

УДК 537.5

Обзор методов модификации магнитных, экранирующих, радиопоглощающих материалов и покрытий

Лакоза А. М.

Постановка задачи: проведен обзор в области методов модификации структуры материалов, обладающих магнитными свойствами. Показано, что повышение эффективности магнитных, экранирующих, а также радиопоглощающих материалов и покрытий достигается при помощи создания текстурированных или градиентных структур, например «феррит-немагнитный проводник», оказывающих существенное влияние на износостойкость, электропроводность, а также магнитные, рассеивающие и поглощающие свойства. **Целью работы** является выполнение анализа современных методов модификации свойств и характеристик магнитных, экранирующих, а также радиопоглощающих материалов и покрытий. **Используемые методы:** в статье рассмотрены методы, связанные с электронно-лучевой обработкой, обработкой плазмой, термическим отжигом, а также лазерной обработкой материалов, обладающих магнитными, экранирующими и радиопоглощающими свойствами. **Новизна:** совокупное применение рассматриваемых методов обработки позволяет организовать процесс обработки для широкого профиля магнитных, экранирующих и радиопоглощающих материалов без ограничения на агрегатное состояние исходного сырья и температуры в рамках техпроцесса производства. **Результат:** использование представленных методов воздействия на структуру магнитных, экранирующих и радиопоглощающих материалов позволяет организовать процесс производства улучшенных материалов на любом этапе в рамках технического процесса при минимальных финансовых и временных затратах. **Практическая значимость** обусловлена открывающимися возможностями для реализации различных модифицированных магнитных, экранирующих и радиопоглощающих материалов. В частности, использование рассмотренных методов позволяет производить обработку не только готовых, монолитных структур с модифицированными поверхностными и приповерхностными слоями, но и исходного порошкообразного магнитного сырья, для обработки всего доступного объема вещества, что более положительно сказывается на конечных характеристиках изделия.

Ключевые слова: электронно-лучевая обработка, плазменная обработка, термообработка, лазерная обработка, радиопоглощающие материалы, радиопоглощающие покрытия.

Актуальность

Безопасность и устойчивое функционирование элементов и узлов радиоэлектронной аппаратуры (РЭА) в условиях сложной электромагнитной обстановки требует комплексных решений и подходов с точки зрения обеспечения электромагнитной совместимости. Одними из наиболее распространенных способов является применение в составе РЭА радиопоглощающих материалов (РПМ) радиопоглощающих покрытий (РПП), экранирующих и электропрово-

Библиографическая ссылка на статью:

Лакоза А. М. Обзор методов модификации магнитных, экранирующих, радиопоглощающих материалов и покрытий // Системы управления, связи и безопасности. 2023. № 4. С. 196-218. DOI: 10.24412/2410-9916-2023-4-196-218

Reference for citation:

Lakoza A. M. Overview of methods for modification of magnetic, shielding, radio-absorbing materials and coatings. *Systems of Control, Communication and Security*, 2023, no. 4, pp. 196-218 (in Russian). DOI: 10.24412/2410-9916-2023-4-196-218

дящих покрытий, а также радиоэлектронных компонентов с магнитными элементами.

РПМ представляют собой специальный класс материалов, благодаря их структуре, геометрии и составу позволяющие одновременно поглощать электрическую энергию в радиоволновом диапазоне, с последующим преобразованием ее в другие виды энергии (например, в тепловую) [1]. В соответствии с государственными стандартами, РПМ является композиционным материалом, который обладает определенными магнитными и диэлектрическими свойствами, обеспечивающие поглощение электромагнитной энергии [2]. Современные РПМ достаточно условно делят как наносимые на поверхности объекта (РПП) и на входящие в состав самого объекта (РПМ).

При изготовлении РПМ, в основном, применяются традиционные технологии получения композиционных материалов (в частности экструзия, прессование и др.), обеспечивающие получение изделий заданной конфигурации. Основным недостатком традиционных подходов является получение интерференционных и однослойных поглощающих материалов, чье эффективное поглощение обеспечивается в относительно узком частотном диапазоне. Для расширения частотного диапазона находят применение градиентные и комбинированные структуры поглощающих материалов. Однако в процессе реализации последние приобретают значительные массогабаритные характеристики, что в большинстве случаев является критичным недостатком. Помимо этого, изготовление поглощающих материалов с градиентными структурами традиционными способами зачастую сопряжено с ограничениями технологического процесса [3]. Поэтому совершенствование существующих материалов, используемых в процессе изготовления радиопоглощающих изделий и позволяющих избежать критического увеличения массы является актуальной задачей. Существует множество методов обеспечения, отличающихся по простоте реализации, эффективности, возможностям и т.д. Наиболее перспективными являются методы, направленные на непосредственную модификацию структуры вещества, в частности – используемых в составе РЭА РПМ и РПП, а также радиоэлектронных компонентов с магнитными элементами. Цель работы – выполнить анализ современных методов модификации свойств и характеристик магнитных, экранирующих, а также радиопоглощающих материалов и покрытий. В статье рассматриваются следующие способы модификации поверхностных и приповерхностных слоев вещества: электронно-лучевая обработка, обработка плазмой, термический отжиг, а также лазерная обработка.

Электронно-лучевая обработка

Электронно-лучевая обработка (ЭЛО) представляет собой широкий спектр методик и процессов, при которых используют движущиеся с большой скоростью электроны, остросфокусированные в пучок, для достижения поставленных технологических целей [4]. Обработка материалов электронным пучком происходит при помощи кинетической энергии свободных электронов: при соударении с обрабатываемой поверхностью происходит их резкое торможение, с

последующим преобразованием кинетической энергии движения в тепловую. Образовывается локальный и интенсивный нагрев поверхности, а степень нагрева определяется совокупностью факторов: химические и физические свойствами нагреваемых материалов, концентрация и скорость движения электронов, временем воздействия электронов с обрабатываемой поверхностью. Установки для ЭЛО обладают идентичными функциональными узлами (рис. 1). Генерация пучка электронов в вакууме возможна из различных физических явлений: фотоэлектронная эмиссия, термоэлектронная эмиссия, электростатическая эмиссия и т.д. Допускается одновременное действие нескольких механизмов эмиссии в одном типе источника

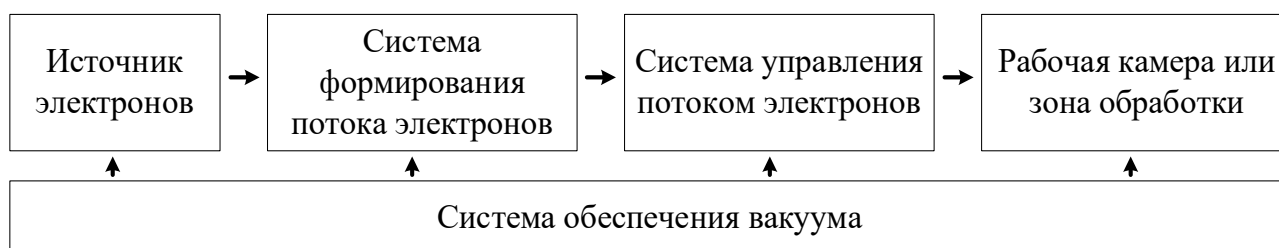


Рис. 1. Структурная схема типовых установок ЭЛО

Для нетермической ЭЛО применяют установки с энергией электронов порядка 250 кэВ, мощностью в пучке до нескольких десятков ватт и диаметром обрабатываемого луча 0,02–20 мкм.

В [5-8] предложен способ получения текстурированных и градиентных ферритовых материалов при помощи электронного пучка с низкой энергией. В качестве исходных материалов исследовались заводские образцы марганец-цинковых (Mn-Zn) ферритовых шайб марки НМ2000, толщиной 5 мм и диаметром 16 мм. Обработка производилась непрерывным электронным пучком с током до 100 мА, при давлениях в источнике и вакуумной камере 5–20 Па (рис. 2).

Из анализа микроструктур поверхности феррита до и после ЭЛО следует, что при температуре 1200°C (рис. 3, а). происходит уменьшение пористости материала – подобное достигается укрупнение размера зерен материала в результате вторичной собирательной кристаллизации (рис. 3, б). Дальнейшее увеличение температуры приводит к образованию зоны расплава толщиной порядка 100 мкм (рис.3, в). Анализ состава поверхностного слоя выявил частичную потерю ферритом цинка. Толщина обедненного цинком слоя также зависит и от времени обработки. Так при температуре поверхности 1350°C и обработке в течение 10 минут она составляет 50 мкм, а при температуре 1200°C – 15–20 мкм.

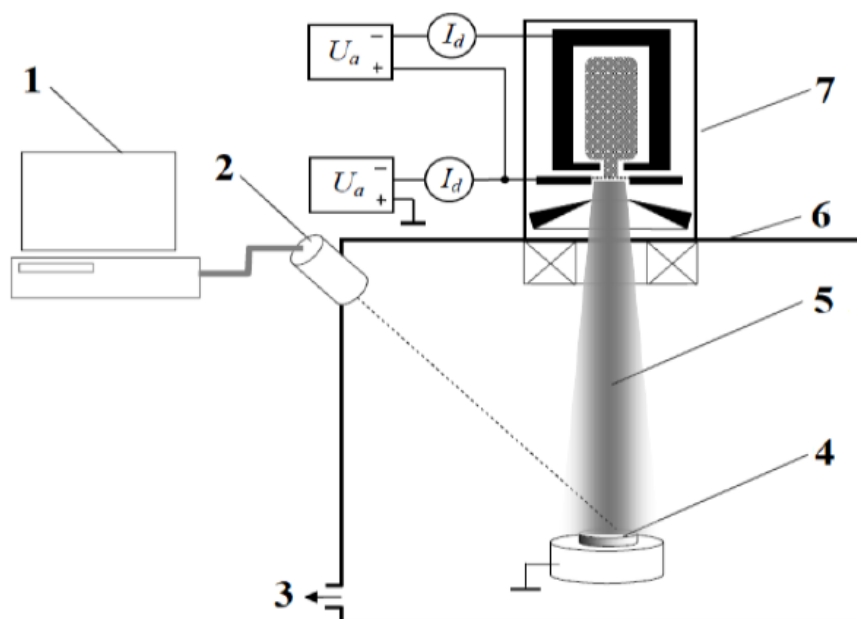


Рис. 2. Схема установки для электронно-лучевой обработки: 1 – компьютер, 2 – пирометр, 3 – выход вакуумного насоса, 4 – образец материала, 5 – пучок низкоэнергетических электронов, 6 – вакуумная камера, 7 – источник низкоэнергетических электронов

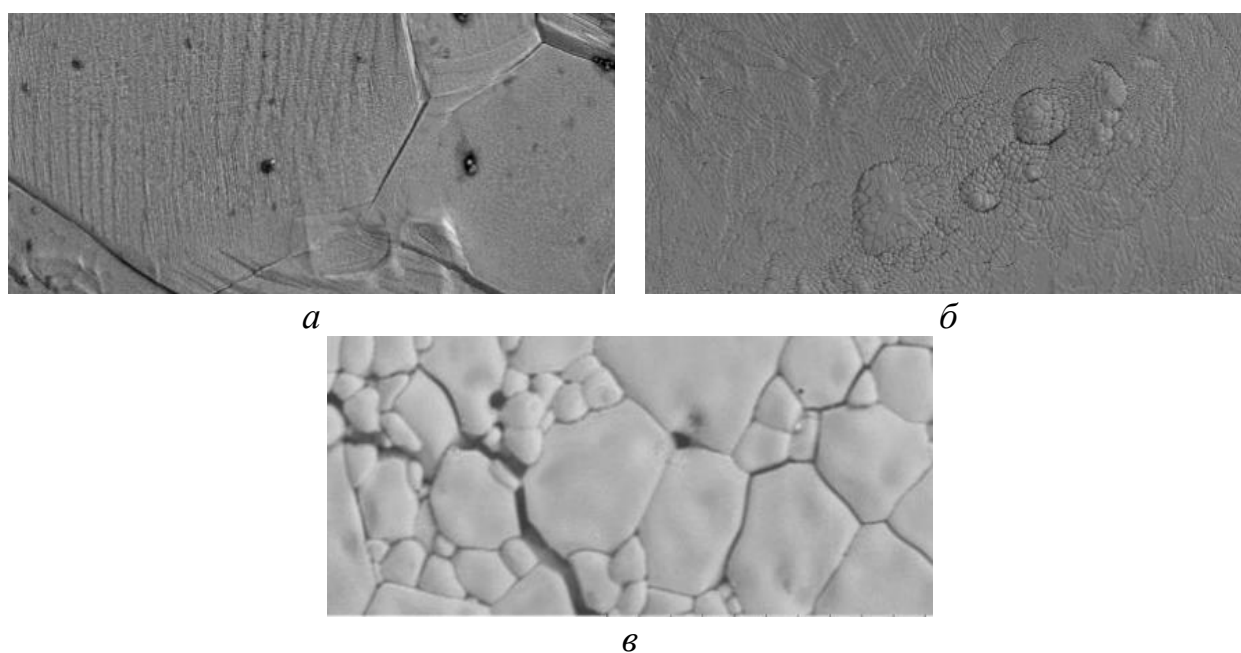


Рис. 3. Поверхности Mn-Zn ферритов после ЭЛО: при температуре 1200°С (а) и 1350°С (б), а также исходный образец (в)

Изменения состава образца приводят к изменению электрофизических характеристик поверхностного слоя феррита. Так, электропроводность возрастает более, чем в 200 раз (рис. 4), коэффициент затухания увеличивается в 1,3–1,6 раза (в диапазоне 1–2,5 ГГц), коэффициент отражения уменьшается. Магнитная проницаемость, из-за потери поверхностным слоем феррита и цинка, уменьшается в 4–5 раз.

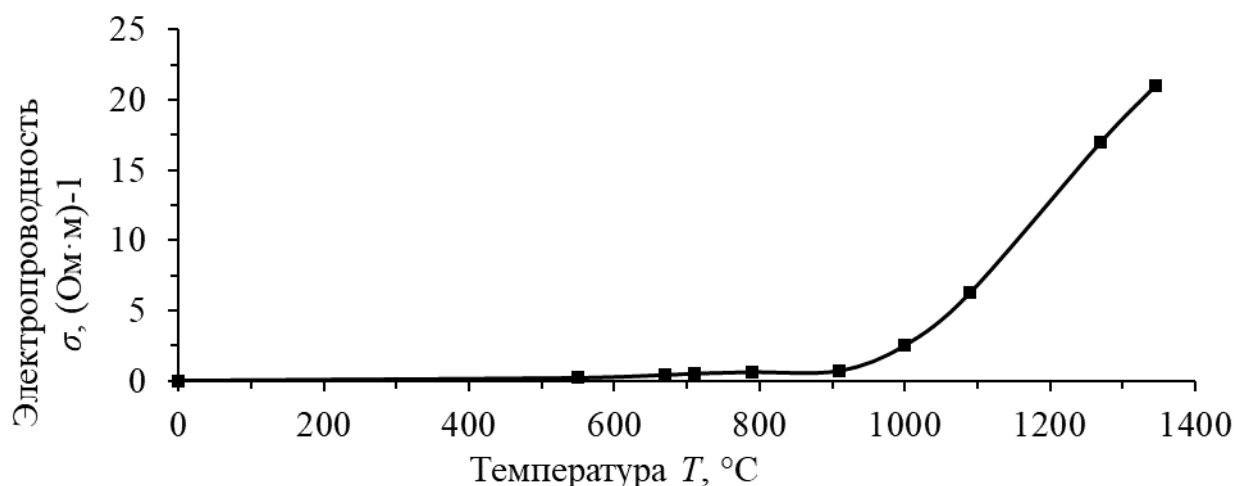


Рис. 4. Зависимость электропроводности Mn-Zn феррита от температуры ЭЛО

Увеличение электропроводности Mn-Zn феррита после ЭЛО обусловлено потерей кислорода, а также с восстановлением Fe^{3+} до Fe^{2+} .

Технология электронно-лучевой обработки применима и к Ni-Zn ферритам: они обладают лучшими поглощающими характеристиками для использования в области высоких частот, в то время как Mn-Zn применяется преимущественно в области низких частот (до 30 МГц) [9]. Используя установку для электронно-лучевой обработки (рис. 2) и начальные условия из [5-8], произведена обработка Ni-Zn ферритовых пластин марки 150ВН толщиной 5 мм. Анализ микроструктур исходного и обработанного материала показал, что при температуре поверхности 1200°C возникает эрозия поверхности феррита, ярко выраженная по границам зерен (рис. 5, а).

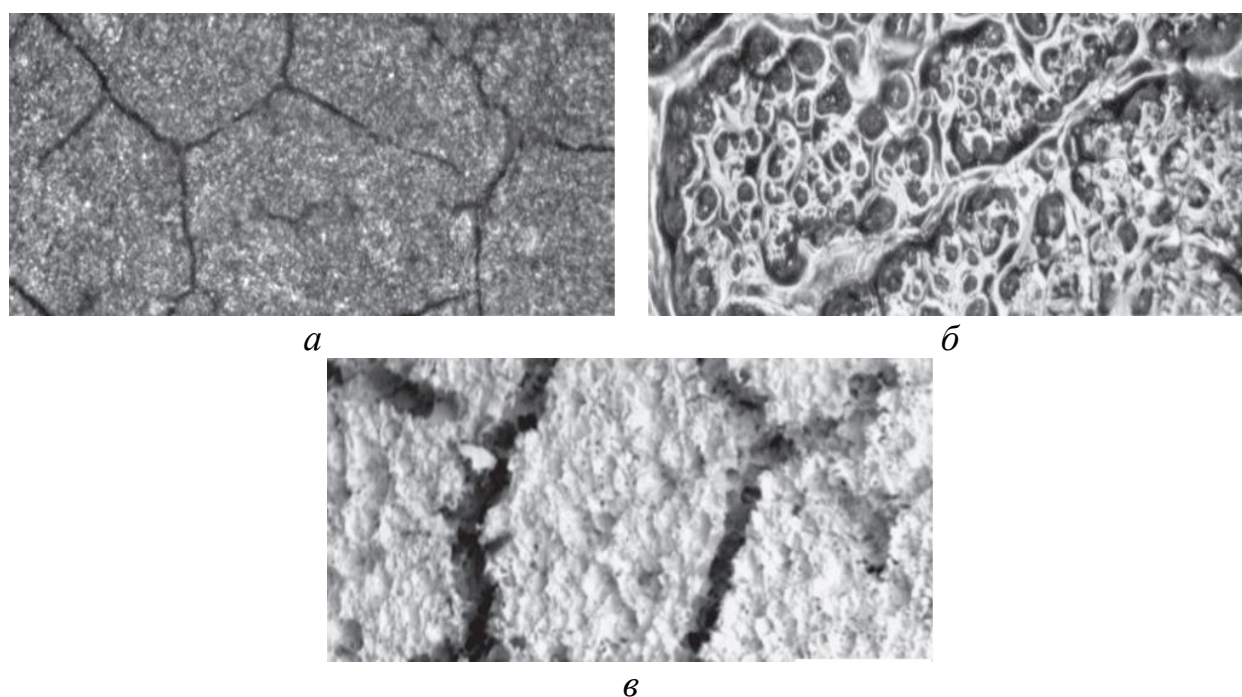


Рис. 5. Поверхности Ni-Zn ферритовых пластин после ЭЛО: при температуре 1200°C (а) и 1350°C (б), а также исходный образец (в)

Дальнейшее увеличение температуры обработки приводит к образованию расплава, заполняющего поры между зерен на поверхности материала (рис. 5, б).

Изменение состава вещества приводят к уменьшению в 4 – 5 раз магнитной проницаемости (из-за удаления избыточного железа и испарения цинка) и увеличению электропроводности более, чем в 150 раз (рис. 6). Температурный порог изменения удельного сопротивления материала составляет порядка 500°C, толщины обедненного слоя – около 250°C.

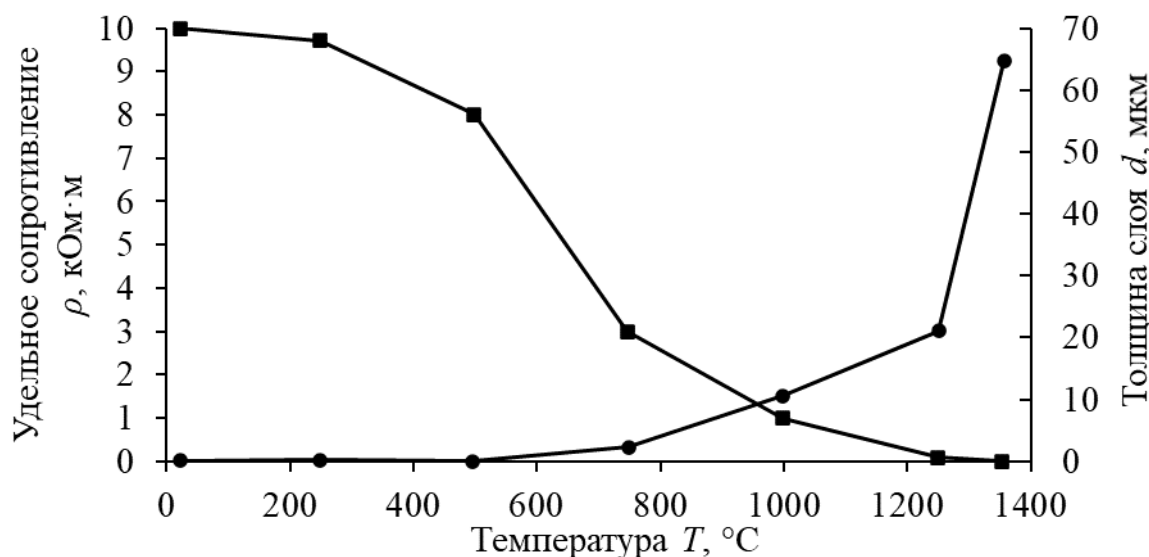


Рис. 6. Зависимости толщины обедненного проводящего слоя (-●-) и удельного сопротивления (-■-) от температуры ЭЛО

Образуемый в результате обработки обедненный цинком слой, толщиной порядка 60 мкм, позволяет уменьшить коэффициент отражения в 1,3–1,35 раза и увеличить коэффициент затухания электромагнитной волны в 1,3–1,6 раз в диапазоне частот 1–2,5 ГГц.

Повышение эффективности ферритовых материалов и изделий при помощи ЭЛО модификации обеспечивается не только путем создания текстурированных или градиентных структур, например «феррит–немагнитный проводник». В [10] проанализировано влияние электронно-лучевой обработки на характеристики Mn-Zn ферритового порошка. В отличие от [5-8], данный тип обработки позволяет равномерно обработать весь объем материала. Используя установку для электронно-лучевой обработки (рис. 2) и начальные условия из [5-7], обработан крупнодисперсный порошок Mn-Zn феррита (размеры зерна 200×200 мкм), полученный из заводского сердечника марки B64290L674X27 методом дробления. Анализ спектров отражения исходного и обработанного материалов (рис. 7) показал расхождение линий в диапазоне длин волн 700-1500 нм.

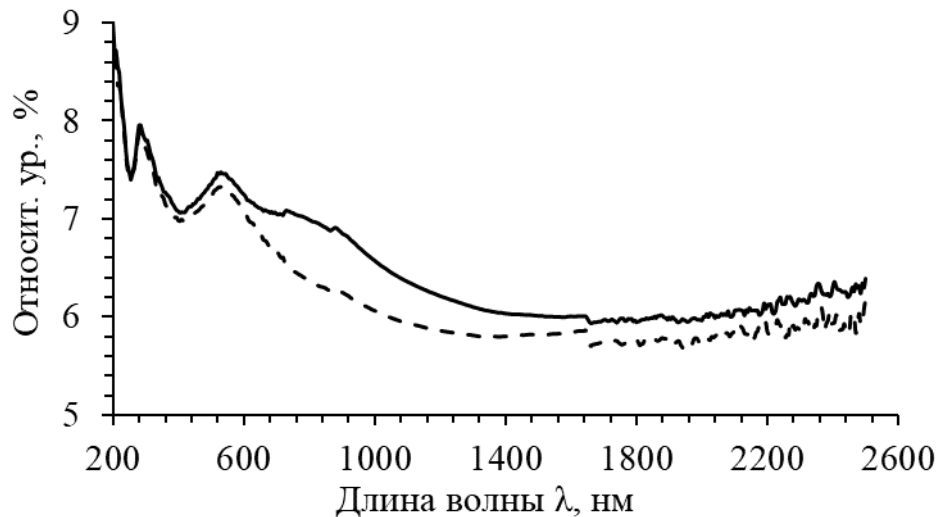


Рис. 7. Спектрограмма исследуемых образцов Mn-Zn ферритового порошка: обработанный (---) и исходный (—)

Частотные зависимости кривых импеданса (рис. 8, *a*) и модуля коэффициентов передачи (рис. 8, *б*) показывают, что линии коэффициентов передачи модифицированного и исходного образцов на некоторых диапазонах частот имеют пиковое расхождение до 6%, при этом показатели импеданса возросли на 2–10 Ом на всем диапазоне частот.

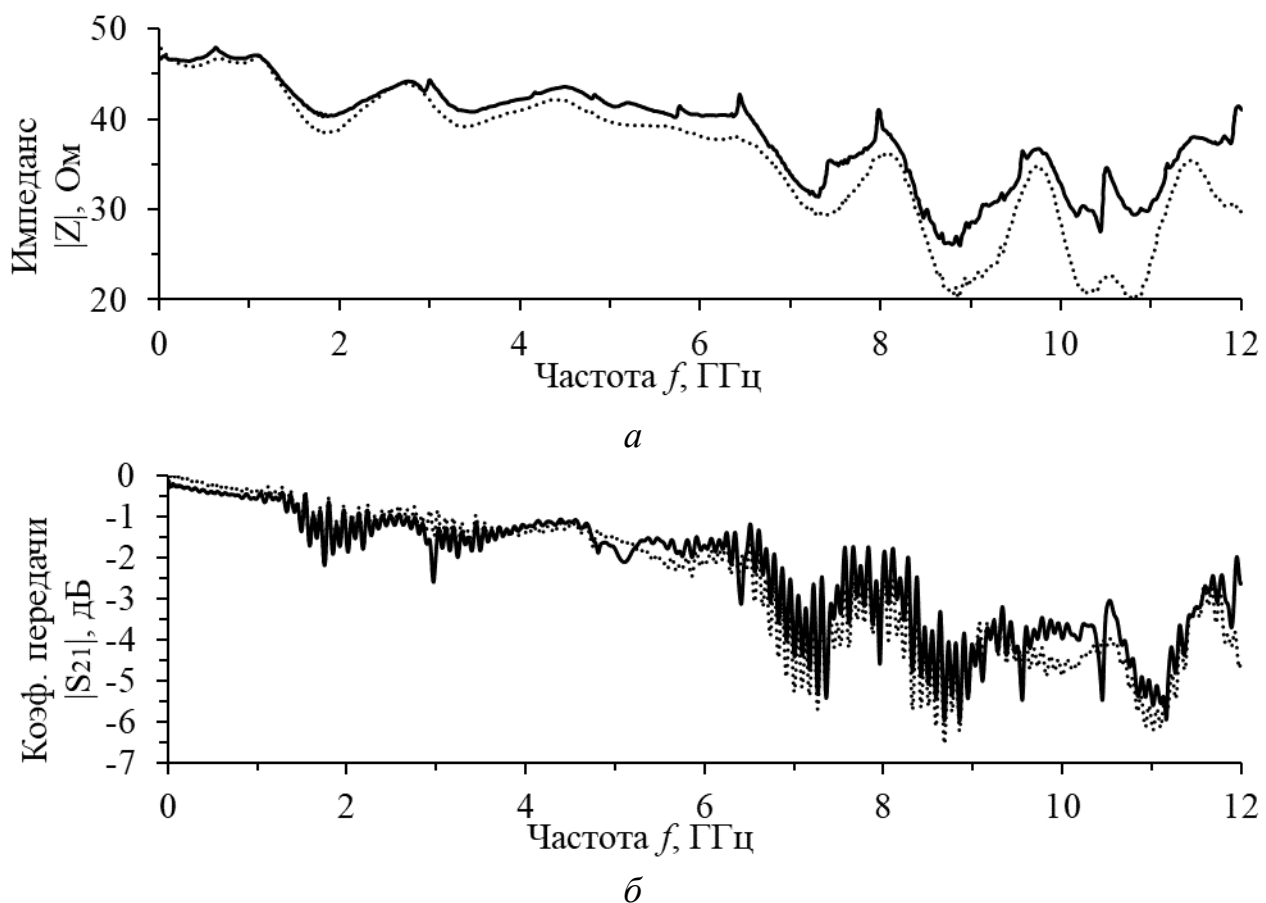


Рис. 8. Частотные зависимости кривых импеданса (*a*) и $|S_{21}|$ (*б*) для обработанного (—) и исходного (...) образцов

Измерение омического сопротивления исходного и модифицированного образца порошков показало снижение значений в 2,42 раза: сопротивление исходного образца составило 17 Ом, обработанного 7 Ом. В дальнейшем, подобный порошкообразный модифицированный Mn-Zn-феррит может при меняться в качестве легирующей добавки для формирования монолитных ферритовых изделий (сердечники кольцевые, стержневые, Ш-образные, пластинчатые), или использоваться в качестве самостоятельного экранирующего покрытия или РПП повышенной эффективности.

В [11] описан принцип усиления кристаллографических дефектов и управляемой настройкой магнитомягких и магнитотвердых свойств легированных Sc^{3+} Mn-Zn ферритов, при помощи высокоэнергетического гамма-облучения в высоких дозах.

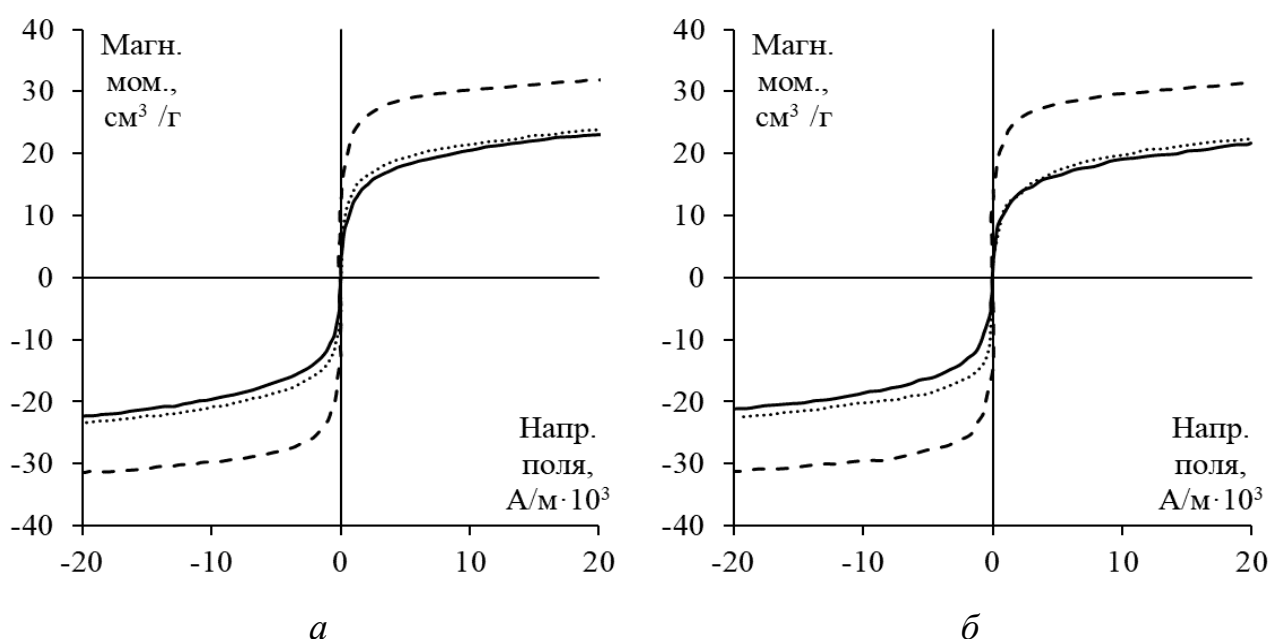


Рис. 9. Петли магнитного гистерезиса до (а) и после (б) гамма-облучения:
Sc0.01 (—), Sc0.03 (---), Sc0.05 (····)

В ходе эксперимента спрессованные таблетки Mn-Zn ферритового порошка размерами $10 \times 10 \times 2$ мм облучались в течение 2,45 часов источником излучения мощностью 9,5 кГр/ч (общая доза облучения составила порядка 25 кГр). Получены петли магнитного гистерезиса до (рис. 9, а) и после (рис. 9, б) гамма-облучения исследуемых образцов. Наблюдаемое в петлях гистерезиса уменьшение коэрцитивной и остаточной сил, а также намагниченности насыщения происходит из-за нарушения магнитного упорядочивания во всех исследуемых образцах, при прохождении через них высокоэнергетического гамма-излучения.

Дополнительно отмечено, что процесс облучения увеличивает магнитотвердость феррита – подобное обусловлено образованием неупорядоченной кристаллической структуры. Концентрации легированного Sc^{3+} при значениях 0,01 и 0,05 демонстрируют схожие показатели магнитного гистерезиса.

Обработка плазмой

Данный вид обработки представляет собой модификацию материалов плазмой (низкотемпературной, высокотемпературной), которая генерируется при помощи дуговых или высокочастотных плазматронов. Низкотемпературная плазма способна не оказывать термического воздействия на вещество, либо оказывать таковое. Низкотемпературная плазма, не оказывающая термического воздействия, образуется, когда электрон, в условиях пониженного давления, приобрел значительную энергию вследствие достаточной длины свободного пробега частицы. Низкотемпературная плазма, оказывающая термическое воздействие, образуется при сравнительно малой длине свободного пробега частиц, в условиях повышенного или нормального давления, когда энергия частиц выравнивается за счет и возросшего числа случаев столкновения. Потери, возникающие при столкновениях, компенсируются за счет внешних условий. Высокотемпературная плазма состоит исключительно из ионов и электронов, а степень ее ионизации близка к единице, в то время как для низкотемпературной плазмы ионизация составляет доли процента.

В [12] предложен способ получения РПП из РПМ, включающего в себя микрошарики, изготовленные из природного граната по плазменной технологии, послойно нанесенные на подложку и последующим закреплением при помощи термообработки. Обработка исходного сырья в разряде высокочастотной плазмы насыщает их плазмообразующим газом (в частности, азотом), позволяет получить практически идеальную сферическую форму, благодаря чему изменяются магнитные свойства исходного сырья в СВЧ-диапазоне. Оптимальный размер фракции микрошариков составляет 10-800 мкм. Использование большего формата нецелесообразно по причине нестабильности формы шариков, меньшего – по причине недостаточной прочности основы. В качестве связующего элемента используются обладающие необходимыми радиопоглощающими свойствами вещества: синтетический или эпоксидные клея (например, «Элатон», «Спец-пласт 109»), жидкое стекло, также допустимы винил и кремнийорганические связующие. Состав компонентов масс предлагаемого РПМ, в процентном соотношении: 20-70 – микрошарики, остальное – связующее вещество. Получены зависимости коэффициента поглощения электромагнитной волны L (рис. 10, а) и $l=L/d$ (рис. 10, б) от частоты, для различных образцов и толщин d покрытия.

Показатель поглощения варьируется не только в зависимости от толщины слоя, но и от процентного содержания: при процентном соотношении 20/80 (микрошарики/связующее вещество), применении ИК-лампы для просушки при температуре порядка 200°C в течение 20 минут, слой РПП составляет порядка 40-120 мкм и обладает радиопоглощением порядка минус 5-6 дБ при длине волны 38 ГГц.

Использование связующего вещества и микро-шариков в равновесных долях (50/50) демонстрирует поглощение не хуже 10 дБ в частотном диапазоне от 40 до 70 ГГц. Применение процентного соотношения 70/30 (микрошарики/связующее вещество), с послойным просушиванием, позволяет получить четы-

рехслойный образец РПП с толщинами слоев 50, 100, 200 и 500 мкм от верхнего к нижнему соответственно, и поглощением минус 10 дБ в полосе частот 30–65 ГГц.

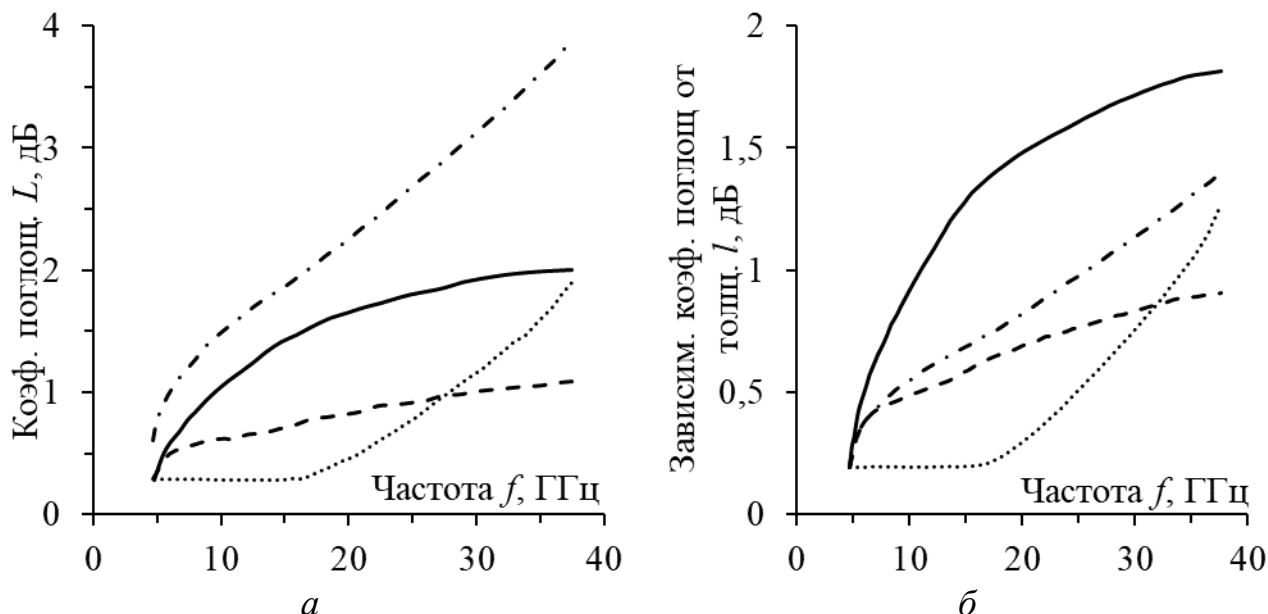


Рис. 10. Зависимости коэффициента поглощения L (а) и $l=L/d$ (б) от частоты, для различных образцов: микрошарики граната с FeO при $d=1,1$ мм (—); микрошарики FeCr, при $d=1,2$ мм (---); микрошарики граната, при $d=1,5$ мм (···); микрошарики граната, при $d=2,7$ мм (-·-·-)

В [13] рассматривается влияние плазменного спекания нанопорошка ViFeO_3 на показатели ас-электропроводности. Исходный нанопорошок, полученный методом сжигания и последующего выпаривания смеси растворов $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, при помощи искрового плазменного спекания запечен в пресс-форме на воздухе, при температуре порядка 600°C . Получены температурные (рис. 11) и частотные (рис. 12) зависимости ас-проводимости $\sigma_{\text{ас}}$ исследованного образца.

Видно, что ниже $\sim 350^\circ\text{C}$ в области низких частот (<100 кГц) преобладает проводимость на постоянном токе σ_{dc} , поскольку σ почти не зависит от ω . В области промежуточных частот (<1 МГц) выше $\sim 350^\circ\text{C}$ с ростом ω наблюдается увеличение частотной дисперсии проводимости. В области высоких частот (>1 МГц) температурная зависимость изменяет свой характер: проводимость проходит через максимум при некотором значении T^* , причем с ростом частоты значение T^* смещается в сторону более низких температур. Различные механизмы проводимостей обуславливают формирование подобных зависимостей. В области высоких и средних частот (>100 кГц) поведение проводимости согласуется с прыжковым механизмом носителей зарядов, который реализуется между ионами Fe^{3+} и Fe^{2+} в зернах исследуемой керамики. Существенный вклад в проводимость для диапазона низких и средних частот, предположительно, вносится некими кислородными дефектами, которые сосредотачиваются по границам зерен в процессе обработки.

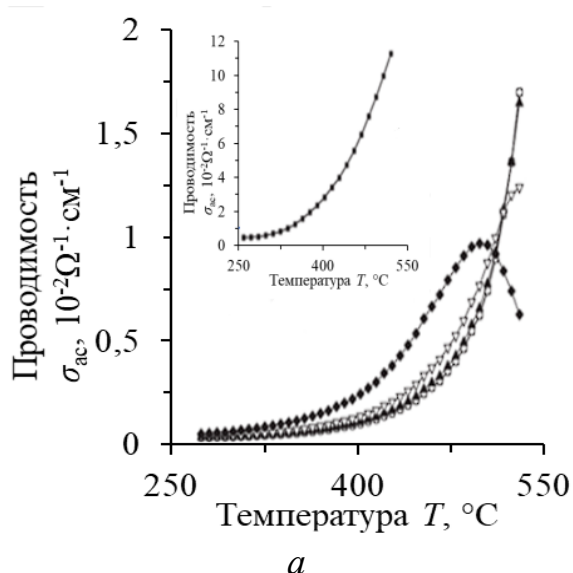


Рис. 11. Температурные зависимости проводимости σ_{ac} и σ_{dc} ViFeO_3 , при частоте (в МГц): ■ – 0,0001, ○ – 1, ▲ – 2, ▽ – 5, ◆ – 10

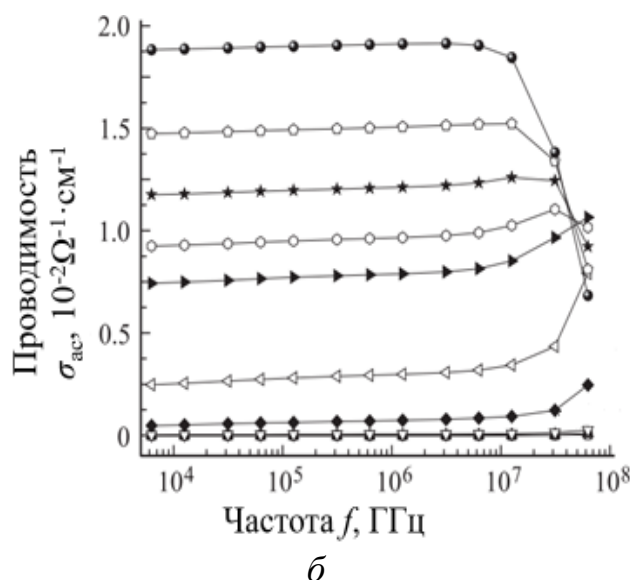


Рис. 12. Частотные зависимости проводимости керамики ViFeO_3 , при температуре (в °С): ■ – 25, ○ – 100, ▲ – 200, ▽ – 300, ◆ – 400, ◁ – 450, ► – 480, ◊ – 485, ★ – 490, ◊ – 495, ● – 500

Термообработка

Термообработка (термический отжиг) является одним из способов микрообработки, благодаря которому происходит перестройка структуры, снижение количества дефектов кристаллической решетки вещества и восстановление ее исходного состояния в результате локального нагрева или плавления. Лежащие в основе методов термообработки процессы, интенсивно протекают лишь при нагреве свыше пороговых значений. Поэтому граничная поверхность в объеме образца, на которой получены пороговые значения температуры, определяет исходную геометрию обработки. Применение импульсного режима обработки позволяет свести к минимуму распространение теплоты за пределы локализованной области посредством малой продолжительности воздействия электронного пучка в каждой точке. С целью усиления эффекта допускается непрерывное перемещение пучка по заданному контуру вдоль поверхности обработки с высокой скоростью.

В [14] описано влияние отжига при различных температурах на магнитные характеристики и кристалличность ферритнаночастиц Mn-Zn и Ni-Zn. Образцы, полученные методом мягкого химического соосаждения, разделены на четыре партии и отожжены температурами в диапазоне от 200 до 800°С. Полученные размеры зерна, электрические и магнитные характеристики (из петель гистерезиса) для образцов Mn-Zn (MZ) и Ni-Zn (NZ) при соответствующих температурах приведены в таблице 1.

Установлено, что средний размер частиц находится в пределах 2,4–10,2 нм для ферритов Mn-Zn и 9,9–15,7 нм для ферритов Ni-Zn соответственно. Намагниченность для ферритов Ni-Zn увеличилась с 9,1 до 23 А/м,

и с 7,9 до 11,7 А/м для ферритов Mn-Zn. Увеличение намагниченности с увеличением температуры отжига можно трактовать как результат увеличения размера частиц. Наблюдаемые более низкие значения коэрцитивной силы с уменьшением размера частиц и температуры отжига можно объяснить локализованными случайными эффектами тепловой энергии. Дальнейшее уменьшение размера частиц может привести к околонулевой коэрцитивной силе и переходу из состояния ферримагнетика в суперпарамагнитное.

Таблица 1 – Результаты обработки

Образец	Размер, нм	Намагниченность, см ³ /Г	Коэрцитивность, Э
NZ200	9,9	9,1	3,5
NZ400	10,8	10,5	5
NZ600	12,7	19,5	17
NZ800	15,7	23	55
MZ200	2,4	7,9	200
MZ400	3,9	9,7	75
MZ600	9,8	10	28
MZ800	10,2	11,7	10

В [15] исследовалось влияние оксида олова (SnO₂) на характеристики Mn-Zn ферритов, изготовленных по керамической технологии - при температуре 1380°C и контролируемом парциальном давлении кислорода около 0,4%. Исследованы три образца: образец №1, без SnO₂, образец №2, легированный 0,05 мас. % SnO₂, образец №3, легированный 0,1 мас. % SnO₂. Исходные показатели проницаемости, добротности, коэффициентов относительных потерь и плотности образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Исходные характеристики образцов

Параметр	Образец №1	Образец №2	Образец №3
Мас. % SnO ₂	0	0,05	0,1
Нач. прониц. (10 кГц, 25°C)	13230	14243	15512
Добротность	13,6	14,3	14,7
Тангенс угла потерь δ/μ_i (10 ⁻⁶)	5,6	4,9	4,4
Плотность, кг/м ³	4,97	4,99	5,01

Исходная проницаемость ферритов №2 и №3 с добавкой SnO₂ выше, чем у нелегированного образца №1. Механизм начальной проницаемости, в частности, обусловлен меньшим количеством пор и большим радиусом зерна. На рис. 13 изображено влияние легирующей добавки SnO₂ на микроструктуру образцов. Отмечено, что поры в кристаллических зернах образца №3 с добавкой SnO₂ уменьшаются, а рост зерен происходит в равной степени, по сравнению с

образцом №1, без легирования SnO_2 . Легирование соответствующим количеством SnO_2 предотвращает окисление Fe^{2+} в Fe^{3+} и образует стабильные пары $\text{Fe}^{2+}\text{-Sn}^{4+}$. Начальная проницаемость ферритов улучшается, поскольку контролируется аномальный рост зерен из-за ионных вакансий. Дополнительно отмечено снижение показателя тангенса угла потерь и повышение плотности легированных образцов.

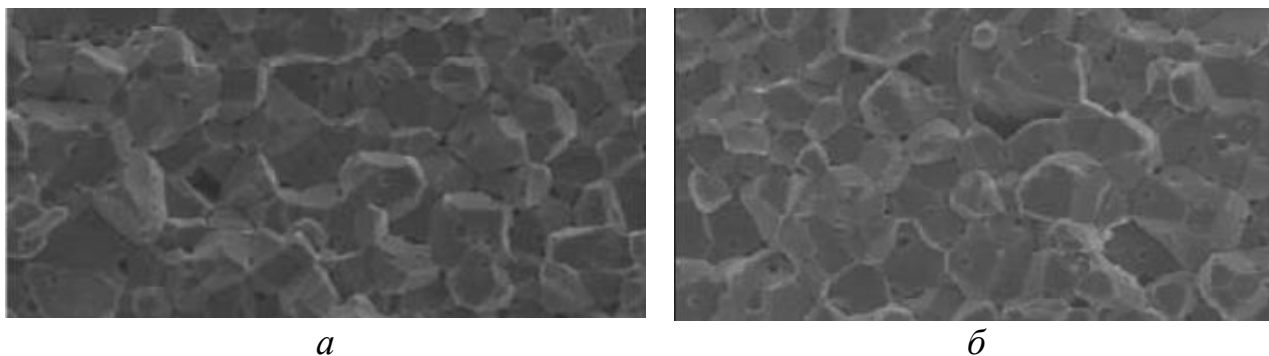


Рис. 13. Влияние добавки SnO_2 на микроструктуру образцов: образец №1, без легирования (а), образец №3, с легированием SnO_2 (б)

Модификация электрических и магнитных свойств феррита возможна и при достаточно «низких» температурах обжига [16]. Так, MgCuZn феррит был спечен классическим керамическим методом, однако общая температура спекания не превышала 910°C . Подобное обусловлено технологией производства чипов-индукторов, в составе которых присутствует серебро, имеющее температуру плавления 961°C , в связи с чем невозможно применить полностью классический керамический метод изготовления с температурой запекания 1380°C .

Лазерная обработка

Использование лазеров в технологических процессах связано с воздействием сфокусированного или несфокусированного лазерного излучения на поверхность твердого тела. Химические реакции, инициируемые при подобном воздействии, приводят к нагреванию твердого тела. Лазерное излучение интенсивно поглощается в очень тонком слое (до 2 мкм) поверхности образца. Вследствие теплопроводности, выделившееся тепло проникает вглубь материала. Излучение лазера, попадая на поверхность материала, способно нагревать его со скоростью, превышающей скорость отведения тепла за счёт внешних факторов (конвекция, обратное рассеяние, теплопроводность и т.д.). На поверхности материала образуется углубление, которое постепенно проникает в материал, и приводит к образованию области, заполненной парами обрабатываемого материала. Когда поверхность материала достигает температуры плавления проявляется жидкая фаза, фронт расплава смещается вглубь материала. При определенных значениях мощности и длительности воздействия ($\approx 10^{-3}$ с), возникает область плазмы, изолирующая дно углубления от луча, а испарение материала характеризуется взрывообразным. На ближней стенке отверстия происходит плавление материала с последующим затвердеванием.

В [16] приведен обзор результатов по облучению феррита кобальта твердотельным Nd:YAG-лазером. Исходные образцы из порошка железокобальта CoFe_2O_4 , с чистотой 99,9% синтезированы классическим методом двойного спекания: первое спекание произведено при 900°C в течение 12 ч. и последующем охлаждении до комнатной температуры. Спеченный порошок повторно измельчен и прессован в таблетки $10 \times 10 \times 3$ мм. Полученные таблетки повторно спекают при температуре 1100°C в течение 24 ч., с последующей полировкой поверхностей. Облучение производилось при помощи твердотельного Nd:YAG-лазера, с диаметром пятна 8 мм и длительностью импульса 200 мкс, с частотой повторения 5 Гц, при трех различных значениях выходных энергий (400, 800 и 1200 мДж). Результаты обработки приведены в таблице 3 и на рис. 14.

Таблица 3 – Характеристики образцов

Образец	Размер кристаллов D , мкм	Микродеформации ϵ , пр.е	Пористость, P , %	Намагниченность, $\text{см}^3/\text{г}$
Исходный	1,13	$5,13 \times 10^{-3}$	20,274	68
400 мДж	0,55	$9,65 \times 10^{-3}$	19,858	70
800 мДж	0,45	$11,41 \times 10^{-3}$	19,667	73
1200 мДж	0,36	$16,28 \times 10^{-3}$	19,385	77

Из результатов видно, что облучение существенно влияет на эффективный размер кристаллитов и деформацию решетки внутри образцов. По мере увеличения энергии воздействия наблюдается уменьшение пористости образцов и увеличение показателя намагниченности.

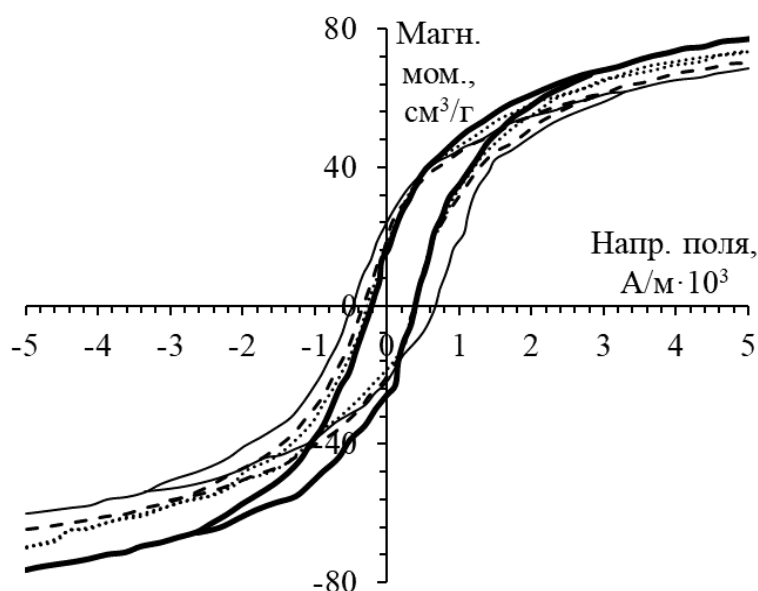


Рис. 14. Кривые намагничивания образцов железокобальта CoFe_2O_4 : исходная (—), после воздействия 400 мДж (---), 800 мДж (···), 1200 мДж (—)

В [17] представлены результаты лазерного воздействия на характеристики монокристаллических пленок марганцевых феррошпинелей. Исходные образцы пленок облучались двумя способами: импульсным облучением длительностью 10 мс, и непрерывным излучением лазера, мощностью до 30 Вт (таблица 4). Полученные структурные изменения при облучении определяются свойствами точечных дефектов. В частности, при обработке лазером, работающим в непрерывном режиме, механизм образования точечных дефектов идентичен классическому термическому. После обработки увеличивается электропроводимость пленок, магнитные потери снижаются на 50%.

Таблица 4 – Параметры пленок до и после лазерного облучения

Мощность облучения P , Вт	Удельное сопротивление ρ , Ом·м
–	820
20	695
–	470
30	210

Лазерное облучение в импульсном режиме (образец №4) также увеличивает эффективные магнитные потери (таблица 5).

Таблица 5 – Резонансные параметры пленок до и после лазерного облучения

№ образца	Хар-ка обработки	Эффективный коэфф. затухан., 10^2	
		До облучения	После облучения
1	Непрерывная	1,38	1,16
2		1,15	7,90
3		1,39	6,90
4	Импульсная	1,19	2,10

В [18, 19] изучено влияние лазерной обработки на электропроводность приповерхностного слоя Mn-Zn феррита. При помощи лазерного излучения мощностью 40 Вт на поверхности исходных образцов феррита марки НМ700 и НМ2000 получен слой со значением электропроводности $0,12 \text{ (Ом·см)}^{-1}$ (в 2,4 раза больше значения заводского изделия) (рис. 15). Это обусловлено уменьшением рассеяния вследствие снижения концентрации дефектов на поверхности образцов.

Для сравнения, после ЭЛО приповерхностный слой демонстрирует электропроводность на уровне 80 (Ом·см)^{-1} [5-8].

На рисунке 16 представлены структуры поверхности ферритов. Средний размер зерна структуры исходного образца составляет 10-15 мкм (рис. 16, а) наблюдаются большие поры и четкие межзеренные границы. Поверхность образца после лазерной обработки (рис. 16, б) характеризуется укрупненными кристаллами, сглаженным рельефом и меньшей шероховатостью.

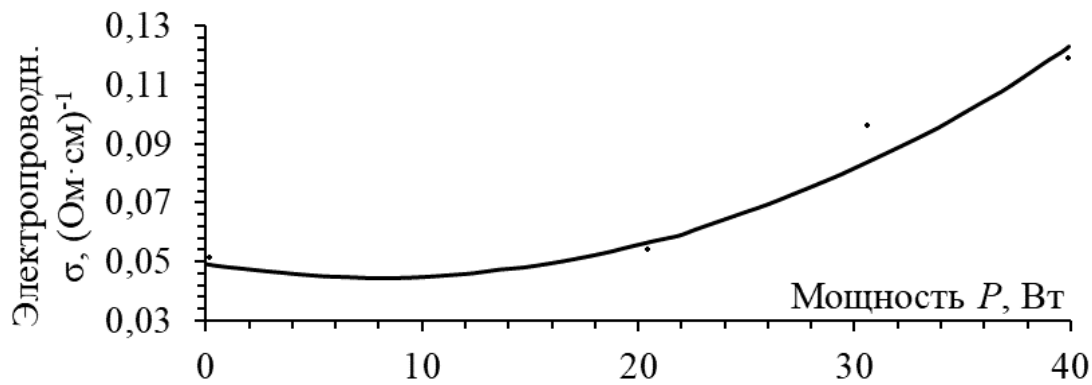


Рис. 15. Зависимость электропроводности приповерхностного слоя обработанного Mn-Zn феррита от мощности лазерного излучения

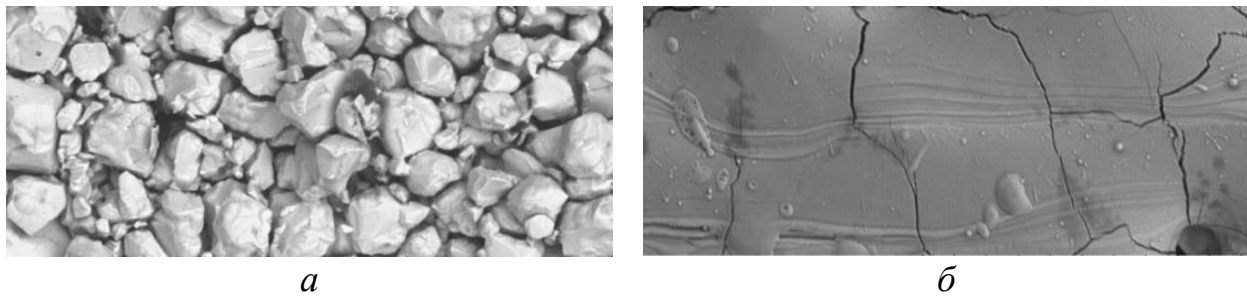


Рис. 16. Микроструктуры поверхностного слоя Mn-Zn ферритов: исходная поверхность (а), лазерное воздействие (б)

В [20] рассматривается влияние лазерной обработки и ЭЛО на магнитную проницаемость марганец-цинковых ферритов. На рис. 17 представлены зависимости магнитной проницаемости от плотности электронного и лазерного пучка. Видно, что для достижения аналогичных показателей магнитной проницаемости в случае применения лазерной обработки мощность пучка в 15-20 раз меньше, чем при ЭЛО.

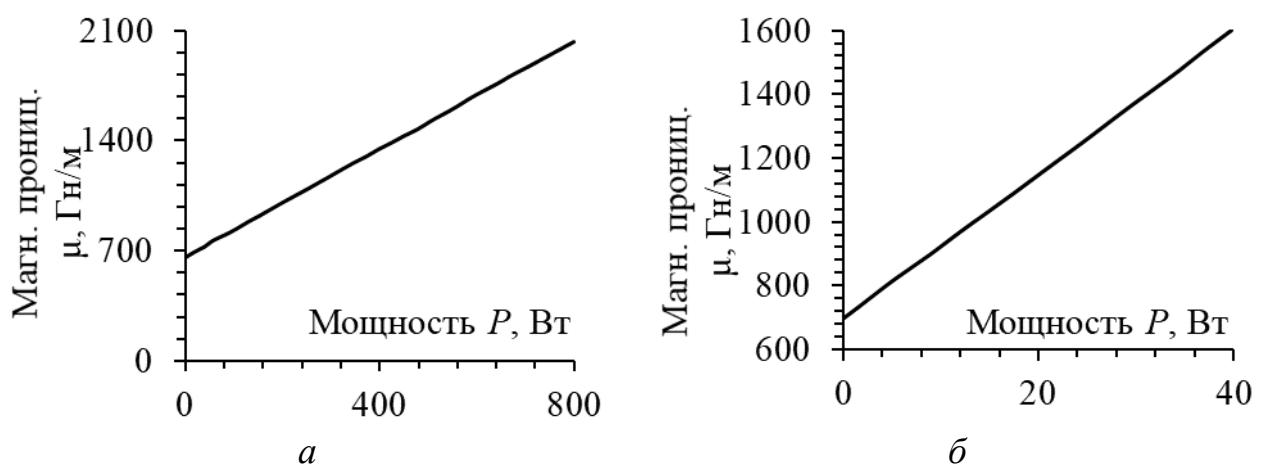


Рис. 17. Зависимость магнитной проницаемости Mn-Zn ферритов от мощности: электронная обработка (а), лазерная обработка (б)

На рис. 18 представлено сравнение микроструктур поверхностей марганец-цинковых ферритов. Микроструктура поверхности исходного образца

(рис. 18, *а*) характеризуется большим количеством межзеренных границ дефектов и пор. Электронная (рис. 18, *б*) и лазерная (рис. 18, *в*) обработки приводят к уменьшению поверхностных дефектов и улучшению качества поверхности за счет изменения размеров зерен феррита.

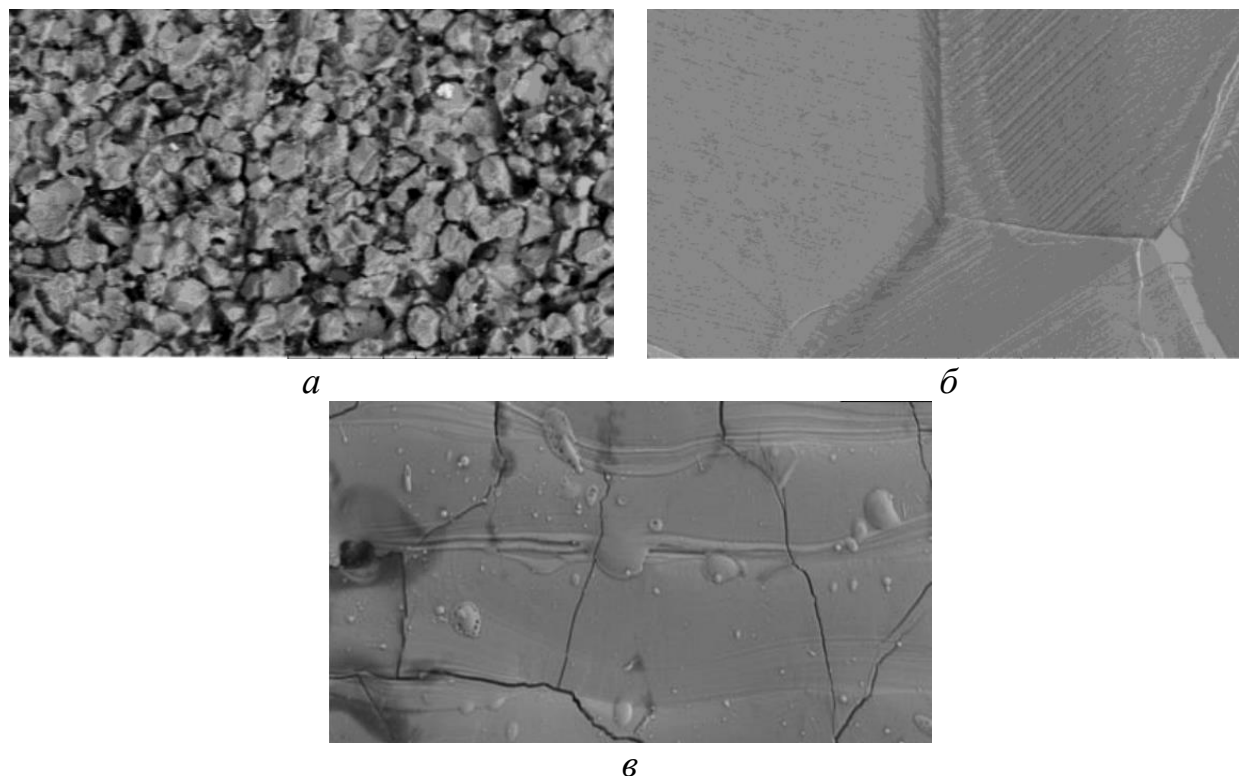


Рис. 18. Микроструктуры поверхностей марганец-цинковых ферритов: исходный образец (*а*), ЭЛО (*б*), лазерная обработка (*в*)

Выводы

Таким образом, выполнен обзор современного состояния исследований в области методов модификации магнитных, экранирующих, радиопоглощающих материалов и покрытий. Для всех рассматриваемых методов определена сфера применения, описаны принципы работы, приведены схемы и графики. Порошкообразное сырье или монолитные фабричные структуры, обладающие магнитными свойствами и модифицированные при помощи рассматриваемых методов обработки, могут быть полезны при проектировании современных магнитных элементов РЭА, способны повысить стойкость и отказоустойчивость аппаратуры и помочь в организации эффективной защиты от преднамеренных и непреднамеренных помех по причине простой, недорогой и эффективной интеграции в техпроцесс производства подобных материалов.

Автор выражает благодарность Климову А.С. за консультации и помощь в оформлении работы.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке госзадания FEWM-2022-0001 «Теоретические основы создания перспективных систем»

автоматизированного проектирования радиоэлектронной аппаратуры, работающей в экстремальных условиях».

Литература

1. Авиация: Энциклопедия / гл. ред. Г.П. Свищева. – М.: Большая Российская Энциклопедия, 1994. – 733 с.
2. ГОСТ 30381-95. Межгосударственный стандарт. Совместимость технических средств электромагнитная. Поглотители электромагнитных волн для экранированных камер. Общие технические условия. – М.: Издательство стандартов, 2005. – 21 с.
3. Вызулин С. А. Радиопоглощающие материалы для обеспечения информационной безопасности автоматизированных систем военного назначения // Состояние и перспективы развития современной науки по направлению «Информационная безопасность»: Сборник статей III Всероссийской научно-технической конференции. 2021. С. 295–310.
4. Мовчан Б. А., Тихоновский А. Л., Курапов Ю. А. Электронно-лучевая плавка и рафинирование металлов и сплавов. – Киев: Наук. думка, 1973. – 240 с.
5. Каранский В. В., Смирнов С. В., Климов А. С., Саврук Е. В. Электромагнитные свойства Mn-Zn ферритов, модифицированных низкоэнергетическим электронным пучком // Прикладная физика. 2020. № 2. С. 71–77.
6. Каранский В. В., Климов А. С. Изменение электрофизических параметров Mn-Zn-ферритов при облучении электронным пучком в форвакуумной области давлений // Прикладная физика. 2017. № 6. С. 72–76.
7. Саврук Е. В., Смирнов С. В., Климов А. С. Модификация поверхности Mn-Zn-феррита пучком низкоэнергетических электронов // Доклады ТУСУР. 2012. № 2(26). С. 172–174.
8. Klimov A., Bakeev I., Dolgova A., Kazakov A., Korablev N., Zenin A. (2023) Features of Electron-Beam Processing of Mn-Zn Ferrites in the Forevacuum Pressure Range in Continuous and Pulse Modes. Coatings 2023, 13, 1766.
9. Каранский В. В., Смирнов С. В., Климов А. С., Саврук Е. В. Градиентные структуры Ni-Zn ферритов для устройств защиты от электромагнитного излучения // Перспективные материалы. 2021. № 5. С. 39–46.
10. Лакоза А.М., Костелецкий В.П. Исследование электрических характеристик Mn-Zn-ферритового порошка, модифицированного путем электронно-лучевой эмиссии // Электронные средства и системы управления. Материалы докладов XVIII Международной научно-практической конференции. – Томск, 2022. – № 1-1. – С. 294–296.
11. Jagadeesha V. A., Matteppanavar S., Katti R. B., Rudraswamy B., Praveena K. Breaking of ferrimagnetic ordering in Sc₃ doped Mn-Zn ferrites due to

high energy Gamma irradiation // Dae Solid State Physics Symposium 2016. 2017. Vol. 1832. P. 130040-1–130040-3.

12. Андрющенко М. С., Козырев С. В., Кудрявцев В. П. и др. Радиопоглощающий материал и способ получения радиопоглощающего покрытия // Патент на изобретение RU 2502766 С1, опубл. 27.12.2013, бюл. №36. – URL: <https://patents.google.com/patent/RU2502766C1/ru?qoq=2502766> (дата обращения 09.10.2023).

13. Садыков С. А., Палчаев Д.К., Мурлиева Ж.Х. Алиханов Н.М.-Р., Рабаданов М. Х., Гаджимагомедов С.Х., Каллаев С.Н. Ас-электропроводность керамики BiFeO_3 , полученной методом искрового плазменного спекания нанопорошка // Физика твердого тела. 2017. № 9. С. 1747–1753.

14. Rao V. P., Dumitru I., Spinu L. Caltun O. F. Structural and magnetic characterizations of coprecipitated Ni-Zn and Mn-Zn ferrite nanoparticles // IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG). 2006. Vol. 42. P. 2858–2860.

15. Aiping H., Huahui H., Zekun F. Effects of SnO_2 addition on the magnetic properties of manganese zinc ferrites // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2006. Vol. 301. P 331–335.

16. Mane M. L., Dhage V. N, Shirsath S. E., Sundar R., Ranganathan K., Oak S. M. Jadhav K. M. Nd:YAG laser irradiation effects on the structural and magnetic properties of polycrystalline cobalt ferrite // Journal of Molecular Structure. 2013. Vol. 1035. P 27–30.

17. Митлина Л. А., Гаврилин В. П., Виноградова М. Р., Бадртдинов Г. С., Великанова Ю. В. Влияние лазерного излучения на физические свойства монокристаллических пленок феррошпинелей // Вестник СамГТУ. Серия: Физико-математические науки. 2009. №. 1. С. 198–205.

18. Каранский В. В., Олицкий В. К. Получение приповерхностных слоев Mn-Zn ферритов с повышенной электропроводностью при электронном и лазерном воздействии // Материалы 56-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2018, квантовая физика. – 2018. – С. 12.

19. Каранский В. В., Олицкий В. К. Влияние лазерной обработки на электропроводность марганец-цинковых ферритов // Сборник тезисов: материалы двадцать четвертой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-24, Томск): материалы конференции, тезисы докладов. – 2018. – Т. 2. – С. 79–80.

20. Каранский В. В., Олицкий В. К. Влияние электронной и лазерной обработки на магнитную проницаемость Mn-Zn ферритов // Современные проблемы физики и технологий. VII-я Международная молодежная научная школа-конференция, 16-21 апреля 2018 г.: тезисы докладов. М.: НИЯУ МИФИ. – 2018. – Т. 1. – С. 111–112.

References

1. Svishheva G. P. *Aviatsiya: Enciklopediya* [Aviation: Encyclopedia]. Moscow, Great Russian Encyclopedia, 1994. 733 p. (in Russian).
2. State Standard 30381-95. Electromagnetic compatibility of technical means. Specification of electromagnetic waves absorber for shielded chambers. Moscow, Standartov Publ., 1994. 73 p. (in Russian).
3. Vyzulin S. A. *Radiopogloshchayushchie materialy dlya obespecheniya informacionnoj bezopasnosti avtomatizirovannyh sistem voennogo naznacheniya* [Radio-absorbing materials to ensure information security of automated military systems]. Sostoyanie i perspektivy razvitiya sovremennoj nauki po napravleniyu «Informacionnaya bezopasnost'»: Sbornik statej III Vserossijskoj nauchno-tekhnicheskoy konferencii [State and prospects for the development of modern science in the direction of “Information Security”: Collection of articles of the III All-Russian Scientific and Technical Conference]. Anapa, 2021, pp. 295–310 (in Russian).
4. Movchan B. A., Tihonovskij A. L., Kurapov YU. A. *Elektronno-luchevaya plavka i rafinirovaniye metallov i splavov* [Electron beam melting and refining of metals and alloys]. Kyiv, Naukova Dumka, 197. 240 p. (in Russian).
5. Karansky V. V., Smirnov S. V., Klimov A. S., Savruk E. V. *Elektromagnitnye svoystva Mn-Zn ferritov, modifitsirovannyh nizkoenergeticheskim elektronnyim puchkom* [Electromagnetic properties of Mn-Zn ferrites modified by low-energy electron beam]. *Prikladnaia fizika*, 2020, no. 2, pp. 71–77 (in Russian).
6. Karansky V. V., Klimov A. S. *Izmeneniye elektrofizicheskikh parametrov Mn-Zn-ferritov pri obluchenii elektronnyim puchkom v forvakuumnoj oblasti davlenij* [Changes in the electrical parameters of Mn-Zn ferrites when irradiated with an electron beam in the forevacuum pressure region]. *Prikladnaia fizika*, 2017, no. 6, pp. 72–76 (in Russian).
7. Savruk E. V., Smirnov S. V., Klimov A. S. *Modifikatsiya poverhnosti Mn-Zn-ferrita puchkom nizkoenergeticheskikh elektronov* [Modification of the surface of Mn-Zn ferrite with a beam of low-energy electrons]. *Proceedings of Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics*, 2012, vol. 26, no. 2, pp. 172–174 (in Russian).
8. Klimov A., Bakeev I., Dolgova A., Kazakov A., Korablev N., Zenin A. (2023). *Features of Electron-Beam Processing of Mn-Zn Ferrites in the Forevacuum Pressure Range in Continuous and Pulse Modes*. *Coatings* 2023, 13, 1766.
9. Karansky V. V., Smirnov S. V., Klimov A. S., Savruk E. V. *Gradientnyye struktury Ni-Zn ferritov dlya ustrojstv zashchity ot elektromagnitnogo izlucheniya* [Gradient structures of Ni-Zn ferrites for electromagnetic radiation protection devices]. *Perspektivnyye materialy* [Advanced materials], 2021, no. 5, pp. 39–46 (in Russian).
10. Lakoza A. M., Kosteleckij V. P. *Issledovaniye elektricheskikh harakteristik Mn-Zn-ferritovogo poroshka, modifitsirovannogo putem elektronno-luchevoy emissii*

[Study of the electrical characteristics of Mn-Zn ferrite powder modified by electron beam emission]. *Elektronnye sredstva i sistemy upravleniya. Materialy dokladov XVIII Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii* [Electronic means and control systems. Proceedings of reports of the XVIII International Scientific and Practical Conference], Tomsk, 2022, no. 1-1, pp. 294–296 (in Russian).

11. Jagadeesha V. A., Matteppanavar S., Katti R. B., Rudraswamy B., Praveena K. Breaking of ferrimagnetic ordering in Sc³ doped Mn-Zn ferrites due to high energy Gamma irradiation. *Dae Solid State Physics Symposium 2016*, 2017, vol. 1832, pp. 130040-1–130040-3.

12. Andryushchenko M. S., Kozyrev S. V., Kudryavcev V. P. Radio-absorbing material and method for producing radio-absorbing coating. Patent Russia, no. RU 2502766 C1. Publish. 27.12.2013, bul. no. 36. Available at: <https://patents.google.com/patent/RU2502766C1/ru?q=2502766> (accessed 10 October 2023) (in Russian).

13. Sadykov S. A., Palchaev D. K., Murlieva ZH. H. Alihanov N.M.-R., Rabadanov M. H., Gadzhimagomedov S. H., Kallaev S. N. *As-elektroprovodnost' keramiki BiFeO₃, poluchennoj metodom iskrovogo plazmennogo spekaniya nanoporoshka* [Ac-electrical conductivity of BiFeO₃ ceramics obtained by spark plasma sintering of nanopowder]. *Fizika tverdogo tela* [Solid state physics], 2017, no 9. pp. 1747–1753 (in Russian).

14. Rao B. P., Dumitru I., Spinu L. Caltun O. F. Structural and magnetic characterizations of coprecipitated Ni-Zn and Mn-Zn ferrite nanoparticles. *IEEE International Magnetism Conference (INTERMAG)*, 2006. vol. 42. pp. 2858–2860.

15. Aiping H., Huahui H., Zekun F. Effects of SnO₂ addition on the magnetic properties of manganese zinc ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, vol. 301, pp 331–335.

16. Mane M. L., Dhage V. N, Shirsath S. E., Sundar R., Ranganathan K., Oak S. M. Jadhav K. M. Nd:YAG laser irradiation effects on the structural and magnetic properties of polycrystalline cobalt ferrite. *Journal of Molecular Structure*, 2013, vol. 1035. pp 27–30.

17. Mitlina L. A., Gavrilin V. P., Vinogradova M. R., Badrtdinov G. S., Velikanova YU. V. *Vliyanie lazernogo izlucheniya na fizicheskie svojstva monokristallicheskih plenok ferroshpinelej* [Effect of laser radiation on the physical properties of single-crystal ferro-spinel films]. *Vestnik SamGTU. Seriya: Fiziko-matematicheskie nauki* [Bulletin of SamSTU. Series: Physical and mathematical sciences], 2009, no. 1. pp. 198–205 (in Russian).

18. Karanskij V. V., Olickij V. K. *Poluchenie pripoverhnostnyh sloev Mn-Zn ferritov s povyshennoj elektroprovodnost'yu pri elektronnom i lazernom vozdejstvii* [Obtaining near-surface layers of Mn-Zn ferrites with increased electrical conductivity under electronic and laser irradiation]. *Materialy 56-j Mezhdunarodnoj nauchnoj studencheskoj konferencii MNSK-2018* [Proceedings of the 56th International Scientific Student Conference MNSK-2018, quantum physics],

Novosibirsk, Publishing and Printing Center of Novosibirsk State University, 2018, pp. 12 (in Russian).

19. Karanskij V. V., Olickij V. K. Vliyanie lazernoj obrabotki na elektroprovodnost' marganec-cinkovyh ferritov [Effect of laser processing on the electrical conductivity of manganese-zinc ferrites]. Sbornik tezisov: materialy dvadcat' chetvertoj Vserossijskoj nauchnoj konferencii studentov-fizikov i molodyh uchenyh (VNKSF-24): materialy konferencii, tezisы dokladov [Collection of abstracts: materials of the twenty-fourth All-Russian scientific conference of physics students and young scientists (VNKSF-24): conference materials, abstracts of reports], Tomsk, Publishing house ASF of Russia, 2018, vol. 2, pp. 79–80 (in Russian).

20. Karanskij V. V., Olickij V. K. Vliyanie elektronnoj i lazernoj obrabotki na magnitnyuyu pronicaemost' Mn-Zn ferritov [The influence of electronic and laser processing on the magnetic permeability of Mn-Zn ferrites]. *Sovremennye problemy fiziki i tekhnologii. VII-ya Mezhdunarodnaya molodezhnaya nauchnaya shkola-konferenciya, tezisы dokladov* [Modern problems of physics and technology. VII International Youth Scientific School-Conference, Abstracts of Papers], Moscow, National Research Nuclear University, Moscow Engineering Physics Institute, 2018, vol. 1, pp. 111–112 (in Russian).

Статья поступила 3 ноября 2023 г.

Информация об авторе

Лакоза Александр Михайлович – аспирант кафедры сверхвысокочастотной и квантовой радиотехники, ассистент, младший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории фундаментальных исследований по электромагнитной совместимости. Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники. Область научных интересов: электромагнитная совместимость, устройства защиты, модальная фильтрация. E-mail: alexandrlakoza@mail.ru

Адрес: 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40.

Overview of methods for modification of magnetic, shielding, radio-absorbing materials and coatings

A. M. Lakoza

Purpose. A review in the field of methods of modification of the structure of materials possessing magnetic properties has been carried out. It is shown that the increase of efficiency of magnetic, shielding, as well as radio-absorbing materials and coatings is achieved by creating textured or gradient structures, for example, "ferrite-non-magnetic conductor", which have a significant effect on wear resistance, electrical conductivity, as well as magnetic, scattering and absorbing properties. The aim of the paper is to analyse modern methods of modification of properties and characteristics of magnetic, shielding, and radio-

absorbing materials and coatings. **Methods.** The paper considers methods related to electron-beam treatment, plasma treatment, thermal annealing, as well as laser treatment of materials possessing magnetic, shielding and radio-absorbing properties. **Novelty.** The combined application of the considered processing methods allows to organise the processing process for a wide profile of magnetic, shielding and radio-absorbing materials without limitation on the aggregate state of the initial raw material and temperature within the framework of the production process. **Results.** Using the presented methods of influence on the structure of magnetic, shielding and radio-absorbing materials it is possible to organise the process of production of improved materials at any stage within the technical process at minimum financial and time expenses. **Practical relevance.** Practical significance is caused by the opportunities for realisation of various modified magnetic, shielding and radio-absorbing materials. In particular, the use of the considered methods allows processing not only finished, monolithic structures with modified surface and near-surface layers, but also initial powdered magnetic raw materials, to process the entire available volume of the substance, which has a more positive effect on the final characteristics of the product.

Key words: electron-beam treatment, plasma treatment, heat treatment, laser treatment, radio-absorbing materials, radio-absorbing coatings.

Information about Author

Alexandr Mikhailovich Lakoza – graduate student at the Department of Microwave and Quantum Radio Engineering, junior research fellow of the Research laboratory of fundamental research on electromagnetic compatibility. Tomsk state university of control systems and radioelectronics. Field of research: electromagnetic compatibility, protection devices, modal filtration. E-mail: alexandrlakoza@mail.ru

Address: Russia, 634050, Tomsk, Lenina prospect, 40.