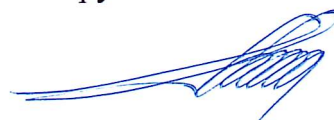


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ
И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)

На правах рукописи



КАРАНСКИЙ ВИТАЛИЙ ВЛАДИСЛАВОВИЧ

МОДИФИКАЦИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ Mn-Zn ФЕРРИТОВ В
СЛАБООКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ С ПОМОЩЬЮ ПЛАЗМЕННОГО
ИСТОЧНИКА НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ

Специальность 1.3.5 – Физическая электроника

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:

Д-р техн. наук, профессор

С.В. Смирнов

Томск – 2021

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПУЧКОВ	10
1.1 Методы модификации поверхности ферритов	10
1.2 Электронно-лучевая модификация	13
1.3 Лазерная модификация материалов и изделий	22
1.4 Структура и свойства ферритов.....	28
1.5 Выводы по главе и постановка задач исследований	38
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЙ.....	39
2.1 Объект исследования	39
2.2 Установка для электронно-лучевой обработки ферритов	41
2.3 Лазерная обработка ферритов.....	44
2.4 Методы анализа и исследования ферритов	45
2.5 Выводы по главе.....	47
3.1 Анализ тепловых процессов при электронно-лучевом воздействии на Mn-Zn ферриты	48
3.2 Структура Mn-Zn ферритов при электронно-лучевом воздействии.....	58
3.3 Структура Mn-Zn ферритов при лазерном воздействии.....	77
3.4 Выводы по главе.....	85
ГЛАВА 4. СВОЙСТВА Mn-Zn ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОМ И ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ.....	86
4.1 Электрофизические свойства Mn-Zn ферритов, модифицированных потоком низкоэнергетических электронов	86
4.2 Выводы по главе.....	93
ГЛАВА 5. ГРАДИЕНТНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ.....	94
5.1 Градиентные структуры на основе Mn-Zn ферритов	97

5.2 Градиентные структуры на основе Ni-Zn ферритов.....	100
5.3 Выводы по главе.....	106
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	107
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	108
ПРИЛОЖЕНИЕ А (ОБЯЗАТЕЛЬНОЕ) АКТ ВНЕДРЕНИЯ	124
ПРИЛОЖЕНИЕ Б (СПРАВОЧНОЕ) СВИДЕТЕЛЬСТВА О ГОСУДАРСТВЕННОЙ РЕГИСТРАЦИИ ПРОГРАММ ДЛЯ ЭВМ.....	125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Марганец-цинковые ферриты (Mn-Zn ферриты) находят применение не только в электро- и радиотехнике, но и во многих других областях науки и техники. Диапазон их применения постоянно расширяется. Особое внимание ферритам уделяется в медицине и экологии, в частности как устройствам, обеспечивающим защиту от электромагнитного излучения приемо-передающей и диагностической аппаратуры. Из множества защитных материалов Mn-Zn ферриты-шпинели по совокупности электрических, магнитных и эксплуатационных свойств наиболее полно удовлетворяют предъявляемым требованиям к радиопоглощающим материалам, не менее важным является и экономический аспект их применения. Кроме того, керамическая технология производства ферритовых изделий позволяет получать защитные устройства практически любой формы и размеров.

Для повышения эффективности устройств ферритовым материалам необходимо придавать новые свойства путем создания градиентных или текстурированных структур, например, «немагнитный проводник-феррит».

Ферритовые изделия с градиентной структурой могут быть получены при обработке их поверхности с помощью низкоэнергетического электронного пучка, генерируемого источником электронов с плазменным катодом в слабоокислительной среде. Технологии и методики воздействия электронных пучков на поверхность Mn-Zn ферритов мало изучены. В связи с этим разработка методики модификации поверхности Mn-Zn ферритов с целью улучшения их свойств является актуальной.

Цель работы

Разработка методики модификации изделий из Mn-Zn ферритов с помощью плазменного источника электронов для создания высокопоглощающих ВЧ и СВЧ энергию элементов.

Для достижения заданной цели поставлены следующие **задачи**:

- 1) исследование тепловых процессов воздействия низкоэнергетических электронов на поверхность изделий из Mn-Zn ферритов;
- 2) выбор и теоретическое обоснование режимов работы плазменного источника электронов с целью модификации поверхности изделий из Mn-Zn ферритов;
- 3) исследование структуры и электрофизических характеристик изделий из Mn-Zn ферритов;
- 4) создание градиентных СВЧ поглощающих структур.

Научная новизна

1. Предложена методика модификации поверхности изделий из марганец-цинковых ферритов в слабоокислительной среде низкоэнергетическими электронами с энергиями до 7 кэВ.

2. Установлено, что электронно-лучевое воздействие носит тепловой характер и характеризуется следующими процессами: вторичная собирательная рекристаллизация, изменение катионного распределение в кристаллической решетке и потерей цинка в тонком слое.

3. Установлено, что все процессы протекают в тонком слое толщиной 150 мкм и приводят к увеличению электропроводности в 200–300 раз за счет восстановления железа с Fe^{3+} до Fe^{2+} .

4. Показано, что создание градиентной структуры «немагнитный проводник – феррит» позволяет управлять процессами поглощения и отражения электромагнитного излучения.

Научные положения, выносимые на защиту

1. При обработке изделий из Mn-Zn ферритов электронами с энергией 4 – 7 кэВ и плотностью мощности 113 – 198 Вт/см², в приповерхностном слое толщиной 50 – 100 мкм наблюдается уплотнение структуры, связанное с ростом

зерен и уменьшением пористости, обусловленное процессами вторичной собирательной перекристаллизацией.

2. При электронной обработке пучками ферритовых изделий в слабоокислительной среде наблюдается увеличение электропроводности приповерхностного слоя не менее чем в 200 раз, связанное как с изменением валентности ионов железа с III до II, так и с увеличением концентрации кислородных вакансий и частичной потерей цинка.

3. При электронной обработке пучками с энергией 4 – 7 кэВ и плотностью мощности 113 – 198 Вт/см² в изделиях из Mn-Zn ферритов создается градиентная структура, характеризующаяся нелинейным переходом от материала с высокой магнитной проницаемостью и высоким удельным сопротивлением к материалу с низкой магнитной проницаемостью и высокой электропроводностью, что обеспечивает получение высокоэффективные поглощающие ВЧ и СВЧ элементы.

4. Путем сравнения методов обработки ферритовых изделий низкоэнергетическими электронами и лазерным ИК-излучением с длиной волны 10,6 мкм, показано, что оба метода носят преимущественно тепловой характер, а физико-химические процессы, протекающие в изделиях, идентичны.

Достоверность научных результатов

Степень достоверности научных результатов, подтверждается: применением современных методов научных исследований; большим объемом экспериментальных данных, полученных с помощью современного аналитического оборудования; хорошим согласованием расчетных и экспериментальных данных; верификацией экспериментальных данных на основе сравнения с результатами, полученных с применением общепринятых методов.

Практическая значимость

Практическая значимость результатов диссертационной работы подтверждается использованием их при выполнении следующего научного проекта:

научный проект «Теоретические и экспериментальные исследования сверхширокополосных оптоэлектронных устройств волоконно-оптических систем передачи информации и радиофотоники на основе фотонных интегральных схем собственной разработки», выполняемый коллективом научной лаборатории «Лаборатория интегральной оптики и радиофотоники» при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Материалы диссертационной работы используются в учебном процессе на факультете электронной техники ТУСУРа при чтении курса лекций и проведении лабораторных работ по дисциплине «Физика конденсированного состояния» для подготовки бакалавров по направлениям 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника» и 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника». Также материалы диссертации используются при прохождении студентами производственных практик: практика по получению профессиональных умений и опыта профессиональной деятельности и преддипломная практика.

Апробация работы

Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении», Томск, НИ Томский политехнический университет, 9–11 ноября 2015 г.; Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Научная сессия ТУСУР–2016», Томск, ТУСУР, 25–27 мая 2016 г.; XIII Международная научно-практическая конференция «Электронные средства и системы управления», Томск, ТУСУР, 29 ноября – 01 декабря 2017 г.; Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых,

посвященной 55-летию ТУСУРа «Научная сессия ТУСУР–2017», Томск, ТУСУР, 10–12 мая 2017 г.; VII-ая Международная конференция «Фотоника и информационная оптика», Москва, НИЯУ МИФИ, 24–26 января 2018 г.; Двадцать четвертая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ–24», Томск, Ассоциация студентов-физиков и молодых учёных России – НИ ТГУ – НИ ТПУ – ТГПУ – Томский научный центр СО РАН – Институт электрофизики УрО РАН – ТУСУР, 31 марта – 7 апреля 2018 г.; VII-ая Международная молодежная научная школа-конференция «Современные проблемы физики и технологий», Москва, НИЯУ МИФИ, 16-21 апреля 2018 г.; Международная научная студенческая конференция «МНСК–2018», Новосибирск, НГУ, 22–27 апреля 2018 г.; XV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук», Томск, НИ ТПУ – НИ ТГУ – ТГАСУ – ТУСУР – Томский национальный исследовательский медицинский центр Российской академии наук, 24–27 апреля 2018 г.; Всероссийская научно-практическая конференция «Прикладные исследования в области физике», Иркутск, ИРНТУ, 4 декабря 2019 г.; XIV Всероссийская научная конференция молодых учёных «Наука. Технологии. Инновации», Новосибирск, НГТУ, 30 ноября – 04 декабря 2020 г.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 20 научных работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 1 статья в журнале индексируемом WoS (Q2), 11 статей в сборниках Всероссийских и международных конференций, 5 свидетельств о регистрации программ для ЭВМ.

Личный вклад автора

Все результаты, представленные в диссертационной работе, получены лично автором, либо при его непосредственном участии.

Личный вклад автора диссертационной работы состоит в определении цели и направлений научных исследований, в подготовке экспериментального оборудования, в проведении и участии в экспериментах, в обработке и анализе полученных данных. Формулировка основных положений и выводов проводилась совместно с научным руководителем д-ром техн. наук, профессором С.В. Смирновым. В проведении ряда экспериментов активное участие принимал д-р техн. наук А.С. Климов. Соавторы, принимавшие участие в отдельных направлениях исследований, указаны в списке основных публикаций по теме диссертации.

Структура и объем диссертации

Диссертация содержит введение, 5 глав, заключение, список использованных источников, включая список публикаций по теме диссертации, приложения. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 63 рисунка, 31 таблицу. Список использованных источников включает 134 наименования.

ГЛАВА 1. МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПУЧКОВ

1.1 Методы модификации поверхности ферритов

Керамические материалы, в том числе и поликристаллические ферриты со структурой шпинели, в основном изготавливаются методом порошковой технологии. В качестве исходных материалов выбраны порошки оксидов железа, цинка, никеля, марганца и др.

Технология производства ферритовых изделий, как правило, двухстадийная. На первой стадии путем отжига смеси порошков синтезируется шпинельная фаза, а на второй стадии, состоящей из вторичного помола, формовки методом прессования и окончательного обжига, создается изделие с заданным набором магнитных и электрических свойств. Данный процесс очень требователен как к чистоте исходных материалов и к их зерновому составу, так и к режимам отжига, особенно к точности поддержания температуры и наличия слабоокислительной среды.

Главный недостаток способа – это частичный синтез шпинелевой фазы, высокая пористость и нарушение элементного состава, вследствие частичного испарения отдельных компонентов, например, цинка.

На рисунке 1.1 показана структура поверхности ферритового изделия, на котором хорошо видны отдельные зерна различных размеров и большое количество межзеренных пор. Многочисленные работы свидетельствуют о том, что наилучшими свойствами обладают плотнопеченные изделия с минимальной пористостью.

Поэтому на сегодняшний день актуальной становится разработка методов модификации как структуры ферритовых изделий в объеме, так и улучшения качества их поверхности.

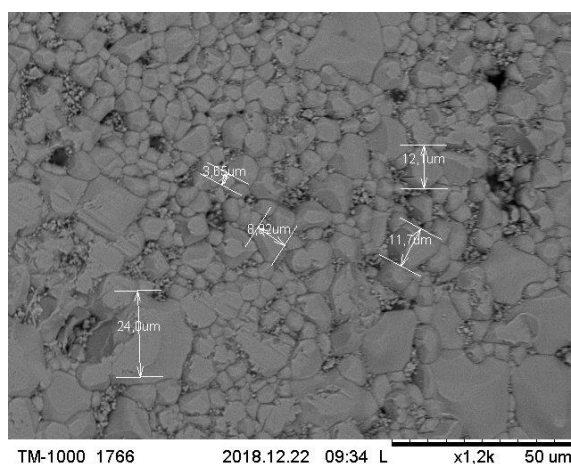


Рисунок 1.1 – Типичная структура поверхности ферритового изделия

При модификации приповерхностных свойств ферритов используют различные типы физических воздействий [1]. Наиболее широкое применение нашли термическая, электромагнитная обработка, лазерное воздействие, облучение электронами и тяжелыми ионами. Изменение физических свойств в приповерхностных слоях связано с влиянием воздействия на концентрацию, характер распределения, электронное и спиновое состояние ионов и дефектов кристаллической структуры [2, 3].

В работе [2] показано, что импульсное магнитное поле влияет на дефекты кристаллической структуры, изменяя их спиновое и зарядовое состояние. Авторами работ [4, 5] установлено, что магнитоимпульсное воздействие оказывает влияние на упорядочения вакансий, дислокаций, и следовательно, на физико-химические и магнитные свойства материалов (ферритов со структурой шпинели и граната).

Термическая обработка играет важную роль при формировании свойств ферритов [6], как на этапе нагрева, так и охлаждения [7]. В работе [6] показано, что скорость охлаждения образцов после спекания влияет на такие свойства как температура Кюри, эффективная константа магнитной анизотропии, параметр кристаллической решетки, энергия активации электропроводности. Установлено, что изменение свойств феррита обусловлено процессами окисления в диапазоне температур 700÷1000 К.

Ионно-плазменная обработка является эффективным методом воздействия на поверхность [8]. Управлять характером воздействия можно за счет изменения параметров электрического заряда, формирующего плазму, а также вида газа. Изменение характеристик поверхности определяется радиационными повреждениями структуры поверхности, также физико-химическим взаимодействием частиц плазмы с компонентами облучаемого материала.

В работах [9, 10] продемонстрирована возможность управлять магнитными свойствами за счет использования коронного заряда. Показано, что изменение свойств обусловлено инъекцией отрицательных ионов кислорода и формированием электронного состояния.

Методы лазерной обработки применяются в современных технологиях производства изделий. Благодаря высокой удельной энергии, импульсным характером воздействия, лазерная обработка приводит к формированию на поверхности материалов специфических структур с особыми физико-химическими свойствами [11]. В работе [12] продемонстрирована возможность использования лазерного воздействия для уменьшения магнитных потерь, изменения полей анизотропии, внутренних напряжений, электропроводности монокристаллических пленок марганцевых феррошпинелей. Показано, что удельное сопротивление уменьшается при увеличении мощности излучения с 820 Ом·м (без обработки) до 210 Ом·м (30 Вт).

Исследования влияния электронной обработки на свойства ферритов представлены в работках [13–17]. Показано, что электронная обработка приводит к улучшению поверхности и электрических свойств ферритов (уменьшение удельного сопротивления и как следствие увеличение электропроводности).

Электронно-лучевая обработка является перспективным методом модификации поверхности материалов с целью улучшения их свойств и имеет ряд преимуществ: возможность широкого регулирования режимов и управления тепловыми процессами; высокий коэффициент полезного действия; локальность и селективность воздействия.

1.2 Электронно-лучевая модификация

При взаимодействии потоков низкоэнергетических электронов с твердым телом происходит большое количество взаимосвязанных процессов: эмиссия электронов и фотонов, тепловое излучение, фазовые превращения и т.д. [18]. В результате этих взаимодействий у твердого тела могут существенно изменяться свойства: механические [19–21], тепловые [21], электрические [20, 22], оптические [23], диэлектрические [24] и магнитные [25].

На рисунке 1.2 показаны процессы, протекающие в твердом теле при попадании электронов в вещество. Закономерности данных процессов определяются параметрами пучка электронов [26]: энергией, направлением движения и дозой. При прохождении электронов границы вакуум – твердое тело первичные электроны начинают ускоряться за счет сил поверхностного потенциального барьера и продолжать свое движение в твердом теле с большей кинетической энергией [27]. Для большинства материалов добавка энергии за счет сил поверхностного потенциального барьера составляет 10–20 эВ и учитывается для электронов с энергиями до 1 кэВ. Продолжая свое движение в твердом теле, электроны испытывают множество актов взаимодействия с атомами твердого тела, которые можно разделить на два класса – упругие [28] (обмен кинетической энергией между частицами с сохранением внутренней энергии) и неупругие [29] (механическая энергия не сохраняется, переходя частично или полностью во внутреннюю энергию).

Рассмотрим упругое взаимодействие электронов с атомами твердого тела. При упругом соударении электрона, обладающего малыми значениями энергии, с неподвижным атомом количество энергии, переданной атому, составляет сотые доли процента от начальной энергии электронов. При этом в твердом теле не наблюдается радиационных дефектов, так как электронам не хватает энергии для выбивания атомов из узлов кристаллической решетки.

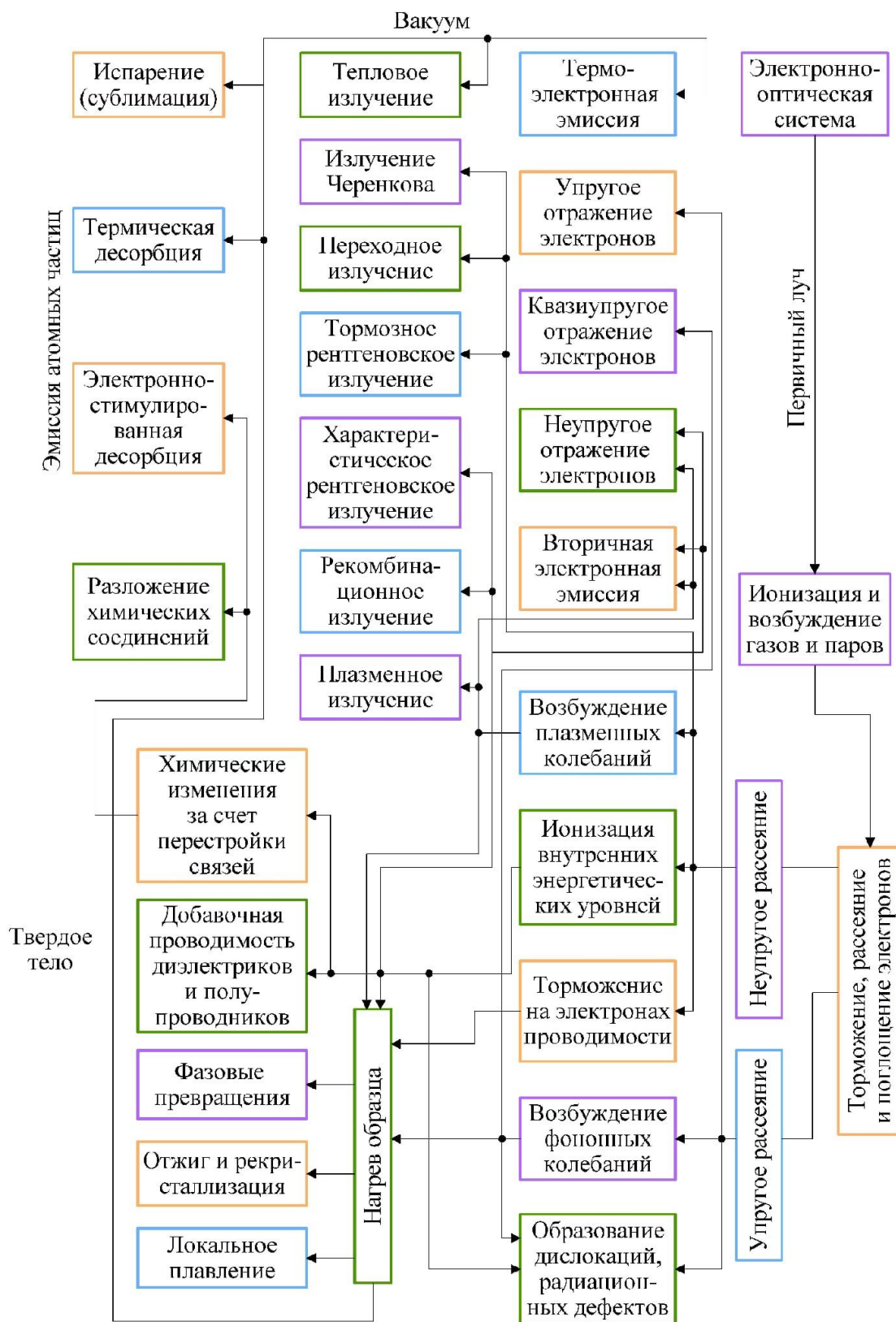


Рисунок 1.2 – Процессы, протекающие при взаимодействии электронов с твердым телом [18]

При малых значениях энергии (5–20 кэВ) электрон не может разорвать связь атома с соседними атомами, в результате атом смещается, что приводит к смещению и соседних атомов, а по атомной цепочке распространяется упругая волна. Эти волны возникают лишь на определенных дискретных частотах, каждой из которых соответствует определенный квант энергии – фонон. Вследствие этого электрон теряет энергию дискретными порциями, возбуждая один или несколько фононов. При более строгом описании процесс не является чисто упругим, так как происходит возрастание внутренней энергии твердого тела.

При неупругом взаимодействии электронов с атомами твердого тела может изменяться не только направление их движения, но и энергия, что приводит к их торможению, которое по законам электродинамики сопровождается появлением квантов электромагнитного излучения – фотонов. При пересечении электрона границы раздела двух сред возможно появление переходного излучения. Излучения Черенкова [30, 31] в случае малых энергий не наблюдается. Все эти виды излучения уносят определенную часть энергии электронов, однако доля этой энергии сравнительно невелика.

Основной механизм торможения первичных электронов в твердом теле связан с процессами неупругого рассеяния, которое приводит к возбуждению электронной системы. В конденсированном веществе пролетающий электрон может взаимодействовать с большим количеством атомов. В данном случае рассматривают коллективное электрон-электронное взаимодействие. При коллективном возбуждении первичный электрон взаимодействует с системой валентных электронов в твердом теле. Данную систему можно считать, как вырожденный газ или плазму электронов, сосредоточенную вокруг положительного заряда. При внешнем возбуждении возникают колебания электронной плотности на дискретных квантованных частотах, которые в свою очередь зависят от концентрации свободных электронов и свойств твердого тела. Так как взаимодействие электронов с атомами твердого тела рассматривается в приповерхностном слое, то мода плазменных колебаний характеризуется

поверхностным плазмоном [32]. Квант энергии плазменных колебаний – плазмон [33] – квазичастица, которая обладает определенным значением энергии и импульса. Поверхностный плазмон имеет импульс, направленный вдоль границы раздела двух сред, при распаде поверхностного плазмона выделяется энергия, часть которой уносится электромагнитными колебаниями или передается электронам твердого тела, а другая часть переходит в теплоту. Энергии плазмонов обычно варьируется от 3 до 30 эВ [34].

Классификация тепловых эффектов при взаимодействии потока электронов с твердым телом приставлена на рисунке 1.3.

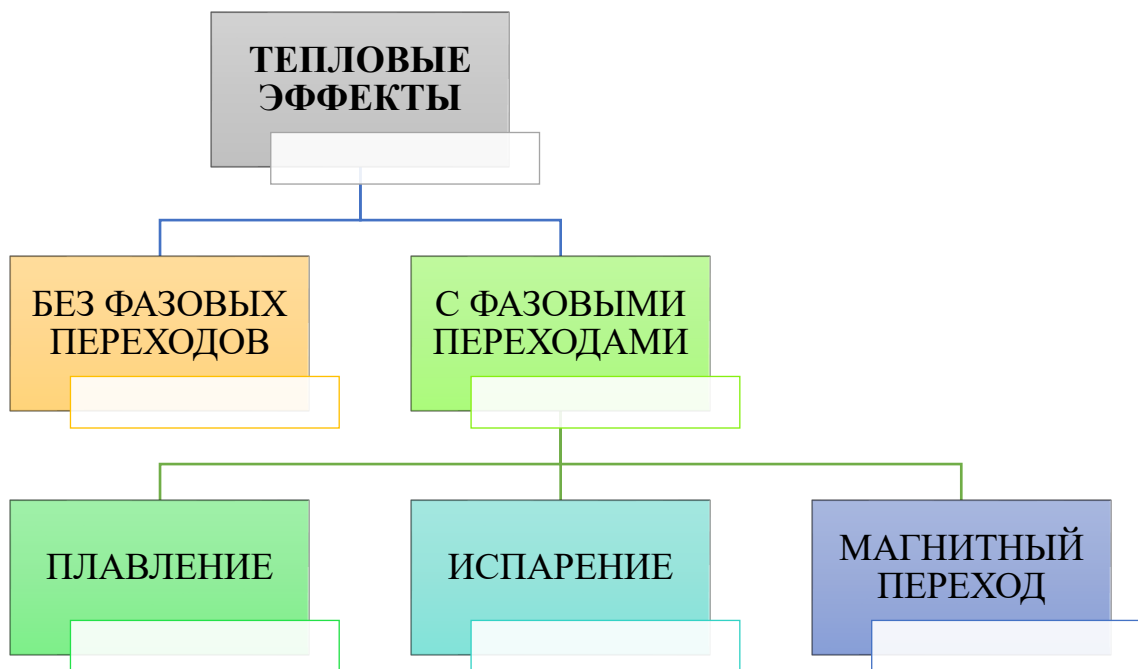


Рисунок 1.3 – Тепловые эффекты при взаимодействии электронов с твердым телом [35]

Тепловые эффекты без фазовых переходов

При нагреве образца электронным пучком большая часть энергии, которая поглощается веществом, переходит в тепловую, тем самым начинает повышаться температура образца. Предположим, что электронный пучок имеет осесимметричную форму [36] и плотность тока $j(r)$ по радиусу имеет гауссово распределение [26, 37] (рисунок 1.4)

$$j(r) = \frac{I_0}{\pi r_0^2} \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right), \quad (1.1)$$

где I_0 – ток первичных электронов; r_0 – параметр, определяющий поперечные размеры пучка; r – расстояние от центра пучка в плоскости поверхности.

Важным моментом при рассмотрении взаимодействия электронов с твердым телом является вопрос о пространственном распределении поглощённой мощности в единице объема [38].

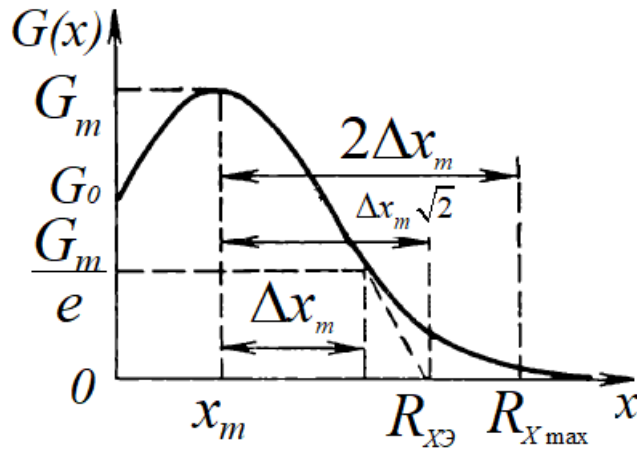


Рисунок 1.4 – Форма нормального распределения функции

В зависимости из соотношений параметра, характеризующего поперечные размеры пучка, и максимального пробега электронов в твердом теле, запишем выражение, позволяющее определить пространственное распределение поглощенной мощности в единицы объема

$$\left\{ \begin{array}{l} P(r, x) = P_m \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2} - \frac{(x - x_m)^2}{\Delta x_m^2}\right), r_0 \gg R_{x \max} \\ P(r, x) = P_m \exp\left(-\frac{(x - x_m)^2 + r^2}{\Delta x_m^2}\right), r_0 \ll R_{x \max} \end{array} \right., \quad (1.2)$$

где P_m – максимальная поглощаемая удельная мощность, которую можно вычислить:

$$\left\{ \begin{array}{l} P_m = \frac{2\eta P_e}{\Delta x_m \sqrt{\pi} \left(1 + \operatorname{erf} \frac{x_m}{\Delta x_m}\right)}, r_0 \gg R_{x\max} \\ P_m = \frac{2\eta r_0^2 P_e}{\Delta x_m^3 \sqrt{\pi} \left(1 + \operatorname{erf} \frac{x_m}{\Delta x_m}\right)}, r_0 \ll R_{x\max} \end{array} \right. ,$$

где η – КПД электронно-лучевой установки; P_e – удельная мощность пучка, которая вычисляется:

$$P_e = \frac{I_0 E_1}{e\pi r_0^2},$$

где E_1 – энергия первичных электронов; e – заряд электрона.

Для оценки распределения температуры в облучаемым электронами образце от времени решим неоднородное уравнение теплопроводности [39–42]

$$\nabla^2 T(r, x, t) - \frac{c\rho}{\lambda_T} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{P(r, x, t)}{\lambda_T}, \quad (1.3)$$

где λ_T – теплопроводность материала; c – теплоемкость; ρ – плотность.

Для точечного источника, время воздействия которого очень мало и который порождает температурное поле в бесконечной однородной среде, мощность определяется по формуле

$$P(x, r, t) = E_0 \delta(x) \delta(r) \delta(t), \quad (1.4)$$

где E_0 – энергия, которая выделяется в точке $x=0$, $r=0$ в момент времени $t=0$.

Решая уравнение (1.3), получим распределение температуры:

$$T(r', t) = \frac{E_0}{gc(4\pi\sigma_T t)^{\frac{3}{2}}} \exp\left(-\frac{r'^2}{4\sigma_T t}\right), \quad (1.5)$$

где r' – расстояние от рассматриваемой точки до точечного источника; σ_T – температуропроводность, $\sigma_T = \lambda_T / \rho c$.

Введем величину характерного времени τ , по истечению которого температурный профиль расширяется до заданного значения r' . В качестве граничного выберем максимальный пробег электронов в твердом теле

$$\tau = \frac{R_{x\max}^2}{4\sigma_T}. \quad (1.6)$$

Мощность, которая выделяется при облучении образца, можно представить в виде совокупности точечных источников, которые распределены в пространстве и во времени. Из анализа (1.5) видно, что если $t=0$, то электронный пучок имеет постоянную во времени удельную мощность, и пока выполняется неравенство $t \ll \tau$, теплота не успевает отводиться от места выделения, нагрев происходит почти адиабатически. В этом случае температура линейно возрастает со временем

$$T(x, r) = T_0 + \frac{P(x, r)t}{\bar{\rho} \cdot \bar{c}}, \quad (1.7)$$

где T_0 – начальная температура; $\bar{\rho} = \frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T \rho(T) dT$ и $\bar{c} = \frac{1}{T - T_0} \int_{T_0}^T c(T) dT$ –

усредненные по диапазону температур значения плотности и теплоемкости.

При увеличении времени облучения, температурное поле начинает «расплываться» за счет теплопроводности и при $t \gg \tau$ возрастание температуры в области максимума выделения мощности замедляется

$$T_{\max}(t) = T_0 + \frac{P_m t^n}{\bar{\rho} \cdot \bar{c}}, \quad (1.8)$$

Пространственное распределение температуры в бесконечно однородном теле на достаточном удалении от зоны воздействия пучка можно описать уравнением

$$T(r) = \frac{r_0^2}{2r} \frac{P_e}{\lambda_T}. \quad (1.9)$$

Если тело имеет конечные геометрические размеры, то распределение температуры определяется двумя факторами [18]:

- 1) геометрией граничных поверхностей;
- 2) условиями теплообмена.

Тепловые эффекты с фазовыми переходами: плавление, испарение и магнитный переход

Наиболее сложным тепловым процессом является случай плавления [38] твердого тела в условии, когда скорость выделения тепловой энергии превышает скорость ее отвода за счет теплопроводности, теплового излучения и испарения с поверхности. В этом случае происходит глубокое проплавление материала на глубину, превышающую диаметр электронного луча в 40–50 раз. Отличительной особенностью такого режима является то, что глубина проплавления превышает глубину проникновения электронов в твердую фазу. Максимальное значение глубины проникновения электронов в материал определяется мощностью электронного луча и временем, в течение которого происходила обработка.

В отсутствии режима глубокого проплавления, глубину проплавленного слоя можно оценить, используя выражение [38]

$$h = \frac{\pi}{2} \frac{q\tau}{(cT_{nl} + L_{nl})\rho + 5\lambda \left(\frac{\tau}{d^2} + \frac{1}{2a} \right) T_{nl}}, \quad (1.10)$$

где τ – время облучения; L_{nl} – теплота плавления материала; q – плотность мощности.

Для большинства материалов отношение $L_{nl}/L_{исп} = 0,03 \div 0,05$. С учетом этого уравнение (1.10) можно записать в следующем виде

$$h = \frac{\pi q\tau}{2(cT_{nl} + L_{nl})\rho} \left(1 + \frac{2cT_{nl}}{L_{nl}} \left(1 + \frac{2a\tau}{d^2} \right) \right).$$

Из этого выражения видно, что в начальный момент воздействия потоков электронов на твердое тело глубина проплавления линейно зависит от времени воздействия. В случае большого времени облучения скорость проплавления начинает замедляться и при условии $\tau > 2d^2 L_{nl} / (acT_{nl})$ глубина не увеличивается.

В случае нагрева материала за счет большой мощности электронного луча происходит процесс поверхностного испарения материала без перехода в жидкое

состояние (сублимация) [38, 43]. Потерями, связанными с теплопроводностью и тепловым излучением, можно пренебречь. В этом случае энергетический баланс можно записать в виде

$$\rho L_{ucn} S \Delta h = P \Delta t,$$

где S – площадь энерговыделения луча; Δh – глубина испаряемого материала за время Δt .

При воздействии на поверхность материала луча в течение времени t глубина лунки на образце равна

$$h(\tau) = \frac{qt}{\rho L_{ucn}}.$$

В данном приближении считается, что область, в которой происходит испарение материала находится в адиабатическом состоянии, то есть температура поверхности всегда равна температуре испарения.

Не пренебрегая потерями, связанными с теплопроводностью материала в твердой фазе, граничные условия на поверхности ($x=0$) можно записать следующим образом

$$\begin{cases} T = T_{ucn} \\ q = \rho L_{ucn} \frac{dh}{dt} - \lambda \frac{dT}{dx} \end{cases}$$

Решая уравнение теплопроводности (1.3) при данных граничных условиях, получим выражение для скорости испарения

$$\frac{dh}{dt} = \frac{q}{\rho L_{ucn}} + \varepsilon \left(\frac{1}{2} \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{v^2 t}{4a}} - \left(\frac{\pi v^2 t}{a} \right)^{-\frac{1}{2}} \exp \left(-\frac{v^2 t}{4a} \right) \right),$$

где $v = \frac{q}{\rho L_{ucn}} (1 + \varepsilon)$ – скорость испарения материала при отсутствии теплоотвода;

$\varepsilon = \frac{c T_{ucn}}{L_{ucn}} < 1$. При малом времени воздействия $\left(\frac{v^2}{a} < 1 \right)$ скорость испарения резко

возрастает, однако, со временем она стремится к постоянному значению $\frac{dh}{dt} \rightarrow v$.

Твердое тело в однородном состоянии в зависимости от внешних условий может находиться в различных состояниях. В случае магнитных материалов это состояние может быть ферромагнетик – парамагнетик или ферримагнетик – парамагнетик [44]. Многокомпонентное вещество, находящиеся в тепловом равновесии, может распадаться на несколько однородных частей, каждая из которых находится в различных макроскопических состояниях. Для описания свойств однородных частей вводят понятие фазы, под которой понимается однородная по своим свойствам часть термодинамической системы, макроскопические свойства которой во всех точках одинаковы. В магнитных материалах фазы различаются по взаимной ориентации магнитных моментов. Например, фаза α - *Fe* является ферромагнитной, в то время как γ - *Fe* – парамагнитна [45].

1.3 Лазерная модификация материалов и изделий

Широкое распространение в промышленности получили методы лазерной модификации. Для этих целей используются технологические импульсные и непрерывные лазеры. Наибольшее применение нашли твердотельные лазеры ИК диапазона на стекле, иттрий алюминиевом гранате, а также газовые лазеры на углекислом газе.

Физика взаимодействия лазерного излучения с твердым телом заключается в локальном воздействии на поверхность интенсивного потока лазерного излучения [46, 47], поглощение лазерного излучения приповерхностным слоем с последующим быстрым разогревом этих участков до высоких температур. После прекращения действия лазерного потока участок охлаждается за счет явления теплопроводности и теплоотдачи с поверхности твердого тела, при этом скорость охлаждения участков достаточно высока. В процессе нагрева и охлаждения происходят фазовые превращения. Основной особенностью воздействия лазерного излучения на твердое тело является локальный характер теплового воздействия. Варьируя значение плотности мощности лазерного

излучения, можно осуществлять нагрев как до температур плавления, так и ниже температуры плавления.

Схематично на рисунке 1.5 представлены поверхностные методы лазерной обработки материалов [26].

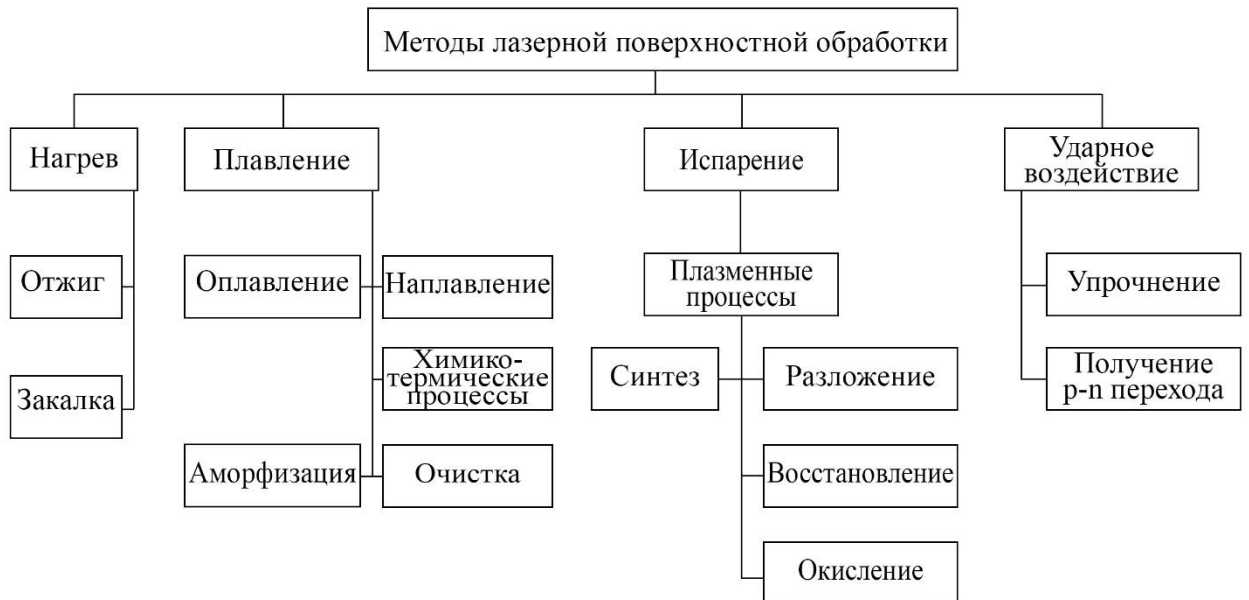


Рисунок 1.5 – Классификация некоторых методов поверхностной лазерной обработки материалов [26]

В зависимости от плотности мощности лазерного излучения разделяют следующие группы методов лазерной обработки (рисунок 1.6).

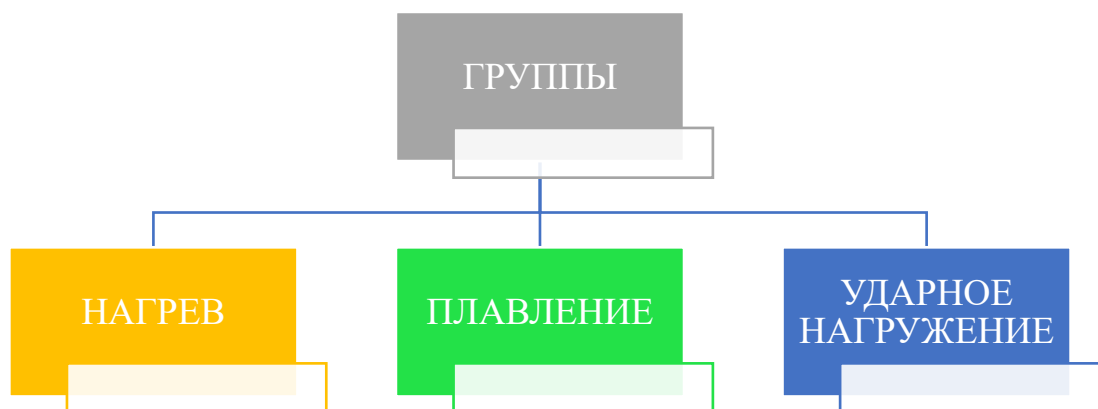


Рисунок 1.6 – Группы методов лазерной обработки

Отжиг материала и упрочнение поверхности за счет фазовых превращений определяются нагревом твердого тела с помощью лазерного излучения.

Плавление позволяет осуществлять легирование, аморфизацию и очистку зерен, а ударное нагружение – упрочнение материалов.

Значения диапазонов плотностей потока лазерного излучения при различных видах лазерной обработки и диаграммы соответствующих процессов приведены на рисунке 1.7 [48, 49].

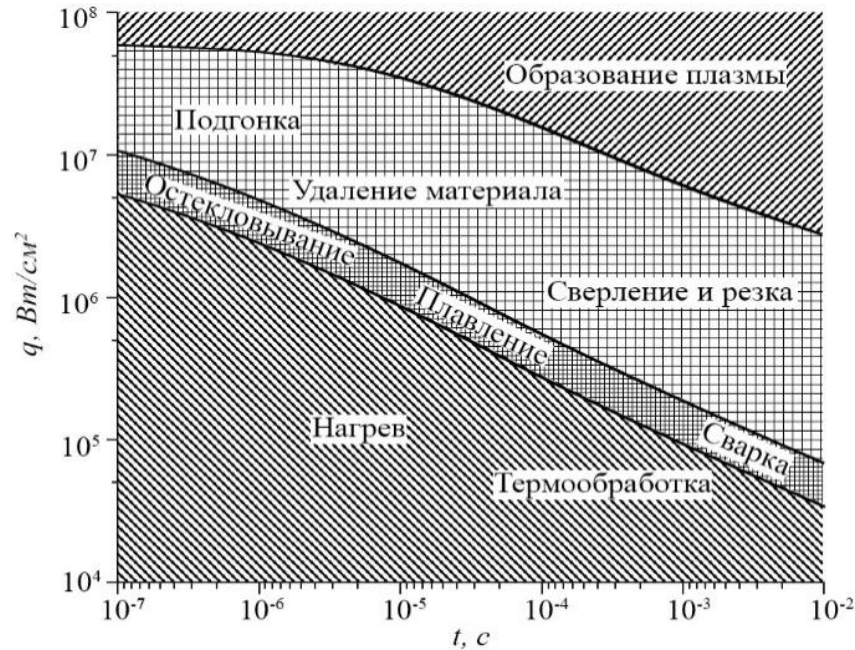


Рисунок 1.7 – Диаграммы процессов при различных видах воздействия луча лазера на поверхность твердого тела [26]

Лазерное упрочнение, основанное на фазовых превращениях в приповерхностном слое, требует минимальной плотности потока излучения лазера (10^3 – 10^4 Вт/см²) при максимальном времени его воздействия (10^{-2} – 1 с), в то время как ударное упрочнение требует максимальной плотности потока (10^8 – 10^{10} Вт/см²) при минимальной длительности воздействия излучения на поверхность, равной $\sim 10^{-6}$ – 10^{-8} с [50].

Лазерные технологические процессы основываются на тепловом воздействии лазерного излучения на поверхность материала. Процесс взаимодействия лазерного излучения с веществом хорошо изучен вплоть до плотностей 10^9 Вт/см². Тепловую модель воздействия лазерного излучения на твердое тело можно разделить на следующие стадии:

- поглощение светового потока и передача его энергии атомам кристаллической решетки;
- нагрев вещества без его разрушения;
- испарение в зоне воздействия луча лазера;
- остывание после завершения воздействия лазерного излучения.

Одновременно с этими стадиями происходят химические и диффузионные процессы, фазовые превращения, которые также оказывают влияние на характер воздействия лазерного излучения на материалы.

Количество поглощенной энергии определяется оптическими и теплофизическими свойствами материала [51]. При взаимодействии лазерного излучения с поверхностью происходит частичное поглощение излучения, которое характеризуется эффективным коэффициентом поглощения

$$A_{эф} = 1 - R,$$

где R – коэффициент отражения.

Энергия поглощенного лазерного излучения преобразуется в тепловую в тонком приповерхностной слое толщиной $0,1 \dots 1$ мкм.

Отражательная способность в оптическом диапазоне длин волн составляет для большинства металлов 70-95%, а коэффициент поглощения также достаточно велик и составляет $\sim 10^5 - 10^6 \text{ см}^{-1}$.

При анализе и исследовании процессов, связанных с лазерным воздействием, стадию нагрева принято считать основной. Анализ данной стадии позволяет определять граничные условия ряда физических процессов, например, условия, при которых происходит разрушение поверхности, граничную температуру процессов плавления и испарения. Преобразование световой энергии в теплоту сопровождается процессом нагрева с помощью механизмов теплопроводности в материале.

Для технологических процессов, связанных с лазерными технологиями, значительный интерес представляют следующие характеристики: распределение температурного поля в образце, скорости нагрева и охлаждения, глубина

прогретого слоя. Все эти характеристики можно получить, решая уравнение теплопроводности.

Глубина прогретого слоя в центре светового пятна определяется из выражения

$$\operatorname{ierfec}\left(\frac{Z_{\text{зак}}}{2\sqrt{a\tau}}\right) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{T_{\text{зак}}}{T_{\text{нов}}}, \quad (1.11)$$

где τ – длительность импульса излучения лазера; $T_{\text{зак}}$ – температура нагрева под закалку; $T_{\text{нов}}$ – температура на поверхности.

Максимальная температура на поверхности в центре пятна ($r=0, Z=0$) к моменту окончания импульса излучения лазера

$$T_{\text{нов}} = T(0, \tau) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{q_s}{\lambda} \sqrt{a\tau}. \quad (1.12)$$

Скорость нагрева в общем случае в зоне воздействия луча лазера без существенного разрушения поверхности металла можно получить из выражения:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{q_s}{\lambda} \sqrt{\frac{a}{\tau}} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{Z^2}{4a\tau}\right).$$

С увеличением длительности излучения лазера скорость нагрева материала уменьшается.

Распределение градиента температуры по глубине прогретого слоя

$$\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{q_s}{\lambda} \operatorname{erfc} \frac{Z}{2\sqrt{a\tau}}.$$

Выражение (1.11) не учитывает того, что после окончания действия импульса происходит дальнейший нагрев и соответственно рост глубины закаленного слоя за счет отвода теплоты от поверхности. Приповерхностный слой первоначально нагревается, а затем охлаждается, а сама поверхность ($Z=0$) после окончания действия импульса сразу охлаждается.

Зависимость температуры в любой точке на оси Z от времени после окончания действия импульса ($t \gg \tau$) для одномерной задачи ($d_0 \gg \sqrt{a\tau}$) имеет

вид

$$T(Z,t) = \frac{2q_s}{\lambda} \sqrt{a} \left(\sqrt{t} \operatorname{ierfc} \left(\frac{Z}{\sqrt{4at}} \right) - \sqrt{t-\tau} \operatorname{ierfc} \left(\frac{Z}{\sqrt{4a(t-\tau)}} \right) \right) \quad (1.13)$$

или

$$T(Z,t) = T(0,\tau) \sqrt{\frac{\pi}{\tau}} \left(\sqrt{t} \operatorname{ierfc} \left(\frac{Z}{2\sqrt{a\tau}} \right) - \sqrt{t-\tau} \operatorname{ierfc} \left(\frac{Z}{2\sqrt{a(t-\tau)}} \right) \right). \quad (1.14)$$

Из выражения (1.14) видно, что произвольная изотерма T_I ($T_I < T_{ноэ}$) после окончания действия импульса перемещается в глубь тела, достигает в некоторый момент времени t_0 максимальной глубины Z_{max} , а затем возвращается к поверхности и исчезает. Следовательно, после окончания импульса излучения лазера происходит дальнейшее увеличение прогретого слоя металла и соответственно зоны закалки.

Представляет практический интерес оценка величины максимального проникновения Z_{max} изотермы с заданным значением T_I в зависимости от времени t . Примем что $T(Z, t)$ равным $T_{зак}$, тогда выражение (1.13) представим в виде

$$T_{зак} = \frac{2q_s}{\lambda} \sqrt{a} \left(\sqrt{t} \operatorname{ierfc} \left(\frac{Z_{зак}(t)}{\sqrt{4at}} \right) - \sqrt{t-\tau} \operatorname{ierfc} \left(\frac{Z_{зак}(t)}{\sqrt{4a(t-\tau)}} \right) \right).$$

Как и для термообработки импульсным излучением лазера, при воздействии на металлы непрерывного лазерного излучения представляет определенный практический интерес знание зависимости глубины упрочненного слоя от различных параметров обработки, таких как скорость движения непрерывного луча, его размер и мощность.

Для определения зависимости глубины слоя упрочнения от этих параметров воспользуемся приближением, заключающимся в нахождении распределения температурного поля в твердом теле в результате действия плоского поверхностного теплового источника постоянной мощности в течение времени t , которое равно времени прохождения луча лазера над точкой поверхности, лежащей на оси движения $t=2r/v$ (r – эффективный размер луча лазера, v – скорость перемещения луча лазера). Распределение температурного

поля для точек, отстоящих от поверхности на расстоянии, меньшем чем \sqrt{at} , имеет следующий вид

$$T(Z,t) = \frac{A_{\text{эф}} P}{\pi a c r^2 \rho} \left[\sqrt{\frac{4at}{\pi}} - Z \right].$$

Для технологических процессов с применением лазеров представляет интерес определение критических значений плотности потока излучения, необходимого, например, для начала плавления. Так, например, для обработки импульсным излучением лазера, используя выражение (1.12) для определения температуры поверхности материала в центре пятна нагрева, можно оценить параметры импульса излучения – интенсивность и длительность, соответствующие началу плавления обрабатываемого материала.

Широкое внедрение методов лазерного упрочнения в различные отрасли промышленности обуславливается рядом благоприятных факторов: наличием серийного лазерного высокопроизводительного производства; простотой лазерного упрочнения, обуславливающей несложный подбор технологических режимов обработки деталей; большой технико-экономической эффективностью, определяемой достоинствами лазерной термообработки.

1.4 Структура и свойства ферритов

Ферриты – оксидные материалы, имеющие свойства полупроводников электронного типа проводимости и синтезированные из оксидов металлов на основе Fe_2O_3 [52–54]. Общую химическую формулу ферритов можно представить в виде $(\text{Me}_2^k \text{O}_k^2)_{m/2} (\text{Fe}_2\text{O}_3)_n$, где Me – металл; k – валентность; m, n – целые числа. Ферриты имеют кристаллические структуры типа *шпинели*, *перовскита*, *граната* и *магнетоплумбита* [55].

Материалы, обладающие кристаллической структурой титаната бария, получили название *перовскиты* [56–58]. Химическую формулу перовскитов можно записать в виде ABO_3 . В качестве ионов A выступают двух- и

трехвалентные катионы металлов с большим ионным радиусом Ca^{2+} (1,97 Å), Sr^{2+} (2,15 Å), Ba^{2+} (2,17 Å), Cd^{2+} (1,49 Å), Pb^{2+} (1,75 Å), La^{3+} (1,15 Å), Pr^{3+} (1,03 Å), Nd^{3+} (1 Å), Gd^{3+} (1 Å) и Y^{3+} (1,8 Å), которые располагаются в вершине куба (рисунок 1.8). Ион B – трех- и четырехвалентные катионы металлов с небольшим радиусом ионов Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} и Mn^{4+} , которые располагаются в центре куба. Ионы кислорода располагаются на пересечении диагоналей граней куба.

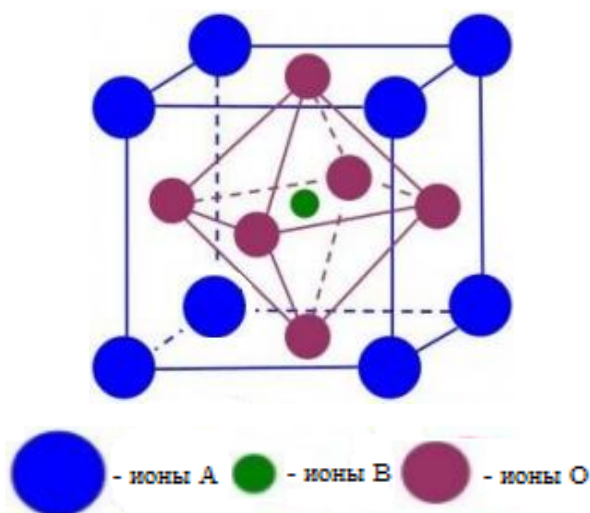


Рисунок 1.8 – Фрагмент перовскитовой структуры

Структура перовскита образована кислородными октаэдрами, внутри которых располагаются малые катионы B . Кислородные октаэдры соединены между собой общими вершинами, а между октаэдрами (додекаэдрические пустоты) находятся катионы A с большим радиусом ионов, каждый из которых окружен 12 кислородными ионами.

Перовскитовую структуру принято характеризовать структурным фактором Гольдшмидта (t), которой можно оценить, используя следующее выражение

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)},$$

где r_A , r_B и r_O – радиусы ионов A , B и O соответственно. В зависимости от значения структурного фактора Гольдшмидта кристаллическая решетка

перовскита может иметь следующие виды симметрии: $t=1$ – кубическая, $t>1$ – гексагональная, $0,8 \leq t < 1$ – тетрагональная или ромбическая [59].

Вещества с кристаллической структурой типа *граната* представляют собой силикаты и имеют химическую формулу $A_3^{2+}B_2^{3+}Si_3O_{12}$ [60, 61]. Это кристаллы кубической сингонии (рисунок 1.9), которые имеют пространственную группу $O_h^{10} - Ia\bar{3}d$.

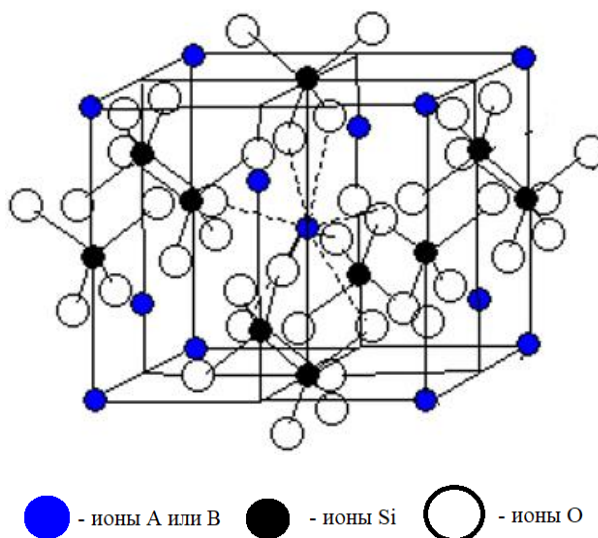


Рисунок 1.9 – Фрагмент структуры граната

Элементарная решетка гранат содержит восемь молекул, а общее число атомов – 160. В одну подрешетку не входят ионы двух видов, а из-за большого количества атомов в элементарной ячейке резко возрастает постоянная кристаллической решетки. В кристаллической решетке граната имеется три подрешетки – 16a, 24d и 24c.

Ферриты $MeFe_{12}O_{19}$ представляет собой кристаллы типа магнетоплумбита [62] и имеют химическую формулу $Pb_2Fe_{12}Mn_7(Al, Ti)_2O_{38}$ или $Pb_2(Fe, Mn, Al, Ti)_{12}O_{19}$. Данный тип кристаллической решетки относится к пространственной группе гексагональной системы (рисунок 1.10).

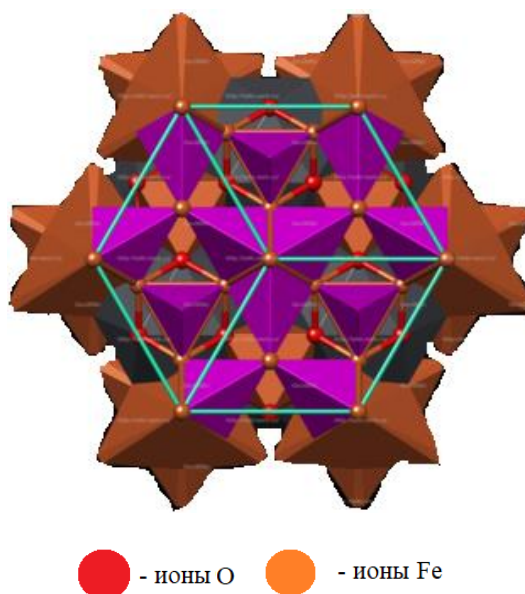


Рисунок 1.10 – Фрагмент структуры магнетоплумбита

Элементарная ячейка магнетоплумбита включает в себя две молекулы, плотнейшую гексагональную решетку образуют ионы кислорода. В кристаллической структуре присутствуют «шпинельные блоки», в них находится по 9 ионов трехвалентного железа и 16 ионов кислорода.

Большой научный и практический интерес для современного материаловедения представляют материалы, которые имеют структуру *шпинели* [53, 63–68] и формулу $A^{2+}B_2^{3+}O_4$. В соединениях данного типа в качестве трехвалентных катионов металлов выступают Al^{3+} , Mn^{3+} и Fe^{3+} , а двухвалентных – металлы, имеющие малый радиус ионов, такие как Mg^{2+} (0,8 Å), Mn^{2+} (1,6 Å), Fe^{2+} (0,8 Å), Zn^{2+} (0,6 Å) и Ni^{2+} (0,69 Å). Схематическое изображение фрагмента шпинелевой структуры представлено на рисунке 1.11.

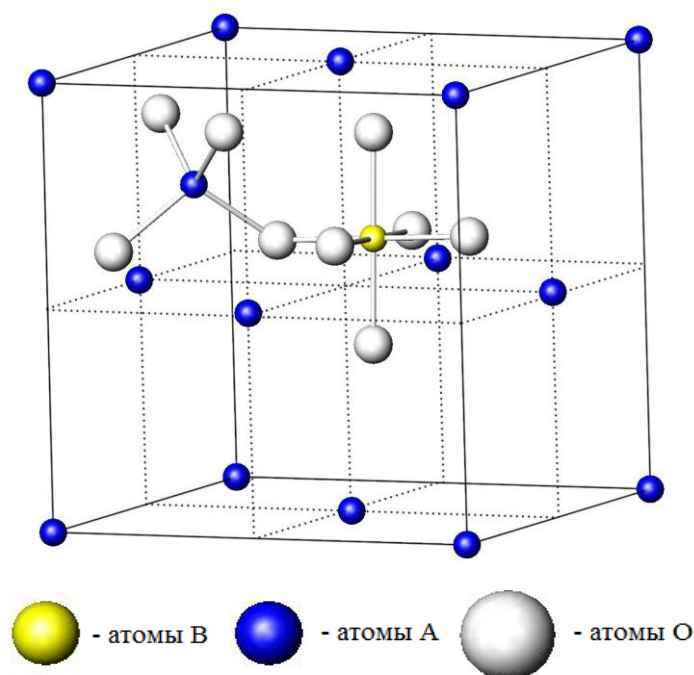


Рисунок 1.11 – Фрагмент шпинелевой структуры

Кристаллическую решетку шпинели можно рассматривать с позиции теории плотнейших шаровых упаковок [69]. Структура шпинели имеет каркасную структуру, в которой тетраэдрические (8a) и октаэдрические (16d) позиции [70, 71] занимают атомы В и А соответственно, а локализованные атомы кислорода в позициях 32e формируют плотноупакованные слои [72]. В зависимости от того, как атомы кислорода «соседствуют» с двух- и трехвалентными катионами в кристаллической решетке различают «нормальную» и «обращенную» шпинель [73, 74]. При «нормальной шпинели» каждый ион кислорода находится рядом с двух- и трехвалентными катионами, а при «обращенной шпинели» только половина ионов В занимают тетраэдрические пустоты, а вторая половина ионов В и ионы А размещены в октаэдрических пустотах. Поскольку, разновидности шпинелей «нормальные» и «обращенные» представляют лишь предельный случай, то в основном встречаются материалы «структурной шпинели», в которой ионы В и А размещаются по обеим подрешеткам. В таблице 1.1 представлены материалы разных типов шпинелей и их характеристики.

Таблица 1.1 – Характеристики отдельных материалов структуры шпинели [75]

Тип структуры	Материалы	Характеристики
«нормальная шпинель»	MnAl ₂ O ₄ FeAl ₂ O ₄ ZnAl ₂ O ₄	Слабо выражены магнитные свойства в основном пара- или ферромагнетики
«обращенная шпинель»	MnFe ₂ O ₄ FeFe ₂ O ₄	В основном являются ферромагнетиками
«структурная шпинель»	Mn(Mn, Fe)O ₄ Zn(Mg, Zn)O ₄	Ярко выражены магнитные свойства – ферромагнетики

Материалы структуры шпинели используются во многих отраслях науки и техники, но большую значимость они получили при изготовлении ферритов и огнеупоров.

Ферриты структуры шпинели имеют кубическую сингонию [76] и $Fd3m$ пространственную группу [77].

Структурные особенности Mn-Zn-ферритов со структурой шпинели и их свойства

Mn-Zn-ферриты изготавливаются на основе твердых растворов MnFe₂O₄ и ZnFe₂O₄, которые по сравнению с другими ферритами (например Ni-Zn-ферритами) имеют более высокое значение начальной магнитной проницаемости (до 50 000). Наряду с этим они обладают:

- высокими диэлектрическими потерями, что приводит к ограничению частотного диапазона работы их применения;
- подвержены к изменению свойств во времени;
- при их синтезировании необходимо иметь контролируемую газовую среду.

Основные магнитные свойства Mn-Zn-ферритов представлены в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Магнитные свойства Mn-Zn-ферритов [78]

Марка	μ_H	$\alpha_T \cdot 10^6, 1/^\circ\text{C}$	$\text{tg}\delta_\mu/\mu_H$	$B_r,$ мТл/Гс	$\nu_{гр}, \text{МГц}$ ($\text{tg}\delta=0,1$)	$T_K, ^\circ\text{C}$
700НМ	700±100	-0,2...+1,2 (-70...+155) °C	≤80 (3 МГц)	$\frac{380}{4000}$	5	>240
1500НМ	1500±300	-1,1...+1,2 (-70...+155) °C	≤15 (0,1 МГц)	$\frac{350}{3500}$	0,6	>200
4000НМ	4000+800 -500	+3...+4 (-70...+100) °C	≤35 (0,1 МГц)	$\frac{350}{3500}$	0,1	>100
10000НМ	10000+5000 -2000	0...+1,5 (+20...+70) °C	≤35 (0,1 МГц)	$\frac{350}{3500}$	0,05	≥110
20000НМ	20000±5000	(+20...+70) °C	≤10 (0,01 МГц)	$\frac{350}{3500}$	0,005	≥110

Примечание: μ_H – начальная магнитная проницаемость; $\alpha_T \cdot 10^6$ – температурный коэффициент начальной магнитной проницаемости; $\text{tg}\delta_\mu/\mu_H$ – магнитные потери на гистерезисе; B_r – остаточная магнитная индукция; $\nu_{гр}$ – граничная частота; T_K – температура Кюри.

В таблице 1.3 представлены структурные свойства ферритов структуры шпинели (феррошпинели) $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Таблица 1.3 – Свойства феррошпинелей $\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_3$

Материал	Кристаллическая структура	Параметр решетки, Å [79]	Температура Кюри, К	Намагниченность, $\text{Гс} \cdot \text{см}^3 / 2$
MnFe_2O_3	кубическая	8,5100	573	80
$\text{Mn}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_3$	кубическая	8,5000	510	80
$\text{Mn}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_3$	кубическая	8,4975	425	65
$\text{Mn}_{0,4}\text{Zn}_{0,6}\text{Fe}_2\text{O}_3$	кубическая	8,4794	320	45
$\text{Mn}_{0,2}\text{Zn}_{0,8}\text{Fe}_2\text{O}_3$	кубическая	8,4616	220	-

Из таблицы 1.3 видно, что с увеличением мольного содержания цинка уменьшается параметр решетки, это связано с тем, что радиус атома цинка больше, чем радиус марганца, следовательно, расстояние между атомами при замещении марганца цинком уменьшается.

Марганец-цинковые ферриты обладают высоким уровнем электромагнитных свойств. Основным параметром, характеризующим электрические свойства Mn-Zn ферритов, является удельное сопротивление. Удельное сопротивление Mn-Zn ферритов варьируется от 10 до 10^4 Ом·см в зависимости от марки ферритов, изготавливаемых в промышленности (таблица 1.4).

Таблица 1.4 – Удельное сопротивления для некоторых марок Mn-Zn ферритов

Марка	6000НМ	4000НМ	3000НМ	2000НМ	3000НМС1	2000НМ1	1500НМ2	1500НМ3	1000НМ3	700НМ
ρ , Ом·см	10	50	50	50	50	500	500	2000	1000	2000

Ферриты марки 6000НМ, 4000НМ, 3000НМ, 2000НМ, 3000НМС1 не содержат добавок, их применяют в устройствах, работающих в диапазоне частот до нескольких килогерц. Ферриты марки 2000НМ1, 1500НМ2, 1500НМ3, 1000НМ3, 700НМ имеют добавки оксида кобальта, их используют в устройствах в диапазоне частот до 3 МГц.

Так как ферриты являются магнитными полупроводниками, то их температурная зависимость удельного сопротивления имеет вид:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right),$$

где E_a – энергия активации электрической проводимости, T – температура, k – постоянная Больцмана.

Ферриты – ионные химические соединения, несмотря на это, в них преобладает электронная проводимость, которая объясняется теорией прыжкового или зонного механизма.

Вагнером было высказано предположение о прыжковом механизме проводимости [80], который обусловлен переносом электрона между

разновалентными ионами одного и того же элемента. Перескок электрона от иона Fe^{2+} к иону Fe^{3+} происходит с изменением валентности ионов.

Более подробно прыжковый механизм электропроводности ферритов был исследован Вервеем [81], который показал, что электропроводность ферритов имеет высокое значение, а энергия активации низкое, за счет высокой концентрации ионов с переменной валентностью. Экспериментальные исследования показали, что такими ионами чаще всего является ионы Fe.

Проведенные исследования авторами [82, 83] показали, что электропроводность ферритов значительно ниже, чем у монокристаллических. Поэтому при исследовании электрических свойств ферритов учитывается не только концентрация ионов железа с переменной валентностью, но и их микроструктура. Для выявления влияния микроструктуры на электрические свойства ферритов используется модель Купса [84], где рассматриваются зерна высокой проводимости, которые разделены высокоомными прослойками-границами зерен.

Диаграмма состояния системы $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$

При построении диаграммы состояния феррита необходимо учитывать, что при температурах ниже $1000\text{ }^\circ\text{C}$ оксид марганца (III) находится в устойчивом состоянии, поэтому диаграмма может быть построена в атмосферных условиях только при более высоких температурах. Из-за низких температур плавления ($419,5\text{ }^\circ\text{C}$) и испарения ($907\text{ }^\circ\text{C}$) цинка [85], на диаграмме состояния феррита сложно изобразить его фазовые переходы. В ферритах марганец находится в двухвалентном состоянии (рисунок 1.12), фазовая диаграмма до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ соответствует равновесию в системе $\text{Mn}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, а выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$ – $\text{MnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$.

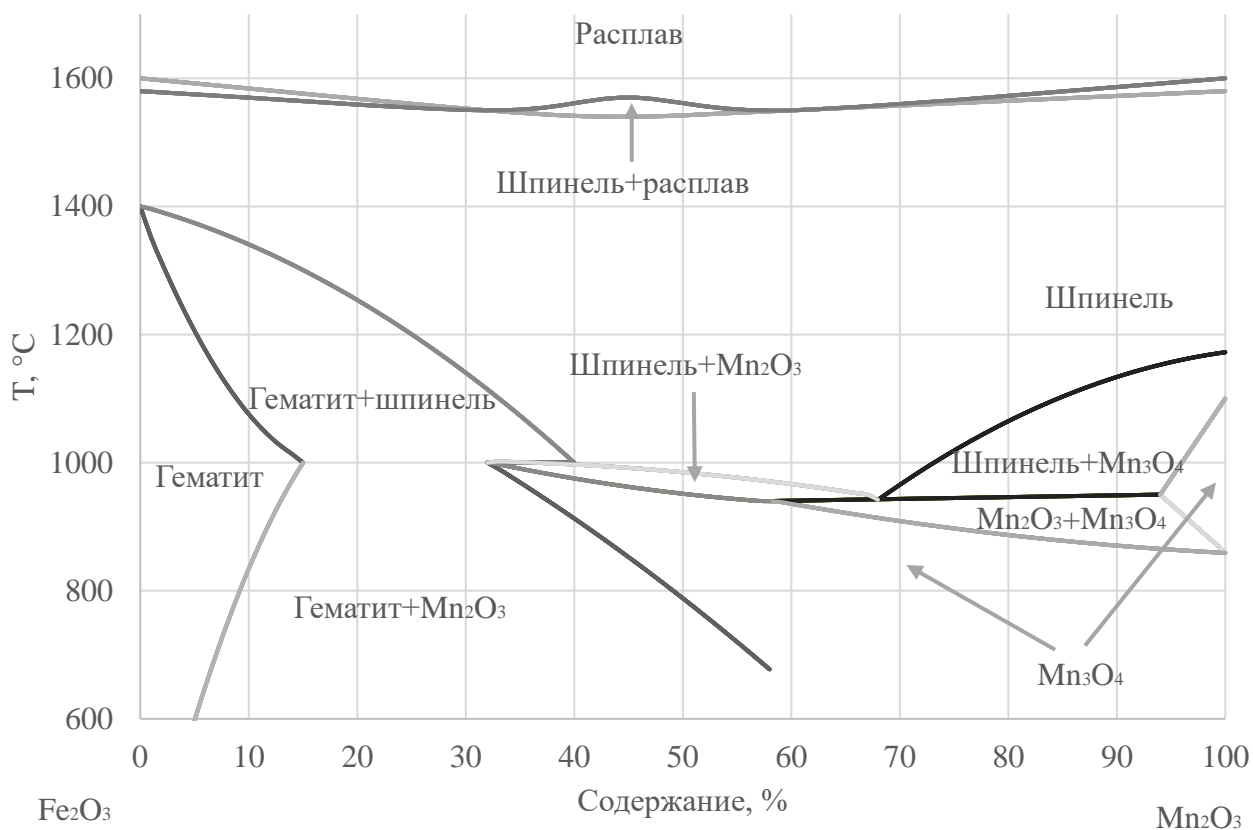
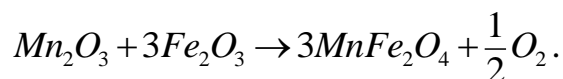
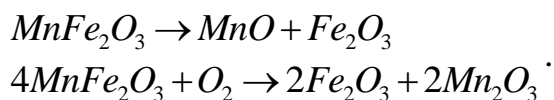


Рисунок 1.12 – Диаграмма состояния системы Fe₂O₃ – Mn₂O₃

При температуре 900 °С происходит диссоциация Mn₂O₃, увеличивая содержание Fe₂O₃, повышается температура диссоциации до 1000 °С. В диапазоне температур 1000–1600 °С появляется устойчивая фаза шпинели MnFe₂O₄. Из рисунка 1.12 видно, что спекание шпинели необходимо проводить при температурах 1300–1400 °С, что соответствует области устойчивой шпинели



При охлаждении в интервале температур 900–1000 °С, происходит валентное превращение марганца, которое приводит к распаду шпинели. Также распад шпинели имеет место при охлаждении с понижением температуры в диапазоне 1000–900 °С с образованием твердых растворов (деферритизация)



В данных условиях шпинель пересыщается трехвалентными катионами марганца, которые начинают перемещаться из тетра- в октаэдрические позиции, вытесняя из них Fe^{3+} . При большом количестве тетрагональных искажений происходит распад шпинели с выделением фазы α - Fe_2O_3 [86].

1.5 Выводы по главе и постановка задач исследований

1. Отсутствуют систематизированные данные о механизмах взаимодействия потоков низкоэнергетических электронов с ферромагнитными материалами.

2. Существенного улучшения структуры и свойств ферритовых изделий возможно добиться путем их модификации обработкой концентрированными потоками низкоэнергетических электронов в слабоокислительной среде.

Задачи исследования:

1) исследование тепловых процессов воздействия низкоэнергетических электронов на поверхность изделий из Mn-Zn ферритов;

2) выбор и теоретическое обоснование режимов работы плазменного источника электронов и обработка поверхности изделий из Mn-Zn ферритов;

3) исследование структуры и электрофизических характеристик изделий из Mn-Zn ферритов;

4) создание градиентных СВЧ поглощающих структур.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА И ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объект исследования

В качестве объекта исследования были выбраны поликристаллические Mn-Zn ферриты марки НМ2000, имеющие химический состав $Mn_xZn_{1-x}Fe_2O_3$. Образцы изготовлены в виде ферритовых чашечек Р (рисунок 2.1) и применяются в качестве: высокочастотных термостабильных индуктивностей для резонансных цепей; широкополосных сигнальных трансформаторов с высоким значением одновитковой индуктивности. Типоразмеры и их допустимые отклонения приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Типоразмер, допустимые отклонения размеров сердечников марки НМ2000 типа Р

Типоразмер	d ₁ , мм	d ₂ , мм	d ₃ , мм	d ₄ , мм	h ₁ , мм	h ₂ , мм
P3,3×2,6	3,35 ^{-0,17}	2,45 ^{+0,15}	1,20 ^{-0,10}	-	2,60 ^{-0,10}	1,70 ^{+0,20}
P4,6×4,1	4,65 ^{-0,19}	3,70 ^{+0,15}	2,20 ^{-0,10}	1,40 ^{+0,05}	4,10 ^{-0,10}	2,70 ^{+0,20}
P5,8×3,3	5,80 ^{-0,25}	4,50 ^{+0,20}	2,50 ^{-0,15}	0,95 ^{+0,10}	3,40 ^{-0,30}	2,20 ^{+0,20}
P7×4	7,35 ^{-0,25}	5,80 ^{+0,20}	3,00 ^{-0,10}	1,40 ^{+0,05}	4,20 ^{-0,10}	2,80 ^{+0,20}
P9×5	9,30 ^{-0,30}	7,50 ^{+0,25}	3,90 ^{-0,20}	2,00 ^{+0,10}	5,40 ^{-0,20}	3,60 ^{+0,30}
P11×7	11,30 ^{-0,40}	9,00 ^{+0,40}	4,70 ^{-0,20}	2,00 ^{+0,10}	6,60 ^{-0,20}	4,40 ^{+0,30}
P14×8	14,30 ^{-0,50}	11,60 ^{+0,40}	6,00 ^{-0,20}	3,00 ^{+0,10}	8,50 ^{-0,30}	5,60 ^{+0,40}
P18×11	18,40 ^{-0,80}	14,90 ^{+0,50}	7,60 ^{-0,30}	3,00 ^{+0,10}	10,60 ^{-0,20}	7,20 ^{+0,40}
P22×13	22,00 ^{-0,80}	17,90 ^{+0,60}	9,40 ^{-0,30}	4,40 ^{+0,20}	13,60 ^{-0,40}	9,20 ^{+0,40}
P26×16	26,00 ^{-1,00}	22,20 ^{+0,80}	11,50 ^{-0,40}	5,40 ^{+0,20}	16,30 ^{-0,40}	11,00 ^{+0,40}
P30×19	30,50 ^{-1,00}	25,00 ^{+0,80}	13,50 ^{-0,40}	5,40 ^{+0,20}	19,00 ^{-0,40}	13,00 ^{+0,40}
P36×22	36,00 ^{-1,00}	29,90 ^{+0,80}	16,20 ^{-0,40}	5,40 ^{+0,30}	22,00 ^{-0,60}	14,60 ^{+0,40}
P41×25	41,00 ^{-1,10}	34,00 ^{+0,90}	17,50 ^{-0,50}	5,50 ^{+0,20}	25,00 ^{-0,60}	17,00 ^{+0,60}
P47×28	47,00 ^{-1,30}	39,00 ^{+1,80}	20,00 ^{-0,60}	5,50 ^{+0,20}	28,00 ^{-0,40}	19,00 ^{+0,60}

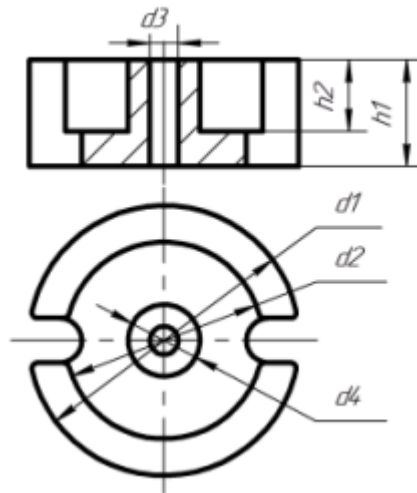
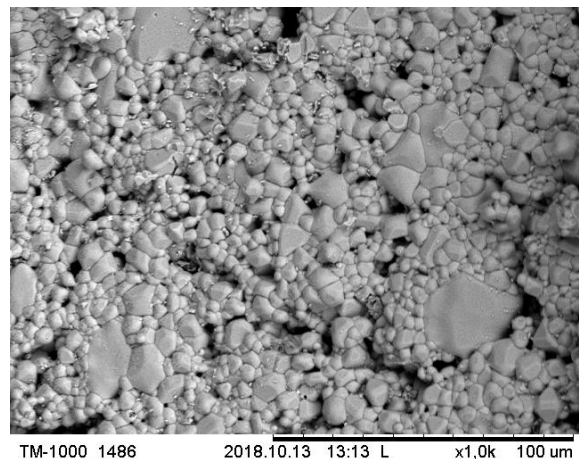


Рисунок 2.1 – Геометрия сердечника типа Р

Исследуемые в работе Mn-Zn ферриты имеют следующий типоразмер Рх18х11. На рисунке 2.2 представлен внешний вид исследуемых образцов (а) и фотография микроструктуры поверхности Mn-Zn феррита (б).



а)



б)

Рисунок 2.2 – Внешний вид исследуемых образцов (а) и микроструктура поверхности Mn-Zn феррита (б)

Микроструктура Mn-Zn феррита характеризуется достаточно большим количеством поверхностных дефектов, а средний размер зерна изменяется от 2 до 8 мкм. Средний размер межзеренных пор соизмерим с размером зерна. В таблице 2.2 приведен химический состав исследуемых образцов.

Таблица 2.2 – Химический состав исследуемых образцов

Марка	Химический состав, %			
	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Zn</i>	<i>O</i>
HM2000	53,21	15,39	6,33	25,07

В таблице 2.3 приведены физико-химические свойства Mn-Zn ферритов марки HM2000.

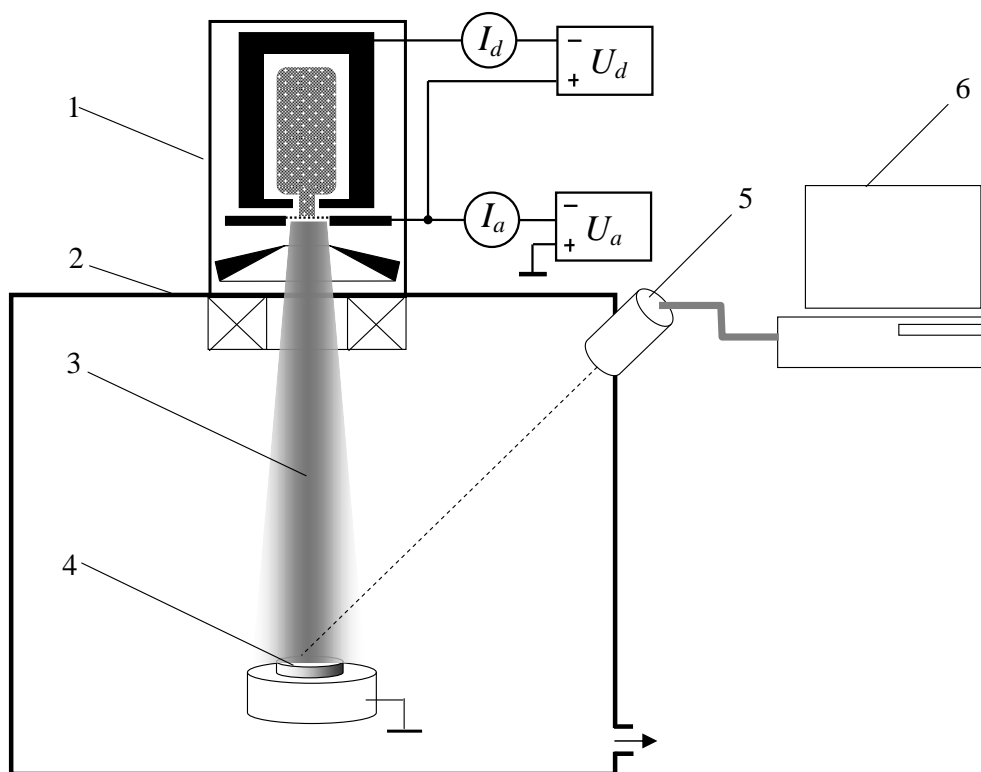
Таблица 2.3 – Физико-химические свойства Mn-Zn ферритов марки HM2000

Параметр		Значение
Рабочий допустимый интервал температур T , °C		-60...+150
Начальная магнитная проницаемость μ_n		2000_{-300}^{+500}
Температурный коэффициент начальной магнитной проницаемости α_μ , 1/°C		-5,0...+5,0
Магнитные потери на гистерезисе $tg\delta_\mu/\mu \cdot 10^6$ на частоте 0,1 МГц	$H_A=0,8 \text{ A}\cdot\text{M}^{-1}$	15
	$H_A=8 \text{ A}\cdot\text{M}^{-1}$	45
Критическая частота при $tg\delta=0,1 f$, МГц		0,5
Индукция магнитного поля при $H=800 \text{ A}\cdot\text{M}^{-1} B$, Тл		0,38
Остаточная индукция магнитного поля при $H=800 \text{ A}\cdot\text{M}^{-1} B$, Тл		0,130
Коэрцитивная сила H_C , $\text{A}\cdot\text{M}^{-1}$		24,0
Удельное сопротивление ρ , Ом·м		0,5
Температура Кюри T_K , °C		200
Плотность вещества ρ , $\text{кг}\cdot\text{M}^{-3}$		4000–5000
Теплоемкость C , $\text{Дж}\cdot\text{кг}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		600–900
Теплопроводность, $\text{Вт}\cdot\text{M}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		4–5

2.2 Установка для электронно-лучевой обработки ферритов

Для обработки поверхности образцов использована электронно-лучевая установка [87–89], схема которой представлена на рисунке 2.3. Для генерации электронного пучка применяется форвакуумный плазменный электронный источник I , позволяющий формировать электронный пучок диаметром менее 1 мм и с плотностью мощности до $10^5 \text{ Вт}/\text{см}^2$. В качестве источника электронов

использовалась плазма тлеющего разряда с полым катодом. Специальная конструкция ускоряющего промежутка электронного источника позволяла формировать непрерывный электронный пучок с током до 200 мА при давлениях в источнике и вакуумной камере 5–20 Па. Основная особенность используемого источника заключается в возможности непосредственной обработки низкопроводящих материалов, таких как керамика, стекло, полимеры. Ионизация газовой среды вакуумной камеры 2 электронами пучка 3 приводит к образованию плотной пучковой плазмы, которая служит нейтрализатором отрицательного заряда приносимого электронами пучка на облучаемую поверхность 4. Снижение зарядки поверхности позволяет эффективно осуществлять ее нагрев.



1 – плазменный источник электронов; 2 – вакуумная камера;
3 – электронный пучок; 4 – облучаемый образец; 5 – пирометр; 6 – компьютер.

Рисунок 2.3 – Схема экспериментальной установки по электронно-лучевому облучению ферритов

Фокусировка пучка магнитным полем, создаваемым короткофокусной катушкой, позволяет изменять плотность мощности пучка в зоне обработки мишеней от 100 до 1000 Вт/см², чего оказалось достаточно для нагрева поверхности феррита до 1350 °С. При обработке диаметр электронного пучка устанавливался на несколько миллиметров больше диаметра облучаемой ферритовой мишени, что позволяло более равномерно осуществлять электронно-лучевое воздействие на всю площадь феррита. Расстояние от электронного источника до образца составляло 25 см. Контроль температуры поверхности образца осуществлялся с помощью оптического пирометра RaytekMarathon 5, данные с которого отображались на компьютере 6. В таблице 2.4 приведены эксплуатационные характеристики плазменного источника электронов.

Таблица 2.4 – Эксплуатационные характеристики плазменного источника электронов

Параметр	Значение
Режим работы	непрерывный
Рабочий газ	остаточная атмосфера, Ar, He
Давление рабочего газа	5–20 Па
Напряжение разряда	до 1 кВ
Ток разряда	до 1 А
Энергия электронов	до 10 кэВ
Ускоряющее напряжение	до 10 кВ
Ток пучка	до 800 мА
Диаметр электронного пучка в кроссовере	от 0,6 мм
Максимально достигаемая мощность электронного пучка	до 8 кВт
Плотность тока	200 мА·см ⁻²

С целью уменьшения термических напряжений в феррите процесс обработки проводился по оптимизированному режиму: медленный нагрев со скоростью, которая не превышала 100 °С/мин, затем, при достижении заданной температуры, выдержка в течение 10 минут. В среднем время нагрева и охлаждения составляли 8–10 минут.

2.3 Лазерная обработка ферритов

Лазерная обработка поверхности ферритов проводилась в режиме сканирования излучением лазера ИК–диапазона на CO_2 (длина волны 10,6 мкм). Технологические параметры режимов обработки приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Технологические параметры режимов обработки

Параметр	Значение
Режим работы	сканирование
Длина волны	10,57–10,63 мкм
Максимальная мощность	50 Вт
Скорость сканирования	100–200 мм/с
Усредненный КПД	10 %

Схематично вид CO_2 лазера показан на рисунке 2.4.

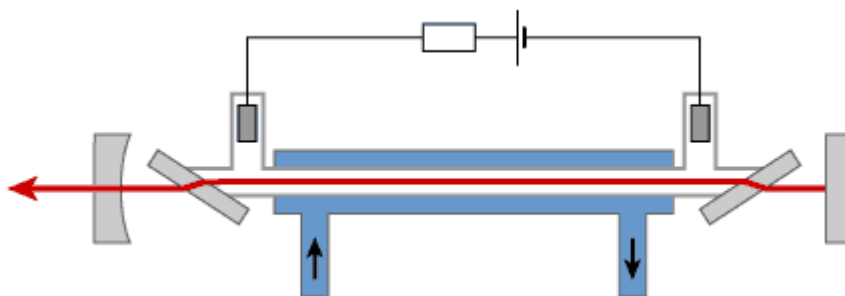


Рисунок 2.4 – Схема CO_2 лазера

Активная среда CO_2 лазера представляет собой газовую смесь, состоящую из углекислого газа, гелия, азота. Данный лазер имеет электрическую накачку посредством возникновения разряда в газовой среде. Молекулы азота возбуждаются разрядом и переходят на метастабильный энергетический уровень. Сталкиваясь с молекулами углекислого газа, молекулы азота передают им свою энергию. Гелий в данной смеси служит для съема тепла.

Обработка поверхности керамических пластин осуществляется в результате линейного сканирования лазерного луча, так чтобы расплавление и рекристаллизация происходили в пределах полосы сканирования. Расстояние между полосами сканирования не превышает 10% от толщины полос.

2.4 Методы анализа и исследования ферритов

Морфологические исследования поверхности ферритов проводились на сканирующем электронном микроскопе *Hitachi TM1000* (Hitachi, Япония) с разрешающей способностью 30 нм и ускоряющим напряжением 15 кВ. Степень увеличения от 20 до 10000, а максимально просматриваемая область $3,5 \times 3,5$ мм². Основные требования, предъявляемые к материалам для исследования: нелетучие, неразрушающиеся порошки или монокристаллические материалы.

Для *исследования химического состава* ферритов сканирующий электронный микроскоп оснащен приставкой энергодисперсионного микроанализатора *SwiftED* (Bruker, Германия).

Регистрация *эмиссионных спектров эрозионной плазмы* осуществлялись с помощью спектрофотометра *USB2000* (Ocean Optic, США) в спектральном диапазоне 200–850 нм с погрешностью измерения интенсивности излучения 5 %.

Для *определения структуры кристаллических материалов и анализа текстуры* использовалась стандартная методика рентгенофазного анализа на дифрактометре *ARL X'TRA* (ThermoFisher Scientific, Швейцария). Принцип действия прибора основан на регистрации рентгеновского излучения, дифрагированного элементами, входящими в состав феррита, кристаллической решетки. Экспериментальные исследования проводились в режиме шагового сканирования со скоростью перемещения луча $0,1^\circ 2\theta \cdot \text{с}^{-1}$. Диапазон изменения углового перемещения блока детектирования от 15° до $70^\circ 2\theta$.

Для *качественного и количественного анализа* ферритов, состоящих из нескольких компонентов, использовался Фурье спектрометр *Infracum FT-801* (Люмэкс-Сибирь, Россия) спектральный диапазон которого составляет 470–6200 см⁻¹. Прибор предназначен для регистрации в ближней и средней ИК области спектров поглощения твердых веществ с их последующей идентификацией.

Для *измерения коэффициентов отражения и поглощения*, полученных образцов в диапазоне от 0,1 до 3 ГГц использовался векторный анализатор цепей *P4M-18* («Научно-производственная фирма «Микран», Томск). Рабочий диапазон частот от 10 до 20000 МГц с относительной погрешностью установки

частоты не более $\pm 2 \cdot 10^{-6}$. Диапазон установки выходной мощности без расширенного динамического диапазона от минус 30 до 0 дБ и с расширенным динамическом диапазоне – от минус 100 до 0 дБ.

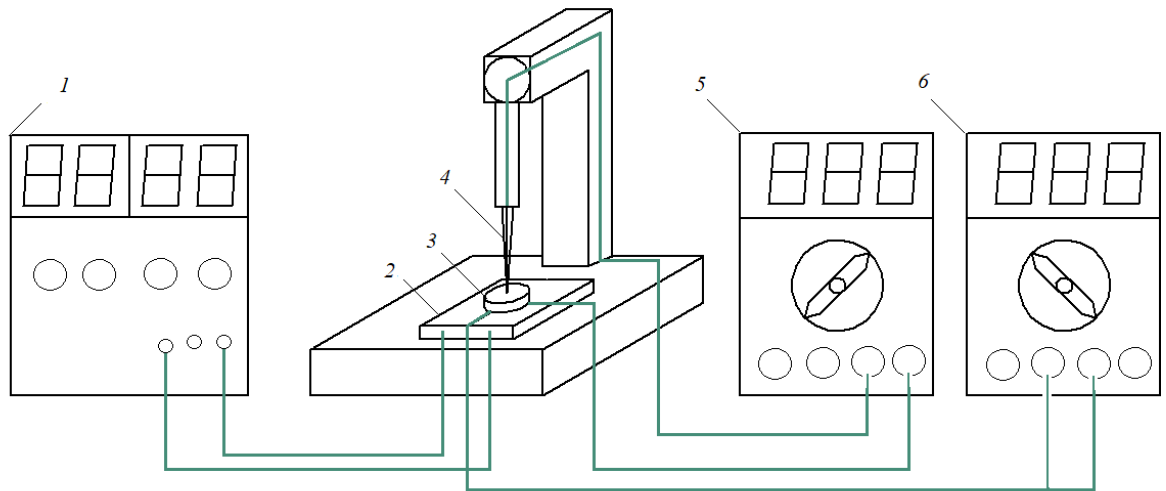
Для детального *исследования СВЧ характеристик*, полученных образцов ферритов, в диапазоне частот от 0,1 до 2 ГГц использовался измерительный комплекс *SemiCon-1* (ТУСУР, Томск). Данный прибор позволяет измерять *удельное сопротивление* бесконтактным СВЧ резонаторным методом. Принцип действия метода основан на регистрации потерь СВЧ мощности, вносимых свободными и неравновесными носителями заряда исследуемого феррита в измерительный СВЧ резонатор с внешним кольцевым отверстием, включенным на проход. Диапазон измерения удельного сопротивления от $5 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^4$ Ом·см⁻¹ с относительной погрешностью измерения ± 10 %.

Удельное сопротивление и термо-ЭДС ферритов измерялись *методом сопротивления растекания тока*, который основан на измерении сопротивления структуры феррит–металлический зонд, установленный на его плоской поверхности. Второй контакт к ферриту имеет большую площадь, малое сопротивление и находится на обратной его стороне. Если металлический зонд с поверхностью феррита имеет омический контакт малой площади, то сопротивление структуры феррит–металлический зонд, измеряемое при пропускании тока через этот контакт, называют сопротивлением растекания R_p . Схема экспериментальной установки приведена на рисунке 2.5.

Источник питания 1 соединен с нагревательным элементом 2, через который пропускается постоянный электрический ток для нагрева. За счет изменения теплопроводности начинает нагреваться исследуемый феррит 3. Омметр 5 измеряет сопротивление растекания структуры феррит–металлический зонд 4. Температура контролируется термометром 6. Измеренное сопротивление растекания R_p связано с удельным сопротивлением выражением

$$R_p = \frac{\rho}{2\pi r}, \quad (2.1)$$

где r – радиус металлического контакта.



1 – источник питания; 2 – плоский нагреватель; 3 – исследуемый феррит;
4 – металлический зонд; 5 – омметр; 6 – термометр.

Рисунок 2.5 – Схема экспериментальной установки по измерению сопротивления растекания

Для расчета термо-ЭДС к экспериментальной установке, изображенной на рисунке 2.5, подключается еще один термометр для измерения температуры в области контакта металлического зонда с ферритом. Термо-ЭДС рассчитывается по формуле

$$\alpha = \frac{\Delta U}{\Delta T}, \quad (2.2)$$

где ΔU – разность потенциалов, возникающая между верхней и нижней гранями феррита; ΔT – соответствующая разность температур.

2.5 Выводы по главе

Совокупность использованных методов анализа и исследования, а также измерительного оборудования, позволяет провести комплексное исследование приповерхностного слоя Mn-Zn ферритов после низкоэнергетического электронно-лучевого и лазерного воздействия.

ГЛАВА 3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И СТРУКТУРА Mn-Zn ФЕРРИТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОМ И ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

3.1 Анализ тепловых процессов при электронно-лучевом воздействии на Mn-Zn ферриты

Одним из основных результатов электронно-лучевого воздействия на ферриты является изменение температуры на поверхности материала, а также в его объеме. Моделирование тепловых процессов в ферритах, а также экспериментальные исследования показывают, что температура в отдельных точках на поверхности и в объеме определяется не только условиями электронно-лучевой обработки, но и физическими свойствами материала, а также окружающей их средой. При помощи всех перечисленных факторов, можно реализовать поверхностное упрочнение, легирование, отжиг и т. д. В таблице 3.1 приведены теплофизические свойства Mn-Zn феррита.

Таблица 3.1 – Теплофизические свойства Mn-Zn феррита

Параметр	Значение
Теплоемкость, Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹	700
Теплопроводность, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	5
Плотность, кг·м ⁻³	4500
Коэффициент температуропроводности, м ² ·с ⁻¹	1,59·10 ⁻⁶

Электронно-лучевое воздействие может быть поверхностным и объемным, сосредоточенным или распределенным, неподвижным или движущимся, непрерывным или импульсным в зависимости от поставленной задачи, физических свойств материалов.

Характер нагрева, который определяется скоростями изменения температуры (скорость нагрева и охлаждения), градиентом температуры, временем, оказывается различным в зависимости от свойств вещества и условий обработки. Определение основных характеристик температурного поля в

материале в процессе электронно-лучевой обработки позволяет прогнозировать химический и фазовый состав, а также влияние на структурные особенности кристаллической решетки. Важным этапом электронно-лучевой обработки материалов является подбор оптимальных режимов воздействия.

При воздействии электронов на поверхность материала часть потока энергии отражается от нее, а остальная часть поглощается в тонком приповерхностном слое, вызывая его нагрев, с последующим плавлением и испарением в зависимости от условий обработки. Ускоренные электроны по мере проникновения в глубь материала теряют свою энергию, испытывая столкновения с его атомами и частицами. В результате этих столкновений электрон изменяет свою первоначальную траекторию и проникает в материала на глубину, называемую пробегом электронов

$$\delta = 2,1 \cdot 10^{-12} \frac{U^2}{\rho}, \quad (3.1)$$

где δ – глубина проникновения электронов, см; U – ускоряющее напряжение, В; ρ – плотность материала, г/см³.

В таблице 3.2 представлены рассчитанные значения пробегов электронов, по формуле 3.1, для Mn-Zn феррита, а также составляющих его компонентов *Fe*, *Zn*, *Mn* в зависимости от приложенного напряжения в диапазоне от 0 до 10 кВ.

Таблица 3.2 – Пробег электронов Mn-Zn феррита, *Fe*, *Zn*, *Mn* в диапазоне изменения напряжение от 0 до 10 кВ

U, кВ	$\delta_{\text{феррит}}$, МКМ	δ_{Fe} , МКМ	δ_{Zn} , МКМ	δ_{Mn} , МКМ
0	0	0	0	0
1	0,0052	0,0030	0,0033	0,0033
2	0,0209	0,0119	0,0132	0,0130
3	0,0470	0,0269	0,0297	0,0293
4	0,0836	0,0478	0,0527	0,0521
5	0,1306	0,0746	0,0824	0,0815
6	0,1880	0,1074	0,1186	0,1173
7	0,2559	0,1462	0,1614	0,1597

Продолжение таблицы 3.2.

U, кВ	$\delta_{\text{феррит}}$, МКМ	δ_{Fe} , МКМ	δ_{Zn} , МКМ	δ_{Mn} , МКМ
8	0,3342	0,1910	0,2109	0,2086
9	0,4230	0,2417	0,2669	0,2640
10	0,5222	0,2985	0,3295	0,3259

Примечание: плотность феррита $4,5 \text{ г/см}^3$; железа – $7,874 \text{ г/см}^3$; цинка – $7,133 \text{ г/см}^3$; марганца – $7,21 \text{ г/см}^3$.

На рисунке 3.1 представлена зависимость пробега электронов от ускоряющего напряжения.

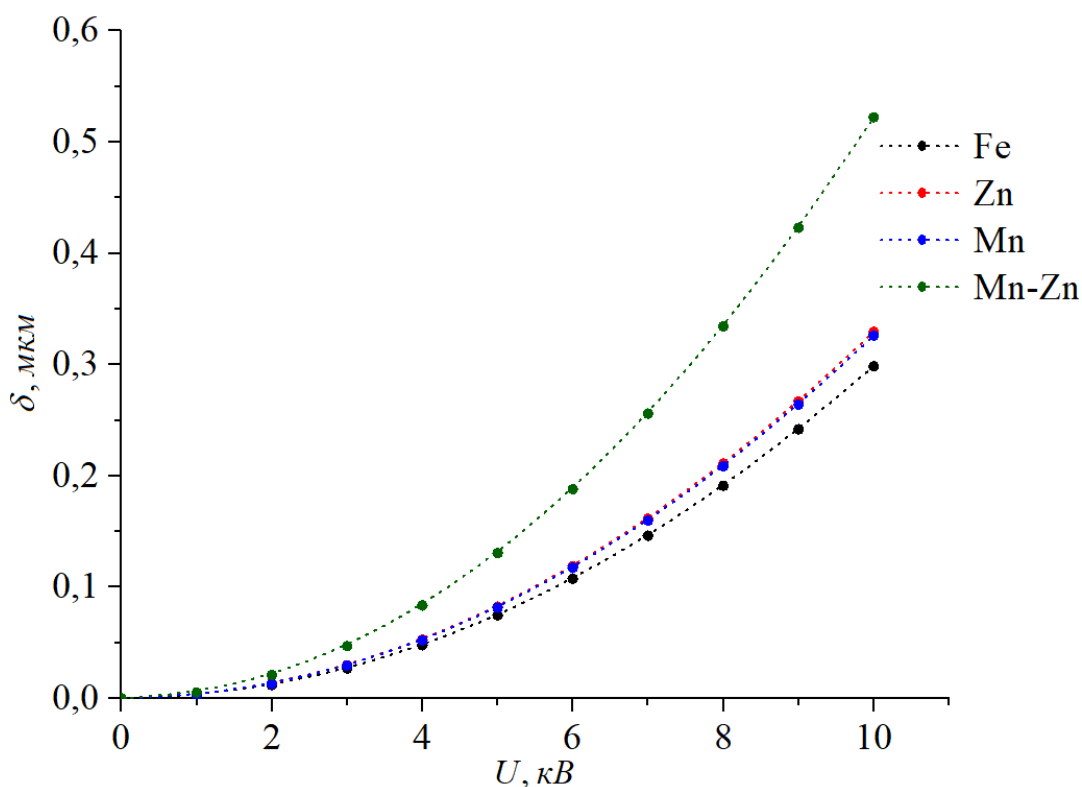


Рисунок 3.1 – Зависимость пробега электронов от ускоряющего напряжения

Из рисунка 3.1 видно, что пробег электронов в феррит не превышает 1 мкм, поэтому источник теплоты может рассматриваться как поверхностный.

В энергетический баланс электронно-лучевого воздействия помимо тепловых потерь необходимо учитывать потери на эмиссию из зоны обработки (вторичные электроны, неупругорассеянные и упругоотраженные), световое и рентгеновское излучение. Так как в работе исследовались процессы нагрева без

плавления и испарения, то термоэлектронной эмиссией можно пренебречь. Потери на эмиссию вторичных электронов и рентгеновское излучение пренебрежимо малы по сравнению с мощностью электронного луча. Основная доля потерь приходится на упруго- и неупругоотраженные электроны, а также на лучеиспускание. Электронно-лучевой нагрев характеризуется эффективным коэффициентом полезного действия (КПД), который определяется коэффициентом отражения.

Эффективный КПД (η_u)

$$\eta_u = 1 - kR, \quad (3.2)$$

где k – коэффициент пропорциональности, характеризующий распределение отраженных электронов по их энергиям, $k=0,45 - 0,50$; R – коэффициент отражения.

Коэффициент отражения является функцией атомного номера Z материала

$$R = \frac{7Z - 80}{14Z - 80}. \quad (3.3)$$

Для Mn-Zn феррита коэффициент отражения, рассчитанный по формуле (3.3), составляет 0,33.

Эффективный КПД электронно-лучевого нагрева составляет 0,84. Таким образом, при электронно-лучевой обработке ферритов 84 % от падающей энергии идет на такие процессы как нагрев, потери на лучеиспускание, потери на теплопроводность, потери на теплоотведение; 16 % отражается от поверхности.

Для того, чтобы оценить часть мощности, которая непосредственно идет на нагрев образца необходимо определить термический КПД (η_T), который выражается как отношение теплосодержания обработанного слоя за единицу времени к эффективной тепловой мощности электронного луча.

$$\eta_T = \frac{\rho \nu S_0 C T_n}{\eta_u I U}, \quad (3.4)$$

где ρ – плотность феррита; v – скорость перемещения луча; S_0 – площадь обработки; C – удельная теплоемкость; T_n – температура поверхности; I – ток электронов; U – ускоряющее напряжение.

Мощность, расходуемая на нагрев образца P_n

$$P_n = \eta_T \eta_u IU. \quad (3.5)$$

Мощность потерь на лучеиспускание определяется законом Стефана-Больцмана P_ζ

$$P_\zeta = \zeta \sigma (T_n^4 - T_0^4) S, \quad (3.6)$$

где ζ – коэффициент лучеиспускательной способности, равный 0,3; σ – постоянная Стефана-Больцмана, равна $5,67 \cdot 10^{-8}$ Вт·м⁻²·К⁻⁴; T_0 – начальная температура поверхности; S – площадь поверхности.

Мощность потерь на теплопроводность P_λ

$$P_\lambda = \frac{\lambda (T_n - T_0)}{a} S \delta t, \quad (3.7)$$

где λ – теплопроводность феррита; a – коэффициент температуропроводности феррита; δ – глубина проникновения электронов в материал; t – время нагрева образца от T_0 до T_n .

Для обеспечения оптимального нагрева образца необходимо выбирать материал держателя с низким коэффициентом теплопроводности. При электронно-лучевой обработке в качестве материала держателя использовался спрессованный измельченный графит, обладающий теплопроводностью $1,2$ Вт·м⁻¹·К⁻¹. Мощность на теплоотведение P_R

$$P_R = \frac{S \lambda_\delta}{d} (T_n - T_{об}), \quad (3.8)$$

где λ_δ – теплопроводность держателя; d – толщина образца; $T_{об}$ – температура обратной стороны образца.

Уравнение мощностного баланса

$$IU = (1 - \eta_u) IU + P_n + P_\zeta + P_\lambda + P_R + P_i, \quad (3.9)$$

где P_i – мощность потерь, которая может быть связана с потерями на рентгеновское излучение (РИ), эмиссию вторичных электронов, а также с фазовыми переходами, составляет 23,3 Вт.

В таблице 3.3 представлены результаты расчетов мощностного баланса.

Таблица 3.3 – Результаты расчета мощностного баланса

Составляющая мощностного баланса	Значение в Вт
Мощность электронного луча, P	1400
Мощность, отраженная от поверхности, $(1-\eta_u) P$	224
Мощность, расходуемая на нагрев образца, P_n	505,7
Мощность потерь на лучеиспускание, P_ζ	56,6
Мощность потерь на теплопроводность, P_λ	533,9
Мощность на теплоотведение, P_R	56,5
Мощность потерь, связанная с РИ, эмиссией и фазовыми переходами, P_i	23,3

Для анализа тепловых процессов при нагреве поверхности Mn-Zn феррита низкоэнергетическим потоком электронов воспользуемся уравнением теплопроводности (уравнение Фурье-Кирхгофа). Так как исследуемые образцы имеют цилиндрическую форму, то при решении уравнения воспользуемся цилиндрическими координатами (r, φ) , примем, что параметры материала не зависят от угла и температуры, тогда уравнение можно записать в следующем виде

$$\frac{\rho c}{\lambda} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + P_s(r, y, t, T), \quad (3.10)$$

где $P_s(r, y, t, T)$ – мощность внутренних источников тепловыделения.

Дискретизацию уравнения (3.10) будем производить на основе локально одномерной схемы А. А. Самарского, которая является абсолютно устойчивой и обладает свойством суммарной аппроксимации. Сущность этого подхода состоит в том, что шаг по времени реализуется в два этапа – на промежуточном временном шаге проводим дискретизацию уравнения (3.10) только в направлении оси r и получаем одномерное уравнение, после его решения вновь проводим дискретизацию уравнения (3.10), но уже в направлении оси y и, решая

полученное одномерное уравнение, определяем поле температуры на целом шаге по времени.

$$\frac{\rho c}{\lambda} \frac{T_{i,j}^{n+\frac{1}{2}} - T_{i,j}^n}{\tau} = \frac{T_{i+1,j}^{n+\frac{1}{2}} - T_{i,j}^{n+\frac{1}{2}}}{h_x^2} - \frac{T_{i,j}^{n+\frac{1}{2}} - T_{i-1,j}^{n+\frac{1}{2}}}{h_x^2} + \frac{1}{r} \frac{T_{i,j}^{n+\frac{1}{2}} - T_{i,j}^n}{h_x}. \quad (3.11)$$

$$\frac{\rho c}{\lambda} \frac{T_{i,j}^{n+1} - T_{i,j}^n}{\tau} = \frac{T_{i,j+1}^{n+1} - T_{i,j}^{n+1}}{h_y^2} - \frac{T_{i,j}^{n+1} - T_{i,j-1}^{n+1}}{h_y^2}. \quad (3.12)$$

Разностные уравнения (3.11) и (3.12) сводятся к стандартному трехдиагональному виду и решаются последовательно методом прогонки. Сначала для всей области решается уравнение (3.11), после того как его решение будет найдено, переходят к решению уравнения (3.12).

Рассмотрим решение уравнения (3.11) методом прогонки. Приведем это уравнение к виду:

$$A_i T_{i+1,j}^{n+\frac{1}{2}} - B_i T_{i,j}^{n+\frac{1}{2}} + C_i T_{i-1,j}^{n+\frac{1}{2}} = F_i, \quad (3.13)$$

где A_i, B_i, C_i, F_i – коэффициенты, которые выражаются следующим образом:

$$A_i = C_i = \frac{1}{h_x^2}; B_i = \frac{2}{h_x^2} - \frac{1}{rh_x} - \frac{\rho c}{\lambda \tau}; F_i = \frac{1}{rh_x} - \frac{\rho c}{\lambda \tau}.$$

Для определения прогоночных коэффициентов по соотношению:

$$\alpha_i = \frac{A_i}{B_i - C_i \alpha_{i-1}}, \beta_i = \frac{C_i \beta_{i-1} - F_i}{B_i - C_i \alpha_{i-1}}, \quad (3.14)$$

необходимо найти α_1 и β_1 из левого граничного условия. Определим прогоночные коэффициенты $r=0, T=T_0$: $\alpha_1=0, \beta_1=T_0$. Далее определяем $T_{N_x,j}^{n+\frac{1}{2}}$ из правого граничного условия ($T_{N_x,j}^{n+\frac{1}{2}} = T_0$), находим поле температуры $T_{i,j}^{n+\frac{1}{2}}$ на промежуточном временном слое по формуле:

$$T_{i,j}^{n+\frac{1}{2}} = \alpha_i T_{i+1,j}^{n+\frac{1}{2}} + \beta_i. \quad (3.15)$$

После этого приступаем к решению уравнения (3.12). Методика решения такая же, как и для уравнения (3.11), изменяются только граничные условия, математическая формулировка которых имеет следующий вид:

$$\begin{aligned}
 y=0: -\lambda \frac{\partial T}{\partial y} &= P_s(r, y, t, T) \\
 y=L: \lambda \frac{\partial T}{\partial y} &= P_s(r, y, t, T)
 \end{aligned}
 \quad (3.16)$$

Определим для граничных условий второго рода начальные прогоночные коэффициенты: $\alpha_1=1$, $\beta_1 = \frac{h_y P_s(r, y, t, T)}{\lambda}$.

Тогда поле температуры $T_{i,j}^n$ на промежуточном временном слое находим по формуле:

$$T_{i,j}^n = \frac{\lambda \beta_{N-1} - h_y P_s(r, y, t, T)}{\lambda(1 - \alpha_{N-1})}. \quad (3.17)$$

На рисунке 3.2 представлен результат моделирования температурного поля на поверхности ($L=0$) Mn-Zn феррита.

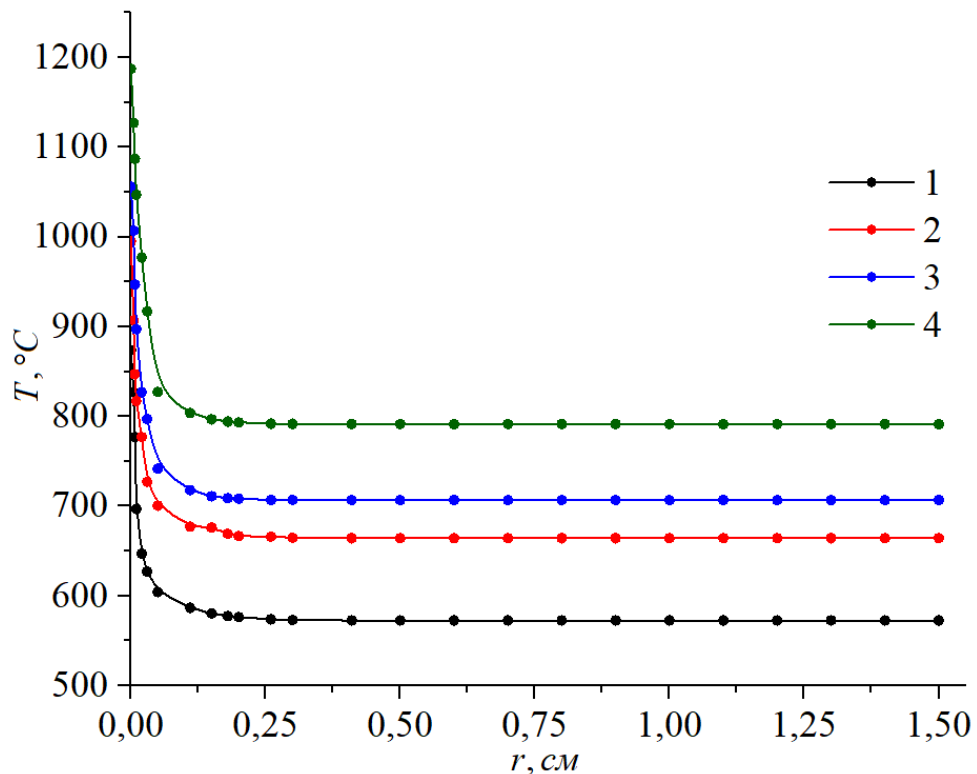


Рисунок 3.2 – Распределение температуры по поверхности Mn-Zn феррита в зависимости от температуры электронно-лучевой обработки:

1 – 900 °C; 2 – 1000 °C; 3 – 1100 °C; 4 – 1200 °C

Градиент температур при электронно-лучевой обработке по поверхности варьируется в диапазоне от 200...265 °С·см⁻¹. Причем, с увеличением температуры обработки градиент температур увеличивается.

На рисунке 3.3 представлена зависимость распределения температуры по площади действия электронного луча на Mn-Zn феррит.

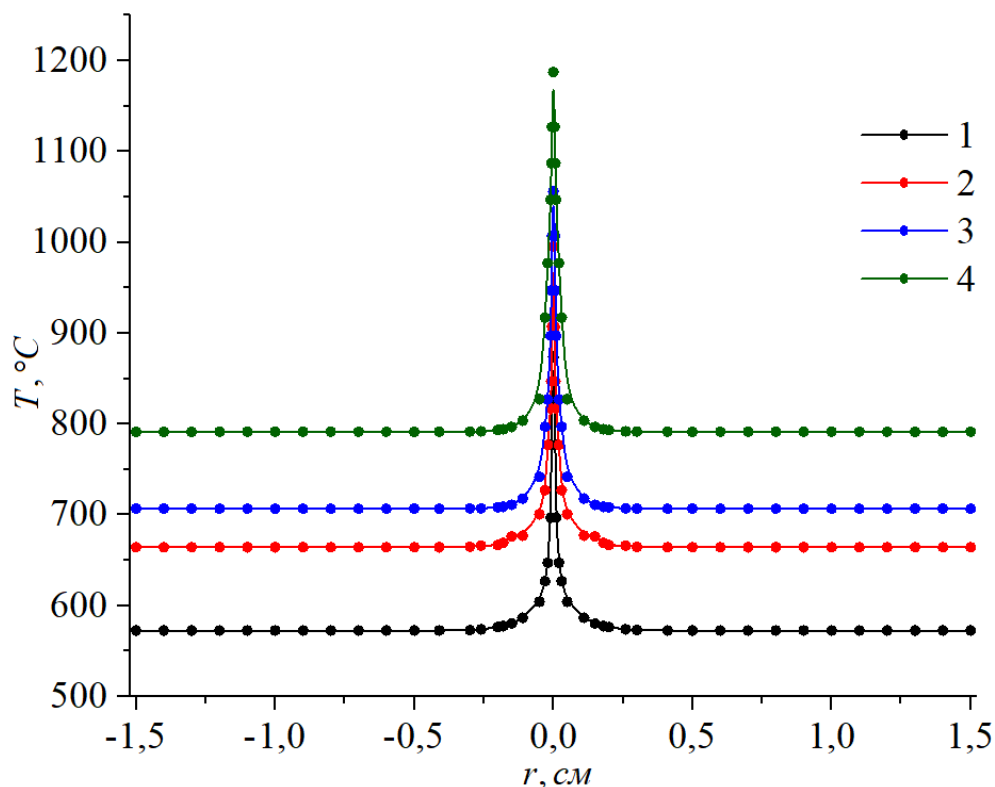


Рисунок 3.3 – Распределение температуры по площади действия электронного луча на Mn-Zn феррита в зависимости от температуры электронно-лучевой обработки: 1 – 900 °С; 2 – 1000 °С; 3 – 1100 °С; 4 – 1200 °С

Из графиков на рисунке 3.3 видно, что распределение температуры носит гауссовский характер, а значит, распределение мощности по поверхности Mn-Zn феррита также гауссово. Гауссовское распределение мощности электронного луча радиусом r_0 можно представить в следующем виде:

$$P_s(r) = P_0 \exp\left(-\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right), \quad (3.18)$$

где P_0 – максимальная мощность в центральной точке при $r=0$. Такое распределение характеризуется амплитудным значением в центре пятна

взаимодействия электронного луча с образцом и неограниченностью распределения мощности по радиусу. Экспоненциальный член в уравнении (3.18) описывает распределение мощности по площади действия луча (рисунок 3.3).

На рисунке 3.4 представлено распределение температуры вглубь образца ($r=0$) Mn-Zn феррита.

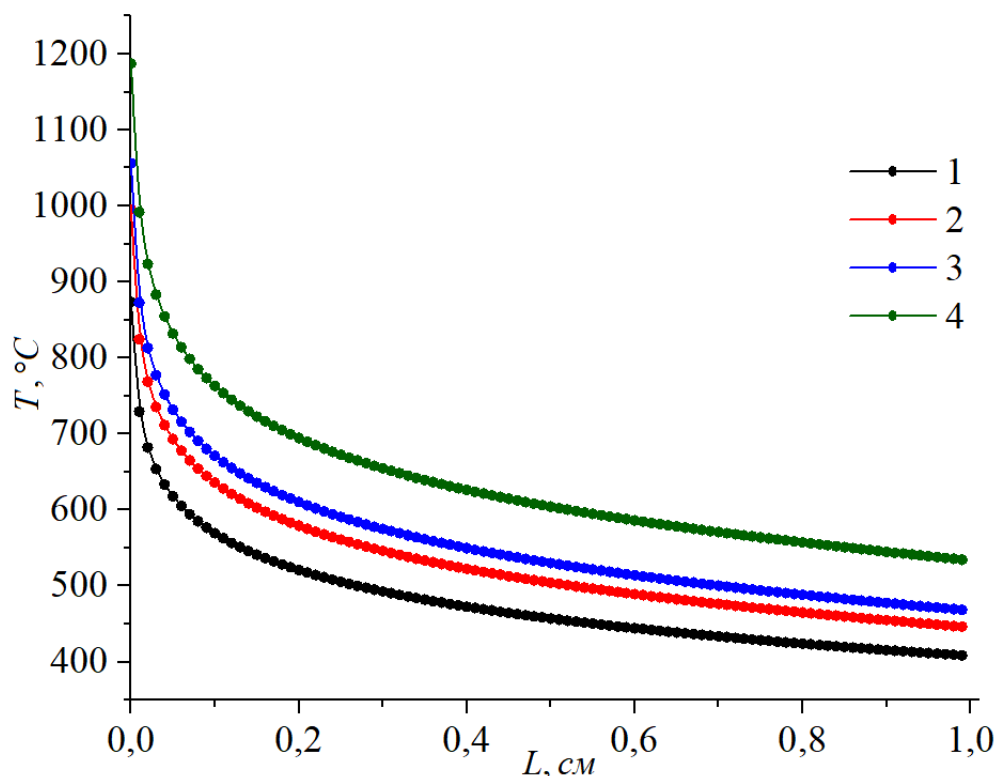


Рисунок 3.4 – Распределение температуры вглубь Mn-Zn феррита в зависимости от температуры электронно-лучевой обработки:

1 – 900 °C; 2 – 1000 °C; 3 – 1100 °C; 4 – 1200 °C

Градиент температур при электронно-лучевой обработке вглубь образца изменяется в диапазоне от 430...650 °C·см⁻¹. Причем, с увеличением температуры обработки градиент температур вглубь увеличивается значительно быстрее, чем по поверхности.

На рисунке 3.5 изображена трехмерная модель распределения температурного поля по радиусу и глубине Mn-Zn феррита при температуре обработки 1200 °C.

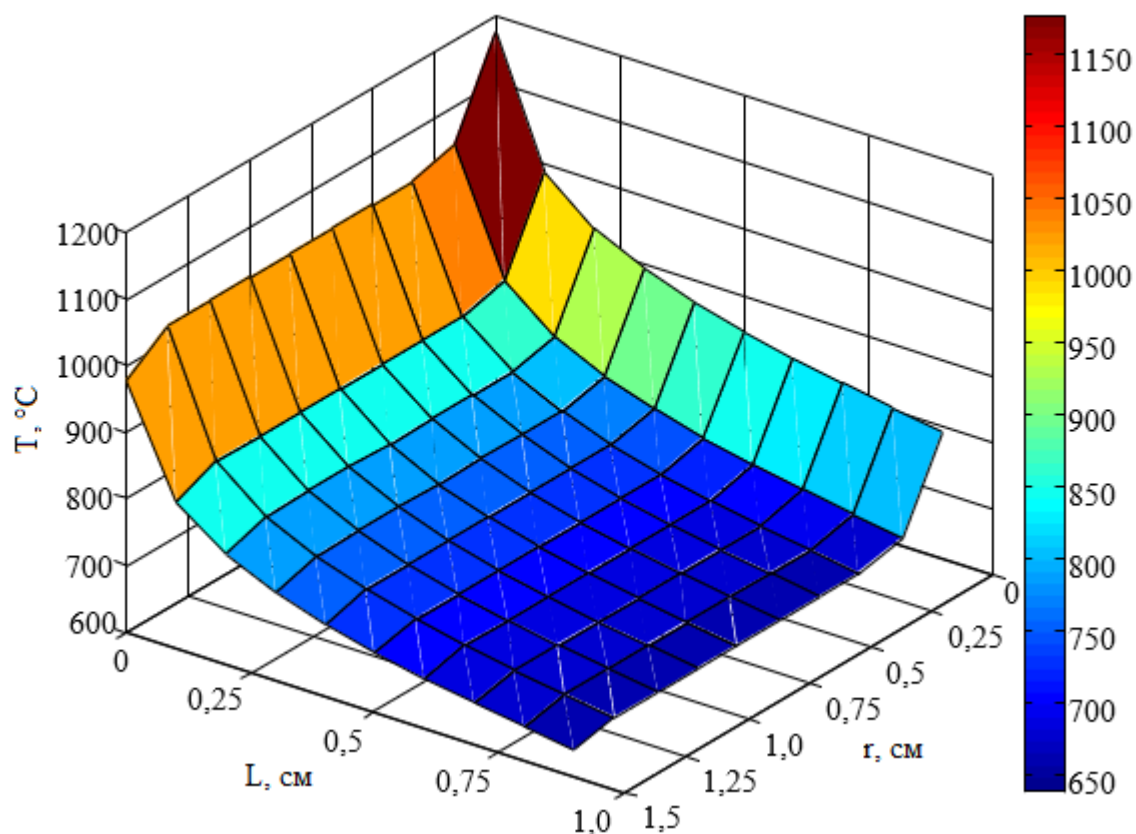


Рисунок 3.5 – Трехмерное распределение температурного поля в Mn-Zn феррите

Решение уравнения теплопроводности позволяет рассчитывать скорости нагрева и охлаждения, температурное поле, управлять процессами синтеза приповерхностных слоев материалов. Таким образом, математическое моделирование позволяет управлять структурой и формировать требуемые свойства в образце. Моделирование температурного поля в феррите при электронно-лучевой обработке выполнено с помощью программ [90–94].

3.2 Структура Mn-Zn ферритов при электронно-лучевом воздействии

Обработка поверхности Mn-Zn ферритов осуществлялась пучком низкоэнергетических электронов с энергией от 4 до 7 кэВ. В таблице 3.4 представлены экспериментальные данные по электронно-лучевой обработке

(ток эмиссии I_e , ускоряющее напряжение U , удельная мощность P_s и температура поверхности T).

Таблица 3.4 – Режимы электронно-лучевой обработки

Режим	I_e , мА	U , кВ	P_s , Вт·см ⁻²	T , °С
1	200	4	113	900
2	200	5	140	1000
3	200	6	170	1100
4	200	7	198	1200

Контроль температуры поверхности Mn-Zn ферритов осуществлялся с помощью оптического пирометра Raytek Marathon 5. Для уменьшения термических напряжений в феррите процесс обработки производился по оптимизированному режиму: малая скорость нагрева, а затем при достижении заданной температуры на поверхности – выдержка в течение 10 минут. Типичные временные зависимости температуры на поверхности и удельной мощности представлены на рисунке 3.6 и 3.7 соответственно.

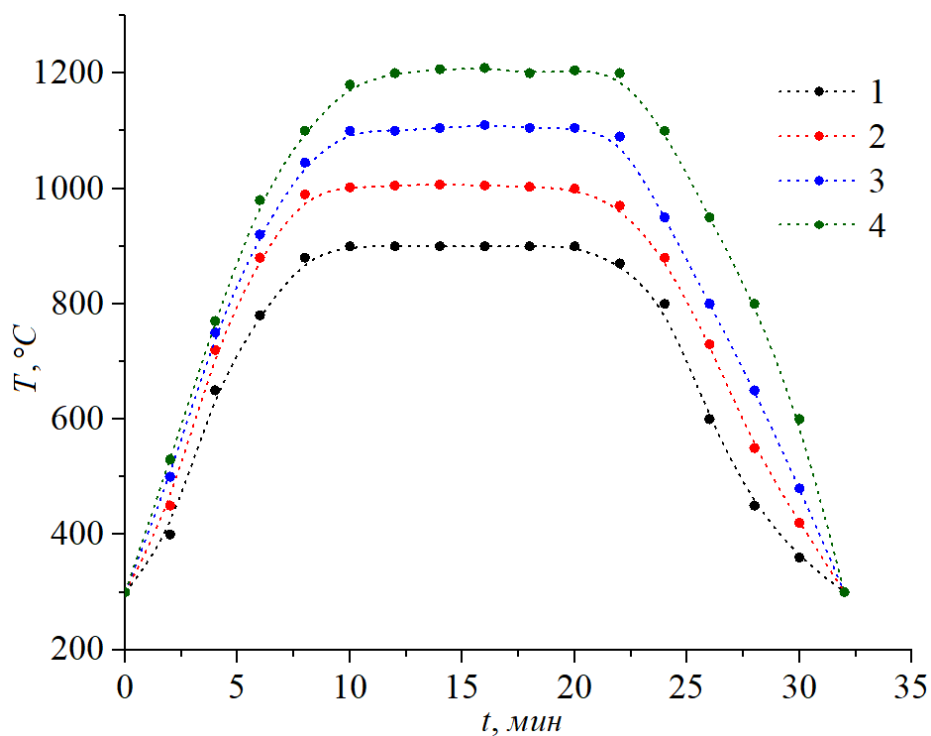


Рисунок 3.6 – Зависимость температуры на поверхности Mn-Zn феррита от времени при электронно-лучевой обработке:
1 – 900 °С; 2 – 1000 °С; 3 – 1100 °С; 4 – 1200 °С

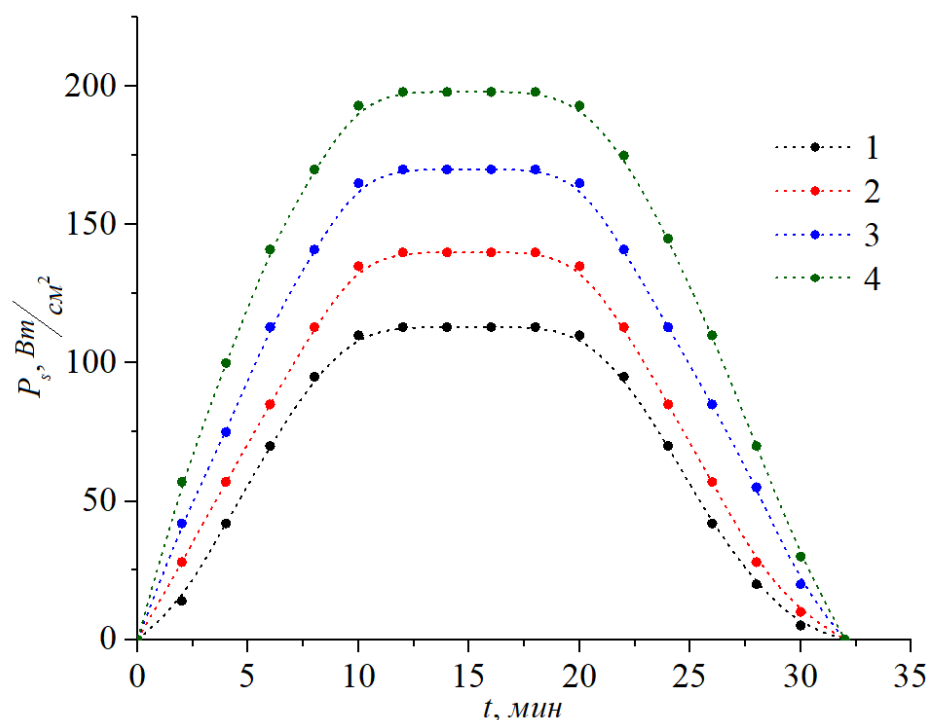


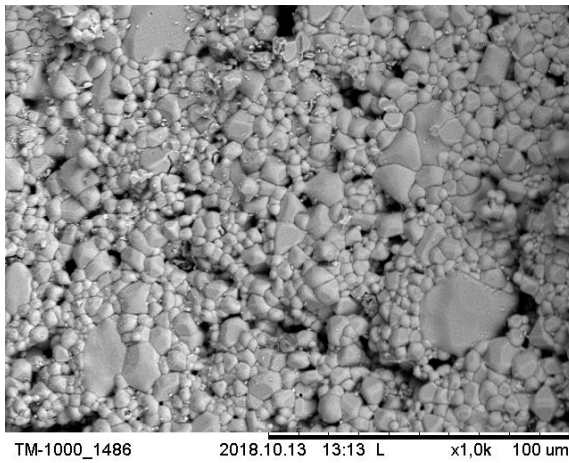
Рисунок 3.7 – Зависимость удельной мощности от времени при электронно-лучевой обработке: 1 – 900 °C; 2 – 1000 °C; 3 – 1100 °C; 4 – 1200 °C

В таблице 3.5 приведены значения скоростей нагрева и охлаждения Mn-Zn ферритов при электронно-лучевой обработке.

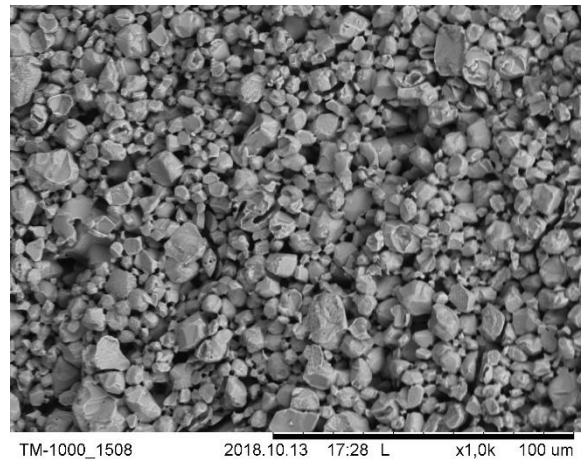
Таблица 3.5 – Значения скоростей нагрева и охлаждения Mn-Zn ферритов при электронно-лучевой обработке

$T, ^\circ\text{C}$	Скорость нагрева $\frac{\partial T}{\partial t} > 0, ^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$	Скорость охлаждения $\frac{\partial T}{\partial t} < 0, ^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$
900	65 ± 8	-56 ± 5
1000	76 ± 8	-63 ± 5
1100	83 ± 8	-70 ± 5
1200	90 ± 8	-75 ± 5

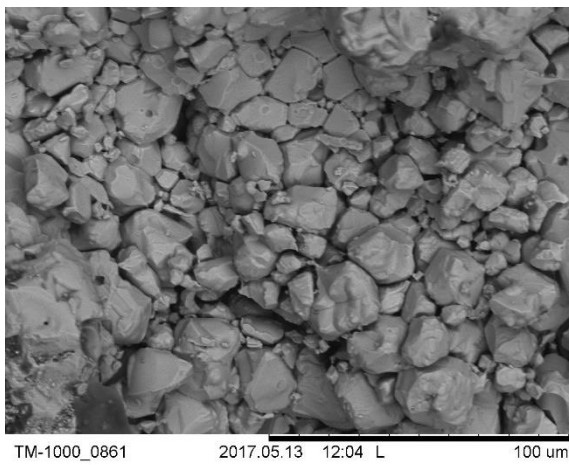
Скорость нагрева и охлаждения не превышает $100 ^\circ\text{C}\cdot\text{мин}^{-1}$, что позволяет проводить электронно-лучевую обработку Mn-Zn ферритов без разрушения поверхности. На рисунке 3.8 представлены микрофотографии поверхности Mn-Zn ферритов до и после электронно-лучевого воздействия.



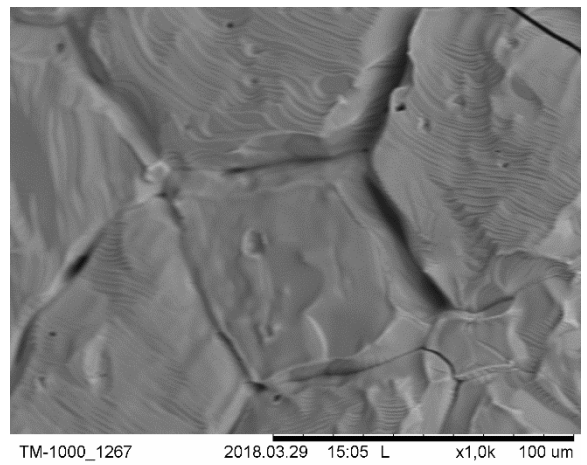
a)



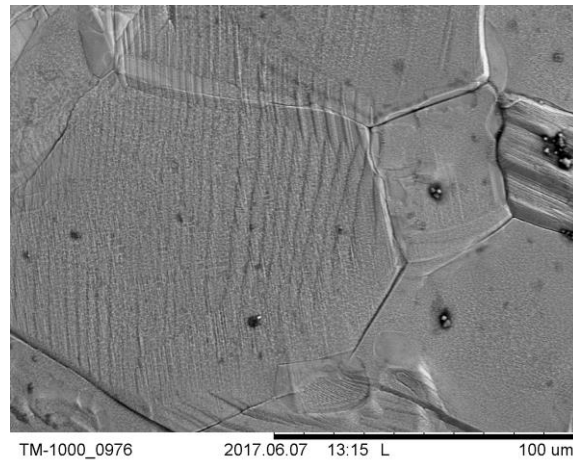
б)



в)



г)



д)

Рисунок 3.8 – Микроструктура поверхности Mn-Zn феррита до и после электронно-лучевого воздействия: *a* – исходная; *б* – 900 °C; *в* – 1000 °C; *г* – 1100 °C; *д* – 1200 °C

На рисунке 3.8а представлена исходная микроструктура поверхности Mn-Zn феррита с размером зерна 2–8 мкм. Поверхность характеризуется достаточно большой концентрацией поверхностных дефектов: межзеренные границы и поры. Данная морфология поверхности оказывает отрицательное влияние на электрофизические и технологические параметры и характеристики Mn-Zn ферритов.

На рисунке 3.8б – 3.8д представлены микроструктуры поверхности Mn-Zn ферритов после электронно-лучевой обработки. Как следует из микрофотографий, с увеличением температуры обработки уменьшается концентрация поверхностных дефектов и увеличивается размер зерна от 2–8 мкм до 80–120 мкм. Увеличение размера зерна происходит за счет вторичной собирательной рекристаллизации в приповерхностном слое толщиной 100–150 мкм, которая характеризуется интенсивным ростом крупных кристаллов за счет более мелких. На рисунке 3.9 изображены гистограммы зерен по размеру в Mn-Zn феррите.

Исследование морфологии зерен и их плотности в зависимости от температуры электронно-лучевой обработки показало, что в Mn-Zn феррите имеются области с мелкими зернами высокой плотности, с мелкими и средними зернами и с преимущественно крупными зернами с малой плотностью (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Распределение плотности зерен по поверхности Mn-Zn феррита

$T, ^\circ\text{C}$	$\rho_k, \text{см}^{-2}$				
	$d = 0 - 10 \text{ мкм}$	$d = 10 - 20 \text{ мкм}$	$d = 20 - 50 \text{ мкм}$	$d = 60 - 80 \text{ мкм}$	$d = 100 - 120 \text{ мкм}$
25	$2,92 \cdot 10^6$	-	-	-	-
900	$1,76 \cdot 10^6$	$2,65 \cdot 10^5$	-	-	-
1000	$1,41 \cdot 10^5$	$8,00 \cdot 10^6$	-	-	-
1100	-	-	$2,06 \cdot 10^4$	$1,62 \cdot 10^4$	-
1200	-	-	-	$8,10 \cdot 10^3$	$8,10 \cdot 10^3$

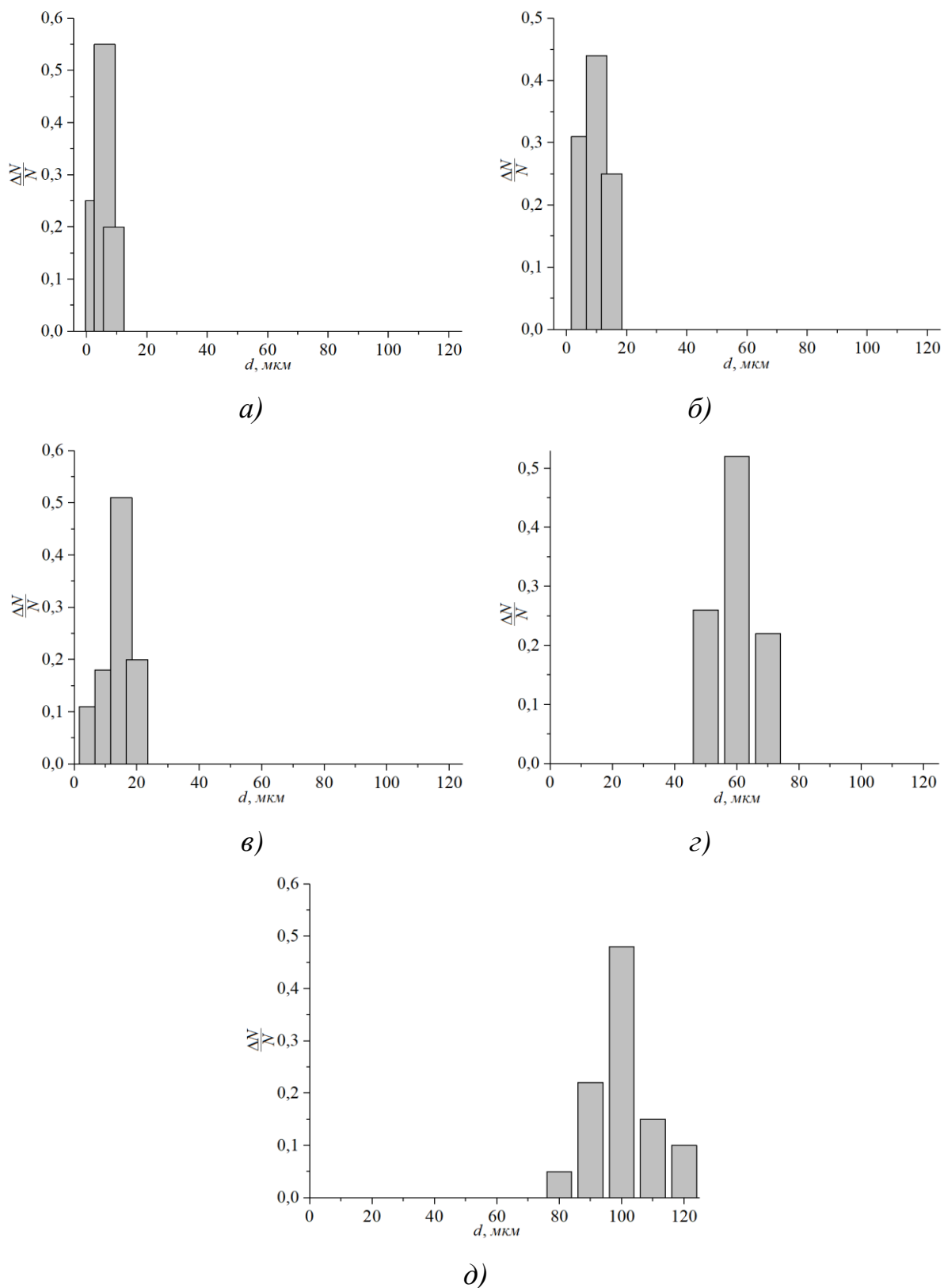


Рисунок 3.9 – Гистограммы распределения зерен по размерам в зависимости от температуры электронно-лучевой обработки: *а* – исходная; *б* – 900 °C; *в* – 1000 °C; *г* – 1100 °C; *д* – 1200 °C

Зависимость количества зерен от температуры электронно-лучевой обработки, приведенные на рисунке 3.9, демонстрируют, что при низкой температуре обработки на поверхности Mn-Zn феррита обнаруживаются кратеры малого размера (рисунок 3.9 б, в) с плотностью $1,76 \cdot 10^5 - 1,41 \cdot 10^5 \text{ см}^{-2}$, тогда как при высокой температуре обработки доля зерен большого размера (рисунок 3.9 г, д) с низкой плотностью $1,62 \cdot 10^4 - 8,10 \cdot 10^3 \text{ см}^{-2}$ становится весьма значительной.

В таблице 3.7 представлены данные зависимости размера зерна от температуры поверхности Mn-Zn феррита при электронно-лучевой обработке.

Таблица 3.7 – Зависимость размера зерна от температуры поверхности Mn-Zn феррита при электронно-лучевой обработке

$T, ^\circ\text{C}$	25	900	1000	1100	1200
$d, \text{мкм}$	2–8	5–12	7–20	50–70	80–120

Размер зерна определяется температурой поверхности образца, временем электронно-лучевого воздействия или временем рекристаллизации. Температура вторичной собирательной рекристаллизации (T_p) связана с температурой плавления образца ($T_{пл}$), которая для твердых растворов составляет $(0,5 \div 0,8)T_{пл}$. Величину силы процесса роста зерен можно оценить, используя следующее выражение

$$P = -\frac{\gamma_s^2}{2h\gamma_g}, \quad (3.19)$$

где γ_s – удельная поверхностная энергия феррита; h – толщина приповерхностного слоя феррита, в котором происходит вторичная собирательная рекристаллизация; γ_g – удельная энергия межзеренной границы.

Так как Mn-Zn феррит обладает близкими теплофизическими свойствами с Fe_2O_3 [95–97], то удельную поверхностную энергию феррита можно принять равной удельной поверхностной энергии Fe_2O_3 , которая связана с температурой следующим образом

$$\gamma_s = 870 - 0,174 \cdot T. \quad (3.20)$$

Удельную энергию межзеренной границы можно определить

$$\gamma_g = 2\gamma_s \cos\left(\frac{\varphi}{2}\right), \quad (3.21)$$

где φ – диэдральный угол выхода границы зерен на поверхность феррита, который находится в диапазоне от 110° до 120° .

Рост рекристаллизованных зерен ограничивается силой Зинера [98], которая может быть определена из выражения

$$P_{\text{торм}} = -3\gamma_g \frac{f}{d}, \quad (3.22)$$

где d – диаметр частиц; f – объемная доля частиц.

В процессе роста зерен происходит снижение движущейся силы, поскольку при этом увеличивается размер зерен и уменьшается кривизна межзеренных границ. Рост зерен бесконечно продолжаться не может и завершается, когда движущая сила процесса уравнивается тормозящей силой Зинера. Подвижность межзеренных границ связана с процессами диффузии атомов через границу раздела

$$\mu = \frac{D_0 b^2}{kT} \exp\left(-\frac{Q_m}{kT}\right), \quad (3.23)$$

где D_0 – интегральный коэффициент диффузии, усредненный как по объему, так и по границам зерен; b – размер атома; Q_m – интегральная энергия активации процесса диффузии; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Таким образом, подвижность межзеренных границ обусловлена термоактивационными процессами диффузии, как в объеме, так и по границам зерен. В таблице 3.8 приведены теплофизические свойства Mn-Zn феррита.

Таблица 3.8 – Теплофизические свойства Mn-Zn феррита

Параметр	Значение
Объем кристаллической решетки, м ³	$5,03 \cdot 10^{-29}$
Вектор Бюргерса, м	$5,03 \cdot 10^{-10}$
Температура плавления, К	1840
Коэффициент объемной диффузии кислорода, м ² ·с ⁻¹	$2,04 \cdot 10^{-4}$
Энергия активации кислорода, кДж·моль ⁻¹	326
Коэффициент объемной диффузии металла, м ² ·с ⁻¹	40
Энергия активации металла, кДж·моль ⁻¹	469
Коэффициент диффузии по границам зерен кислорода, м ² ·с ⁻¹	10^{-13}
Энергия активации по границам зерен кислорода, кДж·моль ⁻¹	210
Свободная поверхностная энергия, Дж·м ⁻²	$0,87 - 1,74 \cdot 10^{-4} \cdot T$

При нагреве поверхности Mn-Zn феррита электронным лучом до температуры, обеспечивающий достаточную диффузионную подвижность атомов и миграцию границ, происходит самопроизвольный процесс уменьшения протяженности границ. Этот процесс является следствием миграционных процессов – роста одних зерен за счет других и выражает сущность рекристаллизации. При этом изменяется структурное совершенство, размеры и формы зерен, их распределение и даже кристаллографическая ориентация (текстура). В процессе рекристаллизации, при равенстве движущих и тормозящих сил рост зерен прекращается, то есть существует их некоторый конечный размер, который будет ограничен толщиной рекристаллизованного слоя. Увеличение размеров зерен до 100–120 мкм приводит к уменьшению площади межзеренных границ, в результате чего наблюдается сглаживание рельефа обработанной поверхности и существенное уменьшение шероховатости. Так как взаимодействие низкоэнергетических электронов с ферритом носит преимущественно тепловой характер, то следует ожидать изменение химического состава приповерхностного слоя, связанного с процессами диффузии и испарения. На рисунках 3.10–3.14 представлены

результаты энергодисперсионного микроанализа (EDX), который использовался для оценки распределения химических элементов в ферритах.

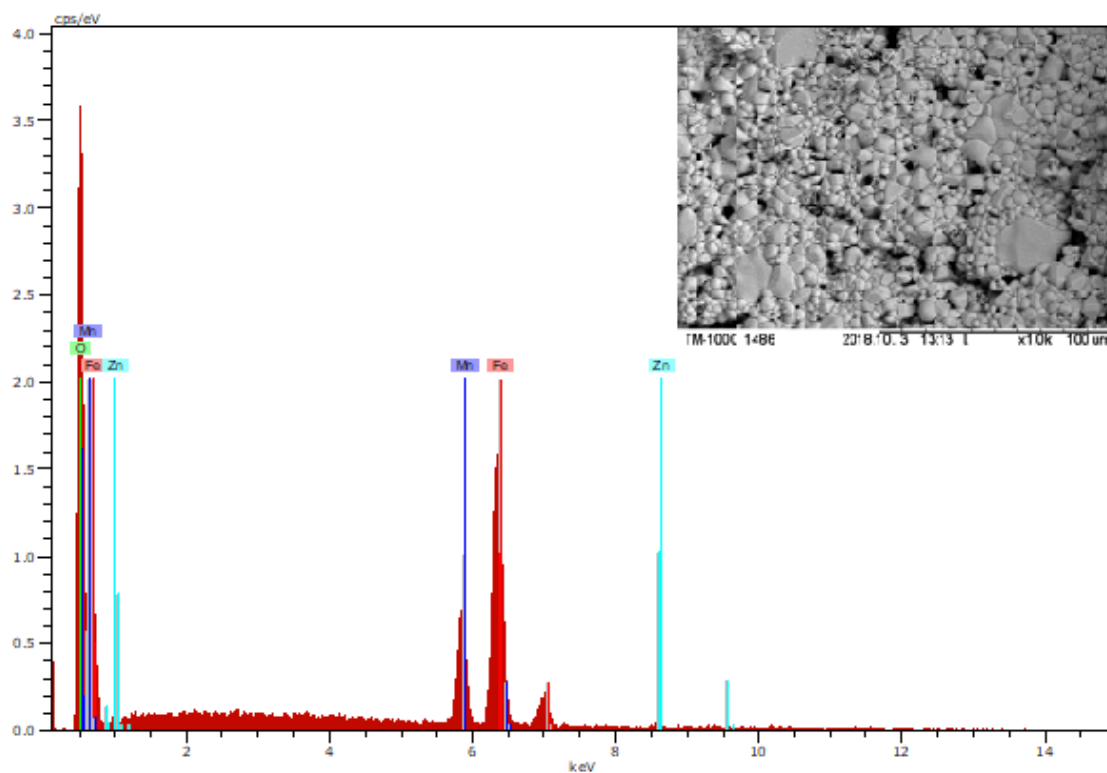


Рисунок 3.10 – EDX-спектр исходного образца Mn-Zn феррита

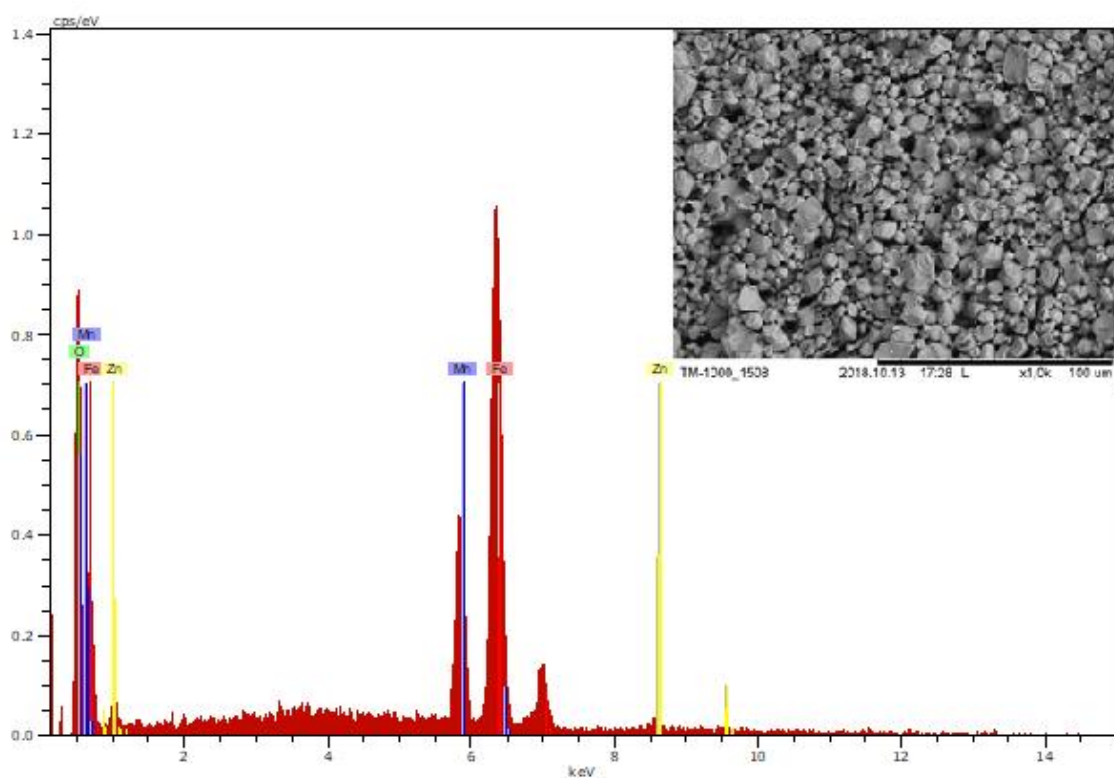


Рисунок 3.11 – EDX-спектр Mn-Zn феррита после электронно-лучевой обработки ($T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$)

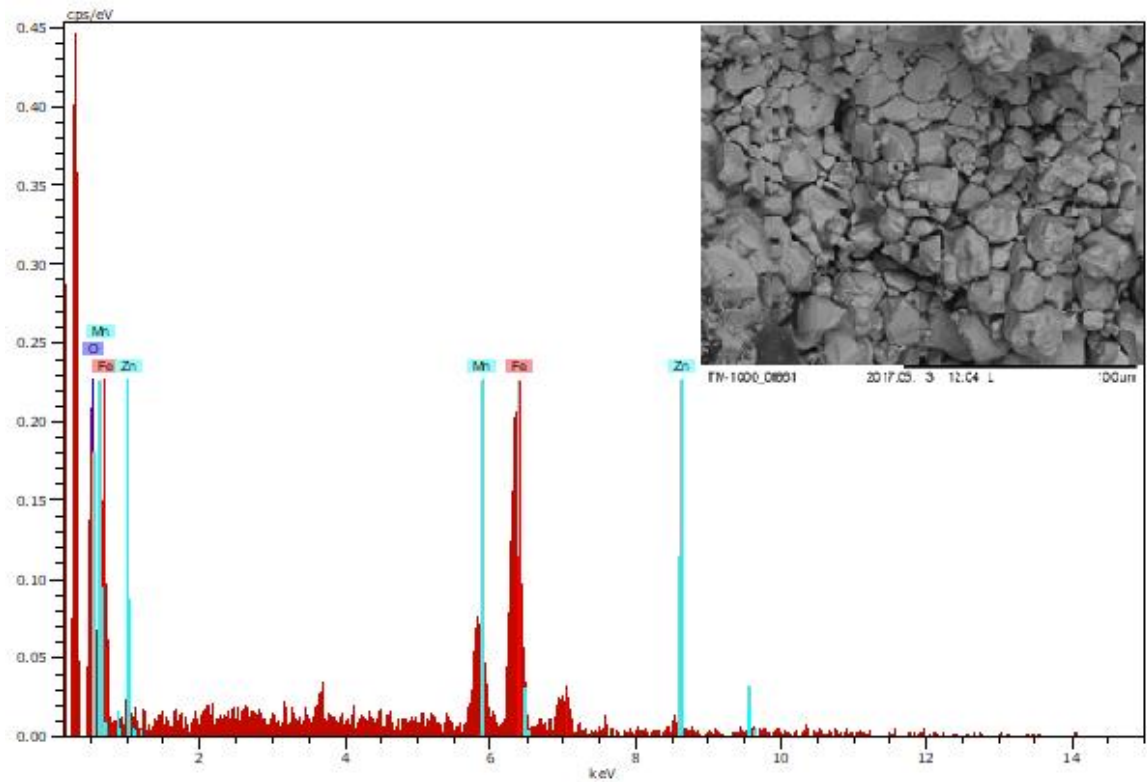


Рисунок 3.12 – EDX-спектр Mn-Zn феррита после электронно-лучевой обработки ($T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)

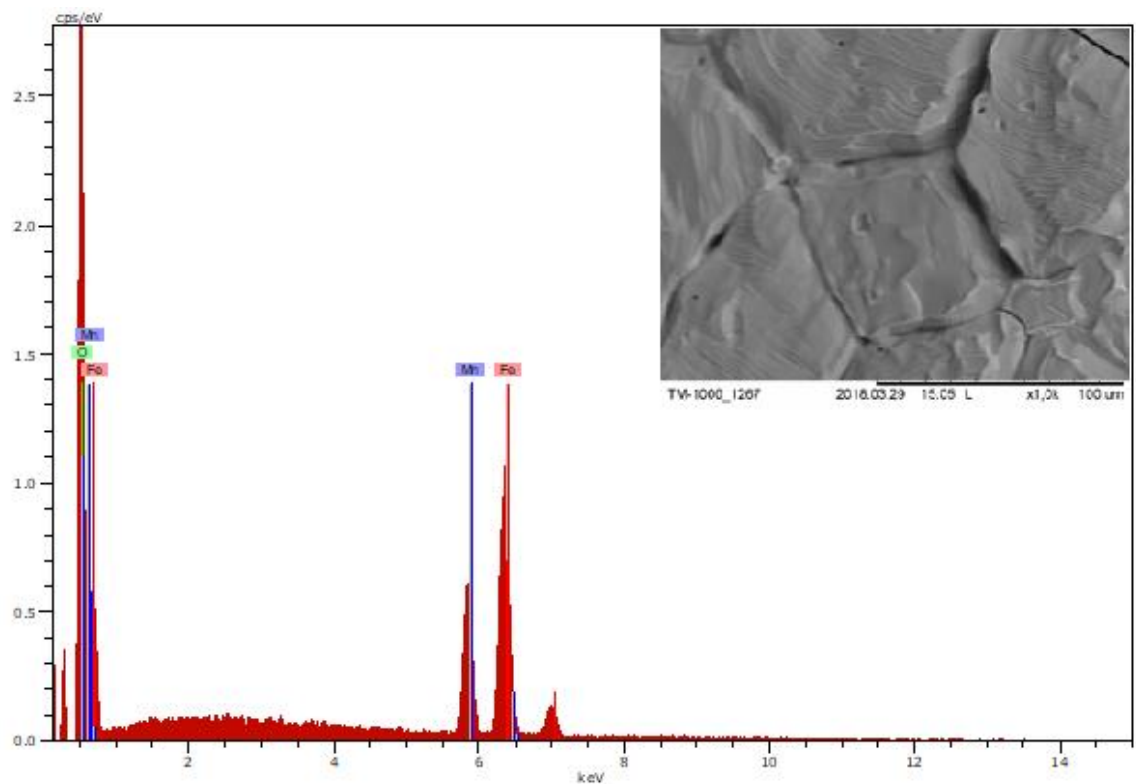


Рисунок 3.13 – EDX-спектр Mn-Zn феррита после электронно-лучевой обработки ($T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

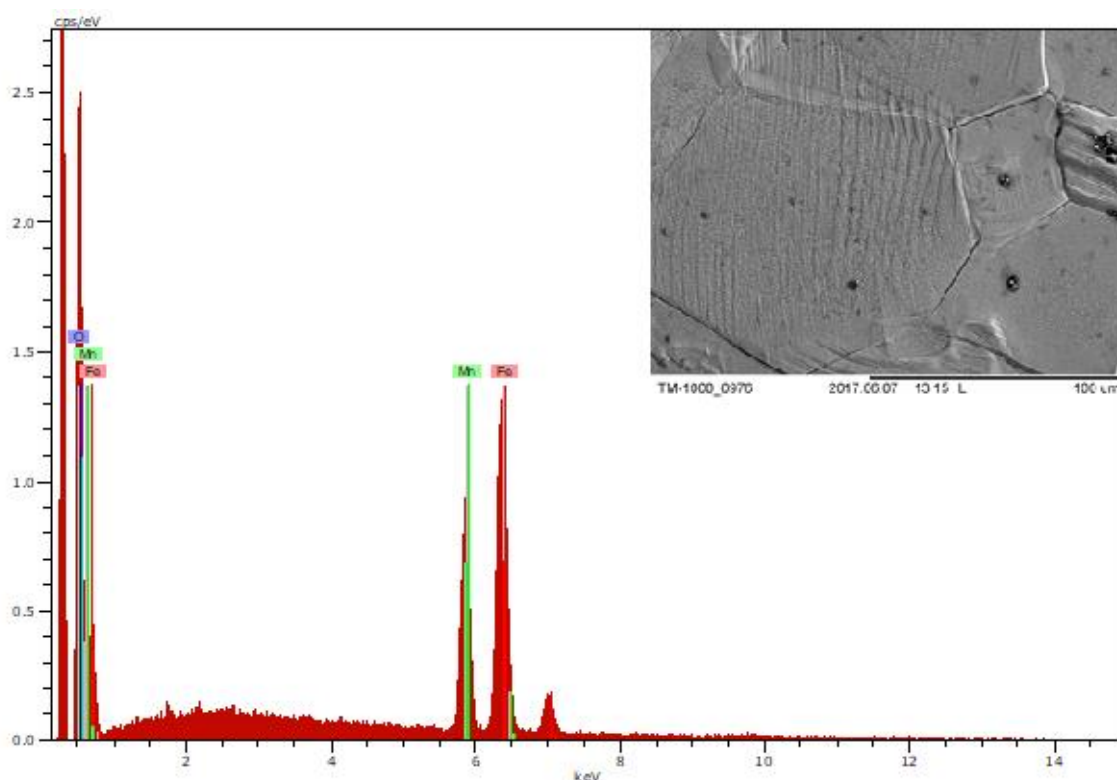


Рисунок 3.14 – EDX-спектр Mn-Zn феррита после электронно-лучевой обработки ($T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

В таблице 3.9 представлено распределение химических элементов исходного образца Mn-Zn феррита и после электронно-лучевой обработки.

Таблица 3.9 – Распределение химических элементов в Mn-Zn феррите до и после электронно-лучевого воздействия

Элемент	Содержание в Mn-Zn феррите, ат. %				
	$T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$
Fe	53,21	56,75	58,13	64,03	65,12
Mn	15,39	16,12	17,27	19,85	19,98
Zn	6,33	4,53	3,14	0,00	0,00
O	25,07	22,60	21,46	16,12	14,90

В результате электронно-лучевой обработки образца наблюдается уменьшение концентрации цинка в приповерхностном слое Mn-Zn феррита. Этот процесс обусловлен восстановлением цинка двухвалентным Fe^{2+} в атомы и последующего испарения. Одновременно происходит уменьшение

концентрации кислорода как за счет разложения оксида цинка, так и за счет химической реакции $6Fe_2O_3 \xrightarrow{T} 4Fe_3O_4 + O_2 \uparrow$ [99]. Изменение химического состава феррита должно приводить и к изменению фазового состава.

Испарение цинка также подтверждают эмиссионные спектры излучения пучковой плазмы, образованной вблизи поверхности облучаемого образца (рисунок 3.15). Расшифровка спектров осуществлялась с использованием данных, представленных в работах [100, 101], которая представлена в таблице 3.10. Наиболее интенсивные линии принадлежат Zn и Fe. С ростом мощности электронно-лучевого воздействия интенсивность линий, принадлежащих атомарным Zn и Fe существенно возрастает (рисунок 3.15, кривая 2). Наличие атомарного водорода ($656,27 H_\alpha$) может быть объяснено присутствием паров воды, которые присутствуют в остаточной атмосфере в области давлений от 1 до 100 Па. Отсутствие в спектрах характерных линий кислорода ($777,54$ и $844,63$ нм) может быть связано с их низкой интенсивностью.

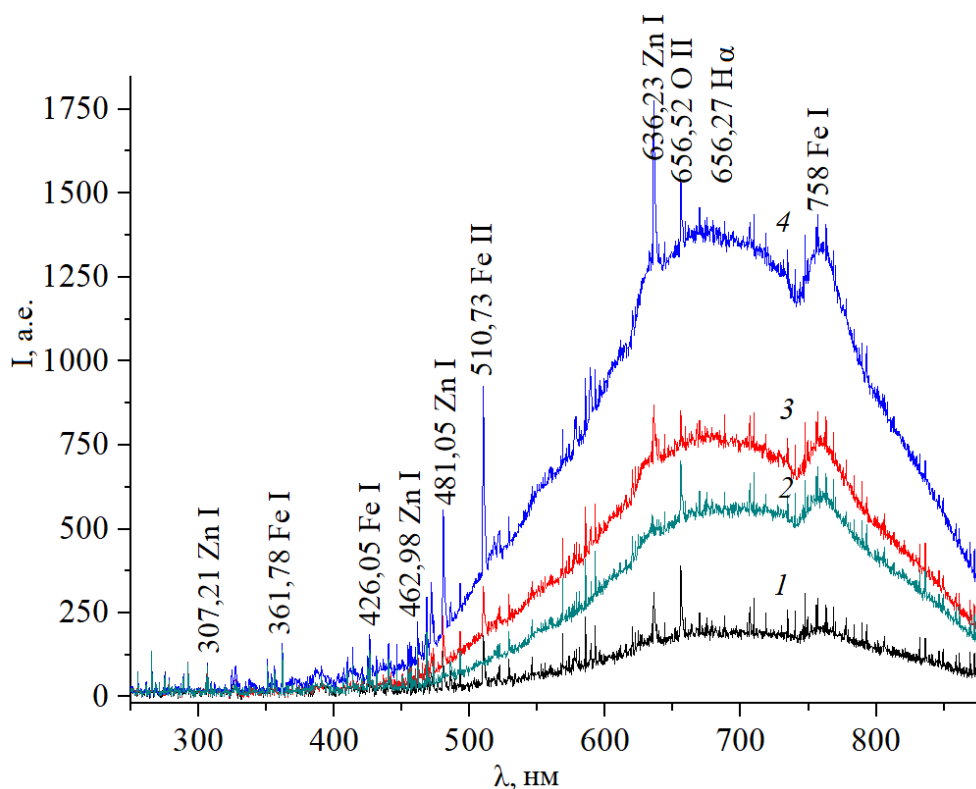


Рисунок 3.15 – Эмиссионные спектры излучения пучковой плазмы при облучении Mn-Zn ферритов пучком низкоэнергетических электронов:

1 – 900 °C; 2 – 1000 °C; 3 – 1100 °C; 4 – 1200 °C

Таблица 3.10 – Расшифровка эмиссионных спектров излучения пучковой плазмы

λ , нм	Атом, ион	λ , нм	Атом, ион	λ , нм	Атом, ион
307,21	Zn I	469,98	Zn I	636,23	Zn I
361,78	Fe I	481,05	Zn I	656,27	H α
426,05	Fe I	510,73	Fe II	758,00	Fe I

На рисунках 3.16–3.20 приведены рентгенограммы исследуемых образцов в сравнении со стандартом (ICDD card № 74-2402). Из сравнительного анализа рентгенограмм следует, что при обработке сохраняется основная фаза Mn-Zn феррита, близкая к расположению линий Fe₃O₄. Чувствительной к потере цинка оказывается линия (111), с увеличением температуры обработки ее интенсивность уменьшается от 117 до 49 (таблица 3.11). Это хорошо согласуется с результатами энергодисперсионного анализа (рисунки 3.10–3.14).

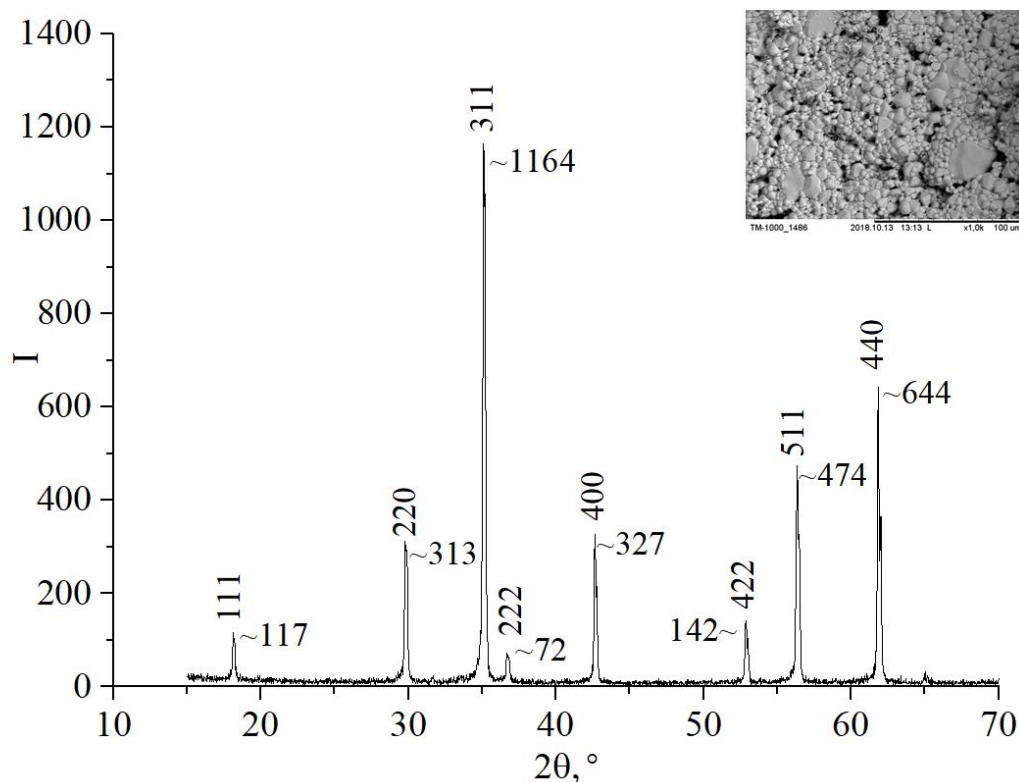


Рисунок 3.16 – Рентгенограмма исходного образца Mn-Zn феррита

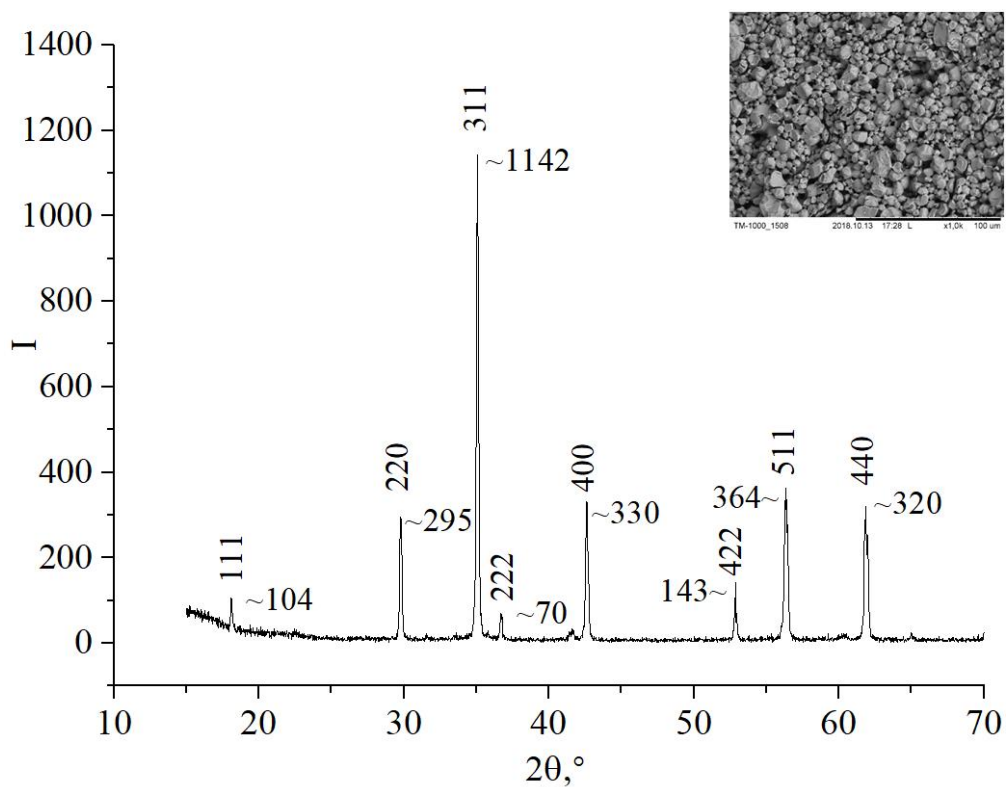


Рисунок 3.17 – Рентгенограмма Mn-Zn феррита после электронно-лучевой обработки ($T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$)

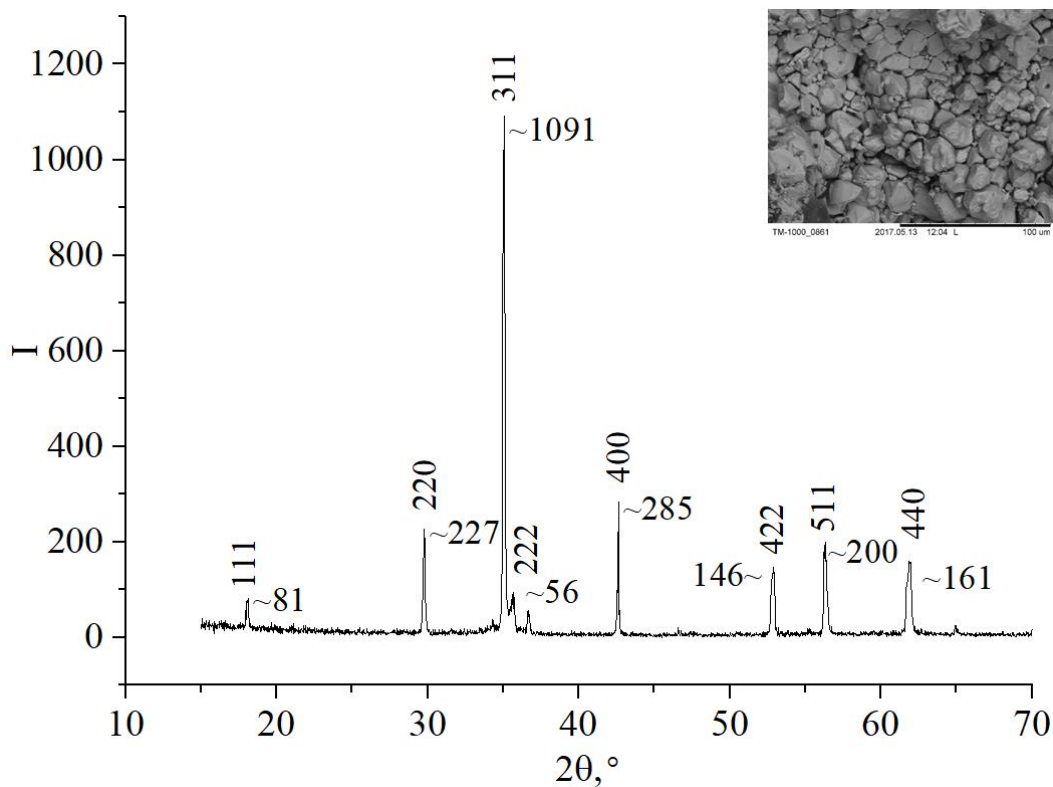


Рисунок 3.18 – Рентгенограмма Mn-Zn феррита после электронно-лучевой обработки ($T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)

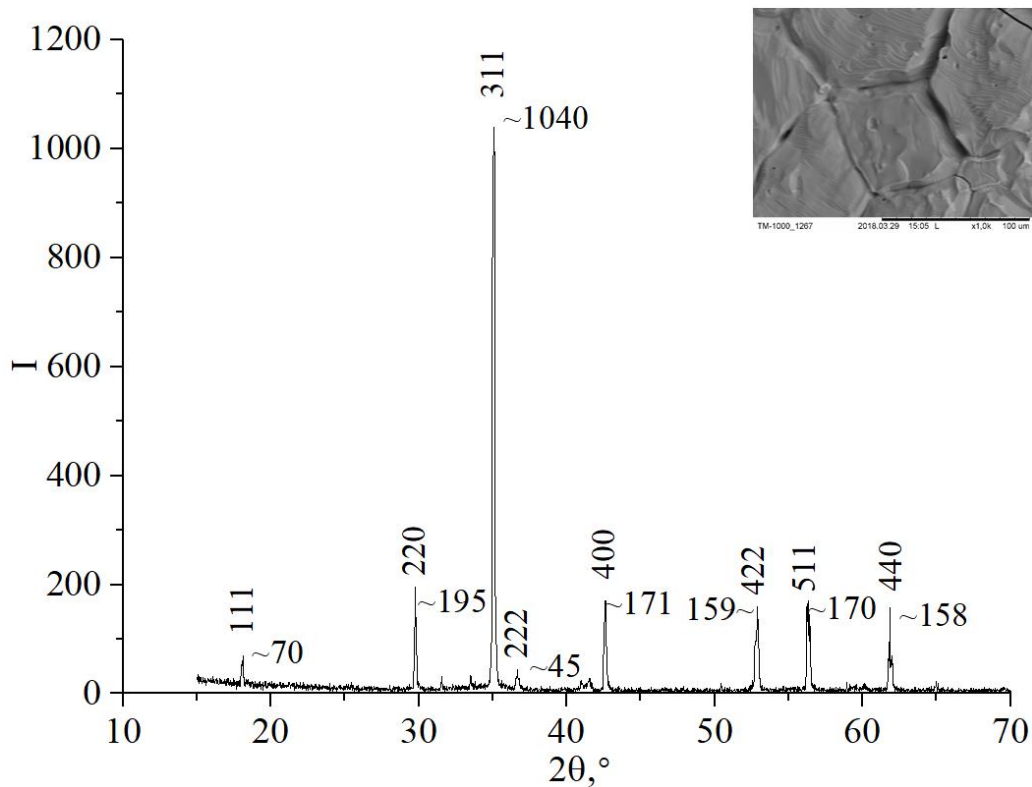


Рисунок 3.19 – Рентгенограмма Mn-Zn феррита после электронно-лучевой обработки ($T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

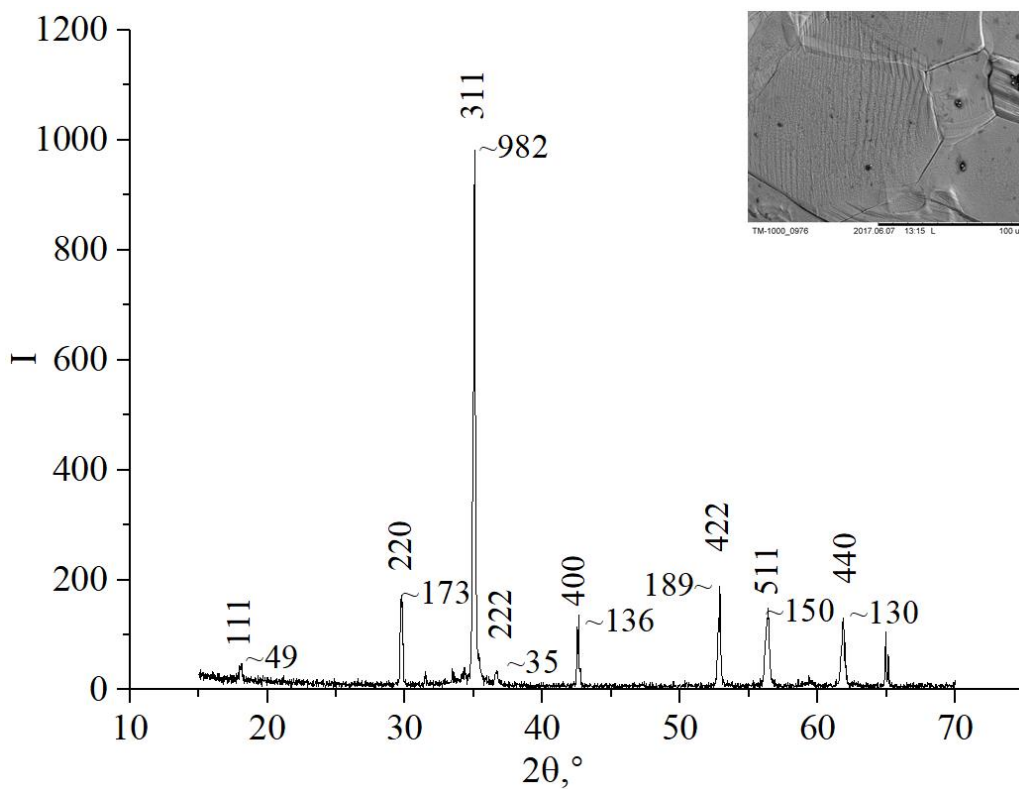


Рисунок 3.20 – Рентгенограмма Mn-Zn феррита после электронно-лучевой обработки ($T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Таблица 3.11 – Значения интенсивностей рефлексов в зависимости от двойного угла при разных температурах обработке Mn-Zn ферритов

Плоскость	Угол 2θ , °	Интенсивность рефлекса				
		$T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=1100\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T=1200\text{ }^{\circ}\text{C}$
(111)	18,113	117	104	81	70	49
(220)	29,790	313	295	227	195	173
(311)	35,085	1164	1142	1091	1040	982
(222)	36,699	72	70	56	45	35
(400)	42,633	327	330	285	171	136
(331)	46,673	10	8	7	6	5
(422)	52,874	142	143	146	159	189
(511)	56,357	474	364	200	170	150
(440)	61,873	644	320	161	158	130
(531)	64,863	13	9	11	25	13
(620)	70,167	42	40	18	13	10

В таблице 3.12 представлены данные рентгенофазного анализа исследуемых Mn-Zn ферритов.

Таблица 3.12 – Данные рентгенофазного анализа Mn-Zn ферритов

Температура обработки, °C	Кристаллическая структура	Постоянная решетки, Å	Область когерентного рассеяния, нм
25	кубическая	8,4734	79
900	кубическая	8,4806	148
1000	кубическая	8,4808	162
1100	кубическая	8,4819	171
1200	кубическая	8,4825	180

Процесс рекристаллизации и увеличение размеров зерен приводит к увеличению областей когерентного рассеяния, размер которых увеличивается от 79 до 180 нм (рисунок 3.21) у материала, обработанного при температуре 1200 °C. На рисунке 3.22 показана зависимость постоянной кристаллической решетки от температуры электронно-лучевой обработки.

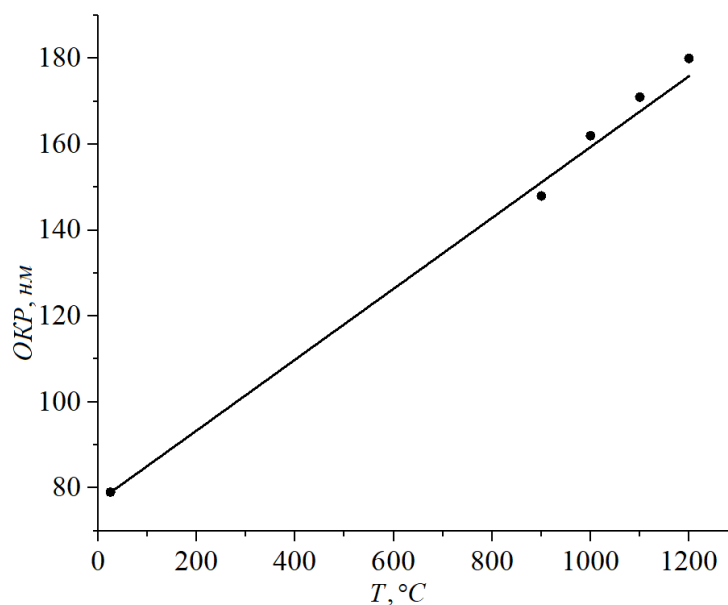


Рисунок 3.21 – Зависимость области когерентного рассеяния от температуры электронно-лучевой обработки

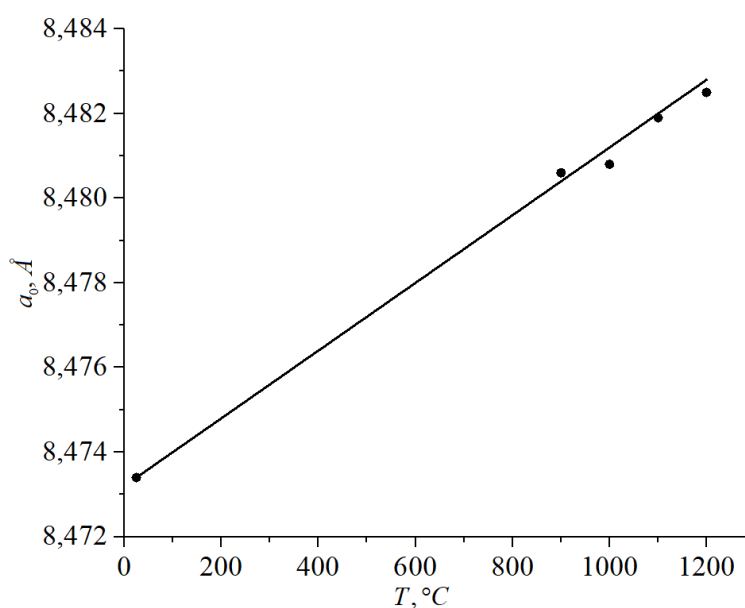


Рисунок 3.22 – Зависимость постоянной кристаллической решетки от температуры электронно-лучевой обработки

Из рисунка 3.22 видно, что с увеличением температуры электронно-лучевой обработки увеличивается постоянная кристаллической решетки (уменьшение мольного количества Zn), это связано с тем, что радиус атома Zn

больше, чем радиус атома Mn, следовательно, расстояние между атомами при замещении цинка марганцем увеличивается [79].

Исследование ИК-спектров отражения Mn-Zn ферритов показано на рисунке 3.23. Из источников [102–106] получены следующие значения характеристических волновых чисел валентных колебаний связи (таблица 3.13).
Таблица 3.13 – Характеристические частоты валентных колебаний связи М–О в

ИК-спектрах оксидов

Оксид	$k, \text{см}^{-1}$	Оксид	$k, \text{см}^{-1}$
Fe_2O_3	560, 670	ZnO	780
MnO	645	FeO	830

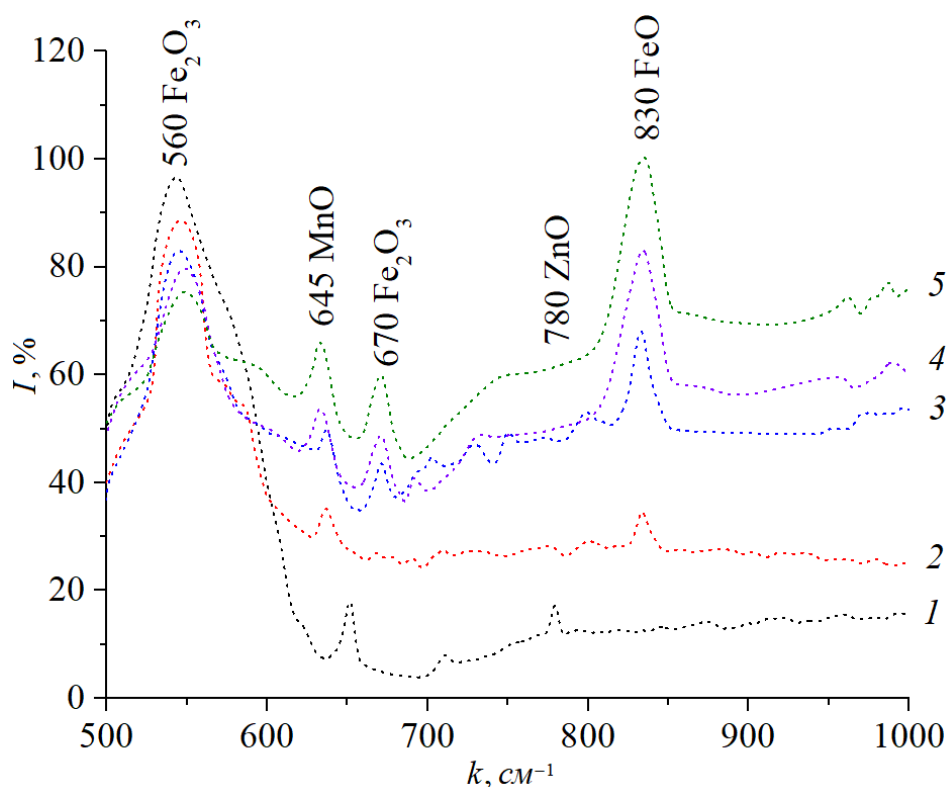


Рисунок 3.23 – ИК-спектры отражения Mn-Zn ферритов до обработки – 1; после электронно-лучевой обработки низкоэнергетическим пучком при температуре поверхности: 2 – 900 °С; 3 – 1000 °С; 4 – 1100 °С; 5 – 1200 °С

Известно [104], что в ИК-спектрах феррита при потере цинка и кислорода может происходить расщепление и трансформация формы линий характеристических колебаний связи Fe–O. На основе ИК-спектров можно

выдвинуть предположение о том, что размытие полосы при 560 см^{-1} при электронной обработке при температуре $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ свидетельствует о деферритизации приповерхностного слоя материала и возможном увеличении в нем Fe_2O_3 , а также свидетельствует об уменьшении концентрации цинка и кислорода [107]. Следует отметить, что большие потери кислорода в приповерхностном слое, могут быть связаны не только с химическими процессами, так как существуют и другие нетепловые механизмы образования свободного кислорода [108].

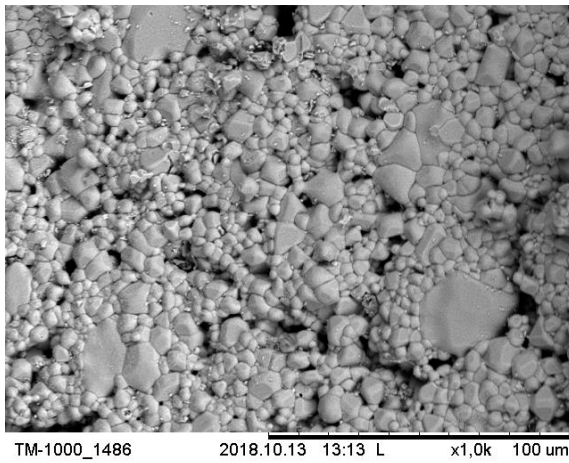
3.3 Структура Mn-Zn ферритов при лазерном воздействии

Обработка поверхности Mn-Zn ферритов осуществлялась CO_2 лазером с длиной волны $10,6 \text{ мкм}$. В таблице 3.14 представлены экспериментальные данные по лазерной модификации поверхности Mn-Zn ферритов (мощность лазерного излучения P , удельная мощность P_s и скорость перемещения лазерного луча v).

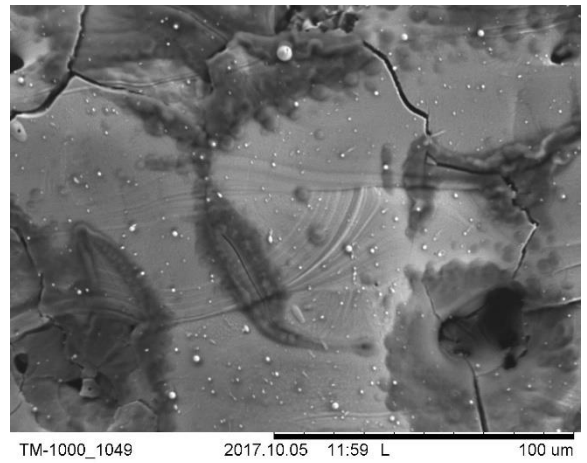
Таблица 3.14 – Режимы лазерной обработки

Режим	P , Вт	P_s , Вт·см ⁻²	v , мм·с ⁻¹
1	9	25	100
2	24	67	100
3	45	125	100

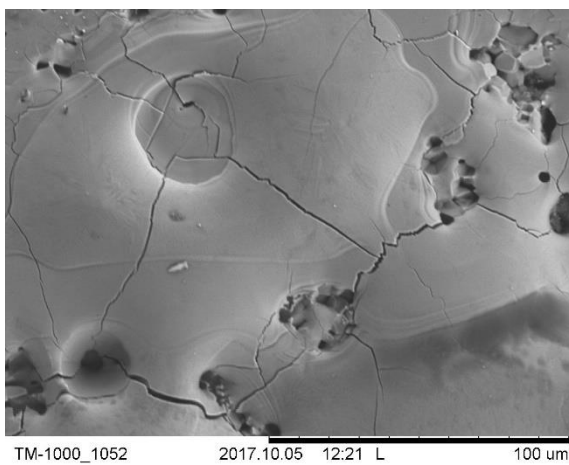
На рисунке 3.24 представлены микроструктуры поверхности Mn-Zn ферритов, модифицированных лазерным излучением.



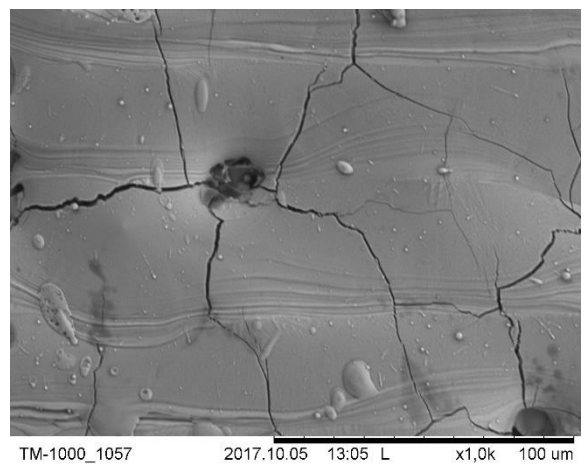
a)



б)



в)



г)

Рисунок 3.24 - Микроструктура поверхности Mn-Zn феррита до и после лазерного воздействия: *a* – исходная; *б* – 9 Вт; *в* – 24 Вт; *г* – 45 Вт

На рисунках 3.25–3.27 представлены результаты энергодисперсионного микроанализа (EDX) для оценки распределения химических элементов в модифицированных лазерным излучением ферритах.

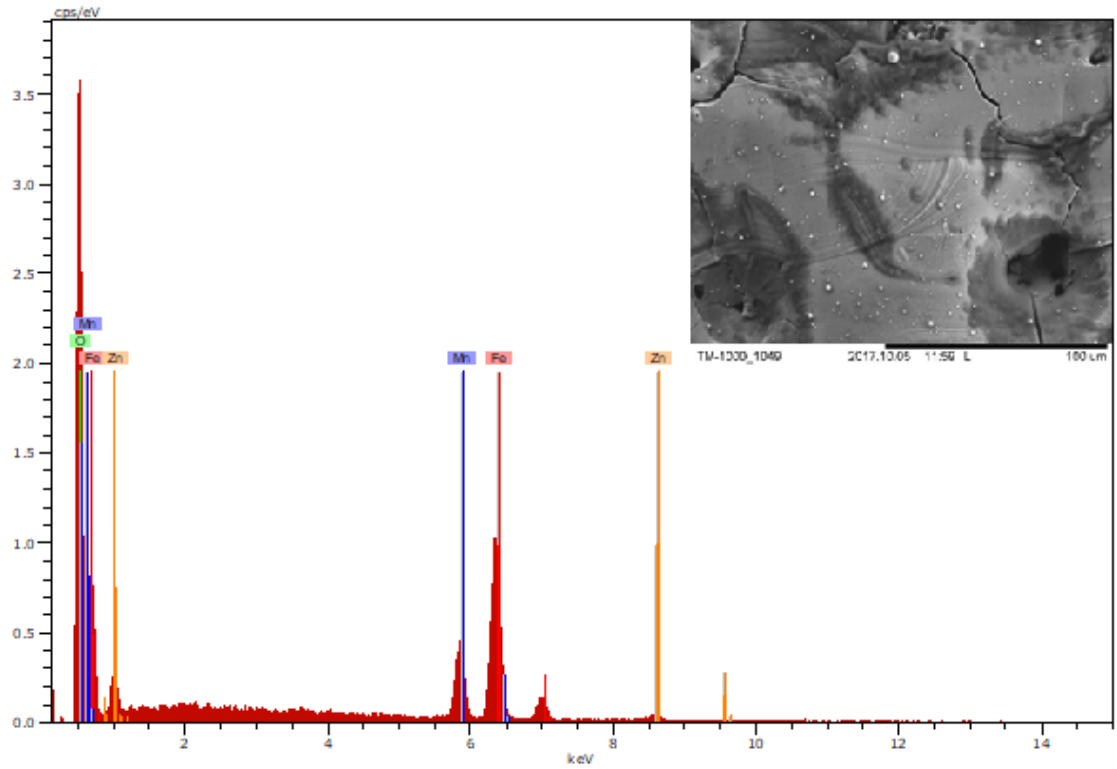


Рисунок 3.25 – EDX-спектр Mn-Zn феррита после лазерной обработки ($P=9 \text{ Вт}$)

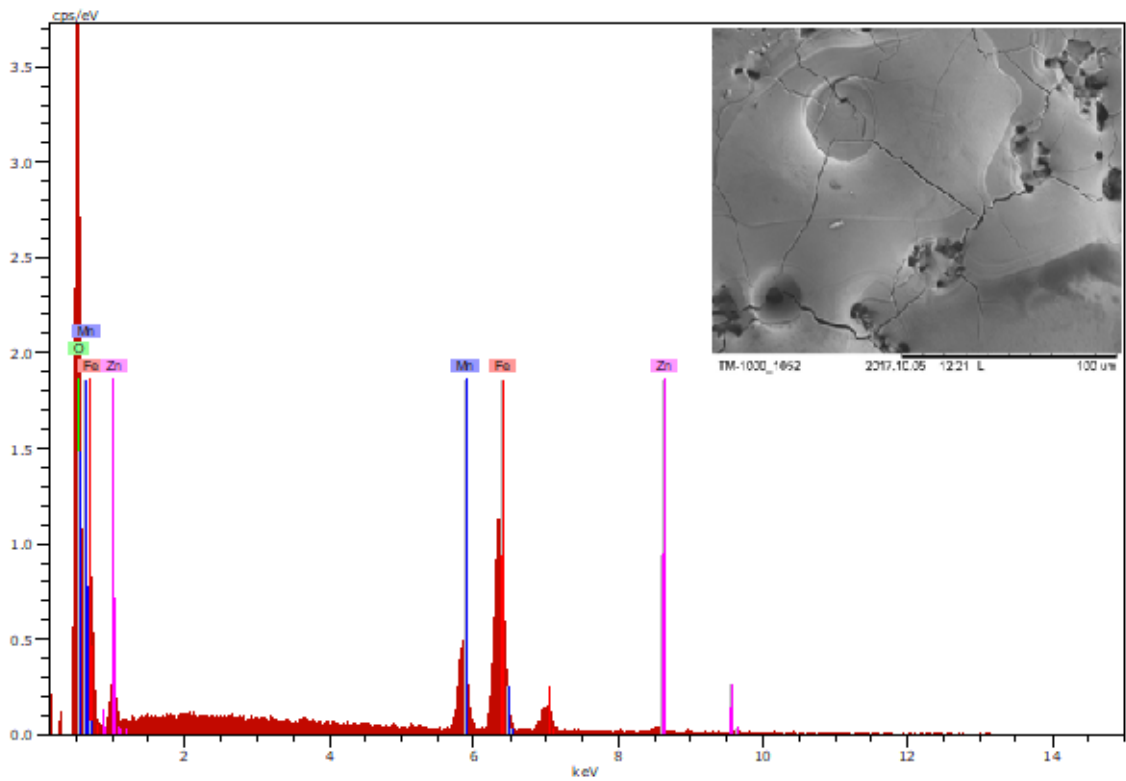


Рисунок 3.26 – EDX-спектр Mn-Zn феррита после лазерной обработки
($P=24 \text{ Вт}$)

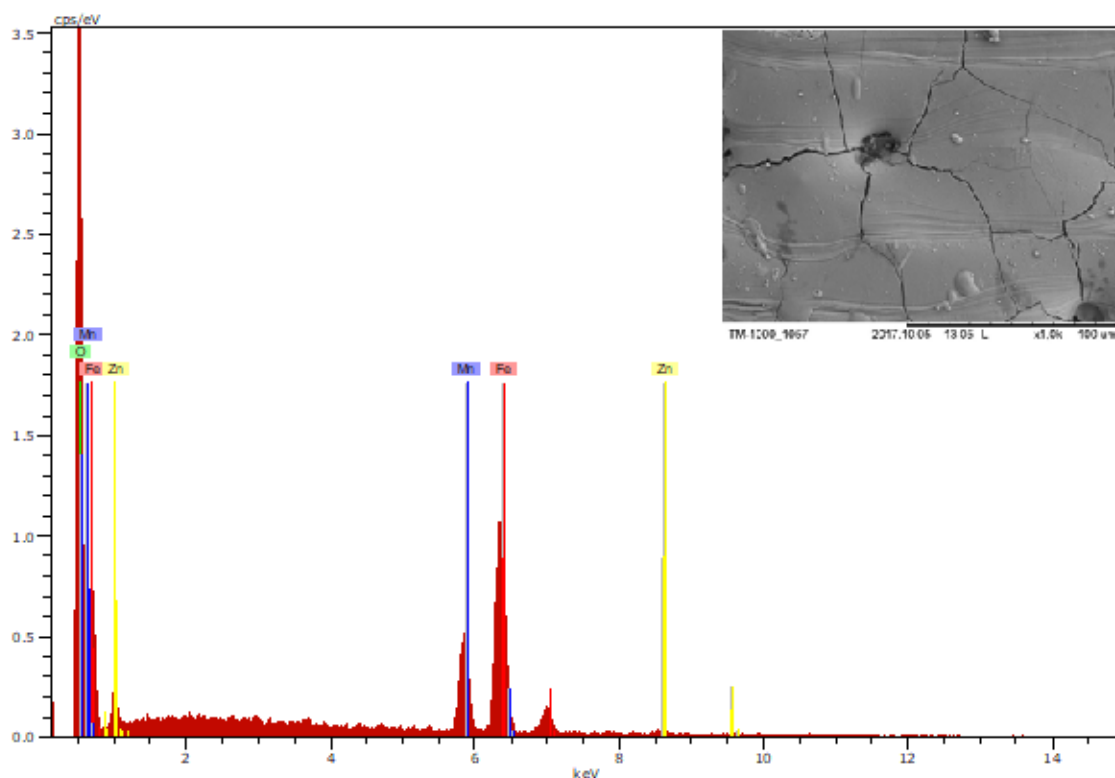


Рисунок 3.27 – EDX-спектр Mn-Zn феррита после лазерной обработки
($P=45 \text{ Вт}$)

В таблице 3.15 представлено распределение химических элементов Mn-Zn феррита, модифицированного лазерным излучением.

Таблица 3.15 – Распределение химических элементов в Mn-Zn феррите до и после лазерного воздействия

Элемент	Содержание в Mn-Zn феррите, ат. %			
	$P=0 \text{ Вт}$	$P=9 \text{ Вт}$	$P=24 \text{ Вт}$	$P=45 \text{ Вт}$
Fe	53,21	53,62	55,18	58,18
Mn	15,39	16,42	17,12	17,99
Zn	6,33	5,89	4,86	2,18
O	25,07	24,07	22,84	21,65

Из рисунков 3.25–3.27 видно, что с увеличением мощности лазерного излучения уменьшается концентрация цинка и кислорода, как и в случае с электронно-лучевой обработкой, что свидетельствует о преимущественно

тепловом характере воздействия. На рисунках 3.28–3.30 приведены рентгенограммы Mn-Zn ферритов после их модификации лазерным излучением.

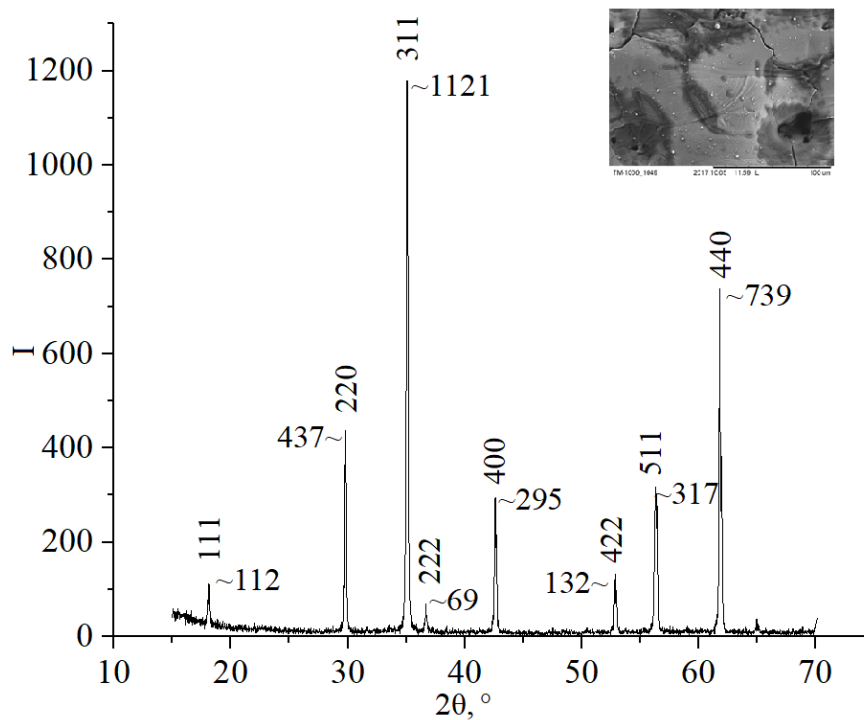


Рисунок 3.28 – Рентгенограмма Mn-Zn феррита после лазерной обработки
($P=9 \text{ Wm}$)

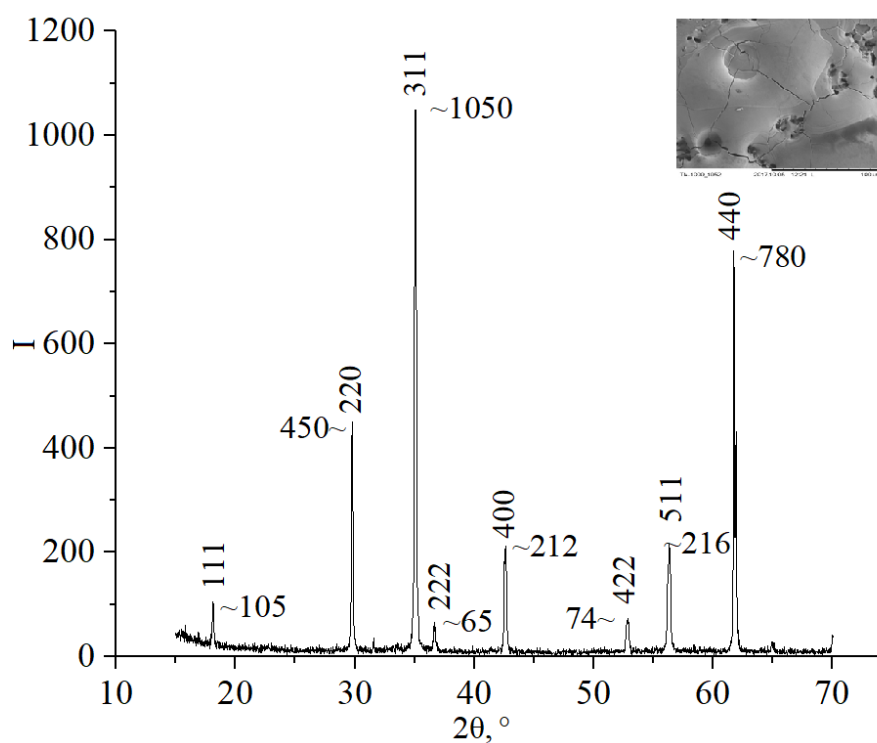


Рисунок 3.29 – Рентгенограмма Mn-Zn феррита после лазерной обработки
($P=24 \text{ Wm}$)

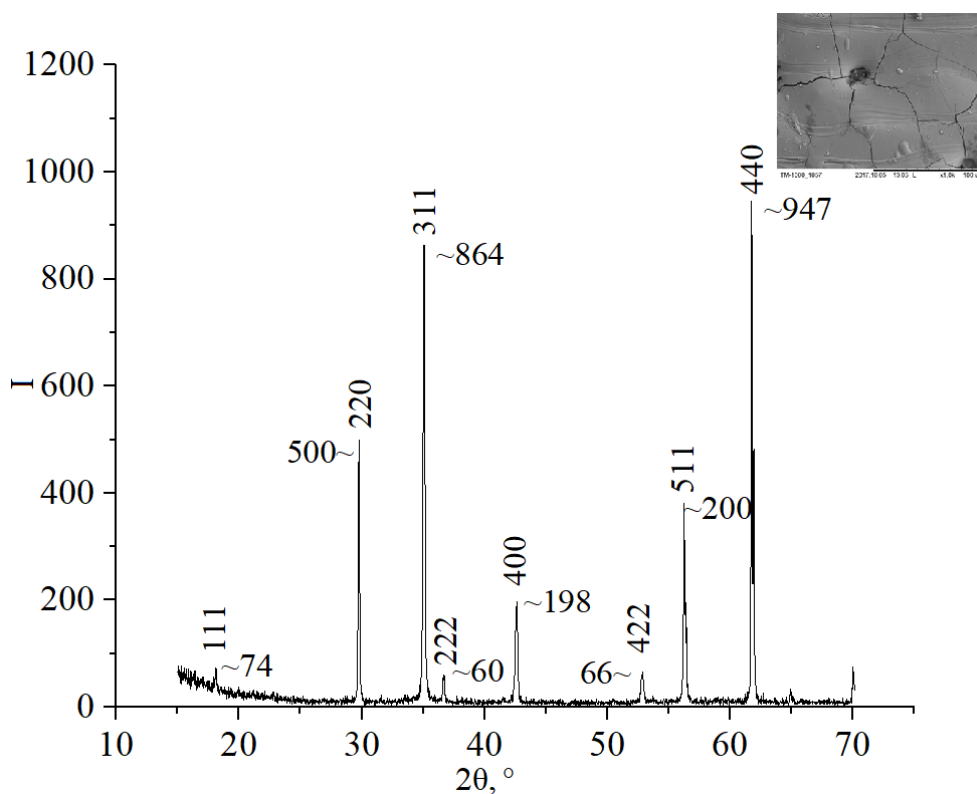


Рисунок 3.30 – Рентгенограмма Mn-Zn феррита после лазерной обработки ($P=45 \text{ Вт}$)

Из сравнительного анализа рентгенограмм (рисунки 3.28–3.30) следует, что при модификации поверхности Mn-Zn ферритов сохраняется основная фаза, близкая к расположению линий Fe_3O_4 . Чувствительной к потере цинка оказывается линия (111), с увеличением мощности лазерной обработки ее интенсивность уменьшается от 117 до 74 (таблица 3.16), что подтверждается результатами энергодисперсионного анализа (рисунки 3.25–3.27).

Таблица 3.16 – Значения интенсивностей рефлексов в зависимости от двойного угла при разных мощностях лазерной обработки Mn-Zn ферритов

Плоскость	Угол $2\theta, ^\circ$	Интенсивность рефлекса			
		$P=0 \text{ Вт}$	$P=9 \text{ Вт}$	$P=24 \text{ Вт}$	$P=45 \text{ Вт}$
(111)	18,113	117	112	105	74
(220)	29,790	313	437	450	500
(311)	35,085	1164	1121	1050	864
(222)	36,699	72	69	65	60
(400)	42,633	327	295	212	198

Продолжение таблицы 3.16.

Плоскость	Угол 2θ , °	Интенсивность рефлекса			
		$P=0 \text{ Вт}$	$P=9 \text{ Вт}$	$P=24 \text{ Вт}$	$P=45 \text{ Вт}$
(331)	46,673	10	9	8	8
(422)	52,874	142	132	74	66
(511)	56,357	474	317	216	200
(440)	61,873	644	739	780	947
(531)	64,863	13	38	29	33
(620)	70,167	42	40	35	30

В таблице 3.17 представлены данные рентгенофазного анализа исследуемых Mn-Zn ферритов, модифицированных лазерным излучением.

Таблица 3.17 – Данные рентгенофазного анализа Mn-Zn ферритов

Мощность, Вт	Кристаллическая структура	Постоянная решетки, Å	Область когерентного рассеяния, нм
0	кубическая	8,4734	79
9	кубическая	8,4786	87
24	кубическая	8,4852	98
45	кубическая	8,4902	113

На рисунках 3.31 и 3.32 приведены зависимости области когерентного рассеяния и постоянной кристаллической решетки в Mn-Zn ферритах от мощности лазерной обработки.

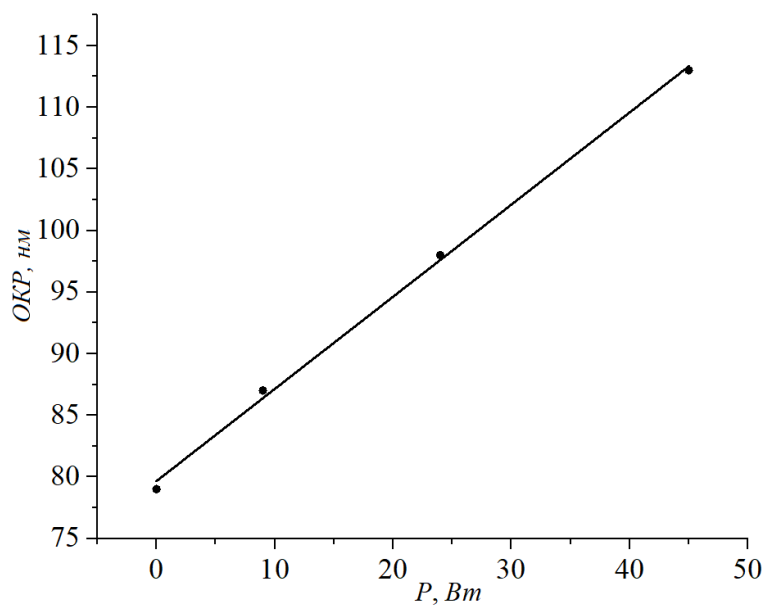


Рисунок 3.31 – Зависимость области когерентного рассеяния от мощности лазерной обработки

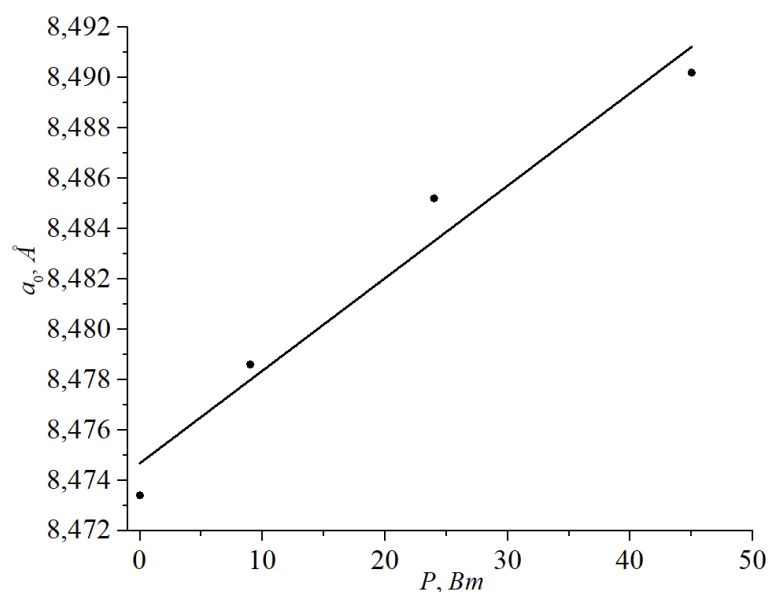


Рисунок 3.32 – Зависимость постоянной кристаллической решетки от мощности лазерной обработки

Область когерентного рассеяния с увеличением мощности лазерной обработки увеличивается с 79 до 113 (таблица 3.16), что свидетельствует об увеличении размера зерен Mn-Zn ферритов. Увеличение постоянной кристаллической решетки от мощности лазерной обработки свидетельствует об

уменьшении концентрации Zn в приповерхностном слое с последующим замещением атомами Mn.

3.4 Выводы по главе

1. Взаимодействие низкоэнергетических электронов с ферритами носит преимущественно тепловой характер.
2. Происходящие структурные изменения в ферритах связаны, в первую очередь, с вторичной собирательной рекристаллизацией.
3. Изменение элементного и фазового состава связано с частичной потерей цинка.

ГЛАВА 4. СВОЙСТВА Mn-Zn ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОМ И ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

4.1 Электрофизические свойства Mn-Zn ферритов, модифицированных потокм низкоэнергетических электронов

Среди всей совокупности свойств ферритов наибольший интерес представляют их электрофизические характеристики: электропроводность, термо-ЭДС, концентрация ионизированных донорных центров, магнитная проницаемость. Электрофизические параметры ферритов в значительной степени зависят от их микроструктуры – размера зерна, наличия поверхностных дефектов. Одним из эффективных способов влияния на электрофизические свойства поверхности ферритов является их электронная и лазерная обработка [109–119].

На рисунке 4.1 представлена зависимость электропроводности *Mn-Zn* феррита марки 2000НМ от температуры электронно-лучевого воздействия.

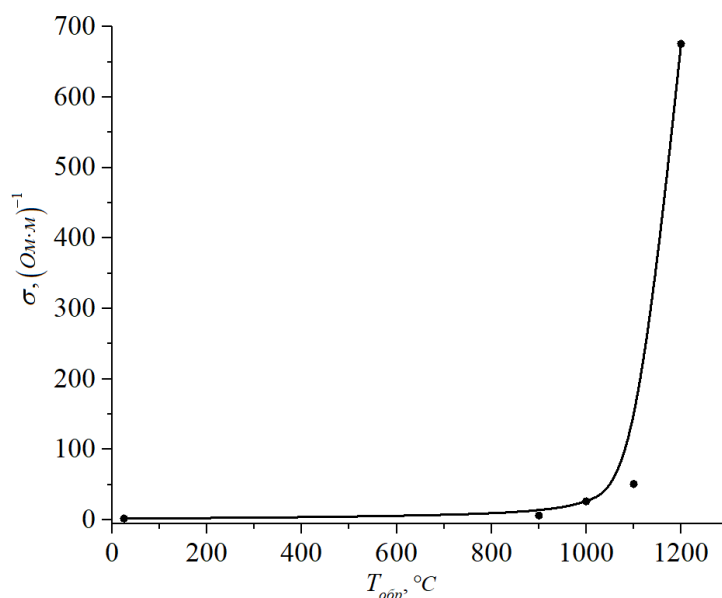


Рисунок 4.1 – Зависимость электропроводности от температуры обработки
потокм низкоэнергетическим электроном

На рисунке 4.2 приведены температурные зависимости электропроводности в диапазоне от 298 К до 503 К.

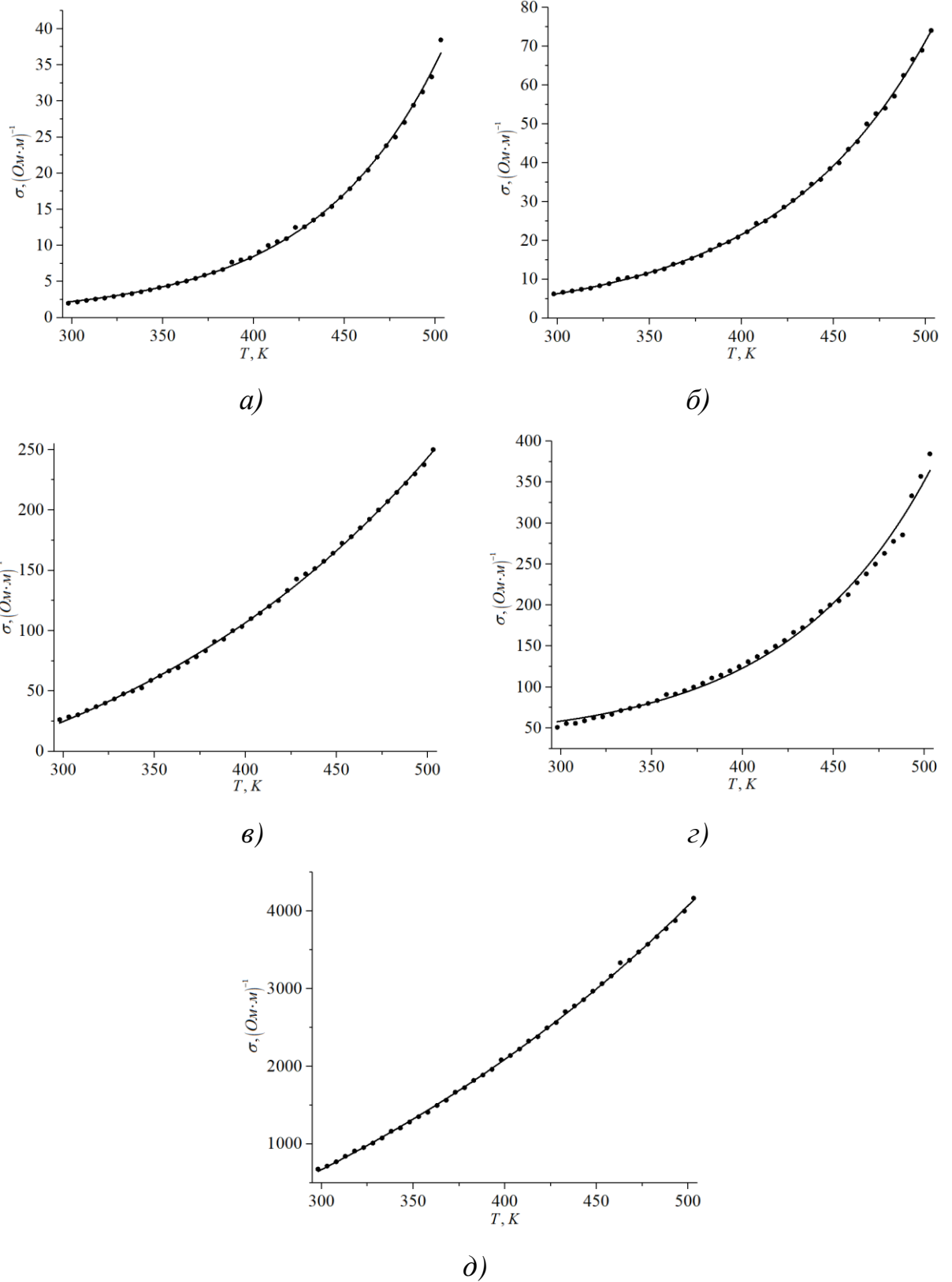


Рисунок 4.2 – Температурная зависимость электропроводности *Mn-Zn* ферритов исходного образца – *a*; обработанных потоком низкоэнергетических электронов: *б* – 900 °С; *в* – 1000 °С; *з* – 1100 °С; *д* – 1200 °С

Из рисунка 4.1 видно, что с увеличением температуры электронно-лучевого воздействия увеличивается значение электропроводности в тонком приповерхностном слое *Mn-Zn* феррита с $2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$ до $675,7 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$, это может быть связано с увеличением концентрации ионизированных доноров, в качестве которых выступают ионы Fe^{3+} . Исследуемые образцы *Mn-Zn* ферритов обладают полупроводниковыми свойствами, так как с увеличением температуры электропроводность увеличивается по экспоненциальному закону (рисунок 4.2). Для подтверждения данного предположения необходимо построить зависимость электропроводности от обратной температуры в полулогарифмическом масштабе (рисунок 4.3).

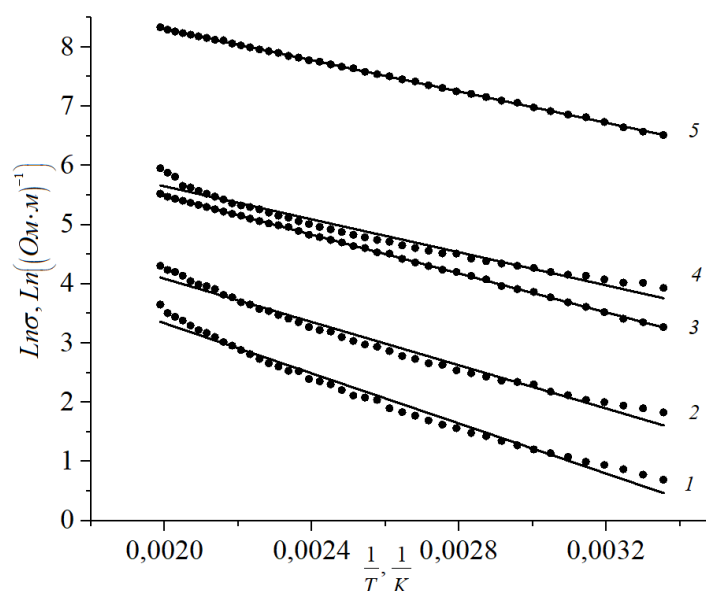


Рисунок 4.3 – Зависимость электропроводности от температуры в координатах $\ln\sigma=f(1/T)$: 1 – исходный образец; обработанные потоком низкоэнергетических электронов: 2 – 900 °C; 3 – 1000 °C; 4 – 1100 °C; 5 – 1200 °C

Линейная зависимость электропроводности в полулогарифмическом масштабе увеличивается при увеличении температуры. На данной зависимости отсутствуют изломы, что свидетельствует об едином механизме электропроводности в диапазоне от 298 К до 503 К. В таблице 4.1 приведены значения энергий активации проводимости, которая отображает свойства поверхностных слоев зерен *Mn-Zn* ферритов.

Таблица 4.1 – Значения энергии активации проводимости в зависимости от температуры обработки *Mn-Zn* ферритов

Температура обработки, °С	25	900	1000	1100	1200
Энергия активации, эВ	0,37	0,32	0,29	0,24	0,23

Уменьшение энергии активации проводимости при увеличении температуры обработки потоком низкоэнергетических электронов, связано с увеличением концентрации носителей заряда в *Mn-Zn* феррите, а также со сближением ионов переменной валентностью, вследствие чего уменьшается высота барьера, который необходимо преодолеть носителем заряда.

Для оценки концентрации носителей заряда воспользуемся выражением, которое связано с коэффициентом термо-ЭДС (α)

$$\alpha = \frac{k}{e} \ln \frac{N_0}{n}, \quad (4.1)$$

где N_0 – количество ионов железа в 1 см^3 (типичное значение ионов железа в феррите составляет $2,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$); n – концентрация носителей заряда.

На рисунке 4.4 представлена температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС для *Mn-Zn* ферритов.

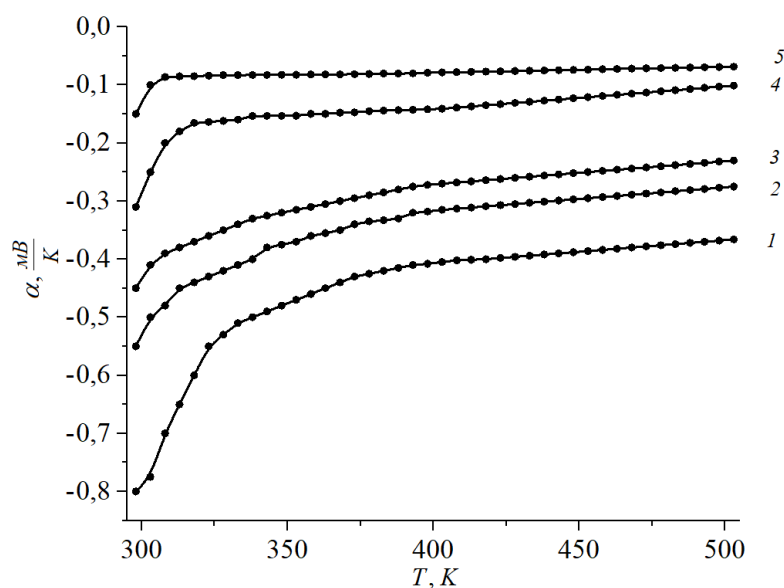


Рисунок 4.4 – Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС *Mn-Zn* ферритов исходного образца – 1; обработанных потоком низкоэнергетических электронов: 2 – 900 °С; 3 – 1000 °С; 4 – 1100 °С; 5 – 1200 °С

Из рисунка 4.4 видно, что измеренный коэффициент термо-ЭДС в *Mn-Zn* феррите отрицателен, следовательно, ферриты можно рассматривать как полупроводники с электронным типом носителей заряда. Диапазон значений концентраций доноров в феррите, рассчитанный по формуле 4.1, представлен в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Значения концентрации доноров в зависимости от температуры обработки *Mn-Zn* ферритов

Температура обработки, °С	25	900	1000	1100	1200
Концентрация доноров, см ⁻³	2,3·10 ¹⁵ – 3,6·10 ¹⁷	6,8·10 ¹⁶ – 1,0·10 ¹⁸	1,4·10 ¹⁷ – 1,74·10 ¹⁸	6,9·10 ¹⁷ – 7,8·10 ¹⁸	4,4·10 ¹⁸ – 1,1·10 ¹⁹

Увеличение концентрации двухвалентных катионов железа связано с восстановлением ионов Fe³⁺ до Fe²⁺ и уменьшением концентрации кислорода и цинка, что было показано в главе 3.

Электронно-лучевая обработка ведет к испарению цинка с приповерхностных слоев *Mn-Zn* феррита, что ухудшает их магнитные свойства.

В таблице 4.3 приведена зависимость магнитной проницаемости от температуры обработки *Mn-Zn* ферритов потоком низкоэнергетических электронов в зависимости от частоты.

Таблица 4.3 – Значения магнитной проницаемости в зависимости от температуры обработки *Mn-Zn* ферритов

Температура обработки, °С		25	900	1000	1100	1200
Магнитная проницаемость	$f=1 \text{ кГц}$	2112	1970	1924	1051	572
	$f=10 \text{ кГц}$	1978	1878	1809	947	503
	$f=100 \text{ кГц}$	1820	1812	1725	851	424

Для комплексного анализа изменения электрофизических параметров в зависимости от температуры электронно-лучевой обработки были проведены измерения электропроводности ферритов марок 700НМ и 1000НМ3. Данные по измерениям представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Значения электропроводности в зависимости от температуры электронно-лучевой обработке марок 700НМ и 1000НМ3

Температура обработки, °С		25	900	1000	1100	1200
Электропроводность, Ом ⁻¹ ·м ⁻¹	700НМ	0,05	0,37	0,75	1,75	11,49
	1000НМ3	0,10	0,80	1,39	2,43	19,41

На рисунке 4.5 представлена зависимость электропроводности *Mn-Zn* ферритов марок 700НМ и 1000НМ3 от температуры электронно-лучевого воздействия.

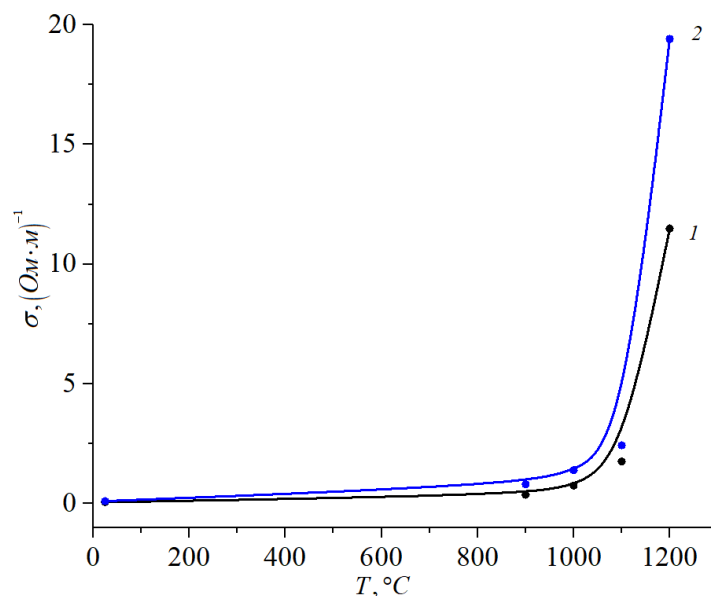


Рисунок 4.5 – Зависимость электропроводности от температуры обработки потоком низкоэнергетическим электронов: 1 – 700НМ; 2 – 1000НМЗ

Электронная обработка ферритов марок 700НМ и 1000НМЗ приводит к увеличению их электропроводности с увеличением температуры обработки. В среднем электропроводность увеличивается в 200 раз.

На рисунке 4.6 представлена температурная зависимость электропроводности Mn-Zn ферритов от мощности лазерной обработки.

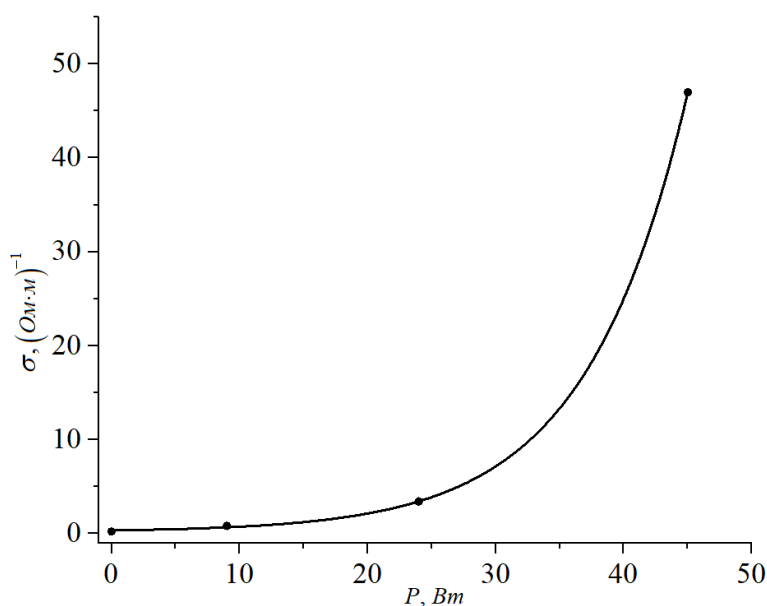


Рисунок 4.6 – Зависимость электропроводности Mn-Zn ферритов от мощности лазерной обработки

Лазерная обработка поверхности Mn-Zn ферритов приводит к увеличению их электропроводности в 250 раз.

4.2 Выводы по главе

1. Электронно-лучевая обработка поверхности Mn-Zn ферритов с энергией 4–7 эВ приводит к увеличению электропроводности приповерхностных слоев не менее, чем в 200. Это связано с восстановлением трехвалентных катионов железа до двухвалентных и частичной потерей цинка.

2. Уменьшение магнитной проницаемости с увеличением температуры обработки поверхности Mn-Zn ферритов низкоэнергетическими электронами связано с потерей цинка.

3. Лазерная модификация поверхности Mn-Zn ферритов приводит к увеличению электропроводности в 250 раз, так как физико-химические процессы, протекающие в изделиях идентичны.

ГЛАВА 5. ГРАДИЕНТНЫЕ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Для повышения эффективности устройств ферритовым материалам придают новые свойства путем создания на поверхности градиентных или текстурированных структур, например, «немагнитный проводник–феррит» [120–122]. Данные структуры могут быть эффективно использованы в качестве защитных элементов не только в низкочастотном радиодиапазоне, но и в СВЧ диапазоне от 1 до 10 ГГц. Ферритовые изделия с градиентной структурой могут быть получены при обработке их поверхности низкоэнергетическим электронным пучком [15, 16, 108].

Распространение электромагнитной волны и ее взаимодействие с ферритом может быть оценено по волновому сопротивлению феррита в заданном диапазоне частот, которое, в свою очередь, определяется комплексными параметрами – диэлектрической и магнитной проницаемостью ε и μ [121, 123]. Комплексный коэффициент отражения электромагнитной волны от поверхности материала r может быть определен как:

$$r = \frac{1 - Z_1}{1 + Z_1}, \quad (5.1)$$

где Z_1 – волновое сопротивление, которое определяется как

$$Z_1 = \sqrt{\frac{\mu_a}{\varepsilon_a}}, \quad (5.2)$$

где $\mu_a = \mu\mu_0$ – комплексная магнитная проницаемость; $\varepsilon_a = \varepsilon\varepsilon_0$ – комплексная диэлектрическая проницаемость; μ_0 и ε_0 – магнитная и электрическая постоянные, равные $1,26 \cdot 10^{-6}$ Гн·м⁻¹ и $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф·м⁻¹ соответственно.

Энергетический коэффициент отражения R

$$R = |r|^2 = \left| \frac{1 - Z_1}{1 + Z_1} \right|^2 \quad (5.3).$$

Уменьшение коэффициента отражения феррита возможно путем изменения величин магнитной и диэлектрической проницаемости. В идеальном случае, при равенстве этих величин коэффициент отражения становится равным нулю. Но реализация этого условия, хотя и теоретически возможна, но практически очень сложна [124]. Поэтому более предпочтительным методом уменьшения коэффициента отражения феррита, является создание слоя с пониженной диэлектрической проницаемостью и повышенной электропроводностью, причем толщина этого слоя должна быть меньше толщины скин-слоя. При этом, изменение диэлектрической проницаемости поверхностного слоя $\varepsilon_a(\omega)$ при увеличении его электропроводности происходит в соответствии с формулой Друде:

$$\varepsilon_a(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{i\sigma}{\varepsilon_0\omega}, \quad (5.4)$$

где ε_∞ – действительная часть диэлектрической проницаемости; σ – электропроводность материала; ω – частота колебаний поперечных оптических фононов; i – мнимая единица.

В то же время известно [125], что ввиду преобладания прыжкового механизма электропроводности, ее значения на постоянном токе и переменном существенно различаются. Динамическая проводимость $\sigma(\omega)$ на высоких частотах определяется с помощью соотношения Друде-Лоренца [124]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\sigma}{1 - i\omega\tau}, \quad (5.5)$$

где τ – время релаксации.

Коэффициент затухания электромагнитной волны α в проводящей магнитной среде сильно зависит от электропроводности и определяется как:

$$\alpha = \omega \sqrt{\frac{\varepsilon_a \mu_a}{2} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{\sigma}{\omega \varepsilon_a} \right)^2} - 1 \right)}. \quad (5.6)$$

В случае с электронной обработкой увеличение электропроводности феррита происходит не во всем объеме, а только в тонком слое, значительно

меньшем, чем толщина скин-слоя. Следовательно, основная часть электромагнитной энергии проходит через слой с повышенной электропроводностью вглубь материала. Так как электрофизические свойства слоя существенно отличаются от свойств основного материала, то от границы раздела «слой с повышенной электропроводностью и пониженной магнитной проницаемостью – основной ферритовый материал» происходит отражение электромагнитной волны. Если известны величины волновых сопротивлений слоя Z_2 и исходного материала Z_1 , то коэффициент отражения согласно работе [123] определяется как

$$R_{12} = |r_{12}|^2 = \left(\frac{Z_1 - Z_2}{Z_1 + Z_2} \right)^2, \quad (5.7)$$

или

$$R_{12} = \frac{(\varepsilon_1 \mu_1 - \varepsilon_2 \mu_2)(\exp(ik_2 d) - \exp(-ik_1 d))}{(\sqrt{\varepsilon_2 \mu_1} + \sqrt{\varepsilon_1 \mu_2})^2 \exp(ik_2 d) - (\sqrt{\varepsilon_2 \mu_1} - \sqrt{\varepsilon_1 \mu_2})^2 \exp(-ik_1 d)}, \quad (5.8)$$

где d – толщина слоя с повышенной электропроводностью; ε_1 , μ_1 , k_1 – проницаемости и волновое число среды; ε_2 , μ_2 , k_2 – проницаемости и волновое число тонкого слоя

$$k_{1,2} = \omega \sqrt{\varepsilon_{1,2} \varepsilon_0 \mu_{1,2} \mu_0}. \quad (5.9)$$

Коэффициенты отражения и поглощения измерялись векторным анализатором цепей.

Электропроводность проводящего слоя на феррите определялась с помощью измерительного комплекса на основе четвертьволнового коаксиального резонатора. Измеряя добротность Q резонатора с образцом и без образца, можно определить электропроводность проводящего слоя на феррите по формуле

$$\sigma = \frac{|\omega_0| \varepsilon_0}{2} A \Delta \left(\frac{1}{Q} \right), \quad (5.10)$$

где A – постоянная, определяемая путем измерений тестовых образцов.

5.1 Градиентные структуры на основе Mn-Zn ферритов

На рисунке 5.1 представлены микроструктуры Mn-Zn ферритов до и после электронно-лучевой обработки.

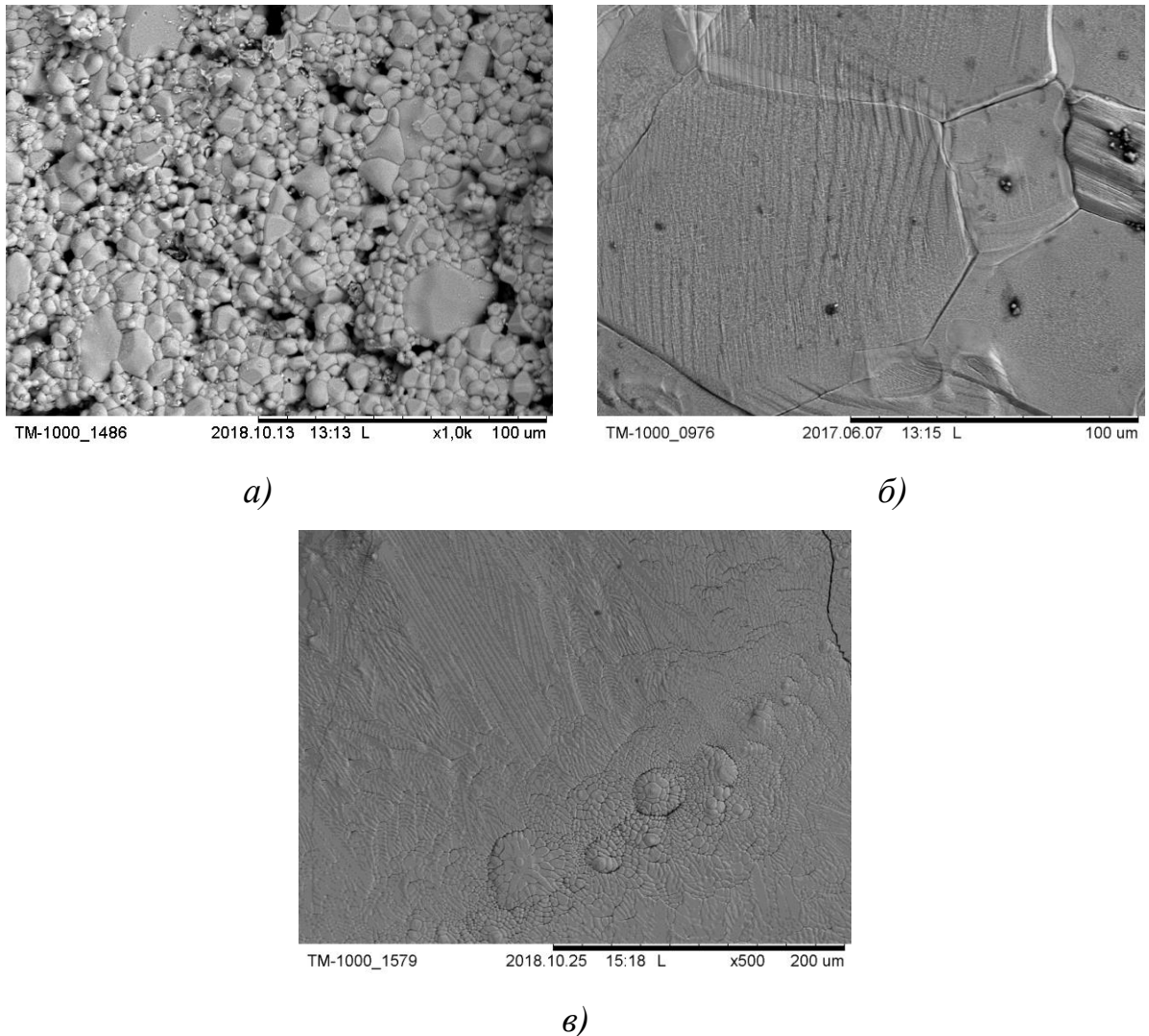
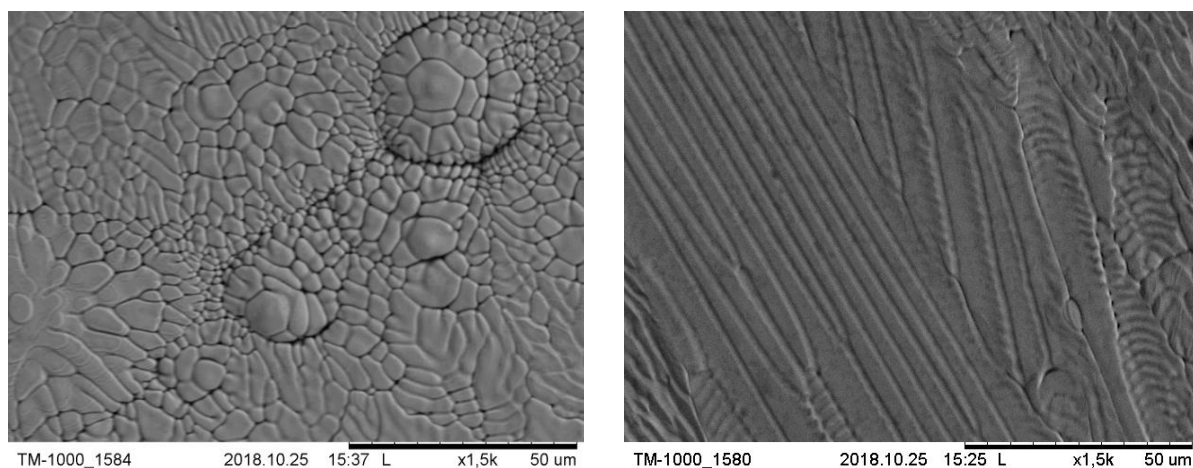


Рисунок 5.1 – Микроструктуры поверхности Mn-Zn ферритов до обработки (а) и после электронно-лучевой обработки при температурах поверхности 1200 °С (б) и 1350 °С (в)

Из анализа микроструктуры следует, что при температуре поверхности 1200 °С в материале происходит вторичная собирательная кристаллизация, приводящая к укрупнению размера зерен, за счет поглощения крупными зернами более мелких зерен [108]. В результате происходит уменьшение площади межзеренных границ и соответственно, уменьшение пористости материала. При дальнейшем увеличении температуры до 1350 °С на поверхности появляется

жидкая фаза, с толщиной зоны расплава порядка 50–60 мкм, в которой при кристаллизации, наряду со шпинельной фазой появляется и фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (гематит). Шпинельная фаза выпадает в виде дендритных структур, а $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в виде удлиненных призматических кристаллов. Анализ элементного состава поверхностного слоя энергодисперсионным методом показал, что в процессе электронно-лучевой обработки наблюдается частичная потеря ферритом цинка. Эксперименты показывают, что скорость испарения цинка тем выше, чем больше температура поверхности и меньше давление кислорода над образцом. Толщина обедненного цинком слоя также зависит и от времени обработки. Так при температуре поверхности 1200 °С и обработке в течение 10 минут она составляет 15–20 мкм, а при температуре 1350 °С уже порядка 50 мкм. При полной потере цинка, процесс вторичной кристаллизации может быть рассмотрен по диаграмме состояния системы $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (рисунок 1.12) [126].

До температуры 1000 °С в поверхностном слое содержится только шпинельная фаза, но при дальнейшем повышении температуры, после вторичной кристаллизации кроме шпинельной фазы образуется гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что и подтверждается рисунком 5.2.



a)

б)

Рисунок 5.2 – Увеличенные фрагменты рисунка 5.1, в: *a* – дендриты шпинельной фазы; *б* – призматические кристаллы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

Изменения элементного и фазового состава приводят и к изменению электрофизических характеристик поверхностного слоя феррита. Так его магнитная проницаемость, из-за потери цинка и деферритизации уменьшается в 4–5 раз, а электропроводность увеличивается более чем в 200 раз [127, 128]. На рисунке 5.3 представлено изменение электропроводности Mn-Zn феррита при электронно-лучевой обработке.

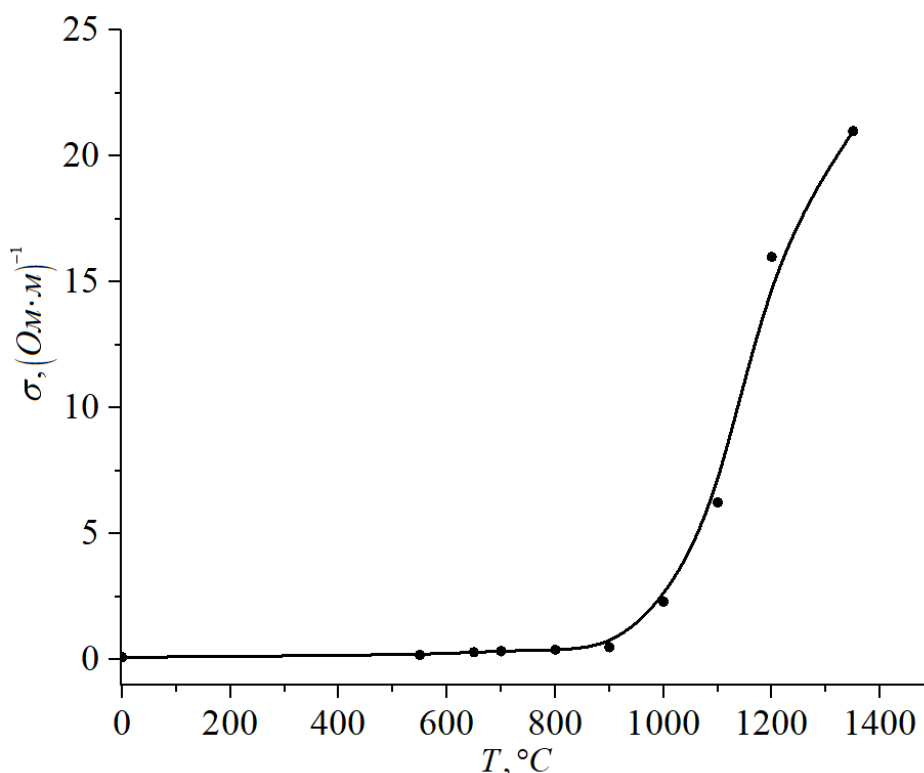


Рисунок 5.3 – Зависимость электропроводности Mn-Zn феррита от температуры электронно-лучевой обработки

Увеличение электропроводности феррита при электронной обработке связывают с потерей кислорода и образованием анионных вакансий, а также с восстановлением Fe^{3+} до Fe^{2+} [129]. Появление на поверхности ферритового изделия слоя с повышенной электропроводностью существенно влияет на процессы отражения и поглощения высокочастотной электромагнитной волны.

Измерения полученных образцов методом четвертьволнового коаксиального резонатора [130] на частоте от 1 до 2,5 ГГц показали, что коэффициент отражения такой системы уменьшается, а коэффициент затухания

в них увеличивается в 1,3–1,6 раза. Этот результат подтверждает предположение о влиянии на поглощение электромагнитной волны в слое материала с повышенной электропроводностью, вследствие отражения от границы раздела этого слоя с основным ферромагнитным материалом [17].

5.2 Градиентные структуры на основе Ni-Zn ферритов

В качестве материалов для получения градиентных структур были выбраны поликристаллические никелевые ферриты марки 150ВН, имеющие химический состав $Ni_{0,5-x}Co_xZn_{0,5}Fe_2O_4$, в виде пластин толщиной 5 мм. Выбор материала для исследований обусловлен высокой стабильностью свойств в широком температурном диапазоне, а также практикой их использования в высокочастотных и сверхвысокочастотных устройствах. Основные электрические параметры феррита марки 150ВН [7]: начальная магнитная проницаемость 150 ± 20 ; удельное электрическое сопротивление – 10^4 Ом·м.

На рисунке 5.4 представлены микроструктуры поверхности исходного феррита и после электронно-лучевой обработки потоком низкоэнергетических электронов.

Из анализа микроструктуры следует, что при температуре поверхности 1200 °С происходит эрозия поверхности феррита и наиболее сильно она происходит по границам зерен, одновременно протекают процессы вторичной рекристаллизации материала с образованием новых фаз [17]. При дальнейшем повышении температуры обработки на поверхности образуется расплав, заполняющий межзеренные поры (рисунок 5.4, с).

Установлено, что эрозия поверхности в первую очередь связана с испарением цинка. В таблице 5.1 представлены результаты исследований химического состава поверхностного слоя при различных температурах обработки.

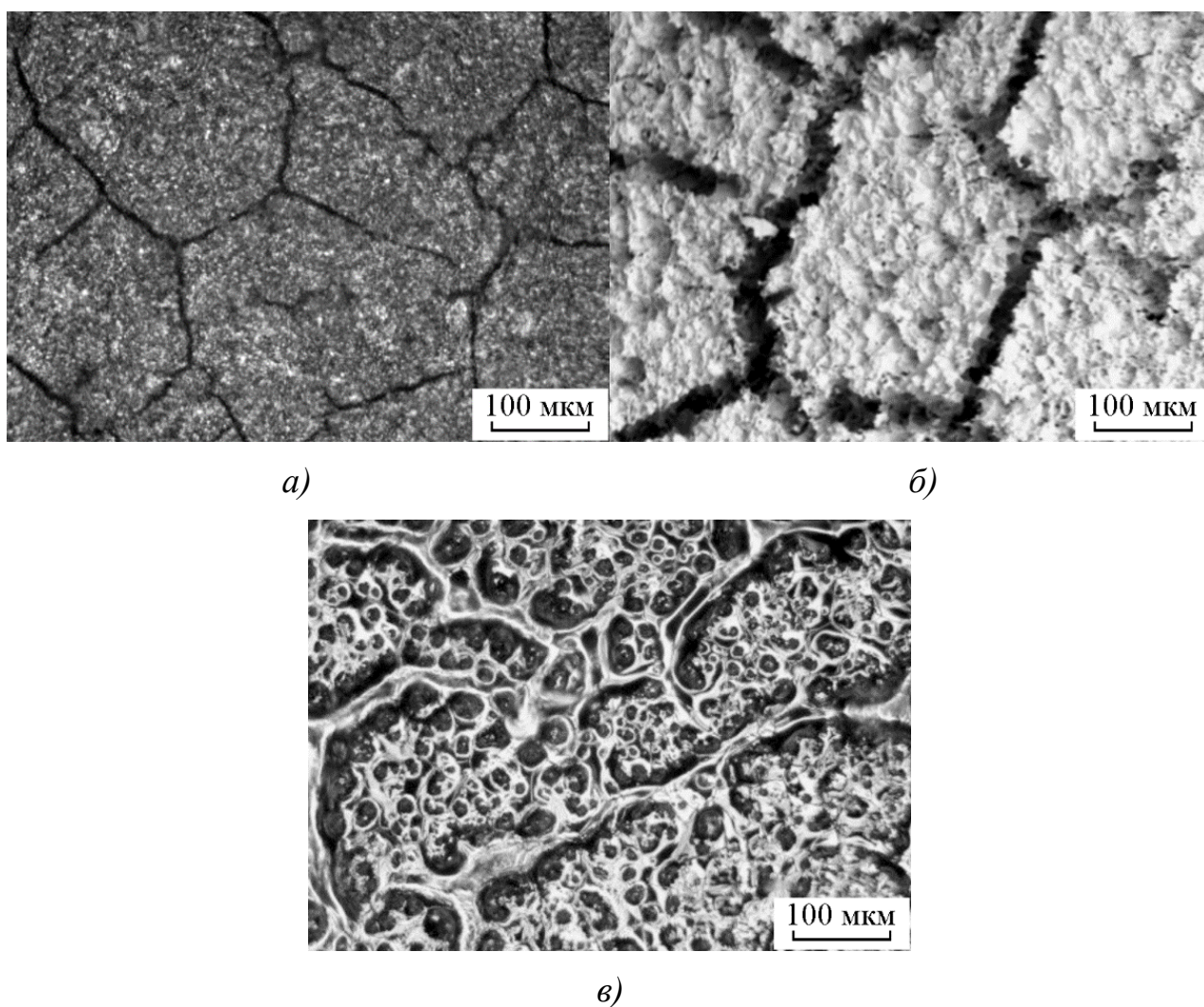


Рисунок 5.4 – СЭМ изображения поверхности никель-цинковых ферритов до обработки (а), после электронно-лучевой обработки при температурах поверхности: б – 1200 °С; в – 1350 °С

Таблица 5.1 – Химический состав приповерхностного слоя феррита, модифицированного пучком низкоэнергетических электронов

Температура обработки, °С	Фазовый состав, масс. %				
	Fe ₂ O ₃	NiO	ZnO	CoO	Сумма
25	66,00	14,60	13,80	5,30	99,70
1200	69,50	17,10	5,15	6,60	98,35
1350	73,20	19,34	0,00	8,20	98,74

Эксперименты показывают, что скорость испарения цинка тем выше, чем больше температура поверхности и меньше давления кислорода над образцом.

Толщина обедненного цинком слоя также зависит от времени обработки. При температуре поверхности 1200 °С и обработке в течение 10 минут она составляет 15–20 мкм, а при температуре 1350 °С – порядка 50 мкм. Установлено, что обеднение поверхности цинком начинается уже при 900–1000 °С в приповерхностном слое содержится только шпинельная фаза, но при дальнейшем повышении температуры, после вторичной собирательной кристаллизации кроме шпинельной фазы образуется гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что и подтверждается результатами рентгенофазного анализа (рисунок 5.5).

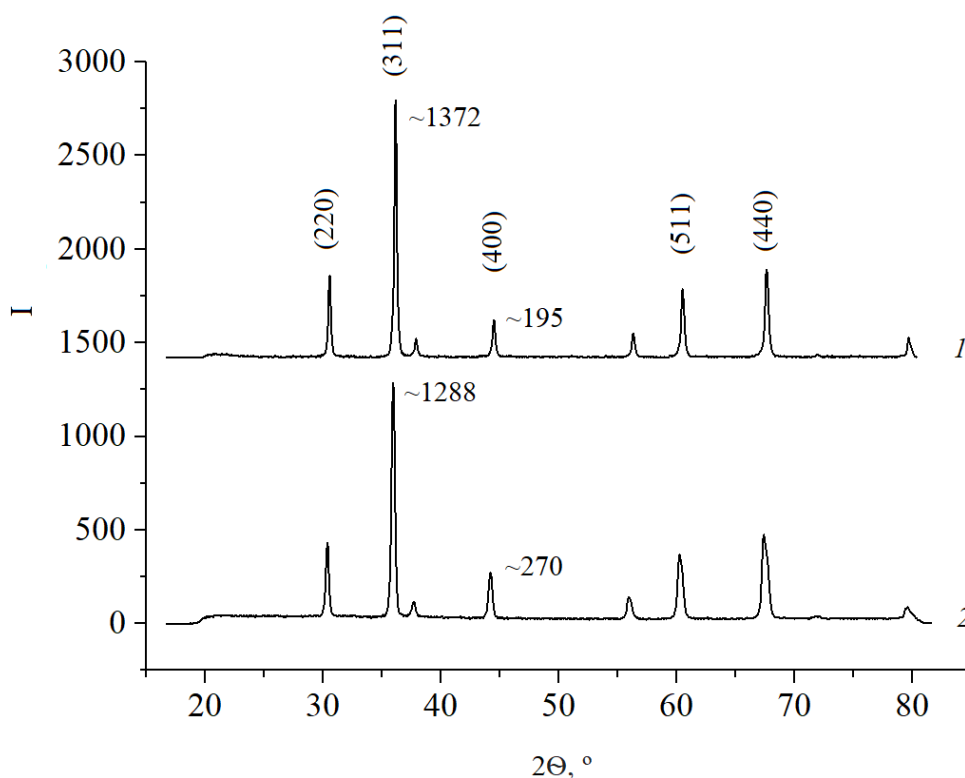


Рисунок 5.5 – Рентгенограмма Ni-Zn феррита: 1 – до электронной обработки; 2 – после обработки при температуре 1350 °С

Из рентгенограмм следует, что в приповерхностном слое образуется также и аморфная фаза, что подтверждают результаты микроскопических исследований (рисунок 5.4, с).

По уширению доминирующего дифракционного пика (311), методом Шерера определены области когерентного рассеяния в зернах ферритовой фазы. Так до электронной обработки этот размер находился в пределах 100–120 нм, а

после уменьшился до 50–80 нм. В то же время уменьшение амплитуды пика (311) после обработки с 1372 до 1288, свидетельствует о процессе деферритизации, а увеличение пика (400) с 195 до 275 – об увеличении содержания $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Изменение элементного и фазового состава приводят также к изменению электрофизических свойств поверхностного слоя феррита. Так его магнитная проницаемость из-за потери цинка уменьшается в 4–5 раз, а электропроводность увеличивается более чем в 150 раз [17]. На рисунке 5.6 представлено изменение удельного сопротивления феррита при электронно-лучевой обработке.

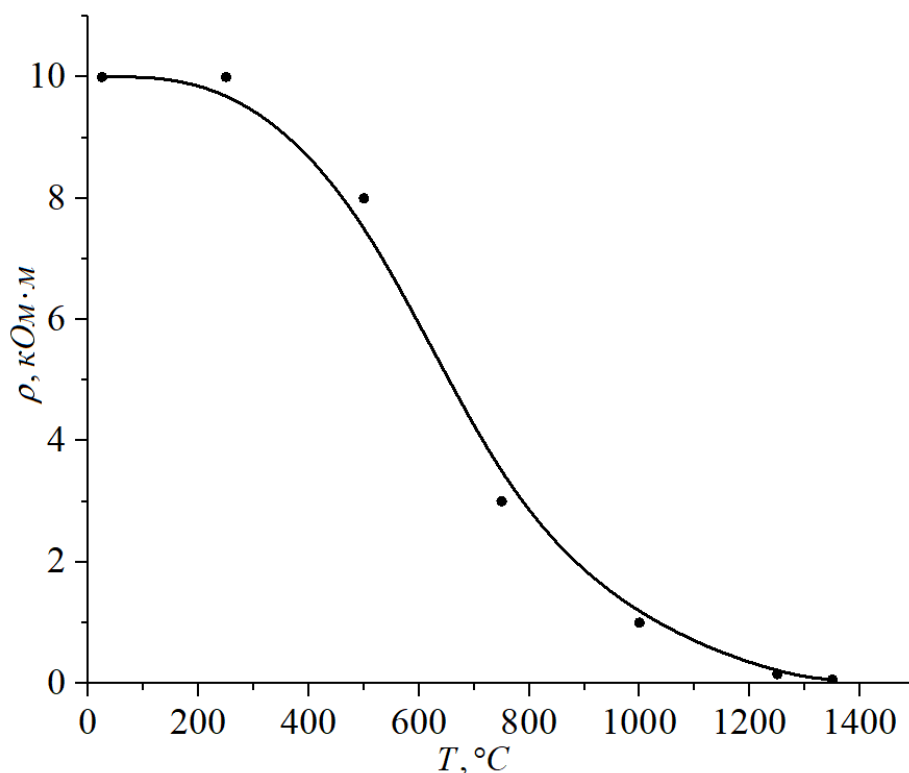


Рисунок 5.6 – Зависимость удельного сопротивления от температуры поверхности при электронно-лучевой обработке

Следует отметить, что начало изменения удельного сопротивления материала имеет температурный порог порядка 500 °C. Уменьшение удельного сопротивления Ni-Zn феррита при электронной обработке связывают с потерей кислорода и образованием анионных вакансий, что как следствие ведет к росту протонно-донорных и протонно-акцепторных центров [131], а также восстановлением Fe^{3+} до Fe^{2+} [15].

На рисунке 5.7 приведена зависимость толщины проводящего слоя от температуры электронно-лучевой обработки.

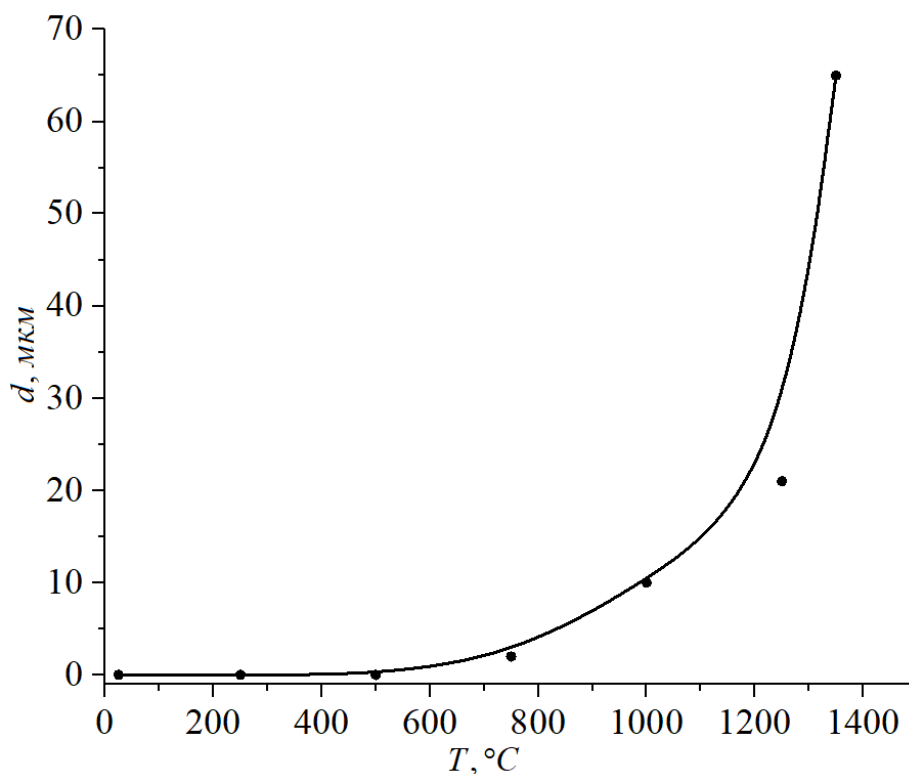


Рисунок 5.7 – Зависимость толщины проводящего слоя Ni-Zn феррита от температуры электронно-лучевой обработки

Также было установлено [132], что механизм электропроводности имеет как термоактивационную, так и прыжковую составляющую. Наличие прыжкового механизма обуславливает существенную зависимость электропроводности от частоты электромагнитного излучения, при этом «динамическая» электропроводность может на один-два порядка уменьшать «статическую», что следует учитывать при анализе поведения полученных структур в СВЧ-диапазоне [125, 132].

На рисунке 5.8 приведены результаты измерений коэффициента отражения исходного образца Ni-Zn феррита (кривая 1) и образца со сформированным поверхностным слоем повышенной электропроводности (кривая 2), измеренные в диапазоне от 0,1 до 3 ГГц на векторном анализаторе цепей Р4М-18 (НПФ Микран).

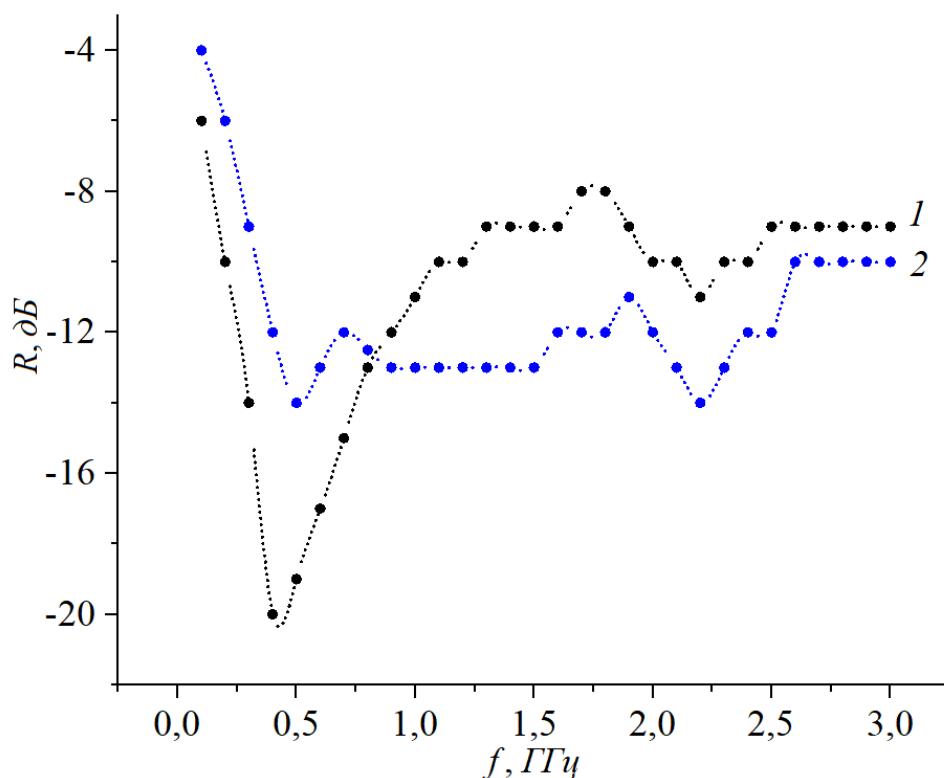


Рисунок 5.8 – Коэффициент отражения образцов Ni-Zn ферритов в диапазоне частот от 0,1 до 3 ГГц: 1 – исходный образец; 2 – образец, имеющий сформированный поверхностный слой повышенной электропроводностью

Как следует из рисунка 5.8, зависимость коэффициента отражения исходного образца от частоты имеет два минимума: первый, при 400–500 МГц связан с резонансом доменных стенок, а второй, при 2–3 ГГц с интерференционными эффектами. Коэффициент отражения образца со сформированным поверхностным слоем с повышенной электропроводностью в диапазоне частот от 1 до 2,5 ГГц на 30–35 % ниже, чем у исходного образца.

Для более детального исследования СВЧ характеристик полученных образцов Ni-Zn ферритов в диапазоне частот 0,5–2 ГГц использовался измерительный комплекс SemiCon-1, выполненный на основе четвертьволнового коаксиального резонатора в диапазоне частот от 0,5 до 3 ГГц [133].

Определенная таким образом электропроводность (формула 5.10) слоя имеет величину порядка $0,01 \text{ (Ом}\cdot\text{м)}^{-1}$, что в 6 раз меньше, чем при измерениях

на постоянном токе. Из результатов измерений образцов ферритов на установке SemiCon-1 рассчитан коэффициент затухания электромагнитного излучения, и установлено, что в образцах со сформированным проводящим слоем он увеличивается в 1,3–1,6 раза [134]. Этот результат подтверждает предположение о влиянии на поглощение электромагнитной волны слоя с повышенной электропроводностью [102].

5.3 Выводы по главе

1. Показано, что при обработке поверхности Mn-Zn и Ni-Zn феррита плазменным источником низкоэнергетических электронов в результате трансформации его состава и структуры образуется слой толщиной 50 – 60 мкм, обедненный цинком с повышенной электропроводностью.

2. Созданные градиентные структуры в диапазоне частот от 1 до 2,5 ГГц позволяют повысить коэффициент затухания электромагнитной волны в 1,3–1,6 раза и уменьшить коэффициент отражения на 30–35 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено, что обработка поверхности ферритовых изделий потоком низкоэнергетических электронов приводит к изменению микроструктуры и химического состава. В частности, с увеличением температуры обработки увеличивается средний размер зерна с 5 мкм до 120 мкм, обусловленный процессами вторичной собирательной рекристаллизацией.

2. Показано, что при обработке поверхности ферритовых изделий низкоэнергетическими электронами происходит увеличение электропроводности приповерхностных слоев не менее, чем в 200 раз, это связано с восстановлением Fe^{3+} до Fe^{2+} и частичной потерей цинка.

3. Сравнения методов обработки ферритовых изделий низкоэнергетическими электронами и лазерным ИК излучением с длиной волны 10,6 мкм показали, что оба метода носят преимущественно тепловой характер, а протекающие в изделиях при этом физико-химические процессы идентичны.

4. При электронной обработке в изделиях создается градиентная структура, характеризующая нелинейным переходом от материала с высокой магнитной проницаемостью и высоким удельным сопротивлением к материалу с низкой магнитной проницаемостью и высокой электропроводностью, обладающая пониженным коэффициентом отражения СВЧ излучения.

5. Разработанный метод модификации и полученные результаты найдут применение в технологии ферритовых изделий, для уплотнения и уменьшения шероховатости их поверхности.

6. Созданные градиентные структуры на ферритовых изделиях позволяют их использовать в качестве элементов высокопоглощающих ВЧ и СВЧ энергию, для безэховых камер и защитных устройств.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Шипко, М. Н. Влияние магнитоимпульсной обработки на структуру и магнитные свойства ферритов / М. Н. Шипко, В. В. Коровушкин, В. Г. Костишин, И. М. Исаев, М. А. Степович, Е. С. Савченко // Известия РАН. Серия физическая. – 2018. – Т. 82. – № 2. – С. 232–236.
2. Альшиц, В. И. Магнитопластический эффект: основные свойства и физические механизмы / В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Е. А. Петржик // Кристаллография. – 2003. – Т. 48. – № 5. – С. 826–855.
3. Shipko, M. N. The physical model of formation of hexagonal ferrites $BaFe_{12}O_{19}$ / M. N. Shipko, V. G. Kostishyn, D. N. Chitanov // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2015. – V. 7. – № 4. – P. 04046 (1–4).
4. Каминская, Т. П. Атомно-силовая микроскопия сплавов $Fe_3(SiAl)$, подвергнутых магнитоимпульсной обработке / Т. П. Каминская, В. В. Коровушкин, В. В. Попов, М. Н. Шипко, М. А. Степович // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2014. – № 12. – С. 26–30.
5. Староверов, Б. А. Автоматизация процессов импульсной магнитной обработки металлов и прецизионных сплавов / Б. А. Староверов, М. А. Степович, М. Н. Шипко // Промышленные АСУ и контроллеры. – 2011. – № 8. – С. 1–4.
6. Суржиков, А. П. Зависимость свойств керамических литий-титановых ферритов от скорости охлаждения / А. П. Суржиков, А. М. Притулов, О. В. Гальцева // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009. – №11–12. – С. 31–36.
7. Шольц, Н. Н. Ферриты для радиочастот / Н. Н. Шольц, К. А. Пискарев. – М.: Энергия, 1966. – 258 с.
8. Суржиков, А. П. Влияние ионно-плазменной обработки на окислительно-восстановительные процессы в литий-титановых ферритах / А. П. Суржиков, Е. Н. Лысенко, С. А. Гынгазов, Т. С. Франгульян, Н. Н. Коваль,

И. М. Гончаренко, С. В. Григорьев // Перспективные материалы. – 2003. – №4. – С. 62–69.

9. Костишин, В. Г. Влияние обработки в коронном разряде на поверхностные свойства феррит-гранатовых пленок / В. Г. Костишин, В. Х. Костюк, М. Н. Шипко, М. А. Степович // Известия РАН. Серия физическая. – 2012. – Т. 76. – №5. – С. 681–684.

10. Шипко, М. Н. Модификация свойств ферритовых материалов с гексагональной структурой при обработке в плазме коронного разряда / М. Н. Шипко, В. Г. Костишин, М. А. Степович, В. В. Коровушкин // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2017. – №1. – С. 89–93.

11. Гуреев, Д. М. Основы физики лазеров и лазерной обработки материалов / Д. М. Гуреев, С. В. Ямщиков. – Самара: Самарский университет, 2001. – 392 с.

12. Митлина, Л. А. Влияние лазерного излучения на физические свойства монокристаллических пленок феррошпинелей / Л. А. Митлина, В. П. Гаврилин, М. Р. Виноградова, Г. С. Бадртдинов, Ю. В. Великанова // Вестник СамГТУ. Серия: Физико-математические науки. – 2009. – В. 1. – С. 198–205.

13. Lysenko, E. N. Structural and magnetic properties of lithium-substituted ferrite ceramics sintered by continuous electron beam heating / E. N. Lysenko, V. A. Vlasov, A. V. Malyshev, A. P. Surzhikov // Journal: Nuclear Instruments and Methods in Materials, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2020. – Т. 470. – PP. 28–31.

14. Surzhikov, A. P. Structural, electromagnetic and dielectric properties of lithium-zinc ferrite ceramics sintered by pulsed electron beam heating / A. P. Surzhikov, A. V. Malyshev, E. N. Lysenko, V. A. Vlasov, A. N. Sokolovskiy // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – I. 13. – PP. 9777–9782.

15. **Karansky, V. V.** Structural transformations in Mn–Zn ferrite under low-energy electron beam treatment / V. V. Karansky, A. S. Klimov, S. V. Smirnov // Vacuum. – 2020. – V. 173. – P. 109115–109116.

16. **Каранский, В. В.** Изменение электрофизических параметров Mn–Zn-ферритов при облучении электронным пучком в форвакуумной области давлений / В. В. Каранский, А. С. Климов // Прикладная физика. – 2017. – №6. – С. 72–76.

17. **Каранский, В. В.** Электромагнитные свойства Mn-Zn ферритов, модифицированных низкоэнергетическим электронным пучком / В. В. Каранский, С. В. Смирнов, А. С. Климов, Е. В. Саврук // Прикладная физика. – 2020. – №2. – С. 71–77.

18. Аброян, И. А. Физические основы электронной и ионной технологии / И. А. Аброян, А. Н. Андронов, А.И. Титов // Учеб. пособие для спец. электронной техники вузов. – М.: Высшая школа, 1984. – 320 с.

19. Погребняк, А. Д. Структурно-фазовые превращения в поверхностных слоях и свойства металлических материалов после импульсного воздействия пучков частиц / А. Д. Погребняк, О. П. Кульментьева // ФП ФИП PSE. – 2003. Т. 1. – №2. – С. 108–136.

20. Sabet, M Mechanical, electrical, and thermal properties of irradiated low-density polyethylene by electron beam / M. Sabet, A. Hassan, C. T. Ratnam // Polymer Bulletin. – 2020. – PP. 2323–2339.

21. Reinholds, I. Mechanical and thermomechanical properties of radiation modified poly(ethylene-octene)/Ni-Zn ferrite nanocomposites / I. Reinholds, V. Kalkis, J. Zicans, R. Merijs Meri, I. Bockovs, A. Grigalovica, G. Muizzemnieks // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 49 (2013) 012048. doi:10.1088/1757-899X/49/1/012048.

22. Christopher, B. Influence of electron beam irradiation on electrical, structural, magnetic and thermal properties of $\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ manganites / B. Christopher, A. Rao, V. Petwal, V. Verma, J. Dwivedi, W. Lin, Y. Kuo // Physica B Condensed Matter. – 2012. DOI: 10.1016/j.physb.2016.08.053.

23. El-Hagary, M. The influence of Cd doping on the microstructure and optical properties of nanocrystalline copper ferrite thin films / M. El-Hagary, A. Matar,

E. Shaaban, M. Emam-Ismail // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – PP. 2279–2285.
DOI: 10.1016/j.materresbull.2013.02.065.

24. Mukhin, N. Composite ferroelectric coatings based on a heat-resistant polybenzoxazole polymer matrix / N. Mukhin, I. Sokolova, D. Chigirev, L. Rudaja, G. Lebedeva, R. Kastro, M. Bol'shakov, M-P. Schmidt, S. Hirsch // *Coatings*. – 2020. doi:10.3390/coatings10030286.

25. Surzhikov, A. P. X-ray diffraction and magnetic investigations of lithium-zinc ferrites synthesized by electron beam heating / A. P. Surzhikov, E. N. Lysenko, E. A. Sheveleva, A. Malyshev, A. L. Astafyev, V. A. Vlasov // *Journal of Electronic Materials*. – 2017. DOI: 10.1007/s11664-017-5896-8.

26. Рыкалин, Н. Н. Лазерная и электронно-лучевая обработка материалов: Справочник / Н. Н. Рыкалин, А. А. Углов, И. В. Зуев, А. Н. Кокора. – М.: Машиностроение, 1985. – 496 с.

27. Корнюшкин, Ю. Д. Особенности обратного рассеяния электронов средних энергий твердыми телами с различными порядковыми номерами элемента / Ю. Д. Корнюшкин // *Журнал технической физики*. – 1998. – Т. 69. – В. 6. – С. 40–45.

28. Карет, Ж. Д. Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности: пер с англ. под ред. Х. Ибаха / Ж. Д. Карет, Б. Фейербах, Б. Фиттон. – Рига: Зинетне, 1980. – 315 с.

29. Landau, L. On the energy loss of fast particles by ionization / L. Landau // *J. Phys. (USSR)*. – 1944. – Vol. 8, No.4. – P. 201-205.

30. Денисов, С. П. Излучение «сверхсветовых» частиц (эффект Черенкова) / С. П. Денисов // *Физика*. – 1996. – С. 89–97.

31. Болотовский, Б. М. Излучение Черенкова и его применения / Б. М. Болотовский, Е. М. Лейкин, В. Джелли // *Успехи физических наук*. – 1959. – С. 693–703.

32. Ashley, J. C. Straggling and Plasmon excitation in the energy loss spectra of electrons transmitted through carbon / J. C. Ashley, J. J. Cowan, R. H. Ritchie, V. E. Anderson, J. Hoelz // *Thin Solid Films*. – 1979. – Vol. 60. – PP. 361-370.

33. Шейкин, Е. Г. Модельное дифференциальное сечение упругого рассеяния электронов на атомах для моделирования прохождения электронов в веществе методом Монте-Карло / Е. Г. Шейкин // Журнал технической физики. – 2010. – Т.80. – В. 1. – С. 3–11.

34. Пайнс, Д. Коллективные потери в твердых телах / Д. Пайнс // Успехи физических наук. – 1957. – Т. LXII. – В. 4. – С. 399–425.

35. Белов, К. П. О низкотемпературных фазовых переходах в ферритах-шпинелях CoFe_2O_4 и MnFe_2O_4 / К. П. Белов, А. Н. Горяга // Вестник московского университета, серия 3 Физика. Астрономия. – Т. 34. – № 1. С. 115–121.

36. Звягин, В. Б. К расчету пространственных характеристик осесимметричных потоков энергии / В. Б. Звягин, С. В. Селищев, И. В. Зуев // Физика и химия обработки материалов. – 1982. – № 4. – С. 27–29.

37. Рудской, А. И. Особенности моделирования процесса послойного синтеза изделий электронным лучом / А. И. Рудской, С. Ю. Кондратьев, Ю. А. Соколов, В. Н. Копаев // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – В. 11. – С. 91 – 96.

38. Попов, В. Ф. Процессы и установки электронно-ионной технологии / В. Ф. Попов, Ю. Н. Горин // учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 1988. – 255 с.

39. Ольшанская, Т. В. Построение тепловых моделей при электронно-лучевой сварке методом функций Грина / Т. В. Ольшанская, Е. М. Федосеева, Е. Г. Колева // Вестник ПНИПУ. – 2017. – Т. 19. – № 3. – С. 49–73.

40. Самарский, А. А. Вычислительная теплопередача / А. А. Самарский, П. Н. Вабищевич. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 784 с.

41. Кудинов, В. А. Об одном методе получения точного аналитического решения гиперболического уравнения теплопроводности на основе использования ортогональных методов / В. А. Кудинов, И. В. Кудинов // Вест. Сам. Гос. Техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. – 2010. – № 5 (21). – С. 159–169.

42. Петрова, Л. С. Математическое моделирование процессов нагрева кусочно-однородных тел с учетом релаксации теплового потока / Л. С. Петрова

// Интернет-журнал «НАУКОВЕДЕНИЕ». – 2017. – Т. 9. – № 1. <http://naukovedenie.ru/PDF/38TVN117.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ. (дата обращения 24.05.2019).

43. Анисимов, С. И. Действие излучения большой мощности на металлы / С. И. Анисимов, Я. А. Имас, Г. С. Романов, Ю. В. Ходыко. – М.: Наука, 1970. – 272 с.

44. Мушников, Н. В. Магнетизм и магнитные фазовые переходы / Н. В. Мушников // учебное пособие. – Изд-во Урал. Ун-та, 2017. – 168 с.

45. Mathon, O. Dynamics of the magnetic and structural alpha-epsilon phase transition in iron / O. Mathon, F. Baudelet, J. P. Itié, A. Polian, M. d'Astuto, J. C. Chervin, S. Pascarelli // Physical Review Letters – 2004. – Vol. 93. – P. 255503.

46. Чесноков, В. В. Лазерные наносекундные микротехнологии: Монография / В. В. Чесноков, Е. Ф. Резникова, Д. В. Чесноков. – Новосибирск: СГГА, 2003. – 300 с.

47. Мирзоев, Ф. Х. Лазерное управление процессами в твердом теле / Ф. Х. Мирзоев, В. Я. Панченко, Л. А. Шелепин // Успехи физических наук. – 1996. – Т. 166. – № 1. – С. 3–32.

48. Банас, К. М. Лазерная обработка материалов (пер. с англ.) / К. М. Банас, Р. Уэбб // Труды института инженеров по электронике и радиоэлектронике. – 1982. – Т. 70. – № 6. – С. 35–45.

49. Реди, Дж. Обработка материалов (пер. с англ.) / Дж. Реди // Труды института инженеров по электротехнике и радиоэлектронике. – 1982. – Т. 70. – № 6. – С. 7–13.

50. Абельсиитов, Г. А. Основные проблемы лазерной технологии / Г. А. Абельсиитов, В. С. Голубев. – Троицк: НИЦТЛ АН СССР, 1981. – 40 с.

51. Царькова, О. Г. Оптические и теплофизические свойства металлов, керамик и алмазных пленок при высокотемпературном лазерном нагреве / О. Г. Царькова // Труды института общей физики им. А. М. Прохорова. – 2004. – Т. 60. – С. 30–82.

52. Ситидзе, Ю Ферриты / Ю. Ситидзе, Х. Сато. – Москва: Мир, 1960. – 408 с.
53. Смит, Я Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн. – Москва: издательство иностранной литературы, 1962. – 504 с.
54. Михайлова, М. М. Магнитомягкие ферритовые материалы для радиоэлектронной аппаратуры: справочник под ред. А. Е. Оборонко / М. М. Михайлова, В. В. Филиппов, В. П. Муслиаков. – Москва: Радио и связь, 1983. – 200 с.
55. Левин, Б. Е. Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов: учебное пособие вузов / Б. Е. Левин, Ю. Д. Третьяков, Л. М. Летюк. – Москва: Металлургия, 1979. – 471 с.
56. Pena, M. A. Chemical structures and performance of perovskite oxide / M. A. Pena, J. L. G. Fierro // *Chemical Reviews*. – 2001. – Vol. 101. - № 7. – PP. 1981–2017.
57. Roger, H. Mitchell Perovskites modern and ancient / H. Mitchell Roger // *Acta Cryst.* – 2002. – В. 58. – PP. 1074–1075.
58. Уэллс, А. Структурная неорганическая химия / А. Уэллс. – Москва: Мир, 1987. – 696 с.
59. Александров, К. С. Перовскитоподобные кристаллы / К. С. Александров, Б. В. Безносиков. – Новосибирск: Наука. Сибирское предприятие РАН, 1997. – 216 с.
60. Gilleo, M. A. Ferrimagnetic Insulators: Garnets / M. A. Gilleo; edited by E.P. Wohlfarth // *Handbook of magnetic materials*. – North-Holland Publishing Company, 1980. – Vol. 2. – PP. 1–54.
61. Харинская, М. Микроволновые ферритовые материалы / М. Харинская // *Электроника: наука, технология, бизнес*. – 2000. – № 1. – С. 24 – 37.
62. Летюк, Л. М. Химия и технология ферритов: учебное пособие для вузов / Л. М. Летюк, Г. И. Журавлев. – Л.: Химия, 1983. – 256 с.
63. Плясова, Л. М. Структурные особенности феррит-хромитов меди / Л. М. Плясова, В. И. Зайковский, Г. Н. Кустова, Т. П. Минюкова, И. Ю. Молина,

Н. В. Штерцер, Т. М. Юрьева // Журнал структурной химии. – 2015. – Т. 56, №4. – С. 689–697.

64. Найден, Е. П. Магнитные свойства и параметры структуры наноразмерных порошков оксидных ферромагнетиков, полученных методом механохимического синтеза из солевых систем / Е. П. Найден, В. А. Журавлев, В. И. Итин, О. Г. Терехова, А. А. Магаева, Ю. Ф. Иванов // Физика твердого тела. – 2008. – Т.50, В. 5. – С. 857–863.

65. Камзин, А. С. Зависимости свойств наночастиц феррита-шпинели $Mn-CuFe_2O_4$ от технологии синтеза / А. С. Камзин, Е. Ranjith Kumar, P. Ramadevi, C. Selvakumar // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59, В. 9. – С. 1816–1827.

66. Saqib, H. Structural, vibrational, electrical, and magnetic properties of mixed spinel ferrites $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ nanoparticles prepared by co-precipitation / H. Saqib, S. Rahman, Resta Susilo, Bin Chen, and Ning Dai // Cite as: AIP Advances 9, 055306 (2019); <https://doi.org/10.1063/1.5093221>.

67. Meriakri, V. Structural phase stability, magnetism and microwave properties of Co_2FeO_4 spinel oxide / V. Meriakri, M Parckhomenko, S Von Gratoski, Rabindra Bhowmik, I. Panneer Muthuselvam // January 2010 Journal of Physics Conference Series 200(8). DOI: 10.1088/1742-6596/200/8/082024.

68. Makovec, D Structure of manganese zinc ferrite spinel nanoparticles prepared with co-precipitation in reversed microemulsions / D. Makovec, A. Kodre, I. Arcon, M. Drogenik // Journal of Nanoparticle Research. – 2009. №11. – PP. 1145 – 1158.

69. Вайнштейн, Б. К. Современная кристаллография / Б. К. Вайнштейн. – В 4 т. Т. 1: Симметрия кристаллов. Методы структурной кристаллографии, 1979. – 384 с.

70. Журавлев, Г. И. Химия и технология ферритов / Г. И. Журавлев. – Ленинград: Химия, 1970. – 192 с.

71. Гуденаф, Д. Б. Магнетизм и химическая связь / Д. Б. Гуденаф // перев. с. англ. под ред. Б. Е. Левина и С. С. Горелика. – М.: Металлургия, 1966. – 328 с.

72. Ito, T Site preference of cations and structural variation in $\text{MgAl}_{2-x}\text{Ga}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2$) spinel solid solution / T. Ito, A. Nakatsuka, H. Maekawa, A. Yoshiasa, T. Yamanaka // *Zeitschrift für anorganische Chemie*. – 2000. – 626(1). – PP. 42–49.
73. Singh, R Manganese-zinc spinel ferrite nanoparticles and ferrofluids / R. Singh, G. Thirupathi // *Magnetic spinels-synthesis, properties and applications*. – Published: March 8th 2017. DOI: 10.5772/66522.
74. O'Neill, C Cation distributions and thermodynamic properties of binary spinel solid solutions / C. O'Neill, A. Navrotsky // *American Mineralogist*, Volume 69. – 1984. PP. 733–753.
75. Верещагин, В. И. Модифицированная керамика с перовскитовыми и шпинелевыми фазами: монография / В. И. Верещагин, П. М. Плетнёв, А. П. Суржиков, В. Е. Фёдоров; под ред. проф. В. И. Верещагина. – Новосибирск: Наука; Томск: Издательство ТПУ, 2008. – 324 с.
76. Sagayaraj, R Structural, morphological and magnetic characters of PVP coated ZnFe_2O_4 nanoparticles / R. Sagayaraj, S. Aravazhi, P. Praveen, G. Chandrasekaran // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – 29. – PP. 2151–2158.
77. Thakur, P A review on MnZn ferrites: Synthesis, characterization and applications / P. Thakur, D. Chahar, S. Taneja, N. Bhalla, A. Thakur // *Ceram Int*. 2020 Jul; 46(10): 15740–15763.
78. Верещагин, В. И. Функциональная керамика / В. И. Верещагин, П. М. Плетнёв, А. П. Суржиков, В. Е. Фёдоров, И. И. Рогов; под ред. проф. В. И. Верещагина. – Новосибирск: ИХ СО РАН, 2004. – 350 с.
79. Petrescu, L-G. Magnetic properties of manganese-zinc soft ferrite ceramic for high frequency applications / L-G. Petrescu, M-C. Petrescu, V. Ionita, E. Cazacu, C-D. Constantinescu // *Materials* 2019, 12, 3173; doi:10.3390/ma12193173.
80. Wagner, C. U. A. Die elektrische Leitfähigkeit der Oxyde des Kobalts und Eisens / C. U. A. Wagner, E. Koch // *Zs. Physical Chemistry*. – 1936. – V. 36. – P. 439–442.

81. Verwey, E. J. M. Cation arrangement in a few oxides with crystal structures of the spinel type / E. J. M. Verwey, J. H. der Boer // *Recueil de Travaux Chimiques des Pays-Bas*. – 1936. – V. 55. – P. 531.

82. Герасимов, Л. А. Электрофизические свойства поликристаллических Mn-Zn-ферритов нестехиометрического состава / Л. А. Герасимова, И. А. Губанова, В. Н. Дронин, В. П. Мусланов, В. В. Парфенов // *Неорганические материалы*. – 1984. – Т. 20, №2. – С. 318–322.

83. Башкирова, Ш. Ш. Влияние микроструктуры на электрические свойства магнитных полупроводников-феррошпинелей / Ш. Ш. Башкирова, В. Н. Доронин, А. Б. Либерман и др. // *Физ. электроника: Респ. межвед. науч.-техн. сб.* – Львов: гос. ун-т. – 1980. – В.20. – С.74.

84. Koops, C. G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies / C. G. Koops // *Physical Review*. – 1951. – V. 83. – P. 121–124.

85. Дриц, М. Е. Свойства элементов: справочное издание под ред. Дрица М. Е. / М.Е. Дриц, П. Б. Будберг, Г. С. Бурханов, А. М. Дриц, В.М. Пановко. – М.: Металлургия, 1985. – 672 с.

86. Cornell, R. M. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses / R. M. Cornell, U. Schwertmann // Weinheim, Germany: Wiley. – 2003. – P. 703.

87. Бурдовицин, В. А. О возможности электронно–лучевой обработки диэлектриков плазменным источником электронов в форвакуумной области давлений / В. А. Бурдовицин, А. С. Климов, Е. М. Окс // *Письма в ЖТФ*. – 2009. – Т. 35. – В. 11. – С. 61–66.

88. Burdovitsin, V. Plasma cathode electron gun for surface modification technologies at the forevacuum pressure range / V. Burdovitsin, Ya. Burachevskii, A. Mytnikov, E. Oks // *5th International Conference on Modification of Materials*. – Tomsk. – 2000. – PP. 143–146.

89. Климов, А. С. Форвакуумный плазменный источник ленточного электронного пучка с повышенной плотностью тока на основе разряда с

протяженным полым катодом / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Томск, 2009. – 108 с.

90. Свидетельство 2018610403. Моделирование распределения температуры и плотности по глубине керамического компакта при его спекании электронным пучком в форвакууме : программа для ЭВМ / А. С. Климов, **В. В. Каранский** (RU); правообладатель ФГБОУ ВО ТУСУР № 2017661551 ; заявл. 13.11.2017 ; опубл. 10.01.2018. 4 кб.

91. Свидетельство 2018616987. Программа расчета температурного поля в керамическом компакте при его электронно-лучевой обработке в форвакууме : программа ЭВМ / А. С. Климов, **В. В. Каранский**, А. А. Зенин (RU); правообладатель ФГБОУ ВО ТУСУР № 2018614003 ; заявл. 20.04.2018 ; опубл. 09.06.2018. 7 кб.

92. Свидетельство 2019616939. Расчет температуры керамического образца от глубины проплавления : программа для ЭВМ / А. С. Климов, А. А. Зенин, И. Ю. Бакеев, **В. В. Каранский** (RU); правообладатель ФГБОУ ВО ТУСУР № 2019616014 ; заявл. 24.05.2019 ; опубл. 30.05.2019. 7 кб.

93. Свидетельство 2021660865. Моделирование одномерного распределения температуры по глубине ферритового цилиндра при его облучении электронным пучком в форвакууме : программа для ЭВМ / А. А. Зенин, А. С. Климов, **В. В. Каранский**, А. В. Долгова (RU); правообладатель ФГБОУ ВО ТУСУР № 2021660124 ; заявл. 30.06.2021 ; опубл. 02.07.2021. 29 кб.

94. Свидетельство 2021661448. Моделирование двумерного распределения температуры по глубине ферритового цилиндра при его облучении электронным пучком в форвакууме : программа для ЭВМ / А. А. Зенин, А. С. Климов, **В. В. Каранский**, А. В. Долгова (RU); правообладатель ФГБОУ ВО ТУСУР № 2021660105 ; заявл. 30.06.2021 ; опубл. 12.07.2021. 28 кб.

95. Готтштайн, Г. Физико-химические основы материаловедения. – М.: Бином, 2009. – 400 с.

96. Carter, C. Barry *Ceramic Materials* / C. Barry Carter, M. Grant Norton // *Science and Engineering*. Springer New York. – 2013. – P. 756.
97. Фрост, Г. Дж. *Карты механизмов деформации* / Г. Дж. Фрост, М. Ф. Эшби. – М.: Челябинск, Metallurgia, 1989. – 328 с.
98. Бокий, Г. Б. *Введение в кристаллохимию*. – М.: МГУ, 1954. – 405 с.
99. Стрелов, К. К. *Теоретические основы технологии огнеупоров* / К. К. Стрелов, И. Д. Кашеев. – М.: Metallurgia, 1996. – 608 с.
100. Pearse, R. W. B. *The Identification of Molecular Spectra* / R. W. B. Pearse, A. G. Gaydon // Chapman and Hall, London, 1976.
101. Striganov, A. R. *Tables of Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms* / A. R. Striganov, N. S. Sventitskii // IFI/Plenum, New York, 1968.
102. Башкиров, Ш. Ш. *Электронные свойства и магнитная микроструктура марганеццинковых феррошпинелей* / Ш. Ш. Башкиров, А. Б. Либерман, Л. И. Мелешко, В. В. Парфенов // *Марганецсодержащие ферриты. Синтез и физико-химические свойства*. – М.: Наука, 1986. – С. 52–65.
103. Журавлев, Г. И. *Химия и технология ферритов*. – Л.: Химия, 1970. – 192 с.
104. Толстик, А. И. *Структурные особенности Zn Mn-феррита, синтезированного методом распылительного пиролиза* / А. И. Толстик, М. И. Ивановская, В. В. Паньков // *Журнал физической химии*. – 2009. – Т. 83. – № 12. – С. 2283 – 2288.
105. Плюснина, И. И. *Инфракрасные спектры минералов*. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 100 с.
106. Накамото, К. *ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений*. – М.: Мир, 1991. – 400 с.
107. Gillot, B. *A Study of Infrared Absorption in the Oxidation of Zinc-Substituted Magnetites to Defect Phase γ and Hematite* / B. Gillot, R. M. Benloucif, A. Rousset // *J. of Solid State Chem.* – 1981. – V. 39. – PP. 326 – 336.

108. Саврук, Е. В. Модификация поверхности Mn-Zn-феррита пучком низкоэнергетических электронов / Е. В. Саврук, С. В. Смирнов, А. С. Климов // Доклады ТУСУР. – 2012. – № 2(26). – Ч. 2. – С. 172–174.

109. **Каранский, В. В.** Влияние электронной обработки на электропроводность приповерхностных слоев марганец-цинковых ферритов / В. В. Каранский, Е. О. Ипатова // Электронные средства и системы управления: материалы докладов XIII Международной научно-практической конференции (29 ноября – 1 декабря 2017 г.): в 2 ч. – Ч. 1. – Томск: В-Спектр, 2017. – С. 105 – 107.

110. **Каранский, В. В.** Исследование электрических параметров марганец-цинковых ферритов / В. В. Каранский, Е. В. Саврук // Научная сессия ТУСУР–2017: материалы Международной научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 55-летию ТУСУРа, Томск, 10–12 мая 2017 г.: в 8 частях. – Томск: В-Спектр, 2017 – Ч. 2. – С. 126 – 128.

111. **Каранский, В. В.** Изменение структуры приповерхностного слоя Mn-Zn ферритов при об-лучении электронным пучком в форвакуумной области давлений / В. В. Каранский, А. С. Климов, В. К. Олицкий // Перспективы развития фундаментальных наук: Том 7. IT-технологии и электроника Сборник научных трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, 24–27 апреля 2018 г. – 2018. – С. 102 – 104.

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

113. **Каранский, В. В.** Влияние лазерной обработки на электропроводность марганец-цинковых ферритов / В. В. Каранский, В. К. Олицкий // Сборник тезисов: материалы двадцать четвертой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых

(ВНКСФ-24, Томск): материалы конференции, тезисы докладов: В 1 т.Т.1 – Екатеринбург – Томск: издательство АСФ России. – 2018. – С. 79 – 80.

114. **Каранский, В. В.** Получение приповерхностных слоев Mn-Zn ферритов с повышенной электропроводностью при электронном и лазерном воздействии / В. В. Каранский, В. К. Олицкий // Материалы 56-й Международной научной студенческой конференции МНСК-2018 Квантовая физика (Новосибирск, 22-27 апреля 2018 г.). – С. 12.

115. **Каранский, В. В.** Термо-ЭДС Mn-Zn ферритов при обработке электронным пучком / В. В. Каранский, Е. В. Саврук, Ю. С. Приходько // Материалы докладов Всероссийской научно-практической конференции «Прикладные исследования в области физике», 4 декабря 2019 г. – С. 193 – 197.

116. Миллер, Ю. А. Влияние электронно-лучевой обработки на структуру Mn-Zn ферритов марки НМ1000 / Ю. А. Миллер, **В. В. Каранский** // Сборник научных трудов XIV Всероссийской научной конференции молодых учёных «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ – 2020). – 2020. – Ч. 3. – С. 236–239.

117. Миллер, Ю. А. Структурно-фазовые превращения в Mn-Zn ферритах под действием электронно-лучевого и лазерного воздействия / Ю. А. Миллер, **В. В. Каранский** // Сборник научных трудов XIV Всероссийской научной конференции молодых учёных «Наука. Технологии. Инновации» (НТИ – 2020). – 2020. – Ч. 3. – С. 231–235.

118. **Каранский, В. В.** Влияние электронной обработки на электрофизические свойства марганец-цинковых ферритов / В. В. Каранский, Е. В. Саврук, С. В. Смирнов // Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении: сборник трудов Международной конференции с элементами научной школы для молодежи. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2015. – С. 156-160. – ISBN 978-54387-0596-3.

119. **Каранский, В. В.** Планаризация поверхности оптических модуляторов из Mn-Zn ферритов с помощью электронно-лучевой обработки / В. В. Каранский, С. В. Смирнов // VII международная конференция по фотонике

и информационной оптике (Москва, 24–26 января 2018 г.). М.: НИЯУ МИФИ – 2018. – С. 320–321.

120. Bezhani, H. Gradient composite microwave absorber: Investigation into loading profiles of conductive nanofiller / H. Bezhani, V. Nayyeri, M. Khanijan, O. Ramahi // *Journal of Applied Physics*. – 2020. – V. 127. – PP. 014902.

121. Бутько, Л. Н. Коэффициент поглощения электромагнитных волн в слоистой структуре «немагнитный проводник – феррит» / Л. Н. Бутько, В. Д. Бучельникова, И. В. Бычков. // *Вестник Челябинского государственного университета*. – 2010. – № 24 (205). – С. 50–54.

122. Hakeem, A. Effect of variation of Mn/Zn content on the structural, electrical and magnetic properties of Mn – Zn ferrite / A. Hakeem, L. Ahmad, G. Murtaza, G. Mustafa // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. – 2016. – V. 11. – № 3. – PP. 741–752.

123. Кухаркин, Е. С. Основы технической электродинамики. – М.: Высшая школа, 1969. – 509 с.

124. Гроссе, П. Свободные электроны в твердых телах. – М.: Мир, 1982. – 270 с.

125. Антонец, И. В. Статистическая и динамическая проводимость аморфных наногранулированных композитов «металл – диэлектрик» / И. В. Антонец, Л. Н. Котов, О. А. Кирпичева, Е. А. Голубев, Ф. В. Калинин, В. Г. Ситников, В. Г. Шавров, В. И. Щеглов // *Радиотехника и электроника*. – 2015. – Т. 60. – № 8. – С. 839–850.

126. Shiohara Y. Single crystal growth for science and technology / Y. Shiohara, E. A. Goodilin // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths (special volumes on High Temperature Rare Earth Superconductors, editors K. A. Gschneidner, Jr. L. Eyring, M. B. Maple)*. – 2000. – PP. 67–147.

127. Саврук, Е. В. Исследование структуры алюмооксидной керамики после электронной и лазерной обработки / Е. В. Саврук, С. В. Смирнов // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2011. – Т. 77. – № 6. – С. 32–35.

128. Копаев, А. В. Магнитная и электронно-ионная структура MnZn-ферритов в приповерхностных слоях, обедненных и обогащенных цинком / А. В. Копаев, В. В. Мокляк, В. С. Бушкова // Scientific Journal «Science Rise». – 2015. – № ½ (6). – Р. 89. DOI: 10.15587/2313-8416.2015.36410.

129. Nakamura, T. Electromagnetic Properties of Mn-Zn Ferrite / T. Nakamura, Y. Okano // 7th International Conference on Ferrites. J. Phys. IV France 07. – 1997. – PP. C1-101-C1-102. DOI: 10.1051/jp4:1997129.

130. Доценко, О. А. Микроволновые характеристики композиционных смесей, содержащих наноразмерные порошки сегнетоэлектриков и ферритов / О. А. Доценко, В. И. Суляев, Д. В. Вагнер, О. А. Кочеткова // Доклады ТУСУР. – 2012. – № 2(26). – Ч. 2. – С. 59–62.

131. Саврук, Е. В. Структура поверхности алюмооксидной керамики после лазерной обработки / Е. В. Саврук, С. В. Смирнов, А. Н. Швайцер // Известия Вузов. Физика. – 2008. – № 11/2. – С. 114–116.

132. Бабушкин, А. В. Отражение электромагнитных волн от поверхности феррита кубической симметрии / А. В. Бабушкин, В. Д. Бучельников, И. В. Бычков // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44. – Вып. 12. – С. 2183–2188.

133. ГОСТ 27496.2-87. Материалы электроизоляционные. Методы определения диэлектрических свойств на частотах свыше 300 МГц. Резонансные методы. – М.: Издательство стандартов, 1988. – 25 с.

134. **Каранский, В. В.** Градиентные структуры Ni-Zn ферритов для устройств защиты от электромагнитного излучения // В. В. Каранский, С. В. Смирнов, А. С. Климов, Е. В. Саврук // Перспективные материалы. – 2021. – № 5. – С. 39–46.

**ПРИЛОЖЕНИЕ А
(ОБЯЗАТЕЛЬНОЕ)
АКТ ВНЕДРЕНИЯ**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ
И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ (ТУСУР)

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

канд. техн. наук, доцент

П.В. Сенченко

«01» февраля 2021 г.



АКТ О ВНЕДРЕНИИ

результатов диссертационной работы Каранского Виталия Владиславовича в
учебный процесс кафедры Физической электроники (ФЭ)

Выдан для предоставления в диссертационный совет, свидетельствующий о том, что в учебный процесс на кафедре ФЭ ТУСУР (г. Томск) внедрены результаты научно-исследовательской деятельности при чтении курса лекций и проведении лабораторных работ по дисциплине «Физика конденсированного состояния» для подготовки бакалавров по направлениям 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника» и 28.03.01 «Нанотехнологии и микросистемная техника». Также материалы используются в процессе прохождения производственных практик: практика по получению профессиональных умений и опыта профессиональной деятельности и преддипломная практика.

Зав. каф. ФЭ

Д-р техн. наук, профессор

П.Е. Троян

«01» февраля 2021 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б
(СПРАВОЧНОЕ)
СВИДЕТЕЛЬСТВА О ГОСУДАРСТВЕННОЙ РЕГИСТРАЦИИ
ПРОГРАММ ДЛЯ ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ
№ 2018610403

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ
И ПЛОТНОСТИ ПО ГЛУБИНЕ КЕРАМИЧЕСКОГО
КОМПАКТА ПРИ ЕГО СПЕКАНИИ ЭЛЕКТРОННЫМ
ПУЧКОМ В ФОРВАКУУМЕ**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (ТУСУР) (RU)*

Авторы: *Климов Александр Сергеевич (RU),
Каранский Виталий Владиславович (RU)*

Заявка № **2017661551**
Дата поступления **13 ноября 2017 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **10 января 2018 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 **Г.П. Ивлиев**



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

RU

2018610403

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(12) ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2018610403 Дата регистрации: 10.01.2018 Номер и дата поступления заявки: 2017661551 13.11.2017 Дата публикации: 10.01.2018 Контактные реквизиты: нет	Авторы: Климов Александр Сергеевич (RU), Каранский Виталий Владиславович (RU) Правообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (ТУСУР) (RU)
--	--

Название программы для ЭВМ:
**МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПЛОТНОСТИ ПО
 ГЛУБИНЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПАКТА ПРИ ЕГО СПЕКАНИИ ЭЛЕКТРОННЫМ
 ПУЧКОМ В ФОРВАКУУМЕ**

Реферат:

Программа предназначена для моделирования распределения температуры и плотности по глубине керамического компакта при его спекании низкоэнергетическим электронным пучком в форвакууме. Может применяться для прогнозирования плотности спекаемого керамического компакта в зависимости от параметров электронно-лучевого воздействия: плотности мощности электронного пучка, длительности облучения, что имеет первостепенное значение при задании режимов электронно-лучевого спекания керамических компактов. Программа обеспечивает выполнение следующих функций: ввод исходных данных – параметров режима обработки образца; сохранение рассчитанных зависимостей в текстовый файл.

Язык программирования: PascalABC

Объем программы для ЭВМ: 4 Кб

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2018616987

**Программа расчета температурного поля в керамическом
компакте при его электронно-лучевой обработке в
форвакууме**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования «Томский
государственный университет систем управления и
радиоэлектроники» (ТУСУР) (RU)*

Авторы: *Климов Александр Сергеевич (RU), Каранский Виталий
Владиславович (RU), Зенин Алексей Александрович (RU)*

Заявка № 2018614003

Дата поступления 20 апреля 2018 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 09 июня 2018 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

RU

2018616987

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(12) ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства):

2018616987

Дата регистрации: 09.06.2018

Номер и дата поступления заявки:

2018614003 20.04.2018

Дата публикации: 09.06.2018

Контактные реквизиты:

нет

Авторы:

Климов Александр Сергеевич (RU),
Каранский Виталий Владиславович (RU),
Зенин Алексей Александрович (RU)

Правообладатель:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Томский государственный университет систем
управления и радиозлектроники» (ТУСУР) (RU)

Название программы для ЭВМ:

Программа расчета температурного поля в керамическом компакте при его электронно-лучевой обработке в форвакууме

Реферат:

Программа предназначена для расчета распределения температурного поля в объеме и на поверхности спекаемого керамического компакта в зависимости от характеристик спекаемого порошка, а также параметров электронно-лучевого воздействия: плотности мощности электронного пучка, длительности облучения, что имеет первостепенное значение при задании режимов электронно-лучевого спекания керамических компактов. Программа обеспечивает выполнение следующих функций: ввод теплофизических параметров спекаемого компакта (коэффициент теплопроводности, коэффициент теплоемкости, начальная плотность); ввод исходных данных - параметров режима обработки образца; сохранение рассчитанных зависимостей в текстовый файл.

Язык программирования: PascalABC

Объем программы для ЭВМ: 7 Кб

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2019616939

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ КЕРАМИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА
ОТ ГЛУБИНЫ ПРОПЛАВЛЕНИЯ

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (ТУСУР) (RU)*

Авторы: *Климов Александр Сергеевич (RU), Зенин Алексей Александрович (RU), Бакеев Илья Юрьевич (RU), Каранский Виталий Владиславович (RU)*

Заявка № 2019616014

Дата поступления 24 мая 2019 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 30 мая 2019 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев Г.П. Ивлиев



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

RU

2019616939ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2019616939	Авторы: Климов Александр Сергеевич (RU), Зенин Алексей Александрович (RU), Бакеев Илья Юрьевич (RU), Каранский Виталий Владиславович (RU)
Дата регистрации: 30.05.2019	
Номер и дата поступления заявки: 2019616014 24.05.2019	
Дата публикации: 30.05.2019	Правообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиозлектроники» (ТУСУР) (RU)
Контактные реквизиты: нет	

Название программы для ЭВМ:

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРЫ КЕРАМИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА ОТ ГЛУБИНЫ ПРОПЛАВЛЕНИЯ**Реферат:**

Программа предназначена для расчета распределения температурного поля в объеме и на поверхности облучаемого керамического образца в зависимости от параметров электронно-лучевого воздействия: плотности мощности электронного пучка, длительности облучения, что имеет первостепенное значение при задании режимов электронно-лучевой обработки керамики. Программа обеспечивает выполнение следующих функций: ввод теплофизических параметров керамики (коэффициент теплопроводности, коэффициент теплоемкости, начальная плотность); ввод исходных данных – параметров режима обработки образца; сохранение рассчитанных зависимостей в текстовый файл. Программа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для докторов наук МД-2649.2019.8.

Язык программирования: PascalABC**Объем программы для ЭВМ:** 7 Кб

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021660865

Моделирование одномерного распределения температуры по глубине ферритового цилиндра при его облучении электронным пучком в форвакууме

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (RU)*

Авторы: *Зенин Алексей Александрович (RU), Климов Александр Сергеевич (RU), Каранский Виталий Владиславович (RU), Долгова Анна Викторовна (RU)*



Заявка № 2021660124

Дата поступления 30 июня 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 02 июля 2021 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

документ подписан электронной подписью
Сертификат 8e2248c8f5c1081a2c5b94a2af08092e3a116
Владелец: Ильяев, Григорий Петрович
Действителен с 14.07.2021 по 15.01.2035

Г.П. Ильяев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

RU

2021660865

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(12) ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2021660865	Авторы: Зенин Алексей Александрович (RU), Климов Александр Сергеевич (RU), Каранский Виталий Владиславович (RU), Долгова Анна Викторовна (RU) Правообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (RU)
Дата регистрации: 02.07.2021	
Номер и дата поступления заявки: 2021660124 30.06.2021	
Дата публикации: 02.07.2021	

Название программы для ЭВМ:

Моделирование одномерного распределения температуры по глубине ферритового цилиндра при его облучении электронным пучком в форвакууме

Реферат:

Программа предназначена для расчета распределения температуры в ферритовом цилиндре при воздействии на его поверхность ускоренным пучком электронов. Обеспечивает задание параметров электронного пучка, расчет теплового поля вдоль цилиндрического образца, построение теплового поля в облучаемых образцах, сохранение рассчитанных зависимостей в файл. Программа разработана в рамках гранта Президента Российской Федерации № МД-754.2021.4 «Электронно-лучевой синтез градиентных композиционных керамик в защитной среде форвакуумной области давлений» от 26.04.2021 г. Тип ЭВМ: IBM PC-совмест. ПК; ОС: MacOS catalina.

Язык программирования: C++

Объем программы для ЭВМ: 29 КБ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021661448

Моделирование двумерного распределения температуры по глубине ферритового цилиндра при его облучении электронным пучком в форвакууме

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники» (RU)*

Авторы: *Зенин Алексей Александрович (RU), Климов Александр Сергеевич (RU), Каранский Виталий Владиславович (RU), Долгова Анна Викторовна (RU)*



Заявка № 2021660105

Дата поступления 30 июня 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 12 июля 2021 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

документ подписан электронной подписью
Сертификат выдан в соответствии с АСР554432F080728A118
Владелец: **Ивлиев Григорий Петрович**
Действителен с 14.03.2021 по 15.01.2039

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

RU

2021661448

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
(12) ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2021661448	Авторы: Зенин Алексей Александрович (RU), Климов Александр Сергеевич (RU), Каранский Виталий Владиславович (RU), Долгова Анна Викторовна (RU)
Дата регистрации: 12.07.2021	
Номер и дата поступления заявки: 2021660105 30.06.2021	Правообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Томский государственный университет систем управления и радиозлектроники» (RU)
Дата публикации: 12.07.2021	

Название программы для ЭВМ:

Моделирование двумерного распределения температуры по глубине ферритового цилиндра при его облучении электронным пучком в форвакууме

Реферат:

Программа предназначена для расчета распределения температуры по глубине ферритового цилиндра при воздействии на его поверхность ускоренным пучком электронов в форвакуумной области давлений. Обеспечивает задание параметров электронного пучка, расчет распределения температуры, сохранение рассчитанных зависимостей в файл. Программа разработана в рамках гранта Президента Российской Федерации № МД-754.2021.4 «Электронно-лучевой синтез градиентных композиционных керамик в защитной среде форвакуумной области давлений» от 26.04.2021 г. Тип ЭВМ: IBM PC-совмест. ПК; ОС: MacOS catalina.

Язык программирования: C++

Объем программы для ЭВМ: 28 КБ