

УДК 53.083.2; 537.868.4; 537.874.7

В.И. Сусляев, О.А. Доценко, В.Л. Кузнецов, И.Н. Мазов, О.А. Кочеткова

## Электромагнитные характеристики композиционных радиоматериалов на основе наноразмерных наноструктурных наполнителей

Представлены результаты измерений электромагнитных характеристик композитов: полиметилметакрилат + многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) и/или нанопорошки М-, W-, Z-гексаферритов. Композиты, содержащие МУНТ, имеют частотную зависимость диэлектрической проницаемости. Добавление в композиты нанопорошков ферритов приводит к стабилизации диэлектрической проницаемости. Результаты могут быть использованы для расчета устройств микроволнового диапазона.

**Ключевые слова:** диэлектрическая проницаемость, магнитная проницаемость, композиционные радиоматериалы, гексаферриты, МУНТ, СВЧ.

Возрастающие темпы освоения микроволнового диапазона для профессионального использования и применения в бытовых приборах постоянно требуют разработки новых радиоматериалов, активно взаимодействующих с электромагнитным излучением этого участка длин волн. Информация о потребительской ценности радиоматериала заключена в динамических характеристиках – спектрах магнитной  $\mu(\omega) = \mu'(\omega) - i\mu''(\omega)$  и диэлектрической  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$  проницаемостей (МП и ДП соответственно). Частотные зависимости МП и ДП необходимы при расчете конструкций разрабатываемых микроволновых радиоэлектронных устройств: фильтров; фазовращателей; вентилялей; согласованных нагрузок; энергопоглощающих экранов; элементов, обеспечивающих электромагнитную совместимость блоков высокочастотной радиоаппаратуры и используемых в качестве защитных средств и элементов безэховых камер. Наиболее широкое применение нашли композиционные материалы, сочетающие требуемые значения МП и ДП с необходимыми технологическими характеристиками: эластичностью, прочностью, адгезийными свойствами и др. [1–4].

Современными исследованиями показано, что для построения композиционных радиоматериалов перспективно использовать наноразмерные углеродные структуры, обладающие необычными электрическими свойствами [5, 6]. Представляет интерес исследовать электромагнитные характеристики композита сложного состава, в который входит смесь углеродных структур и магнитного материала.

В качестве магнитного материала целесообразно использовать поликристаллические оксидные ферритмагнетики, которые удачно сочетают ряд важнейших физических характеристик при относительно низкой цене их производства. Большое электрическое сопротивление в совокупности с выраженными магнитными свойствами делает эти материалы незаменимыми в устройствах радиоэлектроники вплоть до самых высоких частот. В последнее время отмечается, что наноструктурные и наноразмерные магнитные материалы обладают особыми свойствами, существенно расширяющими область их применения для медицины и биологии, так как позволяют решать задачи, связанные с разделением и очисткой биологических субстанций, фармакокинетическими исследованиями, целевой доставкой лекарств и генов, усилением контраста магниторезонансных изображений и т.д. Основными преимуществами магнитных наноматериалов являются малый размер, высокая удельная поверхность и возможность их управления внешним магнитным полем. Оксидные ферритмагнетики применяются в системах водоочистки; в качестве поглощающих устройств и покрытий, защищающих персонал от вредного воздействия электромагнитного излучения и позволяющих решить проблему обеспечения электромагнитной совместимости.

В данной работе приводятся результаты исследования динамических характеристик полимерных композиционных радиоматериалов на основе многостенных углеродных нанотрубок и наноразмерных порошков ферритов с гексагональной структурой:  $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$  (Z-тип),  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (M-тип),  $\text{BaCo}_{0,6}\text{Zn}_{1,4}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$  (W-тип) в матрице полиметилметакрилата (ПММА) в диапазоне частот 3–13 ГГц.

Внедряемые в полимерную матрицу МУНТ получены путем термического разложения этилена на Fe-Co-содержащих катализаторах при температуре 660–700 °С. Синтезированные МУНТ отмывались от металла катализатора путем кипячения в растворе соляной кислоты (1:1) в течение 3 ч, после чего промывались водой до нейтральной реакции pH и высушивались на воздухе при 50 °С в течение 24 ч. Разработанные катализаторы позволяют получать МУНТ с варьируемым диаметром и с содержанием трубок более 95%. Данный продукт может быть использован «как есть» без дополнительной очистки от остаточных металлических примесей либо подвергнут дополнительной очистке, позволяющей снизить содержание металлических примесей до 0,5% и менее.

В качестве полимерной матрицы использовался полиметилметакрилат, для получения которого была использована методика коагуляционного осаждения. Полимер растворяли в диметилформамиде или N-метилпирролидоне, обладающих высокими смачивающими свойствами по отношению к углеродным материалам. К полученному раствору добавляли расчетное количество воздушно-сухих МУНТ, после чего смесь подвергали воздействию ультразвука (22 кГц, 1 кВт) в течение 15–60 мин. Полученную суспензию выливали в дистиллированную воду (55–65 °С), в результате чего происходило выпадение хлопьевидного осадка от серого до черного цвета (в зависимости от содержания МУНТ), который в дальнейшем фильтровали, подвергали сушке и горячему прессованию. Таким образом были получены пленки композитов МУНТ/ПММА в виде дисков размером 0,5×60 мм<sup>2</sup> и содержанием МУНТ 0,5–3 вес. %. Установлено, что использование метода коагуляционного осаждения позволяет получить материал, в котором МУНТ достаточно равномерно распределены в полимерной матрице [3].

Поликристаллические образцы гексаферритов синтезировались по обычной керамической технологии [7]. После предварительного измельчения в шаровой мельнице они подвергались обработке в высокоэнергетической планетарной мельнице типа МВП. Использовалось два режима: «мягкий» – энергонапряженность при помоле равна 15 г и «жесткий» – 65 г. При этом отношение массы шаров к массе порошка составляло 5:1 и 20:1 соответственно.

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры нанопорошков исследованы методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Shimadzu XRD 6000, CuK $\alpha$  – излучение). Для определения размеров частиц порошка в направлениях вдоль гексагональной оси ( $Lc$ ) и в базисной плоскости ( $La$ ), а также величины внутренних упругих микронапряжений исследовалось физическое уширение дифракционных линий семейств (001) и ( $hh0$ ). Величины микронапряжений могут быть оценены как произведения относительных изменений межплоскостных расстояний ( $\Delta d/dc$ ,  $\Delta d/da$ ) на модуль Юнга. Содержание рентгеновски аморфной фазы определялось по отношению интенсивности диффузного рассеяния к суммарной интенсивности пиков когерентного рассеяния.

Измерения спектров МП и ДП произведены на универсальном широкополосном радиоспектроскопе аккредитованного на техническую компетентность ЦКП «Центр радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов» [8]. Радиоспектроскоп микроволнового диапазона состоит из векторного анализатора цепей Agilent Technologies E8363B и набора трех многомодовых прямоугольных объемных резонаторов, охватывающих частотный диапазон от 3 до 13 ГГц. Для изготовления образцов использовались МУНТ с внешними диаметрами: 8–10 нм и длиной 10–30 мкм и порошки гексаферритов с линейными размерами частиц, не превышающими 100 нм. Для измерений были отобраны композиты с 2% весовой концентрацией МУНТ и 35% весовой концентрацией ферритовых порошков. Экспериментальные образцы представляли собой длинные тонкие плоскопараллельные стержни шириной 2–3 мм и длиной 60–70 мм. Толщина образцов составляла 0,20±0,03 мм.

В соответствии с методикой измерения поочередно снимаются амплитудно-частотные характеристики и измеряются:  $f_0$  и  $f$  – резонансные частоты, и полуширины ( $\Delta f_0$  и  $\Delta f$ ) резонансных кривых пустого и нагруженного резонатора, соответственно, при помещении образца в пучность магнитного или электрического полей. Эти данные используются для расчета и построения частотных зависимостей ДП или МП. Измерения проведены при температуре окружающего воздуха 22,5±0,5 °С.

Получено, что величина магнитной проницаемости исследуемых образцов при выбранной весовой концентрации ферритовых порошков в рассматриваемом частотном диапазоне практически не отличается от воздушной среды, заполняющей полость резонатора. Это связано со значительным уменьшением МП, вызванным перераспределением вкладов магнитных свойств поверхностной и объемной частей при переходе размеров частицы в нанометровую область [9] и малым объемным содержанием активной фазы композиционного материала. К сожалению, увеличить концентрацию

не удалось, так как связующее при больших включениях ферритового порошка не образует матричную структуру и образец рассыпается.

На рис. 1, 2 приведены частотные зависимости ДП композитов, наполнителями которых являются МУНТ,  $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$ , МУНТ+ $Ba_3Co_2Fe_{24}O_{41}$  (см. рис. 1) и МУНТ,  $BaFe_{12}O_{19}$ , МУНТ +  $BaFe_{12}O_{19}$  (см. рис. 2). Спектры ДП композитов с МУНТ показывают заметную частотную дисперсию с изменением ДП от 34 до 15. Величины ДП композитов с ферритовыми наполнителями Z и M типов в данной области частот постоянны и имеют значения порядка трех относительных единиц, немного превышая ДП полиметилметакрилата, что также говорит о малом объемном содержании магнитодиэлектрика. Добавление ферритов Z и M типов в композит ПММА+МУНТ устраняет дисперсию ДП, величина которой становится постоянной  $\epsilon' \approx 20$  отн. ед. во всем рассматриваемом диапазоне.

Добавление в композит с МУНТ порошка гексаферрита  $Co_{0,6}Zn_{1,4}W$  (рис. 3) не изменило характер частотной зависимости ДП, но увеличило её значение приблизительно на 5–7 отн. ед. во всем частотном диапазоне.

Таким образом, анализ результатов проведенных исследований показал, что композиты с МУНТ имеют частотную зависимость ДП в рассматриваемом диапазоне, а добавление в них наноразмерных порошков гексаферритов M- и Z-типов приводит к стабилизации ДП на уровне 20 отн. ед. Наноразмерный порошок гексаферрита W-типа, добавленный в композит, содержащий МУНТ, увеличивает величину его ДП примерно на 5–7 отн. ед.

Полученные спектры позволяют рассчитать характеристики (коэффициенты поглощения и отражения) поглотителя, который можно использовать в качестве элемента защиты от вредного воздействия микроволнового излучения.

Работа выполнена при частичной поддержке проектами: АВЦП № 2.1.1/13631 «Процессы формирования магнитных характеристик наноразмерных порошков и наноструктурных поликристаллических оксидных ферромагнетиков»; ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг., грантами РФФИ 11-02-98010-р\_сибирь\_а и № 11-02-90721 моб\_ст.

Авторы выражают благодарность профессору Е.П. Найдено за ценные советы и помощь в определении структурных характеристик оксидных ферромагнетиков.

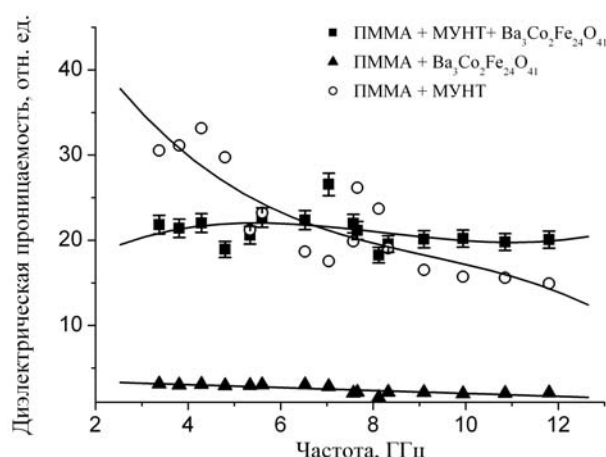


Рис. 1. Спектры диэлектрической проницаемости образцов композитов, содержащих МУНТ и/или порошок гексаферрита  $Co_2Z$

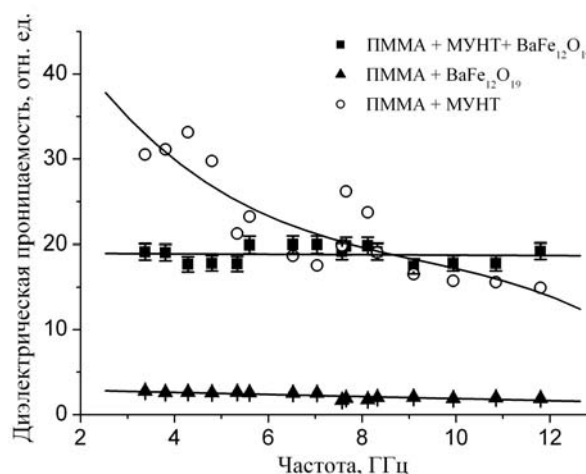


Рис. 2. Спектры диэлектрической проницаемости образцов композитов, содержащих МУНТ и/или порошок гексаферрита BaM

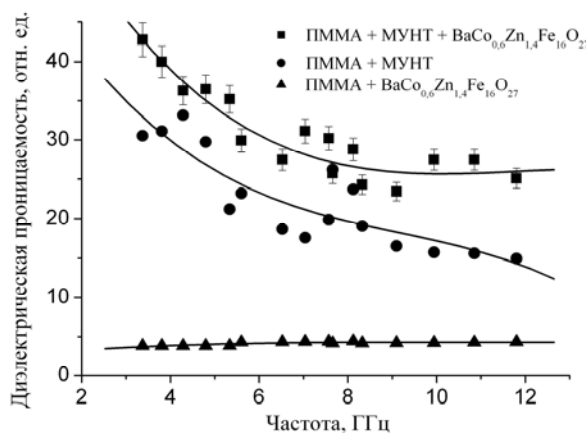


Рис. 3. Спектры диэлектрической проницаемости образцов композитов, содержащих МУНТ и/или порошок гексаферрита W-типа

*Литература*

1. Микроволновые характеристики композиционных материалов на основе нанопорошков гексаферритов / В.И. Сусяев, О.А. Доценко, А.Н. Бабинович и др. // Доклады ТУСУРа. – 2010. – № 2 (22), ч. 1. – С. 73–75.
2. Structure and properties of multiwall carbon nanotubes/polystyrene composites prepared via coagulation precipitation technique / I.N. Mazov, V.L. Kuznetsov, D.V. Krasnikov et al. // J. of Nanotechnology. – 2011. – Article ID 648324. – 7 p. – doi:10.1155/2011/648324.
3. 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.
4. Радиопоглощающий композиционный материал на основе карбонильного железа для миллиметрового диапазона длин волн / В.А. Журавлев, В.И. Сусяев, О.А. Доценко, А.Н. Бабинович // Изв. вузов. Физика. – 2010. – Т. 53, № 8. – С. 96–97.
5. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers / Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O.Yu. Podyacheva et al. // Carbon. – 2009. – Vol. 47, Issue B. – P. 1922–1926.
6. Эффекты электрон-электронного взаимодействия в многослойных углеродных нанотрубках / Е.Н. Ткачев, А.И. Романенко, О.Б. Анисеева и др. // Физика низких температур. – 2007. – Т. 33, № 2/3. – С. 364–368.
7. Рабкин Л.И. Технология ферритов / Л.И. Рабкин, С.А. Соскин, Б.Ш. Эпштейн. – М.: Госэнергоиздат, 1968. – 210 с.
8. Томский региональный центр коллективного пользования научным оборудованием [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://ckp.tsu.ru/main\\_page.vdom](http://ckp.tsu.ru/main_page.vdom), свободный (дата обращения: 28.07.2011).
9. Сусяев В.И. Оценка эффективной магнитной проницаемости композиционных радиоматериалов при достижении размеров частиц активной фазы нанометровой области / В.И. Сусяев, Е.Ю. Корovin // Доклады ТУСУРа. – 2010. – № 2 (22), ч. 1. – С. 175–177.

**Сусяев Валентин Иванович**

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

**Доценко Ольга Александровна**

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

**Кузнецов Владимир Львович**

Канд. хим. наук, зав. отделом Института катализа СО РАН, г. Новосибирск  
Тел.: (383-3) 26-97-50  
Эл. почта: [kuznet@catalysis.ru](mailto:kuznet@catalysis.ru)

**Мазов Илья Николаевич**

Канд. хим. наук, научный сотрудник Института катализа СО РАН, г. Новосибирск  
Тел.: (383-3) 26-97-50  
Эл. почта: [mazov@catalysis.nsk.su](mailto:mazov@catalysis.nsk.su)

**Кочеткова Ольга Александровна**

Студентка 5-го курса радиофизического факультета НИТГУ

Тел.: (382-2) 41-39-89

Эл. почта: [arg@mail.tsu.ru](mailto:arg@mail.tsu.ru)

Suslyayev V.I., Dotsenko O.A., Kuznetsov V.L., Mazov I.N., Kochetkova O.A.

**Electromagnetic characteristics of composite radio materials with nanosize and nanostructure fillers**

The results of measurements of electromagnetic characteristics of composites are presented: methylmethacrylate (PMMA) + multiwall carbon nanotubes (MWCNT); PMMA + nanopowders of M-, W-, Z- hexaferrite; PMMA + MWCNT+ nanopowders of M-, W-, Z- hexaferrite. The composites containing MWCNT have frequency dependence of dielectric permittivity. Adding of ferrite in nano-powder composites leads to stabilizing of dielectric permittivity. The results can be used for calculation of devices of a microwave range.

**Keywords:** permittivity, permeability, composite radio materials, hexaferrites, MWCNT, SHF.

---