

Д. ф.-м. н. М. И. САМОЙЛОВИЧ, д. ф.-м. н. А. Б. РИНКЕВИЧ,
д. т. н. А. Ф. БЕЛЯНИН, к. т. н. П. В. ПАЩЕНКО

Россия, г. Москва, ЦНИТИ «Техномаш»,
НИИ ядерной физики им. Д. В. Скобельцына МГУ;
г. Екатеринбург, Институт физики металлов УрО РАН
E-mail: samoylovich@technomash.ru

Дата поступления в редакцию
29.07 2010 г.

Оппонент д. т. н. Ю. А. ЗАГОРУЙКО
(г. Харьков, ГНУ НТК «Институт монокристаллов»)

3D-НАНОКОМПОЗИТЫ — ОПАЛОВЫЕ МАТРИЦЫ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО Co И СЛОИСТЫЕ СТРУКТУРЫ «ОПАЛОВАЯ МАТРИЦА — Co/Ir»

Изучено строение и возможности применения в СВЧ-технике слоистых структур Co/Ir на подложках из регулярных упаковок наносфер SiO₂ (опаловых матриц) и образцов опаловых матриц, содержащих в нанополостях кобальт.

В настоящее время прогресс в создании устройств и приборов гражданской и военной техники во многом определяется возможностями использующихся материалов. Многочисленные разработки в данном направлении чаще всего основываются на «классических», давно известных материалах и методах анализа. Предполагается, что новые типы материалов — в частности, слоистые структуры на основе решетчатых упаковок наносфер (центры сфер образуют гексагональную кубическую решетку) кремнезема (рентгеноаморфный SiO₂) откроют путь к получению новых свойств и функциональности, недостижимых для встречающихся в природе или ранее использовавшихся материалов. Практическая значимость таких материалов определяется тем, что их свойствами можно управлять, изменяя размер наносфер SiO₂, а также варьируя состав и строение тонкопленочных структур. Однако для изготовления перспективных устройств различных отраслей техники требуется разработка и изготовление подобных наноконструкций конкретных составов и строения, а также создание условий применения полученных материалов.

Несмотря на то, что свойства метаматериалов начали привлекать пристальное внимание исследователей только в самое последнее время, уже сформировался целый спектр быстро развивающихся направлений фундаментальных и технологических исследований в данной, как оказалось, очень широкой области, среди которых можно выделить несколько наиболее перспективных: разработка металлodieлектрических, сегнетоэлектрических и пьезоэлектрических метаматериалов. Разрабатываемые метаматериалы с пространственной дисперсией этих свойств в заданном диапазоне позволяют применять новые ре-

шения при разработке современных устройств радиоэлектроники, возникающих, в частности, при использовании наноконструкций с запрещенной фотонной зоной в СВЧ-диапазоне (от десятков ГГц до единиц ТГц).

Целью настоящей работы является получение на опаловых матрицах слоистых структур Co/Ir с заданными характеристиками, получение метаматериалов на основе опаловых матриц с пространственной дисперсией электрических или диэлектрических характеристик в диапазоне 150—300 нм при заполнении межсферических нанополостей кластерами металлического Co, а также изучение возможности применения указанных наноконструкций в СВЧ-технике.

Получение наноконструкций

В работе использовались опаловые матрицы — упорядоченные решетчатые упаковки наносфер SiO₂, сформированные по разработанному в [1, 2] методикам. Синтезированные образцы состояли из плотноупакованных, близких по диаметру (отклонения в пределах 5%) наносфер SiO₂ с диаметром от 200 до 400 нм в зависимости от условий получения. Строение поверхности образцов (**рис. 1**) изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) CARL ZEISS LEO 1430 VP, оснащенного энергетическим дисперсионным спектрометром. Процесс формирования наноструктуры на основе плотнейших решетчатых упаковок сферических частиц SiO₂ основан на реакции гидролиза тетраэтаксисилана (Si(OC₂H₅)₄) в C₂H₅OH в присутствии NH₄OH. На первой стадии реакции гидролиза образуются мелкие разветвленные полимерные частицы кремнезема, которые за счет внутренней поликонденсации превращаются в аморфные частицы сферической формы. После отстаивания суспензии, удаления гидролизата и упрочнения осадка получали объемный материал с упорядоченным расположением наносфер SiO₂. Правильность кубической упаковки наносфер SiO₂ сохраняется при введении в межсферические нанополости (в том числе и в процессе их формирования) различных веществ. Такая регулярная упаковка наносфер SiO₂ образует трехмерную решетку, которая может быть охарактеризована в целом как «оптический» или «фотонный» кристалл.

Одна из основных проблем получения метаматериалов на основе дисперсных сред состоит в отсут-

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 09-02-13531, а также программы ОФН РАН.

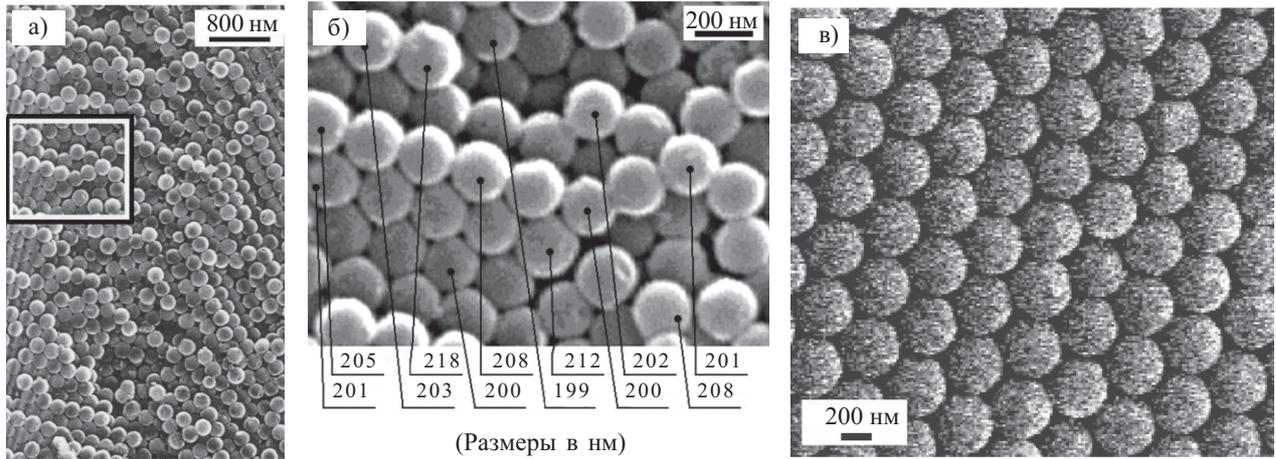


Рис. 1. РЭМ-снимок поверхности опаловой матрицы (а) и его выделенный участок в увеличенном виде (б, в)

ствии данных о поведении рентгеноаморфных и кристаллических наночастиц исследуемых веществ в нанополостях опаловых матриц при различных температурах и концентрациях. В частности, из предварительно полученных данных следовало, что фазовые соотношения для исследуемых веществ значительно (до 400—500°C в сторону уменьшения) отличаются от данных фазовых диаграмм для массивных образцов тех же (по составу и структуре) веществ. Следовательно, было необходимо определить не только методики введения веществ в нанополости, но и установить области их устойчивой кристаллизации (по температурам и условиям термообработки), температурные диапазоны начала взаимодействия вводимого материала с рентгеноаморфным кремнеземом, из которого сложены наносферы в опаловых матрицах, с образованием силикатов — с одной стороны, а также исследовать температурные области начала превращения рентгеноаморфного кремнезема с образованием кристаллических фаз (преимущественно, кри-

стобалита) — с другой. Высокая устойчивость опаловых матриц к термической обработке позволила проводить исследования в области 800—1200°C.

Главную роль в получении нанокмозитов приборного качества (с требуемыми эксплуатационными характеристиками) на основе опаловых матриц играет совершенство трехмерной решетчатой упаковки из наносфер SiO₂. При формировании свободных (не на подложке) опаловых матриц большую роль в инициировании дефектов играет форма и размер образующих матрицу частиц SiO₂, при этом наличие разницы в диаметрах шаров более 10% приводит к зернистости строения.

Получены 3D правильные упаковки наносфер SiO₂ объемом 2—3 см³ с размерами монодоменных областей до 0,1 мм³. Изготовлены партии опаловых матриц с заданными характеристиками (отсутствие неоднородностей пористости и включений, отклонения диаметров наносфер меньше 4%, размер моноблоков более 150 мкм, стойкость к механическим нагрузкам

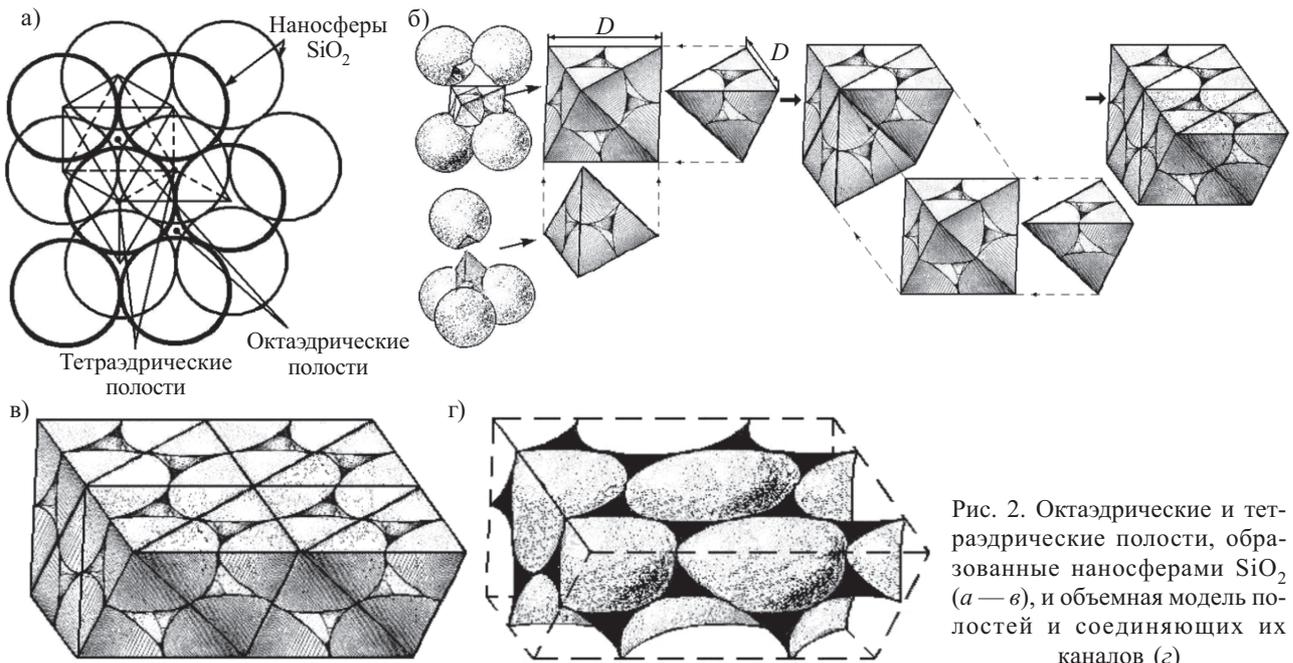


Рис. 2. Октаэдрические и тетраэдрические полости, образованные наносферами SiO₂ (а — в), и объемная модель полостей и соединяющих их каналов (г)

более $0,8 \text{ кгс/см}^2$), а также партии метаматериалов (нанокмозитов) на их основе с отклонением элементного состава веществ, вводимых в межсферическое пространство, от заданного менее 1,5 весовых % при степени кристалличности более 95 объемных %.

Упаковки наносфер содержат систему сообщающихся полостей, которые занимают 26% объема матрицы. В плотнейшей решетчатой упаковке центры сфер образуют тетраэдрические и октаэдрические полости (по числу формирующих полость сфер). Каждую наносферу SiO_2 окружает по 6 октаэдрических и 8 тетраэдрических полостей, соединяющихся каналами (рис. 2). Минимальные размеры каналов около $0,3D$ определяют эффективность применения метода пропитки при введении растворов в межсферические нанополости и последующего синтеза необходимых соединений.

Для разрабатываемых метаматериалов на основе опаловых матриц использовались оригинальные технологические приемы и методики жидкофазного синтеза (для различных исходных компонентов, их относительных концентраций и температурных режимов обработки и синтеза) для получения в межсферических нанополостях кластеров необходимого состава и размеров [3, 4]. Для изучения систем, содержащих Co (в результате пропитки опаловых матриц водным раствором нитрата Co), был проведен цикл исследований особенностей образования оксидов на основе Co при различной температуре. При температурах выше 800°C стабильно формировались поликристаллические частицы Co, при этом синтезированный материал не взаимодействовал (по данным рентгенофазового анализа) с наносферами SiO_2 . При температурах выше 1000°C происходит рекристаллизация рентгеноаморфного SiO_2 . Опаловые матрицы до 25 раз пропитывались раствором нитрата Co и отжигались на воздухе (1100°C , 6 ч) на каждом этапе пропитки с последующим отжигом в водороде после проведения 10 пропиток. Рентгенофазовый анализ образцов решетчатых упаковок наносфер SiO_2 с синтезированным в нанополостях Co (нанокмозит OM:Co) позволил установить две фазы (рис. 3): Co — кубическая сингония, пространственная группа $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$; Co^* — гексагональная сингония, $\text{P63}/\text{mmc}$. Решетчатая упаковка формируется в двух модификациях

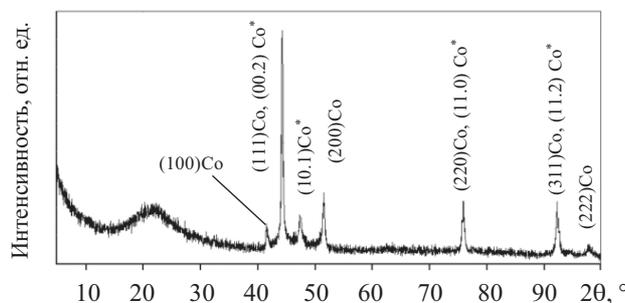


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма (дифрактометр XRD-6000, Cu α -излучение, $\lambda=0,15405 \text{ нм}$, графитовый монохроматор), полученная для образца нанокмозита OM:Co

за счет разупорядочения слоев плотнейшей упаковки в кристаллитах кобальта. Фазовый состав и строение фаз синтезированного Co зависел от состава, концентрации и условий отжига пропитывающего раствора. Соотношение объемов кристаллических и рентгеноаморфных фаз Co, сформированных в межсферических нанополостях кубических упаковок наносфер SiO_2 , оценить не удалось. Размер областей когерентного рассеивания (ОКР) кристаллических фаз составляет 24—56 нм для Co, 18—36 нм для Co^* . Кристаллические фазы состоят из незначительно вытянутых (в соотношении примерно 2:3) по направлению $[001]$ кристаллитов Co и равноосных кристаллитов Co^* .

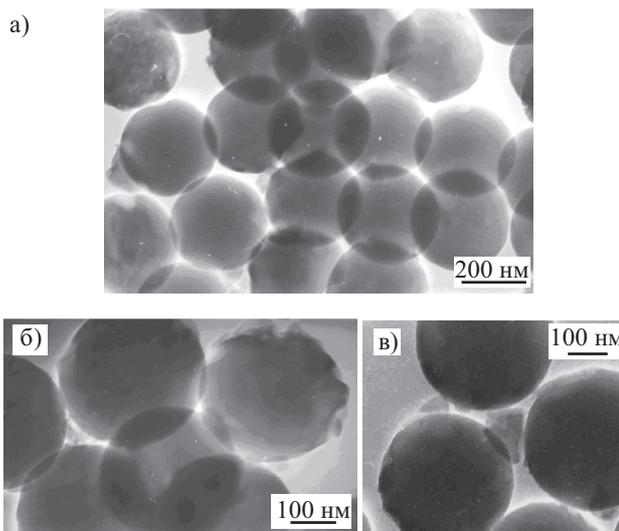


Рис. 4. ПЭМ-снимки опаловой матрицы без включений (а) и нанокмозита OM:Co (б, в)

Строение решетчатых упаковок наносфер SiO_2 , с синтезированными в межсферических нанополостях соединениями на основе Co, исследовались с использованием просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ) JEM 200С. Методика подготовки образцов для исследований, позволяющая разделять наносферы SiO_2 и наночастицы веществ, синтезированных в межсферических полостях, включала их измельчение и размещение на сетке. Исследование опаловых матриц, не содержащих в межсферических нанопустотах материалы, показало, что они состоят из наносфер SiO_2 одинакового размера (рис. 4, а). При полном заполнении нанопустот включения имеют форму тетраэдров и октаэдров (рис. 4, в).

Строение, состав и свойства опаловой матрицы со слоистой структурой Co/Ir

Технология получения тонких пленок должна обеспечивать сохранность строения опаловой матрицы и воспроизведение функциональных свойств нанокмозита. Применение методов формирования на поверхности опаловых матриц тонких пленок, предусматривающих нагрев опаловых матриц до температуры выше 600°C (например, методы тлеющего и дугового разрядов), осложнено процессами перекристаллизации и предплавления SiO_2 . Пленки Ir и Co

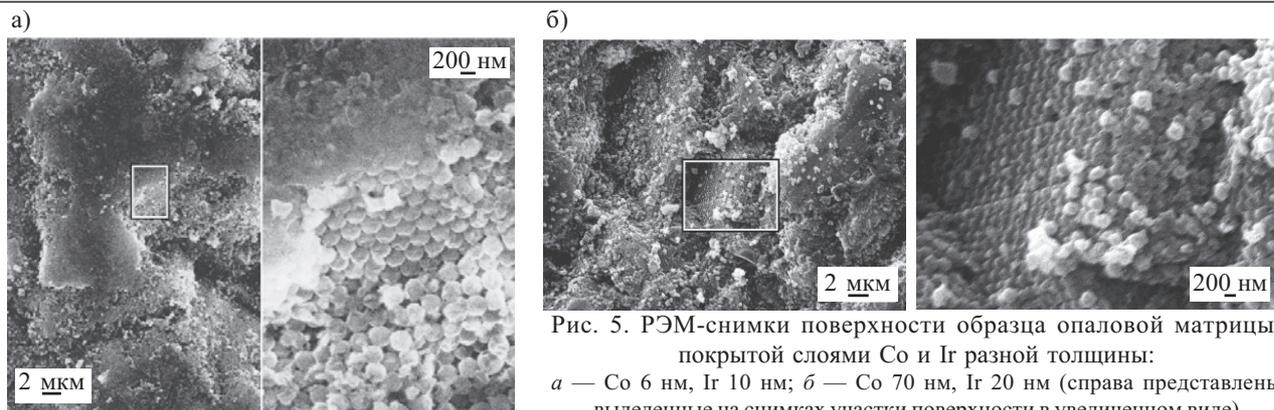


Рис. 5. РЭМ-снимки поверхности образца опаловой матрицы, покрытой слоями Co и Ir разной толщины: *a* — Co 6 нм, Ir 10 нм; *б* — Co 70 нм, Ir 20 нм (справа представлены выделенные на снимках участки поверхности в увеличенном виде)

формировали на вакуумных установках, оснащенных специально разработанными цельнометаллическими магнетронами [5, 6]. Распыление проводили при постоянном токе в Ar-плазме мишеней из Ir и Co (диаметр 68 мм) на подложки из опаловых матриц. Условия формирования пленок Ir и Co были следующие: давление Ar в вакуумной камере 1,2—1,3 Па; напряжение разряда 600—840 В; ток разряда 100—200 мА; температура подложки 300—600°C; расстояние между мишенью и подложкой 100 мм.

Полученные слоистые структуры Co/Ir отжигали в течение 1 ч при 700°C в вакууме (10^{-4} Па) для очистки поверхности и межсферических нанополостей от привнесенных в процессах подготовки образцов примесей. РЭМ-анализ показал, что последовательно нанесенные тонкие пленки Co и Ir не являются сплошными, а представляют собой островки, нерегулярно покрывающие поверхность отдельных наносфер SiO₂ (или их объединений) и частично заполняющие межсферические нанополости и соединяющие их каналы (рис. 5).

Форма поверхности наносфер SiO₂ после осаждения пленок металлов и диэлектриков зависит от параметров процесса, а также от толщины и материала формируемых слоев (результаты РЭМ-анализа пленок Ir представлены на рис. 6).

Анализ элементного состава поверхности опаловой матрицы, покрытой слоями Co и Ir, показал, что Co и Ir в процессе их осаждения (температура поверхности образца 300—600°C) химически не взаимодей-

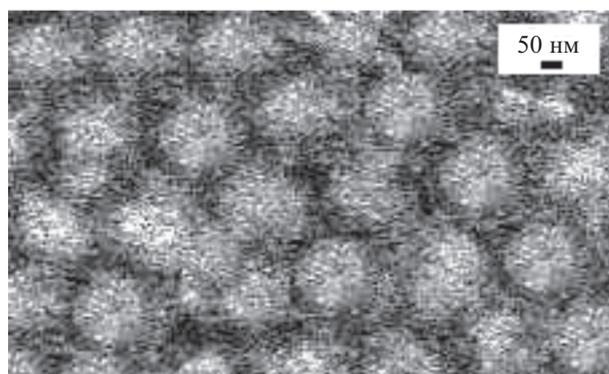


Рис. 6. РЭМ-снимок поверхности опаловой матрицы после осаждения пленки Ir толщиной 0,3 мкм

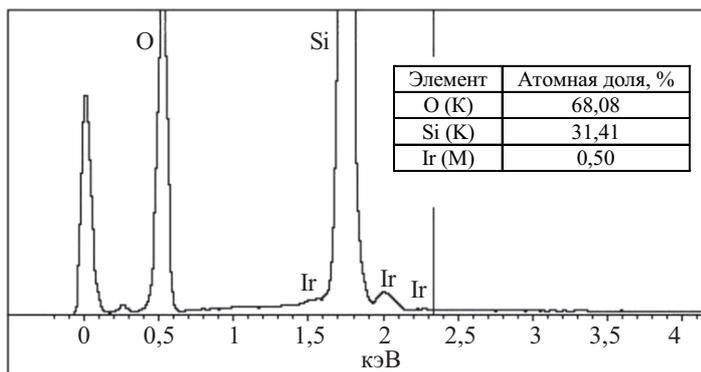
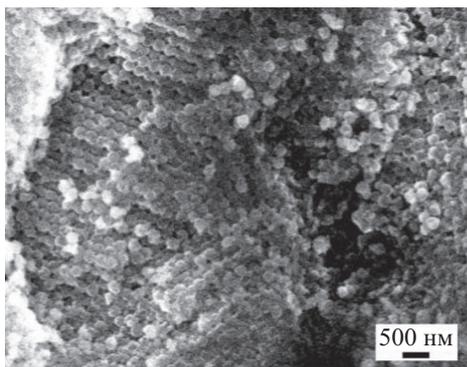
ствовали. При механическом стирании пленки Ir пики Co начинают проявляться. Результаты РЭМ-анализа отожженных в течение 1 ч при 650°C, 10^{-4} Па образцов с различной толщиной слоев Ir и Co показаны на рис. 7 (в таблицах представлены результаты обработки спектров). Большая толщина слоев Ir по сравнению со слоем Co позволила полностью накрыть иридием островковые пленки Co. Атомное содержание Ir на поверхности слоистой структуры Co (6 нм)/Ir (10 и 20 нм) меняется от 0,18 до 1,92% (рис. 7, *a, б*). На различных участках поверхности образца опаловой матрицы, покрытой пленками Co толщиной 70 нм и Ir толщиной 20 нм, атомная доля Co изменяется от 0,12 до 0,38%, а Ir — от 1,41 до 3,93% (рис. 7, *в, г*). Основная масса Co и Ir сосредоточена на выступающих фрагментах макронеоднородностей поверхности опаловой матрицы, сформированной механообработкой (резкой и шлифовкой).

Микроволновые характеристики

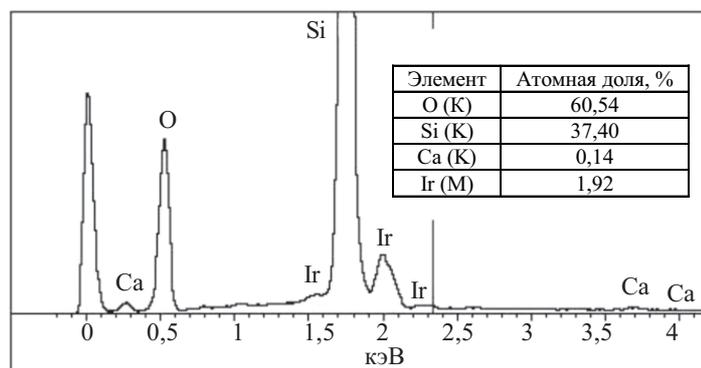
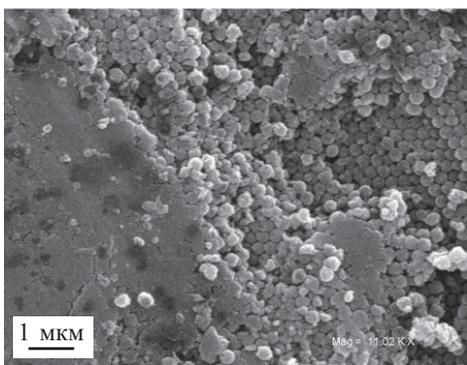
Отличие пленочного нанокompозита от ранее исследованных объемных опаловых матриц, содержащих наночастицы Co в межсферических полостях [7], заключается в том, что содержащиеся в объемном нанокompозите частицы имеют такую же проводимость, что и металлы. Однако поскольку размеры частиц существенно меньше глубины скин-слоя на рассматриваемых частотах миллиметрового диапазона, сильного проявления скин-эффекта ожидать не следует. Следовательно, указанная проводимость наночастиц дает основания предположить, что в микроволновых характеристиках нанокompозита будет проявляться антирезонанс.

Микроволновые измерения проводили в частотном диапазоне 26—38 ГГц с использованием стандартных волноводов, работающих на основной моде H_{10} [8]. Во всем интервале частот осуществляется одномодовый режим. Для выполнения микроволновых измерений образец помещался поперек СВЧ-тракта волновода сечением 7,2×3,6 мм. Внешнее постоянное магнитное поле H , создаваемое электромагнитом, прикладывалось перпендикулярно волновому вектору волны q . Внешнее магнитное поле лежит в плоскости образца либо параллельно, либо перпендикулярно вектору микроволнового магнитного поля H . В измерениях такого нанокompозита при помещении в волно-

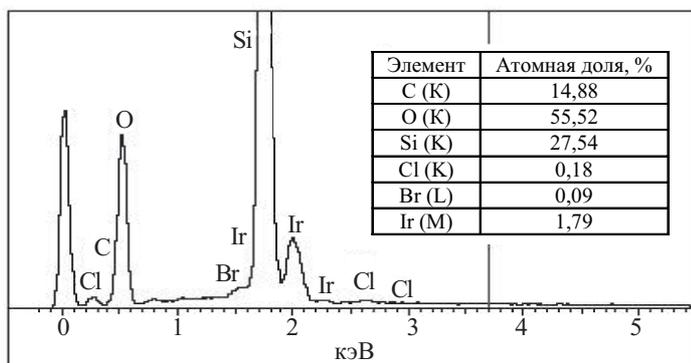
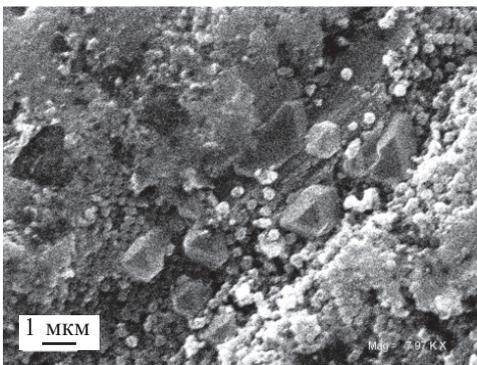
а)



б)



в)



г)

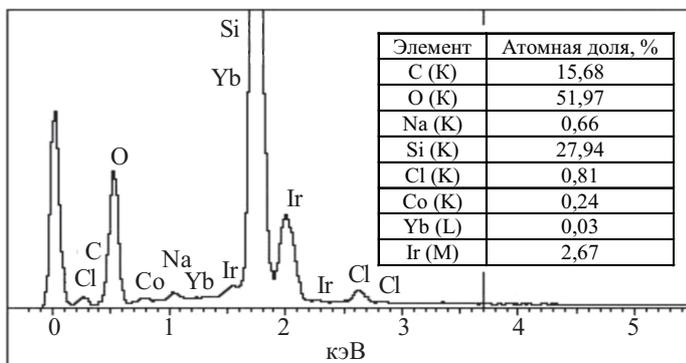
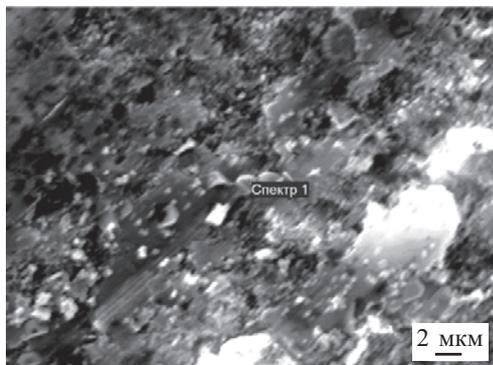


Рис. 7. РЭМ-снимки поверхности и энергетический спектр опаловой матрицы, покрытой слоями Co и Ir разной толщины (в нм):

а — Co 6, Ir 10; б — Co 6, Ir 20; в, з — Co 70, Ir 20 (различные участки пленки)

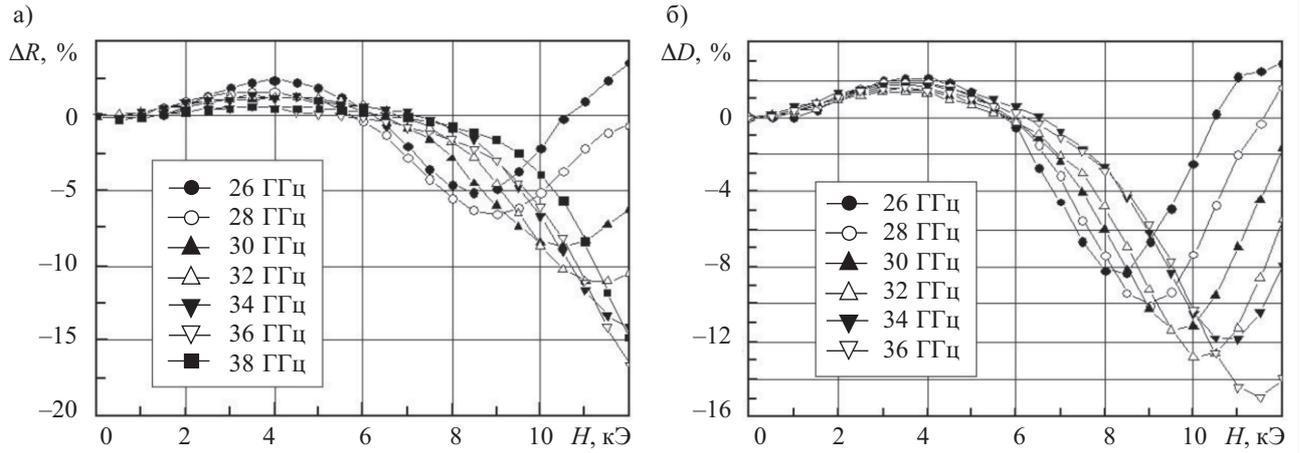


Рис. 8. Зависимость относительных изменений коэффициента отражения ΔR (а) и коэффициента прохождения ΔD (б) от напряженности магнитного поля H для магнитного нанокompозита OM:Co

вод была реализована такая конфигурация полей, когда H перпендикулярно плоскости H_z . Результаты измерения полевой зависимости коэффициентов отражения R и прохождения D показаны на рис. 8.

Эксперименты показали, что кроме минимума коэффициента прохождения, вызванного магнитным резонансом, в полях меньшей напряженности присутствует еще и его максимум (рис. 8, б), который можно трактовать как антирезонанс в отражении волн. В области магнитных полей, меньших резонансного, действительная часть магнитной проницаемости μ' отрицательна [2]. Кроме этого, наличие антирезонанса подтверждает сделанное предположение о существовании в нанокompозите проводящих частиц. Поэтому вполне можно утверждать о наблюдении микроволновых характеристик двойной левой среды. Измеренные частотные характеристики коэффициентов прохождения и отражения позволяют оценить диэлектрическую проницаемость и проводимость нанокompозита.

Результаты измерений и расчета частотных зависимостей коэффициентов R и D показаны на рис. 9, а. Расчетные зависимости приведены для значений удельной проводимости $\sigma = 0,36$ См/м и действительной части диэлектрической проницаемости $\epsilon' = 3,3$, при

которых получены наименьшие среднеквадратичные отклонения от экспериментальных значений. Как видно из рисунка, в рассматриваемом интервале зависимость и проводимости, и диэлектрической проницаемости от частоты слабая. Величина проводимости данного нанокompозита невелика, но само ее существование объясняет наблюдаемые микроволновые свойства, в частности наличие магнитного антирезонанса. Совокупность полученных микроволновых данных позволяет утверждать, что в области полей от поля антирезонанса до поля магнитного резонанса такой нанокompозит следует рассматривать как 3D двойную левую среду.

Проводилось также экспериментальное исследование неотожженных образцов опаловых матриц со слоями Co и Ir размером $7,2 \times 3,6 \times 3$ мм. На рис. 9, б приведены результаты измерений и расчетные зависимости, построенные для сопротивления $\rho = 1,9 \cdot 10^4$ Ом/м. Здесь видно, что хорошее соответствие расчетных и экспериментальных зависимостей существует во всем частотном диапазоне. Поэтому можно сделать заключение о слабой частотной дисперсии проводимости этого пленочного нанокompозита на волнах миллиметрового диапазона.

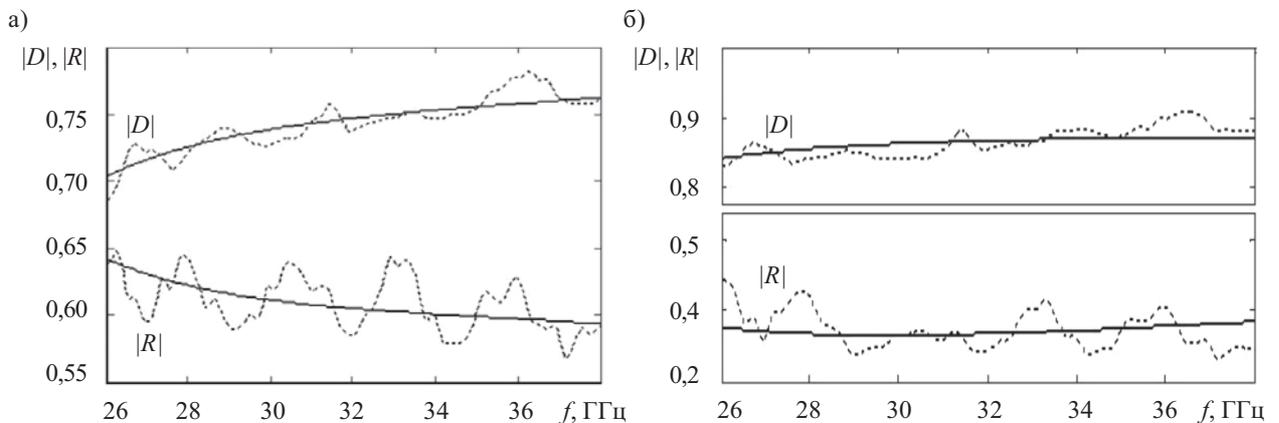


Рис. 9. Частотные зависимости коэффициентов прохождения D и отражения R для магнитного нанокompозита OM:Co (а) и опаловой матрицы с нанесенными на поверхность слоями Co (6 нм) и Ir (10 нм) (сплошные — расчет, пунктирные — эксперимент)

Заключение

Были изучены некоторые физико-технические характеристики нанокompозитных материалов, содержащих кластеры металлического Co, и образцы опаловых матриц с нанесенными на поверхность слоями Co и Ir разной толщины методом магнетронного распыления. Строение образцов было исследовано с использованием рентгеновской дифрактометрии, электронной микроскопии, энергетической дисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Полученные результаты создают предпосылки для разработки управляемых магнитным полем высокочастотных устройств, работа которых будет основана на использовании микроволнового магнитного резонанса. Такие устройства конструктивно просты и могут быть эффективны в применении.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Самойлович М. И., Клещева С. М., Белянин А. Ф. и др. Трехмерные нанокompозиты на основе упорядоченных упаковок наносфер кремнезема. Ч. 1—3 // Микросистемная техника.— 2004.— № 6.— С. 3—7; № 7.— С. 2—11; № 8.— С. 9—17. [Samoilovich M. I., Kleshcheva S. M., Belyanin A. F. i dr. Trekhmernyye nanokompozity na osnove uporyadochennykh upakovok nanosfer kremnezema. Ch. 1-3 // Mikrosistemnaya tekhnika. 2004. N 6. P. 3; N 7. P. 2; N 8. P. 9]
2. Наноматериалы. III. Фотонные кристаллы и нанокompозиты на основе опаловых матриц / Под ред. М. И. Самойловича.— М.: Техномаш, 2007. [Nanomaterialy. III. Fotonnyye kristally i nanokompozity na osnove opalovykh matrity / Pod red. M. I. Samoiloivicha. Moscow. Tekhnomash. 2007]

3. Белянин А. Ф., Клещева С. М., Самойлович М. И. и др. Особенности метаматериалов (нанокompозитов) на основе регулярных упаковок наносфер SiO₂ // Наука и технологии в промышленности.— 2009.— № 3.— С. 61—68. [Belyanin A. F., Kleshcheva S. M., Samoilovich M. I. i dr. // Nauka i tekhnologii v promyshlennosti. 2009. N 3. P. 61]

4. Самойлович М. И., Бовтун В., Ринкевич А. Б. и др. Пространственно-неоднородные материалы на основе решетчатых упаковок наносфер SiO₂ // Инженерная физика.— 2010.— № 6.— С. 24—31. [Samoilovich M. I., Bovtun V., Rinkevich A. B. i dr. // Inzhenernaya fizika. 2010. N 6. P. 24]

5. Белянин А. Ф., Гуляев Ю. В., Самойлович М. И., Багдасарян А. С. Оборудование для формирования пленок алмаза и алмазоподобных материалов для акустоэлектроники // Наука и технологии в промышленности.— 2006.— № 4.— С. 19—38. [Belyanin A. F., Gulyaev Yu. V., Samoilovich M. I., Bagdasaryan A. S. // Nauka i tekhnologii v promyshlennosti. 2006. N 4. P. 19]

6. Белянин А. Ф., Самойлович М. И. Наноматериалы. Ч. IV. Тонкие пленки как наноструктурированные системы.— М.: Техномаш, 2008. [Belyanin A. F., Samoilovich M. I. Nanomaterialy. Ch. IV. Tonkie plenki kak nanostrukturirovannyye sistemy. Moscow. Tekhnomash. 2008]

7. Ринкевич А. Б., Перов Д. В., Самойлович М. И. и др. Частотная зависимость коэффициента поглощения миллиметровых волн в 3D-нанокompозитах на основе опаловых матриц // Радиотехника и электроника.— 2009.— Т. 54, № 8.— С. 996—1000. [Rinkevich A. B., Perov D. V., Samoilovich M. I. i dr. // Radiotekhnika i elektronika. 2009. Vol. 54, N 8. P. 996]

8. Ринкевич А. Б., Перов Д. В., Самойлович М. И. и др. Опаловые матрицы со слоистой структурой Co/Ir и 3D-нанокompозиты опаловая матрица — соединения Co // Инженерная физика.— 2009.— № 10.— С. 18—24. [Rinkevich A. B., Perov D. V., Samoilovich M. I. i dr. // Inzhenernaya fizika. 2009. N 10. P. 18]

НОВЫЕ КНИГИ

НОВЫЕ КНИГИ

Родунер Э. Размерные эффекты в наноматериалах.— М.: Техносфера, 2011г.— 352 с.

Нанотехнологии, позволяющие манипулировать веществом на уровне атомов и молекул и обещающие в значительной степени изменить жизнь будущих поколений, становятся ведущим направлением развития общества в XXI столетии. На основе нанотехнологий можно создавать новые материалы, системы и устройства, которые по своим характеристикам значительно превосходят существующий уровень.

В монографии преимущественно на примере наночастиц рассмотрено проявление физико-химических свойств материалов, связанных с размерными эффектами. Основное внимание уделено структуре, электронному строению, магнитным характеристикам, каталитическим и термодинамическим особенностям. Рассматриваются также разнообразные возможности применения нанотехнологий во многих областях техники, медицины, науки и общественной жизни.

Для студентов, аспирантов, научных сотрудников и разработчиков, специализирующихся в области нанотехнологий и наноматериалов.



НОВЫЕ КНИГИ

Нанотехнологии, метрология, стандартизация и сертификация в терминах и определениях / Под ред. М. В. Ковальчука, П. А. Тодуа.— М.: Техносфера, 2009.— 136 с.

Терминологический словарь содержит следующие разделы: основные понятия, основные физические, химические и биологические явления и понятия в нанотехнологиях, объекты нанотехнологий, основные процессы и методы в нанотехнологиях, методы и средства исследования нанобъектов, метрология, стандартизация и сертификация, информатика, электроника, квантовые компьютеры.

Имеются указатели терминов на русском и английском языках, приведен список международных, региональных и зарубежных национальных организации в области стандартизации и сертификации, список распространенных англоязычных сокращений.

Для научных работников, инженеров, аспирантов, студентов, специализирующихся в различных областях нанотехнологий, их метрологического обеспечения и стандартизации.

