

Электромагнитные свойства фосфатных композиционных материалов с борсодержащими углеродными нанотрубками

© А.О. Плющ¹, А.А. Сокол², К.Н. Лапко², П.П. Кужир^{1,3}, Ю.В. Федосеева⁴, А.И. Романенко⁴,
О.Б. Аникеева⁴, Л.Г. Булушева^{3,4}, А.В. Окотруб^{3,4}

¹ Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, Минск, Белоруссия

² Белорусский государственный университет, Минск, Белоруссия

³ Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

⁴ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: spectrum@niic.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 5 июня 2014 г.)

Исследованы возможности создания электромагнитных композиционных материалов на основе безобжиговых термостойких механически прочных фосфатных керамик. В качестве функциональной добавки к фосфатной матрице использовались борсодержащие многостенные углеродные нанотрубки и луковичные частицы (В-МУНТ), синтезированные при электродуговом испарении смеси графита и бора. Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что средняя длина наночастиц составляет ~ 100 nm. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеновской спектроскопии поглощения содержание бора в стенках В-МУНТ менее 1 at.% и замещение атомов углерода бором приводит к возникновению акцепторных состояний в зоне проводимости. Обнаружено увеличение электромагнитного отклика фосфатной керамики при добавке 1.5 wt.% В-МУНТ на ~ 53 и ~ 13 –15% в квазистатическом и гигагерцевом диапазонах соответственно. Сделано предположение, что для достижения большего эффекта необходимо использовать более длинные В-МУНТ, чем те, которые формируются в условиях электрической дуги.

Работа проводилась при поддержке проектов БРФФИ Ф013Д-002, Ф013Ф-004, РФФИ 14-03-90028 Бел_а.

1. Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой особый класс углеродных наноматериалов со специфическими электрофизическими свойствами, обусловленными особенностями их строения (малый диаметр, высокое аспектное отношение, наличие внутренней полости). В настоящее время перспективы использования УНТ в электромагнитных (ЭМ) приложениях вызывают большой интерес [1,2]. Это связано с тем обстоятельством, что свои исключительные свойства (высокая электропроводность, механическая прочность и химическая стойкость) УНТ не теряют и в составе композиционных материалов, наделяя специфическими свойствами материал в целом. Добавление малого количества УНТ (до 2 wt.%) в диэлектрическую матрицу (органическую или неорганическую) резко меняет ее электромагнитный отклик, приводя, в частности, к росту проводимости на несколько порядков (обзор [3] и ссылки в нем). Это означает, что композиционные материалы на основе УНТ характеризуются низким порогом перколяции. Однако на величину порога перколяции влияет целый ряд факторов, главным образом геометрия включений, процессы их кластеризации и агломерации, дефектность структуры, поверхностная

химия, метод синтеза, технология приготовления композита и т. д.

Увеличение доли дефектов в стенках УНТ, их квазипериодичность могут приводить к увеличению электропроводности. Известно, в частности, что слабое фторирование УНТ приводит к заметному росту проводимости [4]. Одним из наиболее эффективных способов увеличения проводимости УНТ является их допирование. Ряд экспериментов продемонстрировал влияние вида и степени допирования (или химического модифицирования) на проводимость УНТ и композитов на их основе [5–11]. Моделирование электронной структуры таких УНТ из первых принципов является весьма трудоемкой и затратной по времени задачей [12]. Однако методы квантовой химии и молекулярной механики уже успешно применяются для оценки поляризуемости идеальных УНТ с одиночными и неупорядоченными дефектами [13].

Атомы бора и азота, имеющие размеры, близкие к атому углерода, являются идеальными объектами для встраивания в углеродную решетку. УНТ, допированные этими атомами, привлекают внимание конструкторов электронных наноприборов в связи с перспективами их использования в качестве проводящих элементов p - и n -типа [14–17]. Теоретическое рассмотрение показывает, что замещение атомов графитового цилиндра атома-

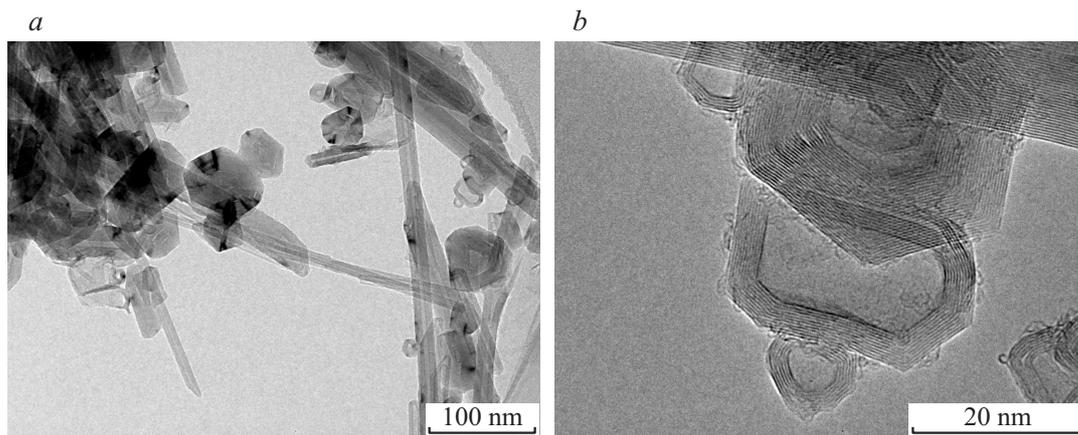


Рис. 1. ПЭМ-изображения В-МУНТ, полученных при электродуговом испарении графитового стержня, содержащего бор.

ми бора или азота приводит к локализации электронных состояний в валентной зоне или зоне проводимости соответственно и, как следствие, к новым электронным свойствам объекта по сравнению с исходными УНТ. Современное состояние исследований азот- и бордопированных УНТ обобщено в недавних обзорах [18,19]. Следует отметить значительно меньшее число работ, посвященных бордопированным УНТ, в связи с большими сложностями синтеза таких структур. Наиболее распространенным методом получения допированных УНТ является осаждение химических паров (CVD). Однако нанотрубки, формирующиеся в таком процессе, имеют высокую дефектность стенок [20,21]. В результате длина свободного пробега электронов значительно уменьшается, что отрицательно влияет на ЭМ-свойства УНТ-содержащих композитов [22].

В настоящей работе борсодержащие многостенные УНТ (В-МУНТ), используемые для изготовления композиционных материалов, были синтезированы в электрической дуге. Содержание и электронное состояние бора в УНТ определено из анализа данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и краевой структуры спектров рентгеновского поглощения (NEXAFS). В качестве матрицы использованы безобжиговые термостойкие механически прочные фосфатные композиции [23], температура синтеза которых может варьироваться от комнатной до 300°C, в то время как диапазон рабочих температур достигает 1700°C. Керамика с перечисленными физическими свойствами перспективна для создания многофункциональных композиционных ЭМ-материалов, имеющих большой потенциал, в том числе и для решения ряда прикладных задач в области ядерных и радиационных технологий, а также для космических приложений. Некоторые из ранее разработанных фосфатных составов успешно использованы в узлах ракетно-космической системы „Энергия-Буран“ [24,25]. Электромагнитные свойства композиционных материалов с 0.5 и 1.5 wt.% В-МУНТ исследованы в диапазонах частот 1 kHz–2 MHz и 26–37.5 GHz.

2. Синтез и характеристика В-МУНТ

Материал, содержащий В-МУНТ, был синтезирован в установке электродугового испарения графита, конструкция которой детально описана в [26]. Электродуговой разряд поддерживался при помощи выпрямителя, обеспечивающего ток разряда ~ 700 А при напряжении ~ 50 V. Электроды устанавливались вертикально. Верхний подвижный электрод, катод, был изготовлен из графита диаметром 60 mm. Нижний испаряемый электрод, анод, представлял собой графитовый стержень сечением 14×14 mm и длиной 200 mm. В середине анода было просверлено отверстие диаметром 10 mm, которое заполнялось аморфным бором (~ 10 wt.%). В качестве буферного газа использовался гелий при давлении ~ 350 mbar. В результате испарения стержня на катоде формировался плотный углеродный нарост.

Структура материала из внутренней части нароста исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEOL 2010, имеющем разрешающую способность 5 Å по точкам. Образец для ПЭМ-исследования приготавливался путем ультразвукового разбрызгивания суспензии порошкообразного вещества в этиловом спирте на подложку для электронно-микроскопических исследований. Характерные изображения образовавшихся наночастиц показаны на рис. 1. Следует отметить, что по сравнению с образцами, полученными при испарении чистого графита (см., например, [27]), в синтезированном образце длина многослойных нанотрубок несколько меньше и не превышает одного микрометра. В образце образуется множество луковично-подобных структур округлой или полиэдрической формы (многослойные фуллерены). Стенки синтезированных многослойных частиц хорошо графитизированы.

Информация о химическом состоянии атомов в В-МУНТ была получена из анализа NEXAFS и РФЭС спектров, измеренных на российско-германском канале Берлинского центра синхротронного излучения

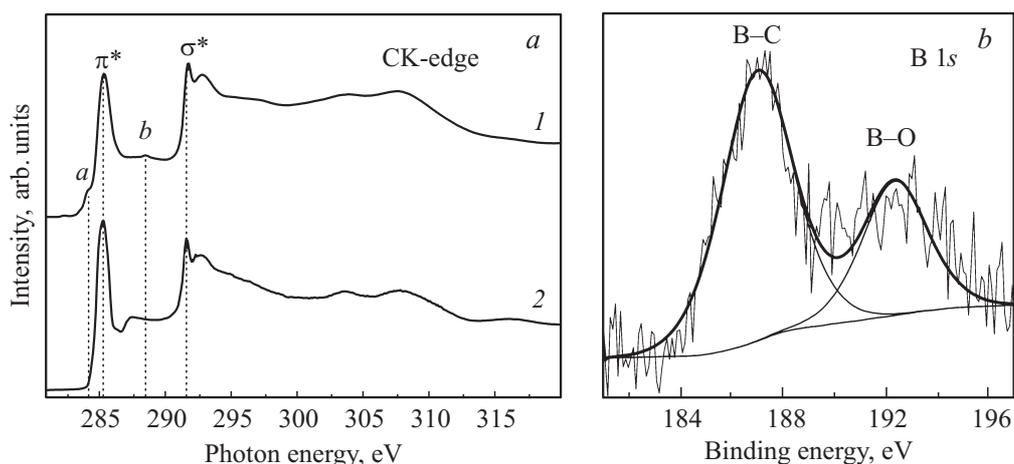


Рис. 2. NEXAFS СК-спектры В-МУНТ (1) и графита (2) (а) и РФЭС В 1s-спектр В-МУНТ (b).

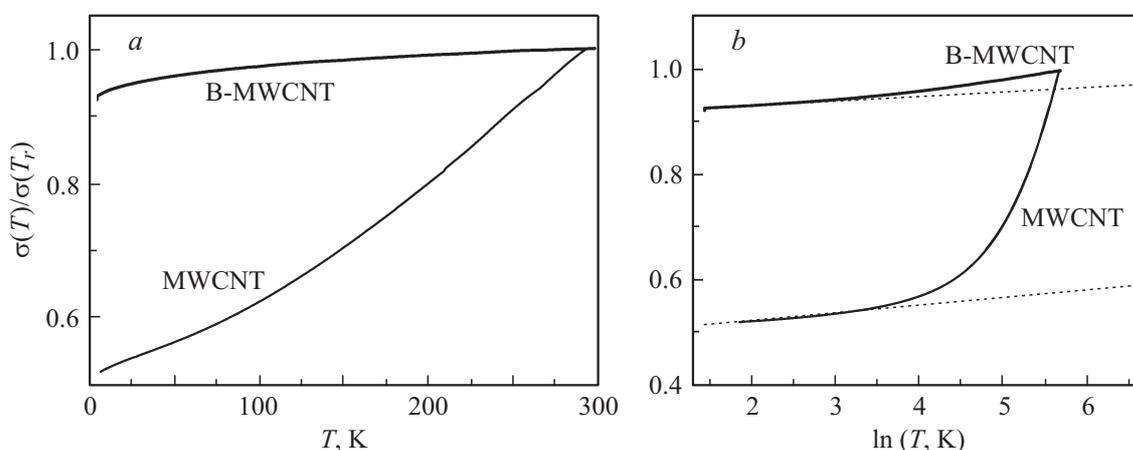


Рис. 3. а) Температурная зависимость удельной проводимости В-МУНТ в сравнении с реперным образцом МУНТ. б) Зависимость относительной удельной проводимости $\sigma(T)/\sigma(T_r)$ ($\sigma(T_r)$ — электропроводность при комнатной температуре) исследованных образцов от $\ln T$. Тонкими линиями показаны аппроксимационные зависимости $\sigma(T)/\sigma(T_r) \sim \ln T$.

(BESSY II). РФЭС-спектры были получены при энергии возбуждающих фотонов 800 eV. NEXAFS-спектры вблизи СК-края поглощения измерялись методом регистрации полного квантового выхода электронов при фотоэффекте, степень монохроматичности излучения составляла ~ 0.1 eV. Обзорный РФЭС-спектр показал наличие углерода (94%), кислорода (5%) и бора (1%) на поверхности образца. NEXAFS СК-спектры В-МУНТ и графита, взятого в качестве образца сравнения, представлены на рис. 2, а. Привязка и нормировка спектров проводились по интенсивности в предкраевой области и по интенсивности спектров в области с энергией 330 eV. Спектры обоих соединений имеют два характерных резонанса (при 285.4 и 291.7 eV), соответствующие электронным переходам $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$. Узкие и интенсивные π^* - и σ^* -резонансы в спектре В-МУНТ указывают на высокую степень графитизации стенок многослойных структур. Кроме графитовых резонансов спектр образца показал низкоэнергетический мак-

симум *a* при 284.1 eV и особенность *b* при 288.6 eV. Данные особенности проявляются в спектре карбида бора B_4C и, скорее всего, соответствуют $C-B$ связям π^* - и σ^* -типа [28]. Высокую интенсивность максимума *a* следует отнести к возникновению акцепторных уровней в зоне проводимости УНТ. РФЭС В1s-спектр В-МУНТ показал наличие в образце двух химических состояний бора. Низкоэнергетическая компонента при ~ 187 eV относится к атомам бора, образующим связь с атомами углерода, а компонента при ~ 192.4 eV является характерной особенностью спектра оксида бора [29]. Таким образом, около 70% атомов бора внедрились в графитовую решетку многослойных наноструктур, в то время как около 30% атомов бора находятся в составе B_2O_3 в качестве примеси.

Измерение электропроводности спрессованных порошков чистых многостенных УНТ (МУНТ) и В-МУНТ проведено четырехконтактным методом в интервале температур от 4.2 до 300 К. Допирование МУНТ бором

Удельная электропроводность В-МУНТ в сравнении с реперным образцом чистых МУНТ

T, K	$\sigma, S/m$	
	МУНТ	В-МУНТ
300	$1.6 \cdot 10^2$	$6.0 \cdot 10^2$
4.2	$0.35 \cdot 10^2$	$5.85 \cdot 10^2$

приводит к увеличению проводимости относительно образца сравнения МУНТ, синтезированного в тех же условиях без добавления бора в испаряемый электрод (рис. 3). Увеличение проводимости свидетельствует об увеличении концентрации носителей заряда. Как известно, МУНТ характеризуются преимущественно дырочным характером проводимости, что связано с наличием дефектов и окисленных состояний на поверхности. Допирование бором приводит к дополнительному повышению концентрации дырок, обуславливая преимущественно дырочный характер проводимости в образце В-МУНТ. Таким образом, имеет место практически трехкратное увеличение проводимости образца В-МУНТ по сравнению с чистыми МУНТ (см. таблицу). С помощью измерения эффекта Холла определена концентрация носителей тока в образце МУНТ. В предположении доминирования дырочного типа носителей тока при температуре 4.2 К эта величина составляет $\sim 10^{19}$. Концентрация носителей тока в В-МУНТ возросла до 10^{20} , тогда как проводимость увеличилась только в 3 раза. Это связано с уменьшением подвижности носителей тока в образцах В-МУНТ из-за рассеяния носителей заряда на неупорядоченных дефектах, связанных с введением атомов бора.

Логарифмическая зависимость проводимости при низкой температуре (рис. 3, b) свидетельствует о вкладе квантовых поправок взаимодействующих электронов в двумерных проводниках с локальным беспорядком

$$\sigma(T) = \sigma_1 + A \ln T, \quad (1)$$

где σ_1 и A — константы. Наклон аппроксимационной прямой и температура T_c , при которой зависимость проводимости от $\ln T$ заметно отличается от линейной, зависят от состава образцов. Для МУНТ величина $T_c = 40$ К, образцы В-МУНТ обладают наибольшей величиной $T_c = 50$ К.

3. Изготовление фосфатных композитов

Фосфатная керамика приготавливалась из алюмофосфатной связки, основного и функционального наполнителя. Алюмофосфатная связка была получена путем растворения гидроксида алюминия в фосфорной кислоте, мольное отношение $Al(OH)_3$ к H_3PO_4 — 1 : 3. Основным наполнителем представляет собой смесь порошков оксида

и нитрида алюминия с массовым соотношением 9 : 1. В качестве функционального наполнителя использовались УНТ.

Алюмофосфатную связку и смесь основного наполнителя и нанотрубок перетирали 3–4 min в агатовой ступке до получения однородной массы, которую затем прессовали в таблетку толщиной 1 mm и диаметром 10 mm под давлением 150 МПа при комнатной температуре. Были изготовлены композиционные материалы с содержанием В-МУНТ 0.5 и 1.5 wt.%.

4. Электромагнитные свойства

Измерения проводимости на переменном токе проводились с помощью емкостного моста E4980A Precision LCR Meter в частотном диапазоне 1 kHz–2 MHz по схеме Z–theta (импеданс и угол потерь). Установлено (рис. 4), что включение В-МУНТ в фосфатную матрицу в небольших количествах (до 1.5 wt.%) не приводит к скачкообразному росту проводимости (т.е. порог перколяции при исследуемых концентрациях не достигается). Причина заключается в том, что длина В-МУНТ не превышает микрометра и доля квазисферических частиц в образце составляет около 40% (рис. 1). Однако наблюдается стабильный рост проводимости фосфатной керамики с 0.5 и 1.5 wt.% В-МУНТ включений: на 15 и 53% относительно чистой матрицы соответственно (рис. 4).

Измерения электромагнитных свойств образцов в диапазоне частот 26–37.5 GHz проводились с использованием панорамного измерителя коэффициента стоячих волн (КСВ) и ослабления P2-408 P, предназначенного для измерения модуля коэффициентов отражения (S_{11}) и передачи (S_{21}) в сечении волновода 7.2×3.4 mm. Эффективная диэлектрическая проницаемость образцов определена из элементов матрицы рассеяния, измеренных волноводным методом. Методика восстановления

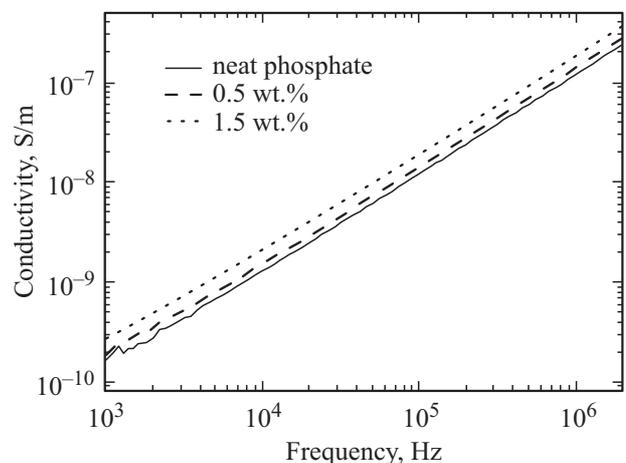


Рис. 4. Частотная зависимость проводимости фосфатной матрицы и композиционных материалов с содержанием В-МУНТ 0.5 и 1.5 wt.%.

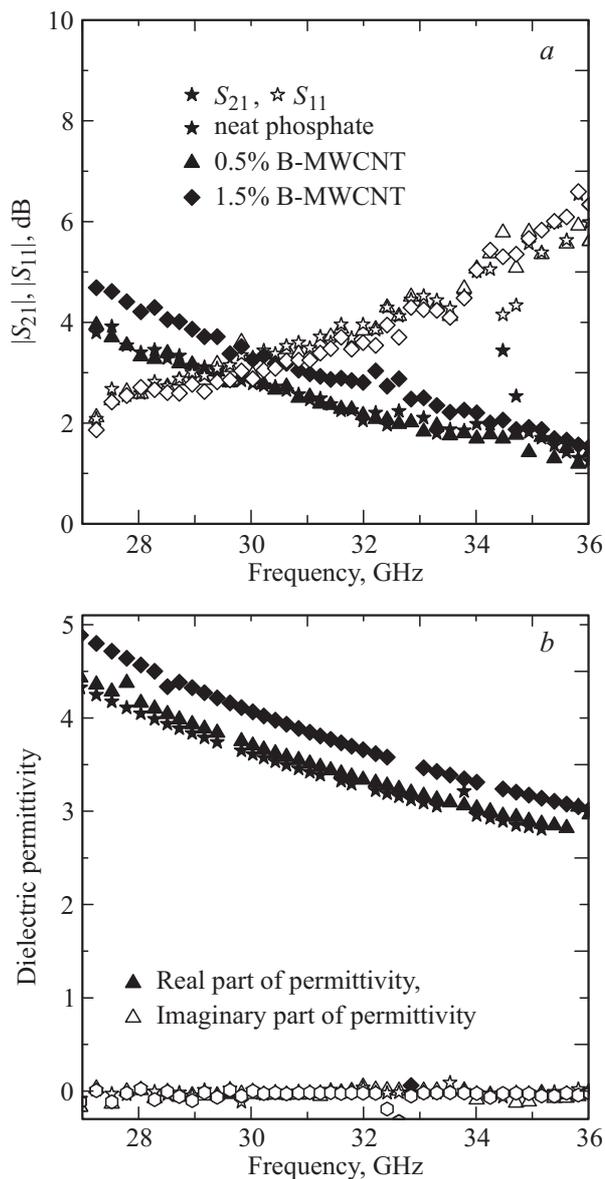


Рис. 5. Частотная зависимость параметров S_{21} и S_{11} (a) и мнимой и действительной компонент диэлектрической проницаемости (b) фосфатной матрицы и композиционных материалов с содержанием В-МУНТ 0.5 и 1.5 wt.%.

диэлектрической проницаемости детально рассмотрена в работах [30,31].

Как видно из рис. 5, a, уровень ослабления (S_{21}) электромагнитного излучения композиционным материалом с включением 0.5 wt.% В-МУНТ (толщина образца 1 mm) совпадает с уровнем ослабления, обеспечиваемым чистой матрицей (2–4 dB). Увеличение содержания наполнителя до 1.5 wt.% приводит к некоторому росту экранирующей способности фосфатного композита (на уровне 5 dB) в нижней части частотного диапазона (26–27 GHz). В СВЧ-диапазоне, где между В-МУНТ работает электромагнитная связь, рост концентрации включений до 1.5 wt.% приводит к устойчивому росту

диэлектрической проницаемости на 13–15% относительно проницаемости чистой матрицы (рис. 5, b) во всем частотном диапазоне.

Для эффективного взаимодействия композиционного материала с проводящими включениями с высокочастотным ЭМ-полем необходимо 1) достичь порога перколяции и 2) иметь высокую поляризуемость индивидуального включения. Объемная концентрация включений, необходимая для перколяции, определяется геометрией функционального наполнителя, и в первую очередь аспектным отношением длины к диаметру. Поляризуемость МУНТ зависит от степени и вида допирования [8], а также от длины нанотрубки. Материал, полученный при электродуговом испарении борсодержащего графитового стержня, на $\sim 40\%$ состоит из многослойных фуллереноподобных структур. Теоретические исследования показывают, что при внедрении 1% атомов бора в каркас фуллерена статическая поляризуемость увеличивается не более чем на $\sim 4\%$ [32]. Заметного увеличения диэлектрической проницаемости композиционных образцов, содержащих многослойные фуллерены, следует ожидать при концентрации наполнителя более 12–15 wt.% [33].

Полученные нами экспериментальные данные согласуются с теоретическими предсказаниями и указывают на то, что длина углеродного включения является ключевым фактором. В случае УНТ заместительное допирование бором приводит к росту поляризуемости на десятки процентов при сравнении высокочастотных поляризуемостей нанотрубок одной длины [9]. Увеличение же длины УНТ с 100 nm до 3–5 μm приводит к скачку поляризуемости на три порядка [34]. Подобные выводы сделаны нами также в отношении использования более коротких, чем чистые, допированных азотом МУНТ [35]. Оценка порога перколяции для В-МУНТ материала, синтезированного в электрической дуге, составляет 12–15 wt.%.

5. Заключение

Испарение графитового электрода, содержащего фракцию бора, в электрической дуге приводит к формированию бордопированных многослойных углеродных наноструктур с хорошо графитизированными стенками. По данным РФЭС содержание заместительного бора ~ 0.7 at.%. Продукт синтеза на $\sim 40\%$ состоит из В-МУНТ длиной менее 1 μm , остальная часть представлена луковичными структурами. Экспериментально установлено, что В-МУНТ по сравнению с чистыми МУНТ, синтезированными в таких же условиях, имеют значительно большую проводимость на постоянном токе, однако их использование в качестве функционального наполнителя для термостойких алюмофосфатных керамик является не столь эффективным, как ожидалось. Введение 1.5 wt.% В-МУНТ в фосфатную керамику приводит к росту проводимости на переменном токе

на ~ 53% и диэлектрической проницаемости в микроволновом частотном диапазоне на 13–15%. Сделано предположение, что основным отрицательным фактором является малая длина полученных В-МУНТ, что может быть преодолено при подборе оптимальных условий синтеза. Данная проблема особенно важна в связи со значительным интересом к возможности использования борсодержащих УНТ для создания защиты от ионизирующих излучений. Стабильный изотоп ^{10}B является высокоэффективным нейтронным поглотителем. Его сечение захвата тепловых нейтронов достигает 3820.5 barn, что в совокупности с другими ядерно-физическими параметрами определяет уникальность этого химического элемента в приложениях. Ранее возможности использования материалов на основе борсодержащих УНТ для защиты от ионизирующих излучений не исследовались. Улучшение функциональных свойств электромагнитного экрана на основе термостойкой фосфатной безобжиговой керамики для радиационной защиты заметно повысит его ценность [36].

Авторы выражают благодарность В.К. Ксеневицу (физический факультет БГУ) за помощь в проведении измерений проводимости керамик с В-МУНТ в низкочастотном диапазоне.

Список литературы

- [1] G.W. Hanson. *IEEE Trans. Antennas Propag.* **53**, 3426 (2005).
- [2] P.J. Burke, S. Li, Z. Yu. *IEEE Trans. Nanotechnology* **5**, 314 (2006).
- [3] F. Qin, C. Brosseau. *J. Appl. Phys.* **111**, 061 301 (2012).
- [4] U. Dettlaff-Weglikowska, V. Skakalova, J. Meyer, J. Cech, B.G. Mueller, S. Roth. *Curr. Appl. Phys.* **7**, 42 (2007).
- [5] R. Czerw, M. Terrones, J.-C. Charlier, X. Blase, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P.M. Ajayan, W. Blau, M. Ruhle, D.L. Carroll. *Nano Lett.* **1**, 457 (2001).
- [6] C.P. Ewels, M. Glerup. *J. Nanosci. Nanotechnology* **5**, 1345 (2005).
- [7] F. Villalpando-Paez, A. Zamudio, A.L. Elias, H. Son, E.B. Barros, S.G. Chou, Y.A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, J. Kong, H. Terrones, G. Dresselhaus, M. Endo, M. Terrones, M.S. Dresselhaus. *Chem. Phys. Lett.* **424**, 345 (2006).
- [8] Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O.Yu. Podyacheva, A.V. Ischenko, L.S. Kibis, A.I. Boronin, Yu.A. Chesalov, D.I. Kochubev, A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, T.I. Buryakov, E.N. Tkachev. *Carbon* **47**, 1922 (2009).
- [9] A.M. Nemilentsau, M.V. Shuba, G.Ya. Slepyan, P.P. Kuzhir, S.A. Maksimenko, P.N. D'yachkov, A. Lakhtakia. *Phys. Rev. B* **82**, 235 424 (2010).
- [10] E. Xu, J. Wei, K. Wang, Z. Li, X. Gui, Yi Jia, H. Zhu, D. Wu. *Carbon* **48**, 3097 (2010).
- [11] S. Latil, S. Roche, D. Mayou, J.-C. Charlier, J. Nanosci. *Nanotechnology* **5**, 1345 (2005).
- [12] W.I. Choi, S. Park, T.E. Kim, N. Park, K.R. Lee, Y.H. Lee, J. Ihm, S. Han. *Nanotechnology* **17**, 5862 (2006).
- [13] G.Y. Guo, K.C. Chu, D.-S. Wang, C.-G. Duan. *Phys. Rev. B* **69**, 205 416 (2004).
- [14] J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzier, R.E. Smalley, C. Dekker. *Nature* **391**, 59 (1998).
- [15] L.H. Chan, K.H. Hong, D.Q. Xiao, T.C. Lin, S.H. Lai, W.J. Hsieh, H.C. Shih. *Phys. Rev. B* **70**, 125 408 (2004).
- [16] H. Pan, Y.P. Feng, J. Lin. *Phys. Rev. B* **74**, 045 409 (2006).
- [17] D. Schultz, R. Droppa, jr., F. Alvarez, M.C. dos Santos. *Phys. Rev. Lett.* **90**, 015 501 (2003).
- [18] L.S. Panchakarla, A. Govindaraj, C.N.R. Rao. *Inorg. Chim. Acta* **363**, 4163 (2010).
- [19] D. Jana, C.-L. Sun, L.-C. Chen, K.-H. Chen. *Prog. Mater. Sci.* **58**, 565 (2013).
- [20] K.C. Mondal, A.M. Strydom, R.M. Erasmus, J.M. Keartland, N.J. Coville. *Mater. Chem. Phys.* **111**, 386 (2008).
- [21] A.A. Koos, F. Dillon, E.A. Obraztsova, A. Crossley, N. Grobert. *Carbon* **48**, 3033 (2010).
- [22] D.S. Bychanok, M.V. Shuba, P.P. Kuzhir, S.A. Maksimenko, V.V. Kubarev, M.A. Kanygin, O.V. Sedelnikova, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub. *J. Appl. Phys.* **114**, 114 304 (2013).
- [23] Л.Г. Судакас. Фосфатные вяжущие системы. ООО „РИА Квинтет“, СПб. (2008). 260 с.
- [24] В.А. Корпусь, З.Ф. Крылова, Л.И. Дорожкина, В.Ф. Тикавый, И.А. Захаров, Г.А. Швергина. Огнеупорная масса. Патент РФ № 2035432.
- [25] З.Ф. Крылова, Л.И. Дорожкина, И.А. Захаров, А.Е. Базарова, В.А. Корпусь, В.Ф. Тикавый. Состав высокотемпературной клеевой композиции. Патент РФ № 2066335.
- [26] А.В. Окотруб, Ю.В. Шевцов, Л.И. Насонова, Д.Е. Сиянков, А.Л. Чувиллин, А.К. Гутаковский, Л.Н. Мазалов. Неорган. материалы **32**, 974 (1996).
- [27] A.V. Okotrub, L.G. Bulusheva, A.I. Romanenko, A.L. Chuvililin, N.A. Rudina, Y.V. Shubin, N.F. Yudanov, A.V. Gusev'nikov. *Appl. Phys. A* **72**, 481 (2001).
- [28] C. Pallier, G. Chollon, P. Weisbecker, F. Teyssandier, C. Gervais, F. Sirotti. *Surf. Coat. Techn.* **215**, 178 (2013).
- [29] C.W. Ong, H. Huang, B. Zheng, R.W.M. Kwok, Y.Y. Hui, W.M. Lau. *J. Appl. Phys.* **95**, 3527 (2004).
- [30] B.-K. Chung. *Prog. Electromagn. Res.* **75**, 239 (2007).
- [31] L.F. Chen, C.K. Ong, C.P. Neo, V.V. Varadan, V.K. Varadan. *Microwave Electronics: Measurement and material at microwave frequencies.* John Wiley & Sons Ltd, England (2004). 532 p.
- [32] О.В. Седельникова, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб. ФТТ **51**, 815 (2009).
- [33] O.V. Sedelnikova, N.N. Gavrilov, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub. *J. Nanoelectron. Optoelectr.* **4**, 267 (2009).
- [34] M.V. Shuba, G.Ya. Slepyan, S.A. Maksimenko, C. Thomsen, A. Lakhtakia. *Phys. Rev. B* **79**, 155 403 (2009).
- [35] M.A. Kanygin, O.V. Sedelnikova, I.P. Asanova, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub, P.P. Kuzhir, A.O. Plyushch, S.A. Maksimenko, K.N. Lapko, A.A. Sokol, O.A. Ivashkevich, Ph. Lambin. *J. Appl. Phys.* **113**, 144 315 (2013).
- [36] A.E. Craft, J.C. King. *Nucl. Technol.* **172**, 255 (2010).