

PACS numbers: 75.50.Kj, 75.50.Tt, 78.20.Ci, 84.40.-x

Свойства и перспективы применения искусственных ферронаномагнетиков 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,
Московский просп., 14, корпус № 1,
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 проницаемости 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 нелинейную зависимость от концентрации 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 розпорощення металевого стопу складного хемічного складу та діелектрика SiO_2 одержано нанокомпозити з металевих аморфних гранул у діелектричній матриці. Досліджено залежності електропровідності та компонент комплексних магнетної і діелектричної проникності в широкому діяпазоні частот від концентрації металеві фази й умов термічного відпалу. Показано, що зміни концентрації SiO_2 в аморфних композитах дуже сильно впливають на електричні властивості систем, оскільки величина електроопору змінюється на декілька порядків. Електромагнетні параметри аморфних композитів демонструють нелінійну залежність комплексних ϵ і μ від концентрації металеві фази у діелектричній матриці. За рахунок високих значень магнетних утрат та

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

Nanocomposites of amorphous metal grains in dielectric matrix are prepared by simultaneous sputtering of complex metallic alloy and SiO_2 . Electrical conductivity and complex permittivity and permeability are investigated as functions of metallic phase concentration and thermal ageing conditions in a wide frequency range. Conductivity is revealed as very strong function of dielectric concentration. Electromagnetic parameters of amorphous composites exhibit non-linear dependence of complex ϵ and μ on metallic phase concentration in dielectric matrix. High values of magnetic losses and close values of ϵ' and μ' ensure effective absorption of electromagnetic radiation in microwave range that allows using of these nanocomposites as future-technology materials for microwave absorbing-type shields.

Ключевые слова: ферронаномангнетики, СВЧ-экраны, метод одновременного распыления.

(Получено 18 ноября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы с нанометровым размером частиц, как следует из многочисленных сообщений в отечественных и зарубежных изданиях, относятся к числу весьма распространенных объектов исследований. Например, ферромагнетики в виде наноккомпозитов, состоящих из ансамблей магнитных частиц, помещенных 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 и 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 возникновением металлической проводимости начинают проявляться магнитные взаимодействия частиц друг с другом и, что в результате приводит к проявлению магнитомягких свойств композита [2]. Протяженная проводящая «сетка» и магнитная структура в композитах 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. Эта та область размеров, когда в большей степени проявляется масштабно-размерный эффект. При этом 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 пленки двуоксида кремния с наночастицами различных аморфных сплавов на основе кобальта и др. элементов (CoTaNb, CoFeV, CoFeZr) получали методом ионно-плазменного распыления [2]. Для чего использовались составные мишени, представляющие собой сплавную мишень определенного состава с закрепленными на ее поверхности несколькими пластинами из кварца. Результаты анализа 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:

- 1) состав аморфного сплава;
- 2) динамика и условия напыления:
 - скорость нанесения,
 - скорость вращения субстрата,

ТАБЛИЦА 1. Зависимость концентрации компонентов в ферромагнитных композитах состава (Co-Nb-Ta + SiO₂) от числа закрепленных 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

- состав атмосферы в камере,
- температура подложки;
- 3) термическая обработка композита:
 - температура отжига,
 - продолжительность отжига.

Толщина исследованных пленок композитов менялась в интервале 60 нм–20 мкм.

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 распределенных в диэлектрической матрице SiO₂. 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 пленки гранулы не абсолютно изолированы в диэлектрической матрице, даже в случае высокой концентрации SiO₂, 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 напылении.

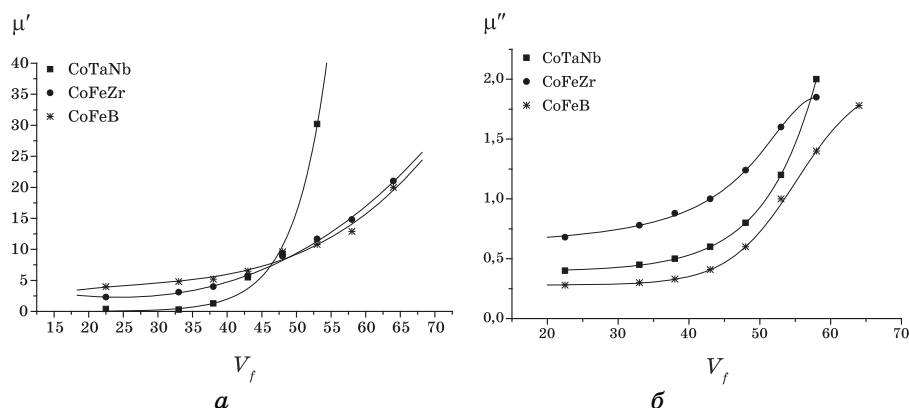


Рис. 1. Концентрационная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной магнитной проницаемости гранулированных ферромагнитных композитов $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$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

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. Из рисунка 1 следует, что пороговая концентрация V_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 $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_x$ экспериментально установлена взаимосвязь между термической предысторией материала,

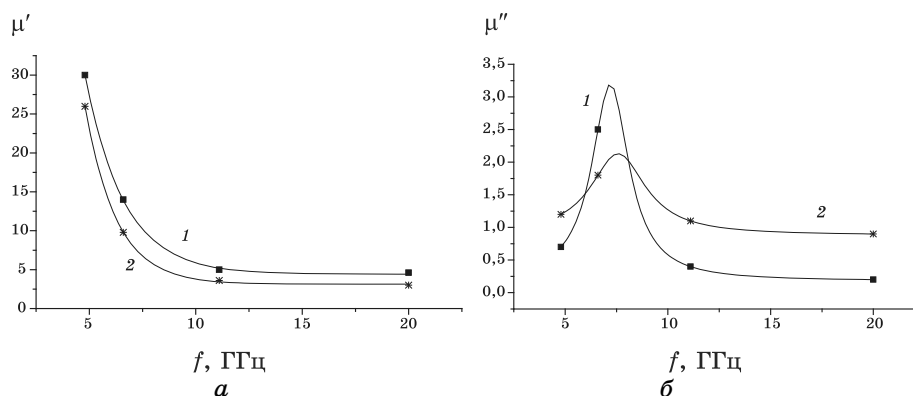


Рис. 2. Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной магнитной проницаемости ферромагнитных гранулированных композитов состава $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_{55}(\text{SiO}_2)_{45}$, нанесенных в непрерывном режиме на неподвижный образец при температуре подложки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

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.

Температура подложки при распылении, $^\circ\text{C}$	Температура отжига, $^\circ\text{C}$	Средняя концентрация элементов в композите, масс. %				
		Fe	Co	Si	B + 0	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

Примечание: * примесь.

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 $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_{55}(\text{SiO}_2)_{45}$ представлены в табл. 2.

Как следует из табл. 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

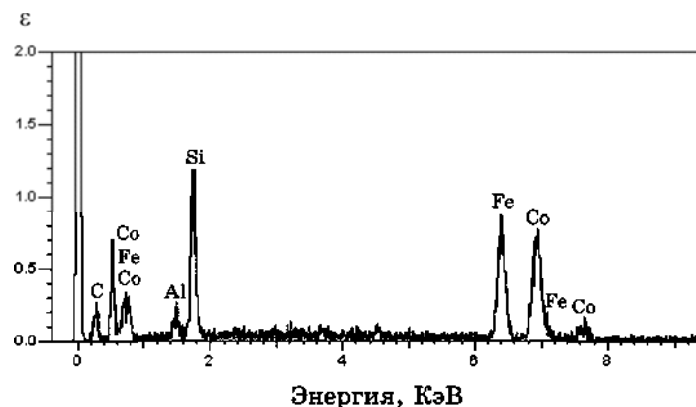


Рис. 3. Качественный и количественный анализ поверхности ферромагнитного гранулированного композита состава $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_{55}(\text{SiO}_2)_{45}$, подвергнутого термическому отжигу при температуре 300°C , выполненный с помощью сканирующего электронного микроскопа с энергодисперсионным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

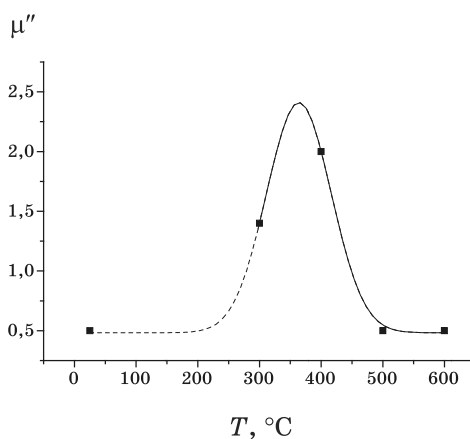


Рис. 4. Зависимость мнимой части комплексной магнитной проницаемости на частоте 11,1 ГГц для ферромагнитных гранулированных композитов состава $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_{44}(\text{SiO}_2)_{56}$ от температуры отжига в вакууме. Продолжительность отжига — 30 мин.

μ' и μ'' при температуре отжига 300°C , 400°C соответствует процессам структурной релаксации, предшествующей кристаллизации 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 $400\text{--}600^\circ\text{C}$.

К процессам структурной релаксации относятся такие процессы,

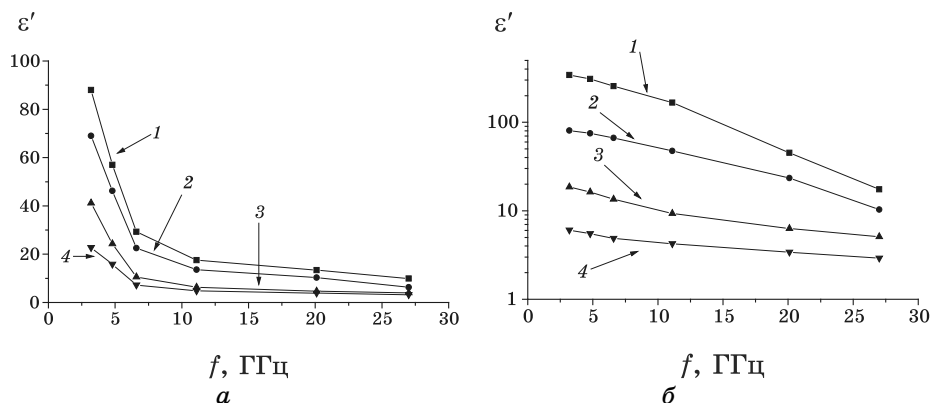


Рис. 5. Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости ферромагнитных гранулированных композитов состава $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ при различных x : 1 — $x=56$; 2 — $x=41$; 3 — $x=33$; 4 — $x=19$. *a* — действительная часть диэлектрической проницаемости;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

как [3–5]:

- уменьшение свободного объема;
- изменение топологического ближнего порядка — перед кристаллизацией возникают небольшие кристаллоподобные кластеры;
- изменение химического ближнего порядка за счет 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 αFe , 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 разнообразные структуры: квазикристаллические, градиентные, микрокристаллические, а так же их комбинация между собой и с аморфной фазой. В зависимости от состава аморфного сплава необратимые изменения могут начаться задолго до начала процесса кристаллизации. При этом 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 так же +4 в кристаллоподобных комплексах [5]. Для понимания механизмов проводимости в наногранулированных композитах, подвергнутых термической обработке, и, тем более, поведения

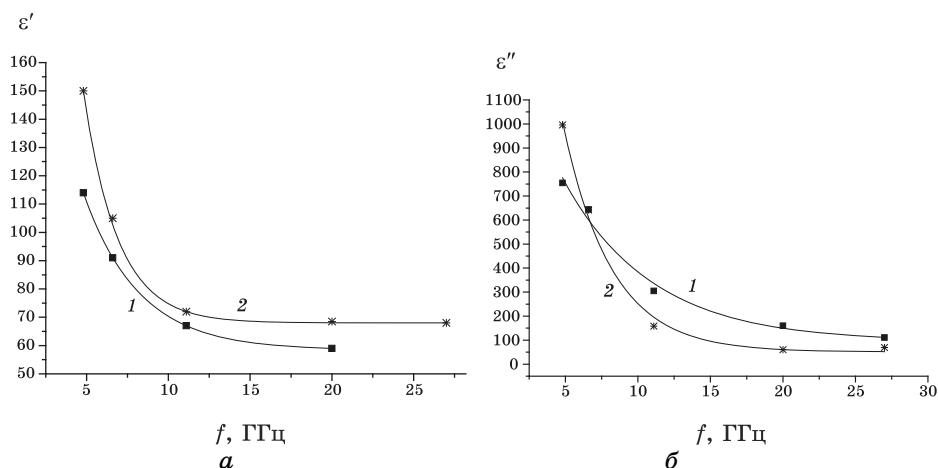


Рис. 6. Частотная зависимость действительной (а) и мнимой (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости ферромагнитных гранулированных композитов состава $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_{55}(\text{SiO}_2)_{45}$, нанесенных в режиме неподвижного (1) и вращающегося (2) образца.

диэлектрической проницаемости в СВЧ диапазоне, необходимо знать состав образующихся фаз с учетом 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 с незначительным увеличением прослойки SiO_2 между металлическими гранулами (рис. 6).

Результаты изменений ϵ' и ϵ'' для серии $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ образцов, напыленных 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, нанесенных 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 подъема 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).

С уменьшением концентрации металлической фазы вклад процессов структурной релаксации падает, и зависимости ϵ' от температуры

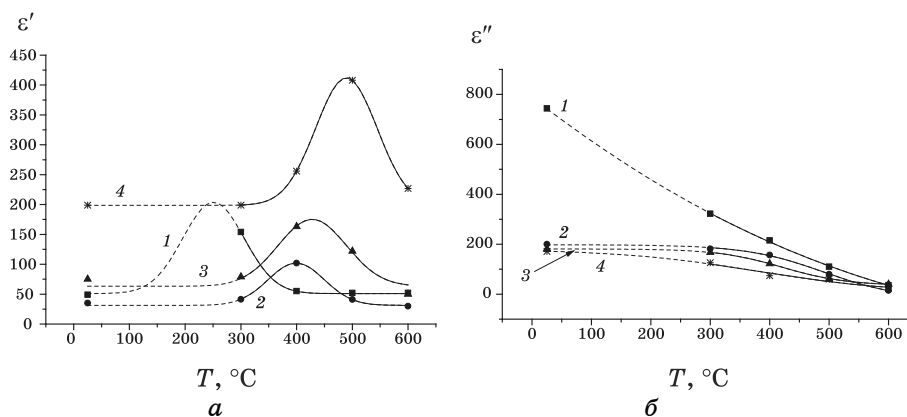


Рис. 7. Зависимость действительной (*a*) и мнимой (*б*) частей комплексной диэлектрической проницаемости от температуры отжига в вакууме ферромагнитных гранулированных композитов состава $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_{56}(\text{SiO}_2)_{44}$, нанесенных на подложку при 120°C . Продолжительность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

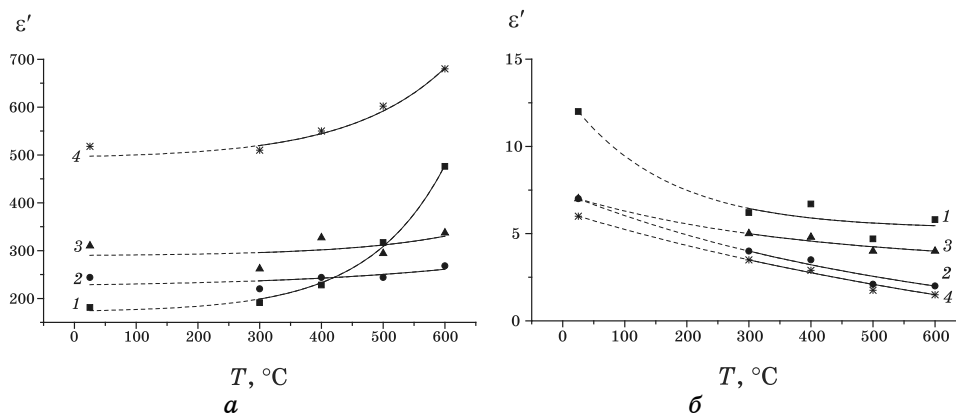


Рис. 8. Зависимость действительной (*a*) и мнимой (*б*) частей комплексной диэлектрической проницаемости от температуры отжига в вакууме ферромагнитных гранулированных композитов состава $(\text{Fe}_{40}\text{Co}_{40}\text{B}_{20})_{38}(\text{SiO}_2)_{62}$, нанесенных на подложку при 120°C . Продолжительность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

отжига становятся монотонно возрастающими (рис. 9).

Напыление 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 измене-

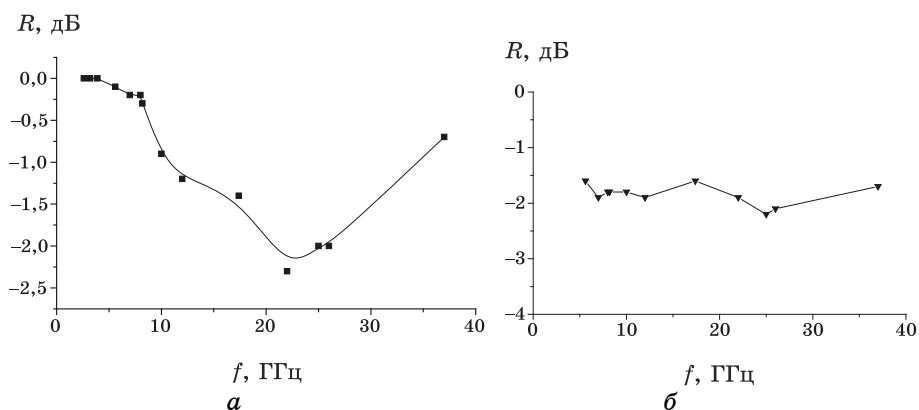


Рис. 9. Частотная зависимость ослабления коэффициента отражения образцов ферромагнитного гранулированного композита состава $(\text{Co}_{86}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_{(1-x)}(\text{SiO}_2)_x$, нанесенных на металлическую подложку различными способами: *a* — на вращающуюся подложку; *б* — на неподвижную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

нием 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 температурах.

Анализ результатов исследования частотной зависимости коэффициента отражения многослойных структур, выполненных последовательным напылением аморфных композиций $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_{(1-x)}(\text{SiO}_2)_x$ и $\text{Co}_{86}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2(\text{SiO}_2)_x$ на металлическую поверхность показал, что коэффициент отражения монотонно уменьшается с ростом частоты и числа слоев, а также что в зависимости от режимов напыления характер частотной зависимости коэффициента отражения изменяется от резонансного до практически не зависящего от частоты.

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 напылении 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 вели-

чину 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; влияние режимов напыления на величину ϵ^* и μ^* композитов; резонансный характер частотной дисперсии зависимости ϵ^* .

Благодаря высоким значениям магнитных потерь и близким величинам ϵ^* и μ^* , гранулированные ферромагнетики с аморфной структурой в тонких слоях обладают способностью эффективно поглощать энергию электромагнитного излучения в области высоких и сверхвысоких частот, что позволяет использовать их в качестве поглощающих СВЧ-экранов. Изменение состава композиции и количества слоев позволяет управлять уровнем коэффициента отражения и частотной зависимостью коэффициента отражения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (Eds. A. S. Edelsteins and R. C. Cammarata) (1996), p. 347.
2. Yu. E. Kalinin, A. V. Sitnikoff, O. V. Stognei, and P. V. Neretin, *Abstracts of IWFAC-Conference (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* (Воронеж: Изд. Воронежского гос. ун-та: 2000).
3. К. Судзуки, Х. Фудзимори, К. Хасимото, *Аморфные металлы* (Ред. Ц. Масумото) (Москва: Металлургия: 1987).
4. *Аморфные стеклообразные металлические материалы* (Ред. Ю. К. Ковнеристый) (Москва: Наука: 1992).
5. Ю. К. Ковнеристый, *Объемно-аморфизирующиеся металлические сплавы* (Москва: Наука: 1999).