11

Радиопоглощающие и радиоэкранирующие характеристики феррит-полимерных композитов Mn—Zn феррит/П (ТФЭ-ВДФ)

© И.М. Исаев, В.Г. Костишин, Р.И. Шакирзянов, А.Р. Каюмова, В.К. Олицкий, Д.В. Салогуб

Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС",

119049 Москва, Россия e-mail: drvgkostishyn@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 августа 2021 г. В окончательной редакции 26 ноября 2021 г. Принято к публикации 28 ноября 2021 г.

Рассмотрены радиопоглощающие и радиоэкранирующие свойства феррит-полимерных композитов состава Mn-Zn феррит/фторопласт—42, полученных прессованием смеси порошков с нагревом. Измерения спектров комплексной магнитной и диэлектрической проницаемостей, а также коэффициента отражения производились в частотном диапазоне 0.1-7 GHz. Используя полученные спектры, был проведен комплексный анализ поглощающих характеристик композитов, а также определены факторы, ответственные за поглощение. Разложение спектров магнитной проницаемости композитов показало, что процесс естественного ферромагнитного резонанса превалирует над резонансом доменных границ, причем уменьшение концентрации ферритовых включений приводит к значительному смещению частоты естественного ферромагнитного резонанса в область высоких частот. Установлено, что для композитов с толщинами $5-10\,\mathrm{mm}$ радиопоглощающими свойствами обладают составы с массовой долей феррита ≤ 0.4 , в то время как радиоэкранирующие свойства имеют составы с долей ≥ 0.6 .

Ключевые слова: полимерный композит, магнитные свойства, радиопоглощение, феромагнитный резонанс, поливинилиденфторид, марганец-цинковый феррит.

DOI: 10.21883/JTF.2022.03.52142.242-21

Введение

1. Полимерные композиционные материалы как поглотители электромагнитного излучения

Радиопоглощающие и радиоэкранирующие материалы (РПМ, РЭМ) — это специальный класс материалов, позволяющий ослаблять распространение электромагнитного излучения (ЭМИ) в пространстве. Актуальность применения РПМ традиционно была связана с радиолокацией: скрытием и малозаметностью военной техники, военных объектов от радиолокационных систем за счет ослабления или рассеяния отраженного сигнала. В последние годы применимость РПМ и РЭМ сильно расширилась в сторону гражданских применений, таких как электромагнитная безопасность и экология [1,2], электромагнитная совместимость, защита от помех, электромагнитные испытания и т.д. [3–5].

Оценку радиопоглощающей способности материалов обычно производят в геометрии на отражение. Если РПМ расположен на идеальном отражателе (металле) ослабление осуществляется не только за счет поглощения ЭМИ внутри материала, но также в результате интерференции и выполнения условия, при котором толщина материала соответствует длине электромагнитной волны (ЭМВ) $\sim \lambda/4$. Мерой поглощения в случае расположения РПМ на металле служит коэффициент отражения (R_l). Диэлектрические РПМ, работающие

в вышеуказанной геометрии, имеют узкий диапазон поглощения, что является их главным недостатком. Более выгодными поглотителями ЭМИ являются материалы, в которых помимо интерференции реализуется поглощение ЭМИ за счет интенсивных потерь при преобразовании энергии ЭМИ в другие типы энергии. Так, в качестве комбинированных РПМ могут использоваться магнитодиэлектрики или магнитные полимерные композиты, которые позволяют расширить диапазон поглощения ЭМИ за счет потерь на переполяризацию, перемагничивание, резонансных явлений (естественный ферромагнитный резонанс (ЕФМР), резонанс доменных границ (РДГ)), потерей на вихревые токи и проводимость. Такие композиты получают путем введения магнитных, проводящих, диэлектрических включений в полимерную матрицу. Варьируя концентрацию магнитного наполнителя, размер и форму включений, возможно изменение поглотительной способности в широких пределах. Также большим преимуществом полимерных композиционных материалов (КМ) являются их конструкционные свойства: эластичность, упругость, легкость в формовке. Эффективными РПМ в метровом и дециметровом диапазонах ЭМИ являются КМ на основе ферритов-шпинелей [6-9]. В научной литературе имеется большое количество исследований радиопоглощающих свойств КМ с магнитными наполнителями из Ni, Co, Zn, Mn, содержащих ферритов-шпинелей с такими полимерными матрицами как полианилин, воск, эпокисдные смолы, поливиниловый спирт, поливинилиденфторид (ПВДФ) [10-17]. В работах [10,11] исследованы микроволновые радиопоглощающие свойства композитов, где наночастицы Co-Zn и частицы Ni-Zn (с замещением Mg, La) ферритов вводились в парафиновую матрицу. Потери на отражение КМ с 80 mass.% доли Co-Zn феррита во всем X-диапазоне были ниже $-10\,\mathrm{dB}$ (максимальное пиковое поглощение -23.6 dB на частоте 7 GHz) при толщинах КМ от 3.5-7 mm, в то время как для КМ с содержанием 60 mass.% доли Ni-Znферрита потери составили -10 dB на частоте 15 GHz при толщине 3 mm. Более выраженными потерями в диапазоне 8-12 GHz характеризуются композиты с проводящими добавками, как, например, в работе [12], где в композитах парафин/Мп-Ni-Zn дополнительно вводился полимер с относительно высокой проводимостью — полианилин. В КМ с массовой долей 25% составного наполнителя (Мп-Ni-Zn/полианилин-1/1) потери составили $-38.9 \, dB$ на частоте $9.25 \, GHz$ при толщине 3.5 mm. КМ для радиопоглощения на основе ПВДФ изучались в работах [13-15]. Авторы работы [13] отмечают, что феррит-полимерный композит ПВДФ/Мп-Си-Zn-феррит (наполнение наночастиц 5-25% vol. fraction) имеет отличные поглощающие свойства в диапазоне 8-18 GHz (во всем диапазоне потери на отражение были ниже $-16 \, \mathrm{dB}$, с наибольшим пиковым значением $\sim -32\,\mathrm{dB}$ на частотах 11.5 и 14 GHz) при толщинах $200-300\,\mu\text{m}$. В работе [14] показано, что КМ на основе Мп-Zп-феррита марки 2000НМ и сополимера ПВДФ (марка Φ -42) минимальное значение R_l на частоте 3.2 GHz имеет величину -25 dB, а ширину поглощения Δf ниже $-10\,\mathrm{dB}$ порядка $2.6\,\mathrm{GHz}$.

В случае, когда материал находится на пути распространения ЭМВ и не имеет за собой отражателей, мерой ослабления служит эффективность экранирования SE_T . Наилучшей эффективностью экранирования характеризуются металлы. За счет полного отражения ЭМИ интенсивность волны за РЭМ стремится к нулю. Если требуется снизить уровень отраженных волн, то магнитные полимерные КМ также могут быть эффективны. В работе [18] сообщается, что для нанокомпозита полианилин/ $Ni_{0.6}Cd_{0.4}Fe_2O_4$ с массовой долей феррита 30% и толщиной 2.3 mm эффективность экранирования SE_T в X диапазоне (8–12 GHz) составляет 41—42 dB, причем часть на отражение SE_R составляет менее ~ 8 dB. В другом исследовании [19] изучение поглощающих характеристик нанокомпозита с малым отражением состава полипиррол/кобальтовый феррит/графен (массовое соотношение 1:0.5:0.3 соответственно) показало, что $SE_T \sim 37\,\mathrm{dB}$ при $SE_R < 1\,\mathrm{dB}$.

В настоящей работе исследуются радиопоглощающие и радиоэкранирующие свойства композитов, в которых в качестве матрицы выступает сополимер поливинилиденфторида марки Ф-42, а в качестве наполнителя Мn—Zn-феррит-шпинель марки 2000НМ. Анализ экспериментальных данных и математические расчеты показали эффективность использования полученных композитов в качестве РПМ и РЭМ в области частот 1—7 GHz.

2. Способы оценки поглощающих свойств РПМ и РЭМ

Как описывалось выше, оценку поглощающих способностей материалов можно производить в двух конфигурациях: на отражение (мера — R_l) и на прохождение (эффективность экранирования, SE_T). Теория распространения ЭМВ на границе раздела РПМ—воздух описывается в электродинамике через уравнения Максвелла. Другим подходом при моделировании поглощающих свойств материалов является представление системы РПМ—воздушная среда через теорию линий передач, с использованием таких физических величин как относительная комплексная магнитная проницаемость μ_r^* и относительная комплексная диэлектрическая проницаемость ε_r^* .

Если рассматривать движение плоской (рис. 1, a), подходящей к границе раздела, то часть волны может отразиться от границы. Из уравнений Максвелла можно вывести условие отсутствия отражения ЭМВ от границы раздела сред, которое достигается при равенстве волновых сопротивлений $Z = \sqrt{\mu_0 \mu_r^* / \epsilon_0 \epsilon_r^*}$, а именно входного сопротивления РПМ Z_{in} и сопротивления Z_0 . Так как РПМ работают в воздушной среде, то для одной из сред используют волновое сопротивление свободного пространства, рассчитываемое через магнитную постоянную μ_0 и электрическую постоянную ε_0 , $Z_0 = \sqrt{\mu_0/\varepsilon_0} = 376.73 \,\Omega$. При расчете R_l используют теорию линии передачи с потерями, в которой длина линии h соответствует длине образца. Эквивалентная электрическая схема для РПМ, расположенного на идеальном отражателе, представлена на рис. 1, b. Входное сопротивление короткозамкнутой линии передачи с потерями на расстоянии h можно записать как [20]:

$$Z_{\rm in} = Z_m \tanh(-\gamma h),\tag{1}$$

где $Z_m=Z_0\sqrt{\mu_r^*/\varepsilon_r^*}$ — волновое сопротивление внутри РПМ, $\gamma=i\omega c^{-1}\sqrt{\mu_r^*\varepsilon_r^*}$ — коэффициент распространения

Коэффициент отражения на элементе R_s (сопротивление РПМ) — $\Gamma = (Z_{\rm in} - Z_0)/(Z_{\rm in} + Z_0)$. В децибелах

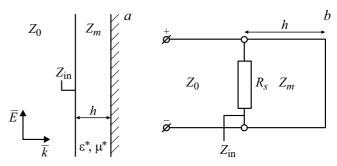


Рис. 1. Схематическое изображение РПМ на идеальном отражателе (a) и эквивалентная электрическая схема (b).

коэффициент отражения (возвратные потери) выражается как:

$$R_l = 20 \lg |(Z_{\rm in} - Z_0)/(Z_{\rm in} + Z_0)|.$$
 (2)

Для ЭМВ, прошедшей внутрь материала, ослабление электрической и магнитной напряженностей волны (а, следовательно, и мощности) можно оценить, используя понятие скин-слоя Δ , которое выражает длину, при которой амплитуда ЭМВ уменьшается в e раз. Чем меньше скин-слой, тем больше будет поглощение ЭМИ внутри материала. Скин-слой связан с коэффициентом затухания $\alpha = 1/\Delta$ (Np/m), который записывается как [21]:

$$\alpha = \frac{\sqrt{2\pi f}}{c}$$

$$\times \sqrt{\mu_r''\varepsilon_r'' - \mu_r'\varepsilon_r' + \sqrt{(\mu_r''\varepsilon_r'' - \mu_r'\varepsilon_r')^2 + (\mu_r''\varepsilon_r' + \mu_r'\varepsilon_r'')^2}},$$
(3

где μ_r' — действительная часть относительной комплексной магнитной проницаемости, μ_r'' — мнимая часть относительной комплексной магнитной проницаемости, ε_r' — действительная часть относительной комплексной диэлектрической проницаемости, ε_r'' — мнимая часть относительной комплексной диэлектрической проницаемости.

В свою очередь, эффективность экранирования (в dB) через напряженности электрического и магнитного поля можно определить, как

$$SE_T = 20 \lg(E_t/E_0) = 20 \lg(H_t/H_0).$$

При $SE_T > 10$ dB эффективность экранирования состоит из двух слагаемых — экранирования за счет отражения SE_R и экранирования за счет поглощения SE_A [18]:

$$SE_T = SE_R + SE_A, (4)$$

которые записываются как

$$SE_R = 10\lg(1-R),$$
 (5)

$$SE_A = 10\lg(T/(1-R)),$$
 (6)

где R — коэффициент отражения в отн. ед., равный $|S_{II}|^2$, T — коэффициент прохождения в отн. ед., равный $|S_{I2}|^2$.

Эффективность экранирования в магнитных полимерных РПМ будет оцениваться по значению SE_A , которое показывает, какая часть мощности (амплитуды) ЭМВ рассеивается при потерях внутри материала, причем $SE_A \gg SE_R$.

3. Экспериментальная часть

Экспериментальные образцы получали при прогреве под давлением смеси порошков полимера и феррита. Сополимер поливинилиденфторида марки Ф-42

Таблица 1. Параметры изготовленных образцов

№ образца	C_m ,% (феррита)	C_v (теория), %	h, mm	ρ , g/cm ³		
1	20	9.0	5.9	2.2		
2	40	20.9	6.4	2.5		
3	60	37.4	6.3	2.9		
4	80	61.4	6.8	3.3		

Примечание. C_m — массовая доля в %, C_v — объемная доля в %, h — толщина колец, ρ — расчетная плотность композита.

(П(ВДФ-ТФЭ)) в виде порошка смешивали механически в фарфоровой ступке с порошком Мп-Zn-феррита марки 2000НМ. Однородность смеси оценивали косвенно по изменению цвета. Размер ферритовых гранул был менее 45 μm. Образцы получали в виде колец с внешним диаметром 16 mm, внутренним диаметром 7 mm и толщиной $h = 5.5 - 6.8 \,\mathrm{mm}$. В ходе эксперимента были изготовлены 4 образца с составом согласно табл. 1. Рентгенофазовый анализ образцов и исходных компонентов исследовался на дифрактометре "Дифрей" 401 (излучение CrK_{α}). Магнитные петли гистерезиса ферритового порошка и композитов получали с помощью вибрационного магнетометра ВМ-01М с максимальной напряженностью магнитного поля $H=\pm 13\,\mathrm{kOe}$. Для измерения электромагнитных параметров $S_{11}, S_{12}, R_l, \varepsilon_r^*, \mu_r^*$ полученных образцов использовался векторный анализатор цепей Rohde & Shwartz ZVL-13 с коаксиальной линией, рассчитанной на измерение в пределах 0.1-7 GHz. Сводные данные по изготовленным экспериментальным образцам приведены в табл. 1.

4. Результаты и их обсуждение

Результаты рентгенофазового анализа порошков полимера и Мп—Zп-феррита, а также композита с 20 mass.% представлены на рис. 2. Видно, что в дифрактограмме КМ присутствуют исключительно рефлексы исходных компонентов: шпинельной фазы ферритового порошка [22] и рефлексов от ПВДФ (110) и (111) [23]. Аналогичный результат наблюдается и для остальных образцов КМ. Можно также отметить, что в композите с 20%-ым содержанием включений происходит сужение рефлекса (111), относящегося к сегнетоэлектрической β -фазе ПВДФ(Φ -42).

Петли магнитного гистерезиса при напряженности магнитного поля в пределах $\pm 3000\,\mathrm{Oe}$ ферритового порошка и композитов представлены на рис. 3. Видно, что с увеличением массовой доли феррита удельная намагниченность насыщения КМ возрастает. В табл. 2 приведены магнитные параметры КМ. Можно отметить, что намагниченность насыщения исходного порошка имеет высокое значение 67 emu/g, что обусловлено наличием исключительно шпинельной фазы в феррите. Коэрцитивная сила КМ возрастает с уменьшением массовой

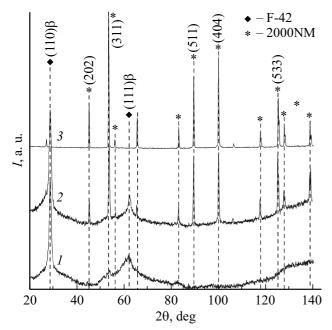


Рис. 2. Рентгенофазовые дифрактограммы исследуемых образцов: I — чистый Φ -42, 2 — композит 20%, 3 — порошок 2000HM.

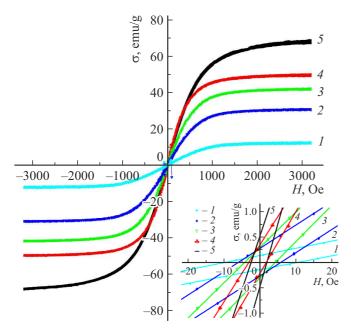


Рис. 3. Петли магнитного гистерезиса исследуемых образцов: 1 — композит 20, 2 — композит 40, 3 — композит 60, 4 — композит 80%, 5 — порошок феррита; вставка — вид петель гистерезиса в области H=0 Oe.

доли включений, что, по-видимому, вызвано наличием внутренних размагничивающих факторов (сильной магнитной поляризацией).

Зависимости комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей представлены на рис. 4. Появление выраженного изменения ε_r^* от частоты в

Таблица 2. Статические магнитные параметры исследуемых образцов

Образец	H_c , Oe	σ_r , emu/g	σ_s , emu/g
Порошок 2000НМ	2.1	0.5	67
KM80%	2.0	0.34	49
KM60%	4.2	0.29	42
KM40%	5.8	0.26	31
KM20%	9.8	0.13	12.4

 Π р и м е ч а н и е. H_c — коэрцитивная сила, σ_r — остаточная намагниченность, σ_s — намагниченность насыщения.

композитах с массовой долей феррита 60, 80% в области частот > 300 MHz связано с превышением порога электрической перколяции, предел которого для композитов со сферическими включениями обычно составляет 15-20 vol.% [24]. Это предположение можно объяснить большой разницей в проводимости матрицы и наполнителя. Проводимость на постоянном токе сополимеров ПВДФ составляет $\sim 10^{-12} \, \text{S/m}$, в то время как в зависимости от содержания Zn проводимость Мп-Zn-ферритов находится в пределах 10^{-9} – 10^{-5} S/m [25]. В таком случае дисперсионный вид зависимости ε_r^* может быть обусловлен от определяющего вклада в эффективную проницаемость ферритовых включений. Стоит также отметить большее значение ε_r' и ε_r'' у композита с 80 mass.% феррита, чем у керамического спеченного ферритового образца. Аналогичные экспериментальные данные обнаруживали для феррит-полимерных композитов эпоксидная смола/Мп-Zп-феррит, которые также характеризуются большой разницей в проводимостях включений и матрицы [26,27].

Частотная дисперсия комплексной магнитной проницаемости μ_r^* в исследуемых КМ связана с явлениями ЕФМР и РДГ в феррите [28]. Часто области РДГ и ЕФМР в частотном спектре феррита находятся близко, что приводит к перекрытию спектров магнитной проницаемости от двух резонансных механизмов. Особенностью полученных спектров является сдвиг дисперсии, который выражается в изменении частотного положения максимального значения μ_r'' , а также частоты резкого "перегиба" μ_r' с изменением концентрации включений.

В некоторых ферритах, таких как Ni—Zn, и полимерных композитах, где магнитные частицы распределены в немагнитной среде, частотная дисперсия комплексной магнитной проницаемости, связанная с ЕФМР, может быть релаксационной ввиду большого затухания спинового движения. В случае включений малого размера вклад в магнитную проницаемость от РДГ должен быть ниже ввиду того, что уменьшается число магнитных доменов. Оценка вклада РДГ и ЕФМР в магнитные

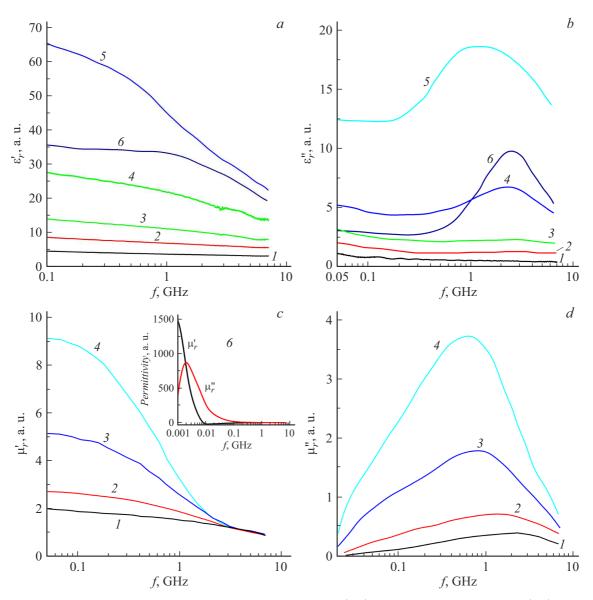


Рис. 4. Частотные спектры относительных комплексных диэлектрической (a,b) и магнитной проницаемостей (c,d) для композитов с разной массовой долей феррита: $1-\Phi 42$, 2-20, 3-40, 4-60, 5-80%, 6-2000HM.

спектры композитов производилась по формуле [28,29]:

$$\mu_r^* = 1 + \frac{f_d^2 \chi_d}{f_d^2 + f^2 + if\beta} + \frac{\chi_s}{1 + j\frac{f}{f_s}},\tag{7}$$

где f_d — частота РДГ, χ_d — магнитная восприимчивость движения доменных границ, f_s — частота ЕФМР (релаксационный механизм), χ_s — магнитная восприимчивость спинового движения, β — коэффициент затухания движения доменных границ, f — частота ЭМИ.

Пример разложения спектра магнитной проницаемости по формуле (7) для композита с 80 mass.% приведен на рис. 5. Сводные данные разложения спектров магнитной проницаемости приведены в табл. 3. Определение значения параметров по уравнению (7) выполнялось в программе Fityk 1.3.1 по методу наименьших квадратов

Таблица 3. Параметры разложения магнитных спектров композитов

C_m , %	χs	f_r , GHz	χ_d	f_d , GHz	$\beta \cdot 10^{-7}$
20	0.69	2.19	0.34	0.1	3.73
40	1.42	1.58	0.66	0.09	6.36
60	3.45	0.99	1.53	0.1	8.92
80	6.20	0.75	3.08	0.1	7.92

(алгоритм Левенберга—Марквардта). Из результатов разложения спектров можно видеть, что частота f_r сдвигается в область высоких частот по мере уменьшения массовой доли феррита, в то время как частота f_d оста-

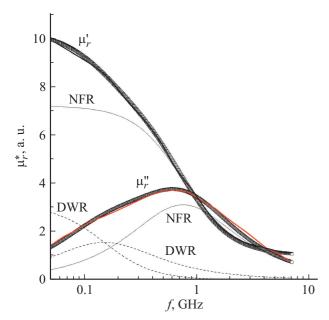


Рис. 5. Пример разложения спектра магнитной проницаемости композита с массовой долей феррита 80%.

ется практически неизменной от концентрации. Разложение магнитного спектра чистого феррита 2000НМ по методике из [28] дает значения $\chi_s=891,\,f_s=9.69\,\mathrm{MHz},$ $\alpha=5.04,\,\chi_d=871,\,f_d=6.75\,\mathrm{MHz},\,\beta=1.67\cdot10^7.\,\mathrm{B}$ спеченном поликристаллическом образце феррита частоты релаксации и резонанса смещены в мегагерцовую область, а восприимчивость $\chi_s,\,\chi_d$ обоих механизмов очень

Как указано в работе [16], смещение области дисперсии в сторону высоких частот связано со структурной неоднородностью КМ, которая связана как со структурой включений (дефектностью), так и их распределением. Наличие немагнитной прослойки обрывает магнитный поток и происходит образование размагничивающих полей, которые изменяют внутреннее эффективное магнитное поле в КМ. На эффективное поле в полимерных магнитных композитах также влияет кристаллическая анизотропия, наведенная анизотропия, неоднородность распределения намагниченности. Так как частота естественного ферромагнитного резонанса прямо пропорциональна внутреннему эффективному полю, то в КМ происходит сдвиг области дисперсии.

Экспериментальные и расчетные спектры R_l , полученные по формулам (1) и (2), приведены на рис. 6. Можно отметить, что частотное положение максимумов поглощения смещается в область низких частот по мере увеличения толщины образца и массовой доли феррита, что коррелирует с результатами анализа магнитной проницаемости: частота дисперсии μ_r^* для высококонцентрированных композитов также лежит в низкочастотной области. Другой особенностью спектров R_l является то, что наибольшими потерями в диапазоне толщин КМ 5—10 mm обладает образец с 20% содержанием фер-

Таблица 4. Сравнение параметров поглощения экспериментальных и расчетных спектров R_l с нормализованным импедансом и интерференционной толщиной

C_m , %	h, mm	f_0 , GHz	R_l , dB	Δf , GHz	$Z_{\rm in}/Z_0$	$t_{\lambda/4}$, mm
20	5.9*	5.37	-24.20	2.49	1.10	5.7
20	8	3.64	-20.40	1.83	1.18	7.7
40	6.4*	3.21	-16.80	2.02	0.75	6.4
40	8	2.37	-18.13	1.44	0.80	7.9
60	6.3*	1.41	-10.30	_	0.54	7.0
60	8	1.25	-10.92	0.47	0.62	7.7
80	6.8*	0.55	-10.30	_	0.55	7.2
80	8	0.45	-11.69	0.16	0.62	8.4
40	16.2**	0.98	-49.67	0.52	1.04	15.9
60	20.3**	0.36	-62.22	0.17	1.05	20.1
80	20.2**	0.16	-68.79	0.06	1.04	19.9

Примечание. * — экспериментальные данные, ** — толщина рассчитана по методике из [15].

рита: минимальное значение коэффициента отражения $\sim -20~\mathrm{dB}$ при ширине поглощения Δf менее $-10~\mathrm{dB}$ в диапазоне $1-2~\mathrm{GHz}$. Максимальное поглощение в РПМ при геометрии на отражение достигается при выполнении двух условий: согласование импедансов, при котором нормализованный импеданс $Z_{\rm in}/Z_0\approx 1$, толщина образца h должна быть близка к длине электромагнитной волны (ЭМВ) $\sim \lambda/4$. Толщину $t_{\lambda/4}$ можно определить по формуле:

$$t_{\lambda/4} = nc/(4f_0\sqrt{|\varepsilon_r^*\mu_r^*|}), \tag{8}$$

где n — нечетное натуральное число $1,3,5,\ldots,f_0$ — частота ЭМИ, c — скорость света.

В случае, когда толщина РПМ $h=t_{\lambda/4}$ волны, отраженные от поверхности образца и от металлической поверхности, идут в противофазе. Для уменьшения интенсивности отраженного от РПМ ЭМИ должны быть близки амплитуды волн, которые в свою очередь зависят от проницаемостей ε_r^*, μ_r^* [30]. Это условие выполняется при $Z_{\rm in}/Z_0 \approx 1$. Таким образом, как видно из формул (1), (8), максимальное поглощение зависит от комбинации значений проницаемости, частоты и толщины образца. Чтобы определить влияние вышеуказанных факторов на поглощение в исследуемых КМ, в табл. 4 приведено сравнение параметров поглощения, $t_{\lambda/4}$, $Z_{\rm in}/Z_0$ для экспериментальных спектров, а также для расчетных с толщиной 8 mm. Видно, что наибольшие значения R_l можно видеть для КМ с соотношением $Z_{\rm in}/Z_0$ близким к единице, а расчетное значение $t_{\lambda/4}$ не совпадает с толщиной h за исключением образца с $C_m = 40\%$ и h = 6.4 mm. По-видимому, это может быть

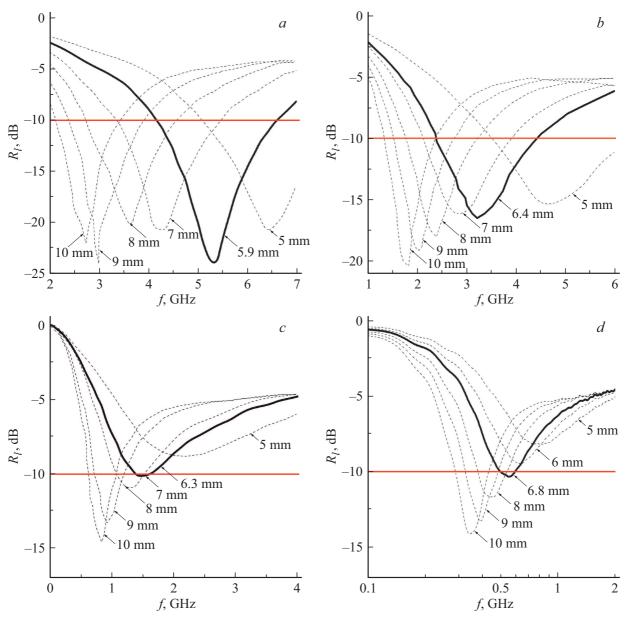


Рис. 6. Экспериментальные (выделено жирным) и расчетные спектры (штрих) коэффициента отражения R_l композитов Φ 42/2000HM с массовой долей феррита 20 (a), 40 (b), 60 (c), 80% (d) для толщин 5–10 mm.

связано с тем, что пики поглощения размыты и точное определение частоты максимального поглощения в этом случае затруднительно. Чем выше разница между $t_{\lambda/4}$ и h, а также отклонение $Z_{\rm in}/Z_0$ от единицы, тем ниже поглощение. Так, для экспериментальных данных для образцов с содержанием феррита 60, 80% отклонение h $t_{\lambda/4}>0.4$, а $Z_{\rm in}/Z_0\approx 0.5$, что приводит к малому значению $R_l\sim -10$ dB. Стоит выделить выраженные поглощающие свойства для КМ с $C_m=20\%$ и h=5.9 mm: $R_l=-24.2$ dB на 5.37 GHz и ширине поглощения ниже -10 dB $\Delta f=2.49$ GHz, при $Z_{\rm in}/Z_0=1.1$. Данный образец имеет низкую плотность $(2.2\,{\rm g/cm^3})$, что позволяет его рассматривать как перспективный РПМ с низкими массогабаритными характеристиками. Расчетные

значения параметров поглощения для фиксированной толщины h=8 mm показывают, что с увеличением концентрации ферритовых включений уменьшается ширина поглощения Δf , пиковое значение R_l и его частотное положение f_0 . В [16] описывается методика нахождения толщины h_0 и частоты f_0 для РПМ, при которых нормализованный импеданс $Z_{\rm in}/Z_0=1$. Параметры поглощения исследуемых КМ для разных толщин h и концентраций C_m представлены в табл. 4. Можно видеть, что увеличение концентрации наполнителя повышает пиковое поглощение до $-68.79\,{\rm dB}$, но уменьшает ширину поглощения Δf до $0.06\,{\rm GHz}$.

Из анализа спектров тангенсов углов магнитных $\tan \delta_{\mu}$ и диэлектрических потерь $\tan \delta_{\varepsilon}$ (рис. 7), а также прово-

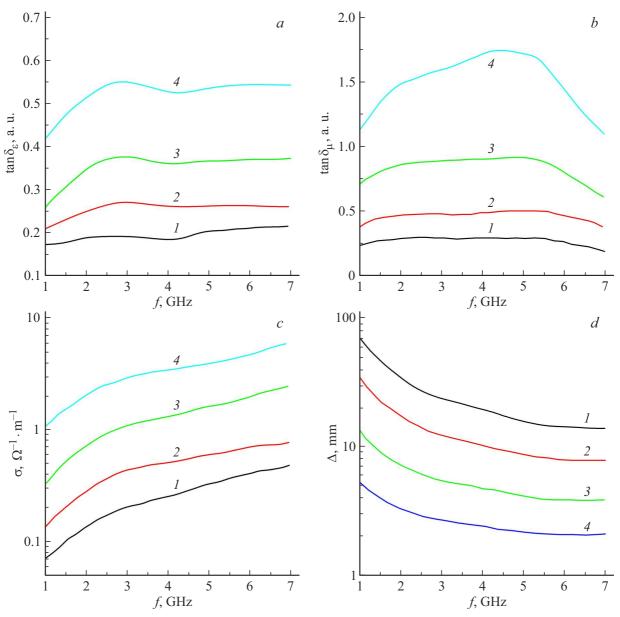


Рис. 7. Спектры тангенса угла диэлектрических (a) и магнитных (b) потерь, проводимости (c) и скин-слоя (d) для композитов с массовой долей феррита 1-20, 2-40, 3-60, 4-80%.

димости можно видеть, что потери ЭМИ увеличиваются с ростом концентрации феррита в композите. Стоит отметить, что основные потери в частотном диапазоне $1{\text -}7\,\text{GHz}$ связаны с магнитными потерями, поскольку значения $\tan \delta_\mu$ в несколько раз превосходят значения $\tan \delta_\epsilon$. Однако для концентраций 60, 80% диэлектрические потери значительно возрастают по сравнению с образцами 20, 40%. Превышение порога электрической перкаляции увеличивает интенсивность потерь за счет поляризационных процессов в феррите и потерей на проводимость. Высокие значения тангенсов потерь, проводимости в композитах с содержанием 60, 80 mass.% обусловливают малые значения скин-слоя Δ . Зависимости эффективности экранирования SE_T , SE_R , SE_A этих

КМ представлены на рис. 8. Видно, что максимальное значение SE_T для композита с $C_m=80\%$ составляет $\sim -33~{\rm dB}$ в частотном диапазоне $1-7~{\rm GHz}$, в то время как SE_R в этом диапазоне не менее $-3~{\rm dB}$. По рассчитанным спектрам SE_A по формуле $SE_A=-8.686 h\alpha$ было установлено, что максимальные потери на поглощение в диапазоне $5.5-7~{\rm GHz}$ варьируются $-18-43~{\rm dB}$ при изменении толщины в пределах $5-10~{\rm mm}$ для КМ с 80%, а для КМ с $60\%-10-25~{\rm dB}$. Таким образом, высококонцентрированные композиты $\Phi42/2000{\rm HM}$ можно рассматривать как эффективные РЭМ с низким уровнем отраженного сигнала для частотного диапазона $2-7~{\rm GHz}$.

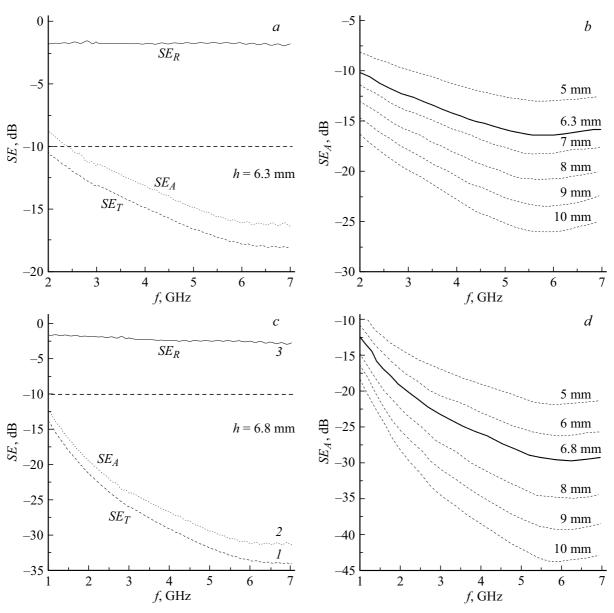


Рис. 8. Экспериментальные зависимости эффективности экранирования SE_T , SE_R , SE_A и расчетные спектры SE_A (жирная линия — эксперимент, штрих — расчет) для образцов с $C_m = 60 \ (a,b)$, $80\% \ (c,d)$.

Заключение

В работе исследованы электромагнитные спектры феррит-полимерных композитов состава Ф42/2000НМ с массовой долей феррита 20, 40, 60, 80%. Методом РФА установлено, что при синтезе композитов образование новых фаз не наблюдается. Магнитные петли гистерезиса композитов свидетельствуют об увеличении намагниченности образцов и уменьшении коэрцитивной силы с ростом концентрации феррита. Спектры диэлектрической проницаемости, проводимости и тангенса угла диэлектрических потерь показывают, что при концентрациях 60, 80% в композитах происходит рост диэлектрических потерь. Анализ и разложение спектров магнитной проницаемости показывают, что

основной вклад в проницаемость и потери обусловлены процессом гиромагнитного вращения спина, причем с уменьшением концентрации включений положение пика поглощения смещается в область высоких частот. Смещение частоты ЕФМР приводит к изменению положения пика поглощения при геометрии на отражение. Экспериментальные и расчетные спектры коэффициента отражения для композитов с наполнением 20, 40% и толщинами $5-10\,\mathrm{mm}$ показывают, что в частотном диапазоне $2-7\,\mathrm{GHz}$ максимальное и минимальное пиковые значения R_I составляют $-24\,\mathrm{u}-15\,\mathrm{dB}$ при ширине поглощения меньше $-10\,\mathrm{dB}$ в пределах $1.5-2.5\,\mathrm{GHz}$. Это объясняется выполнением условий согласования импедансов и интерференционной толщины.

В случае высоконцентрированных композитов эффективное поглощение при отражении возможно при толщинах, превышающих 10 mm. Высокие значения тангенсов углов потерь, а следовательно, малые значения скин-слоя обусловливают выраженные экранирующие свойства композитов с концентрацией 60, 80%. Так, эффективность экранирования SE_T для частот 1-7 GHz для KM с массовой долей включений 80% изменяется в пределах -15-33 dB при эффективности экранирования за счет отражения SE_R не менее -3 dB.

Таким образом, полученные магнитные полимерные композиты могут использоваться как в качестве эффективных РПМ, в которых возможно изменение поглощающих свойств в широких пределах за счет изменения концентрации, так и РЭМ с низким уровнем отражения электромагнитного излучения.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (соглашение $N_{\rm 2}$ 19-19-00694 от 06.05.2019 г.).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.М. Сподобаев, В.П. Кубанов. Основы электромагнитной экологии (Радио и связь, М., 2000)
- [2] P. Thakur, D. Chahar, S. Taneja N. Bhalla, A. Thakur. Ceram. Int., 46, 15740 (2020). DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.287
- [3] D. Kumar, A. Moharana, A. Kumar. Mater. Today Chem., 17, 100346 (2020). DOI: 10.1016/j.mtchem.2020.100346
- [4] X. Zeng, X. Cheng, R. Yu, G.D. Stucky. Carbon, 168, 606 (2020). DOI: 10.1016/J.Carbon.2020.07.028
- [5] K. Shimada, K. Ishizuka, M. Tokuda. Progr. In Electromagnetics Research Symposium (Cambridge, USA, 2006, March 26–29), p. 538.
- [6] В.Г. Костишин, Р.М. Вергазов, С.Б. Меньшова И.М. Исаев, А.В. Тимофеев. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 87 (1), 30 (2021).
 DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-1-30-34
- [7] В.Г. Костишин, Р.М. Вергазов, С.Б. Меньшова, И.М. Исаев. Росс. технол. журн., **8** (6), 87 (2020). DOI: 10.32362/2500-316X-2020-8-6-87-108
- [8] И.М. Исаев, В.Г. Костишин, В.В. Коровушкин, Д.В. Салогуб, Р.И. Шакирзянов, А.В. Тимофеев, А.Ю. Миронович. ЖТФ, **91** (9), 1376 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.09.51217.74-21
- [9] M.A. Almessiere, Y. Slimani, A.V. Trukhanov A. Baykal, H. Gungunes, E.L. Trukhanova, S.V. Trukhanov, V.G. Kostishin. J. Ind. Eng. Chem., 90, 251 (2020). DOI: 10.1016/j.jiec.2020.07.020
- [10] A. Poorbafrani, E. Kiani. J. Magn. Magn. Mater., 416, 10 (2016). DOI: 10.1016/j.jmmm.2016.04.046

- Y. Liu, S.C. Wei, Y.J. Wang, H.L. Tian, H. Tong, B.S. Xu. Phys. Procedia, 50, 43 (2013).
 DOI: 10.1016/j.phpro.2013.11.009
- [12] N.N. Ali, R.A.B. Al-Marjeh, Y. Atassi, A. Salloum, A. Malki,
 M. Jafarian. J. Magn. Magn. Mater., 453, 53 (2018).
 DOI: 10.1016/j.jmmm.2018.01.014
- [13] P. Saha, T. Debnath, S. Das, S. Chatterjee, S. Sutradhar. Mater. Sci. Eng. B, 245, 17 (2019). DOI: 10.1016/j.mseb.2019.05.006
- [14] Р.И. Шакирзянов, В.Г. Костишин, А.Т. Морченко, И.М. Исаев, В.В. Козлов, В.А. Астахов. Журн. неорг. химии, **65** (6), 758 (2020). DOI: 10.31857/S0044457X20060197 [R.I. Shakirzyanov, V.G. Kostishyn, А.Т. Morchenko, I. Isaev, V. Kozlov, V. Astakhov. Russ. J. Inorg. Chem., **65** (6), 829 (2020). DOI: 10.1134/S0036023620060194]
- [15] В.В. Кочервинский. Изв. РАН Сер. Физ. **84** (2), 184 (2020). DOI: 10.31857/S0367676520020167 [V.V. Kochervinskii. Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys., **84** (2), 144 (2020). DOI 10.3103/S106287382002015X]
- [16] А.В. Лопатин, Н.Е. Казанцева, Ю.Н. Казанцев, О.А. Дьяконова, Я. Вилчакова, П. Сага. Радиотехника и электроника, **53** (5), 517 (2008). [A.V. Lopatin, N.E. Kazantseva, Yu.N. Kazantsev, O.A. D'yakonova, J. Vilčáková, P. Sáha. J. Comm. Technol. Electron., **53** (5), 487 (2008). DOI: 10.1134/S106422690805001X.]
- [17] E.V. Yakushko, L.V. Kozhitov, D.G. Muratov, et al. Russ. Phys. J., 63 (12), 2226 (2021). DOI: 10.1007/s11182-021-02292-8
- [18] M. Saini, R. Shukla, A. Kumar. J. Magn. Magn. Mater., 491, 165549 (2019). DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165549
- [19] N. Gill, A. L. Sharma, V. Gupta, M. Tomar, O.P. Pandey, D.P. Singh. J. Alloys Compd. 797, 1190 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.05.176
- [20] D. C. Jenn. Radar and Laser Cross Section Engineering (AIAA, 1995), DOI: 10.2514/4.105630
- [21] C. Sun, C. Cheng, M. Sun, Z. Zhang. J. Magn. Magn. Mater., 482, 79 (2019). DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.03.034
- [22] P. Thakur, D. Chahar, S. Taneja, N. Bhalla, A. Thakur. Ceram. Int., 46 (10), 15740 (2020).
 DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.287
- [23] В.В. Кочервинский. Успехи химии, **65** (10), 982 (1996). [V.V. Kochervinskii. Russ. Chem. Rev., **65** (10), 865 (1996). DOI: 10.1070/RC1996v065n10ABEH000328]
- [24] Н.А. Поклонский, Н.И. Горбачук. Основы импедансной спектроскопии композитов: курс лекций (БГУ, Минск, 2005)
- [25] D. Ravinder, K. Latha. J. Appl. Phys., 75, 6118 (1994).DOI: 10.1063/1.355479
- [26] V.A. Astakhov, R.I. Shakirzyanov, A.T. Morchenko, et al., J. Nano-Electron. Phys., 8 (3), 03044 (2016). DOI: 10.21272/jnep.8(3).03044
- [27] А.Т. Морченко. Изв. РАН. Сер. Физ., 78 (11), 1481 (2014)
 DOI: 10.7868/S0367676514110209 [А.Т. Morchenko. Bull. Russ. Acad. Sci.: Phys., 78 (11), 1209 (2014).
 DOI: 10.3103/S1062873814110203]
- [28] T. Tsutaoka. J. Appl. Phys. 93, 2789 (2003)DOI: 10.1063/1.1542651
- [29] V. Babayan, N.E. Kazantseva, R. Moučka, I. Sapurina, Yu.M. Spivak, V.A. Moshnikov. J. Magn. Magn. Mater., 324, 161 (2012). DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.08.002
- [30] B. Wang, J. Wei, L. Qiao, T. Wang, F. Li. J. Magn. Magn. Mater., 324, 761 (2012). DOI: 10.1016/j.jmmm.2011.09.011