ИЗВЕСТИЯ РАН. СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ, 2022, том 86, № 5, с. 735–740

УДК 537.874.76:678.073

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ/Mn–Zn ФЕРРИТ–ШПИНЕЛЬ

© 2022 г. В. Г. Костишин[1], Р. И. Шакирзянов[1, *], И. М. Исаев[1], В. К. Олицкий[1], А. Р. Каюмова[1], Д. В. Салогуб[1]

[1] Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", Москва, Россия

*E-mail: shakirzyanoff.rafael@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.
После доработки 24.12.2021 г.
Принята к публикации 21.01.2022 г.

Исследованы электрофизические свойства композитов состава поливиниловый спирт/Mn–Zn феррит в области частот 0.05–7 ГГц. Установлено, что значения комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей определяются концентрацией феррита. Показано, что композиты с массовой долей феррита 0.2, 0.4 могут использоваться в качестве радиопоглощающих материалов; с массовой долей 0.6, 0.8 – качестве радиоэкранирующих материалов.

DOI: 10.31857/S036767652205012X

ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в области беспроводной передачи информации (спутниковая и сотовая связь) приводит к увеличению количества источников электромагнитного излучения (ЭМИ) и плотности потока излучения. Повсеместное использование ЭМИ также обуславливает рост уровня электромагнитного фона. Данный антропогенный фактор классифицируют как один видов загрязнения окружающей среды (электромагнитное загрязнение) [1] и в мировом научном сообществе обсуждается вопрос о решении проблем электромагнитной экологии. В частности, изучается потенциальный вред не термального воздействия постоянного облучения ЭМИ на улицах городов, жилых помещениях, промышленных зонах на здоровье людей [2, 3]. В качестве решения проблем электромагнитной совместимости и безопасности могут активно применяться радиопоглощающие материалы (РПМ) и радиоэкранирующие материалы (РЭМ) на основе полимеров [4–9]. РПМ могут уменьшать амплитуду отраженных от поверхностей электромагнитных волн, в то время как РЭМ полностью изолируют от ЭМИ ограниченное пространство. При создании РПМ и РЭМ большое внимание уделяется изучению спектров электрофизических характеристик материалов: комплексной диэлектрической проницаемости, комплексной магнитной проницаемости, электрической проводимости. Знание особенностей спектров электрофизических характеристик дает представление о процессах поляризации и перемагничивания, диэлектрических и магнитных резонансов в материале, от которых зависит поглощение ЭМИ.

В качестве матрицы и связующего в данном исследовании был выбран поливиниловый спирт (ПВС), который является полукристаллическим полимером с высоким значением диэлектрической проницаемости [10]. ПВС также является биосовместимым материалом, что важно для разработки гражданских РПМ и РЭМ. Проведенные раннее исследования радиопоглощающих свойств композитов на основе ПВС показали, что композиты ПВС/восстановленный оксид графена/карбонильное железо имеют отличные радиопоглощающие характеристики в микроволновом диапазоне (коэффициент отражения на металлической пластине R_l = –35 дБ на частоте 12 ГГц и полоса поглощения Δf (ниже –10 дБ) ~8 ГГц), которые обусловлены магнитными потерями и диэлектрическими потерями в оксиде графена [11]. Композиты ПВС/углерод/Fe [12, 13], также имеют высокие потери в диапазоне частот 4–8 ГГц с коэффициентом R_l ~ –(20–30) дБ. Радиоэкранирующим материалом является полимерный композит с нанодисками гексаферрита бария и сажей, внедренными в матрицу ПВС [14]. Полученные материалы демонстрируют ослабление электромагнитных волн на 99.5% на всех частотах 8–18 ГГц с преобладающими диэлектрическими и магнитными потерями. В качестве магнитных наполнителей в полимерных РПМ часто используются Mn–

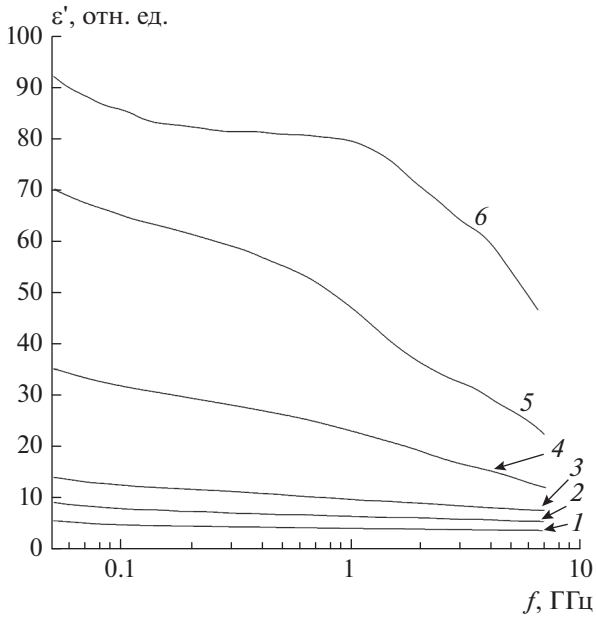

Рис. 1. Спектры действительной части диэлектрической проницаемости полученных композитов: *1* – ПВС; *2* – композит с $C_m = 0.2$; *3* – композит с $C_m = 0.4$; *4* – композит с $C_m = 0.6$; *5* – композит с $C_m = 0.8$; *6* – керамическое кольцо феррита 2000НМ.

Zn, Li–Mn–Zn и Ni–Zn ферриты со структурой шпинели. Такие композиты имеют выраженные радиопоглощающие свойства в радиочастотном и микроволновом диапазонах из-за наличия резонансов доменных границ (РДГ) и естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) [15–19].

Таким образом, работа посвящена изучению спектров электрофизических характеристик композитов состава ПВС/Mn–Zn феррит–шпинель с разной концентрацией магнитной фазы и радиопоглощающих свойств полученных композитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые образцы получали прессованием с нагревом смесей порошков полимера и феррита. Порошок ПВС марки 16/1 (размер частиц <100 мкм) смешивался в фарфоровой ступке с гранулированным порошком феррита марки 2000НМ (химическая формула $Mn_{0.58}Zn_{0.26}Fe_{0.16}Fe_2O_4$, размер гранул 100–200 мкм). Далее, полученная смесь загружалась в прессформу с резистивным нагревателем и нагревалась до температуры 190°С при давлении 100 МПа. После выдержки при вышеуказанных температуре и давлении в течение 5 мин прессформа охлаждалась до комнатной температуры. Образец получался в виде кольца с внешним диаметром 16 мм, внутренним диаметром 7 мм и высотой 6 мм для измерения в коаксиальном волноводе, который был соединен с векторным анализатором цепей Rohde & Schwartz ZVL-13. По вышеописанной методике были получены композиты с массовой долей феррита $C_m = 0.2$, 0.4, 0.6, 0.8. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости ε*, комплексной магнитной проницаемости μ* измерялись по методике Никельсона–Росса–Вира [20]. Для сравнения электрофизических свойств композитов с исходными компонентами также были использованы кольцевой образец ПВС, полученный термопрессованием, и ферритовое керамическое кольцо 2000НМ с аналогичным химическим составом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

До описания особенностей полученных спектров электрофизических параметров и радиопоглощающих свойств стоит отметить, что Mn–Zn феррит марки 2000НМ – это магнитомягкий материал с электрическими свойствами близкими к полупроводниковым [21, 22]. При приложении переменного напряжения протекание тока в ферритовой керамике возможно из-за процессов поляризации на границе раздела проводящее зерна/межзеренная граница. Высокая проводимость кристаллических зерен обусловлена наличием ионов $[Fe^{2+}]$ или комплексов $[Me^{2+}Fe^{3+}]$ в октаэдрических позициях [23]. Между ионами и комплексами ионов электропроводность осуществляется по прыжковому механизму. В Mn–Zn ферритах возможно наличие ионов Mn, Fe разной валентности, причем в случае Mn степени окисления могут быть от 2+ до 4+. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости композитов в частотах 0.1–7 ГГц показывают (рис. 1*а*), что с увеличением концентрации включений в композите значения ε' значительно изменяются. Помимо этого, для массовых долей 0.6, 0.8 и спеченного кольца феррита наблюдается выраженная дисперсия диэлектрической проницаемости. Высокочастотная дисперсия не совсем типична для спектров диэлектрической проницаемости ферро-шпинелей. Можно предположить, что дисперсия связана с вышеописанным механизмом электропроводности ферритов: если частота перескоков совпадает с частотой внешней электромагнитной волны, то диэлектрические потери возрастают и вид спектра становится релаксационным. При массовых долях 0.2, 0.4 дисперсия не обнаружена. Вид кривых может определяться основным вкладом в диэлектрическую проницаемость от Mn–Zn феррита, т.к. при $C_m = 0.6$ превышен порог электрической перколяции, при котором появляется канал для протекания тока. С другой стороны, подобный вид спектра может определяться также влиянием скин-эффекта, при котором тол-

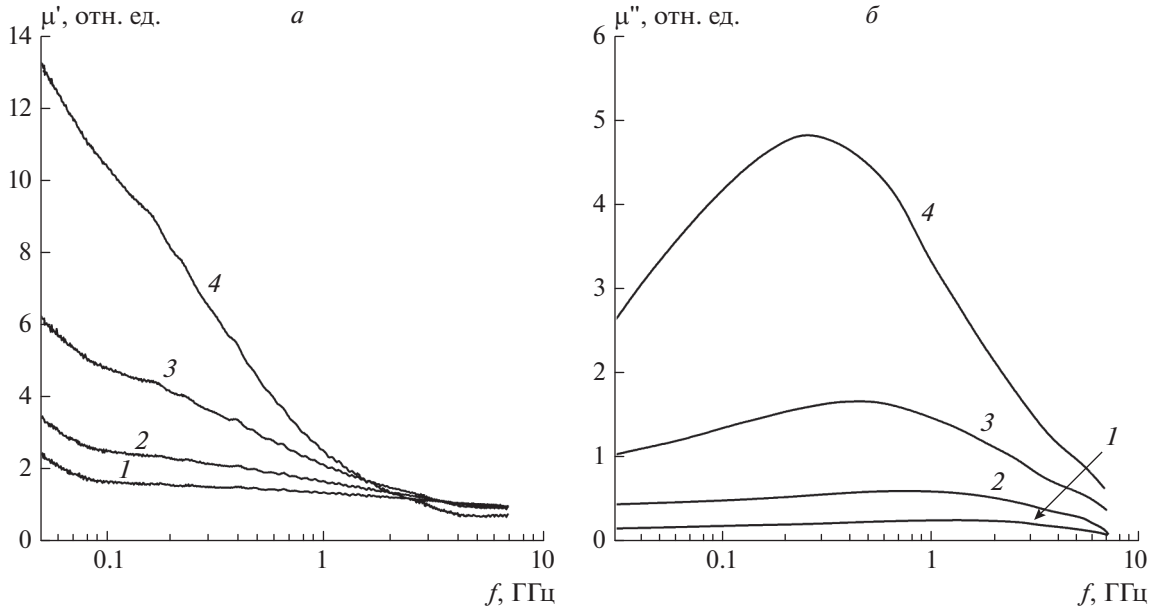

Рис. 2. Спектры комплексной магнитной проницаемости полученных композитов: действительная часть (*а*), мнимая часть (*б*); *1* – композит с $C_m = 0.2$; *2* – композит с $C_m = 0.4$; *3* – композит с $C_m = 0.6$; *4* – композит с $C_m = 0.8$.

щина образца превосходит толщину скин-слоя в композите [24].

Спектры магнитной проницаемости также показывают, что с увеличением концентрации феррита магнитная проницаемость возрастает. Можно видеть, что в области частот 0.1–1 ГГц спектры магнитной проницаемости характеризуются выраженной дисперсией, связанной с РДГ и ЕФМР. Особенностью полученных спектров является смещение частотной области дисперсии для концентрированных композитов в область низких частот. Смещение частоты дисперсии можно объяснить, если учесть, что частота ЕФМР прямо пропорциональна эффективному полю внутри композита и описывается формулой $f_r = H_{eff}4\pi M_s$ [25]. Эффективное поле H_{eff} в композитах изменяется из-за увеличения поля размагничивающих факторов [26]. При наличии внутреннего размагничивающего фактора (магнитной поляризации диполей из-за наличия полимерных прослоек между частицами) процесс вращения вектора намагниченности затрудняется, что вызывает снижение значения комплексной магнитной проницаемости и смещение частотной области дисперсии. Как и в случае диэлектрической проницаемости, вид спектра магнитной проницаемости может изменяться под действием скин-эффекта. Как сообщается в статье [27], скин-эффект и вихревые токи могут уширять пик $\mu''(f)$ и смещать его положение в более низкочастотную область.

Для подтверждения гипотезы о ключевом вкладе процесса ЕФМР в сдвиге дисперсной области была произведена подгонка экспериментальных спектров уравнением (1) [28]:

$$\mu^* = 1 + \frac{\omega_d^2\chi_d}{\omega_d^2 + \omega^2 + i\omega\beta} + \frac{\chi_s}{1 + i\dfrac{\omega}{\omega_r}}, \qquad (1)$$

где ω_d – круговая частота, $\omega_d = 2\pi f_d$, РДГ, χ_d – магнитная восприимчивость для движения доменных границ, ω_r – круговая частота, $\omega_r = 2\pi f_r$, ЕФМР (релаксационный механизм), χ_s – магнитная восприимчивость для гиромагнитного вращения спина, β – коэффициент затухания движения доменных границ, f – частота ЭМИ.

Результаты подгонки представлены в табл. 1. Видно, что частота ЕФМР сдвигается в области низких частот с уменьшением массовой доли феррита в композите. Сдвиг частоты дисперсии в высокие частоты с изменением массовой доли феррита можно качественно объяснить законом Сноека [29]:

$$(\mu_s - 1)f_r^2 = (\gamma 4\pi M_s)^2, \qquad (2)$$

Таблица 1. Значения параметров подгонки спектров $\mu''(f)$ по формуле (1)

C_m	χ_s	f_r, ГГц	χ_d	f_d, ГГц	$\beta \cdot 10^{-8}$, с$^{-1}$
0.2	0.52	1.39	0.38	0.34	13.1
0.4	1.23	1.09	0.99	0.27	10.3
0.6	3.02	0.88	2.66	0.29	7.76
0.8	8.10	0.54	7.20	0.22	4.50

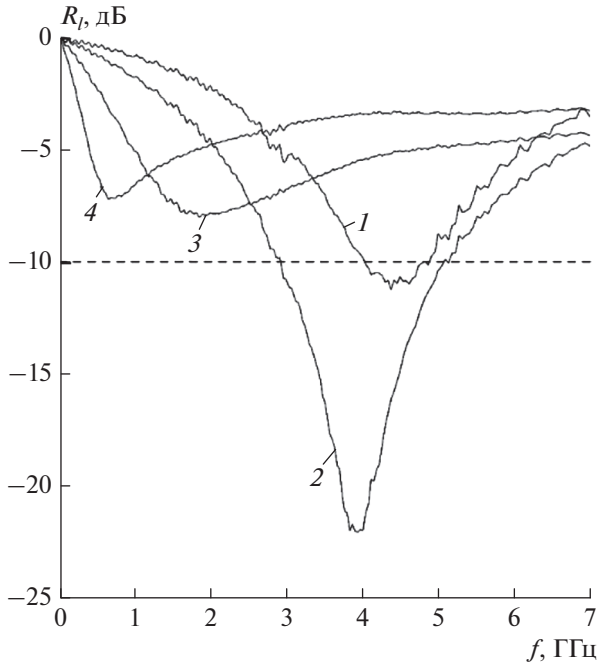

Рис. 3. Спектры коэффициента отражения от металлической пластины для полученных композитов при толщине 6 мм: *1* – композит с $C_m = 0.2$; *2* – композит с $C_m = 0.4$; *3* – композит с $C_m = 0.6$; *4* – композит с $C_m = 0.8$.

где μ_s – статическая магнитная проницаемость композита, M_s – намагниченность насыщения включений из ферромагнетика, γ – гиромагнитное соотношение.

При выполнении этого закона с уменьшением статической магнитной проницаемости в композите квадрат резонансной частоты (частоты отсечки) в магнетике должен возрастать, чтобы равенство выполнялось.

Для характеризации радиопоглощающих свойств композитов измерялся коэффициент отражения на металлической пластине R_l (рис. 3). Анализ радиопоглощающих свойств также проводился с учетом расчетных значений импеданса образца Z_{in} (3) и интерференционной толщины t_m (5), которые рассчитывались по формулам:

$$Z_{in} = Z_0\left(\frac{\mu^*}{\varepsilon^*}\right)^{\frac{1}{2}} \mathrm{th}\left[i\left(\frac{2\pi fh}{c}\right)(\mu^*\varepsilon^*)^{\frac{1}{2}}\right], \quad (3)$$

$$R_l = 20\lg\left|\frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0}\right|, \quad (4)$$

$$t_m = c\big/4f_m\sqrt{|\mu^*\varepsilon^*|}, \quad (5)$$

где Z_{in} – волновой импеданс на образце, Z_0 – характеристический импеданс свободного пространства, h – толщина поглотителя, f_m – частотное положение пика коэффициента отражения, c – скорость света.

Из рис. 3 видно, что наименьшим значением коэффициента отражения характеризуется образец с $C_m = 0.4$. Также можно видеть, что с увеличением концентрации минимум коэффициента отражения смещается в сторону низких частот, что коррелирует со сдвигом частоты ЕФМР. Через рассмотрение расчетных значений импеданса образца Z_{in} и интерференционной толщины можно сказать t_m, что высокое поглощение обусловлено выполнением условия согласования импедансов или равенству единице нормализованного импеданса. Также было обнаружено, что высокое поглощение наблюдается в случае, когда помимо согласования импедансов, расчетное значение интерференционной толщины совпадает с реальной толщиной образца.

У образцов с массовыми долями 0.6 и 0.8 значение коэффициента отражения при толщине 6 мм значительно выше, чем у образцов с 0.2 и 0.4. Как видно из табл. 2 для этих образцов не выполняется условие согласования импедансов. Однако, в этих композитах обнаружены выраженные радиоэкранирующие свойства. Радиоэкранирующие материалы характеризуются эффективностью экранирования SE_T. При $SE_T > 10$ дБ эффективность экранирования состоит из двух слагаемых – экра-

Таблица 2. Сравнение положение пика поглощения f_m, минимального значения коэффициента отражения R_l(min), отношения импедансов Z_{in}/Z_0, интерференционной толщины t_m, ширины поглощения на уровне – 10 дБ Δf для композитов с различной массовой долей феррита

C_m	h, мм	f_m, ГГц	R_l(min), дБ	Z_{in}/Z_0	t_m, мм	Δf, ГГц
0.2	6.00	5.66	–11.50	1.90	6.50	–
0.4	6.00	4.42	–22.26	0.87	6.10	2.30
0.6	6.00	1.68	–7.89	0.56	6.40	–
0.8	6.00	0.63	–8.07	0.54	7.20	–

Таблица 3. Сравнение значений эффективности отражения SE_T, SE_R, SE_A при частотах 2, 5, 7 ГГц с тангенсами потерь $\mathrm{tg}\,\delta_\mu$, $\mathrm{tg}\,\delta_\varepsilon$ и проводимостью σ

C_m	f, ГГц	SE_T, дБ	SE_R, дБ	SE_A, дБ	$\mathrm{tg}\,\delta_\mu$	$\mathrm{tg}\,\delta_\varepsilon$	σ, См/м
0.6	2	–10.26	–2.11	–8.15	0.76	0.48	0.92
	5	–14.67	–1.76	–12.91	0.69	0.4	1.06
	7	–15.87	–1.34	–14.53	0.41	0.38	1.1
0.8	2	–16.66	–2.39	–14.27	1.58	0.50	1.1
	5	–23.77	–2.74	–21.03	1.41	0.45	3.0
	7	–25.86	–2.46	–23.42	0.91	0.41	4.5

нирования за счет отражения SE_R и экранирования за счет поглощения SE_A [30]:

$$SE_T = SE_R + SE_A, \tag{6}$$

которые записываются как

$$SE_R = 10\lg(1 - R), \tag{7}$$

$$SE_A = 10\lg(T/(1 - R)), \tag{8}$$

где R – коэффициент отражения в отн. ед., T – коэффициент прохождения в отн. ед.

Эффективность экранирования SE_T для композитов с массовой долей 0.6 и 0.8, в дБ в диапазоне частот 1–7 ГГц составляет менее – 10 дБ. Стоит отметить, что эффективность экранирования за счет отражения $|SE_R|$ меньше, чем эффективность экранирования $|SE_A|$. Это говорит о высоком поглощении ЭМИ в композите. Значения SE_T, SE_R, SE_A для композитов с массовой долей феррита 0.6 и 0.8 при частотах 2, 5, 7 ГГц представлены в табл. 3. Можно заключить, что экранирование в полученных образцах обусловлено высоким поглощением, связанным с высокими магнитными и диэлектрическими потерями, а также потерями на вихревые токи. Из таблицы 3 видно, что тангенс диэлектрических потерь $\mathrm{tg}\,\delta_\varepsilon = \varepsilon''/\varepsilon'$ и тангенс магнитных потерь $\mathrm{tg}\,\delta_\mu = \mu''/\mu'$ возрастают с увеличением доли феррита и имеют относительно высокое значение, что обуславливает высокие потери электромагнитного излучения при прохождении через материал.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термопрессования смеси порошков получены композиты состава полимер ПВС/феррит 2000 НМ. С помощью измеренных спектров диэлектрической и магнитной проницаемостей, а также коэффициента прохождения и коэффициента отражения на металлической пластине установлено, что в рассматриваемом диапазоне частот изменение концентрации феррита приводит к увеличению диэлектрической и магнитной проницаемостей. Измеренные спектры $\mu'(f)$, $\mu''(f)$ имеют дисперсию, обусловленную процессами естественного ферромагнитного резонанса и резонанса доменных границ. Также не исключается влияние на вид спектров вихревых токов и скин-эффекта. Вышеперечисленные процессы вносят основной вклад в поглощение в полученных композитах. Наибольшими потерями, измеренными с помощью коэффициента отражения на металлической пластине, характеризуются композиты с массовой долей феррита 0.4, а радиоэкранирующими свойствами характеризуются композиты с массовой долей 0.6, 0.8. Таким образом, полученные композиты могут использоваться как радиопоглощающие, так и как радиоэкранирующие материалы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-19-00694).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сподобаев Ю.М., Кубанов В.П.* Основы электромагнитной экологии. М.: Радио и связь, 2000.
2. *Hamzany Y., Feinmesser R., Shpitzer T. et al.* // ARS. 2013. V. 18. P. 622.
3. *Hao Y.H., Zhao L., Peng R.Y.* // Biomed. Environ. Sci. 2018. V. 31. No. 1. P. 57.
4. *Kumar D., Moharana A., Kumar A.* // Mater. Today Chem. 2020. V. 17. Art. No. 100346.
5. *Михайлин Ю.А.* Специальные полимерные композиционные материалы. СПб: Изд-во “Научные основы технологии”, 2009.
6. *Yakushko E.V., Kozhitov L.V., Muratov D.G. et al.* // Russ. Phys. J. 2021. V. 63. No. 12. P. 2226.
7. *Шакирзянов Р.И., Костишин В.Г., Морченко А.Т. и др.* // Журн. неорг. хим. 2020. Т. 65. № 6. С. 758; *Shakirzyanov R.I., Kostishyn V.G., Morchenko A.T. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. No. 6. P. 829.
8. *Кочервинский В.В.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 2. С. 184; *Kochervinskii V. V.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2020. V. 84. No. 2. P. 144.
9. *Вызулин С.А., Бузько В.Ю., Каликинцева Д.А. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2021. Т. 85. № 9. С. 1322; *Vyzulin S.A., Buz’ko V.Y., Kalikintseva D.A. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2021. V. 85. No. 9. P. 1019.

10. *Aslam M., Kalyar M.A., Raza Z.A.* // Polym. Engin. Sci. 2018. V. 58. P. 2119.
11. *Zhang Q., Liu C., Wu Z. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 479. P. 337.
12. *Lahsmin Y.K., Heryanto H., Ilyas S. et al.* // Opt. Mater. 2021. V. 111. Art. No. 110639.
13. *Abdullah B., Ilyas S., Tahir D.* // J. Nanomater. 2018. V. 2018. Art. No. 9823263.
14. *Kumar S., Datt G., Kumar A.S., Abhyankar A.C.* // J. Appl. Phys. 2016. V. 120. Art. No. 164901.
15. *Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Меньшова С.Б. и др.* // Завод. лаб. Диагн. матер. 2021. Т. 87. № 1. С. 30.
16. *Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Меньшова С.Б., Исаев И.М.* // Росс. технол. журн. 2020. Т. 8. № 6(38). С. 87.
17. *Исаев И.М., Костишин В.Г., Коровушкин В.В. и др.* // ЖТФ. 2021. Т. 91. № 9. С. 1376.
18. *Костишин В.Г., Вергазов Р.М., Андреев В.Г. и др.* // Изв. вузов. Матер. электрон. техн. 2010. Т. 4. С. 18.
19. *Вызулин С.А., Бузько В.Ю., Каликинцева Д.А., Мирошниченко Е.Л.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 1. С. 118; *Vyzulin S.A., Buz'ko V.Y., Kalikintseva D.A., Miroshnichenko E.L.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2018. V. 82. No. 1. P. 105.
20. *Handoko E., Mangasi A. M., Iwan S. et al.* // MATEC Web. Conf. 2018. V. 197. Art. No. 02007.
21. *Ravinder D., Latha K.* // J. Appl. Phys. 1994. V. 75. P. 6118.
22. *Mathur P., Thakur A., Singh M.* // Int. J. Mod. Phys. B. 2009. V. 23. No. 11. P. 2523.
23. *Rahman M.T., Vargas M., Ramana C.V.* // J. Alloys Compounds. 2014. V. 617. P. 547.
24. *Bobrovskii S.Y., Garanov V.A., Naboko A.S. et al.* // EPJ Web Conf. 2018. V. 185. Art. No. 02002.
25. *Babayan V., Kazantseva N.E., Moučka R. et al.* // J. Magn. Magn. Mater. 2012. V. 324. No. 2. P. 161.
26. *Moučka R., Lopatin A.V., Kazantseva N.E. et al.* // J. Mater. Sci. 2008. V. 42. P. 9480.
27. *Wu Y., Han M., Tang Z., Deng L.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. Art. No. 163902.
28. *Tsutaoka T., Kasagi T., Hatakeyama K.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. Art. No. 053909.
29. *Lagarkov A. N., Rozanov K.N.* // J. Magn. Magn. Mater. 2009. V. 321. No. 14. P. 2082.
30. *Saini M., Shukla R., Kumar A.* // J. Magn. Magn. Mater. 2019. V. 491. P. 165549.

Electrophysical characteristics of the magnetic polymer polyvinyl alcohol/Mn–Zn ferrite composites

V. G. Kostishyn[a], R. I. Shakirzyanov[a, *], I. M. Isaev[a], V. K. Olitsky[a], A. R. Kayumova[a], D. V. Salogub[a]

[a] *National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia*

**e-mail: shakirzyanoff.rafael@yandex.ru*

We consider the electrophysical properties of composites of the composition polyvinyl alcohol/Mn–Zn ferrite in the frequency range 0.05–7 GHz. It was found that the values of the complex permittivity and permeability are determined by the ferrite concentration. It is shown that composites with a mass fraction of ferrite 0.2, 0.4 can be used as radio-absorbing materials; with a mass fraction of 0.6, 0.8 — as radio-shielding materials.