

Сведения о выполненных работах и
полученных научных результатах в 2022 году

по проекту **«Исследование электрофизических свойств функциональных материалов на основе сегнетоэлектриков и ферритмагнетиков для создания по аддитивной технологии сенсоров микроволнового излучения»**,
поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 22-29-20248

Руководитель: Бадьин Александр Владимирович, канд. физ.-мат. наук

Исследован фазовый состав и структурные параметры ферритмагнитного и сегнетоэлектрического наполнителей для композитов методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-6000 (CuK α -излучение). Методом лазерного дифракционного анализа (Analysette 22 Nanotec) получено распределение по размерам частиц порошков ферритового и сегнетоэлектрического наполнителей для полимерных композитов. Для гексаферрита и сегнетоэлектрика средний геометрический размер частиц соответственно составляет 11,65 мкм и 0,41 мкм, средневзвешенный диаметр частиц по массе и объему $D[3, 4]$ соответственно составляет 17,4 мкм и 3,1 мкм. Это показывает, что преобладающее число магнитных частиц у феррита находится в многодоменном состоянии. Таким образом, не должно наблюдаться существенного уменьшения магнитных свойств порошков гексаферрита из-за уменьшения размеров частиц ниже размеров отдельного домена. Преобладающее число частиц у сегнетоэлектрика находится в однодоменном состоянии.

Исходный порошок с размерами частиц менее 250 мкм и порошок феррита, полученный после измельчения в планетарной шаровой мельнице МПВ (60g), исследовались на магнетометре в импульсных магнитных полях величиной до 20 кЭ. Значения удельной намагниченности насыщения M_s для гексаферритов до и после обработки в планетарной мельнице составили $72,1 \pm 2,2$ Гс·см³/г и $73,5 \pm 2,2$ Гс·см³/г, соответственно. Обработка в планетарной мельнице привела к незначительному уменьшению значений остаточной намагниченности M_r и коэрцитивной силы H_c , отношения M_r/M_s близки к 0,5, что характерна для процессов намагничивания хаотически ориентированных частиц одноосных магнетиков с магнитным упорядочением типа ось легкого намагничивания, которыми являются бариевые гексаферриты М-типа.

Методом рентгеноструктурного анализа получены дифрактограммы исходных порошков титаната бария и гексаферрита BaFe₁₂O₁₉. Для порошка сегнетоэлектрика фаза BaTiO₃ составила 80 %, для гексаферрита – 100 %.

На основе полимерного связующего вещества акрилонитрилстиролакрилата (АСА) и полученных порошков гексаферрита (BaFe₁₂O₁₉), сегнетоэлектрика (BaTiO₃) изготовлены полимерные композиционные филаменты для использования в FDM 3D печати. Методика изготовления композиционного филамента состояла из

нескольких этапов: подготовка компонент (связующего и наполнителя), высокоточное взвешивание на цифровых весах Shimadzu, растворение АСА в диметилкетоне и смешение с наполнителем, ультразвуковая обработка смеси, полимеризация образца, измельчение готовой композиционной смеси для последующей формовки филамента.

Формирование филаментов производилось с использованием авторской методики многократной безшнековой горячей экструзии.

Получены композиционные филаменты на основе матрицы из АСА с добавлением активной фазы в виде поликристаллического гексаферрита $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Ва-М), сегнетоэлектрика BaTiO_3 .

Методом FDM 3D-печати из полученных композиционных филаментов на основе сегнетоэлектрика и ферримагнетика изготовлены стандартизированные образцы в форме дисков диаметром 48 мм и толщиной от 0,5 до 4 мм для проведения электрофизических измерений на квазиоптическом ЛОВ-спектрометре СТД-21 и импульсном спектрометре Teravil T-spec 1000. Получены частотные зависимости электромагнитного отклика от изготовленных образцов композитов в диапазоне частот 0,034–1,5 ТГц.

Исследование поверхностной структуры образцов полимерных композиционных филаментов проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Quanta 200 3D с приставкой рентгеновского микроанализа EDAX. Полученные СЭМ-изображения показывают, что распределение частиц феррита в полимере можно считать однородным. В композиционном филаменте также можно наблюдать частицы из двух выделенных фракций с преимущественными размерами частиц 30–40 мкм и с преимущественными размерами частиц 8–10 мкм.

Оптическая микроскопия поверхности изготовленных 3D печатью образцов из композиционных филаментов позволила установить зависимость однородности 3D печати от диаметра филамента и скорости подачи. Изменение толщины филамента менее 1,6 мм (ввиду технологии безшнековой горячей экструзии) приводит в процессе печати к неплотной укладке расплавленного филамента в слоях. Для компенсации данного явления был подобран режим оптимальной подачи филамента – 130 %.

Проведены испытания пластических свойств на растяжение полученных материалов и исходных полимерных матриц по стандарту ASTM D638 Type 5. Образцы для тестирования изготавливались методом FDM 3D печати при температуре стола принтера 90 С и температуре и диаметре сопла 230 С и 1 мм, соответственно. 3D печать производилась при 100 % заполнении всех моделей тестовых образцов по траектории крест-накрест под углом 90 град. Установлено, что добавление в полимерную матрицу микрокристаллического сегнетоэлектрика приводит к повышению действительной части средней диэлектрической проницаемости с 2,4 (для исходной полимерной матрицы) до 3,8 (при добавлении

40 массовых % BaTiO₃) в диапазоне 0,034 до 1,5 ТГц. При этом наблюдается спад прочности композиционного материала.

Для контроля после 3D печати степени однородности образцов композитных материалов разработан метод визуализации распределения терагерцового излучения. Метод основан на регистрации в двумерных матрицах изменения фазы и амплитуды прошедшего электромагнитного излучения с последующим вычислением распределения диэлектрической проницаемости с учетом плоскотоволнового приближения. Метод визуализации неоднородностей протестирован как на однородном материале с изменением толщины слоя, так и на эталонных плоскопараллельных образцах композиционного материала на основе эпоксидной смолы и известных локализациях агломератов частиц титаната бария.

Разработана методика изготовления сенсоров на основе микрополоскового резонатора методами FDM 3D печати композиционным полимером и химического осаждения электропроводящих проводников. Изготовлен сенсор температуры на основе микрополоскового резонатора, выполненного на диэлектрической подложке, изготовленной методом FDM 3D печати из композиционного материала на основе АСА и BaTiO₃ с 30 масс.%. Полученный микрополосковый резонатор с сегнетоэлектриком обладает температурной зависимостью резонансной частоты и добротности. В камере тепла-холода серии ТНС TESTA были проведены испытания сенсора в диапазоне температур от +4 до +40 С. Чувствительность сенсора составила 30 МГц на 1 град С.

В программе CST STUDIO проведен расчет широкополосного перестраиваемого фильтра, представляющего собой проводящие метаструктуры, нанесенные на диэлектрическую подложку из полимер-керамического материала. При этом изменение значений диэлектрической проницаемости подложки (за счет изменения ее температуры) приводит к изменению резонансных свойств (изменению границ полосы пропускания фильтра). Проведены измерения и анализ частотных зависимостей электромагнитного отклика изготовленных по 3D модели конструкций фильтра на ЛОВ спектрометре. Подученные результаты достаточно хорошо коррелируют с численным расчетом.

Результаты выполнения проекта за 2022 г представлены на Международной конференции «2022 IEEE 23rd International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials» (30 июня - 4 июля 2022 г., Эрлагол, Алтай, Россия); на 32-й Международной конференции «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии» (11-17 сентября 2022 г., Севастополь, Республика Крым, Россия).

По результатам первого года опубликована 1 статья в издании, входящем в БД «Scopus», 2 статьи приняты в печать в журналах из перечня ВАК: «Техника радиосвязи» и «Известия ВУЗов. Физика».