

Д. т. н. А. А. Лепешев<sup>1</sup>, А. В. Павлов<sup>1</sup>, д. ф.-м. н. Н. А. Дрокин<sup>2,3</sup>,  
А. И. Малкин<sup>4</sup>, д. т. н. В. С. Кийко<sup>4</sup> (✉), к. т. н. Н. С. Князев<sup>4</sup>

<sup>1</sup> ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет»,  
г. Красноярск, Россия

<sup>2</sup> ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный  
центр СО РАН», г. Красноярск, Россия

<sup>3</sup> ФГБОУ ВО «Сибирский аэрокосмический университет  
имени академика М. Ф. Решетнева», г. Красноярск, Россия

<sup>4</sup> ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет», Екатеринбург,  
Россия

УДК 661.845:666.3

## ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК (BeO + TiO<sub>2</sub>)-КЕРАМИКИ МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Получена электропроводная двухкомпонентная BeO-керамика с добавками микро- и нанокристаллического порошка TiO<sub>2</sub>, которая может быть использована в качестве материала поглотителя рассеянного СВЧ-излучения в электронных устройствах большой мощности. Природа возникновения электрической проводимости и поглощения СВЧ-поля в (BeO + TiO<sub>2</sub>)-керамике окончательно не установлена. Методом импедансной спектроскопии впервые исследованы электрические и диэлектрические характеристики данной керамики в диапазоне частот от 100 Гц до 100 МГц в зависимости от присутствия в составе BeO-керамики микро- и наноразмерной фазы TiO<sub>2</sub>. Установлено, что статическое сопротивление керамики с добавкой нанопорошка TiO<sub>2</sub> существенно уменьшается по сравнению с сопротивлением исходной керамики с микропорошком TiO<sub>2</sub>. Показано, что действительная и мнимая компоненты диэлектрической проницаемости исследуемых керамик возрастают до аномально больших величин при понижении частоты действующего электрического поля, а в области высоких частот  $f \geq 10^8$  Гц начинается процесс диэлектрической релаксации, приводящий к росту тангенса угла диэлектрических потерь. Определены диэлектрические характеристики образцов керамики в условиях блокирования сквозной проводимости. Рассмотрено влияние добавок микропорошка TiO<sub>2</sub> на процессы диэлектрической поляризации при увеличении частоты до  $12 \cdot 10^9$  Гц.

**Ключевые слова:** (BeO + TiO<sub>2</sub>)-керамика, электрофизические свойства, импеданс, частотная зависимость, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь.

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большое внимание уделяется синтезу и исследованию нанофазной высокотемпературной керамики с повышенной плотностью, теплопроводностью, особыми структурными и электрофизическими свойствами, полезными для электронной техники и приборостроения [1–6]. Особый интерес представляет BeO-керамика, электрофизические характеристики которой могут претерпевать существенные изменения при добавлении в

ее состав микропорошка TiO<sub>2</sub> в количестве от 5–40 мас. % [2, 4–6]. Такая керамика используется в приборах электронной техники большой мощности в качестве материала поглотителя рассеянного СВЧ-излучения. Влияние добавок нанопорошка TiO<sub>2</sub> на свойства таких поглотителей не исследовано. Экспериментально установлено, что поглощающие свойства (BeO + TiO<sub>2</sub>)-керамики обусловлены многими факторами, но в первую очередь ее электропроводностью. В исходном состоянии BeO-керамика обладает высокой температурой плавления ~ 2547 °C, высокой теплопроводностью (280–320 Вт/(м·К)) и относится к классу диэлектриков с большой шириной запрещенной зоны (~10,8 эВ) с объемным удельным сопротивлением  $\rho \sim 10^{15}$  Ом·см при комнатной температуре [3]. Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  чистой BeO-керамики имеет



В. С. Кийко  
E-mail: v.kijko@mail.ru

величину 6,9–7,2, а диэлектрические потери на частоте 1 МГц не превышают значения  $\text{tg} \delta = 3 \cdot 10^{-4}$  [2–4].

При синтезе керамики с добавкой  $\text{TiO}_2$  происходит изменение ее плотности в диапазоне 2,8–3,2 г/см<sup>3</sup> и уменьшение теплопроводности в диапазоне 150–65 Вт/(м·К) [4]. Если после спекания провести дополнительное прокаливание керамики в восстановительной атмосфере ( $\text{CO}$  или  $\text{H}_2$ ) при 1480 °С в течение 1,5–2,0 ч, то полученные образцы становятся электропроводными с удельной проводимостью в пределах от  $8 \cdot 10^{-8}$  до  $4 \cdot 10^{-1}$  (Ом·см)<sup>-1</sup> [5]. Аналогичное возрастание проводимости происходит и при непосредственном спекании порошков  $\text{BeO}$  и  $\text{TiO}_2$  в вакууме в печах с графитовой футеровкой, графитовыми нагревателями и графитовой засыпкой в диапазоне 1450–1540 °С [6]. Термообработка керамики в атмосфере  $\text{CO}$  приводит к более сильному возрастанию не только проводимости, но и способности поглощать СВЧ-излучение в гигагерцевом диапазоне частот [7, 8].

Оксид бериллия низкотемпературной модификации ( $\alpha\text{-BeO}$ ) в обычных условиях кристаллизуется в структуре типа вюртцита, образованной плотной гексагональной упаковкой ионов кислорода с тетраэдрическими и октаэдрическими пустотами [9]. Ионы бериллия занимают половину тетраэдрических пустот и формируют гексагональную подрешетку.  $\text{TiO}_2$  принадлежит к классу оксидов переходных металлов и имеет несколько модификаций, в данном случае — это рутил, который обладает тетрагональной кристаллической структурой. Валентная зона  $\text{TiO}_2$  образована внешними  $p$ -электронами кислорода, а дно зоны проводимости преимущественно возбужденными ионами титана [10]. Особое значение для электронных свойств  $\text{TiO}_2$  именно рутильной модификации объясняется наличием частично восстановленного титана ( $\text{Ti}^{3+}$ ), уровень которого расположен примерно на 0,2–0,8 эВ ниже дна зоны проводимости [11]. Эти ионы выступают в качестве доноров, приводя к электронному типу проводимости. Наличие  $\text{Ti}^{3+}$  определяет и проводимость получаемого оксида титана, удельное сопротивление которого уменьшается от величины  $10^7$  до  $10^2$  Ом·см [12].

При спекании  $\text{BeO} + \text{TiO}_2$  в печах с углеродными нагревателями в графитовой засыпке, вероятно, происходит внедрение углерода во внутреннюю область керамики, что может влиять на величину проводимости. По результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [13] установлено, что на границах между кристаллитами  $\text{BeO}$  в присутствии микро- или наночастиц  $\text{TiO}_2$  могут возникать пока не установленные кристаллические фазы, обладающие как проводящими, так и диэлектрическими свойствами.

Электрофизические свойства данной керамики практически еще не изучены. Прово-

дящие прослойки, возникающие на поверхности керамических кристаллитов, приводят к сложным траекториям движения носителей тока, которые могут зависеть от частоты и величины приложенного к образцу переменного электрического поля. Подвижные заряды могут накапливаться на границах отдельных кристаллитов, и это может способствовать появлению внутренних неоднородных электрических полей, усложняющих процессы движения и релаксации носителей тока. Основная задача настоящей работы — отработка технологии изготовления экспериментальных образцов  $\text{BeO}$ -керамики с добавками микро- и нанокристаллической фазы  $\text{TiO}_2$  и изучение влияния добавок на процессы электропереноса и поляризацию данной керамики методом измерения электрического импеданса в диапазоне частот от 100 Гц до 100 МГц.

## ФОРМОВАНИЕ И СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ

В качестве исходного образца двухкомпонентной керамики использовался образец состава  $\text{BeO} + 30 \text{ мас. \% TiO}_2$ . Для изготовления такой керамики по заводской технологии применяется обожженный порошок  $\text{BeO}$  со средним размером кристаллитов 1,0–1,5 мкм и микронный порошок  $\text{TiO}_2$  (ТУ 6-10-727–78) с таким же размером частиц. В микронный порошок добавляли 1 мас. % нанодисперсного порошка  $\text{TiO}_2$  (размерами 30–50 нм), полученного на плазмохимическом реакторе низкого давления [14].

Получали образцы  $\text{BeO}$ -керамики с добавкой 30 мас. % порошка  $\text{TiO}_2$  микронного размера и 20 мас. %  $\text{TiO}_2$  микронного размера, в которую дополнительно вводили 1 мас. % нанопорошка  $\text{TiO}_2$ .

Исходные компоненты шихты  $\text{BeO} + \text{TiO}_2$  перемешивали в специально разработанном реакторе импеллерного типа в дистиллированной воде в условиях непрерывного барботирования сжатым воздухом. Далее были приготовлены шликерные массы на основе органической связки: воска, парафина, олеиновой кислоты из расчета потерь при прокаливании 9,5 %. Воск-парафиновая связка закладывались в соотношении, мас. %: парафин 82, воск 15, олеиновая кислота 3. Работы по формованию заготовок проводили на установке длиномерного литья термопластичных шликеров. Получали образцы круглого сечения в виде стержней диаметром 12 и длиной 20 мм. После операции выжигания органической связки и спекания образцов в восстановительной атмосфере (в графитовой засыпке с использованием форвакуумной печи с углеродными нагревателями) стержни шлифовали алмазным инструментом до диаметра  $7,0_{-0,1}$  мм и резали на диски толщиной  $1,0_{-0,1}$  мм. Технология получения обоих типов образцов

(BeO + TiO<sub>2</sub>)-керамики с микронным порошком и с добавлением нанопорошка TiO<sub>2</sub> совпадала.

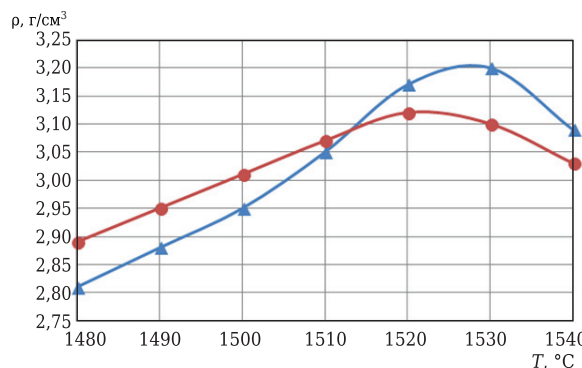
Оптимальный температурный режим спекания подбирали по максимальному значению кажущейся плотности и размеру кристалла. Нагрев печи производили с шагом по 100 °С/ч в интервале 1480–1540 °С, выдержка при максимальной температуре 1 ч, охлаждение до 1200 °С под нагрузкой, далее — естественное охлаждение. С увеличением температуры спекания прямо пропорционально возрастает плотность  $\rho$  образцов (рис. 1). При достижении 1520 °С наблюдается максимальная  $\rho$  (3,2 г/см<sup>3</sup>) у образцов с микронным порошком TiO<sub>2</sub>. Дальнейшее увеличение температуры спекания этих образцов приводит к снижению  $\rho$ . Это согласуется с данными работы [15], где показано, что введение в BeO-керамику микронного порошка TiO<sub>2</sub> в количестве 5, 10, 20 и 30 мас. % в одинаковых термодинамических условиях в процессе спекания сопровождается увеличением  $\rho$  от 2,8 до 3,2 г/см<sup>3</sup>. В образцах с добавлением 1 мас. % нанопорошка TiO<sub>2</sub> в состав BeO + 20 мас. % TiO<sub>2</sub> (мкм) максимальная  $\rho$  образцов не превышала 3,12 г/см<sup>3</sup>. Для достоверности полученного результата по определению закрытой плотности образцов в зависимости от температуры спекания плотность анализировали на десяти различных образцах из одной и той же партии порошков. Среднеквадратичное отклонение измеренных значений не превышало 1 %.

Микроструктуру экспериментальных образцов исследовали на растровом (сканирующем) электронном микроскопе с приставкой энергодисперсионного микроанализа JSM-6390LV (рис. 2).

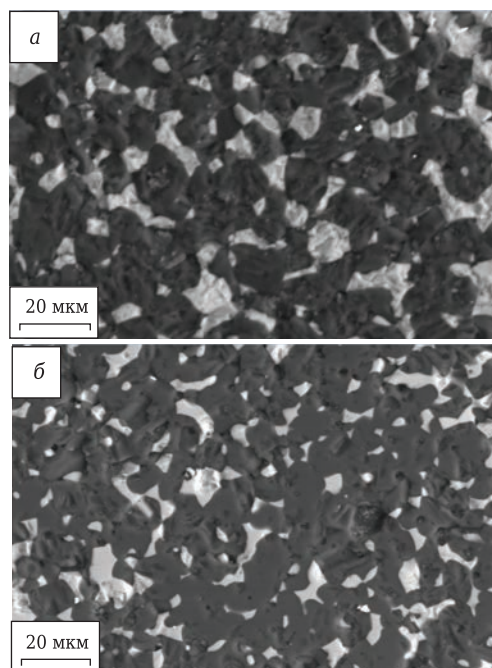
Керамика состава BeO + 30 мас. % TiO<sub>2</sub> (мкм) представляет собой механическую смесь с достаточно крупными включениями TiO<sub>2</sub> (см. рис. 2, а). В структуре наблюдается неравномерное распределение микрокристаллов TiO<sub>2</sub> с образованием сравнительно крупных скоплений. При этом структурные элементы TiO<sub>2</sub> стремятся к более округлой форме, также наблюдаются области сгруппированных кристаллитов. В образцах керамики с добавкой наночастиц структурные элементы TiO<sub>2</sub> имеют значительно меньшие размеры, при этом наблюдаются тонкие и вытянутые фрагменты. Нанопорошок TiO<sub>2</sub> смачивает поверхность BeO-микрокристаллов, растекаясь по их поверхности (см. рис. 2, б). Расплав ограничивает скорость рекристаллизации микрокристаллов BeO.

### ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ БЕРИЛЛИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Проведено сравнение электрофизических свойств керамики BeO + 30 мас. % TiO<sub>2</sub> (мкм) и BeO + 20 мас. % TiO<sub>2</sub> (мкм) с добавкой 1 мас. %



**Рис. 1.** Зависимость кажущейся плотности  $\rho$  от температуры спекания образцов керамики: ▲ — BeO + 30 мас. % TiO<sub>2</sub> (мкм); ● — BeO + 20 мас. % TiO<sub>2</sub> (мкм) + 1 мас. % TiO<sub>2</sub> (нано)



**Рис. 2.** Микроструктура образцов: а — BeO + 30 мас. % TiO<sub>2</sub> (мкм); б — BeO + 20 мас. % TiO<sub>2</sub> (мкм) + 1 мас. % TiO<sub>2</sub> (нано). Светлое — TiO<sub>2</sub>, темное — BeO

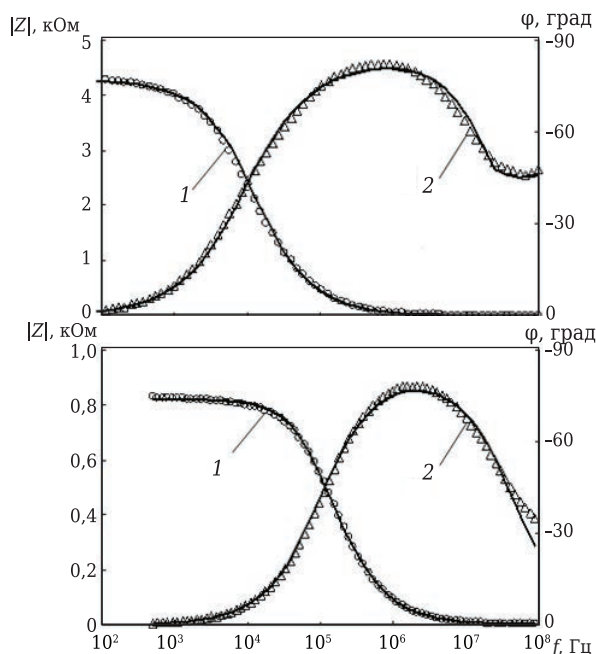
TiO<sub>2</sub> (нано). Измерения частотной зависимости импеданса полученных образцов проводили на анализаторе спектров Agilent E5061B в диапазоне частот от 10 Гц до 100 МГц. Сущность данного метода заключается в определении электрофизических характеристик композитных материалов в зависимости от частоты переменного напряжения, подаваемого на электроды, между которыми находится образец. Измерение модуля импеданса  $|Z|$  основано на определении мгновенных значений переменного тока, текущего через образец. Одновременно фиксируется и сдвиг фазы между током и напряжением [16].

Для измерений импедансных характеристик полученных керамик на торцевые поверхности образцов диаметром 7,0<sub>-0,1</sub> и толщиной 1,0<sub>-0,1</sub> мм прикатывали тонкий (~0,2 мм) слой индия,



который прижимали к поверхностям образца миниатюрной струбциной для обеспечения стабильного контакта на постоянном и переменном токах. С помощью игольчатых штырей подготовленную ячейку с керамикой подключали к измерителю импеданса и регистрировали на электронный носитель частотную зависимость импеданса  $|Z|$  и угол сдвига фазы  $\varphi$  между током и напряжением. Затем рассчитывали частотные зависимости действительной ( $Z' = |Z| \cdot \cos\varphi$ ) и мнимой ( $Z'' = |Z| \cdot \sin\varphi$ ) компонент импеданса, которые позволяют определять основные комплексные электрофизические характеристики исследуемого материала (рис. 3).

На рис. 3 приведены результаты измерения частотной зависимости модуля импеданса  $|Z|(f)$  и угла сдвига фазы  $\varphi(f)$  между током и напряжением для двух подготовленных образцов керамики.

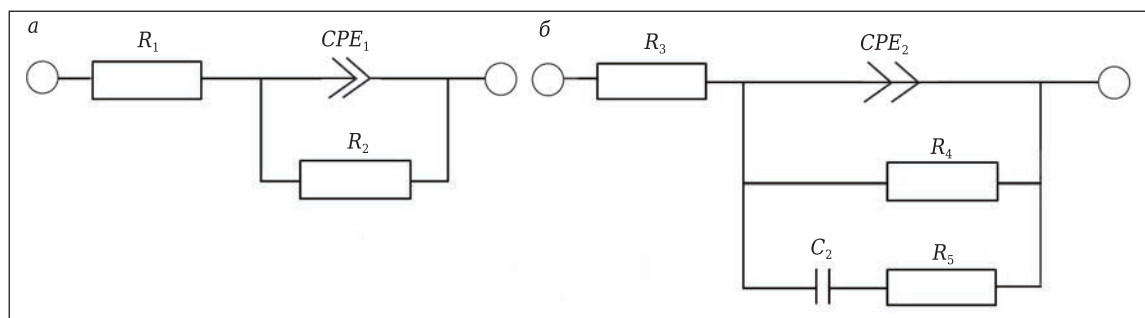


**Рис. 3.** Частотные зависимости  $Z$  (1) и  $\varphi$  (2) (белые маркеры) для двух образцов керамики: *a* — с 30 мас. %  $\text{TiO}_2$  (мкм); *б* — с 20 мас. %  $\text{TiO}_2$  (мкм) с добавкой 1 мас. %  $\text{TiO}_2$  (нано). Сплошные линии — результат аппроксимации импедансных спектров с помощью эквивалентных электрических схем (рис. 4)

Для образца с добавкой микронного порошка  $\text{TiO}_2$  (см. рис. 3, *a*)  $|Z|$  в области низких частот  $f \sim 10^3$  Гц имеет значение примерно 4,3 кОм и с возрастанием частоты до  $f \sim 10^8$  Гц монотонно уменьшается до 3,6 Ом. Фазочастотная характеристика керамики начинается почти с нуля, так как на низких частотах через образец протекает лишь действительная компонента тока, определяемая статическим сопротивлением материала. При увеличении частоты электрического поля появляется реактивная (емкостная) составляющая тока, поэтому  $\varphi$  увеличивается до  $-82^\circ$  на частоте  $10^6$  Гц (см. рис. 3, *a*). С дальнейшим ростом частоты вновь происходит уменьшение  $\varphi$  до  $-47^\circ$  на частоте  $10^8$  Гц. Для керамики, содержащей наночастицы  $\text{TiO}_2$  (см. рис. 3, *б*), низкочастотные значения  $|Z|$  существенно уменьшились и составляют 830 Ом. Фазовый угол на частотах  $f < 10^3$  Гц практически равен нулю, однако на частотах  $f > 10^5$  Гц характер поведения  $|Z|(f)$  и  $\varphi(f)$  почти идентичен предыдущему образцу.

В методе импеданса для анализа резистивно-емкостных свойств исследуемых веществ и для понимания происходящих в них электрофизических процессов принято использовать метод построения подходящих электрических схем, импеданс которых согласуется с экспериментом. Различные радиотехнические элементы этих схем могут моделировать не только внутреннюю часть образца, но также поверхностные свойства и даже возникающий в некоторых случаях интерфейс вблизи электрических контактов. Для данных образцов керамики с помощью специальной программы EISA-analyzer были подобраны наиболее подходящие эквивалентные схемы (см. рис. 4). Результаты численной аппроксимации импедансных спектров с помощью этих эквивалентных схем показаны на рис. 3 сплошными линиями.

Обе схемы содержат обычные радиотехнические элементы  $R$ -сопротивление и  $C$ -емкость. В этих схемах присутствует линейно-зависимый параметр, искусственный элемент постоянной фазы (CPE), который в некоторой степени отражает электрические свойства самых разных структурно-неоднородных материалов. Импеданс



**Рис. 4.** Эквивалентные схемы для образцов: *a* —  $\text{BeO} + 20$  мас. %  $\text{TiO}_2$  (мкм) + 1 мас. %  $\text{TiO}_2$  (нано); *б* —  $\text{BeO} + 30$  мас. %  $\text{TiO}_2$  (мкм)

данс ( $Z_{CPE}$ ) этого элемента записывается в следующем виде [17]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(i\omega)^\eta} = \frac{1}{A\omega^\eta} \left[ \cos\left(\eta \frac{\pi}{2}\right) - i \sin\left(\eta \frac{\pi}{2}\right) \right], \quad (1)$$

где  $A$  — числовой множитель;  $\omega$  — круговая частота;  $i$  — мнимая единица;  $\eta$  — показатель степени, определяющий характер частотной зависимости импеданса ( $-1 \leq \eta \leq 1$ ).

Элемент  $CPE$  имеет как действительную, так и мнимую компоненту. Для целых значений  $\eta = 1, 0, -1$  элемент  $CPE$  вырождается до обычных  $C, R, L$  элементов. Дробные значения показателя степени  $\eta < 1$  формально характеризуют кластерную структуру материала.

Наиболее простая электрическая схема для керамики с нанопорошком  $TiO_2$  (см. рис. 4, а) содержит всего три элемента: сопротивление  $R_1 = 2,9$  Ом,  $R_2 = 827$  Ом и элемент  $CPE_1$  с числовым множителем  $A_0 = 5,32 \cdot 10^{-9}$  и показателем степени, близким к единице,  $\eta = 0,92$ . Меньшее количество сопротивлений в схеме для образца с добавкой нанопорошка  $TiO_2$ , как будет показано далее, способствует увеличению удельной проводимости, тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости. Можно отметить, что сопротивление  $R_2$  практически совпадает по величине с низкочастотным импедансом  $|Z|$  данной керамики (830 Ом) и естественно моделирует статическое сопротивление керамики. Сопротивление  $R_1 = 2,9$  Ом в области радиочастот остается практически не замеченным, однако с ростом частоты, когда импеданс образца уменьшается, это сопротивление вносит ощутимый вклад в формирование импедансного спектра. В частности, именно это сопротивление в области высоких и, возможно, сверхвысоких частот приводит к наблюдаемому в спектре импеданса уменьшению фазы протекающего через образец переменного тока.

Для образца керамики с добавкой микронного порошка  $TiO_2$  частотная зависимость импеданса показана на рис. 3, а, а эквивалентная схема — на рис. 4, б. Эта схема более сложная и помимо элемента  $CPE_2$  содержит две параллельные цепи, одна из которых состоит из сопротивления  $R_4 = 4300$  Ом, моделирующего статическое сопротивление керамики. Вторая цепь образована последовательно включенными элементами  $C_2 = 2,9 \cdot 10^{-8}$  Ф и  $R_5 = 4$  Ом, которые формируют импедансные характеристики в области средних частот. Элемент  $CPE_2$  имеет числовой множитель  $A_0 = 2,9 \cdot 10^{-8}$  и показатель степени  $n = 0,72$ . Этот показатель степени означает, что элемент  $CPE_2$  можно трактовать как частотно-зависимую емкость и одновременно как частотно-зависимое сопротивление. Резистор  $R_3$ , как и для предыдущего образца, служит для моделирования высокочастотных электрических потерь. Для моделирования импеданса в дециметровом и сантиметровом диапазоне длин волн

может потребоваться введение дополнительных элементов.

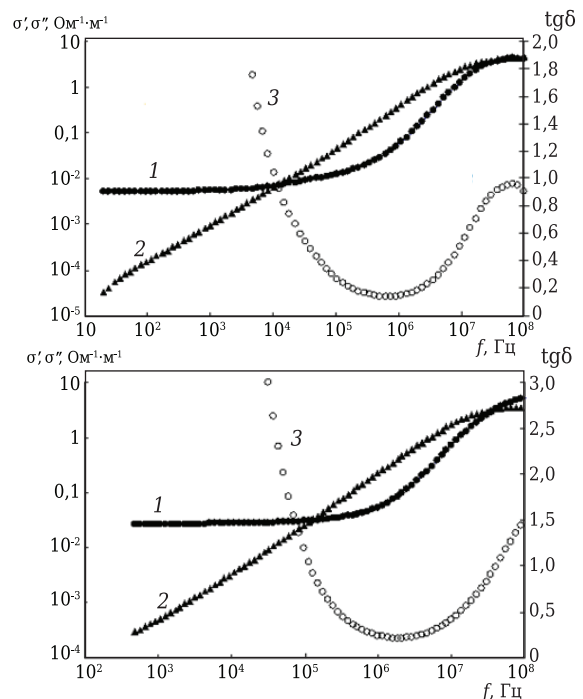
Кластерная структура этой проводящей керамики отражается и на таких электрофизических характеристиках материала, как удельная проводимость и диэлектрическая проницаемость. По экспериментально измеренным спектрам импеданса проводился расчет действительной и мнимой компонент удельной проводимости ( $\sigma'$ ,  $\sigma''$ ) и диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$ ) в соответствии со следующими формулами [18] (рис. 5):

$$\sigma'(\omega) = Y'(\omega) \frac{d}{S} = \frac{Z'(\omega)}{|Z(\omega)|^2} \frac{d}{S}; \quad \sigma''(\omega) = Y''(\omega) \frac{d}{S} = \frac{-Z''(\omega)}{|Z(\omega)|^2} \frac{d}{S}; \quad (2)$$

$$\epsilon'(\omega) = \frac{-Z''(\omega) d}{\epsilon_0 \omega |Z(\omega)|^2 S}; \quad \epsilon''(\omega) = \frac{Z'(\omega) d}{\epsilon_0 \omega |Z(\omega)|^2 S}, \quad (3)$$

где  $Y'(\omega)$  и  $Y''(\omega)$  — действительная и мнимая компоненты адмиттанса керамики;  $d$  — толщина пластины исследуемой керамики;  $S$  — площадь контактов измерительной емкостной ячейки;  $\epsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума.

В области низких частот  $f \leq 10$ – $10^5$  Гц  $\sigma'$  образцов мало зависит от частоты и составляет  $5,1 \cdot 10^{-3}$  (см. рис. 5, а) и  $2,7 \cdot 10^{-2}$  Ом $^{-1}$ ·м $^{-1}$  (см. рис. 5, б). Однако в интервале частот  $f \sim 10^4$ – $10^8$  Гц  $\sigma'$  обоих образцов монотонно возрастает более чем на два порядка. Мнимая компонента проводимости  $\sigma''(\omega)$  обоих образцов керамики возрастает с увеличением частоты почти линейно и определяется величиной их эффективной емкости  $\sigma''(\omega) =$



**Рис. 5.** Частотная зависимость действительной  $\sigma'$  (1) и мнимой  $\sigma''$  (2): а — образец состава BeO + 30 мас. %  $TiO_2$  (мкм); б — образец состава BeO + 20 мас. %  $TiO_2$  (мкм) + 1 мас. %  $TiO_2$  (нано). На правой оси приведены частотные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $tg\delta$  (3)

$= \omega \cdot C$ . Однако при подходе к частоте  $f \sim 100$  МГц имеется тенденция к отклонению от линейности в связи с появлением высокочастотной дисперсии диэлектрической проницаемости образцов и их емкости. Тангенс угла диэлектрических потерь  $\text{tg}\delta$  для образца с микронным порошком  $\text{TiO}_2$  (см. рис. 5, а) минимален на частоте  $f \sim 1$  МГц, где реактивная компонента проводимости (кривая 2) преобладает над активной компонентой (кривая 1). Максимум  $\text{tg}\delta$  для этой керамики выявляется при подходе к частоте  $f \sim 100$  МГц. На этой частоте  $\sigma'$  становится сравнимой с  $\sigma''$  (см. рис. 5, а). В образце с нанопорошком максимум  $\text{tg}\delta$ , вероятно, находится на частотах  $f > 100$  МГц и на этой частоте имеет значение 1,5 (см. рис. 5, б).

Для выяснения возможных причин возрастания  $\sigma'$  с ростом частоты проводилась численная аппроксимация электрических спектров с помощью универсального соотношения [19]:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + a \cdot \omega^s, \quad (4)$$

где  $\sigma_{dc}$  — стационарное значение проводимости;  $a$  — численный коэффициент;  $s$  — показатель степени,  $0 < s \leq 1$ .

Для образца с порошком микронного размера  $\text{TiO}_2$  (см. рис. 5, а, кривая 1) был получен показатель степени  $s = 0,94$ , который близок к единице и указывает на проводимость, которая осуществляется перетеканием носителей тока от одного проводящего массива к другому. Однако формальное значение  $s < 1$  может говорить о присутствии прыжковой проводимости, возникающей либо внутри кластеров, либо между

кластерами. Такая проводимость возможна при наличии ионов титана с различной валентностью. Возможность существования обмена валентностью между гомологическими сериями оксидов титана с участием вакансий по кислороду рассматривалась в работе [20].

При аппроксимации проводимости образца с нанопорошком  $\text{TiO}_2$  (см. рис. 5, б, кривая 1) по формуле (4) показатель степени достигает величины  $s = 1,96$ , что полностью исключает прыжковую проводимость. Сквозная проводимость этой керамики, вероятно, реализуется за счет перетекания или туннелирования носителей заряда между проводящими участками на поверхности наночастиц  $\text{TiO}_2$ . В то же время могут возникать и отдельные проводящие островки, которые изолированы друг от друга. В этом случае на низкой частоте происходит смещение зарядов к границам этих островков, что сопровождается увеличением степени локальной поляризации и увеличением действительной компоненты диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$ . С ростом частоты смещение зарядов начинает отставать от внешнего поля по фазе, и возникает дополнительная релаксационная компонента тока, которая дает увеличение показателя степени в выражении (4) почти до  $s = 2$  и приводит к возрастанию  $\text{tg}\delta$ . Частотные зависимости действительной  $\epsilon'$  и мнимой  $\epsilon''$  компонент диэлектрической проницаемости исследуемых образцов показаны на рис. 6.

Наблюдаемые огромные значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в области низких частот часто возникают в самых различных структурно-неоднородных материалах с проводящими кластерами из-за накопления зарядов на их границах. Электрическое поле этих зарядов экранирует внешнее поле внутри образца, и это воспринимается в эксперименте как кажущееся увеличение  $\epsilon$  [21].

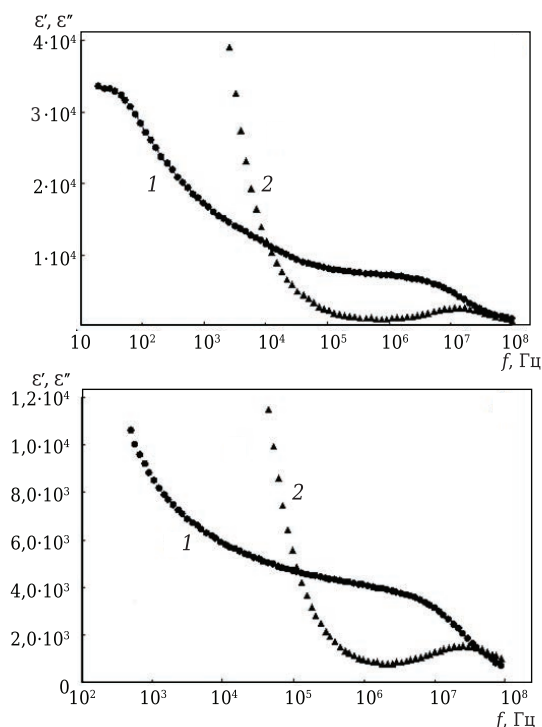
Возрастание  $\epsilon''$  в основном обусловлено наличием сквозной проводимости и определяется следующей формулой [22]:

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\sigma'(\omega)}{\epsilon_0 \omega}, \quad (5)$$

где  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная.

В пределе  $\omega \rightarrow 0$ ,  $\epsilon''(\omega) \rightarrow \infty$ , с ростом частоты процесс накопления зарядов уже не возникает и диэлектрическая проницаемость стремится к стационарному значению  $\epsilon_\infty$ . Частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  уменьшаются с ростом частоты, но даже на высоких частотах  $f \sim 10^7$ – $10^8$  Гц все еще имеют огромную величину 760 и 220 соответственно (см. рис. 6). Это означает, что процесс диэлектрической релаксации захватывает область сверхвысоких частот и сопровождается поглощением СВЧ-поля [23].

Выявленные большие значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  не являются реальными параметрами материала, а некоторыми эффективными величинами,



**Рис. 6.** Частотные зависимости  $\epsilon'$  (1) и  $\epsilon''$  (2): а — образец состава  $\text{BeO} + 30$  мас. %  $\text{TiO}_2$  (мкм); б — образец состава  $\text{BeO} + 20$  мас. %  $\text{TiO}_2$  (мкм) + 1 мас. %  $\text{TiO}_2$  (нано)

возникающими из-за неравномерного распределения электрических зарядов и поля в веществе. Более корректные результаты измерений диэлектрических характеристик получаются в области средних частот  $f \geq 10^5$  Гц, где уже начинают выявляться релаксационные максимумы в частотных зависимостях  $\varepsilon''(\omega)$  в области частот  $10^7$ – $10^8$  Гц (см. рис. 6). Не исключено, что на других образцах керамики в зависимости от технологических режимов их синтеза процессы диэлектрической релаксации и поглощение энергии электрического поля могут находиться и на более высоких частотах в СВЧ-области.

В области низких частот реальные диэлектрические характеристики исследуемой керамики искажены наличием свободных зарядов и сквозной проводимостью. Однако получить более реальные представления об электрофизических характеристиках данной керамики можно, если устранить маскирующее влияние сквозной проводимости на диэлектрические спектры. В работе [24] предложен способ выделения реальных диэлектрических и релаксационных характеристик проводящих гетерогенных материалов, основанный на анализе данных по дисперсии комплексного диэлектрического модуля. В определенных случаях такой подход позволяет получать важную информацию об электрических и релаксационных свойствах материалов. В данной работе предлагается другой метод определения низкочастотных диэлектрических характеристик данных образцов керамики, реализуемый в условиях, когда один из металлических электродов измерительной ячейки изолируется от поверхности образца тонкой диэлектрической прокладкой. Эта прокладка блокирует сквозной электрический ток через образец, и можно получить более реальное представление о величине и частотной зависимости  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$ . Для этого между одним из металлических электродов и образцом помещалась тонкая диэлектрическая прокладка из тефлона. Толщину прокладки (10 мкм) выбирали так, чтобы емкость конденсатора с прокладкой ( $C_{\text{тефл}} = 1 \cdot 10^{-10}$  Ф) превышала реальную емкость ячейки с композитом. В таком случае при последовательном соединении этих емкостей в эксперименте в основном будет фиксироваться частотная зависимость меньшей емкости образца. Конечно, вблизи блокирующей прокладки за четверть периода электрического поля будет накапливаться электрический заряд и возникнет обратный диффузионный ток, который создаст неоднородное электрическое поле в области диффузии. Однако, учитывая, что проводимость керамики невысока и область диффузии ограничена, полученные таким образом частотные зависимости импеданса позволяют из простых соотношений рассчитать некоторую эффективную емкость и динамическую прово-

димость керамики и определить частотную зависимость действительной и мнимой компонент диэлектрической проницаемости (рис. 7).

Действительная компонента диэлектрической проницаемости в области низких частот для обоих образцов керамики находится в пределах  $\varepsilon' \approx 68$ – $69$  и мало зависит от частоты. Однако эти значения оказываются на порядок выше по сравнению с исходной чистой BeO-керамикой (без добавок  $\text{TiO}_2$ ), где  $\varepsilon' = 6,9$ – $7,2$ . На этом основании можно предположить, что на  $\varepsilon'$  в  $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамике определяющее влияние оказывает добавка  $\text{TiO}_2$ , химически не взаимодействующая с BeO.

Это можно объяснить возникновением дополнительной поляризации, возникающей из-за наличия в объеме керамики локальных проводящих областей. Так как сквозная проводимость блокирована, то в электрическом поле смещение зарядов может происходить только в пределах проводящих структур, а на границах этих проводящих образований могут накапливаться электрические заряды и создавать кажущуюся дополнительную поляризацию всего объема. При этом характер распределения электрического поля по образцу может быть сильно неоднородным. С ростом частоты  $\varepsilon'$  уменьшается, что можно объяснить быстрым разделением зарядов в малых по размерам микро- или нанометровых частицах  $\text{TiO}_2$ . Увеличение  $\varepsilon''$  с ростом частоты объясняется появлением внутрикластерной релаксационной проводимости, когда между током и напряжением появляется сдвиг по фазе.

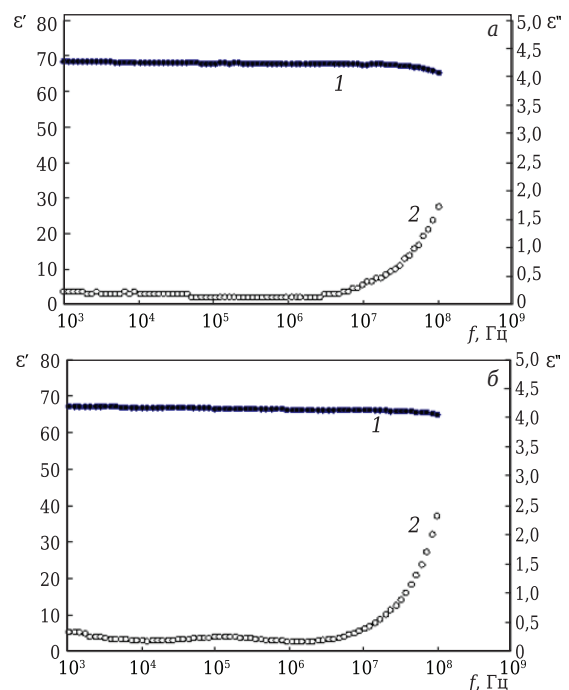


Рис. 7. Частотные зависимости  $\varepsilon'$  (1) и  $\varepsilon''$  (2) в условиях блокирования сквозной проводимости: а — образец состава BeO + 30 мас. %  $\text{TiO}_2$  (мкм); б — BeO + 20 мас. %  $\text{TiO}_2$  (мкм) + 1 мас. %  $\text{TiO}_2$  (нано)



Метод импедансной спектроскопии в общем случае покрывает достаточно широкий частотный диапазон ( $10^3$ – $10^9$  Гц). В зависимости от частоты происходит переход от ионного к поляризационному типу взаимодействия, что в значительной степени определяет величину диэлектрической проницаемости.

Для исследования изменения электрофизических параметров образцов в случае наличия различных типов взаимодействий необходимо было расширить диапазон частот ( $(8\text{--}12) \cdot 10^9$  Гц. Данный выбор обусловлен частотными характеристиками основных областей применения BeO-керамики в мощных устройствах по поглощению рассеянного СВЧ-излучения. Измерения проводились с использованием волновода стандарта WR90, сечение которого составляет  $23 \times 10$  мм. В качестве метода измерения использовали метод линии передачи, поскольку он позволяет получать комплексное значение диэлектрической проницаемости керамических образцов с большими потерями с погрешностью, не превышающей 10 %. Метод основан на измерении матрицы рассеяния образца с использованием векторного анализатора цепей и пересчете полученных данных в комплексные значения диэлектрической и магнитной проницаемостей с использованием математического аппарата NRW [25, 26]. Для этого использовался векторный анализатор цепей ZVA50 компании Rohde & Schwarz.

После калибровки, выполненной по TRL-методике, проведены измерения значений диэлектрической проницаемости воздуха, которые позволяют оценить уровень собственных шумов измерительной системы в диапазоне частот  $(8\text{--}12) \cdot 10^9$  Гц. Отличия полученных результатов от табличных значений не превышают 5 %, минимально достижимое значение тангенса угла диэлектрических потерь составляет 0,001.

Далее был измерен образец керамики состава BeO + 30 мас. %  $\text{TiO}_2$  (мкм) толщиной 1,47 мм (рис. 8). Наблюдается снижение значений  $\epsilon$  керамического образца по сравнению с  $\epsilon$  для низких ( $10^3$ – $10^9$  Гц) значений частоты, полученных из измерений с помощью импедансной спектроскопии, что свидетельствует о смене механизма взаимодействия, влияющего на изменение действительных значений диэлектрической проницаемости.

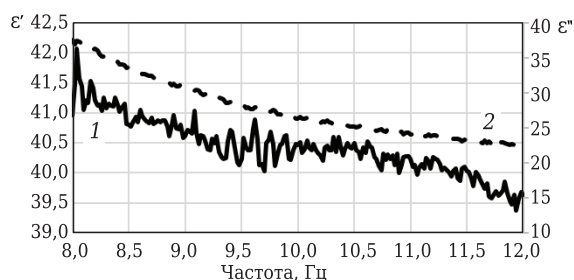


Рис. 8. Изменение  $\epsilon'$  (1) и  $\epsilon''$  (2) образца керамики BeO + 30 мас. %  $\text{TiO}_2$  (мкм) в диапазоне частот  $(8\text{--}12) \cdot 10^9$  Гц

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены образцы  $(\text{BeO} + \text{TiO}_2)$ -керамики с содержанием добавок  $\text{TiO}_2$ , имеющего микронные размеры без и с добавлением нанопорошка  $\text{TiO}_2$ . Показано достаточно эффективное перемешивание компонентов шихты в специально разработанном реакторе импеллерного типа в дистиллированной воде в условиях непрерывного барботирования сжатым воздухом. В образцах керамики с добавкой наночастиц структурные элементы  $\text{TiO}_2$  имеют меньшие размеры по сравнению с образцами BeO +  $\text{TiO}_2$ , где добавка  $\text{TiO}_2$  имела микронные размеры.

Экспериментально установлено, что образец состава BeO + 20 мас. %  $\text{TiO}_2$  (мкм) + 1 мас. %  $\text{TiO}_2$  (нано) достигает максимальной плотности при температуре спекания  $1520^\circ\text{C}$ , что практически совпадает с температурой спекания образца с  $\text{TiO}_2$  микронного размера. Показано, что образцы керамики обладают электрической проводимостью, которая возрастает пропорционально угловой частоте с дробным показателем степени. Это позволило идентифицировать проводимость образца с микрочастицами  $\text{TiO}_2$  как проводимость прыжкового типа. В образце с наночастицами  $\text{TiO}_2$  дисперсии проводимости не обнаружено, а наблюдаемый в эксперименте немонотонный рост проводимости с возрастанием частоты объясняется появлением релаксационной компоненты тока, сопровождающейся увеличением диэлектрических потерь.

Установлено, что  $\text{tg}\delta$  для образца с микронным порошком  $\text{TiO}_2$  минимален на частоте  $f \sim 1$  МГц, где реактивная компонента проводимости преобладает над активной компонентой. Максимум  $\text{tg}\delta$  этой керамики выявляется при подходе к частоте  $f \sim 100$  МГц. На этой частоте активная компонента проводимости становится сравнимой с реактивной компонентой. Однако в образце с нанопорошком максимум  $\text{tg}\delta$  находится на более высоких частотах  $f > 100$  МГц, что свидетельствует о наличии более значительных диэлектрических потерь на высоких частотах.

Аномально большие значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  в области низких частот связаны с наличием сквозной проводимости и поляризацией проводящих микро- и нанокластеров, входящих в структуру данных керамик. Проведенные измерения диэлектрических характеристик этих керамик в условиях блокирования сквозной проводимости позволили приблизительно определить реальные значения ( $\epsilon' \approx 68\text{--}69$ ) диэлектрической проницаемости.

В дальнейшем для совершенствования известных объемных поглотителей СВЧ-энергии планируется детально изучить влияние различного количества добавок нанопорошка  $\text{TiO}_2$  на изменение электропроводности керамики, ее импеданса, величины диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических по-



терь в широком частотном диапазоне  $1 \cdot 10^2$ – $12 \cdot 10^9$  Гц и установить изменение коэффициентов ослабления СВЧ-излучения и стоячей волны по напряжению, определяющих способность керамики поглощать рассеянное СВЧ-излучение.

# Библиографический список

1. **Edelstein, A. S.** Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications / A. S. Edelstein, R. C. Cammarata. — Philadelphia. — 1996. — P. 170.
2. **Куйко, В. С.** Влияние добавок диоксида титана на физико-химические и люминесцентные свойства бериллиевой керамики / В. С. Куйко // Неорганические материалы. — 1994. — Т. 30, № 5. — С. 688–693.
3. **Беляев, Р. А.** Окись бериллия / Р. А. Беляев. — М. : Атомиздат, 1980. — 221 с.
4. **Куйко, В. С.** Получение, физико-химические свойства и пропускание СВЧ-излучения керамикой на основе BeO / В. С. Куйко, С. Н. Шабунин, Ю. Н. Макурин // Огнеупоры и техническая керамика. — 2004. — № 10. — С. 8–17.
5. **Kiiko, V. S.** Microstructure and electric conductivity of composite (BeO + TiO<sub>2</sub>) ceramics / V. S. Kiiko, M. A. Gorbunova, Yu. N. Makurin [et al.] // Refract. Ind. Ceram. — 2007. — Vol. 48, № 6. — P. 429–434.
- Куйко, В. С.** Микроструктура и электропроводность композиционной (BeO + TiO<sub>2</sub>)-керамики / В. С. Куйко, М. А. Горбунова, Ю. Н. Макурин [и др.] // Новые огнеупоры. — 2007. — № 11. — С. 68–74.
6. **Вайспанур, В. Я.** Бериллиевая керамика для современных областей техники / В. Я. Вайспанур, В. С. Куйко // Вестник воздушно-космической обороны. — 2018. — № 1 (17). — С. 59–69.
7. **Kiiko, V. S.** Composite (BeO + TiO<sub>2</sub>)-ceramic for electronic engineering and other fields of technology / V. S. Kiiko, A. V. Pavlov // Refract. Ind. Ceram. — 2018. — Vol. 57. — P. 423–426.
- Куйко, В. С.** Композиционная (BeO + TiO<sub>2</sub>)-керамика для электронной и других областей техники / В. С. Куйко, А. В. Павлов // Новые огнеупоры. — 2017. — № 12. — С. 64–70.
8. **Пат. 2326091 Российская Федерация.** Способ получения электропроводной керамики на основе оксида бериллия / Ивановский А. Л., Кийко В. С., Акишин Г. П., Макурин Ю. Н. — № 2005140821/03 ; заявитель и патентообладатель — ГОУ ВПО УГТУ-УПИ и ИХТТ УрО РАН ; заявл. 10.07.07 ; опубл. 10.06.08, Бюл. № 16.
9. **Медведев, М. И.** Сцинтилляционные детекторы / М. И. Медведев. — М. : Атомиздат, 1977. — 235 с.
10. **Landmann, M.** The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO<sub>2</sub> / M. Landmann, E. Rauls, W. G. Schmidt // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2012. — Vol. 24, № 19. — P. 1–6.
11. **Thompson, T. L.** Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub> — new photochemical processes / T. L. Thompson, J. T. Yates // Chem. Rev. — 2006. — Vol. 106, № 10. — P. 4428–4453.
12. **Tang, H.** Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films / H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy // J. Appl. Phys. — 1994. — Vol. 75, № 4. — P. 2042–2047.

13. **Кузнецов, М. В.** Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия сложной оксидной керамики: BeO–TiO<sub>2</sub>–C / М. В. Кузнецов, В. С. Куйко, А. Л. Ивановский // Стекло и керамика. — 2010. — № 10. — С. 16–21.
14. **Ушаков, А. В.** Физико-химические свойства порошка TiO<sub>2</sub>, полученного в плазмохимическом реакторе низкого давления / А. В. Ушаков, А. А. Лепешев, И. В. Карпов, Г. Г. Крушенко // Технология металлов. — 2012. — № 10. — С. 27–32.
15. **Куйко, В. С.** Керамика на основе оксида бериллия: получение, физико-химические свойства и применение / В. С. Куйко, Ю. Н. Макурин, А. Л. Ивановский. — Екатеринбург : УрО РАН, 2006. — С. 324–332.
16. **Беляев, Б. А.** Исследование электрофизических характеристик катионзамещенной керамики гексаалюмината бария методом импедансной спектроскопии / Б. А. Беляев, Н. А. Дрокин, В. А. Полубояров // Физика твердого тела. — 2018. — Т. 60, вып. 2. — С. 269–275.
17. **Macdonald, J. Ross.** Impedance spectroscopy / J. Ross Macdonald // Annals of Biomedical Engineering. — 1992. — Vol. 20. — P. 289–305.
18. **Pradhan, D. K.** Studies of dielectric relaxation and AC conductivity behavior of plasticized polymer nanocomposite electrolytes / D. K. Pradhan, R. N. P. Choudhary, B. K. Samantaray // Int. J. Electrochem. Sci. — 2008. — Vol. 3. — P. 597–608.
19. **Dyre, J. C.** Universality of AC conduction in disordered solids / J. C. Dyre, T. B. Schröder // Reviews of Modern Physics. — 2000. — Vol. 72, Issue 3. — P. 873–892.
20. **Куйко, В. С.** Получение и теплофизические свойства BeO-керамики с добавками нанокристаллического диоксида титана / В. С. Куйко, А. В. Павлов, В. А. Быков // Новые огнеупоры. — 2018. — № 11. — С. 57–63.
21. **Liu, J.** Dielectric properties and maxwell-wagner relaxation of compounds ACu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (A = Ca, Bi<sub>2/3</sub>, Y<sub>2/3</sub>, La<sub>2/3</sub>) / J. Liu, Ch.-G. Duan, W. N. Mei, R. W. Smith, J. R. Hardy // J. Appl. Phys. — 2005. — Vol. 98, 093703. — P. 093703-1-093703-5.
22. **Bordi, F.** Dielectric spectroscopy and conductivity of polyelectrolyte solutions / F. Bordi, C. Cametti, R. H. Colby // J. Phys. Condens. Matter. — 2004. — Vol. 16. — P. 1423–1463.
23. **Ненашева, Е. А.** Керамические материалы для СВЧ-электроники / Е. А. Ненашева, О. Н. Трубицына, Н. Ф. Картенко, О. А. Усов // Физика твердого тела. — 1999. — Т. 41, вып. 5. — С. 882–884.
24. **Солодуха, А. М.** Определение диэлектрических параметров керамики на основе дисперсии комплексного электрического модуля / А. М. Солодуха, З. А. Либман // Вестник ВГУ, Серия физика, математика. — 2003. — № 2. — С. 67–71.
25. **Malkin, A. I.** Dielectric permittivity and permeability measurement system / A. I. Malkin, N. S. Knyazev // CEUR Workshop Proceedings. — 2017. — Vol. 1814. — P. 45–51.
26. **Малкин, А. И.** Измерение электродинамических параметров порошковых материалов / А. И. Малкин, Н. С. Князев, А. Г. Карпов // Метрология в радиоэлектронике. — 2018. — С. 74–80. ■

Получено 04.03.19

© А. А. Лепешев, А. В. Павлов, Н. А. Дрокин, А. И. Малкин, В. С. Куйко, Н. С. Князев, 2019 г.