

PACS numbers: 07.50.Hp, 07.55.Nk, 61.05.cm, 75.50.Tt, 77.22.Ch, 78.70.Gq, 84.40.-x

Свойства и перспективы применения искусственных ферронаномagnetиков в области СВЧ

А. Т. Пономаренко, В. Г. Шевченко, Ю. Е. Калинин*, А. В. Ситников*

*Институт синтетических полимерных материалов РАН,
ул. Профсоюзная, 70,
117393 Москва, Россия*

**Воронежский государственный технический университет,
просп. Московский, 14,
394026 Воронеж, Россия*

Методом одновременного распыления металлического сплава сложного химического состава и диэлектрика SiO_2 получены нанокомпозиты из металлических аморфных гранул в диэлектрической матрице. Исследованы зависимости электропроводности и компонент комплексных магнитной и диэлектрической проницаемостей в широком диапазоне частот от концентрации металлической фазы и условий термического отжига. Показано, что изменение концентрации SiO_2 в аморфных композитах очень сильно влияет на электрические свойства систем, поскольку величина электросопротивления меняется на несколько порядков. Электромагнитные параметры аморфных композитов демонстрируют нелинейные зависимости комплексных ϵ и μ от концентрации металлической фазы в диэлектрической матрице. За счёт высоких значений магнитных потерь и близких величин ϵ' и μ' обеспечивается эффективное поглощение энергии электромагнитного излучения в области высоких и сверхвысоких частот, что позволяет рассматривать полученные нанокомпозиты как перспективные в качестве элементов поглощающих СВЧ-экранов.

Методом одночасного розпорошення металевго стопу складного хемічного складу і діелектрика SiO_2 одержано нанокомпозити з металевих аморфних гранул у діелектричній матриці. Досліджено залежності електропроводності і компонент комплексних магнетної і діелектричної проникностей у широкому діяпазоні частот від концентрації металевої фази та умов термічного відпалу. Показано, що зміна концентрації SiO_2 в аморфних композитах дуже сильно впливає на електричні властивості систем, оскільки величина електроопору змінюється на кілька порядків. Електромагнетні параметри аморфних композитів демонструють нелінійні залежності комплексних ϵ і μ від концентрації металевої фази в діелектричній матриці. За рахунок високих значень магнетних втрат і близьких ве-

личин ε' і μ' забезпечується ефективно вбирання енергії електромагнетного випромінення в області високих і надвисоких частот, що дозволяє розглядати одержані наноккомпозити як перспективні в якості елементів вбирних НВЧ-екранів.

Nanocomposites of amorphous metal granules embedded in a dielectric matrix are prepared by simultaneous deposition of complex metal alloy and dielectric SiO_2 . Electrical conductivity and complex permittivity and permeability are investigated as functions of metallic-phase concentration and thermal ageing conditions. Conductivity is found to be very strong dependent on dielectric concentration. Electromagnetic parameters of amorphous composites exhibit nonlinear dependences of complex ε and μ on metallic-phase concentration. High values of magnetic losses and close values of ε' and μ' ensure effective absorption of electromagnetic radiation in microwave range that allows using nanocomposites as shielding materials of absorbing type.

Ключевые слова: искусственные ферронаномангнетики, наноккомпозиты, поглощающие СВЧ-экраны.

(Получено 19 октября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы с нанометровым размером частиц, как следует из многочисленных сообщений в отечественных и зарубежных изданиях, являются весьма распространёнными объектами исследований. К их числу относятся ферромагнетики в виде наноккомпозитов, состоящих из ансамблей магнитных частиц, помещённых в диэлектрическую неорганическую (керамическую) или органическую полимерную матрицу. Интерес к таким материалам, особенно к изучению их электродинамических свойств, наблюдаемый в последние годы, вызван обстоятельствами как теоретического, так и экспериментального характера, поскольку весьма важным является установление технологических факторов, существенным образом влияющих на их структуру и свойства, а также поиск на этой основе потенциальных областей их применения. Уже сегодня из многих примеров следует, что применяя соответствующие технологии их получения или видоизменяя условия их синтеза, можно регулировать их физические свойства так значительно, что создаются предпосылки для использования этих материалов в современной технике [1, 2].

Для композитов с немагнитной неорганической матрицей (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO и др.) и ферромагнитными гранулами характерно, что гранулы являются однодоменными, проявляя при этом высококоэрцитивные свойства. С другой стороны, для сплавов с большой концентрацией проводящего компонента из металлических включений формируется своеобразная связанная «сетка» гранул, вдоль которой осуществляется металлическая проводимость. Вместе с возникнове-

нием металлической проводимости начинают проявляться магнитные взаимодействия частиц друг с другом, что в результате приводит к проявлению магнитомягких свойств композита [2]. Протяжённая проводящая «сетка» и магнитная структура в композитах образуется при достижении так называемого перколяционного предела — порога протекания X_p . Для большинства общеизвестных металлов, таких как железо, золото, медь, кобальт, гранулы могут иметь размер от 1 до нескольких десятков нанометров. Это та область размеров, когда в большей степени проявляется масштабно-размерный эффект, когда гранулы становятся однодоменными и возможен переход в суперпарамагнитное состояние. Гранулированные композиты обладают комплексом электрофизических свойств и проявляют свойства, присущие их диэлектрическим матрицам.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гранулированные плёнки диоксида кремния с наночастицами различных аморфных сплавов на основе кобальта и др. элементов (CoTaNb, CoFeB, CoFeZr) получали методом ионно-плазменного распыления [2], для чего использовались составные мишени, представляющие собой сплавную мишень определённого состава с закреплёнными на её поверхности несколькими пластинами из кварца. Результаты анализа образцов композитов состава Co–Nb–Ta + SiO₂, полученных с применением различного числа кварцевых пластин на мишени, представлены в табл. 1.

Размер металлических частиц от единиц до десятков нм варьировался с помощью таких параметров как: состав аморфного сплава; динамика и условия напыления; скорость нанесения; скорость вращения субстрата; состав атмосферы в камере; температура подложки; термическая обработка композита; температура отжига; продолжительность отжига.

Толщина исследованных плёнок композитов менялась в интервале 60 нм–9 мкм.

ТАБЛИЦА 1. Зависимость концентрации компонентов в ферромагнитных композитах состава (Co–Nb–Ta + SiO₂) от числа закреплённых на мишени кварцевых пластин.

Число пластин	Состав, ат. %
9	(Co–Nb–Ta) ₆₃ + (SiO ₂) ₃₇
11	(Co–Nb–Ta) ₅₅ + (SiO ₂) ₄₅
13	(Co–Nb–Ta) ₄₂ + (SiO ₂) ₅₈
15	(Co–Nb–Ta) ₃₂ + (SiO ₂) ₆₈
17	(Co–Nb–Ta) ₂₃ + (SiO ₂) ₇₇

Термический отжиг образцов выполнялся в вакууме в изотермическом режиме при температурах: 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, продолжительность отжига составляла 30 минут.

Структура, качественный и количественный анализ поверхности ферромагнитных гранулированных композитов исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа *JSM-5300lv* с энергодисперсионным микроанализатором *Link ISIS*.

Комплексные значения диэлектрической и магнитной проницаемостей ϵ^* и μ^* композитов определялись с помощью резонаторного метода с использованием измерителей КСВН серии Р-2 и резонаторов прямоугольной формы с рабочей модой H_{01n} в диапазоне частот 3,2–40 ГГц.

Измерение частотной зависимости коэффициента отражения многослойных структур, выполненных последовательным напылением аморфных композиций на металлическую поверхность, осуществлялось по рупорной методике с использованием панорамных измерителей КСВН с волноводными выходами, перекрывающими диапазон длин волн от 0,8 см до 12,0 см или от 37 до 2,5 ГГц соответственно.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Электронно-микроскопические исследования структуры полученных образцов показали фазовое расслоение и наличие металлических гранул, случайным образом распределённых в диэлектрической матрице SiO_2 . Размеры гранул монотонно уменьшаются с увеличением концентрации диэлектрика от 5–7 нм в композитах с большим содержанием металлической фазы до 2–4 нм в композитах с большим содержанием диэлектрического компонента. Ширина барьеров между гранулами изменяется пропорционально изменению диаметра гранул и состава сплава.

Следует отметить, что полученные в процессе роста плёнки гранулы не абсолютно изолированы в диэлектрической матрице, даже в случае высокой концентрации SiO_2 , а образуют небольшие конгломераты и цепочки — кластеры, которые в свою очередь формируют лабиринтоподобную структуру. При напылении на неподвижный субстрат размер гранул оказывается большим, что обусловлено разогревом подложки при распылении.

Анализ результатов исследования электродинамических свойств свидетельствует об увеличении действительной μ' и мнимой μ'' частей комплексной магнитной проницаемости (μ^*) с возрастанием концентрации металлической аморфной фазы в композите (рис. 1). Высокие значения μ' и μ'' для композитов с концентрацией металлической фазы более 45% об. можно объяснить формированием связанной сетки гранул и образованием доменной структуры, приводящей к намагничиванию материала при меньших магнитных полях.

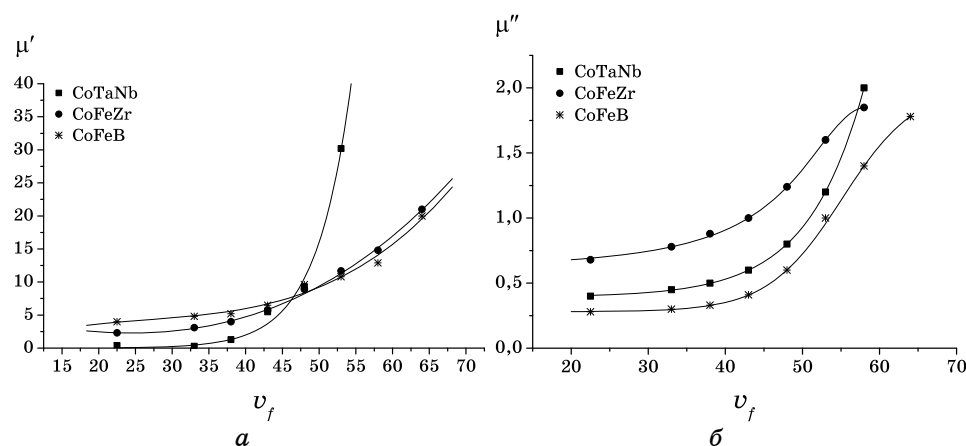


Рис. 1. Концентрационная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной магнитной проницаемости гранулированных ферромагнитных композитов: $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ ($f = 4,8$ ГГц).

Из рисунка 1 следует, что пороговая концентрация ν_f , при которой возникает заметное возрастание μ' и μ'' , лежит в интервале значений 42–48% об. в зависимости от химического состава аморфного сплава. При этой концентрации большая часть металлических гранул изолирована друг от друга, однако, имеются соприкасающиеся гранулы, образующие кластеры и конгломераты частиц, что, по-видимому, является причиной возникновения межчастичного магнитного взаимодействия.

Установлено, что такие структуры чувствительны к условиям получения и дополнительной термической обработки. Так, например, режим непрерывного напыления позволяет увеличить размер гранул по сравнению с режимом напыления на вращающуюся подложку, при котором во время прекращения напыления происходит дополнительное окисление поверхности металлических частиц и при возобновлении осаждения происходит зарождение новых гранул, а не рост старых. Последнее приводит к заметному снижению величины μ^* (рис. 2).

На образцах состава $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ экспериментально установлена взаимосвязь между термической предысторией материала, его структурой и электродинамическими свойствами в широком диапазоне температур.

Рентгеновский энергодисперсионный микроанализ поверхности образцов, подвергнутых термическому отжигу, позволил получить информацию о содержании примесей, о гомогенности состава и о влиянии предыстории получения и обработки образца (рис. 3). Результаты исследования для состава $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_{55}(\text{SiO}_2)_{45}$ представ-

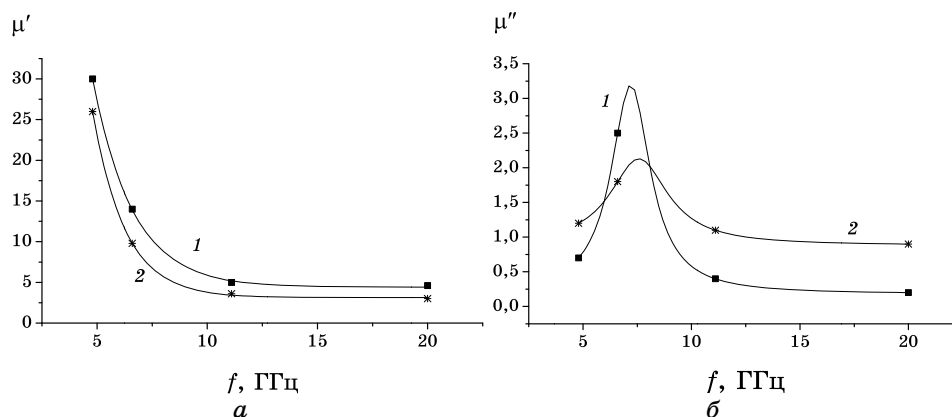


Рис. 2. Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной магнитной проницаемости ферромагнитных гранулированных композитов состава $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_{55}(\text{SiO}_2)_{45}$, нанесённых в непрерывном режиме на неподвижный образец при температуре подложки 120°C (кривая 1) и вращающийся образец при температуре подложки 70°C (кривая 2).

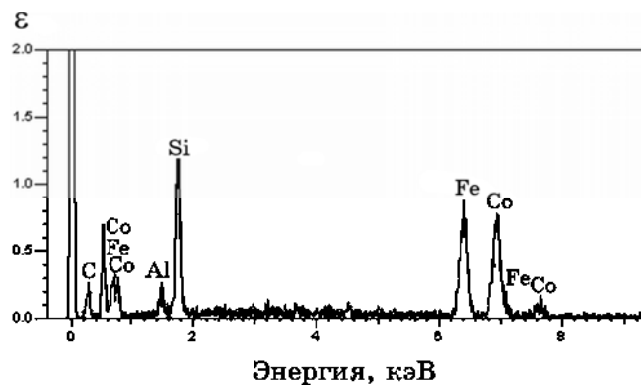


Рис. 3. Качественный и количественный анализ поверхности ферромагнитного гранулированного композита состава $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_{55}(\text{SiO}_2)_{45}$, подвергнутого термическому отжигу при температуре 300°C , выполненный с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным микроанализатором.

лены в табл. 2.

Как следует из таблицы 2, элементный состав образцов практически не меняется при отжиге. Отжиг композитов приводит к немонотонной зависимости μ^{**} от температуры отжига, что связано со структурной перестройкой аморфной фазы материала (рис. 4). Возрастание μ' и μ'' при температуре отжига 300°C , 400°C соответствует процессам структурной релаксации, предшествующей кристалли-

ТАБЛИЦА 2. Элементный состав ферромагнитных гранулированных композитов $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_{55}(\text{SiO}_2)_{45}$ в зависимости от температуры отжига. * — примесь.

Температура подложки при распылении, °C	Температура отжига, °C	Средняя концентрация элементов в композите, масс. %				
		Fe	Co	Si	B+O	Al
120	—	28	31	16	24	1
120	300	24	25	14	33	1
120	400	27	29	15	28	1
120	500	28	29	17	25	1
120	600	25	27	16	31	1

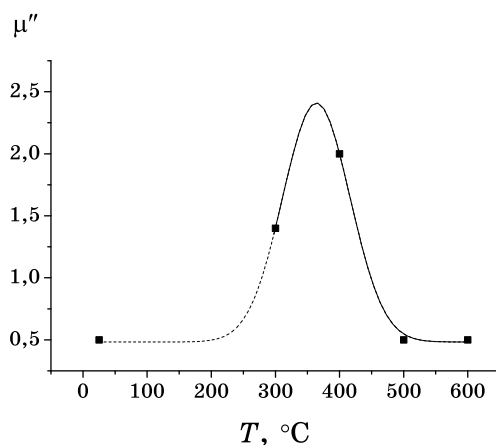


Рис. 4. Зависимость мнимой части комплексной магнитной проницаемости на частоте 11,1 ГГц для ферромагнитных гранулированных композитов состава $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_{44}(\text{SiO}_2)_{56}$ от температуры отжига в вакууме. Продолжительность отжига — 30 мин.

зации аморфной фазы композита $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, протекающей, в зависимости от концентрации металлической аморфной фазы, в интервале температур 400–600°C.

К процессам структурной релаксации относятся такие процессы, как [3–5]: уменьшение свободного объема; изменение топологического ближнего порядка — перед кристаллизацией возникают небольшие кристаллоподобные кластеры; изменение химического ближнего порядка за счёт фазового расслоения.

Уменьшение μ' и μ'' в интервале температур 400–500°C до постоянного значения связано с завершением процессов кристаллизации аморфной составляющей композита с образованием кристаллов α -Fe, Fe_3B и др. [4, 5].

Анализ результатов исследования электрических свойств гранулированных ферромагнитных композитов в СВЧ-области показал, что они в большей степени определяются температурой отжига, нежели условиями получения. Это, по-видимому, связано с особенностями трансформации микроструктуры композита в процессе отжига. В зависимости от температуры образуются сложные разно-

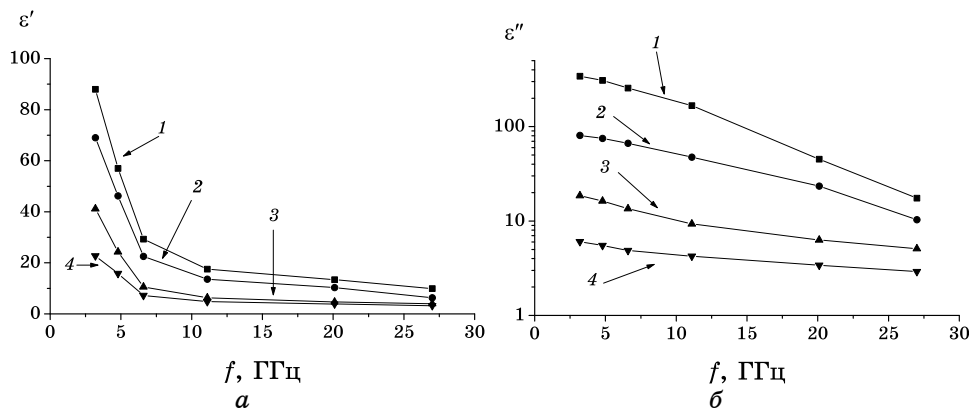


Рис. 5. Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости ферромагнитных гранулированных композитов состава $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ при различных x : 1 — $x = 56$; 2 — $x = 41$; 3 — $x = 33$; 4 — $x = 19$. (а) действительная часть диэлектрической проницаемости; (б) мнимая часть диэлектрической проницаемости.

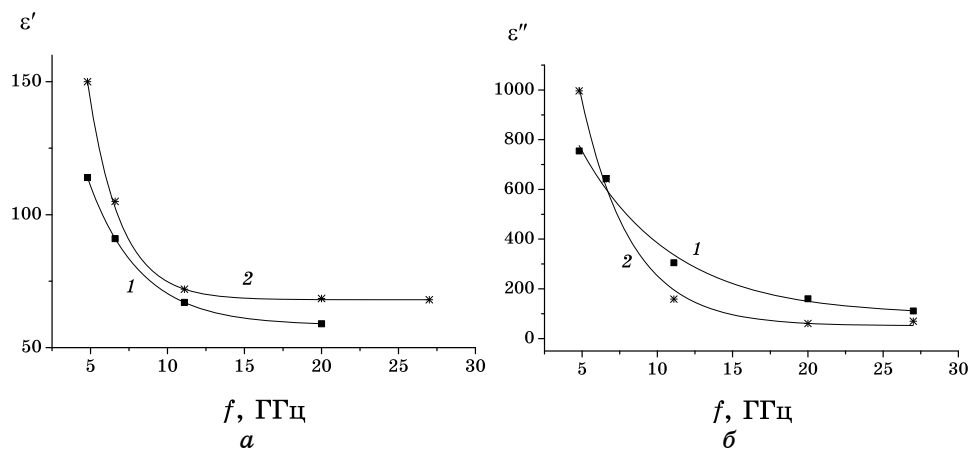


Рис. 6. Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости ферромагнитных гранулированных композитов состава $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_{55}(\text{SiO}_2)_{45}$, нанесённых в режиме неподвижного (1) и вращающегося (2) образца.

образные структуры: квазикристаллические, градиентные, микрокристаллические, а также их комбинация между собой и с аморфной фазой.

В зависимости от состава аморфного сплава необратимые изменения могут начаться задолго до начала процесса кристаллизации, поскольку не исключено протекание химических реакций между компонентами с образованием химических связей Fe–Si, Co–O, Fe–Si–O, Fe–O, где Fe может иметь степень окисления +2, +3, а также +4 в кристаллоподобных комплексах [5]. Для понимания механизмов проводимости в наногранулированных композитах, подвергнутых термической обработке, и, тем более, поведения диэлектрической проницаемости в СВЧ-диапазоне необходимо знать состав образующихся фаз с учётом физических характеристик отдельных элементов. В исследованном диапазоне частот для всех составов наблюдается сильная дисперсия ϵ^* (рис. 5). Варьирование режима распыления вносит изменения в абсолютные значения ϵ' и ϵ'' , не изменяя при этом характера частотной зависимости, что связано, скорее всего, с незначительным увеличением прослойки SiO₂ между металлическими гранулами (рис. 6).

Результаты изменений ϵ' и ϵ'' для ряда образцов (Fe₄₀Co₄₀B₂)_x(SiO₂)_{1-x}, нанесённых в непрерывном режиме на субстрат при 120°C и 250°C и подвергнутых термическому отжигу в вакууме при температурах 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, свидетельствуют о наличии сложных структурных превращений, происходящих в композитах при нагревании. Для образцов, нанесённых на принудительно ненагреваемый субстрат, с увеличением температуры отжига наблюдается монотонное уменьшение диэлектрических потерь во всем частотном диапазоне (рис. 7). Действительная часть диэлектрической проницаемости образцов с $v_f \geq 42$ об.% после первоначального подъёма в интервале температур 300–400°C, обусловленного процессами структурной релаксации аморфно-металлической составляющей композита, претерпевает уменьшение до постоянного значения вследствие завершения процессов кристаллизации (рис. 8).

Отметим, что с уменьшением концентрации металлической фазы, вклад процессов структурной релаксации уменьшается, и зависимости ϵ' от температуры отжига становятся монотонно возрастающими (рис. 9). Нанесение образцов на разогретый до 250°C субстрат приводит к перераспределению металлической и диэлектрической фаз в композите. Металлические гранулы становятся крупнее, вытягиваются, увеличивая число контактов и образуя большее число проводящих цепочек. Ширина диэлектрического барьера коррелирует с изменением размера гранул. Кроме того, при 250°C высока вероятность протекания процессов окисления поверхности гранул и зарождения в аморфной фазе мелкокристаллической фазы. Все эти процессы приводят к изменению поведения ϵ' и ϵ'' образцов после отжига при тех же

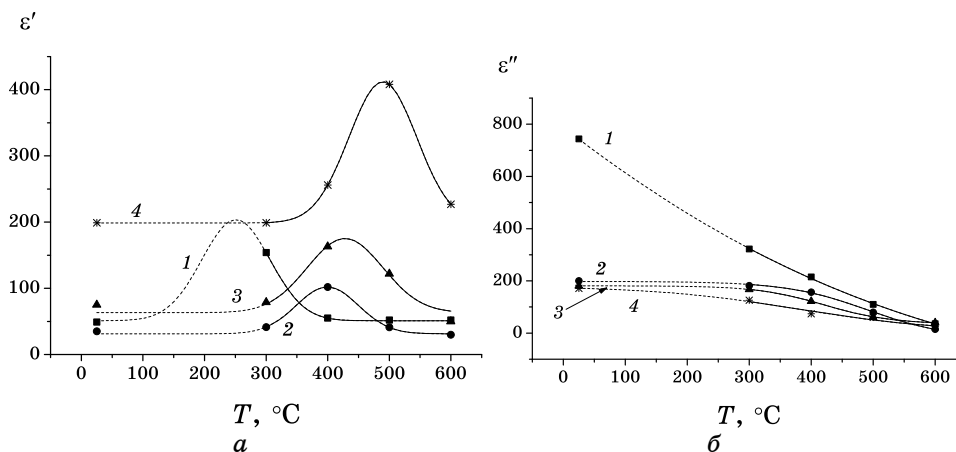


Рис. 7. Зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости от температуры отжига в вакууме ферромагнитных гранулированных композитов состава $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_{56}(\text{SiO}_2)_{44}$, нанесённых на подложку при 120°C . Продолжительность отжига — 30 мин. 1 — $f = 4,8$ ГГц; 2 — $f = 6,6$ ГГц; 3 — $f = 11,1$ ГГц; 4 — $f = 20$ ГГц.

температурах.

Анализ результатов исследования частотной зависимости коэффициента отражения многослойных структур, выполненных последовательным напылением аморфных композиций $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ и

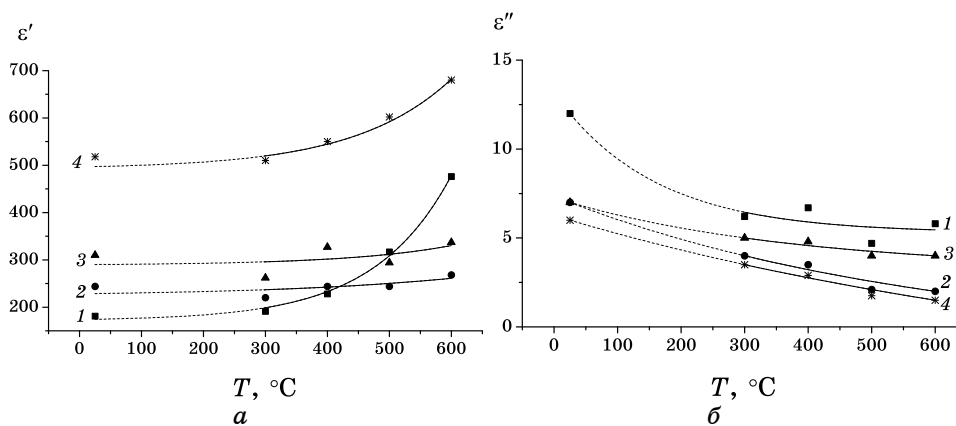


Рис. 8. Зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости от температуры отжига в вакууме ферромагнитных гранулированных композитов состава $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_{38}(\text{SiO}_2)_{62}$, нанесённых на подложку при 120°C . Продолжительность отжига — 30 мин. 1 — $f = 4,8$ ГГц; 2 — $f = 6,6$ ГГц; 3 — $f = 11,1$ ГГц; 4 — $f = 20$ ГГц.

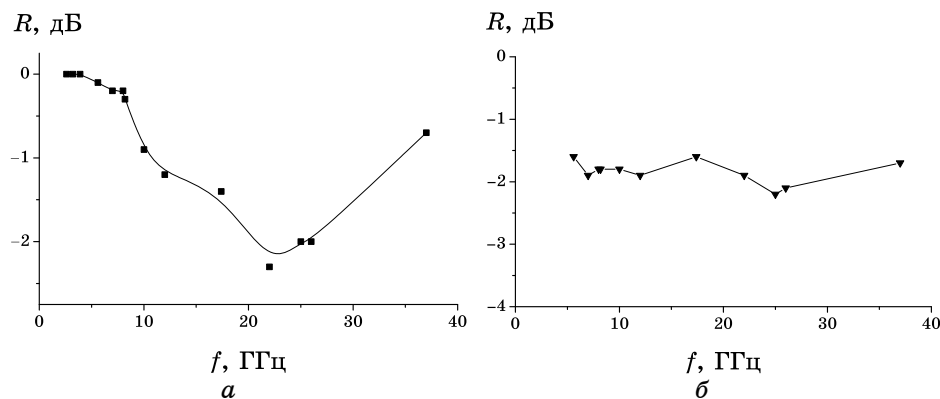


Рис. 9. Частотная зависимость ослабления коэффициента отражения образцов ферромагнитного гранулированного композита состава $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, нанесённых на металлическую подложку различными способами: (а) на вращающуюся подложку; (б) на неподвижную подложку. Толщина покрытия 9 мкм.

$(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ на металлическую поверхность, показал, что коэффициент отражения монотонно уменьшается с ростом частоты и числа слоёв, и, что в зависимости от режимов нанесения, характер частотной зависимости коэффициента отражения изменяется от резонансного до практически не зависящего от частоты (рис. 9).

Поскольку такие диэлектрики как SiO_2 , Al_2O_3 , MgO обычно механически более тверды, более химически и износостойки, ожидается, что и композиты будут проявлять аналогичные свойства.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При одновременном нанесении металлического сплава сложного химического состава и диэлектрика SiO_2 образуется фрагментированная структура металлических аморфных гранул в диэлектрической матрице.

Изменение концентрации SiO_2 в аморфных композитах очень сильно влияет на электрические свойства системы, изменяя величину электросопротивления на несколько порядков.

Исследования электромагнитных параметров аморфных композиций $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ и $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ показали: нелинейную зависимость ϵ^* и μ^* композитов от концентрации металлической фазы в диэлектрической матрице; выявлено влияние режимов нанесения на величину ϵ^* и μ^* композитов; обнаружен резонансный характер частотной дисперсии зависимости ϵ^* .

Благодаря высоким значениям магнитных потерь и близким величинам ϵ^* и μ^* такие гранулированные ферромагнетики с аморф-

ной структурой в тонких слоях обладают способностью эффективно поглощать энергию электромагнитного излучения в области высоких и сверхвысоких частот, что позволяет рекомендовать использовать их в качестве поглощающих СВЧ-экранов.

Изменение состава композиции и количества слоёв позволяет управлять уровнем коэффициента отражения и частотной зависимостью коэффициента отражения. Это суждение иллюстрируется также с помощью схемы, представленной на рис. 10, и отражает, в частности, возможность контроля и регулирования структуры нанокompозита на уровне атомов и на уровне наночастиц с помощью разрабатываемых в настоящее время локальных воздействий, например, в виде электромагнитных и др. [8, 9].

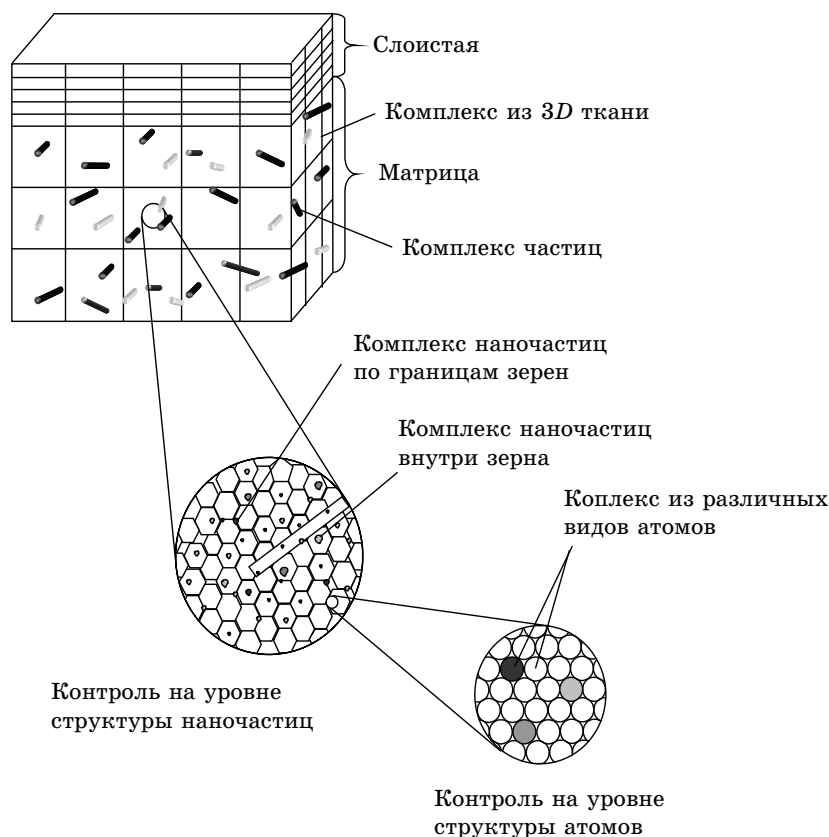


Рис. 10. Схема, иллюстрирующая последовательность перехода от регулирования структуры на уровне атомов к структуре на уровне наночастиц к слоистой, поглощающей, функциональной структуре с помощью разрабатываемых в настоящее время локальных воздействий электромагнитных полей [6].

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications* (Eds. A. S. Edelstein and R. C. Cammarata) (Bristol: Institute of Physics Publishing: 1996).
2. Yu. E. Kalinin, A. V. Sitnikoff, O. V. Stognei, and P. V. Neretin, *Abstracts of IWFAC'99 (October 4–8, 1999, St. Petersburg)*, p. 205.
3. Ю. Е. Калинин, А. Т. Пономаренко, А. В. Ситников, О. В. Стогней, *Физика и химия обработки материалов*, № 5: 14 (2001).
4. И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней, *Новые направления физического материаловедения* (Изд. Воронежского гос. ун-та: 2000).
5. К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото, *Аморфные металлы* (Ред. Ц. Масумото) (Москва: Металлургия: 1987).
6. *Аморфные стеклообразные металлические материалы* (Ред. Ю. К. Ковнеристый) (Москва: Наука: 1992).
7. Ю. К. Ковнеристый, *Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы* (Москва: Наука: 1999).
8. Y. Okawa and M. Aono, *Nature*, **409**: 683 (2001).
9. *ACS Nano*, **1**, No. 5: 379 (2007).