УДК 537.226, 537.87, 537.311

Г.Е. КУЛЕШОВ, В.А. ЖУРАВЛЕВ, В.И. СУСЛЯЕВ

НИЗКОЧАСТОТНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ РАДИОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР¹

Приведены результаты исследования низкочастотной проводимости и диэлектрической проницаемости композиционных материалов на основе углеродных наноструктур и порошков гексаферритов конденсаторным методом. Показано влияние типов структуры и концентраций наполнителей на комплексную диэлектрическую проницаемость композита на частотах до 2 МГц. На основе полученных данных рассчитаны значения низкочастотной проводимости композитов.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, композиты, проводимость, углеродные наноструктуры, электрофизические характеристики, гексаферриты.

Теоретические и экспериментальные исследования электромагнитных свойств материалов и механизмов взаимодействия с электромагнитным излучением являются актуальными задачами, решение которых дает новые знания об их физической природе, открывает возможность их использования на производстве, в образовательном процессе и для разработки материалов с заданными физическими характеристиками [1–3].

В настоящее время перспективы развития данного направления в основном связываются с разработкой и применением новых композиционных материалов. Композиты легко обрабатываются и могут обладать повышенной прочностью, эластичностью, гибкостью, улучшенными электромагнитными характеристиками и другими свойствами, недостижимыми для чистых веществ. В качестве активной фазы композитов СВЧ-диапазона хорошо зарекомендовали себя оксидные ферримагнетики [4], углеродные наноструктуры [5], карбонильное железо [6]. Особое внимание уделяется ферритам с гексагональной кристаллической структурой (гексаферритам) [7], так как их магнитные свойства проявляются в данной области частот. Углеродные наноструктуры (УНС) являются перспективными материалами для решения широкого класса электродинамических задач [8]. Обладая особыми свойствами: высокой проводимостью, малым объемным весом, механической прочностью, пластичностью, теплопроводностью, – УНС позволяют разрабатывать на их основе высокопрочные и легкие покрытия. Причем варьированием концентрацией УНС можно получать как отражающие, так и поглощающие излучение покрытия [9].

В ряде научных работ [10, 11], было показано, что при больших концентрациях в композите углеродных наноструктур на различных частотах происходит резкое изменение электромагнитных свойств материала, что, вероятно, связано с наличием порога перколяции и возникновением проводимости в материале. Известно, что сквозная проводимость, возникающая в композитах на основе углеродных нанотрубок, не изменяется в широком диапазоне частот и равна проводимости по постоянному току. Однако она вносит значительную поправку в частотную зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости композиционных радиоматериал [12], т.е. в потери энергии. Широкие перспективы часто открывает использование не самих нанотрубок в чистом виде, а их соединений или композиций с другими веществами [13]. Вклад, который вносит возникновение проводимости в резкое увеличение мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости слабо проводящих материалов менее выражен. Поэтому возникает необходимость исследования диэлектрической проницаемости и проводимости и проводимости композиционных материалов на низких частотах. Это позволит более точно спрогнозировать свойства композитов вблизи порога перколяции в высокочастотной области электромагнитного излучения и объяснить физические аспекты наблюдаемых явлений.

Для исследования свойств радиоматериалов были выбраны композиты на основе полимерного связующего, содержащие следующие наполнители:

¹ Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ мол а № 14-02-31421.

– порошки гексаферритов ВаFe₁₂O₁₉ (М-тип), ВаCo_{0.6}Zn_{1.4}Fe₁₆O₂₇ (W-тип) и Ва₃Co_{2.4}Ti_{0.4}Fe_{23.2}O₄₁ (Z-тип) с линейными размерами частиц менее 100 мкм;

– углеродные наноструктуры (УНС), представляющие собой порошковую смесь углеродных нанотрубок (многостенных и одностенных), фуллеренов и аморфного углерода, полученные разложением углеводородного газа в СВЧ-плазмотроне [14].

Структурный и фазовый состав полученных материалов определялся с помощью рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Использовался дифрактометр Shimadzu XRD 6000 на медном излучении (Cu K_{α}) и сканирующий электронный микроскоп с фокусированными ионными пучками QUANTA 3D.

Образцы гексаферритов были получены по стандартной керамической технологии (Z-тип) и самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (CBC) [15, 16]. Для увеличения степени химического превращения в процессе синтеза проводили механохимическую активацию смеси порошков реагентов в планетарной шаровой мельнице. Конечным продуктом синтеза являются порошки ферритов с размерами частиц менее 100 мкм. Измерения показали, что для всех образцов гексаферритов доля основной фазы лежит в диапазоне 85–95 об. %. Такой результат подтверждает стехиометрический состав полученного материала.

На рис. 1 показана структура гексагональных ферритов различных типов, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом.



Рис. 1. Микроструктура феррита по CBC-технологии составов Co_{0.6}Zn_{1.4}-W и BaM

Анализ морфологических особенностей данного образца показывает, что наряду с частицами в виде гексагональных пластинок присутствуют зерна квазисферической формы или октаэдрических частиц, характерные для кубических феррошпинелей других соединений. Особенно это выражено у Z-типа гексаферрита, поскольку для формирования Z-фазы обычно требуется более высокая температура, чем для M и W.

Исследуемый углеродный наноматериал обладает высокой чистотой, содержит до 90 % наноструктур. Рентгенофазный анализ показывает преимущественно кристаллический (до 90 %) характер углеродного продукта, при этом область когерентного рассеяния варьируется от 10 до 20 нм. Удельная поверхность проб материала составляет от 70 до 170 м² /г, что также свидетельствует о наличии структурных элементов, имеющих величину порядка 10–20 нм. Более подробное исследование данных углеродных наноструктур (УНС) приведено в работе [14].

Выбор связующего вещества зависит от назначения готового композита. У нас в качестве связующего использовался силикон ($\epsilon \approx 3$ отн. ед.), обладающий рядом необходимых упруго-механических свойств.

Для изготовления образцов композиционных материалов использовалась следующая схема. Проводился отбор активной фазы и связующего вещества. Производилось тщательное взвешивание наполнителя и связующего вещества на весах Shimadzu AUX – 320 (погрешность ~ 0.5 мг). После этого составные части композита соединялись в соответствующих пропорциях (по массе) и тщательно перемешивались до однородного состояния (с использованием ультразвуковых диспергаторов и магнитных мешалок). Полученная смесь наносилась на горизонтальную поверхность тонким слоем толщиной 2 мм. Полимеризация готового изделия проводилась при комнатной температуре в течение суток.

Далее приведены изображения микроструктуры композиционных материалов на основе гексаферритов и УНС (рис. 2).



Рис. 2. Микроструктура композита на основе гексаферрита Z-типа и УНС

Измерение диэлектрической проницаемости и проводимости образцов на низких частотах

осуществлялось по двухконтактной схеме с использованием прецизионного измерителя LCR E4980A. Непосредственный результат измерения – зависимость вещественной и мнимой частей импеданса измерительной ячейки от частоты – ReZ(ω), ImZ(ω). Для измерений из приготовленной композитной пластинки вырезался образец в форме квадрата. Исследуемый образец помещался в центральную часть измерительной ячейки, также снимался импеданс пустой ячейки – ReZ_n(ω), ImZ_n(ω) – без полимерного образца с тем же межэлектродным зазором. Далее измеренные значения пересчитывались в параметры самого образца. Диэлектрическая проницаемость є образца рассчитывается следующим образом:

$$\varepsilon = 1 + \frac{(C_2 - C_1)d}{\varepsilon_0 S}$$

где C_1 и C_2 – ёмкости пустой ячейки и ячейки с образцом; d соответствует расстоянию между пластинами конденсатора; S – площадь пластин.

Конденсаторная ячейка (рис. 3) включает в себя: группу контактных разъемов для подключения измерительной аппаратуры; металлическое основание; медные конденсаторные пластины; микрометрический регулятор расстояния между пластинами (с точностью до 0.01 мм).

На рис. 4 представлены исследования є́и єї композитов на основе силикона и порошков гексаферритов



Рис. 3. Конденсаторная измерительная ячейка

позитов на основе силикона и порошков гексаферритов в максимальных концентрациях.

Значения диэлектрической проницаемости больше у композита на основе гексаферрита Ва₃Co_{2.4}Ti_{0.4}Fe_{23.2}O₄₁ (є' достигает 30 отн. ед., а є" ~ 7 отн. ед.). Это, вероятно, обусловлено частичным замещением ионов Co²⁺ ионами Ti²⁺, в результате чего образуется сегнетоэлектрическая фаза титаната бария, диэлектрическая проницаемость которого на данных частотах более 60 отн. ед. [17]. Этим же и обусловлена ярко выраженная частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости. Значения є* у образцов с BaFe₁₂O₁₉ и BaCo_{0.6}Zn_{1.4}Fe₁₆O₂₇ очень близки и составляют порядка 10 отн. ед. для вещественной части и 0.8 отн. ед. для мнимой. При этом диэлектрическая проницаемость данных образцов слабо убывает с увеличением частоты. Далее показаны графики частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости Z-типа гексаферрита при различных его концентрациях в композите (рис. 5).



Рис. 4. Комплексная диэлектрическая проницаемость композитов на основе различных типов гексаферритов



Рис. 5. Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости от частоты для композиционного материала на основе силикона с различным содержанием порошка гексаферрита Z-типа Ba₃Co_{2.4}Ti_{0.4}Fe_{23.2}O₄₁

Значения действительной части комплексной диэлектрической проницаемости изменяются от 5 отн. ед. при концентрации 20 мас. % и 30 отн. ед. при концентрации 80 мас. %. Мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости проявляется лишь при максимальных концентрациях. При этом є* имеет четко выраженную частотную дисперсию. Эти данные согласуются с ранее полученными нами результатами для СВЧ-диапазона.

На следующих графиках (рис. 6) представлены частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композитов на основе силиконе с различным содержание углеродных наноструктур. Видно, что с возрастанием концентрации углеродных наноструктур растет и диэлектрическая проницаемость композита. При этом частотная дисперсия наблюдается лишь при максимальных концентрациях, а при малых концентрациях наполнителя є* не зависит от частоты. Значения действительной части комплексной диэлектрической проницаемости соответствуют ранее полученным результатам для частот в несколько десятков мегагерц, а вот є" имеет меньшие значения, чем можно было бы предположить из полученных результатов для CBЧ-диапазона [12]. Возможно, ранее полученные результаты имеют погрешность в низкочастотной области измерительной установки (20 МГц – 2 ГГц).



Рис. 6. Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости от частоты композиционных материалов на основе силикона при различной концентрации УНС

Получены концентрационные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композитов на основе гексаферрита Z-типа и УНС (рис. 7).



Рис. 7. Концентрационная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости композиционных материалов силикона на основе силикона с различным содержанием порошка гексаферрита Z-типа Ba₃Co_{2.4}Ti_{0.4}Fe_{23.2}O₄₁ и УНС

Видно, что на первой концентрационной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости при концентрациях порошка феррита более 60 мас. % происходит резкое увеличение значений є́ и є". Таким образом, возможно, в данном материале при больших концентрациях наблюдается некоторый порог перколяции, выраженный в резком изменении диэлектрических свойств композита. При этом с ростом частоты данная зависимость все менее выражена и на нескольких мегагерцах становится практически линейной. Для УНС концентрационная зависимость является нелинейной при высоком содержании наполнителя, при этом она сохраняется во всем исследуемом диапазоне частот. При содержании углеродных наноразмерных структур более 6–7 мас. % на концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости в СВЧ-диапазоне наблюдается резкое изменение диэлектрической проницаемости [12]. Полученные результаты подтверждают эти данные при концентрациях УНС в композите порядка 8 мас. %. При этом непосредственный переход к проводящему состоянию еще не произошел и, вероятно, будет иметь место при концентрациях около 10 мас. %.

Далее приведены результаты измерения низкочастотной проводимости композиционных материалов на основе силикона при различной концентрации феррита и УНС графика (рис. 8).



Рис. 8. Зависимость проводимости от частоты композиционных материалов на основе силикона при различной концентрации феррита и УНС

Проводимость для композитов на основе ферритов линейно растет с концентрацией. Таким образом, резкое изменение диэлектрической проницаемости при 80 мас. % концентрации феррита Ba₃Co_{2.4}Ti_{0.4}Fe_{23.2}O₄₁ обусловлено возникновением исключительно сегнетоэлектрической фазы титаната бария, а не какого-либо типа проводимости. Для ферритов остальных структурных типов наблюдаются аналогичные зависимости, но при меньших значениях проводимости.

Для композитов на основе УНС мы имеем другую особенность. При увеличении концентрации углеродных наноструктур с 5 до 8 мас. % происходит резкое увеличение проводимости. Таким образом, вывод о начале перколяции, сделанный в предыдущем пункте, имеет подтверждение. При этом непосредственный переход к проводящим структурам еще не произошел и будет иметь место при более высоких концентрациях.

Значения проводимости, которые были получены для УНС, соответствуют значениям проводимости для композита, содержащего 1 % многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) со средним диаметром ~ 22 нм [18]. Это свидетельствует о том, что в составе используемых нами УНС содержится либо малая концентрация МУНТ, либо они по своему структурному типу относятся к слабопроводящим углеродным соединениям.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в композиционных материалах, содержащих ферримагнетики и УНС, наблюдается ряд особенностей поведения комплексной диэлектрической проницаемости. Они связаны с наличием у гексаферрита Z-типа сегнетоэлектрической фаза титаната бария, диэлектрическая проницаемость которого достигает 60 отн. ед., а также началом перколяции при концентрации углеродных наноструктур порядка 8 мас. %. При этом, несмотря на относительное увеличение проводимости, композиты остаются слабо проводящими материалами. А наличие вышепричисленных особенностей поведения комплексной диэлектрической проницаемости позволяет использовать композиты в качестве материалов, эффективно взаимодействующих с излучением.

Авторы благодарят за любезно предоставленные для исследований материалы сотрудников ОСМ СО РАН В.И. Итина и Р.В. Минина, профессора ТГУ Е.П. Найдена, сотрудника ОСП СФТИ ТГУ В.Б. Антипова.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Tzong-Lin Wu, Buesink F., and Canavero F. // IEEE Trans. Electromagn. Capability. 2013. V. 55. No. 4. P. 624-638.
- Yingqing Z., Rui Z., Yajie L., Fanbin M., Jiachun Z., and Xiaobo L. // JMMM. 2011. - V. 323. - P. 1006-1010.
- 3. Быстров Р.П., Дмитриев В.Г., Земский Ю.А., Перунов Ю.М., Черепенин Ю.А. // Успехи современной радиоэлектроники. – 2012. – № 8. – С. 3–29.
- 4. Смит Дж., Вейн X. Ферриты. М.: ИЛ, 1958. 504 с.
- Saib A., Bednarz L., Daussin R., Bailly C., Lou X., Thomassin J.-M., Pagnoulle C., Detrembleur C., Jérôme R., and Huynen Is. // IEEE Trans. Microw. Theory Tech. 2006. V. 54. No. 6. P. 2745–2754.
- 6. Bochong W., Jianqiang W., Liang Qi., Tao W., and Fashen L. // JMMM. 2012. V. 324. P. 761-765.
- 7. Pullar R.C. // Prog. Mater. Sci. 2012. V. 57. P. 1191-1334.
- Peng Q., Dearden A.K., Crean J., Han L., Liu S., Wen X., and De S. // Nanotechnol, Sci. Appl. - 2014. - V. 2014. - No. 7. - P. 1-29.
- 9. Xiang C., Pan Y., Liu X., Sun X., Shi X., and Guo J. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. P. 123103-1-123103-3.
- 10. Grimes C.A., Dickey E.C., Mungle C., Ong K.G., and Qian D. // J. Appl. Phys. 1995. V. 90. No. 8. P. 4134-4137.
- 11. W u J. and K ong L. // J. Appl. Phys. -2001. V. 90. No. 8. P. 4134-4137.
- 12. Кулешов Г.Е., Сусляев В.И. // Доклады ТУСУРа. 2014. № 1 (31). С. 84–87.
- Кулешов Г.Е., Доценко О.А., Кочеткова О.А., Сусляев В.И. // Изв. вузов. Физика. 2013. – Т. 56. – № 8/2.– С. 315–317.
- Антипов В.Б., Бубенчиков М.А., Медведев Ю.В., Медведев Д.Ю., Фирсов С.А., Цыганок Ю.И. // Изв. вузов. Физика. – 2010. – Т. 53. – № 9/2. – С. 149–150.
- 15. Минин Р.В., Итин В.И., Найден Е.П., Журавлев В.А. // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 1. С. 44–45.
- Naiden E.P., Zhuravlev V.A., Suslyaev V.I., Dotsenko O.A., Itin V.I., and Minin R.V. // Russ. Phys. J. - 2013. - V. 56. - No. 8. - P. 869-877.
- 17. Arti G. and Ratnamala Ch. // J. Appl. Phys. 2009. V. 106. P. 024110-1-024110-5.
- Mazov I.N., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Buryakov T.I., Korovin E.Y., Zhuravlev V.A., and Suslyaev V.I. // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. - 2010. - V. 18. - No. 4-6. - P. 505-515.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Поступила в редакцию 25.09.14. г. Томск, Россия

E-mail: grigorij-kge@sibmail.com

Кулешов Григорий Евгеньевич, к.ф.-м.н., доцент; Журавлев Виктор Алексеевич, к.ф.-м.н., доцент; Сусляев Валентин Иванович, к.ф.-м.н., доцент.

G.E. KULESHOV, V.A. ZHURAVLEV, V.I. SUSLYAEV

ELECTROMAGNETIC CHARACTERISTICS OF COMPOSITES BASED ON CARBON NANOSTRUCTURES AND HEXAFERRITES IN THE GHZ RANGE

The results of the study the frequency dependence of the electromagnetic characteristics of composite materials based on carbon nanostructures and hexaferrites powders are presented. Shows the effect of varying the types and concentrations of fillers on the complex dielectric constant of the composites at frequencies up to 2 MHz. On the basis the obtained data are calculated values of low-frequency conductivity of the composites.

Keywords: permittivity, composites, conductivity, carbon nanostructures, electrophysical characteristics, hexaferrites.

REFERENCES

- 1. Tzong-Lin Wu, Buesink F., and Canavero F. *IEEE Transactions on Electromagnetic Capability*, 2013, vol. 55, no. 4, p. 624–638.
- 2. Yingqing Z., Rui Z., Yajie L., Fanbin M., Jiachun Z., and Xiaobo L. J. Magn. Magn. Mat., 2011, vol. 323, pp. 1006–1010.
- 3. Byistrov R.P., Dmitriev V.G., Zemskiy Yu.A., Perunov Yu.M., and Cherepenin Yu.A. Uspehi sovremennoy radioelektroniki, 2012, no. 8, pp. 3–29.
- 4. Smit J. and Wijn H.P.J. Ferrites. N. Y., Wiley, 1959, 504 p.
- 5. Saib A., Bednarz L., Daussin R., Bailly C., Lou X., Thomassin J.-M., Pagnoulle C., Detrembleur C., Jérôme R., and Huynen Is. *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, 2006, vol. 54. no. 6, pp. 2745–2754.
- 6. Bochong W., Jianqiang W., Liang Qi., Tao W., and Fashen L. J. Magn. Magn. Mat., 2012, vol. 324, pp. 761-765.
- 7. Pullar R.C. Progress in Materials Science, 2012, vol. 57, pp. 1191–1334.
- 8. Peng Q., Dearden A.K., Crean J., Han L., Liu S., Wen X., and De S. *Nanotechnology, Science and Applications*, 2014, vol. 2014, no. 7, pp. 1–29.
- 9. Xiang C., Pan Y., Liu X., Sun X., Shi X., and Guo J. Appl. Phys. Lett., 2005, vol. 87, pp. 123103-1–123103-3.
- 10. Grimes C.A., Dickey E.C., Mungle C., Ong K.G., and Qian D. J. Appl. Phys., 1995, vol. 90, no. 8, pp. 4134–4137.
- 11. Wu J. and Kong L. J. Appl. Phys., 2001, vol. 90, no. 8, pp. 4134-4137.
- 12. Kuleshov G.E., and Suslyaev V.I. Dokladyi TUSURa, 2014, no. 1 (31), pp. 84-87.
- Kuleshov G.E., Dotsenko O.A., Kochetkova O.A., and Suslyaev V.I. *Izv. vuzov. Fizika*, 2013, vol. 56, no. 8/2, pp. 315–317.
- 14. Antipov V.B., Bubenchikov M.A., Medvedev Yu.V., Medvedev D.Yu., Firsov S.A., and Tsyiganok Yu.I. *Izv. vuzov. Fizika*, 2010, vol. 53, no. 9/2, pp. 149–150.
- 15. Minin R.V., Itin V.I., Nayden E.P., and Zhuravlev V.A. Izv. vuzov. Fizika, 2011, vol. 54, no. 1, pp. 44-45.
- Naiden E.P., Zhuravlev V.A., Suslyaev V.I., Dotsenko O.A., Itin V.I., and Minin R.V. Russian Physics Journal, 2013, vol. 56, no. 8, pp. 869–877.
- 17. Arti G. and Ratnamala Ch. J. Appl. Phys., 2009, vol. 106, pp. 024110-1-024110-5.
- Mazov I.N., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Anikeeva O.B., Buryakov T.I., Korovin E.Y., Zhuravlev V.A., and Suslyaev V.I. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2010, vol. 18, no. 4–6, pp. 505–515.

National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia E-mail: grigorij-kge@sibmail.com

Kuleshov Grigoriy Evgenevich, PhD; Zhuravlev Viktor Alekseevich, PhD; Suslyaev Valentin Ivanovich, PhD.