

Изучение магнитоэлектрических свойств композитов на основе магнитных частиц Fe_2O_3 и бентонита с применением теории перколяции

С. Р. Иманова

Гянджинский государственный университет,
г. Гянджа, AZ-2000, Азербайджан
e-mail: sevinc_imanova81@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2022

После доработки 05.08.2022

Принята к публикации 11.08.2022

Приведены результаты исследований электрофизических и магнитных свойств неоднородной перколированной среды на основе теории перколяции. Применение этой теории имеет обширную и разнообразную область явлений. Например, прыжковая проводимость в полупроводниках, свойства пористых материалов и т.д. Обнаружено что, с приближением к порогу перколяции $p_c = 0,35$ удельное сопротивление убывает, соответственно возрастает электропроводность. Все большее число отдельных ферромагнитных наногранул в композитах $(p)\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-}(1-p)$ модифицированного бентонита (МБТ) смыкаются с образованием в матрице бентонита (БТ) отдельных кластеров Fe_2O_3 , которые объединяются и формируется сплошная сетка кластеров. Это связано с тем, что удельное сопротивление ρ композита, в основном, определяется его магнитной составляющей.

Ключевые слова: бентонит, порог перколяции, композит, проводимость, удельное сопротивление, корреляционная длина

УДК 537.8

<https://doi.org/10.52577/eom.2022.58.5.37>

ВВЕДЕНИЕ

Как известно используемая в физике и других областях математическая теория, которая описывает возникновение кластеров, то есть связанных структур в случайных средах, состоящих из отдельных элементов, есть теория перколяции. Теория перколяции является не до конца изученным явлением, а также довольно новой. Понятие порог перколяции обозначает вероятность прохождения тока от одного края до другого по узлам точечной решетки. Другими словами это есть математическая модель рассматриваемой нами задачи. А именно, была проанализирована модель расчета геометрических характеристик перколяционного слоя.

Пусть система состоит из проводящих и непроводящих элементов, имеющих размерность a . Обозначим через p -долю полупроводника, а через $(1-p)$ – долю не проводящих элементов (модифицированный при 6000об/мин бентонит (МБТ)). Толщина слоя равна H . Следует отметить, что толщина H влияет на порог перколяции, где $p_{c||}$ – порог перколяции в продольном направлении. В случае, когда толщина слоя H совпадает с размером элементов, то есть $H = a$, рассматриваемая система является двумерной и ее порог перколяции удовлетворяет равенству $p_{c||} = p_{c2}$. Порог перколяции p_{c2} двумерной системы, который

равен $p_{c2} \approx 0,59275$, порог перколяции для кубической среды p_{c3} приблизительно равен 0,3117 [1].

Рассмотрим кубическую упаковку, которая ограничена снизу и сверху плоскостями $z = 0$ и $z = H$, соответственно. Причем данная кубическая упаковка в свою очередь состоит из проводящих и непроводящих кубиков, расположенных в случайном порядке (рис. 1) [1].

Пусть размер элементов системы на много меньше толщины слоя H . Тогда равенство

$$\xi_3 = a|p - p_{c3}|^{-\nu_3} \quad (1)$$

связывающее корреляционную длину трехмерной перколяционной системы с толщиной H определяет свойства перколяционного слоя (где $\nu_3 \approx 0,9$ – критический индекс перколяционной длины $p = p_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$).

Для решения задачи о проводимости установим связь между проводимостью слоя σ и порогом перколяции p_c , которая определяется равенством (2):

$$\sigma_{\perp} = \sigma_{\parallel} = \sigma_1 (p - p_{c3})^{t_3}, \quad (2)$$

где σ – удельная проводимость проводящих элементов; t – критический индекс проводимости, который зависит от размерности d пространства.

Как известно из гипотезы Александра-Орбаха [2]:

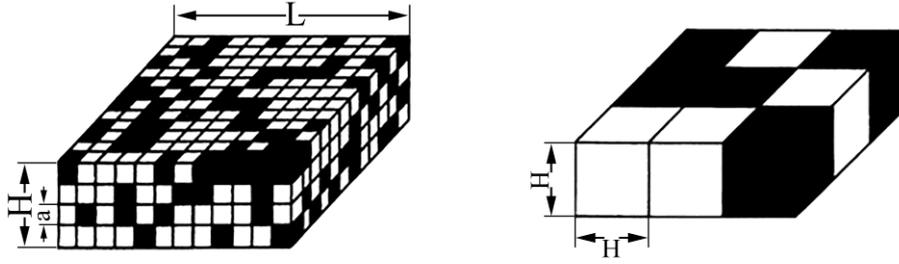


Рис. 1. Расположение проводящих и непроводящих кубиков в случайном порядке [1].

$$t = \frac{[(3d-4)v - \beta]}{2}. \quad (3)$$

Для трехмерного слоя ($d = 3$) было получено $v_3 = 8/11$, $\beta_3 = 4/11$.

Учитывая это, для t_3 имеем

$$t_3 = \frac{5v_3 - \beta_3}{2} \approx 1,6. \quad (4)$$

Диэлектрические свойства перколяционного слоя рассчитываются методом Эфроса-Шкловского, на основе которого согласно равенству

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \frac{i4\pi(\omega)}{\omega} \quad (5)$$

вычисляется комплексная диэлектрическая проницаемость.

Обозначим через $\sigma_1(\omega)$ и $\sigma_2(\omega)$ комплексные значения удельной фазовой проводимости, зависящие от частоты ω . На основе равенства

$$\sigma(\omega) = \text{Re } \sigma - i\omega \text{Re } \chi \quad (6)$$

можно определить эффективную комплексную проводимость системы.

Здесь χ – эффективная диэлектрическая восприимчивость, которая определяется равенством

$$\chi(\omega) = \frac{[\varepsilon(\omega) - 1]}{4\pi}. \quad (7)$$

В случае двухфазной системы с нулевой частотой и с комплексными фазовыми проводимостями вводится величина, называемая масштабом смешанной проводимости, которая при $\xi_3 = l_{p_3}(\omega)$ определяется равенством:

$$l_{p_3}(\omega) = a\gamma(\omega)^{-\frac{v_3}{(s_3+t_3)}}, \quad (8)$$

где γ равен модулю отношения фазовых проводимостей:

$$\gamma = \left| \frac{\sigma_2(\omega)}{\sigma_1(\omega)} \right|.$$

Здесь σ_1 – удельная проводимость «хорошего» проводника, доля которого будет равна p , а σ_2 – «плохого», доля которого будет равна $1-p$.

Если $\gamma \ll 1$ эффективная комплексная проводимость перколяционной системы, будет определяться равенством

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) \left(\frac{\xi_3}{a} \right)^{\left(\frac{t_3}{v_3} \right)} + A_3 \sigma_2 \left(\frac{\xi_3}{a} \right)^{\left(\frac{s_3}{v_3} \right)}, \quad (9)$$

$p > p_{c3}$;

$$\sigma(\omega) = \sigma_2(\omega) \left(\frac{\xi_3}{a} \right)^{\frac{s_3}{v_3}} - B_3 \frac{[\sigma_2(\omega)]^2}{\sigma_1(\omega)} \left(\frac{\xi_3}{a} \right)^{\left(\frac{2s_3+t_3}{v_3} \right)},$$

$$\sigma(\omega) = \sigma_2(\omega) \left(\frac{\xi_3}{a} \right)^{\frac{s_3}{v_3}} - B_3 \frac{[\sigma_2(\omega)]^2}{\sigma_1(\omega)} \left(\frac{\xi_3}{a} \right)^{\left(\frac{2s_3+t_3}{v_3} \right)},$$

$p < p_{c3}$.

Здесь A_3 и B_3 являются постоянными в порядке единиц.

Эффективная фазовая проводимость системы будет определяться соотношением

$$\sigma_1^*(\omega) = \sigma_1(\omega) n^{\frac{t}{v}};$$

$$\sigma_2^*(\omega) = \sigma_2(\omega) n^{\frac{s}{v}}.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основе теории перколяции исследуем электрофизические свойства неоднородных перколярованных сред.

Модифицированные магнитными частицами композиты могут являться перспективными материалами для практических применений, так как под действием полей различной природы в них наблюдается механическая связь между ферритовыми частицами и наполнителями, то есть подобные композиты будут обладать магнитоэлектрическими свойствами. Целью этой работы является изучение положения порога перколяции при исследовании магнитоэлектрических свойств композитов на основе магнитных частиц и бентонита.

В работе использован бентонит Даш-Салахлинского месторождения (Республика Азербайджан) и ферритовые частицы Fe_2O_3 . С помощью планетарной мельницы типа FRITSCH определенное количество ферритовых частиц Fe_2O_3 было модифицировано при 3000 об/мин и 6000 об/мин. При завершении процесса модификации обнаружено изменение размеров ферритовых частиц Fe_2O_3 . Размер частиц при 3000 об/мин составил

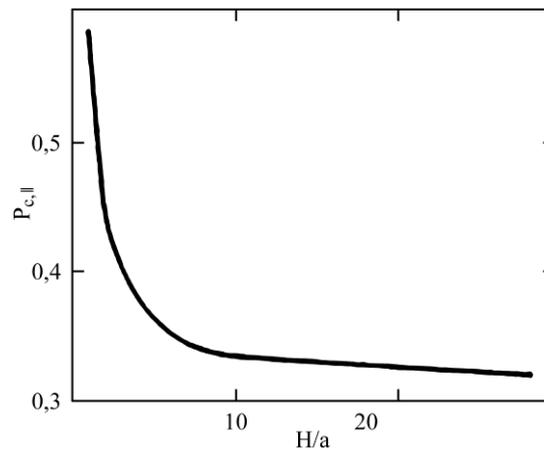


Рис. 2. Зависимость порога перколяции в продольном направлении от толщины слоя [1].

$d(3000) = 1,35$ мкм, а при 6000 об/мин был равен $d(6000) = 0,68$ мкм. Как видно, размер частиц ферритов при 6000 об/мин меньше, чем при 3000 об/мин.

Исследуемые композиты были получены из гомогенной смеси порошков компонентов путем холодного прессования при температуре 300 К.

Определенное количество бентонита было модифицировано. Под модификацией бентонита подразумеваем измельчение частиц порошка бентонита, которое было проведено в шаровой мельнице при 3000 об/мин и 6000 об/мин. При завершении процесса модификации было обнаружено изменение размеров частиц бентонита. То есть перед модификацией диапазон изменений размеров частиц порошка составлял приблизительно 1 микрон, после модификации при 3000 об/мин – (440–560) нм, при 6000 об/мин – (140–260) нм. Имеет место влияние модификации бентонита на диэлектрические и электрофизические характеристики композита; а именно, у образца модифицированного бентонита величина диэлектрической проницаемости на порядок меньше, чем у немодифицированного образца.

Путем применения скейлинговой теории исследуем электрофизические свойства перколяционного слоя конечной толщины [1, 2] в композитах на основе модифицированного магнитными частицами бентонита в следующих составах:

40% БТ+60% Fe ₂ O ₃ (M1)	40% БТ+60% Fe ₂ O ₃ (M2)
50% БТ+50% Fe ₂ O ₃ (M1)	50% БТ+50% Fe ₂ O ₃ (M2)
60% БТ+40% Fe ₂ O ₃ (M1)	60% БТ+60% Fe ₂ O ₃ (M2)

где M1 – ферритовые частицы, модифицированные при 3000 об/мин в течение 10 минут; M2 – ферритовые частицы, модифицированные при 6000 об/мин в течение 10 минут.

Путем применения теории перколяции изучим электрофизические и магнитные свойства неоднородной среды. Одной из

основных характеристик перколяционной системы является порог перколяции p_c . По теории эффективного поля порог перколяции для сферических частиц металла и диэлектрика в трехмерной системе равен 0,33. Если же гранулы обладают различными размерами, то и в двумерном и в трехмерном случае порог перколяции возрастает. При этом считается, что формирование больших кластеров различной формы, приводящее к увеличению порога перколяции, происходит за счет притяжения между гранулами. А притяжение между ними связано с силами Кулона и магнитными взаимодействиями [3]. В магнитных системах процесс происходит иначе. Однодоменные частицы образуют крупные цепочки, замыкая при этом магнитный поток. В итоге порог перколяции p_c растет за счет образования больших кластеров в гранулированных соединениях [4]. Заметим, что большие частицы по размерам (L) превышают размеры области, которая подлежит исследованию, это означает, что граничные условия не должны сильно влиять.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Существование в рассматриваемых системах крупных кластеров сферической и несферической формы обуславливает появление высоких значений порога перколяции в гранулированных соединениях.

В нашем случае система состоит из проводящих и непроводящих элементов, имеющих размерность a .

Отметим, что электрофизические свойства внутри данной системы в различных направлениях будут проявляться по-разному, то есть рассматриваемая нами система анизотропная.

Порог перколяции в продольном направлении определяется равенством

$$p_{c2} = p_{c3} + \left(\frac{H}{a}\right)^{1/\nu_3} (p_{c||} - p_{c3}). \quad (10)$$

Таблица. Результаты вычислений перколяционных параметров композитов

Композит	Состав	p	a , мм	D , см	H , мм	p_{c2}	p_{c3}	ϵ_3	$\sigma_{ }$	p_{cl}
50%Fe ₂ O ₃ (M1)+50%БТ	Fe ₂ O ₃	0,5	1,35	7	16	0,59275	0,3117	0,675	1728,63	0,37
	БТ	0,5	0,15							
50%Fe ₂ O ₃ (M2)+50%БТ	Fe ₂ O ₃	0,5	0,68	7	16	0,5928	0,312	0,675	1728,63	0,37
	БТ	0,5	0,15							
60%Fe ₂ O ₃ (M1)+40%БТ	Fe ₂ O ₃	0,6	1,35	7	16	0,5928	0,312	0,4595	3417,38	0,37
	БТ	0,4	0,15							
60%Fe ₂ O ₃ (M2)+40%БТ	Fe ₂ O ₃	0,6	0,68	7	16	0,5928	0,312	0,4595	3417,38	0,37
	БТ	0,4	0,15							
40%Fe ₂ O ₃ (M1)+60%БТ	Fe ₂ O ₃	0,4	1,35	7	16	0,5928	0,312	1,33	514,6	0,37
	БТ	0,6	0,15							
40%Fe ₂ O ₃ (M2)+60%БТ	Fe ₂ O ₃	0,4	0,68	7	16	0,59275	0,312	1,33	514,6	0,37
	БТ	0,6	0,15							

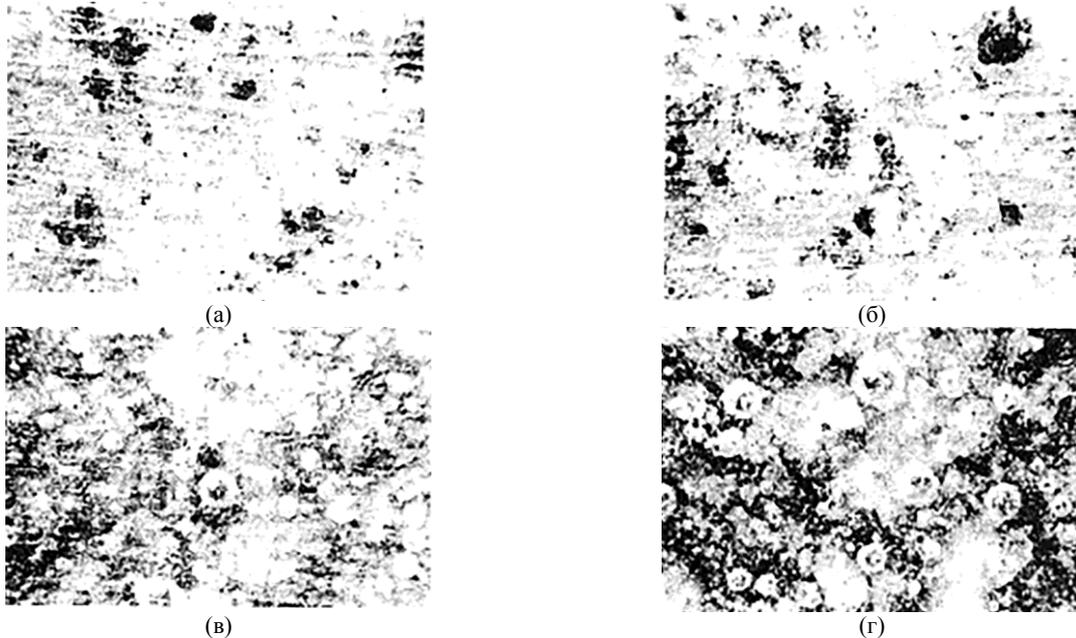


Рис. 3. Микроскопические изображения композита, доказывающие образование кластеров по мере увеличения процентного содержания ферритовых частиц. (а) 40%БТ+60%Fe₂O₃ – формирование кластеров; (б) 30%БТ+60%Fe₂O₃(M2) – увеличение изолированных кластеров; (в) образование перколяционного каркаса; (г) 30%БТ+60%Fe₂O₃(M2) – перколяционный каркас переходит в решетчатую упаковку.

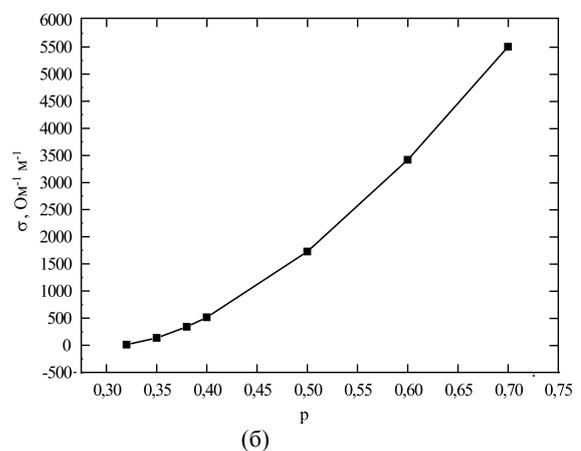
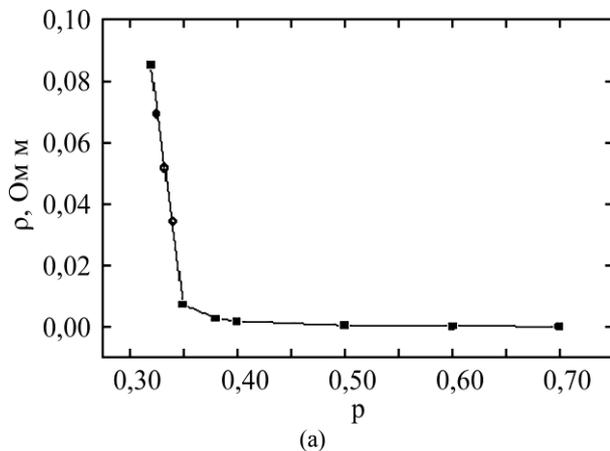


Рис. 4. Зависимости ρ (а) и σ (б) от порога перколяции для композитов $(x)\text{-Fe}_2\text{O}_3 - (1-x)\text{БТ}$ при комнатной температуре.

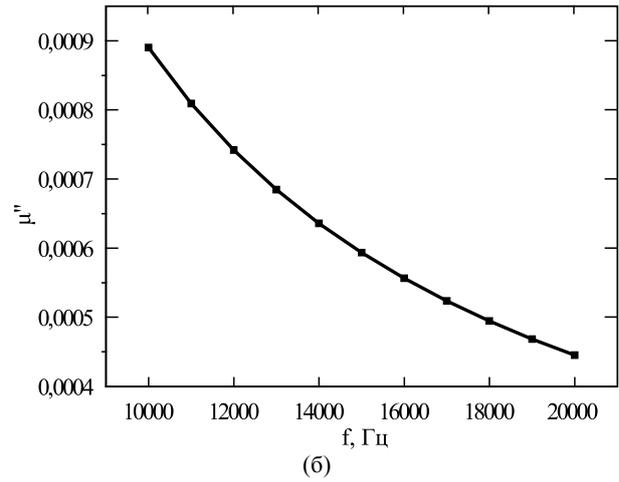
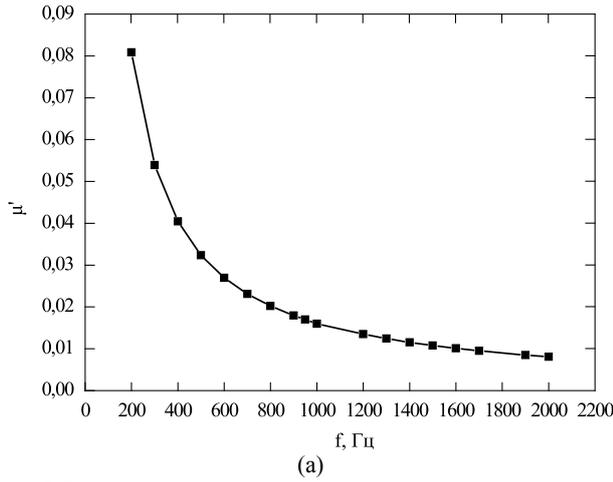


Рис. 5. Расчетные частотные зависимости мнимой и действительной частей магнитной проницаемости контрольной перколированной среды 40%Fe₂O₃(M1)+60% МБТ, $I = 800$ мА, $U = 0,987$ мВ; (а) на низких частотах; (б) на высоких частотах.

Отсюда определяем $p_{c\parallel}$

$$p_{c\parallel} = p_{c3} + (p_{c\parallel} - p_{c3}) \left(\frac{H}{a} \right)^{-1/\nu_3}. \quad (11)$$

Отметим, что эта формула совершенно справедлива не только для случая, когда толщина слоя бесконечно большая, но и в случае, когда $H = a$, то есть когда $p_{c\parallel}(a) = p_{c2}$.

Графически зависимость порога перколяции $p_{c\parallel}$ в продольном направлении от толщины H слоя показана на рис. 2. Причем эта зависимость соответствует экспериментальным данным, которые были получены при исследовании электропроводности в изучаемых композитах.

Если корреляционная длина ξ_3 будет больше толщины H слоя, то вблизи порога перколяции для поперечной проводимости справедливо соотношение

$$\sigma_{\perp}(H) \approx p_{c3} \times \sigma_1 \times \left(\frac{H}{a} \right)^{\frac{t_3}{\nu_3}}. \quad (12)$$

Следует отметить, что в этом случае продольные характеристики слоя определяются критическими индексами двумерных систем, корреляционная длина и продольная проводимость определяются соответственно следующими равенствами:

$$\begin{aligned} \xi_2 &= a \times \left(\frac{H}{a} \right)^{1-\frac{\nu_2}{\nu_3}} |p - p_{c\parallel}|^{-\nu_2}, \\ \sigma_{\parallel} &= \sigma_1 \left(\frac{H}{a} \right)^{\frac{(t_2-t_3)}{\nu_3}} (p - p_{c\parallel})^{t_2}, \\ \nu_2 &= \frac{4}{3}, \quad t_2 = 1,3. \end{aligned} \quad (13)$$

Переход, который описывается тремя последними формулами между асимптотиками двумерной и трехмерной упаковки наблюдается, когда $\xi_3 \approx H$, причем справедливо соотношение

$$p \approx p_{c3} + \left(\frac{H}{a} \right)^{\frac{1}{\nu_3}}. \quad (14)$$

По теоретическим данным в этом случае критические индексы определяются как $t_3 \approx 1,5 \pm 0,1$, $t_2 = 1,28 \pm 0,1$. Необходимо учитывать, что размер L продольного слоя конечный.

С использованием вышеизложенной теории, были вычислены корреляционная длина, порог перколяции и электропроводность для каждого из образцов с различным содержанием ферритовых частиц и бентонита. Результаты вычислений показаны в таблице и на рис. 2–5.

Как видно из рис. 4, с приближением к порогу перколяции $p_c = 0,35$ удельное сопротивление убывает [5, 6]. Что соответствует композитам с составом:

40%БТ+60%Fe ₂ O ₃ (M1)	30%БТ+60%Fe ₂ O ₃ (M2)
50%БТ+50%Fe ₂ O ₃ (M2)	40%БТ+60%Fe ₂ O ₃ (M2)
60%БТ+40%Fe ₂ O ₃ (M1)	50%БТ+50%Fe ₂ O ₃ (M1)

Это говорит о том, что все большее число отдельных ферромагнитных наногранул в композитах $(p)\text{Fe}_2\text{O}_3 - (1-p)\text{МБТ}$ смыкаются с образованием отдельных кластеров гранул Fe₂O₃ в матрице МБТ (рис. 3). Отдельные же кластеры гранул Fe₂O₃, достигая x_c , объединяются, и в матрице МБТ формируется сплошная сетка кластеров (рис. 3). Если $p > p_c$, то p композитов будет изменяться неслишком заметно. Это связано с тем, что удельное сопротивление ρ композита, в основном, определяется его магнитной составляющей.

На рис. 5 представлены результаты расчета частотных зависимостей мнимой и действительной частей магнитной проницаемости контрольной перколированной среды. Частотная зависимость мнимой и действительной части магнитной проницаемости также зависит от

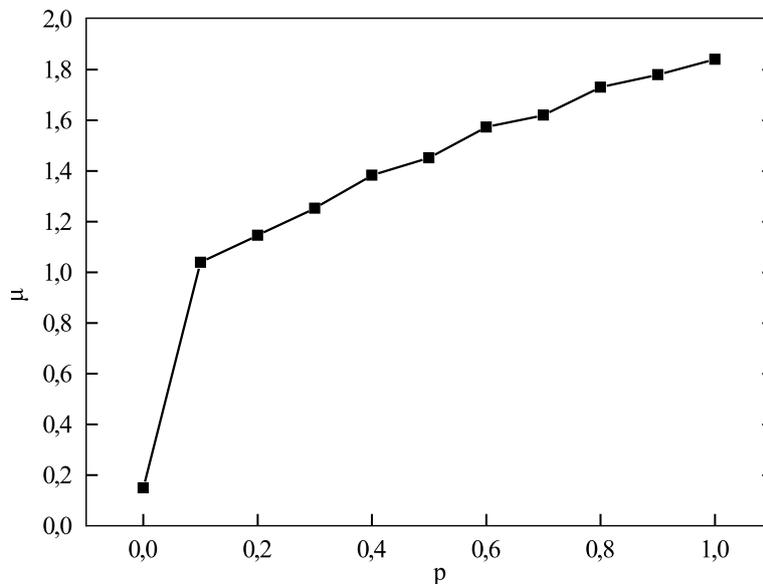


Рис. 6. Зависимости магнитной проницаемости перколированной среды 40% $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{M1})+60\%$ МБТ от концентрации ферромагнитных частиц.

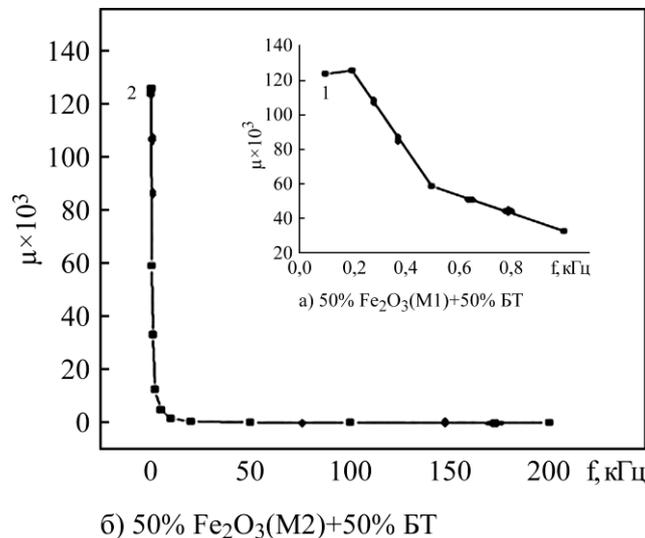


Рис. 7. Зависимость магнитной проницаемости от частоты при $H = 660$ А/м.

концентрации ферромагнитных частиц и их размеров. Из рис. 6 следует, что начиная с некоторой частоты, при которой перколированная смесь ведет себя как диамагнитное вещество, кривая зависимости μ_w' имеет ярко выраженный максимум в диапазоне частот, где зависимость μ_w' имеет резкий спад, а в области предельно малых и высоких частот принимает наименьшие значения.

Как известно, под действием переменного магнитного поля в любом контуре вдоль оси сердечника возникает электродвижущая сила (ЭДС) [7], которая пропорциональна частоте магнитного поля $U \sim f(B_m)$, где B_m – индукция магнитного поля [8]. Отметим также, что перемагничивание ферромагнитных материалов в переменных магнитных полях сопровождается потерями энергии, а именно, потерями на вихревые токи и магнитное последствие. Вызванные в магнитных веществах ЭДС индук-

цией вихревые токи ослабляют магнитный поток [8], что приводит к размагничиванию магнитного материала и уменьшению магнитной проницаемости μ образцов (рис. 7). Магнитная проницаемость перколированной среды на высоких частотах определяется из выражения:

$$\mu = \frac{2-3p}{2}. \quad (17)$$

ВЫВОДЫ

На основе проведенных экспериментальных исследований было выяснено, что используя теорию перколяции для композитов с различным процентным составом матрицы и наполнителя, можно исследовать электромагнитные свойства созданной перколированной среды. Отметим, что не только химические, но и физические свойства композитных материалов изменяются под действием разных факторов. К таким факторам можно отнести межфазные явления,

молекулярное и атомное строение матрицы, степени модификации.

Необходимо учитывать задачи об узлах на кубической решетке. Размер частиц изменяет электрофизические, магнитные и диэлектрические параметры композитов. На образце с модификацией ферритовых частиц при 3000 об/мин величины диэлектрической проницаемости, магнитной проницаемости и электропроводности больше, чем на образце, полученном при 6000 об/мин.

Магнитные материалы, имеющие высокие значения магнитной проницаемости и малые потери, могут быть применены как радиокомпоненты высокочастотной аппаратуры для изготовления элементов радиоэлектронных устройств. Композитные магнитные материалы, в которых происходит сильное уменьшение магнитной проницаемости с ростом частоты магнитного поля, успешно используются при изготовлении радиопоглощающих материалов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Неймарк, А.В., Электрофизические свойства перколяционного слоя конечной толщины, *ЖЭТФ*, 1990, т. 98, вып. 2, с. 611.
2. Clerc, J.P., Alexander, S. and Guyon, E., *Phys. Rev. B*, 1980, vol. 22, p. 2489.
3. Shi, Ch.-Y., Hu, Zh.-B. and Hao, Y.-M., Structural, magnetic and dielectric properties of $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3$), *J. Alloys Comp.*, 2011, vol. 509, p. 1333.
4. Керимов, М.К., Курбанов, М.А., Султан-ахмедова, И.С., Фараджзаде, И.А. и др., Варисторный эффект в композитах полимер-полупроводник, *ФТП*, 2010, т. 44, вып. 6, с. 934.
5. Куртукова, Л.В., Изменение свойств бентонитовых глин под действием различных активаторов, *Ползуновский вестник*, 2013, № 1, с. 287.
6. Березкина, С.В., Кузнецова, И.А., Юшканов, А.А., Кинетический расчет плотности вихревого тока в малой проводящей частице, *ФТТ*, 2007, т. 49, вып. 1, с. 6.
7. Андреевко, А.С., Везезец, В.А., Грановский, А.В., Инверсное магнетосопротивление в магнитных гранулированных композитах $(\text{FeCoB})-(\text{Al}_2\text{O}_3)$, *ФТТ*, 2003, т. 45, вып. 8, с. 1446.
8. Перунова, М.Н., Трудные вопросы курса физики: электромагнитная индукция, 2014, Оренбург: ОГУ, 120 с.

Summary

The paper presents the results of studies of the electrical and magnetic properties of an inhomogeneous percolated medium based on the theory of percolation. The application of this theory has a wide and varied range. Examples include hopping conductivity in semiconductors, properties of porous materials, and so on. It was found that, with approaching the percolation threshold $p_c = 0.35$, the resistivity decreases, and the electrical conductivity increases accordingly. An increasing number of individual ferromagnetic nanogranules in $(p)\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-(1-p)MBT}$ composites merge with the formation of individual Fe_2O_3 clusters in the bentonite matrix, which combine to form a continuous network of clusters. This is due to the fact that the resistivity ρ of the composite is mainly determined by the magnetic component of the latter.

Keywords: bentonite, percolation threshold, composite, conductivity, resistivity, correlation length