

УДК: 537.8.029.6; 621.37.029.6

ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ ГЕКСАФЕРРИТОВ

Г.Е. КУЛЕШОВ, О.А. ДОЦЕНКО, О.А. КОЧЕТКОВА, В.И. СУСЛЯЕВ

Приведены результаты исследования частотных зависимостей комплексной магнитной и диэлектрической проницаемости композиционных материалов силикон/порошки гексаферритов. Проведено сравнение теоретических и экспериментальных концентрационных зависимостей электромагнитных параметров. Показано, что допирование феррита Z-типа ионами Ti^{2+} приводит к увеличению диэлектрической проницаемости.

Ключевые слова: электромагнитные характеристики, гексаферриты, СВЧ-измерения, композиты, поглотители, нерегулярные микрополосковые резонаторы, коаксиальная линия.

Введение

В последнее время растет интерес к новым радиоматериалам, имеющим перспективы применения в устройствах сверхвысокочастотной (СВЧ) и крайневисокочастотной (КВЧ) техники. Переход в данную область рабочих частот приводит к уменьшению размеров аппаратуры, но при этом возникает задача электромагнитной совместимости (ЭМС) работающих узлов радиоэлектронной техники. Для решения этой задачи материалы, используемые в качестве конструктивных или функциональных при разработке радиоэлектронных устройств, должны обладать необходимым комплексом физических и электромагнитных свойств: малый вес, твердость, эластичность, гидрофобность, большой коэффициент отражения/поглощения, большие величины магнитной и/или диэлектрической проницаемости и т.д. При решении конкретных задач ЭМС данные параметры могут варьироваться.

Сплошные материалы имеют большие величины электромагнитных параметров, но, как правило, и большой вес. Поэтому при разработке материалов для высокочастотной электроники более приемлемым оказывается использование композитов, так как при их создании можно получить совершенно новый материал с особым комплексом свойств. Величины комплексных значений диэлектрической и магнитной проницаемости композита зависят от электромагнитных свойств исходного материала, от степени его измельчения, формы частиц порошка и объемного содержания порошка в матрице [1].

В связи с отсутствием теории, описывающей в общем случае концентрационные зависимости, наиболее часто для обеспечения заданных электромагнитных свойств пользуются методом «проб и ошибок», экспериментальным путем подбирая концентрацию ком-

понентов композита. Проблема во много раз усложняется, если требуется решить задачу построения электромагнитного устройства, когда кроме знания электромагнитных характеристик требуется выбрать толщину, рабочую частоту, полосу рабочих частот и др. Предпочтительнее использовать прогнозный путь разработки новых материалов с заданными электромагнитными свойствами.

Выход может быть найден при использовании теории композиционных смесей, которая направлена на расчет концентрационной зависимости обобщенной проводимости – термин, объединяющий магнитную, диэлектрическую проницаемости, теплоемкость и др. физические параметры. Но на этом пути встречается множество проблем. Во-первых, в настоящее время разработано множество моделей концентрационной зависимости обобщенной проводимости, и выбор адекватной модели без проведения эксперимента практически невозможен. Во-вторых, правильность выбора модели затруднена реальной погрешностью измерения. В-третьих, при изменении концентрации возможен переход от одной модели к другой.

Поэтому исследование электромагнитных характеристик композиционных материалов с использованием экспериментальных исследований и теории композиционных смесей является актуальной задачей.

Выбор объекта исследования

Анализ научной литературы показал, что в качестве наполнителей современных композиционных смесей активно используют следующие материалы: порошки различных металлов [2], наноструктурные магнитные материалы [3], углеродные наноразмерные структуры [4, 5], порошки мультиферроиков [6–8] и другие.

Среди магнитных материалов особо выделяют гексагональные ферриты. Известно,

РАЗДЕЛ 3. КОМПОНЕНТЫ ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ И УПРАВЛЯЮЩИХ СИСТЕМ

что они имеют достаточно большие значения комплексных диэлектрической и магнитной проницаемостей в диапазоне СВЧ (порядка $\epsilon^* \approx 10 - i 4$ отн.ед., $\mu^* \approx 10 - i 8$ отн.ед.). При измельчении данные характеристики уменьшаются, но использование порошка в качестве наполнителя композита позволяет получить новый материал малого веса.

В качестве связующих композита можно использовать эпоксидную смолу, краску, лаки, компаунды, каучуки, силиконы и другие полимеры. Каждый из перечисленных материалов отличается областью применения, адгезией к наполнителю и механическими характеристиками.

Использование силикона, который сочетает высокие адгезионные свойства с гибкостью и пластичностью, и порошков гексаферритов различных структурных типов, позволило создать ряд магнитных эластомеров.

Экспериментальные образцы

Исследованы образцы композитов, содержащих гексагональные ферритмагнетики с размерами частиц не более 100 мкм, следующих составов:

- М-тип: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$;
- W-тип: $\text{BaCo}_{0,6}\text{Zn}_{1,4}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$;
- Z-тип: $\text{Ba}_3\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{23,2}\text{O}_{41}$.

Для изготовления образцов использовалась следующая схема. Проводился отбор активной фазы и связующего вещества. Производилось тщательное взвешивание наполнителя и связующего вещества на весах Shimadzu AUX – 320 (погрешность $\sim 0,5$ мг). После этого составные части композита соединялись в соответствующих пропорциях (по массе) и тщательно перемешивались до однородного состояния. Полученная смесь наносилась на специально изготовленную фторопластовую форму. В качестве армирующей основы для улучшения механических свойств покрытия использовалась тонкая полиамидная сетчатая ткань толщиной 12 мкм ($\epsilon \approx 1$ отн. ед.). Полимеризация готового изделия проводилась при комнатной температуре в течение нескольких часов.

Средства измерения

Исследование электромагнитных параметров композиционных материалов осуществлялось двумя методами измерений: волноводным, на основе коаксиальной линии передачи, и резонаторным, на основе нерегулярных микроволновых ползковых резонаторов (НМПР). Это позволило получать более полные экспериментальные данные, а также повысить точность и достоверность измерений.

Установка для измерения электромагнитных характеристик волноводным методом включала: векторный анализатор цепей Agilent Technologies E8363B и коаксиальные измерительные ячейки. Образцы изготавливались в форме шайб и подгонялись под размеры ячеек. В эксперименте измерялись S-параметры электромагнитной системы с пустой и нагруженной измерительной ячейкой. Для расчета μ^* и ϵ^* по измеренным значениям S-параметров использовался метод Николсона-Росса-Веира [9].

Измерительная установка на основе нерегулярного микрополоскового резонатора состояла из измерителя модуля коэффициента передачи и отражения P2M-04, набора измерительных ячеек и измерительно-вычислительного комплекса для сбора и обработки данных (персональный компьютер и программы обработки экспериментальных данных). Она позволяет проводить высокоточные измерения электромагнитных параметров в диапазоне от 0,1 до 2 ГГц.

Измерения электромагнитных характеристик проводились при температуре окружающего воздуха $22,0 \pm 1,0$ °C

Достоверность результатов измерений обеспечивалась сравнением полученных результатов с известными экспериментальными данными и согласованностью их между собой. Также сравнивались результаты вычисления комплексной магнитной проницаемости при обработке экспериментально полученных резонансных высших мод с результатами измерения на первой моде другого резонатора. Производился тщательный анализ реальных погрешностей измерения с вычислением доверительных интервалов.

Результаты измерений и обсуждение

Результаты измерений магнитной и диэлектрической проницаемости новых композитов на основе порошков различных гексаферритов и силикона в качестве связующего показаны на рисунке 1.

Построенная сравнительная зависимость показывает, что в рассматриваемой полосе частот гексаферрит Z-типа имеет большее значение магнитной проницаемости, чем W и M-типы. Это можно объяснить тем, что область естественного ферромагнитного резонанса у $\text{Ba}_3\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{23,2}\text{O}_{41}$ находится в районе 2–3 ГГц, а у $\text{BaCo}_{0,6}\text{Zn}_{1,4}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ в районе 5–6 ГГц. Этим также обусловлен более быстрый рост мнимой составляющей комплексной магнитной проницаемости. Значения диэлектрической проницаемости больше у композита на основе Z-типа гекса-

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 2, 2013

феррита (ϵ' порядка 5 отн.ед., а $\epsilon'' \sim 0,8$ отн.ед). Это, вероятно, обусловлено частичным замещением ионов Co^{2+} ионами Ti^{2+} , в результате чего образуется сегнетоэлектрическая фаза титаната бария, диэлектрическая проницаемость которого на данных частотах более 10 отн.ед. [10]. Значения ϵ^* у образцов с $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{BaCo}_{0,6}\text{Zn}_{1,4}\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ примерно равны и составляют порядка 5 отн.ед. для вещественной части и 0,8 отн.ед. для мнимой. При этом диэлектрическая проницаемость практически не изменяется с изменением частоты.

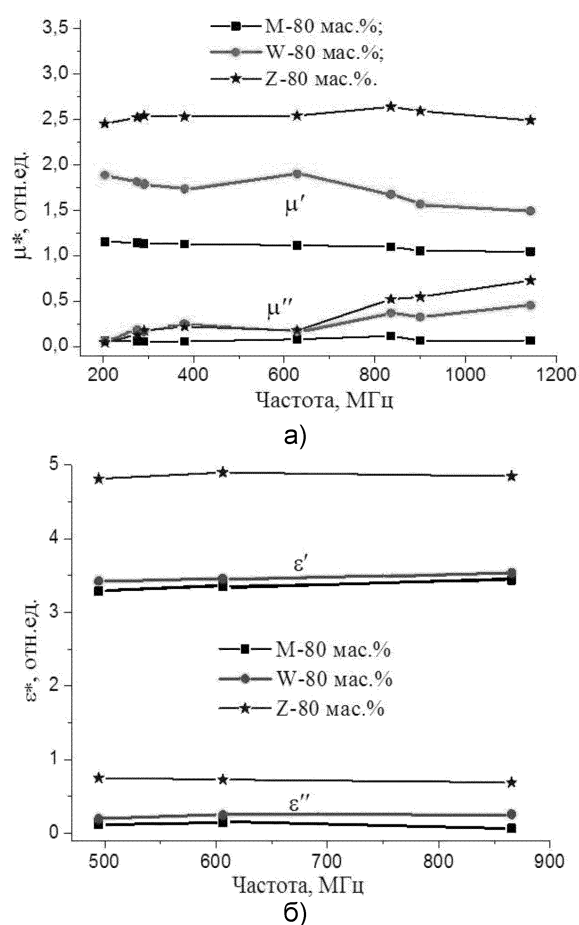


Рисунок 1 - Частотная зависимость комплексной магнитной (а) и диэлектрической (б) проницаемости композита на основе гексаферритов

Далее приведены результаты измерений магнитной и диэлектрической проницаемости композитов на основе порошков гексаферритов Z-типа и силикона (рисунок 2).

Видно, что с повышением массовой концентрации наполнителя в композите значения магнитной и диэлектрической проницаемости возрастают. При этом выраженной зависимости электромагнитных параметров от

частоты не наблюдается. Лишь мнимая часть комплексной магнитной проницаемости начинает возрастать на частотах порядка 2 ГГц.

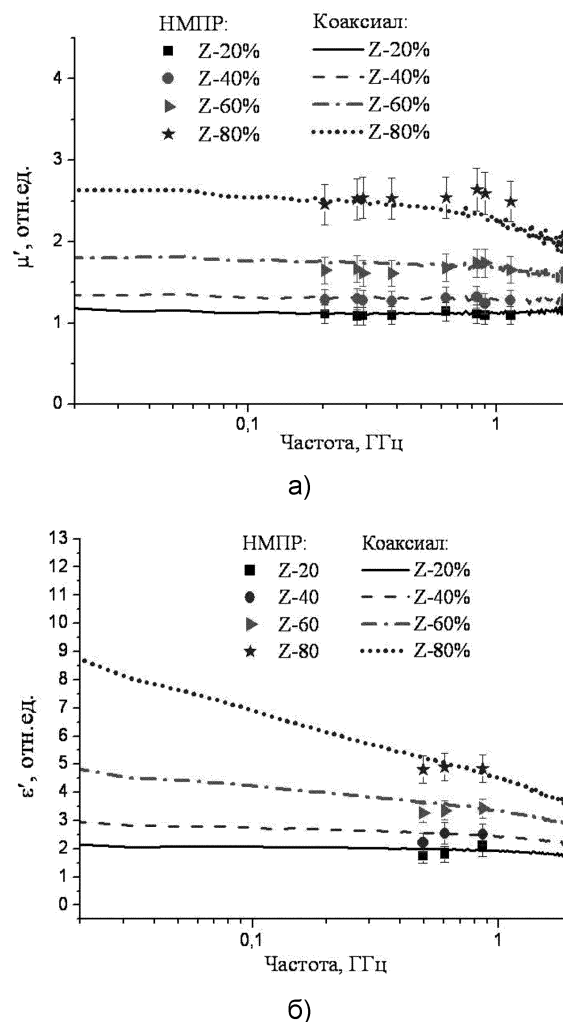


Рисунок 2 - Частотная зависимость комплексной магнитной (а) и диэлектрической (б) проницаемости композита на основе гексаферритов

Достаточно высокие значения комплексной магнитной и диэлектрической проницаемости у рассматриваемых образцов композитов указывают на возможность применения этих материалов в радиоэлектронной аппаратуре на исследованных частотах. При этом полученные концентрационные зависимости свидетельствуют о возможности использования исследованных композитов для создания радиоматериалов с заданными электромагнитными свойствами.

Также были проведены измерения электрофизических характеристик исследуемых композитов в коаксиальной измерительной ячейке, на частотах до 4 ГГц при толщине слоя $d=10$ мм.

РАЗДЕЛ 3. КОМПОНЕНТЫ ИНФОРМАЦИОННО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ И УПРАВЛЯЮЩИХ СИСТЕМ

Наименьшими значениями коэффициента поглощения (до 10 %) обладает слой материала на основе гексаферрита М-типа. В нем основное ослабление излучения происходит за счет отражения, которое на частотах порядка 2,5 ГГц достигает 40 %. Композиционный материал на основе гексаферрита W-типа сильнее ослабляет излучение. Коэффициенты отражения (на частоте 2,5 ГГц) и поглощения (на частоте 3,5 ГГц) достигают 40 %.

Лучшими поглощающими свойствами из исследованных образцов обладает слой композита на основе гексаферрита Z-типа (рисунок 3). Его коэффициент поглощения быстро растет с частотой и достигает 90% уже на 3,5 ГГц. При этом материал обладает низкими значениями коэффициента отражения.

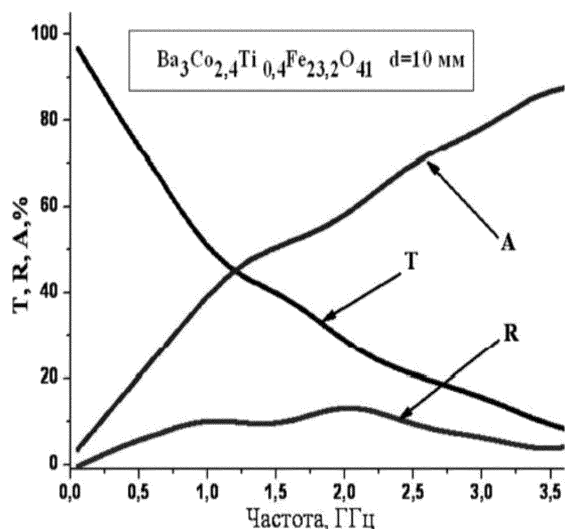


Рисунок 3 - Частотная зависимость коэффициентов прохождения (T), отражения (R) и поглощения (A) от слоя порошка гексаферрита

Результаты расчетов

Полученные экспериментальные результаты использовались для выбора наиболее близкой концентрационной зависимости из рассчитанных по, наиболее часто используемым исследователями моделям теории композиционных смесей [11]: Максвелла-Вагнера-Ботчера, Рэлея, Лихтенеккера, Зейделя, Лидермана и Зильберштейна-Ньютона-Брауна для высокочастотных полей.

Этот выбор был произведен с двумя целями: 1) получение наиболее близкого соотношения для прогнозирования изменения электродинамических характеристик композитов с разным заполнением; 2) для описания структуры композита, считая совпадение рассчитанных и измеренных значений отражением адекватности структур.

Расчет диэлектрической проницаемости производился на различных частотах для образцов исследуемых композитов.

На рисунке 4 представлены результаты сравнения расчетных концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости композиционного материала на основе гексаферрита Z-типа и экспериментальных данных на частотах 865 МГц и 4,8 ГГц.

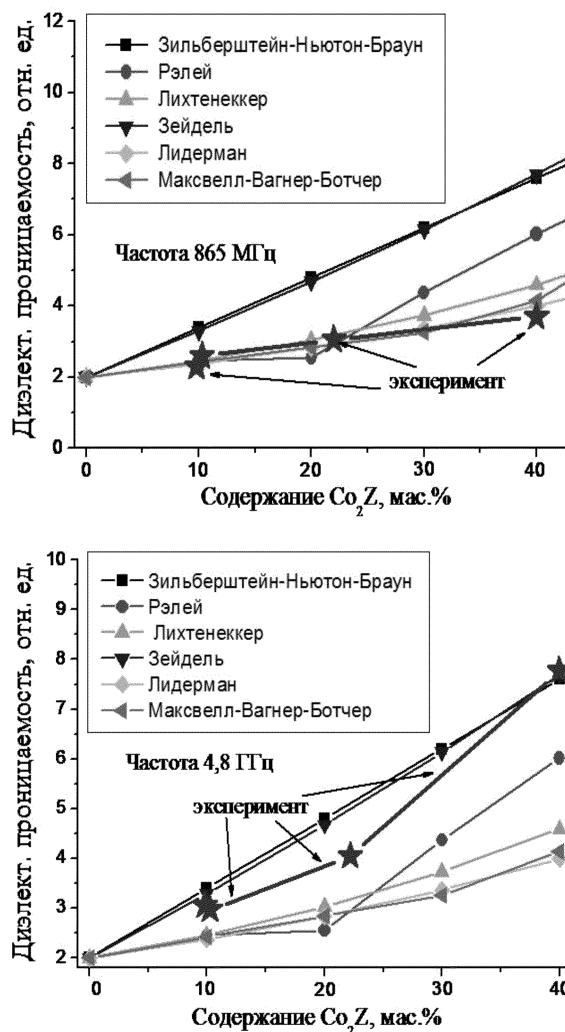


Рисунок 4 – Расчетные и экспериментальные концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости композиционных материалов на различных частотах

Из графиков видно, что на низких частотах наиболее точно экспериментальные данные описываются с использованием формул Максвелла-Вагнера-Ботчера и Лидермана. Причем для первой модели совпадение наблюдается лишь при небольших концентрациях наполнителя (менее 40 %), а далее наблюдается существенное отклонение от эксперимента. На основании этого можно за-

ключить, что при выбранных концентрациях наполнителя композит представляет собой немагнитную матрицу со сферическими включениями.

С повышением частоты экспериментальные результаты более точно описываются уже моделями Зейделя и Зильберштейна-Ньютона-Брауна для слоистых структур, причем практически полное совпадение наблюдается уже на частотах выше 10 ГГц при концентрациях ферритового наполнителя более 15 %.

Заключение

Показано, что допирование феррита Z-типа ионами Ti^{2+} приводит к увеличению диэлектрической проницаемости.

Полученные результаты указывают на возможность использования исследуемых материалов на основе порошков гексаферритов для снижения уровня электромагнитного радиоизлучения. Выбранный диапазон излучения в настоящее время интенсивно используется для создания радиоэлектронной аппаратуры различного назначения, поэтому исследуемые композиты перспективны для применения в качестве отражающих и поглощающих материалов.

Концентрационные зависимости обобщенной проводимости, вычисленные на разных частотах, для диэлектрической проницаемостей описываются разными формулами теории композиционных смесей, отражающими различные структуры композита.

В дальнейшем планируется провести исследование электромагнитных характеристик многофазных систем на основе магнитных и диэлектрических материалов СВЧ и КВЧ диапазонов.

Благодарности

Благодарим за любезно предоставленные материалы для исследований сотрудников ОСМ ТНЦ СО РАН В.И. Итина и Р.В. Мина, а также профессора ТГУ Е.П. Найдена.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проектами ГК 14.513.11.0055, 11661р/17206 и РФФИ № 12-02-31668 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев, А.Г. Магнитные эластомеры / А.Г. Алексеев, А.Е. Корнев. – М: Химия, 1987. – 240 с.
2. Казанцева, Н.Е. Перспективные материалы для поглотителей электромагнитных волн сверхвысокочастотного диапазона / Н.Е. Казанцева, Н.Г. Рывкина, И.А. Чмутин // Радио-

техника и электроника. – 2003. – Т. 43, № 2. – С. 196–209.

3. Liu, T. 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.
4. Доценко, О.А. Микроволновые характеристики композиционных смесей, содержащих наноразмерные порошки сегнетоэлектриков и ферритов / О.А. Доценко, В.И. Сусляев, Д.В. Вагнер и др. // Доклады ТУСУРа. – 2012. – № 2 (26), ч. 2. – С. 59–63.
5. Mazov, I.N. 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.
6. Голицына, О.М. Диэлектрические свойства пленочных материалов на основе полиэтилен-терефталата и поликарбоната с сегнетоэлектрическими включениями / О.М. Голицына, С.Н. Дрождин // ФТТ. – 2012. – Т. 54, № 8. – С. 1503–1506.
7. Кулешов, Г.Е. Электромагнитные характеристики защитных покрытий на основе порошков гексаферритов, углеродных наноструктур и мультиферроиков / Г.Е. Кулешов, О.А. Доценко, О.А. Кочеткова // Ползуновский вестник. – 2012. – №2/1. – С. 163–167.
8. Афанасьев, В.П. Золь-гель синтез наноструктурированных сегнетоэлектрических пленок для электроники / В.П. Афанасьев, О.А. Шилова [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://rusnano-tech09.rusnanoforum.ru/Public/LargeDocs/theses/rus/section/11/09_Tezisy_Afanas_ev_rus.pdf, свободный (дата обращения: 25.08.2012).
9. Measurement of Dielectric Material Properties // Application Note: Rohde & Schwarz. – 2012. – 36 p.
10. Weiwei, Ling. Low-temperature sintering and electromagnetic properties of ferroelectric ferromagnetic composites / Weiwei Ling, Huaiwu Zhang, Yuanqiang Song, Yingli Liu, Yuanxun Li, Hua Su // J. Magn. Magn. Mat. – 2009. – V. 321. – P. 2871–2876.
11. Шевченко, В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов / В.Г. Шевченко. – М: МГУ, 2010. 99 с.

К.ф.-м.н., доцент В.И. Сусляев – susl@mail.tsu.ru; к.ф.-м.н., доцент О.А. Доценко – apr@mail.tsu.ru; ассистент Г.Е. Кулешов – grigorij-kge@sibmail.com; магистрант О.А. Кочеткова – olechka0991@mail.ru; Томский государственный университет, радиофизический факультет, кафедра радиоэлектроники, apr@mail.tsu.ru, тел. (3822) 41-39-89.