементов обусловлена особенностями метода локального рентгеноспектрального анализа.

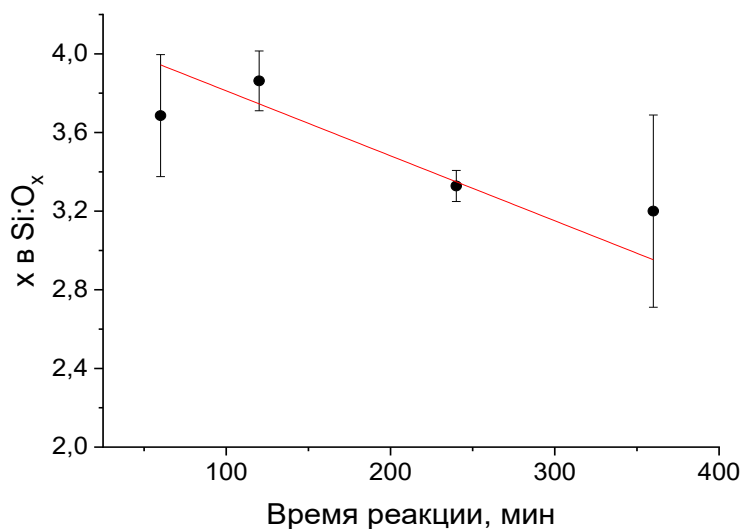


Рисунок 3.4. Соотношение Si:O в зависимости от длительности реакции осаждения.

Для исследования магнитостатических свойств порошки $Fe@SiO_2$ смешивали с парафином в тигле при наполнении 20 % об. и получали КМ « $Fe@SiO_2$ + парафин». Сначала порошок с расплавленным парафином замешивали до полного смешения и отвердевания КМ, а после формировали тонкий (0,5×7 мм) диск из полученного материала. Полученный диск помещался в вибрационный магнитометр на специальном держателе для анализа магнитостатических свойств КМ « $Fe@SiO_2$ + парафин».

Схема вибрационного магнитометра показана на Рисунке 3.5. Принцип его работы заключается в измерении электродвижущей силы, возникающей в приёмных катушках при изменении магнитного потока, создаваемого магнитным полем от вибрирующего исследуемого образца. Если исследуемый образец, имеющий магнитный момент M , совершает гармонические колебания с частотой ω и амплитудой A , то он представляет собой магнитный диполь и будет излучать электромагнитные волны. Наличие приёмной системы катушек с числом витков N , имеющих геометрический фактор $G(r)$ (пространственная функция распределения), зависящий от числа витков в катушках, их расположения, и знание величины и направления скорости движения образца позволяет вычислить ЭДС E в приемных катушках и магнитный момента образца:

$$E = \frac{1}{2} MG(r)NA\omega \cos(\omega t) \quad (3.2)$$

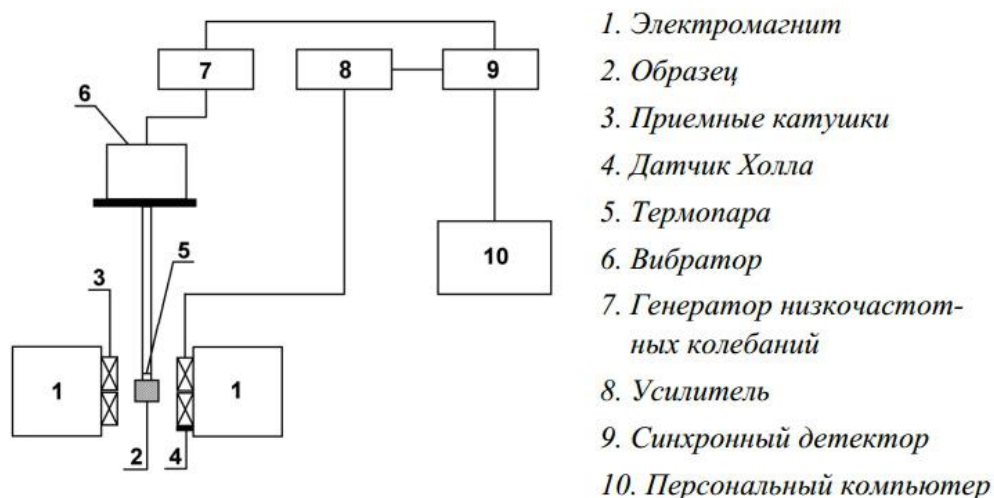


Рисунок 3.5. Схема вибрационного магнитометра.

Исследования, как правило, проводятся в однородных магнитных полях, создаваемых электромагнитом (1) или соленоидом. Образец (2) совершает гармонические колебания, которые создаются генератором механических колебаний (вибратором) (6), на который подаётся напряжение от низкочастотного генератора (7). Переменный сигнал, амплитуда которого пропорциональна магнитному моменту исследуемого образца, усиливается в селективном усилителе (8). Величина амплитуды определяется с помощью синхронного детектора (9), полученный сигнал оцифровывается и через интерфейсную систему подается в персональный компьютер (10). Датчик Холла ответственен за измерение магнитного поля.

Измеренные кривые намагничивания для КМ «Fe@SiO₂ + парафин» с порошками, полученными при различной длительности реакции осаждения оболочки SiO₂ на частицы карбонильного железа, приведены на Рисунке 3.6. Кривые намагничивания подтверждают выводы, полученные при анализе данных из изображений сканирующего электронного микроскопа. Из Рисунка 3.6 видно, что поле насыщения и намагниченность насыщения практически совпадают для всех четырёх образцов. Поле насыщения равно

5 ± 1 кЭ, а намагниченность насыщения составляет 230 ± 30 Гс (см. Рисунок 3.7). Таким образом, диэлектрическая оболочка уменьшает значение намагниченности насыщения, поскольку у чистого карбонильного железа (без парафиновой матрицы) она составляет 1700 Гс. Кроме того, в КМ «Fe@SiO₂ + парафин» на намагниченность насыщения влияет еще несколько параметров: парафиновая матрица, в которой замешивались порошки Fe@SiO₂, а также воздушные поры, которые являются неустраняемыми дефектами, получаемыми еще на этапе формирования образцов. Предполагается, что именно из-за влияния этих факторов значения намагниченности насыщения, полученные в зависимости от длительности реакции осаждения (Рисунок 3.7), не демонстрируют систематического поведения.

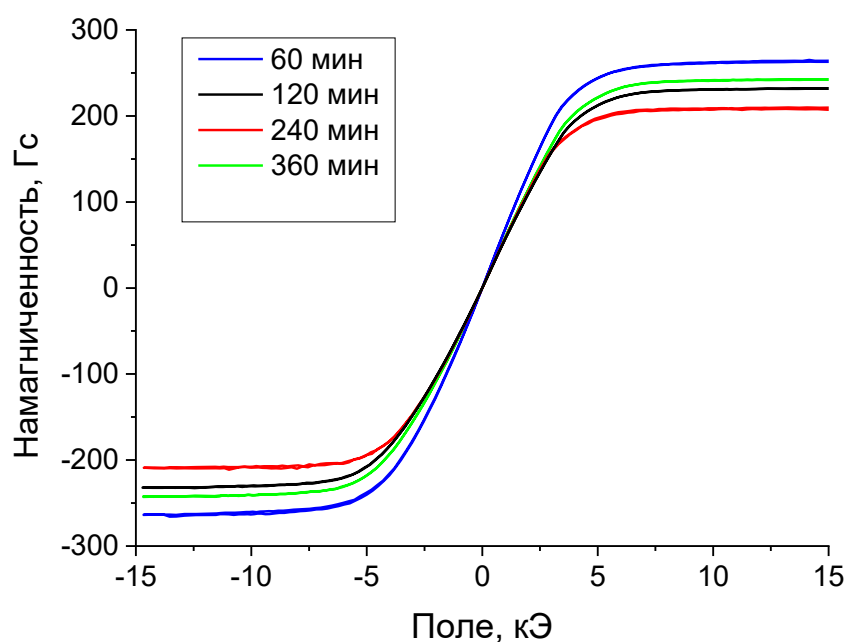


Рисунок 3.6. Кривые намагничивания для КМ «Fe@SiO₂ + парафин» с порошками, полученными при различной длительности реакции осаждения.

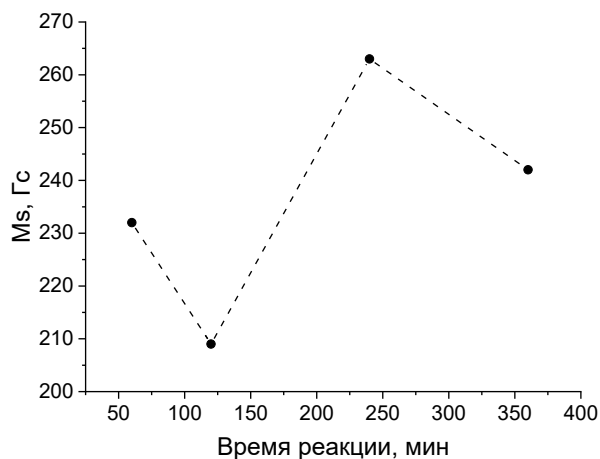


Рисунок 3.7. Намагниченность насыщения для KM «Fe@SiO₂ + парафин» в зависимости от длительности реакции осаждения.

Используя данные магнитостатических измерений, был проведён расчёт толщин оболочек SiO₂ на частицах железа. При расчёте сравнивали намагниченности чистого железа и полученных KM, учитывая плотности, толщины образцов, воздушных пор.

KM состоят из железа, оболочек SiO₂, парафина и воздушных пор (объёмная доля которых для таких KM составляет около 5 %). Поскольку намагниченность насыщения чистого железа известна и составляет 1700 Гс, объёмную долю железа в KM можно рассчитать на основе данных о его намагниченности. Зная объёмные и массовые доли железа и парафина, можно определить объёмную и массовую доли SiO₂. Располагая данными об объёмной доле SiO₂ и предполагая, что весь диоксид кремния осаждён в виде оболочек на сферических частицах железа со средним размером 1,5 мкм, с учётом геометрических соотношений можно рассчитать толщину оболочки SiO₂.

Рассчитанные таким образом толщины диэлектрических оболочек оказываются больше значений, полученных при анализе изображений сканирующей электронной микроскопии. Вероятная причина этого расхождения заключается в том, что частицы железа не являются монодисперсными, а также в том, что некоторая часть SiO₂ существует в виде

отдельных (не связанных с частицами железа) частиц, что не учитывается в предлагаемой модели. Результаты расчётов толщины оболочек SiO_2 в зависимости от длительности осаждения представлены на Рисунке 3.8. Несмотря на количественные расхождения в значениях толщины оболочки, полученных методом сканирующей электронной микроскопии и при анализе данных магнитостатических измерений, для обоих методов определения толщины оболочки сохраняется общий тренд: прекращение роста оболочки при длительности реакции более 120 минут (см. Рисунок 3.8).

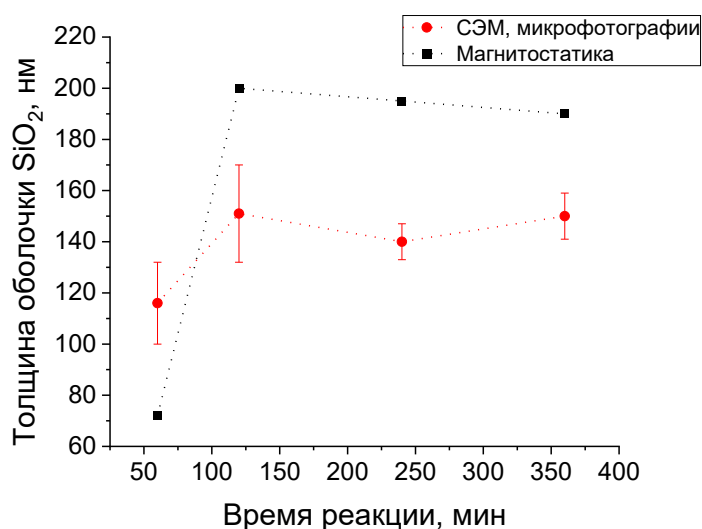


Рисунок 3.8. Сравнение значений толщины оболочки SiO_2 , полученных методом сканирующей электронной микроскопии и при анализе данных магнитостатических измерений.

Измеренные частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей для КМ с частицами, полученными при различной длительности осаждения SiO_2 , показаны на Рисунке 3.9. Увеличение длительности реакции, начиная от 120 минут, практически не оказывает влияния на значения диэлектрической и магнитной проницаемостей. Из Рисунка 3.9 видно, что при длительности реакции 60 минут значения как реальной части диэлектрической проницаемости, так и комплексной магнитной проницаемости на несколько процентов выше, чем при более длительных реакциях. Такое расхождение обусловлено в первую очередь разницей в толщине диэлектрических оболочек: при длительности реакции

60 минут толщина оболочки SiO_2 на частицах железа составляла 100 ± 20 нм, в то время как для большей длительности реакции – 150 ± 20 нм.

У частиц с более толстыми оболочками при одинаковом размере магнитных сфер объёмное содержание железа становится меньше, следовательно, величина μ' меньше для частиц с толстыми оболочками. Для величины ϵ' рассуждения аналогичны: поскольку железо даёт вклад в эффективное значение диэлектрической проницаемости, объёмная доля железа также влияет на значение ϵ' . Согласно формуле Максвелла Гарнетта большим значениям толщины диэлектрических оболочек соответствует меньшее значение диэлектрической проницаемости, что согласуется с полученными в эксперименте данными. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости для всех полученных КМ остается неизменной (см. Рисунок 3.9). Это свидетельствует об однородности оболочек, идентичности агломераций (соприкосновения между частицами) и одинаковости релаксационных процессов для всех экспериментов с изменением длительности нанесения диэлектрической оболочки.

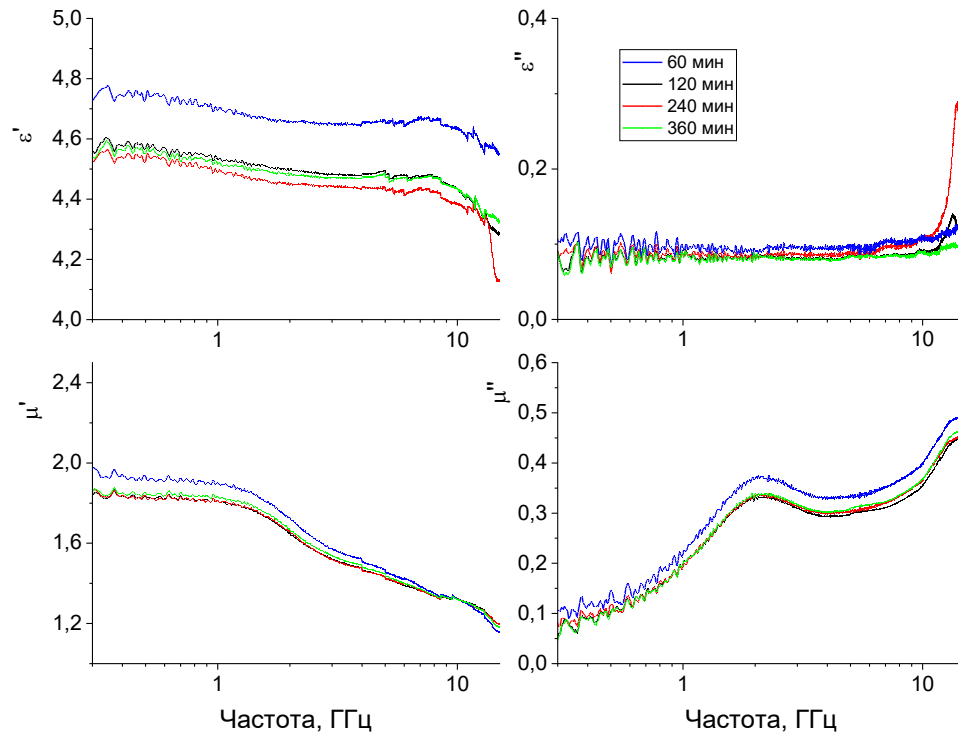


Рисунок 3.9. Частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей для КМ, полученных при различной длительности осаждения оболочек SiO₂.

На Рисунке 3.10 показана измеренная зависимость квазистатического значения диэлектрической проницаемости от толщины оболочки SiO₂. Из Рисунка 3.10 видно, что при длительности нанесения оболочек 60, 120 и 360 минут значения диэлектрической проницаемости отличаются незначительно. Следовательно, увеличение длительности реакции свыше 120 минут не оказывает значительного эффекта как на толщину диэлектрической оболочки, так и на частотные зависимости электродинамических характеристик КМ. При длительности реакции 60 минут частицы обладают меньшей по толщине оболочкой, что приводит как к большим значениям реальной части диэлектрической проницаемости, так и к большим значениям комплексной магнитной проницаемости.

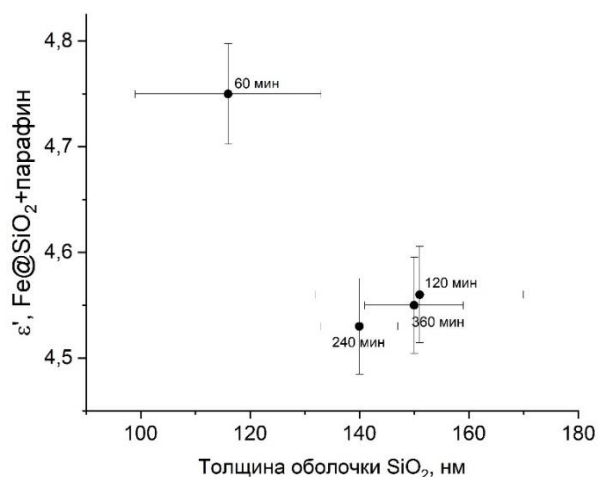


Рисунок 3.10. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости (квазистатистические значения) КМ «Fe@SiO₂ + парафин» от толщины оболочки SiO₂.

3.4. Влияние химического состава диэлектрической оболочки на поверхности частиц железа на электродинамические параметры композитных материалов

Механизм образования диоксида кремния в рассматриваемом жидкофазном процессе зависит от pH реакционной смеси. В реакции образования SiO₂ участвуют два конкурирующих процесса: гидролиз и конденсация продуктов гидролиза. Несмотря на то, что скорость гидролиза одной этокси группы в TEOS одинакова в кислой и основной среде, в случае, когда в молекуле таких групп несколько, возникает следующая закономерность. Электроноакцепторный эффект OH группы больше, чем OEt и, соответственно, увеличение количества OH групп в веществе в процессе гидролиза приводит к увеличению его кислотности, таким образом, скорость гидролиза увеличивается [86 {Montheil, 2022 #88}]

Последующая конденсация продуктов предпочтительно осуществляется на индивидуальных частицах. В кислой среде конденсация продуктов гидролиза преимущественно протекает на развитой сети силоксановых фрагментов.

В щелочной среде механизм конденсации продуктов гидролиза TEOS приводит к образованию золя индивидуальных наночастиц. В кислой среде

этот же процесс приводит к образованию вязкого геля. Таким образом, регулируя концентрацию водного аммиака в реакционной смеси, можно влиять на размер, морфологию и состав образующегося продукта [25].

В настоящей работе для исследования влияния указанных параметров оболочки на электрофизические свойства получаемых магнитных частиц варьировали соотношение $[\text{TEOS}]/[\text{NH}_3]$ (в соответствии с общепринятыми в аналитической химии обозначениями, запись вещества в квадратных скобках означает его молярную концентрацию) при неизменном количестве воды. Все реакции проводили в течение 120 минут.

Изображения электронной микроскопии полученных таким образом частиц $\text{Fe}@\text{SiO}_2$ представлены на Рисунке 3.11. Обнаружено, что изменение условий протекания реакции приводит к изменению толщины и морфологии получаемого слоя. При увеличении соотношения $[\text{TEOS}]/[\text{NH}_3]$ наблюдается монотонное уменьшение толщины оболочки от 220 до 60 нм. Также следует отметить, что толщина оболочек на различных частицах показывает меньший разброс значений, чем в случае с изменением времени реакции. Результаты солевого теста, инициирующего коррозию железа в 10 % растворе NaCl на тройной границе раздела фаз «воздух» – «солевой раствор» – «исследуемый порошок» показывают, что оболочка толщиной 60 нм полученная при соотношении $[\text{TEOS}]/[\text{NH}_3]=4,5$ не обладает сплошностью и не препятствует образованию очагов коррозии.

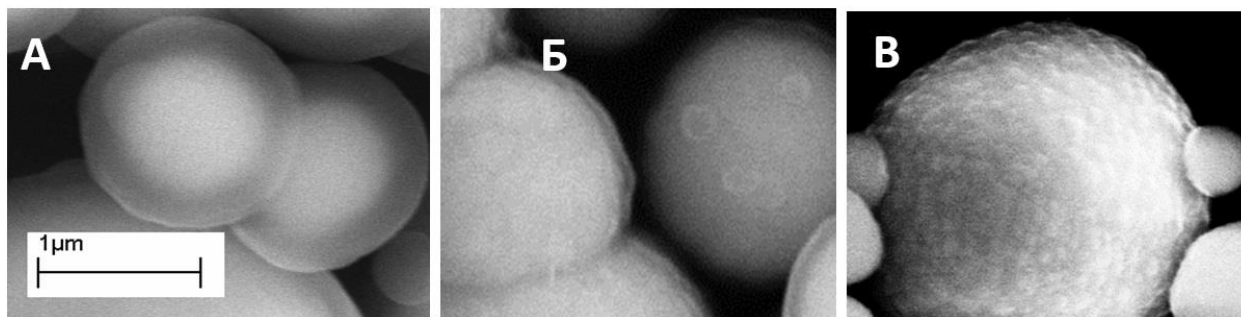


Рисунок 3.11. Изображения электронной микроскопии частиц $\text{Fe}@\text{SiO}_2$ при различных условиях проведения реакции: А – $[\text{TEOS}]/[\text{NH}_3]=0,75$; Б – $[\text{TEOS}]/[\text{NH}_3]=1,5$; В – $[\text{TEOS}]/[\text{NH}_3]=4,5$.

Оболочки SiO_2 , полученные в менее щелочной среде (при большем значении $[\text{TEOS}]/[\text{NH}_3]$), обладают сильно развитой шероховатой поверхностью (Рисунок 3.11). Покрытие, полученное в более щелочной среде, обладает гладкой поверхностью. Также более щелочная среда приводит к формированию большего количества индивидуальных частиц SiO_2 , не связанных с магнитным ядром.

Следует отметить, что истинный химический состав продукта, который в публикациях обозначается как « SiO_2 » отличается от стехиометрического. Значительный объём получаемого вещества состоит из тетраэдров $(\text{SiO}_4)^{4-}$, связанных между собой в неупорядоченную структуру. Это формирует объём аморфного диоксида кремния. На поверхности таких частиц может присутствовать существенное количество терминальных силанольных и гидроксильных групп [87]. Равновесная концентрация этих групп связана со степенью сушки и развитостью поверхности частиц SiO_2 .

Для характеристики химического состава продукта в настоящей работе применяли метод локального рентгеноспектрального анализа при помощи приставки к сканирующему электронному микроскопу. Поскольку данный метод полностью нечувствителен к лёгким элементам, а определение элементов с небольшим атомным номером допустимо только в рамках полуколичественного анализа, полученные результаты демонстрируют существенное отклонение от стехиометрии в сторону обогащения вещества кислородом с ростом концентрации аммиака в реакционной смеси, но не являются результатами точного элементного анализа. Гидролиз в более кислой среде приводит к избытку кислорода в продукте: $\text{SiO}_{8,62}$, $\text{SiO}_{3,81}$, $\text{SiO}_{3,35}$ и $\text{SiO}_{3,05}$ при соотношении $[\text{TEOS}]/[\text{NH}_3]=4,5, 1,5, 1$ и $0,75$ соответственно.

Таким образом, при изменении условий протекания реакции образования SiO_2 одновременно наблюдаются два значимых для электрофизических свойств изменения в структуре оболочки SiO_2 : изменение толщины и изменение состава оболочки.

Измеренные частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей образцов КМ с частицами, полученными при различных соотношениях $[\text{TEOS}]/[\text{NH}_3]$, показаны на Рисунке 3.12. Во всех измеренных образцах с ростом толщины слоя SiO_2 диэлектрическая проницаемость демонстрирует снижение относительно значения, измеряемого для КМ на основе немодифицированного Р-20. При этом диэлектрическая проницаемость КМ с толщиной слоя SiO_2 60 нм, который, как было показано ранее, является несплошным, несущественно отличается от диэлектрической проницаемости КМ с исходным Р-20.

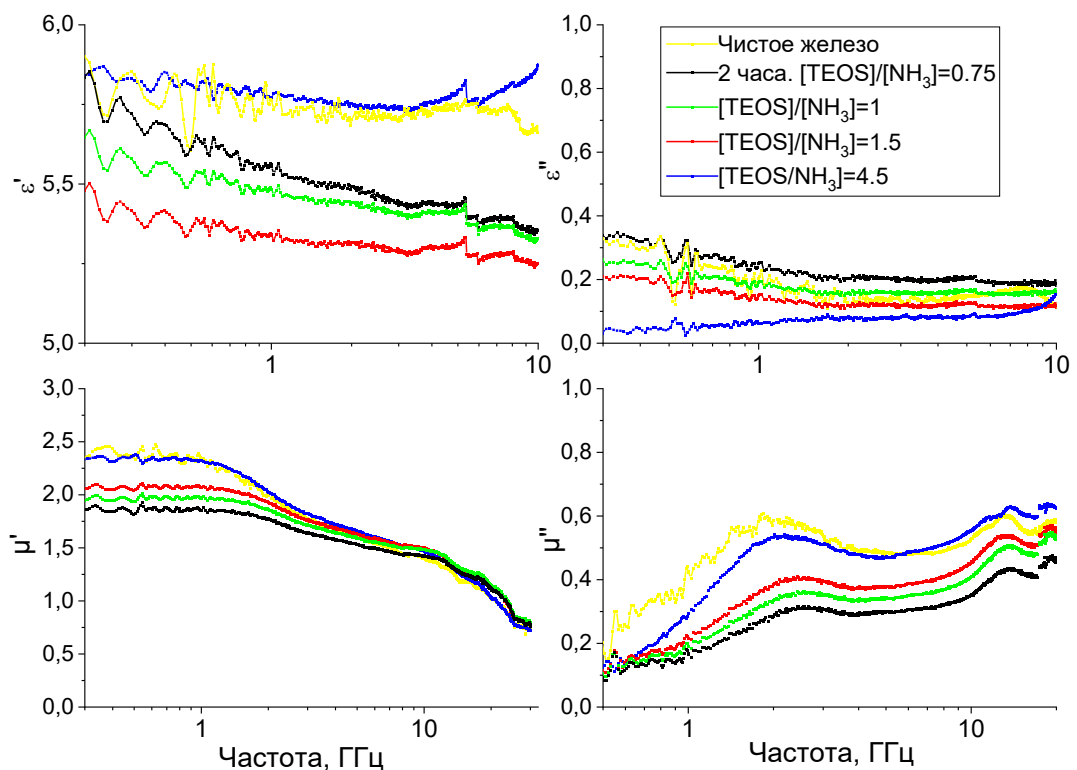


Рисунок 3.12. Частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей образцов КМ на основе порошков с оболочкой, полученной в различных химических условиях.

Изменение химического состава оболочки, которое сопровождается рост её толщины от 60 до 220 нм, приводит к незначительному росту диэлектрической проницаемости (Рисунок 3.13). Это, вероятно, вызвано изменением диэлектрических свойств непосредственно SiO_x , который при

избытке кислорода, по-видимому, характеризуется большей поляризуемостью при взаимодействии с СВЧ электромагнитным излучением.

Образец с соотношением $[\text{TEOS}]/[\text{NH}_3]=1,5$ демонстрирует наименьшую возможную толщину сплошной оболочки (90 нм) и характеризуется минимальным снижением амплитуды магнитной проницаемости относительно КМ с исходным порошком Р-20. В совокупности со значительным снижением диэлектрической проницаемости относительно КМ с Р-20 можно заключить, что данные условия являются оптимальными для получения материала для эффективной работы в диапазоне СВЧ.

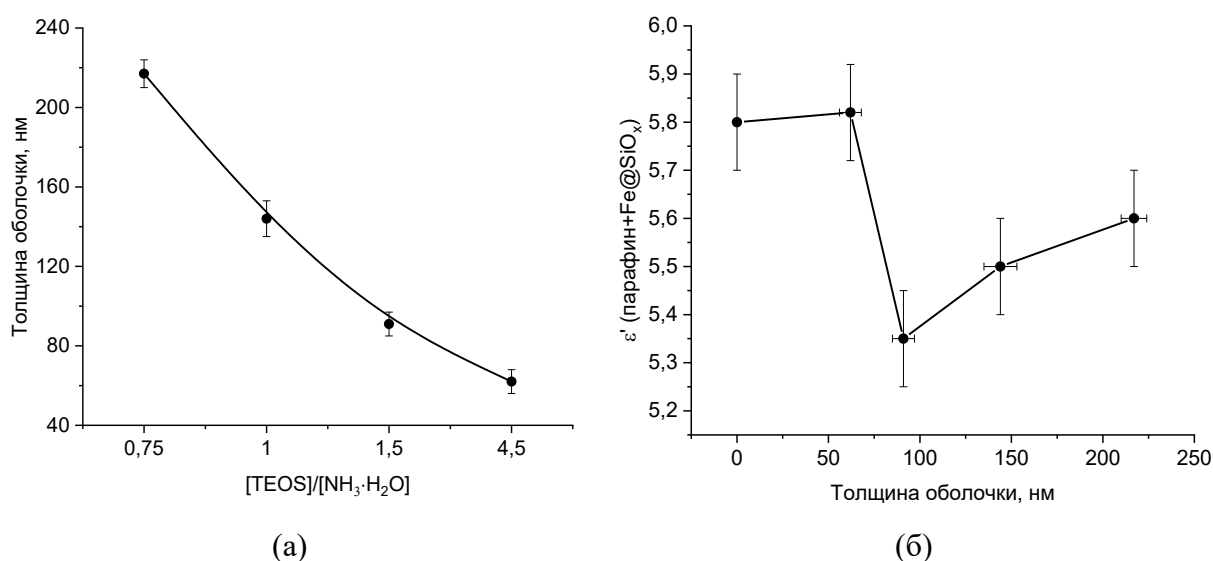


Рисунок 3.13. Зависимость толщины оболочки от соотношения $[\text{TEOS}]/[\text{NH}_3]$ (а); зависимость действительной части диэлектрической проницаемости (квазистатические значения) КМ «Fe@SiO_x + парафин» от толщины оболочки SiO₂ (б).

3.5. Влияние числа итераций при осаждении оболочки SiO₂ на электродинамические параметры композитных материалов

Каждая дополнительная итерация нанесения SiO₂ одинаковой длительности дискретно увеличивает толщину получаемого слоя диэлектрической оболочки. При длительности реакции 120 минут и соотношении реагентов $[\text{TEOS}]/[\text{NH}_3]=1,5$ наблюдалось увеличение толщины оболочки от 150 нм до 500 нм на отдельных частицах при увеличении

количества итераций нанесения оболочки SiO_2 от 1 до 3 (см. Рисунок 3.14 и таблицу 3.1).

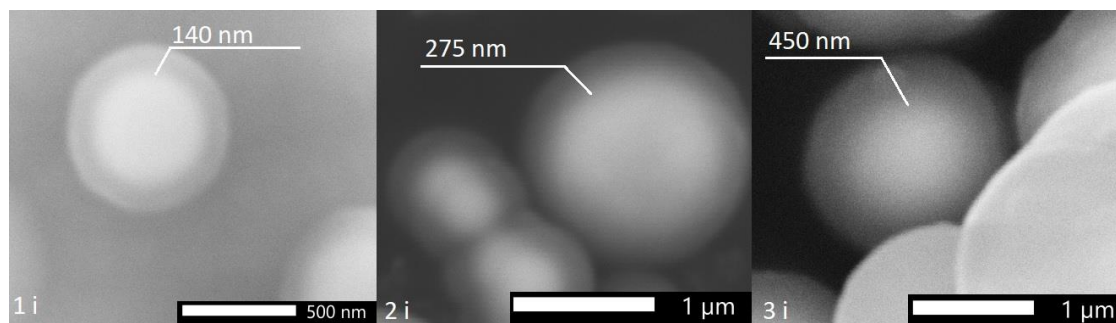


Рисунок 3.14. Изображения сканирующей электронной микроскопии частиц с оболочкой при изменении числа итераций реакции гидролиза: слева – 1 итерация, по центру – 2 итерации, справа – 3 итерации.

Таблица 3.1. Толщина оболочки SiO_2 в зависимости от количества итераций осаждения SiO_2 на частицы железа

Количество итераций	1	2	3
Толщина SiO_2	151 ± 19 нм	278 ± 30 нм	450 ± 26 нм

Подробное количественное изменение в размерах частиц можно наблюдать на гистограмме (Рисунок 3.15), полученной при анализе изображений электронной микроскопии. Из данных, представленных на гистограмме и кумулятивной кривой (Рисунок 3.16) видно, что максимумы в распределении частиц по размеру сдвигаются в сторону больших размеров при добавлении очередной итерации в процессе нанесения оболочки SiO_2 . В области граничных значений могут встречаться частицы, не свойственные своему размеру. Вероятно, это связано с малой по количеству выборкой (200 частиц каждого размера) и изначальной неоднородностью частиц карбонильного железа по размеру. Однако из Рисунка 3.16 и 3.17 видно, что максимум в распределении частиц, полученных в процессе трех итераций, почти на 1 мкм правее максимума непокрытых частиц карбонильного железа. Если учесть, что изначальное железо имеет одинаковое для всех трёх экспериментов распределение по размерам, то дополнительный размер

приходится исключительно на диэлектрическую оболочку SiO_2 , которая составляет 450–500 нм, что согласуется с данными, полученными при анализе изображений с электронного микроскопа.

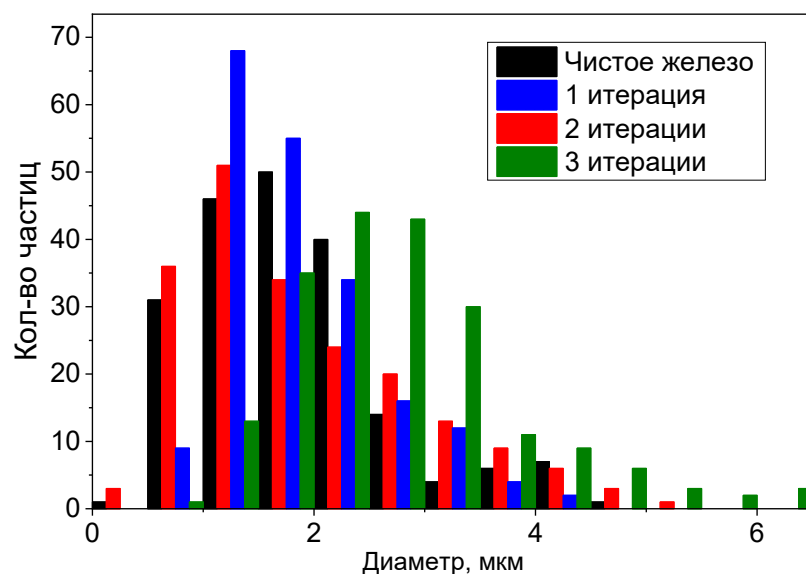


Рисунок 3.15. Распределение частиц по размерам для чистого железа и различного числа итераций осаждения диэлектрической оболочки.

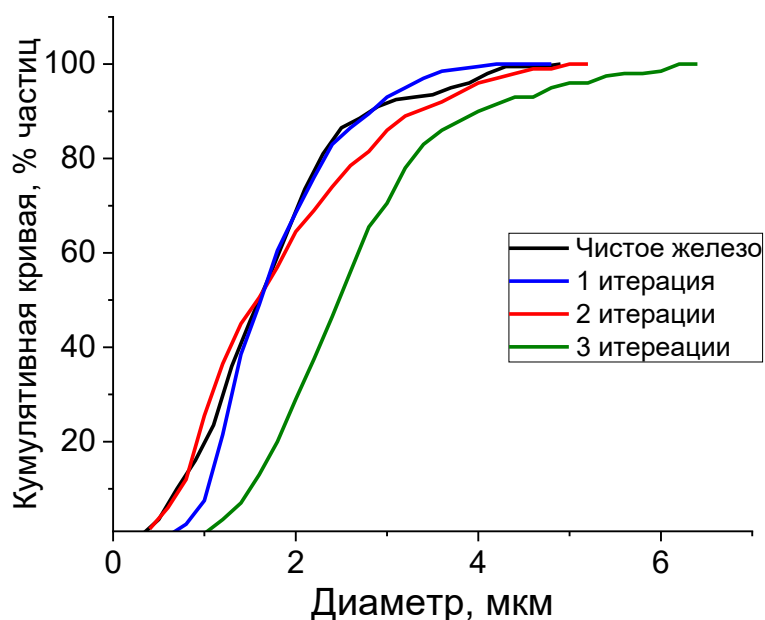


Рисунок 3.16. Кумулятивная кривая по размерам частиц для чистого железа и различного числа итераций осаждения диэлектрической оболочки.

Учитывая вышесказанное, можно сделать заключение, что при нанесении диэлектрической оболочки SiO_2 повторно с промежуточной сушкой порошка на воздухе между итерациями можно получать оболочку больших размеров. Такое увеличение толщины оболочки, по-видимому, возможно, так как во время сушки на воздухе между итерациями на поверхности частиц железа появляются новые гидроксильные группы – центры активного роста SiO_2 .

Результаты локального рентгеноспектрального анализа (EDX), полученным при помощи электронного микроскопа, в зависимости от числа итераций представлены на Рисунке 3.17. При увеличении количества итераций от 1 до 3 соотношение SiO_x уменьшается от 3,8 до 2,8 и приближается к SiO_2 . Соотношение железа к кремнию также уменьшается от 7,8 до 2,5 при увеличении числа итераций от 1 до 3. Это показывает уменьшение фракции железа и прирост фракции кремния, т.е. толщина диэлектрической оболочки SiO_2 увеличивается.

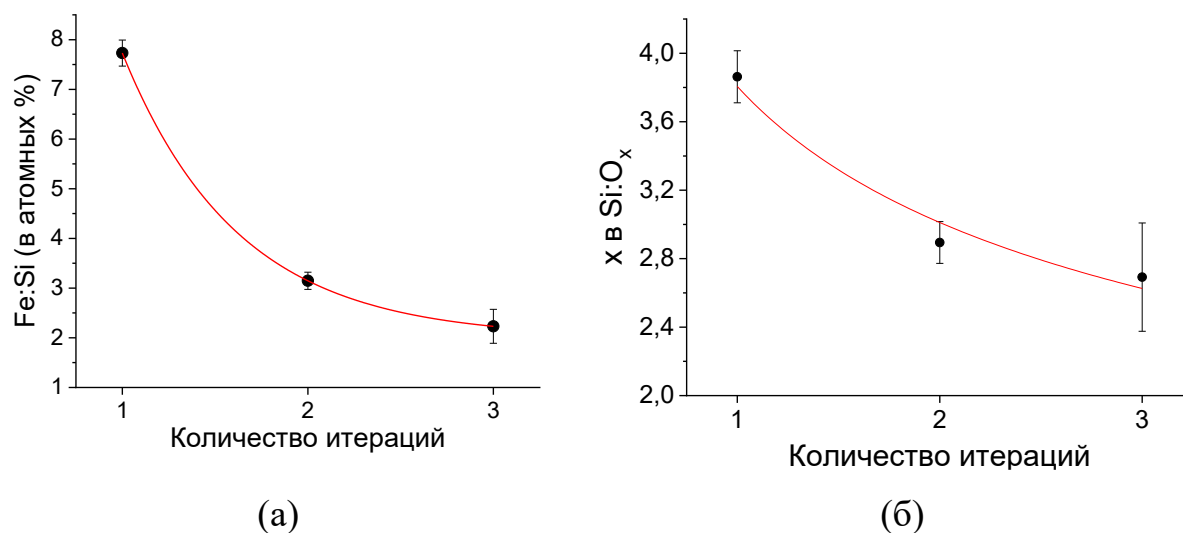


Рисунок 3.17. Соотношения Fe:Si (а) и Si:O (б) при вариации числа итераций осаждения диэлектрической оболочки.

Измеренные кривые намагничивания для КМ «Fe@SiO₂ + парафин» с порошками, полученными при различном количестве итераций осаждения оболочки SiO_2 на частицы карбонильного железа, показаны на Рисунке 3.18. Из Рисунка 3.18 видно, что

для всех трёх итераций поле насыщения составляет 5–6 кЭ, как и в предыдущей серии экспериментов.

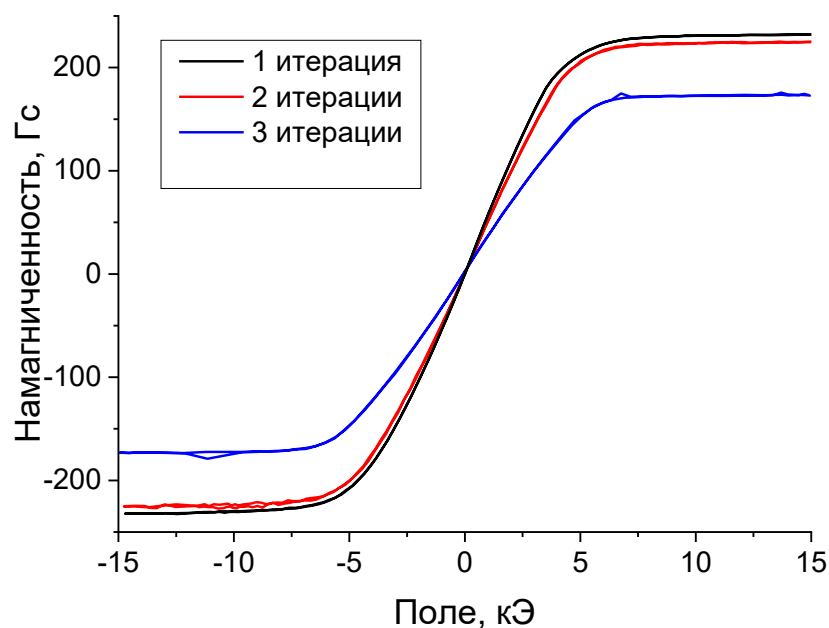


Рисунок 3.18. Кривые намагничивания для КМ «Fe@SiO₂ + парафин» с порошками, полученными при различном количестве итераций реакции осаждения.

При увеличении числа итераций осаждения SiO₂ на частицы железа, намагниченность насыщения КМ «Fe@SiO₂ + парафин» уменьшалась от 230 до 175 Гс (см. Рисунок 3.19). Уменьшение намагниченности насыщения связано со снижением магнитной фракции в КМ, и, следовательно, с увеличением содержания SiO₂ и ростом толщины диэлектрической оболочки.

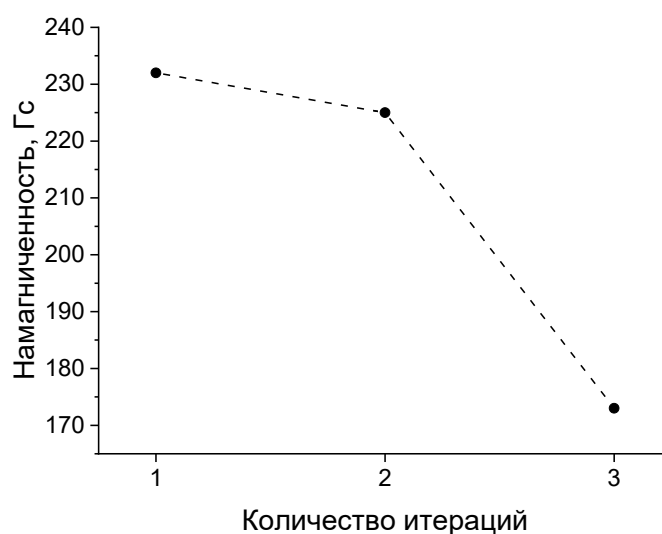


Рисунок 3.19. Намагниченность насыщения для КМ «Fe@SiO₂ + парафин» в зависимости от количества итераций реакции осаждения.

Результаты сравнения значений толщины оболочки SiO_2 , полученных методом сканирующей электронной микроскопии и при анализе данных магнитостатических измерений, в зависимости от количества итераций осаждения показаны на Рисунке 3.20. Толщины оболочек, рассчитанные из данных магнитостатических измерений, качественно соответствуют толщинам, полученным при обработке изображений сканирующей электронной микроскопии. Значения толщины оболочки, рассчитанные из магнитостатических измерений, получились выше значений, полученных из изображений электронной микроскопии. Это может быть связан с тем, что при расчётах не учитывались воздушные вкрапления в КМ, а также распределение частиц карбонильного железа по размерам. При дальнейшей модификации методов расчёта, а именно при учёте объёма воздушных вкраплений (или при полном устранении воздушных пор в КМ посредством высокого давления и высокой плотности прессования) и при учёте дисперсии частиц карбонильного железа по размерам появится возможность более точно прогнозировать и оценивать морфологию частиц, как при помощи магнитных измерений, так и при помощи теоретических расчётов на основе формул смешения.

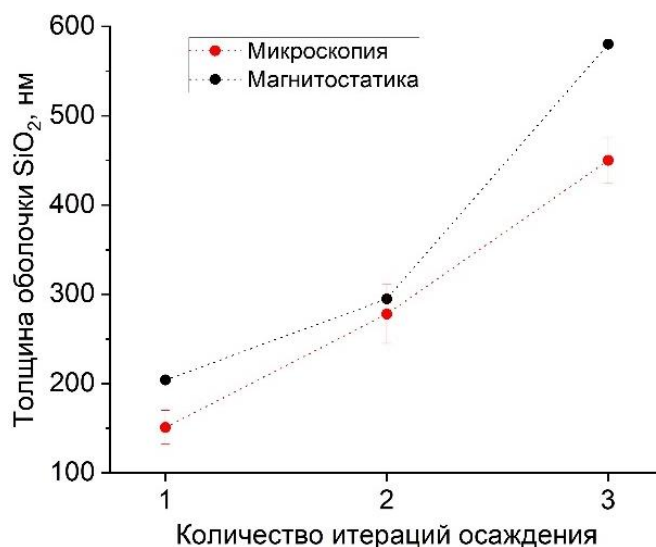


Рисунок 3.20. Сравнение значений толщины оболочки SiO_2 , полученных методом сканирующей электронной микроскопии и при анализе данных магнитостатических измерений.

Известно, что наличие покрытия SiO_2 на частицах карбонильного железа предотвращает диффузию окисления кислородом с поверхности покрытия в железное ядро на ранних стадиях окисления [88, 89]. Результаты синхронного термического анализа порошковых образцов чистого железа Р-20 и частиц с оболочкой SiO_2 различной толщины показаны на Рисунке 3.21. Измерения были проведены в токе воздуха при нагреве со скоростью 10 К/мин. Механизм реакции окисления железа до высшего оксида происходит с образованием кратковременных промежуточных фаз $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [90]. Окисление непокрытых оболочкой частиц железа при линейном нагреве демонстрирует один экзотермический пик реакции с увеличением массы до 38,79 % (см. Рисунок 3.21 А). Защитные покрытия на основе SiO_2 предотвращают прямой контакт между материалом и окислительной средой и демонстрируют улучшение термической стабильности, которое не зависит от выбора исходного прекурсора Si [91].

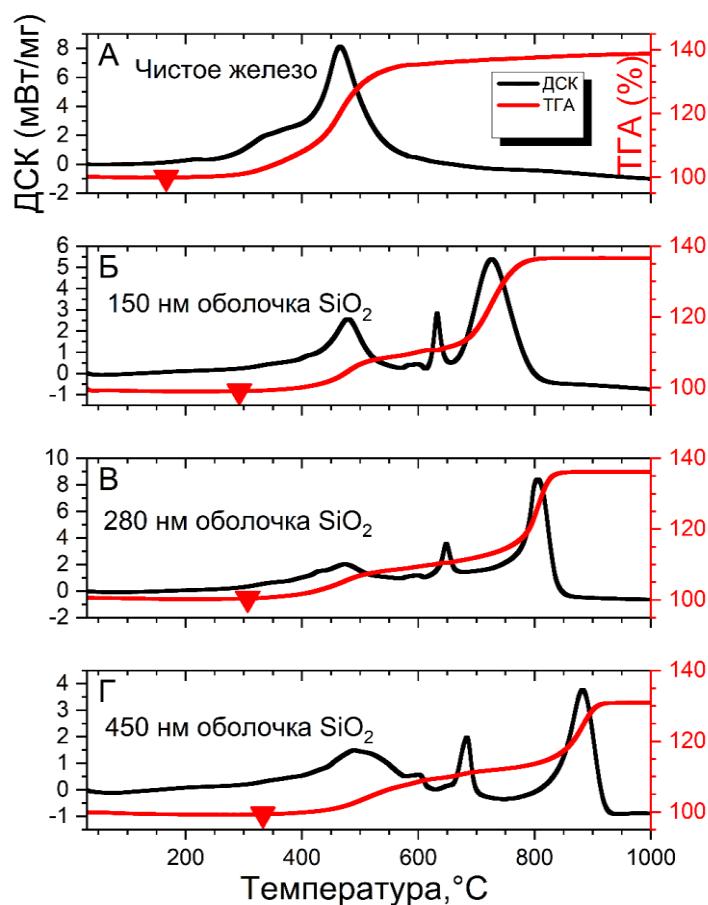


Рисунок 3.21. Результаты синхронного термического анализа: А – железо Р-20; Б – 1 итерация осаждения SiO_2 ; В – 2 итерации осаждения; Г – 3 итерации осаждения.

Смещение пика в сторону более высоких температур (см. Рисунок 3.21 Б–Г) повышает термическую стабильность на 5 %, а также гидрофобность и коррозионную стойкость [15]. При увеличении толщины оболочки SiO_2 происходит сдвиг температуры начала окисления от $166,7^\circ\text{C}$ (для чистого карбонильного железа) до $331,2^\circ\text{C}$ (при толщине оболочки SiO_2 450 нм), что показано большими точками на Рисунке 3.21. Последние два пика смещаются в высокотемпературную область (Рисунок 3.21 Б–Г). Значение остаточной энергии уменьшается с увеличением объёмной доли SiO_2 от 6 кДж/г до 3,8 кДж/г. Прирост массы частиц ядро-оболочка происходил в четыре этапа, сопровождавшихся экзотермическими пиками. Изменение массы первого, второго и четвертого пиков (Рисунок 3.21 Б–Г) порошков с оболочкой численно равно приросту массы окисления карбонильного железа. Наблюдаемое «расщепление» единственного пика окисления железа, вероятно, свидетельствует о разделении промежуточных фаз при окислении железа с помощью покрытия SiO_2 . Третий ДСК-максимум, характеризующийся плато и небольшим подъёмом на кривой ТГА, может описывать реакцию между ядром и оболочкой в диапазоне $620\text{--}750^\circ\text{C}$.

Измеренные частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей для КМ с частицами, полученными при различном числе итераций осаждения SiO_2 , показаны на Рисунке 3.22. Значение действительной части диэлектрической проницаемости ε' постепенно уменьшается с ростом частоты для всех образцов с диэлектрической оболочкой. Из Рисунка 3.22 А видно, что с увеличением толщины оболочки происходит заметное уменьшение эффективной диэлектрической проницаемости КМ. Можно сделать вывод, что эффективная диэлектрическая проницаемость КМ определяется, в основном, пространственным разделением частиц в диэлектрической матрице КМ и, следовательно, эффективной электрической емкостью между соседними частицами.

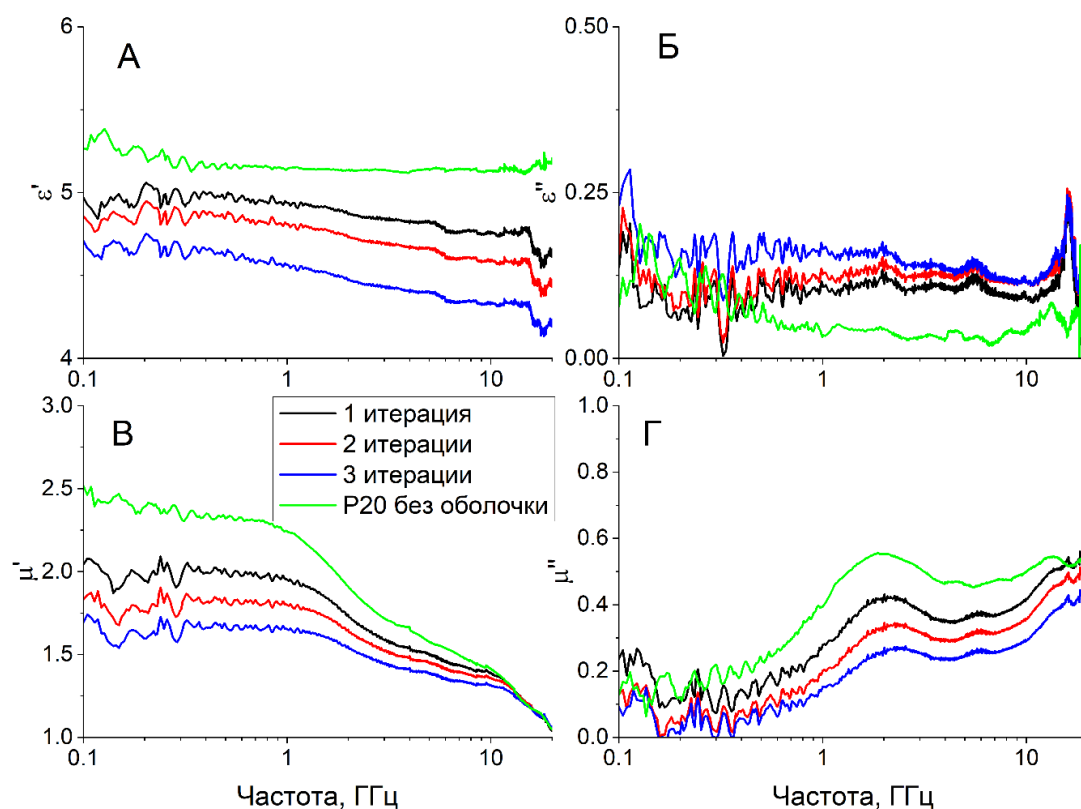


Рисунок 3.22. Частотные зависимости диэлектрической и магнитной проницаемостей для КМ, полученных при различном количестве итераций нанесения оболочки SiO_2 .

Погрешности измерения диэлектрической и магнитной проницаемостей на частотах ниже 1 ГГц объясняются меньшей чувствительностью метода пропускания/отражения из-за малой оптической толщины исследуемых образцов. Резонанс на частоте примерно 16 ГГц может быть обусловлен возникновением высших мод на границе образца [92]. Этот резонанс нельзя отнести к полуволновому резонансу, поскольку полуволновой резонанс на образце по оценкам должен наблюдаться на более высокой частоте (приблизительно 38 ГГц).

Согласно расчётам в приближения Максвелла Гарнетта, квазистатические значения действительной части диэлектрической проницаемости ε' должны уменьшаться с увеличением числа итераций, поскольку толщина диэлектрической оболочки возрастает. Отметим, что экспериментальные данные согласуются с теоретическими предсказаниями: порошки с более толстыми оболочками SiO_2 характеризуются более низкими

значениями статической диэлектрической проницаемости. При этом теоретическая модель (см. раздел 3.2) предсказывала уменьшение ϵ' на 16 % с увеличением толщины оболочки от 100 до 500 нм, а наблюдавшееся в эксперименте уменьшение составило 8–10 %. Абсолютные значения ϵ' , полученные в эксперименте, отличаются менее чем на 20 % от рассчитанных значений. Большие диэлектрические потери соответствуют КМ с более толстой диэлектрической оболочкой, но значения ϵ'' относительно малы (0,1–0,2), что сопоставимо с ошибками измерений из-за нестабильности настройки волновода. Диэлектрическая и магнитная проницаемости КМ, наполненных железом без диэлектрической оболочки, выше, так как доля наполнителя в этом случае оказывается большей.

Действительная и мнимая части магнитной проницаемости также уменьшаются с ростом числа итераций (Рисунок 3.22 В, Г), что подтверждает результаты магнитостатических измерений. В отличие от действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' , с ростом числа итераций уменьшаются только абсолютные значения μ' и μ'' , но частотная зависимость остается постоянной для всех образцов с диэлектрической оболочкой. Это свидетельствует о том, что магнитные свойства полученных порошков не ухудшаются при нанесении более толстой оболочки. Частотные зависимости μ' при разной толщине SiO_2 отличаются на постоянный множитель. Это означает, что поведение этих КМ вблизи или ниже заданной концентрации описывается формулой смешения Винера, согласно которой μ' в КМ пропорциональна концентрации магнитной фазы. Таким образом, можно сделать заключение, что между частицами нет существенного взаимодействия.

Выводы к Главе 3

1. Показано, что диэлектрическая проницаемость КМ на основе частиц железа может быть изменена при нанесении диэлектрической оболочки SiO_2 на поверхность частиц железа.

2. Показано, что диэлектрическая проницаемость КМ « Fe@SiO_2 + парафин» зависит от толщины слоя SiO_2 и подчиняется формуле смешения Максвелла Гарнетта.

3. Невозможность нанесения оболочки SiO_2 толщиной более 200 нм простым увеличением длительности процесса осаждения связана со снижением поверхностной активности частиц в ходе реакции.

4. Предложена методика осаждения оболочки SiO_2 толщиной до 450 нм, основанная на итерационном проведении реакции гидролиза ортокремниевое эфира в водно-спиртовой среде с выделением и сушкой промежуточного продукта между итерациями.

5. При помощи синхронного термического анализа установлено, что защитная оболочка SiO_x толщиной 450 нм повышает термостойкость железа, сдвигая температуру начала окисления железа с 167 до 331 °С.

6. Наличие оболочки SiO_2 на частицах железа не изменяет частотную зависимость магнитной проницаемости КМ « Fe@SiO_2 + парафин», и значение магнитной проницаемости снижается пропорционально содержанию ферромагнитной фазы в КМ.

Глава 4. Технологии получения лёгких диэлектриков с заданным значением диэлектрической проницаемости

4.1. Численное моделирование ЭПР однородных и многослойных сферических отражателей

Однородные по структуре диэлектрические материалы со строго определённым значением диэлектрической проницаемости применяют в СВЧ технике для создания линзовых элементов квазиоптических систем. Одним из примеров таких изделий служит сферический отражатель. Сферические отражатели рассчитываются таким образом, чтобы при рассеянии электромагнитной волны формировался сигнал заданной амплитуды. Сферические отражатели применяют для калибровки измерительных стендов, а также в качестве тестовых объектов СВЧ квазиоптики. Как правило, представляет интерес создание сферических отражателей минимального веса и объёма, обладающих максимально возможной величиной эффективной поверхности рассеяния (далее ЭПР).

Существуют различные подходы к проектированию эффективных сферических отражателей для СВЧ диапазона. Традиционный подход при создании отражателя состоит в использовании материала с диэлектрической проницаемостью, величина которой плавно уменьшается по определённому закону от значения 2 до 1 при переходе от центра сферы к поверхности. Корректное проектирование такого отражателя позволяет достичь величины ЭПР до 10 м^2 при диаметре линзы 10–20 см. Данная схема известна под названием линза Люнеберга и считается наиболее эффективной из разработанных схем. Изготовление таких линз представляет собой сложную техническую задачу и может быть выполнено, в том числе, с применением аддитивных технологий [93]. Представляет интерес разработка более простых по структуре отражателей, которые могли бы конкурировать по уровню отражённого излучения с отражателем Люнеберга. Помимо применения в

качестве эталонов в разработке и калибровке измерительных систем СВЧ диапазона такие объекты могут быть востребованы для корректировки диаграмм направленности антенн и для других приложений, в которых требуется формирование необходимой структуры электромагнитного поля в пределах существующих геометрических ограничений.

Известен расчёт, выполненный при помощи геометрической оптики, результаты которого показывают, что при помощи слоя однородного материала с диэлектрической проницаемостью 3,5, возможно создать сферический отражатель, обладающий ЭПР в СВЧ диапазоне, сопоставимым со значением ЭПР линзы Люнеберга [34].

В настоящей работе данный результат был подтверждён при помощи электродинамических расчётов. Более того, было обнаружено, что в области длин волн, сопоставимых с размером самого отражателя, возможно превышение значения ЭПР идеального отражателя Люнеберга. Структура исследованных в работе отражателей представляет собой частично металлизированную сферу. Угол металлизации сферы определяли при помощи расчётов по максимальному уровню рассеяния падающей волны.

В качестве модели была выбрана пятислойная сфера Люнеберга с внешним диаметром 140 мм. Для сравнения ЭПР однородного диэлектрического отражателя и пятислойного отражателя Люнеберга диаметром 140 мм были проведены численные расчёты в пакете программ Ansys HFSS - это программное обеспечение для 3D-моделирования высокочастотных электромагнитных структур, использующее метод конечных элементов для анализа антенн, СВЧ-компонентов, высокоскоростных соединений, фильтров и других электронных устройств. Отметим, что диаметр 140 мм численно равен длине волны излучения с частотой 2,14 ГГц. Моделирование проводилось в диапазоне частот 1–10 ГГц и предполагалось, что и для однородного диэлектрического отражателя, и для пятислойного отражателя часть поверхности была металлизирована. При моделировании отражателя Люнеберга необходимо учитывать градиент

диэлектрической проницаемости в зависимости от удаления от центра сферы по закону $\varepsilon = 2 - (r/R)^2$. При этом при описании идеализированного диэлектрика с непрерывным законом изменения диэлектрической проницаемости в объёме сферы при помощи дискретной модели, включающей конечное количество слоёв, возможно различное описание данной задачи. Например, на Рисунке 4.1 показано сравнение двух методов выбора диэлектрической проницаемости слоёв, составляющих сферу, и рассчитанная величина ЭПР идеального отражателя Люнеберга в приближении геометрической оптики. Из Рисунка 4.1 видно, что независимо от выбора закона распределения диэлектрической проницаемости по слоям результаты получаются схожими для всего исследуемого диапазона частот.

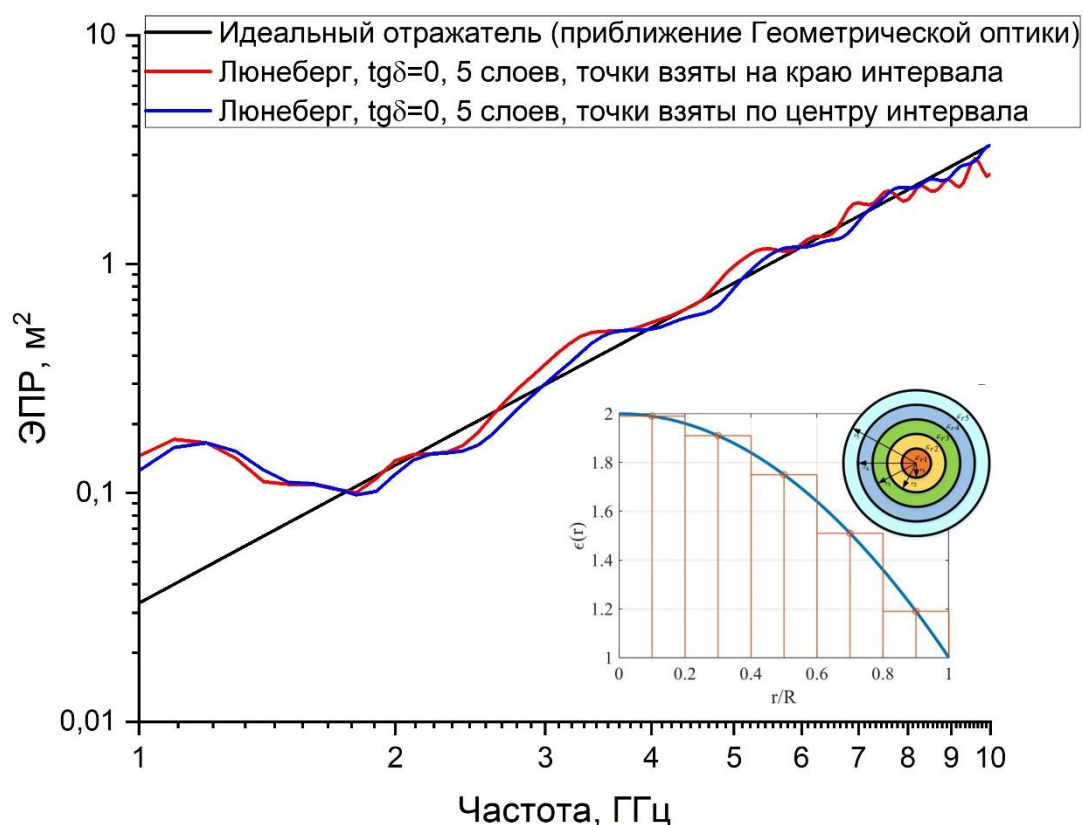


Рисунок 4.1. Результаты расчёта ЭПР пятислойного отражателя Люнеберга в приближении геометрической оптики и при различных вариантах выбора диэлектрической проницаемости слоёв.

Результаты расчётов, представленные на Рисунке 4.1, были получены для случая, когда нет диэлектрических потерь. Однако, диэлектрические

потери всегда присутствуют в реальных материалах. На Рисунке 4.2 показаны результаты расчёта ЭПР пятислойных отражателей Люнеберга при наличии потерь. Из Рисунка 4.2 видно, что даже незначительные потери существенно снижают ЭПР отражателей.

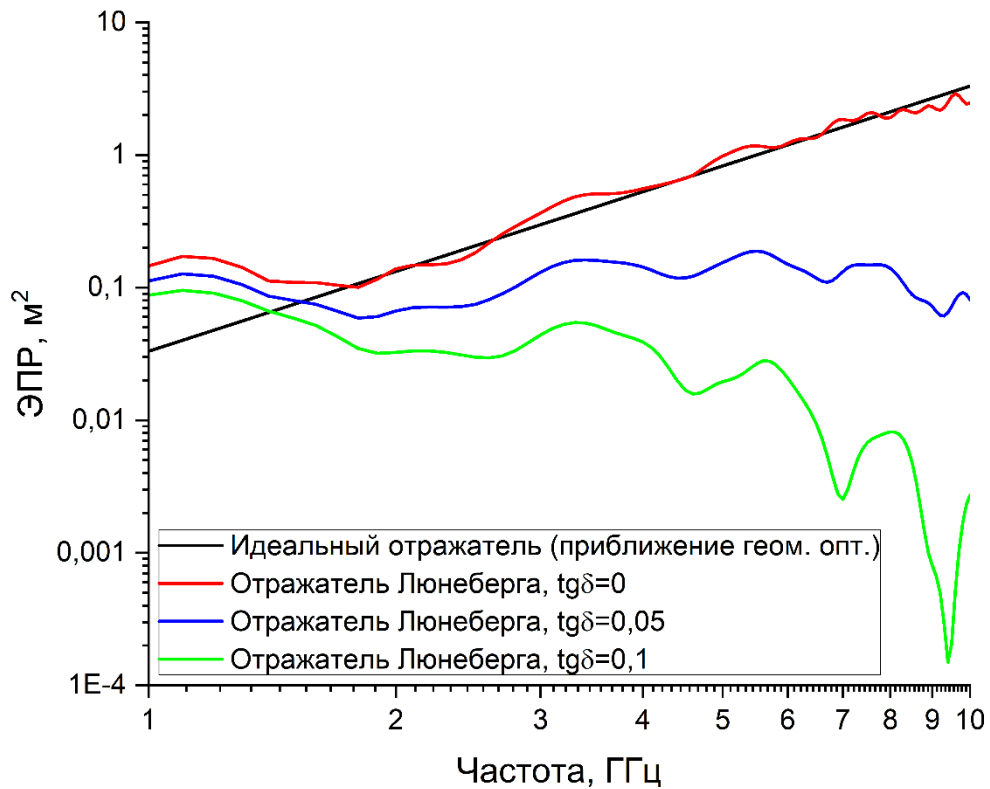


Рисунок 4.2. Результаты расчёта ЭПР пятислойного отражателя Люнеберга при наличии диэлектрических потерь.

Известно, что для однородной диэлектрической линзы можно рассчитать зависимость ЭПР от диэлектрической проницаемости материала линзы. При этом минимальная расходимость между падающим и отраженным лучами достигается при значении $\epsilon' = 3,5$, что обеспечивает максимально возможное значение ЭПР. При данном значении диэлектрической проницаемости наблюдается фокусировка падающей электромагнитной волны на металлическом отражателе, закрывающем часть диэлектрической сферы (см. вставку на Рисунке 4.3). Это приводит к эффективному отражению, увеличивающему ЭПР такого объекта по сравнению со случаями, когда сфера выполнена из материала с другим значением диэлектрической проницаемости.

На Рисунке 4.3 представлены результаты численного расчёта ЭПР однородных сферических линз (отражателей) с металлизацией поверхности 120 градусов, диаметром 14 см и с $\epsilon' = 3,5$ при различных значениях тангенса диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. Из Рисунка 4.3 видно, что однородный сферический отражатель без потерь сравним по величине ЭПР с отражателем Люнеберга того же диаметра. Учёт диэлектрических потерь приводит к существенному снижению ЭПР для обоих выбранных геометрий. Обнаружено, что в области длин волн, сопоставимых с размером исследуемых отражателей, возможно превышение величины ЭПР однородной линзы по сравнению с ЭПР линзы Люнеберга. По-видимому, обнаруженный эффект связан с дифракционными явлениями при взаимодействии СВЧ излучения с исследуемым объектом. Также важным с практической точки зрения результатом является различное уменьшение ЭПР сравниваемых отражателей при учёте диэлектрических потерь. В области длин волн, сопоставимых с размером объекта, диэлектрические потери снижают ЭПР однородных отражателей не более чем в 10–20 раз, в то время как ЭПР отражателя Люнеберга уменьшается на 3–4 порядка (см. Рисунок 4.2).

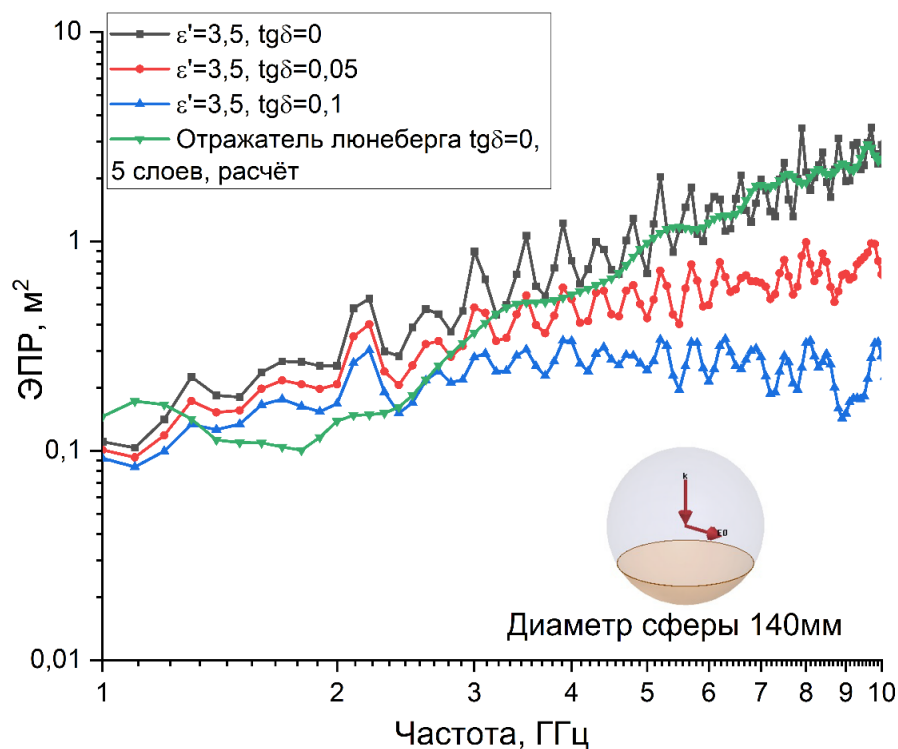


Рисунок 4.3. Сравнение ЭПР однородных отражателей при различных значениях тангенса диэлектрических потерь и отражателя Люнеберга.

Обнаружено, что при тангенсе диэлектрических потерь 0,1 происходит существенное снижение ЭПР отражателя (на величину до 20–30 дБ) на высоких частотах (в области геометрической оптики). При этом в диапазоне частот 1,5–2,5 ГГц диэлектрические потери не приводят к потере преимущества однородной линзы перед многослойной. В указанном диапазоне частот однородные диэлектрические отражатели демонстрируют более высокие значения ЭПР по сравнению с отражателем Люнеберга. Также значительное количество резонансных максимумов на кривой зависимости ЭПР разработанной линзы от частоты может быть использовано в прикладных задачах, когда требуется достижение интенсивного отражения электромагнитной волны с модулированной амплитудой.

Таким образом, при помощи электродинамических расчётов продемонстрирована возможность создания простого по структуре сферического отражателя, который успешно конкурирует с идеальным многослойным отражателем Люнеберга в области длин волн, сопоставимых с размером самого отражателя. Для создания такого объекта необходима разработка материала с диэлектрической проницаемостью 3,5 и минимально возможным тангенсом диэлектрических потерь. Также для конкурентного применения такого объекта указанный диэлектрический материал должен обладать низким удельным весом.

4.2. Экспериментальное исследование диэлектрических потерь в композитных материалах с металлическими включениями

Разработку описанного диэлектрического материала проводили в несколько стадий. На основе литературных данных было определено, что наиболее перспективными диэлектрическими материалами, удовлетворяющими указанным требованиям, являются КМ с диэлектрической

матрицей, наполненные металлическими частицами. Размер и форму частиц включений определяли при помощи анализа концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости от состава КМ с использованием формулы смешения Оделевского. Для этого использовали КМ с модельной парафиновой матрицей в предположении, что структура диэлектрической матрицы не оказывает принципиального влияния на диэлектрические свойства КМ. На заключительной стадии, используя подобранные форму и состав частиц наполнителя, а также оптимальные значения концентрации наполнителя, изготавливали материалы на основе матрицы из терморасширенного полимера низкой удельной плотности.

Экспериментальное исследование диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ проводилось для серии модельных КМ с матрицей из парафина и частицами металлической пудры. Для получения КМ расплавленный парафин смешивали с тремя типами металлических включений в широком диапазоне концентраций (от 2 до 40 % об.) и формировали образцы в виде тороидов. Были исследованы три типа включений: медная пудра, бронзовая пудра и алюминиевая пудра марки ПАП-2. Частицы исследованных наполнителей характеризуются пластинчатой формой. Средний размер частиц бронзовой и медной пудры составлял 10–15 мкм, средний размер частиц алюминиевой пудры – 30–50 мкм.

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости КМ исследовалась при помощи векторного анализатора по коэффициентам прохождения и отражения (S_{11} и S_{21}) по методу Николсона–Росса–Уира [94]. На Рисунке 4.5–4.7 представлена измеренная частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости КМ «парафин + металлическая пудра». Следует отметить, что при значениях $\varepsilon'' = 0,1$ и меньше точно определить значение мнимой части диэлектрической проницаемости становится затруднительно из-за особенностей измерительной системы. Из Рисунка 4.5–4.7 видно, что при больших концентрациях включений

алюминиевая пудра имеет меньшее значение ε'' , однако при концентрации менее 10 % об. все исследованные КМ ведут себя схожим образом.

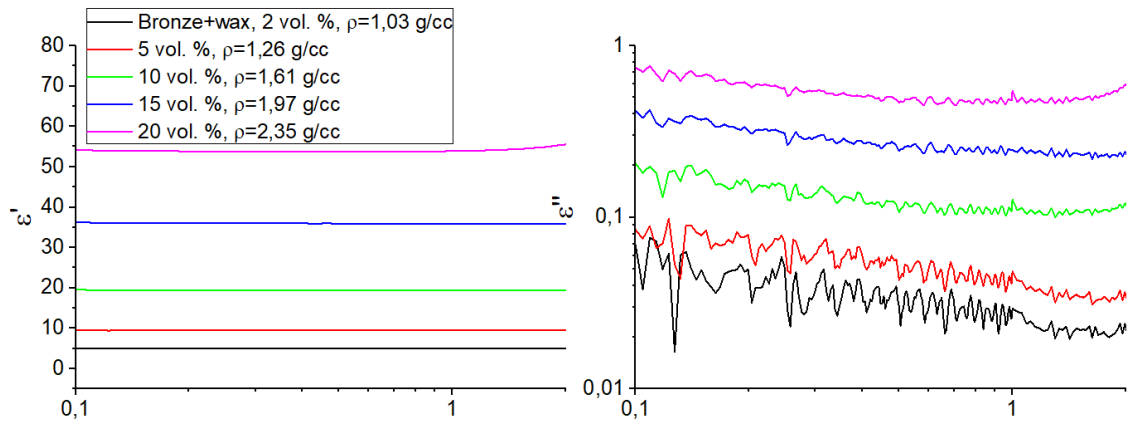


Рисунок 4.5. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости КМ «парафин + бронзовая пудра».

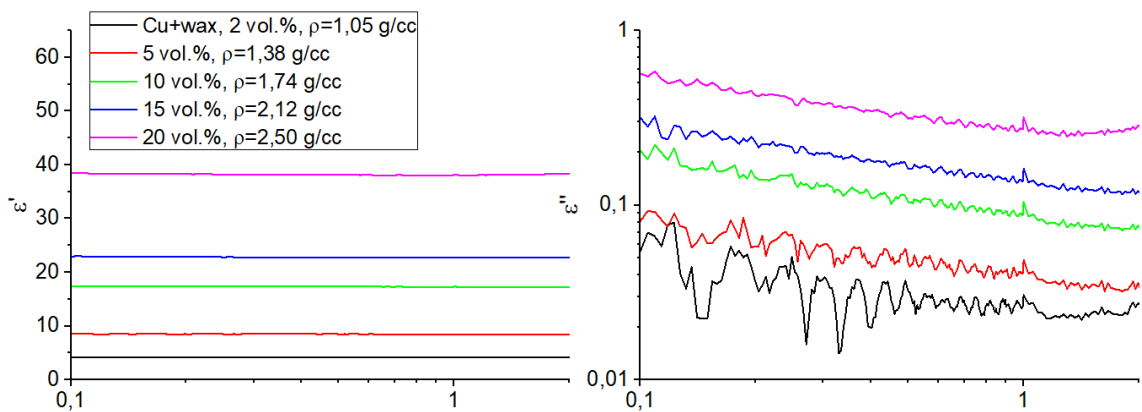


Рисунок 4.6. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости КМ «парафин + медная пудра».

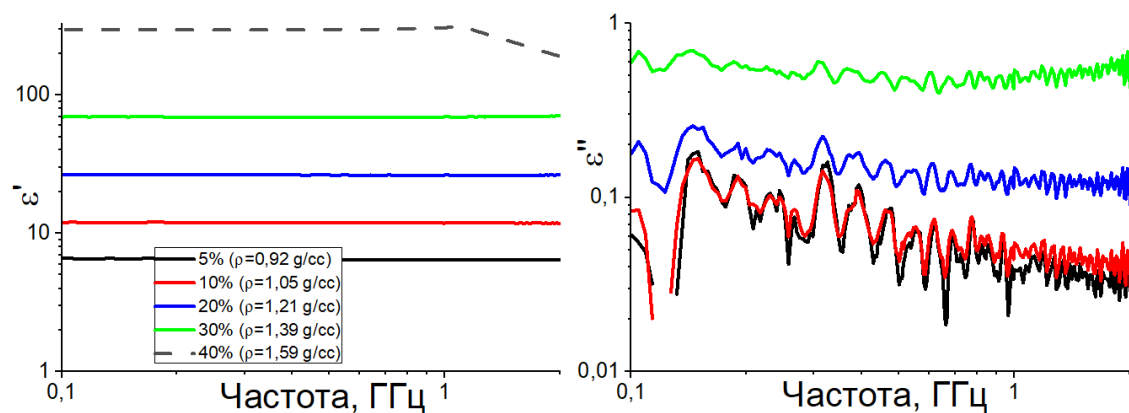


Рисунок 4.7. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости КМ «парафин + алюминиевая пудра (ПАП-2)».

Тангенс диэлектрических потерь в КМ рассчитывали из экспериментально измеренных значений частотных зависимостей действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости. Результаты экспериментов показывают, что для всех полученных КМ $\text{tg}\delta < 0,01$ даже при высоких концентрациях включений (Рисунок 4.8). Для дальнейших исследований была выбран КМ с алюминиевой пудрой (ПАП-2), поскольку такие КМ имеют минимальную плотность и минимальные диэлектрические потери.

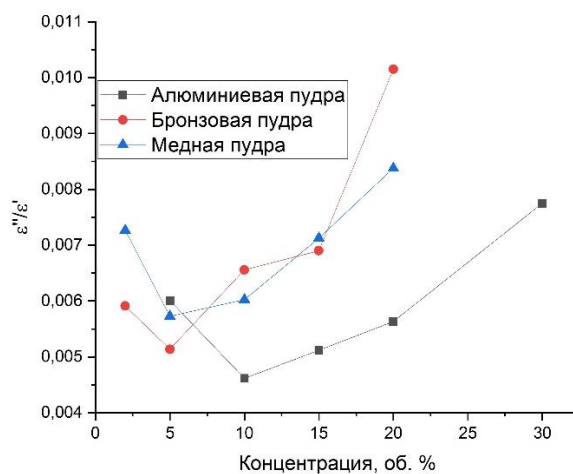


Рисунок 4.8. Зависимость тангенса диэлектрических потерь для образцов КМ «парафин + пудра» от концентрации включений.

Далее была выполнена оценка необходимой концентрации частиц металлической пудры в КМ с матрицей из пенопласта для получения КМ с $\epsilon' = 3,5$. Для этого была проведена аппроксимация данных концентрационной серии частотной зависимости ϵ' КМ «парафин + пудра» с учётом пластинчатой формы включений (см. Рисунок 4.9).

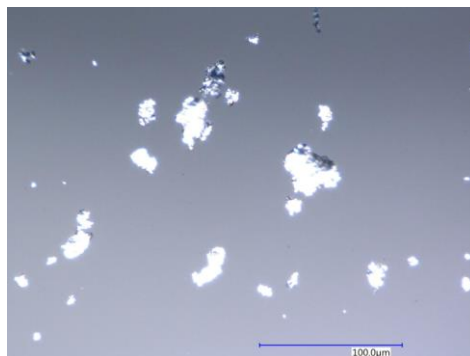


Рисунок 4.9. Изображение частиц пудры ПАП-2, полученные микроскопией.

Концентрационная серия частотной зависимости ε' КМ «парафин + пудра» аппроксимировалась формулой Оделевского:

$$\varepsilon_{\text{eff}} = \varepsilon_m + \frac{\varepsilon_m p}{\left(1 - \frac{p}{p_c}\right) N + \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_i - \varepsilon_m}} \quad (4.1)$$

Здесь ε_m – диэлектрическая проницаемость пенопласта (при расчётах принималось табличное значение $\varepsilon_m = 1,15$), N – эффективный коэффициент деполяризации и p_c – критическая концентрация.

Результаты аппроксимации представлены на Рисунке 4.10. Из аппроксимации вычислили эффективный коэффициент деполяризации N для включений из алюминиевой пудры, который соответствует пластинчатым дискообразным частицам с соотношением радиусов 1:23. Для оценки необходимой концентрации пудры в КМ на основе пенопласта использовали значение критической концентрации $p_c = 0,44$. Согласно расчётам по формуле Оделевского, для получения КМ с $\varepsilon' = 3,5$ необходимая объёмная концентрация включений составляет 3–4 %.

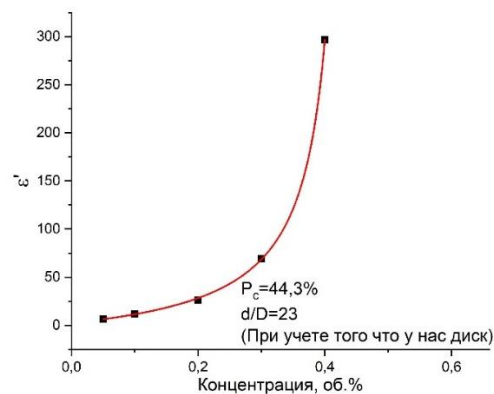


Рисунок 4.10. Аппроксимация данных концентрационной серии КМ «парафин+ПАП-2» моделью смешения Оделевского.

В работе были исследованы два типа пенопластов: полистирол и терморезактивный пенопласт ПЭН-И-100 на основе эпоксидной смолы. Полистирол – наиболее распространенный и дешевый пенопласт, он вспенивается в два этапа, причём достаточно быстро, в течение одного часа.

Размер гранул полистирола достигает нескольких миллиметров. Это затрудняет получение материала с однородным распределением частиц в объёме матрицы. В случае с полистиролом, невозможно получить необходимые концентрации пудры. Экспериментально обнаружено, что при концентрации выше 2 % масс. смешение компонентов КМ не достигается.

Пенопласт марки ПЭН-И вспенивается в течение 6 часов. Однако в данном случае размер вспененных гранул значительно меньше, что позволяет точнее контролировать как плотность, так и значение диэлектрической проницаемости КМ на основе этого пенопласта. Кроме того, при повторном нагреве термореактивного пенопласта марки ПЭН-И не происходит плавления, что может быть перспективным для высокотемпературных приложений.

Получение КМ на основе пенопласта и ПАП-2 можно разделить на две стадии (Рисунок 4.11). На первой стадии происходит механическое смешивание порошков термореактивных гранул пенопласта и алюминиевой пудры. На второй стадии смесь помещается в пресс-форму и устанавливается в термостат для вспенивания. Внутри пенопласта (полистирола) содержится реагент, который при нагреве выделяет вспенивающий газ. После подогрева до 100 °С под действием улетучивающегося газа гранулы увеличивают свой объём в 30–60 раз. Процесс вспенивания и отверждения можно разделить на несколько стадий: зародышеобразование, рост зародышей и формирование матричной структуры из вспененных гранул. Отклонение условий процесса вспенивания от оптимальных приводит к снижению однородности структуры полимера.

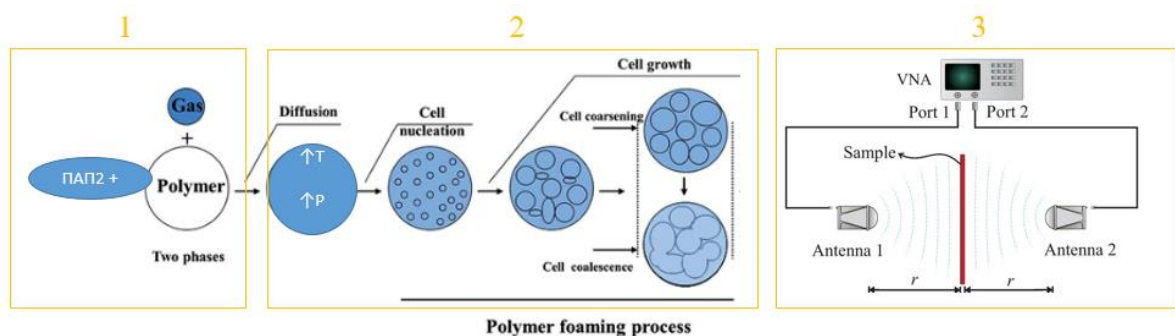


Рисунок 4.11. Процесс синтеза и анализа КМ на основе пенопласта ПЭН-И-100 [95, 96].

После вспенивания и отверждения КМ извлекали из пресс-формы, вырезали в форме образцов и определяли комплексную диэлектрическую проницаемость квазиоптическим методом в открытом пространстве по измеренным значениям коэффициента отражения [97]. КМ формовались в виде дисков с плоскопараллельными поверхностями и толщиной порядка 1–2 см, поскольку такая форма является оптимальной для измерений комплексной диэлектрической проницаемости.

На Рисунке 4.12 представлены фотографии КМ на основе полистирола и термореактивного пенопласта ПЭН-И-100 с включениями из алюминиевой пудры. Диаметр дисков составлял 9,5 см. Серые вкрапления между гранулами полистирола – порошок алюминиевой пудры. Ячеистая структура полистирола препятствует созданию однородного материала. При этом размер характерной структурной неоднородности при использовании в качестве матрицы пенопласта оказывается сопоставим с размером частиц наполнителя.



Рисунок 4.12. Фотографии КМ на основе полистирола (а) и на основе ПЭН-И-100 (б).

На Рисунке 4.13 представлены микрофотографии матричной структуры КМ на основе ПЭН-И-100. Средний размер гранул составляет 200–300 мкм, и гранулы незначительно отличаются по размеру. На Рисунке 4.13 для наглядности отдельные частицы включений выделены белыми квадратиками. Можно заметить, что концентрация включений достаточно мала, что должно исключать контактную проводимость между частицами металла.

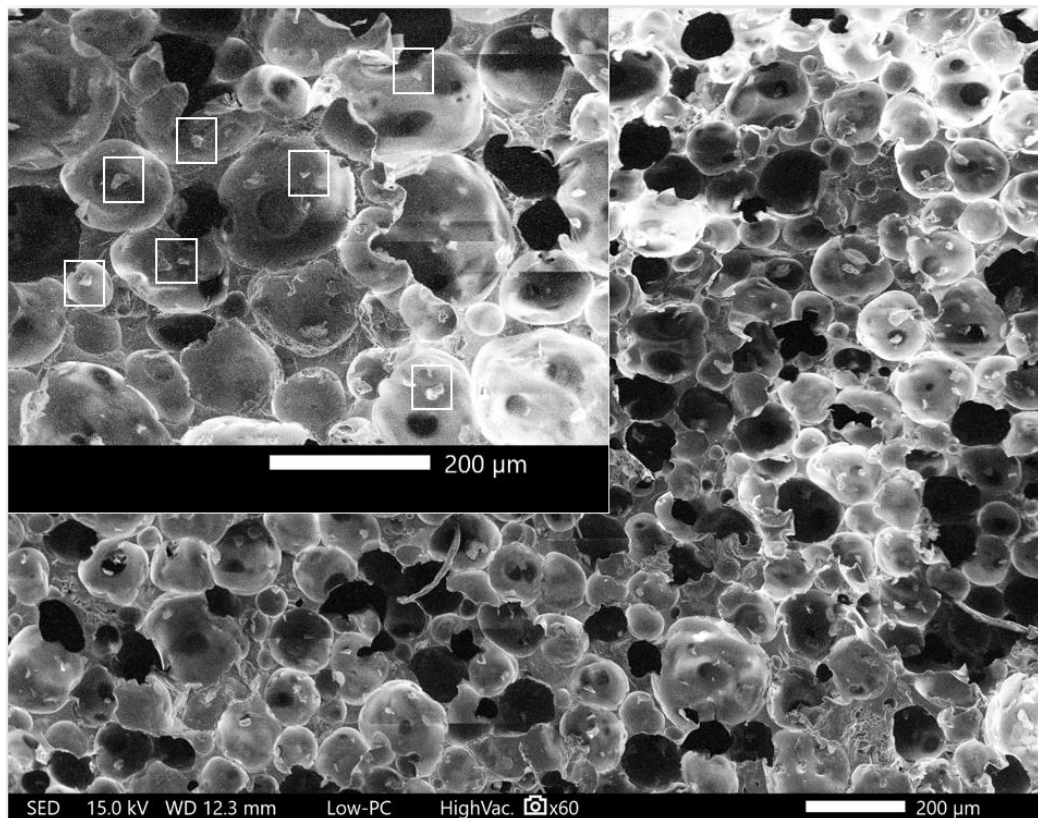


Рисунок 4.13. Микрофотографии матричной структуры КМ на основе ПЭН-И-100.

Значение диэлектрической проницаемости КМ можно направленно изменять двумя способами: варьируя концентрацию частиц наполнителя и регулируя объёмную долю воздушных пор в структуре термореактивного пластика. Диэлектрическая проницаемость КМ возрастает с увеличением концентрации включений и уменьшением объёма воздушных пор, то есть с возрастанием плотности КМ. На Рисунке 4.14 представлены измеренные зависимости диэлектрической проницаемости КМ в зависимости от их плотности при одинаковой массовой концентрации включений. Для КМ с матрицей из полистирола массовая концентрация включений составляла 2 %, а для КМ с термореактивным пенопластом – 20 %.

Из Рисунка 4.14 (а) видно, что для КМ на основе полистирола невозможно получить значение $\epsilon' > 2$ из-за особенностей структуры. Потенциально, можно получить значение $\epsilon' = 3,5$ и в КМ на полистироле при большем сжатии, но в таком случае не выдерживает и разрушается уже матричная структура пенопласта, и при более высокой плотности не удастся

достичь полного роста гранул-зародышей и формирования матричной структуры КМ.

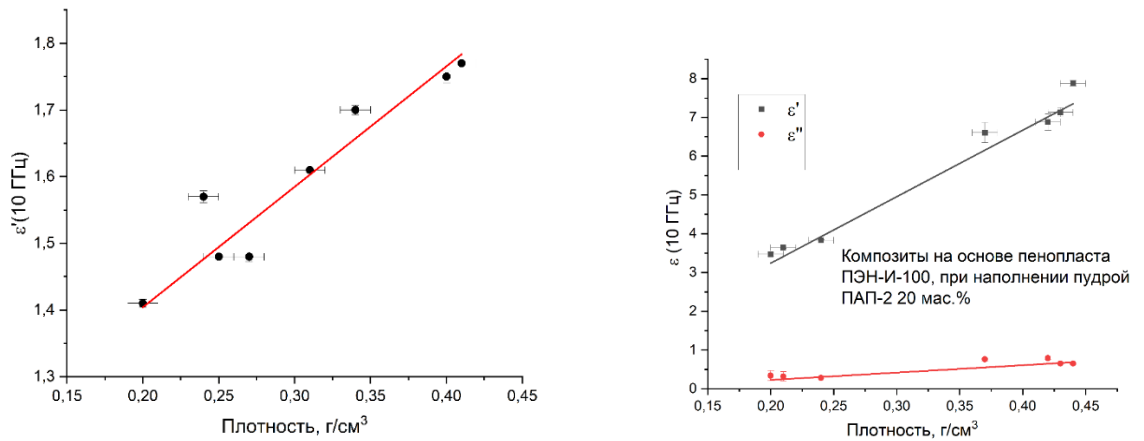


Рисунок 4.14. Зависимость диэлектрической проницаемости от плотности для КМ на основе полистирола (а) и КМ на основе ПЭН-И-100 (б).

Указанным методом были изготовлены КМ на основе термореактивного пенопласта с значением ϵ' до 8 и более. Обнаружено, что рост действительной части диэлектрической проницаемости приводит к одновременному росту мнимой части диэлектрической проницаемости. Возможность получения более высоких значений диэлектрической проницаемости связана с большей концентрацией включений и меньшей плотностью воздушных пор в структуре КМ. Также следует отметить, что линейная связь ϵ' и плотности характерна для широкого ряда пенопластов [26], несмотря на трёхкомпонентный состав смеси.

Для получения материала с наибольшим значением ЭПР необходимо создание КМ со значением $\epsilon' = 3,5$ при минимальных значениях ϵ'' . На Рисунке 4.15 представлены измеренные значения комплексной диэлектрической проницаемости образцов КМ с массовой концентрацией включений 10 и 20 %. Из Рисунка 4.15 следует, что получение значения $\epsilon' = 3,5$ со стандартным отклонением не более 5 % возможно при различных комбинациях удельного веса КМ и концентрации включений. Минимальные диэлектрические потери наблюдаются у КМ с большей плотностью.

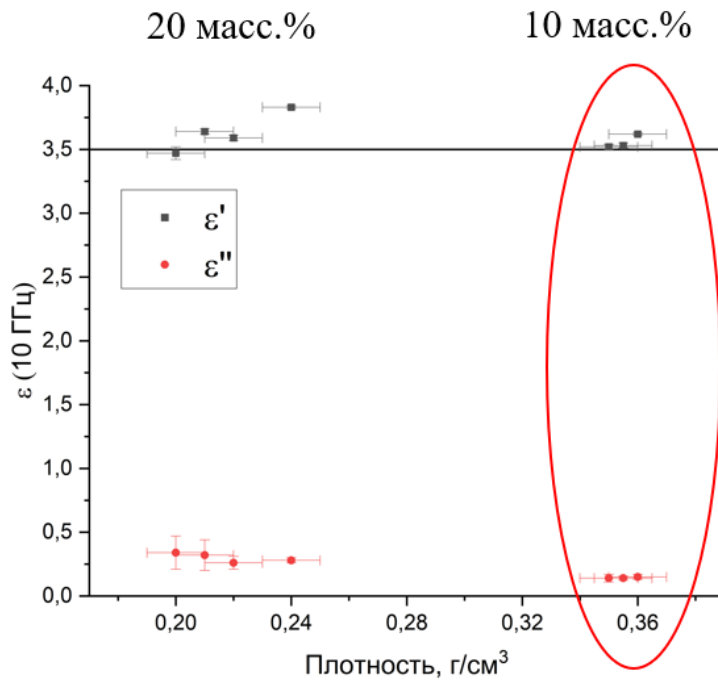


Рисунок 4.15. Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости образцов КМ на основе ПЭН-И-100 от плотности КМ.

На основе КМ с $\epsilon' = 3,5$ был получен однородный диэлектрический шар с металлизацией («шапочка» в виде сегмента сферы 120°). Результаты измерения ЭПР такого отражателя в безэховой камере приведены на Рисунке 4.16. Реальное значение ЭПР отражателя оказалось значительно ниже ожидаемого в диапазоне частот выше 2 ГГц, а в диапазоне частот 2–3 ГГц ЭПР реального образца близка к ЭПР идеального отражателя без потерь. Согласно численным расчётам, реальное значение ЭПР соответствует тангенсу диэлектрических потерь порядка 0,1, в то время как на модельных КМ в парафиновой матрице тангенс потерь был в 10–50 раз меньше. Вероятно, что несферичность, дефекты на поверхности и немонолитность шара (в процессе формирования шара склеивали две полусферы) внесли существенный вклад в снижение ЭПР.

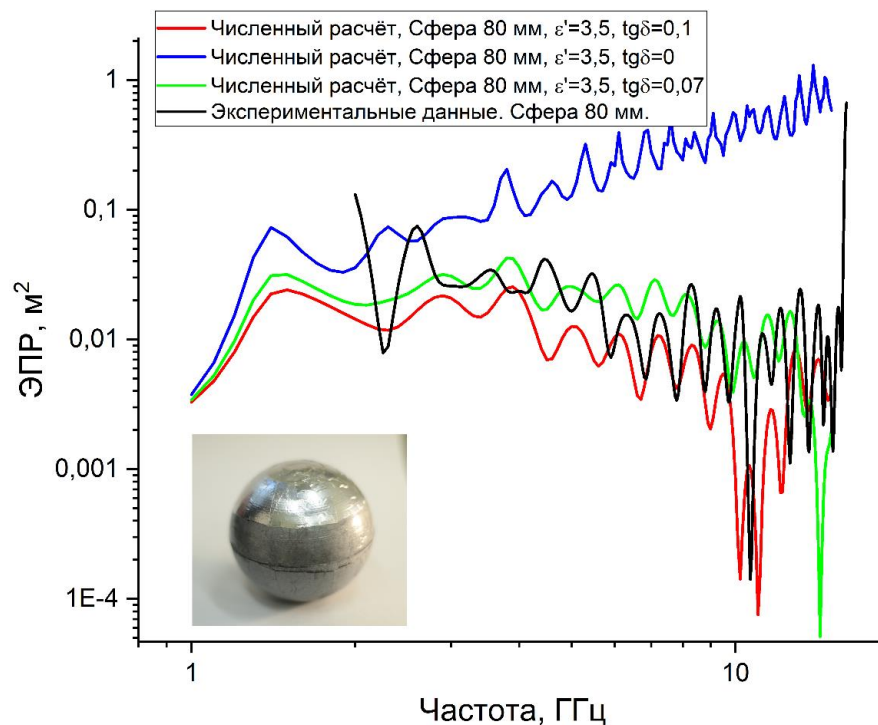


Рисунок 4.16. Экспериментальные и рассчитанные значения ЭПР для однородного диэлектрического шара диаметром 80 мм с металлизацией. На вставке представлено изображение прототипа сферического отражателя из однородного диэлектрического материала.

Следует отметить, что механизмы формирования диэлектрических потерь в КМ остаются не до конца изучены. В рамках проведённого исследования диэлектрические потери в КМ на основе терморезистивного полимера оказались выше, чем у КМ с однородной парафиновой матрицей. Микроскопические исследования показывают, что разработанные лёгкие КМ обладают большей микро-неоднородностью структуры по сравнению с однородной структурой КМ с парафином. Гранулы терморасширенного полимера с размером порядка 100-200 мкм таких КМ окружены алюминиевыми частицами. Это приводит к локальному повышению эффективной концентрации и, за счёт контактных явлений между частицами наполнителя, предположительно, приводит к формированию диэлектрических потерь. Для получения рассчитанных значений ЭПР разработанного однородного сферического отражателя требуется проведение дополнительных физико-химических исследований, направленных на создание химической

технологии образования лёгких диэлектриков, обладающих однородностью структуры на макро-и микро-масштабе.

Выводы к Главе 4

1. При помощи электродинамических расчётов показана возможность применения диэлектрических материалов со значением действительной части диэлектрической проницаемости 3,5 для создания эффективного сферического отражателя электромагнитного излучения, предназначенного для частотного диапазона 0,1–3 ГГц.

2. С использованием формул смешения и данных о форме частиц наполнителя разработан метод получения лёгких КМ на основе металлических включений и термореактивного полимера, позволяющий формировать контролируемые значения диэлектрической проницаемости со значением действительной части диэлектрической проницаемости до 8. Методика включает контроль плотности и концентрации частиц включений с использованием формул смешения. Для применения разработанных материалов на практике требуются дополнительные физико-химические исследования, направленные на повышение однородности структуры материала в микронном масштабе.

Заключение

Основные результаты, полученные в работе, заключаются в следующем.

1. Разработан метод определения количественных характеристик распределения частиц включений КМ по форме и размеру на основе экспериментальных данных электронной микроскопии для применения в электродинамических расчётах диэлектрической проницаемости.

2. Проведено моделирование коэффициентов деполаризации несферических частиц с применением различных аппроксимаций. Предложенный подход позволяет рассчитывать значения эффективной диэлектрической проницаемости при низких концентрациях частиц включений в КМ. Показано, что рассчитанные значения эффективной диэлектрической проницаемости КМ согласуются с результатами измерений.

3. Разработана модель, позволяющая при расчете эффективной диэлектрической проницаемости КМ учитывать количественные характеристики распределения частиц включений по форме. Показано, что предложенный метод повышает точность расчёта диэлектрической проницаемости по сравнению с моделями, в которых используются усреднённые данные о форме частиц.

4. Показано, что в КМ на основе частиц железа возможно варьирование диэлектрической проницаемости при помощи изменения толщины и состава оболочки SiO_x на поверхности частиц железа. Для этого впервые предложена методика осаждения оболочки SiO_2 толщиной до 450 нм, основанная на итерационном проведении реакции гидролиза ортокремниевого эфира в водно-спиртовой среде с выделением и сушкой промежуточного продукта между итерациями.

5. Показано, что диэлектрическая проницаемость КМ на основе частиц железа, модифицированных тонким диэлектрическим слоем, зависит от толщины слоя SiO_2 и подчиняется формуле смешения Максвелла Гарнетта.

6. При помощи синхронного термического анализа в токе воздуха обнаружено, что защитная оболочка SiO_x толщиной 450 нм повышает термостойкость железа, сдвигая температуру начала окисления железа с 167 до 331 °С. При этом наличие оболочки SiO_2 на частицах железа не изменяет частотную зависимость магнитной проницаемости в КМ с диэлектрической матрицей, и значение магнитной проницаемости снижается пропорционально содержанию ферромагнитной фазы в КМ.

7. При помощи электродинамических расчётов показана возможность применения диэлектрических материалов со значением действительной части диэлектрической проницаемости 3,5 для создания эффективного сферического отражателя электромагнитного излучения, предназначенного для частотного диапазона 0,1–3 ГГц.

8. С использованием формул смешения и данных о форме частиц наполнителя разработан метод получения лёгких КМ на основе металлических включений и термореактивного полимера, позволяющий формировать контролируемые значения диэлектрической проницаемости. Методика включает контроль плотности и концентрации частиц включений с использованием формул смешения.

Таким образом, в представленной научно-квалификационной работе получено решение научных и технологических задач, имеющих важное значение для развития электрофизики в области исследования электрофизических и электромагнитных явлений и процессов в различных средах для решения практических задач, возникающих в промышленности, что соответствует содержанию п. 8 Паспорта научной специальности 1.3.13. «Электрофизика, электрофизические установки» (отрасль науки – физико-математические).

Основные публикации по теме диссертации

1. **Dolmatov A.V.**, Maklakov S.S., Artemova A.V., Petrov D.A., Shiryayev A.O., Lagarkov A.N. Deposition of a SiO₂ Shell of Variable Thickness and Chemical Composition to Carbonyl Iron: Synthesis and Microwave Measurements // *Sensors*. – 2021. – V. 21. – P. 4624.
2. **Dolmatov A.V.**, Maklakov S.S., Artemova A.V., Petrov D.A., Shiryayev A.O., Lagarkov A.N. Deposition of Thick SiO₂ Coatings to Carbonyl Iron Microparticles for Thermal Stability and Microwave Performance // *Sensors*. – 2023. – V. 23. – No. 3. – P. 1727.
3. Shiryayev, A., Rozanov, K., Kostishin, V., Petrov, D., Maklakov, S., **Dolmatov, A.**, Isaev, I. Retrieving the Intrinsic Microwave Permittivity and Permeability of Ni-Zn Ferrites // *Coatings*. – 2023. – V. 13. – P. 1599.
4. **Dolmatov, A.V.**; Rozanov, K.N.; Maklakov, S.S.; Petrov, D.A. Study of the permittivity of composite materials filled with non-spherical inclusions of diverse structure // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2025. – V. 58. – P. 235301.
5. **Долматов А.В.**, Маклаков С.С., Гаранов В.А., Беляйков И.Н., Петров Д.А., Ширяев А.О., Осипов А.В., Старостенко С.Н. // *Современная электродинамика*. – 2023. – № 1(3). – С. 10-16.
6. Князьков Р.А., Старостенко С.Н., Артёмов А.В., Комаров И.В., **Долматов А.В.**, Ширяев А.О., Иванов П.А., Осипов А.В., Петров Д.А., Маклаков С.А., Зезюлина П.А., Бузников Н.А., Маклаков С.С. Стеклометаллический порошковый ферромагнитный материал для применения в композитах, предназначенных для СВЧ диапазона // *Современная электродинамика*. – 2024. – № 4 (12). – С. 21-29.

Список литературы

1. Shukla, V., Review of electromagnetic interference shielding materials fabricated by iron ingredients. // *Nanoscale Advances*. – 2019. – №1, (5), C. – 1640-1671.
2. Khan, M. Z.; Hossain, M.; Khan, M.; Ali, M.; Aktar, S.; Moniruzzaman, M.; Khan, M., Influence of nanoparticle-based nano-nutrients on the growth performance and physiological parameters in tilapia (*Oreochromis niloticus*). // *RSC Advances*. – 2020. – №10, C. – 29918-29922.
3. Wang, Y.; Afsat, M.; Grignon, R., Complex permittivity and permeability of carbonyl iron powders at microwave frequencies. // *IEEE Antennas and Propagation Society, AP-S International Symposium (Digest)*. – 2003. – №4, C. –.
4. Weng, X.; Li, B.; Zhang, Y.; Lv, X.; Gu, G., Synthesis of flake shaped carbonyl iron/reduced graphene oxide/polyvinyl pyrrolidone ternary nanocomposites and their microwave absorbing properties. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – №695, C. – 508-519.
5. Fu, L.-S.; Jiang, J.-T.; Xu, C.-Y.; Zhen, L., Synthesis of hexagonal Fe microflakes with excellent microwave absorption performance. // *CrystEngComm*. – 2012. – №14, (20), C. – 6827-6832.
6. Shang, C.; Ji, G.; Liu, W.; Zhang, X.; Lv, H.; Du, Y., One-pot in situ molten salt synthesis of octahedral Fe₃O₄ for efficient microwave absorption application. // *RSC Advances*. – 2015. – №5, (98), C. – 80450-80456.
7. Han, Z.; Li, D.; Wang, H.; Liu, X. G.; Li, J.; Geng, D. Y.; Zhang, Z. D., Broadband electromagnetic-wave absorption by FeCo/C nanocapsules. // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – №95, (2), C. – 023114.
8. Anaraki, N. I.; Poursalehi, R., Shielding Effectiveness of Polymeric Nanocomposites Filled with Iron/Wüstite Nanoparticles. // *Procedia Materials Science*. – 2015. – №11, C. – 700-705.
9. He, F.; Li, J.; Chen, L.; Chen, L.; Huang, Y., FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF NOVEL Fe–Ni ALLOY COATED CARBON FIBERS FOR HIGH-PERFORMANCE SHIELDING MATERIALS. // *Surface Review and Letters*. – 2015. – №22, (02), C. – 1550028.
10. Bhingardive, V.; Suwas, S.; Bose, S., New physical insights into the electromagnetic shielding efficiency in PVDF nanocomposites containing multiwall carbon nanotubes and magnetic nanoparticles. // *RSC Advances*. – 2015. – №5, (97), C. – 79463-79472.
11. Yang, L.; Chou, M.-Y., Electronic Structure of Core-Shell Semiconductor Nanowires. // – 2006. – №, C. –.
12. Nagarajan, S.; Yong, Z., Use of Core/Shell Structured Nanoparticles for Biomedical Applications. // *Recent Patents on Biomedical Engineering (Discontinued)*. – 2008. – №1, (1), C. – 34-42.
13. Xu, K.; Sharma, A.; Kang, J.; Hu, X.; Hao, Z.; Zhu, W., Heterogeneous Electronic and Photonic Devices Based on Monolayer Ternary Telluride

- Core/Shell Structures. // *Advanced Materials*. – 2020. – №32, (47), C. – 2002548.
14. Yu, M.; Liang, C.; Liu, M.; Liu, X.; Yuan, K.; Cao, H.; Che, R., Yolk-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$ prepared by a tunable polymer surfactant assisted sol-gel method for high temperature stable microwave absorption. // *Journal of Materials Chemistry C*. – 2014. – №2, (35), C. – 7275-7283.
 15. Maklakov, S. S.; Lagarkov, A. N.; Maklakov, S. A.; Adamovich, Y. A.; Petrov, D. A.; Rozanov, K. N.; Ryzhikov, I. A.; Zarubina, A. Y.; Pokholok, K. V.; Filimonov, D. S., Corrosion-resistive magnetic powder $\text{Fe}@\text{SiO}_2$ for microwave applications. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – №706, C. – 267-273.
 16. Sun, X.; Ma, G.; Lv, X.; Sui, M.; Li, H.; Wu, F.; Wang, J., Controllable Fabrication of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ Core-Shell Nanocomposites and Their Electromagnetic Wave Absorption Performance in the 2–18 GHz Frequency Range. // *Materials*. – 2018. – №11, (5), C. –
 17. Liu, X. G.; Geng, D. Y.; Meng, H.; Shang, P. J.; Zhang, Z. D., Microwave-absorption properties of ZnO -coated iron nanocapsules. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – №92, (17), C. – 173117.
 18. Zhang, Z. D.; Shi, Z. C.; Fan, R. H.; Gao, M.; Guo, J. Y.; Qi, X. G.; Sun, K. N., Microwave absorption properties of $\text{Fe}@\text{Al}_2\text{O}_3$ nanoembedments prepared by mechanosynthesis. // *Mater. Chem. Phys.* – 2011. – №130, (1-2), C. – 615-618.
 19. Xi, L.; Wang, Z.; Zuo, Y.; Shi, X., The enhanced microwave absorption property of CoFe_2O_4 nanoparticles coated with a Co_3Fe_7 -Co nanoshell by thermal reduction. // *Nanotechnology*. – 2010. – №22, (4), C. – 045707.
 20. Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E., Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1968. – №26, (1), C. – 62-69.
 21. Chen, S.-L.; Dong, P.; Yang, G.-H.; Yang, J.-J., Kinetics of Formation of Monodisperse Colloidal Silica Particles through the Hydrolysis and Condensation of Tetraethylorthosilicate. // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1996. – №35, (12), C. – 4487-4493.
 22. Green, D. L.; Jayasundara, S.; Lam, Y.-F.; Harris, M. T., Chemical reaction kinetics leading to the first Stober silica nanoparticles – NMR and SAXS investigation. // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2003. – №315, (1), C. – 166-179.
 23. Kim, S.-S.; Kim, H.-S.; Kim, S. G.; Kim, W.-S., Effect of electrolyte additives on sol-precipitated nano silica particles. // *Ceramics International*. – 2004. – №30, (2), C. – 171-175.
 24. Han, Y.; Lu, Z.; Teng, Z.; Liang, J.; Guo, Z.; Wang, D.; Han, M.-Y.; Yang, W., Unraveling the Growth Mechanism of Silica Particles in the Stöber Method: In Situ Seeded Growth Model. // *Langmuir*. – 2017. – №33, (23), C. – 5879-5890.
 25. Rahman, I. A.; Vejayakumaran, P.; Sipaut, C. S.; Ismail, J.; Abu Bakar, M.; Adnan, R.; Chee, C. K., Effect of anion electrolytes on the formation of silica

- nanoparticles via the sol–gel process. // *Ceramics International*. – 2006. – №32, (6), C. – 691-699.
26. Bor, J.; Lafond, O.; Merlet, H.; Bars, P. L.; Himdi, M., Technological Process to Control the Foam Dielectric Constant Application to Microwave Components and Antennas. // *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology*. – 2014. – №4, (5), C. – 938-942.
 27. Strååt, M.; Chmutin, I.; Boldizar, A., Dielectric properties of polyethylene foams at medium and high frequencies. In *Trans Nordic Rheol Soc.*, 2010; Vol. 18, pp 107-116.
 28. Wang, L.; Liu, X.; Liu, C.; Zhou, X.; Liu, C.; Cheng, M.; Wei, R.; Liu, X., Ultralow dielectric constant polyarylene ether nitrile foam with excellent mechanical properties. // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – №384, C. – 123231.
 29. Wang, C.-y.; Chen, W.-t.; Xu, C.; Zhao, X.-y.; Li, J., Fluorinated polyimide/POSS hybrid polymers with high solubility and low dielectric constant. // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2016. – №34, (11), C. – 1363-1372.
 30. Wang, B.; Liu, Y.; Dong, M.; Zuo, G., Study on changing the dielectric constant and radar reflection of foamed polyurethane by adding graphite. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – №1980, (1), C. – 012004.
 31. Bizhani, H.; Katbab, A. A.; Lopez-Hernandez, E.; Miranda, J. M.; Lopez-Manchado, M. A.; Verdejo, R., Preparation and Characterization of Highly Elastic Foams with Enhanced Electromagnetic Wave Absorption Based On Ethylene-Propylene-Diene-Monomer Rubber Filled with Barium Titanate/Multiwall Carbon Nanotube Hybrid. In *Polymers*, 2020; Vol. 12.
 32. Calisir, I.; Bennett, E. L.; Yang, X.; Xiao, J.; Huang, Y., Designing a filler material to reduce dielectric loss in epoxy-based substrates for high-frequency applications. // *RSC Advances*. – 2025. – №15, (2), C. – 754-763.
 33. Yamada, Y., Dielectric Properties of Textile Materials: Analytical Approximations and Experimental Measurements—A Review. In *Textiles*, 2022; Vol. 2, pp 50-80.
 34. Кобак, В. О., *Радиолокационные отражатели* /М. Советское радио: 1975.
 35. Bergman, D. J.; Stroud, D. G., Physical Properties of Macroscopically Inhomogeneous Media. // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1992. – №46, C. – 147-269.
 36. Ландау, Л. Д.; Лифшиц, Е. М., *Электродинамика сплошных сред*. / 1982.
 37. Sihvola, A. H., *Electromagnetic Mixing Formulas and Applications*. / Institution of Electrical Engineers: 1999.
 38. Maxwell Garnett, J. C., Colours in Metal Glasses and in Metallic Films. // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A*. – 1904. – №203, C. – 385-420.

39. Hashin, Z.; Shtrikman, S., A Variational Approach to the Theory of the Effective Magnetic Permeability of Multiphase Materials. // *J. Appl. Phys.* – 1962. – №33, (10), C. – 3125-3131.
40. Sareni, B.; Krähenbühl, L.; Beroual, A.; Brosseau, C., Effective dielectric constant of periodic composite materials. // *J. Appl. Phys.* – 1996. – №80, (3), C. – 1688-1696.
41. Milton, G. W., Bounds on the complex dielectric constant of a composite material. // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – №37, (3), C. – 300-302.
42. Борн М., Б. Э., *Основы оптики.* / 1973.
43. Bruggeman, D. A. G., Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. // *Annalen der Physik.* – 1935. – №416, (7), C. – 636-664.
44. Garland, J. C.; Tanner, D. B. In *Electrical transport and optical properties of inhomogeneous media*, 1978; 1978.
45. Looyenga, H., Dielectric constants of heterogeneous mixtures. // *Physica.* – 1965. – №31, (3), C. – 401-406.
46. Wiener, O., Theorie des Mischkörpers für das Feld der Stationären Stromung. // *Abhandl. Sachs. Ges. Wiss. Math. Phys. Kl.* – 1912. – №, C. – 509-598.
47. Osipov, A. V.; Rozanov, K. N.; Simonov, N. A.; Starostenko, S. N., Reconstruction of intrinsic parameters of a composite from the measured frequency dependence of permeability. // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 2002. – №14, (41), C. – 9507.
48. Musal, H. M., Jr.; Hahn, H. T.; Bush, G. G., Validation of mixture equations for dielectric-magnetic composites. // *J. Appl. Phys.* – 1988. – №63, (8), C. – 3768-3770.
49. Starke, T. K. H.; Johnston, C.; Hill, S.; Dobson, P.; Grant, P. S., The effect of inhomogeneities in particle distribution on the dielectric properties of composite films. // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2006. – №39, (7), C. – 1305.
50. Yamada, T.; Ueda, T.; Kitayama, T., Piezoelectricity of a high-content lead zirconate titanate/polymer composite. // *J. Appl. Phys.* – 1982. – №53, (6), C. – 4328-4332.
51. Starostenko, S. N.; Rozanov, K. N.; Lagar'kov, A. N., Electrical and Magnetic Properties of the Binary Heterogeneous Mixture Model. // *Physics of Metals and Metallography.* – 2021. – №122, (4), C. – 323-344.
52. Landau, L. D.; Bell, J. S.; Kearsley, M. J.; Pitaevskii, L. P.; Lifshitz, E. M.; Sykes, J. B., *Electrodynamics of Continuous Media.* / Elsevier Science: 2013.
53. Prozorov, R.; Kogan, V. G., Effective Demagnetizing Factors of Diamagnetic Samples of Various Shapes. // *Physical Review Applied.* – 2018. – №10, (1), C. – 014030.
54. Sihvola, A., Dielectric Polarization and Particle Shape Effects. // *Journal of Nanomaterials.* – 2007. – №2007, C. – 045090.

55. Mansfield, M. L.; Douglas, J. F.; Garboczi, E. J., Intrinsic viscosity and the electrical polarizability of arbitrarily shaped objects. // *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys.* – 2001. – №64, (6 Pt 1), C. – 061401.
56. Mejdoubi, A.; Brosseau, C., Finite-Element Simulation of the Depolarization Factor of Arbitrarily Shaped Inclusions. // *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics.* – 2006. – №74, C. – 031405.
57. Ott, F.; Maurer, T.; Chaboussant, G.; Soumare, Y.; Piquemal, J.-Y.; Viau, G., Effects of the shape of elongated magnetic particles on the coercive field. // *J. Appl. Phys.* – 2009. – №105, (1), C. –
58. Mattei, J.-L.; Floc'h, M. L., Percolative behaviour and demagnetizing effects in disordered heterostructures. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2003. – №257, (2), C. – 335-345.
59. McPhedran, R. C.; McKenzie, D. R.; Milton, G. W., Extraction of structural information from measured transport properties of composites. // *Applied Physics A.* – 1982. – №29, (1), C. – 19-27.
60. Ghosh, K.; Fuchs, R., Spectral theory for two-component porous media. // *Physical Review B.* – 1988. – №38, (8), C. – 5222-5236.
61. Day, A. R.; Thorpe, M. F., The spectral function of composites: the inverse problem. // *Journal of Physics: Condensed Matter.* – 1999. – №11, (12), C. – 2551.
62. Day, A. R.; Grant, A. R.; Sievers, A. J.; Thorpe, M. F., Spectral Function of Composites from Reflectivity Measurements. // *Phys. Rev. Lett.* – 2000. – №84, (9), C. – 1978-1981.
63. Theiß, W., The dielectric function of porous silicon — how to obtain it and how to use it. // *Thin Solid Films.* – 1996. – №276, (1), C. – 7-12.
64. Merrill, W. M.; Diaz, R. E.; LoRe, M. M.; Squires, M. C.; Alexopoulos, N. G., Effective medium theories for artificial materials composed of multiple sizes of spherical inclusions in a host continuum. // *IEEE Trans. Antennas Propag.* – 1999. – №47, (1), C. – 142-148.
65. Miyasaka, K.; Watanabe, K.; Jojima, E.; Aida, H.; Sumita, M.; Ishikawa, K., Electrical conductivity of carbon-polymer composites as a function of carbon content. // *Journal of Materials Science.* – 1982. – №17, (6), C. – 1610-1616.
66. Wang, J.; Duan, H. L.; Yi, X., Bounds on effective conductivities of heterogeneous media with graded constituents. // *Physical Review B.* – 2006. – №73, (10), C. – 104208.
67. Оделевский, В. И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем. Москва 1947.
68. Li, Z. W.; Wu, Y. P.; Lin, G. Q., Doping effect on complex permeability and permittivity for W-type barium ferrite composites. // *J. Appl. Phys.* – 2007. – №102, (8), C. –
69. Lagarkov, A. N.; Sarychev, A. K.; Smychkovich, Y. R.; Vinogradov, A. P., Effective Medium Theory For Microwave Dielectric Constant and Magnetic Permeability of Conducting Stick Composites. // *Journal of Electromagnetic Waves and Applications.* – 1992. – №6, (7), C. – 1159-1176.

70. Panina, L. V.; Antonov, A. S.; Sarychev, A. K.; Paramonov, V. P.; Timasheva, E. V.; Lagarikov, A. N., Magnetic anomaly in insulator-conductor composite materials near the percolation threshold. // *J. Appl. Phys.* – 1994. – №76, (10), C. – 6365-6367.
71. Wu, L. Z.; Ding, J.; Jiang, H. B.; Chen, L. F.; Ong, C. K., Particle size influence to the microwave properties of iron based magnetic particulate composites. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2005. – №285, (1), C. – 233-239.
72. Rozanov, K. N.; Osipov, A. V.; Petrov, D. A.; Starostenko, S. N.; Yelsukov, E. P., The effect of shape distribution of inclusions on the frequency dependence of permeability in composites. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* – 2009. – №321, (7), C. – 738-741.
73. Dolmatov, A. V.; Rozanov, K. N.; Maklakov, S. S.; Petrov, D. A., Study of the permittivity of composite materials filled with non-spherical inclusions of diverse structure. // *Journal of Physics D: Applied Physics.* – 2025. – №58, (23), C. – 235301.
74. Старостенко С.Н., П. Д. А., Ширяев А.О., ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СВЧ МАГНИТНЫЙ СПЕКТР КОМПОЗИТА С ПОРОШКОМ ГАДОЛИНИЯ. // *Современная электродинамика.* – 2022. – №2, (2), C. – 23-31.
75. Weir, W. B., Automatic measurement of complex dielectric constant and permeability at microwave frequencies. // *Proc. IEEE.* – 1974. – №62, (1), C. – 33-36.
76. Bergman, D. J., The dielectric constant of a composite material—A problem in classical physics. // *Physics Reports.* – 1978. – №43, (9), C. – 377-407.
77. Milton, G. W., *The Theory of Composites.* / Cambridge University Press: Cambridge, 2002.
78. Bergman, D. J., Dielectric constant of a two-component granular composite: A practical scheme for calculating the pole spectrum. // *Physical Review B.* – 1979. – №19, (4), C. – 2359-2368.
79. Havriliak, S.; Negami, S., A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems. // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia.* – 1966. – №14, (1), C. – 99-117.
80. Dolmatov, A. V.; Maklakov, S. S.; Artemova, A. V.; Petrov, D. A.; Shiryayev, A. O.; Lagarkov, A. N., Deposition of Thick SiO₂ Coatings to Carbonyl Iron Microparticles for Thermal Stability and Microwave Performance. // *Sensors.* – 2023. – №23, (3), C. – 1727.
81. Dolmatov, A. V.; Maklakov, S. S.; Zezyulina, P. A.; Osipov, A. V.; Petrov, D. A.; Naboko, A. S.; Polozov, V. I.; Maklakov, S. A.; Starostenko, S. N.; Lagarkov, A. N., Deposition of a SiO₂ Shell of Variable Thickness and Chemical Composition to Carbonyl Iron: Synthesis and Microwave Measurements. // *Sensors.* – 2021. – №21, (14), C. –
82. Petrov, D. A.; Rozanov, K. N.; Koledintseva, M. Y., Influence of Higher-order Modes in Coaxial Waveguide on Measurements of Material Parameters.

- // 2018 IEEE Symposium on Electromagnetic Compatibility, Signal Integrity and Power Integrity (EMC, SI & PI). – 2018. – №, C. – 66-70.
83. Raolison, Z.; Lefevre, C.; Neige, J.; Adenot-Engelvin, A. L.; Greneche, J. M.; Vukadinovic, N.; Pourroy, G., Structural and microwave properties of silica-coated NiFeMo flakes/polymer composites. // *Materials Research Express*. – 2015. – №2, (2), C. – 026101.
 84. Brosseau, C.; Talbot, P., Effective magnetic permeability of Ni and Co micro- and nanoparticles embedded in a ZnO matrix. // *J. Appl. Phys.* – 2005. – №97, (10), C. –.
 85. Karkkainen, K.; Sihvola, A.; Nikoskinen, K., Analysis of a three-dimensional dielectric mixture with finite difference method. // *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. – 2001. – №39, (5), C. – 1013-1018.
 86. Brinker, C. J.; Scherer, G. W., CHAPTER 3 - Hydrolysis and Condensation II: Silicates. In *Sol-Gel Science*, Brinker, C. J.; Scherer, G. W., Eds. Academic Press: San Diego, 1990; pp 96-233.
 87. Ghimire, P. P.; Jaroniec, M., Renaissance of Stöber method for synthesis of colloidal particles: New developments and opportunities. // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2021. – №584, C. – 838-865.
 88. Jäger, N.; Meindlhumer, M.; Zitek, M.; Spor, S.; Hruby, H.; Nahif, F.; Julin, J.; Rosenthal, M.; Keckes, J.; Mitterer, C.; Daniel, R., Impact of Si on the high-temperature oxidation of AlCr(Si)N coatings. // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2022. – №100, C. – 91-100.
 89. James Abraham, J.; Nisar, U.; Monawwar, H.; Abdul Quddus, A.; Shakoor, R. A.; Saleh, M. I.; Kahraman, R.; Al-Qaradawi, S.; Aljaber, A. S., Improved electrochemical performance of SiO₂-coated Li-rich layered oxides-Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.13}O₂. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2020. – №31, (21), C. – 19475-19486.
 90. Lysenko, E. N.; Surzhikov, A. P.; Zhuravkov, S. P.; Vlasov, V. A.; Pustovalov, A. V.; Yavorovsky, N. A., The oxidation kinetics study of ultrafine iron powders by thermogravimetric analysis. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2014. – №115, (2), C. – 1447-1452.
 91. Bedilo, A. F.; Shuvarakova, E. I.; Volodin, A. M., Silica-coated nanocrystalline TiO₂ with improved thermal stability. // *Ceramics International*. – 2019. – №45, (3), C. – 3547-3553.
 92. Petrov, D. A.; Rozanov, K. N.; Koledintseva, M. Y. In *Influence of Higher-order Modes in Coaxial Waveguide on Measurements of Material Parameters*, 2018 IEEE Symposium on Electromagnetic Compatibility, Signal Integrity and Power Integrity (EMC, SI & PI), 30 July-3 Aug. 2018, 2018; 2018; pp 66-70.
 93. Baskov, K. M.; Semenenko, V. N.; Bobrovskii, S. Y.; Poddubnii, D. Y.; Yatsenko, V. V.; Furmanova, T. A. In *Creating a Luneburg Lens by 3D Printing*, 2023 Radiation and Scattering of Electromagnetic Waves (RSEMW), 26-30 June 2023, 2023; 2023; pp 204-207.

94. Nicolson, A. M.; Ross, G. F., Measurement of the Intrinsic Properties of Materials by Time-Domain Techniques. // *IEEE Trans. Instrum. Meas.* – 1970. – №19, (4), C. – 377-382.
95. Nofar, M.; Utz, J.; Geis, N.; Altstädt, V.; Ruckdäschel, H., Foam 3D Printing of Thermoplastics: A Symbiosis of Additive Manufacturing and Foaming Technology. // *Advanced Science.* – 2022. – №9, (11), C. – 2105701.
96. Hossieny, N., Morphology and Properties of Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposite Foams Prepared by Super Critical Carbon Dioxide. // – 2009. – №, C. –.
97. Politiko, A.; Semenenko, V.; Chistyayev, V.; Baskov, K., *Bench for Measuring Electromagnetic Properties of Materials in Free Space in a Ultrawide Microwave Range.* / 2019; p 328-331.