

УДК 537.226.4; 548:537.611.46; 53.083.2

О.А. Доценко, В.И. Суляев, Д.В. Вагнер, О.А. Кочеткова

## Микроволновые характеристики композиционных смесей, содержащих наноразмерные порошки сегнетоэлектриков и ферритов

Приведены результаты исследования частотных зависимостей диэлектрической и магнитной проницаемостей композиционных радиоматериалов, представляющих собой смесь наноразмерных порошков сегнетоэлектриков и ферритов. Измерения проведены резонаторным методом на частотах 3–13 ГГц. Показано, что добавлением сегнетоэлектрика к ферримагнитному материалу можно изменять электромагнитные характеристики.

**Ключевые слова:** диэлектрическая проницаемость, магнитная проницаемость, композиционная смесь, сегнетоэлектрики, ферриты, СВЧ.

В последнее время возрос интерес к новым радиоматериалам как в областях фундаментальных и прикладных наук, так и в промышленности и бизнесе. Это вызвано следующими факторами: стремлением к уменьшению размеров изделий; уникальными физическими свойствами, появляющимися у веществ, находящихся в наноструктурном состоянии; необходимостью разработки и внедрения в промышленное производство современных материалов с новыми свойствами; практическим внедрением новейших приборов исследования и диагностики материалов; развитием и внедрением новых технологических процессов синтеза материалов; приближением размеров наноструктурных элементов к длине волны электрона.

Анализ научных публикаций показал, что в качестве наполнителей современных композиционных радиоматериалов (КРМ) активно используют наноматериалы, физические свойства которых существенно отличаются от массивных образцов этих же материалов: наноразмерные порошки различных металлов [1], наноструктурные магнитные материалы [2] и углеродные наноразмерные структуры [3, 4]. Также имеются публикации, в которых в качестве наполнителей КРМ используют нанопорошки мультиферроиков – материалов, обладающих, по крайней мере двумя из следующих свойств: сегнетоэлектрических, ферромагнитных и пьезоэлектрических [5–7].

Поликристаллические оксидные ферримагнетики, представляющие собой класс искусственных материалов с большим электрическим сопротивлением и большой по величине намагниченностью, уже давно применяются в радиоэлектронике [8]. В последние годы широко исследуется изменение как свойств самих материалов, так и композитов на их основе при переходе к наноразмерам [9, 10]. Отмечено, что при этом появляются особые качества: размерный эффект, высокая удельная поверхность и возможность управления внешним магнитным полем. Оксидные ферримагнетики применяются в качестве поглощающих устройств и покрытий, защищающих людей от вредного воздействия электромагнитного излучения и позволяющих решить проблему обеспечения электромагнитной совместимости.

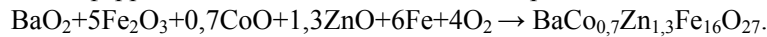
Сегнетоэлектрики – это вещества, обладающие в определенном интервале температур спонтанной поляризацией. Под действием внешнего электрического поля, упругих напряжений или при изменении температуры в данных материалах меняется величина и направление спонтанной поляризации. Внутри сегнетоэлектрика можно выделить домены – области с однонаправленной поляризацией. При этом суммарная поляризация образца может быть равна нулю. Действие внешнего электрического поля высокой напряженности приводит к резкому возрастанию поляризации, что, в свою очередь, приводит к резкому изменению величины диэлектрической проницаемости, теплоемкости и других свойств вещества. При переходе в наноразмерное состояние кардинально изменяются сегнетоэлектрические свойства данных материалов: температура Кюри, спонтанная поляризация, диэлектрическая проницаемость. Такая трансформация свойств приводит к возможности более широкого применения сегнетоэлектриков в сверхвысокочастотной электронике из-за уменьшения зависимости свойств материала от температуры, а также снижения рабочих напряжений, требующихся для управления устройствами на основе сегнетоэлектриков.

При создании радиоматериалов с требуемыми характеристиками необходимо учитывать как физические свойства материалов и конструкций на их основе, так и электромагнитные параметры вещества, из которого он изготовлен. Причем на значение электромагнитных параметров оказывают влияние структура, химический состав, технология синтеза исходных составляющих и технология изготовления композиционного материала.

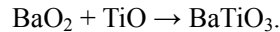
В данной работе представлены результаты экспериментального исследования спектров диэлектрической проницаемости (ДП) смеси двух фаз: наноразмерного порошка сегнетоэлектрика  $\text{BaTiO}_3$  и наноструктурного порошка феррита  $\text{BaCo}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  с разными весовыми концентрациями компонентов.

Порошки гексаферрита и сегнетоэлектрика были получены методом технологического горения или самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [11]. Исходные реагенты, взятые в заданном соотношении, сушили и смешивали, затем осуществляли термообработку, инициируя процесс горения реакционной смеси. Продукт горения подвергали механической активации в планетарной шаровой мельнице МПВ при факторе энергонапряженности 40–60 г и продолжительности 10–40 мин, а затем спекали при температуре 1230–1250 °С в течение 60–40 мин.

Для получения гексаферрита использовалась химическая реакция



Для получения сегнетоэлектрика использовалась химическая реакция



Измерения частотных зависимостей комплексных значений диэлектрической проницаемости проведены резонаторным методом на установке, содержащей векторный анализатор цепей Agilent Technologies E8363B и набор объемных многомодовых прямоугольных резонаторов, построенных из волноводов различного сечения и связанных с микроволновым трактом индуктивными диафрагмами. Образцы для измерения представляли собой длинные кварцевые трубочки с внутренним диаметром 1,5–2 мм и длиной 70 мм, внутрь которых помещалась предварительно подготовленная смесь порошков насыпной плотности. Порошки между собой перемешивались в течение 15–20 мин. Для уменьшения погрешности вычислений диэлектрической проницаемости полагали, что невозможной системой является резонатор с помещенной в него кварцевой трубкой без наполнителя.

В связи с неравномерностью загрузки смеси в кварцевую трубочку измерения производились при разных углах поворота трубочки относительно центра симметрии резонатора, а также сдвигах трубочки по длине. Данные измерения позволили оценить доверительный интервал, рассчитанный для доверительной вероятности 0,95.

Для того чтобы определить характеристики полученной смеси, необходимо знать свойства исходных компонентов. В работе [12] приведены характеристики исходного порошка гексаферрита  $\text{BaCo}_{0,7}\text{Zn}_{1,3}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ . Данный материал имеет область дисперсии магнитной проницаемости (МП) на частоте 6 ГГц, причем  $\mu' \approx 1,2$  отн. ед.,  $\mu'' \approx 0,25$  отн. ед. Диэлектрическая проницаемость (ДП) особенностей не имеет и равна:  $\epsilon' \approx 5,0$  отн. ед.,  $\epsilon'' \approx 0,5$  отн. ед. во всем исследуемом диапазоне.

Среднее значение ДП порошка сегнетоэлектрика  $\text{BaTiO}_3$  (содержание фазы 98%) в рассматриваемом диапазоне частот (рис. 1) при дальнейших исследованиях можно принять следующими:  $\epsilon' \approx 13,5$  отн. ед.,  $\epsilon'' \approx 0,6$  отн. ед. Данные значения получены при измерении опытного образца, полученного описанным выше способом.

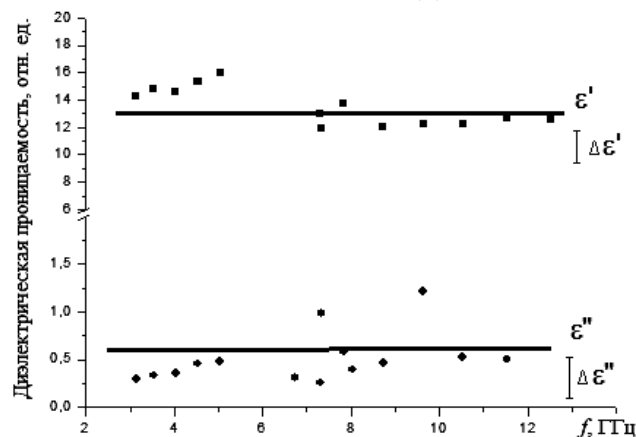


Рис. 1. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости порошка  $\text{BaTiO}_3$

полученного описанным выше способом.

При проведении экспериментальных исследований необходимо было изучить влияние добавки  $\text{BaTiO}_3$  на электрические и магнитные свойства получаемой композиционной смеси. На рис. 2 приведены спектры комплексной диэлектрической проницаемости смеси, подвергнутой после смешивания ферритизации при температуре 1250 °С.

Из полученных зависимостей (кривые 1–3) видно, что добавление сегнетоэлектрической фазы в гексаферрит увеличивает относительные значения действительной части комплексной ДП до следующих величин: 10%  $\text{BaTiO}_3$ :  $\epsilon' \approx 5,5$  отн. ед., 20%  $\text{BaTiO}_3$ :

$\varepsilon' \approx 9,5$  отн. ед., 30% BaTiO<sub>3</sub>:  $\varepsilon' \approx 9$  отн. ед. При этом мнимая часть (кривая 4) для всех образцов равна  $\varepsilon'' \approx 0,5$  отн. ед.

Также были исследованы магнитные характеристики данной смеси порошков. Из рис. 3 видно, что в исследуемом диапазоне частот при изменении концентрации сегнетоэлектрика происходит видоизменение действительной (кривые 1–3) и мнимой (кривые 1'–3') частей МП. С увеличением концентрации величина обеих компонент МП уменьшается, а область дисперсии расширяется. Здесь же видно, что ярко выраженный максимум, отмеченный в работе [12], исчезает и происходит небольшой рост действительной части МП в область более высоких частот.

Таким образом, в работе показано, что добавление сегнетоэлектрика к ферромагнитному материалу можно использовать для изменения электромагнитных характеристик смеси.

Исследование электромагнитных параметров композиционных материалов проводилось на поверенном оборудовании аккредитованного на техническую компетентность центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета «Центр радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов».

Работа выполнена при частичной поддержке проектами: РФФИ 11-02-98010-р\_сибирь\_a и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

Благодарим сотрудников Отдела структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН В.И. Итина и Р.В. Минина за предоставленные для измерения порошки, а также сотрудника ТГУ Е.Ю. Коровина за ценные советы и помощь в работе.

#### Литература

1. Казанцева Н.Е. Перспективные материалы для поглотителей электромагнитных волн сверхвысокочастотного диапазона / Н.Е. Казанцева, Н.Г. Рывкина, И.А. Чмутин // Радиотехника и электроника. – 2003. – Т. 43, № 2. – С. 196–209.
2. The hierarchical architecture effect on the microwave absorption properties of cobalt composites / T. Liu, P.H. Zhou, J.L. Xie, L.J. Deng // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 110. – 033918. – P. 1–4.
3. Микроволновые характеристики композиционных радиоматериалов на основе полимера и углеродных структур / О.А. Доценко, В.И. Суслев, В.Л. Кузнецов и др. // Доклады ТУСУРа. – 2011. – № 2 (24), ч. 2. – С. 36–40.
4. Electrophysical and electromagnetic properties of pure MWNTs and MWNT/PMMA composite materials depending on their structure / I.N. Mazov, V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov et al. // Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures. – 2010. – Vol. 18. – P. 505–515.
5. Голицына О.М. Диэлектрические свойства пленочных материалов на основе полиэтилентерефталата и поликарбоната с сегнетоэлектрическими включениями / О.М. Голицына, С.Н. Дрождин // ФТТ. – 2012. – Т. 54, № 8. – С. 1503–1506.

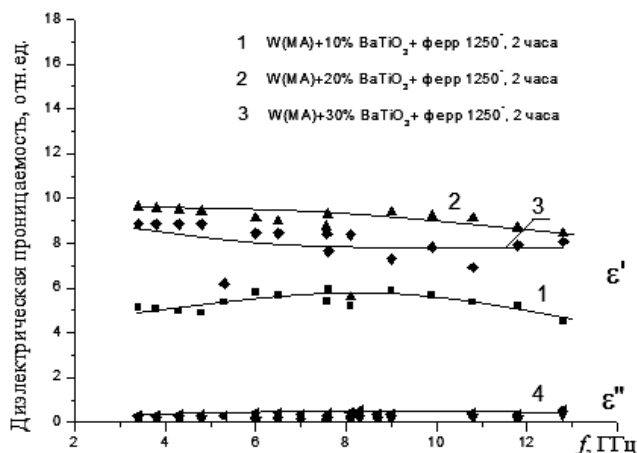


Рис. 2. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости смеси порошков BaCo<sub>0,7</sub>Zn<sub>1,3</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub> и BaTiO<sub>3</sub>, подвергнутых ферритизации

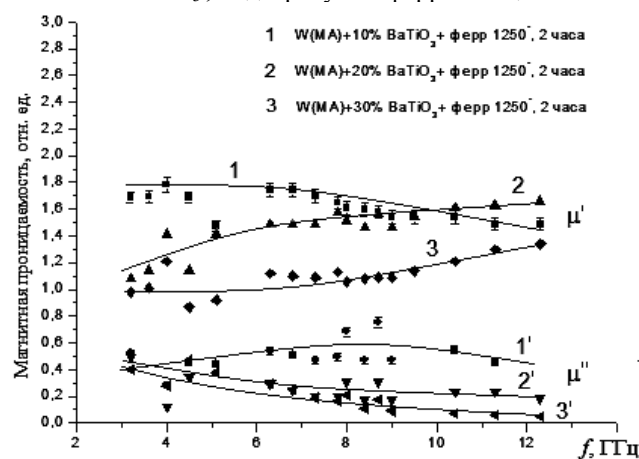


Рис. 3. Спектры комплексной магнитной проницаемости смеси порошков BaCo<sub>0,7</sub>Zn<sub>1,3</sub>Fe<sub>16</sub>O<sub>27</sub> и BaTiO<sub>3</sub>, подвергнутых ферритизации

6. Афанасьев В.П. Золь-гель синтез наноструктурированных сегнетоэлектрических пленок для электроники / В.П. Афанасьев, О.А. Шилова [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Public/LargeDocs/theses/rus/section/11/09\\_Tezisy\\_Afanasyev\\_rus.pdf](http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Public/LargeDocs/theses/rus/section/11/09_Tezisy_Afanasyev_rus.pdf), свободный (дата обращения: 25.08.2012).

7. Наноразмерные сегнетоэлектрические пленки для интегральных запоминающих элементов / Г.И. Клето, Я.В. Мартынюк, А.И. Савчук и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2009. – Т. 7, № 1. С. 65–71.

8. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. – М.: ИЛ, 1962. – 503 с.

9. Микроволновые характеристики композиционных материалов на основе нанопорошков гексаферритов / В.И. Суслиев, О.А. Доценко, А.Н. Бабинович и др. // Доклады ТУСУРа. – 2010. – № 2 (22), ч. 1. – С. 73–75.

10. Исследование динамических магнитных характеристик композиционных смесей на основе нанопорошков гексаферритов / В.И. Суслиев, Е.Ю. Коровин, О.А. Доценко и др. // Изв. вузов. Физика. – 2008. – Т. 51, № 9. – С. 95–101.

11. Получение гексаферрита бария с W-структурой методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с последующей механической активацией и ферритизацией / Е.П. Найден, Р.В. Минин, В.А. Журавлев и др. // Известия вузов. Физика. – 2010. – Т. 53, № 9/2. – С. 237–238.

12. Параметры структуры и магнитные свойства полученных методом СВЧ кобальтсодержащих гексаферритов системы  $Me_2W$  / Е.П. Найден, В.А. Журавлев, В.И. Суслиев и др. // Изв. вузов. Физика. – 2010. – Т. 53, № 9. – С. 87–95.

---

#### **Доценко Ольга Александровна**

Канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры радиоэлектроники  
Национального исследовательского Томского государственного университета (НИТГУ)  
Тел.: (382-2) 41-39-89  
Эл. почта: [aprg@mail.tsu.ru](mailto:aprg@mail.tsu.ru)

#### **Суслиев Валентин Иванович**

Канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент кафедры радиоэлектроники НИТГУ  
Тел.: (382-2) 41-39-89  
Эл. почта: [susl@mail.tsu.ru](mailto:susl@mail.tsu.ru)

#### **Вагнер Дмитрий Викторович**

Студент 4-го курса радиофизического факультета НИТГУ  
Тел.: (382-2) 41-39-89  
Эл. почта: [vagner1507@mail.ru](mailto:vagner1507@mail.ru)

#### **Кочеткова Ольга Александровна**

Студентка 6-го курса радиофизического факультета НИТГУ  
Тел.: (382-2) 41-39-89  
Эл. почта: [olechka0991@mail.ru](mailto:olechka0991@mail.ru)

Dotsenko O.A., Suslyayev V.I., Vagner D.V., Kochetkova O.A.

#### **Microwave characteristics of composite mixtures of nanosized powders of ferroelectrics and ferrites**

In the paper there are given the results of research on frequency dependences of permittivity and of composite mixtures of nanosized powders of ferroelectrics and ferrites with different weight concentration. The measurements are completed on microwave by resonator method. It is shown that the addition of a ferroelectric material to a ferrimagnetic one can change the electromagnetic characteristics.

**Keywords:** permittivity, permeability, composition mixture, ferroelectrics, ferrites, microwave.