

Многоцелевые радиопоглощающие материалы на основе магнитных наноструктур: получение, свойства и применение

Валентин ПЕТРОВ
Галина НИКОЛАЙЧУК
Сергей ЯКОВЛЕВ
Леонид ЛУЦЕВ

Важнейшие задачи в настоящее время — это защита компьютерных систем обработки информации от несанкционированного доступа, проблемы электромагнитной совместимости радиоэлектронных устройств, защита биологических объектов от электромагнитного излучения, а также снижение радиозаметности объектов военного и гражданского назначения. Это, в свою очередь, определило необходимость дальнейших исследований и создания современных технологий получения радиопоглощающих материалов нового поколения с высокоэффективным поглощением электромагнитных излучений в широком диапазоне частот, малым удельным весом, высокой прочностью и термостойкостью, а также устойчивостью к климатическим воздействиям и агрессивным средам.

Введение

Проведенные исследования показали, что радиопоглощающий материал с такими параметрами можно получить на основе аморфного гидрогенизированного углерода с магнитными наночастицами, нанесенными ионно-плазменным магнетронным напылением на высокомодульную ткань из арамидных волокон.

ОАО «НИИ «Феррит-Домен»» в течение ряда лет проводит исследования по созданию и разработке технологии «сверхлегких» многоцелевых поглощающих материалов на основе нанокompозитов, в составе которых имеются ферромагнитные наночастицы [1–19]. Нанокompозитный материал позволяет создавать конструкции, легко совместимые с защищаемыми объектами.

В рамках настоящей работы были изготовлены образцы радиопоглощающих материалов СВЧ-диапазона на основе гранулированных структур углерода с наночастицами 3D-металлов (Co, Ni) на гибкой подложке больших размеров (600×700 мм) и проведены исследования их основных параметров.

Оборудование и механизм магнетронного напыления

Радиопоглощающие материалы изготавливались методом ионно-плазменного магнетронного распыления.

Магнетронное распыление, по сравнению с другими методами, обладает рядом достоинств, основными из которых являются:

- высокая скорость роста пленок и их хорошая адгезия;
- незначительное загрязнение посторонними газовыми включениями;
- низкая температура нагрева подложек;
- возможность распыления как проводников, так и диэлектриков;
- получение сверхтонких пленок с малыми радиационными дефектами;
- безынерционность процесса.

Синтез исследуемых материалов проводился на установке ZV-1200 шлюзового типа непрерывного действия с автоматическим режимом работы (рис. 1).

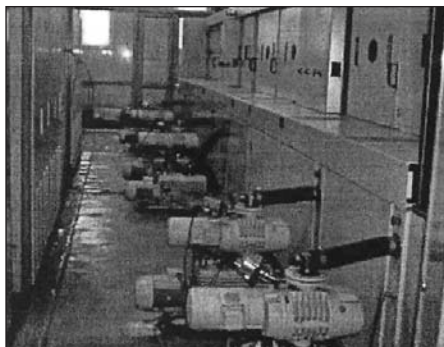


Рис. 1. Вакуумная установка ионно-плазменного магнетронного распыления

Управление установкой осуществляется микропроцессорной системой. Подложкодержатель расположен в вертикальной плоскости и имеет возможность совершать осциллирующие движения с различной скоростью. Максимальные габариты подложки — 620×750 мм. Система откачки шлюзовых и рабочих камер снабжена форвакуумными насосами, насосами Рутса и турбомолекулярными насосами. Рабочая камера оснащена четырьмя парами вертикально расположенных магнетронов, способных работать одновременно. Питание магнетронов осуществляется двумя источниками постоянного тока.

Пространство рабочей камеры после откачки заполнялось аргон-водородной смесью.

Катоды-мишени изготавливались из графитового и ферромагнитного материалов.

При подаче напряжения на катоды-мишени от источника постоянного тока над ними создается неоднородное электрическое поле. В скрещенных электрическом и магнитном полях образуется тлеющий разряд, под действием которого образуется плазма и происходит ионная бомбардировка катодов-мишеней. Под действием ионной бомбардировки электроны, эмиттированные катодом-мишенью, захватываются магнитным полем и совершают сложные циклоидальные движения по замкнутым траекториям вблизи поверхности катодов-мишеней, пока не произойдет их столкновение с атомами аргона и молеку-

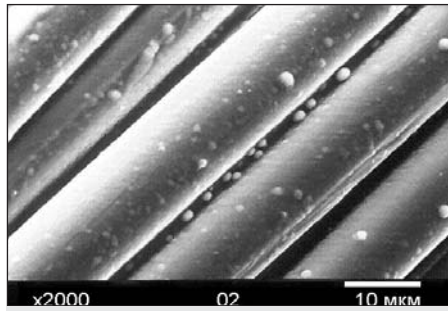


Рис. 2. Микроструктура пленки $\alpha\text{-CH}:(\text{Ni})$ при увеличении в 2000 раз

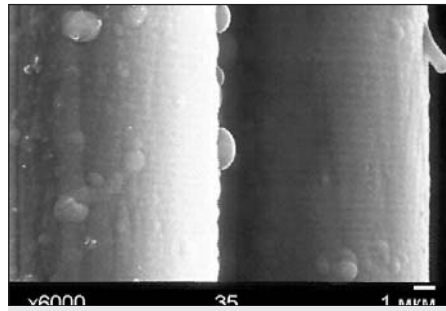


Рис. 3. Микроструктура пленки $\alpha\text{-CH}:(\text{Ni})$ при увеличении в 6000 раз

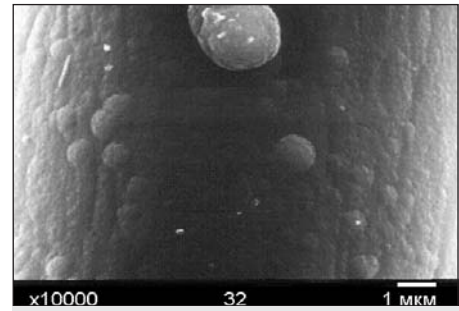


Рис. 4. Микроструктура пленки $\alpha\text{-CH}:(\text{Ni})$ при увеличении в 10 000 раз

лами водорода. В результате таких столкновений электроны теряют большую часть своей энергии на ионизацию рабочей среды, что приводит к резкому увеличению степени ионизации плазмы и возрастанию плотности ионного тока. Это усиливает его ионную бомбардировку и тем самым скорость распыления материалов катодов (графита и ферромагнитного материала).

Конструкции и изготовление катодов-мишеней

Мишени были изготовлены из графита, металлического никеля (Ni), металлического кобальта (Co), а также была составная мишень из графита и никеля. Для изготовления мишеней из кобальта (Co) и никеля (Ni) использовались заготовки в виде пластин. Методами спектрального анализа исходные материалы мишеней были исследованы на содержание примесей. В заготовках кобальта обнаружено присутствие примесей алюминия (Al), меди (Cu) и кальция (Ca), содержание которых не превышало 0,01% масс. каждого. Массовая доля основного вещества (Co) составляла 99,7% масс. В заготовках никеля (Ni) обнаружено содержание примесей алюминия (Al), кремния (Si), титана (Ti), марганца (Mn) и хрома (Cr) менее 0,01% масс. каждого. Мишень для распыления углерода (C) была изготовлена из графита. Состав и микроструктуру графита определяли при помощи электронного микроскопа VEGA//LMU с энергодисперсионным микроанализатором JNCA Energy 350DC. Структура графита крупнозернистая, содержит поры. Содержание углерода (C) в графите составляет 91,15% масс. В качестве посторонних элементов присутствуют кислород (O_2) и натрий (Na). Содержание O_2 составляет 8,15% масс., натрия — 0,72% масс.

Исследования и выбор технологических режимов получения поглощающих материалов

С целью расширения частотного диапазона радиопоглощения проводился поиск новых составов пленок. Были проведены иссле-

дования пленок гидрогенизированного углерода с наночастицами кобальта $\alpha\text{-CH}:(\text{Co})$, никеля $\alpha\text{-CH}:(\text{Ni})$ при разном соотношении C и ферромагнитного элемента, а также пленок комбинированных составов $\alpha\text{-CH}:(\text{Co}, \text{Ni})$ при различных соотношениях Co и Ni. Пленки были синтезированы при одновременном распылении графитовой, кобальтовой и никелевой мишеней.

Изменение концентраций вводимых в пленки углерода и металла (Co, Ni) осуществлялось путем изменения мощности, подаваемой на катоды-мишени.

Исследования и оптимизация технологического процесса получения поглощающих пленок проводились при варьировании следующих параметров:

- значений величины электрического тока на мишенях-катодах из графита, кобальта и никеля;
- скорости движения подложки;
- скорости подачи рабочего газа (аргон-водородная смесь) в распылительную камеру;
- продолжительности осаждения исходных компонентов (C, Ni, Co) на подложку для получения пленок заданной толщины;
- структуры подложки.

Скорость роста пленок зависела от концентраций вводимых элементов и составляла в наших экспериментах 12–20 нм/мин.

Полученные пленки обладали хорошей адгезией, высокой прочностью и гибкостью. Микроструктуру полученных пленок исследовали при помощи электронного микроскопа VEGA//LMU с энергодисперсионным микроанализатором JNCA Energy 350DC. На рис. 2–4 представлены микроструктуры пленок при увеличении в 2000, 6000 и 10 000 раз соответственно.

Определение состава и толщины полученных пленок осуществлялось с помощью образцов-«свидетелей», напыленных в тех же условиях на подложки из ситалла и кремния, поскольку для этих исследований необходимы образцы с плоской поверхностью.

Состав пленок определялся на электронном микроскопе VEGA//LMU с энергодисперсионным микроанализатором JNCA Energy 350DC и ядерно-физическими методами элементного анализа на заряженных частицах. При определении состава ядерно-

физическими методами атомное отношение кобальта и никеля к углероду определялось из спектров обратного резерфордского рассеяния протонов при $E_p = 1$ МэВ. В синтезированных пленках был обнаружен кислород. Его концентрацию определяли методом ядерных реакций с дейтронами при $E_d = 1$ МэВ $^{16}\text{O}(d,p)^{17}\text{O}$ и $^{12}\text{C}(d,p)^{13}\text{C}$. Исходя из полученных данных находили отношение числа атомов кобальта (либо никеля) к общему количеству атомов, определенных методами элементного анализа.

Количественный состав элементов в пленках определяли на электронном микроскопе VEGA//LMU с энергодисперсионным микроанализатором JNCA Energy 350DC.

Исследования радиопоглощающих свойств пленок исследуемых материалов $\alpha\text{-CH}:(\text{Co})$, $\alpha\text{-CH}:(\text{Ni})$, $\alpha\text{-CH}:(\text{Co}, \text{Ni})$

Основной параметр, определяющий качество исследуемого материала, — это поглощение электромагнитного излучения (L) в СВЧ-диапазоне. Для синтезированных образцов были исследованы частотные зависимости поглощения электромагнитного излучения как на образцах-«свидетелях», так и на образцах из арамидной ткани двумя методами:

- с использованием незамкнутой микрополосковой линии с волновым сопротивлением 50 Ом в частотном диапазоне 2–14 ГГц. Ширина микрополосковой линии составляла 1 мм (рис. 5);
- рупорным методом в частотных диапазонах от 3 до 80 ГГц (рис. 6).

Измерения величины коэффициента поглощения проводились на стендах с исполь-

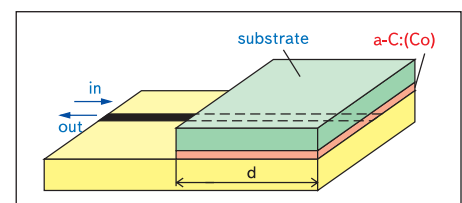


Рис. 5. Незамкнутая микрополосковая линия с волновым сопротивлением 50 Ом

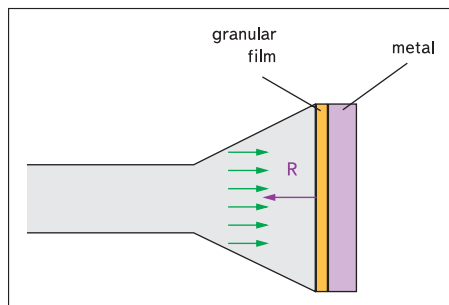


Рис. 6. Рупорный метод для измерения в частотных диапазонах 3–80 ГГц

зованием анализатора цепей Hewlett-Packard 8430A и панорамных измерителей КСВн и ослаблений.

Результаты исследований частотной зависимости коэффициента поглощения с использованием незамкнутой микрополосковой линии для пленок α -CH:(Ni) на подложках из ситалла представлены на рис. 7, а для образца 2, но на подложке из кевлара — на рис. 8.

Из результатов, приведенных на рис. 7, 8, видно, что значение коэффициента поглощения одного слоя состава α -CH:(Ni) на подложке из кевлара (обр. № 2) находится в интервале 2–4 дБ, в то время как эта величина на образцах-«свидетелях» (подложка — ситалл) достигала 12 дБ (рис. 7).

В работе [16] сообщалось об анизотропии поглощающих свойств пленок α -CH:(Co) на кевларе. При исследовании поглощения пленками α -CH:(Co), а также составов α -CH:(Ni) и α -CH:(Co, Ni) на кевларе также был обнаружен этот эффект, природа которого недостаточно ясна. Выдвинуто предположение, что анизотропия поглощения может быть связана с анизотропией арамидных тканей и анизотропией частиц кобальта и никеля.

Поэтому измерения величины коэффициента поглощения исследуемых образцов про-

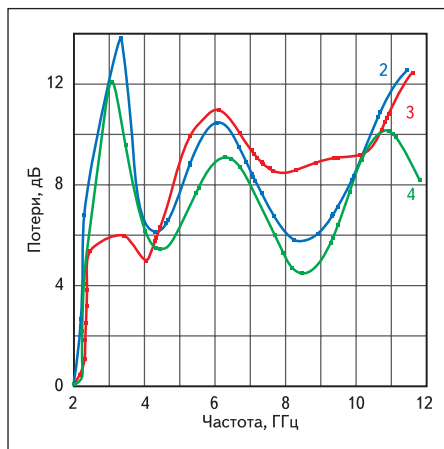


Рис. 7. Частотная зависимость коэффициента поглощения L электромагнитной моды, распространяющейся вдоль микрополоски, в измерительной ячейке, нагруженной пленкой α -CH:(Ni) на ситалле: 2 — толщина пленки 0,1 мкм, 54 ат. % Ni; 3 — толщина пленки 0,16 мкм, 53 ат. % Ni; 4 — толщина пленки 0,45 мкм, 63 ат. % Ni

водились в двух направлениях вектора поляризации падающей электромагнитной волны.

На рис. 9 представлены частотные зависимости коэффициента поглощения L для двух направлений вектора поляризации падающей электромагнитной волны одного слоя поглощающего материала состава α -CH:(Ni) на подложке из кевлара.

Создание многослойных покрытий и исследования их радиопоглощающих свойств

Как показали проведенные исследования, создание многослойной конструкции на основе поглощающих пленок гидрогенизированного углерода с ферромагнитными наночастицами позволяет увеличить коэффициент поглощения, исключить анизотропию погло-

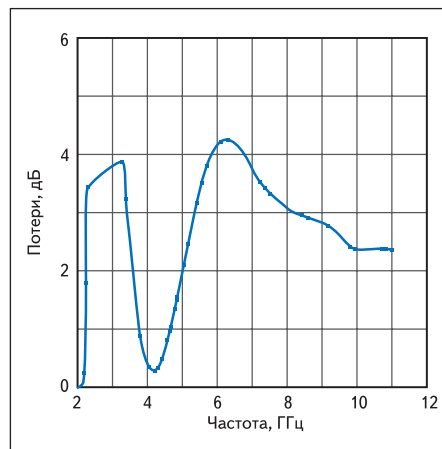


Рис. 8. Частотная зависимость коэффициента поглощения L электромагнитной моды, распространяющейся вдоль микрополоски, в измерительной ячейке, нагруженной 1 слоем покрытия α -CH:(Ni) на кевларе (обр. № 2)

щающих свойств и расширить частотный диапазон работы поглощающего материала.

Конструкции представляют собой набор слоев поглощающих пленок.

С использованием этого принципа был создан ряд конструкций, обеспечивающих поглощение электромагнитного излучения более 10 дБ в диапазоне частот 8–80 ГГц (рис. 10).

Таким образом, созданы сверхлегкие, широкополосные поглощающие покрытия на основе пленок углерода с ферромагнитными наночастицами, обладающие следующими преимуществами по сравнению с традиционно используемыми:

- высокие поглощающие свойства в широком диапазоне частот;
- малая приведенная удельная масса (на единицу площади): 1–1,5 кг/м²;
- высокая прочность и теплостойкость;
- устойчивость к климатическим воздействиям и агрессивным средам.

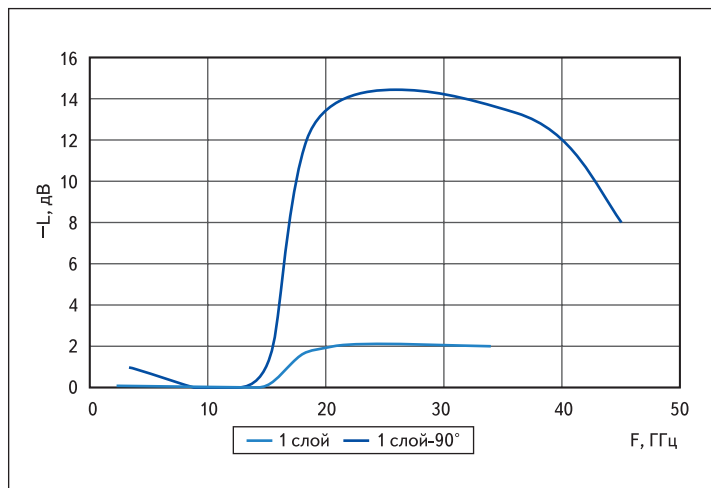


Рис. 9. Частотные зависимости коэффициента поглощения L для двух направлений вектора поляризации падающей электромагнитной волны одного слоя поглощающего материала состава α -CH:(Ni) на подложке из кевлара

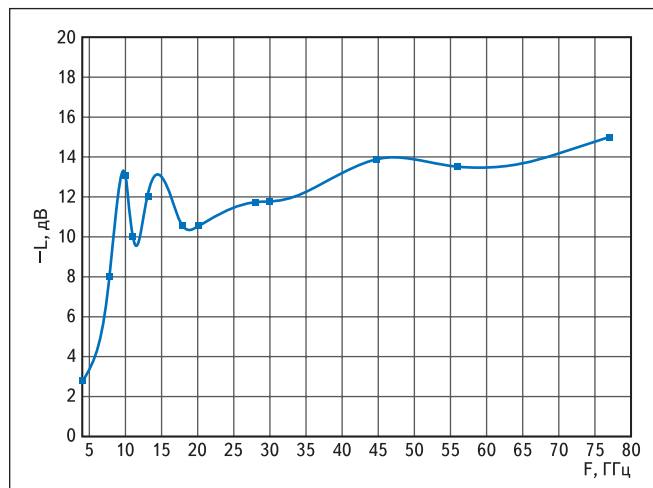


Рис. 10. Частотная зависимость коэффициента поглощения электромагнитного излучения пятислойного радиопоглощающего покрытия на основе напыленных пленок углерода с ферромагнитными наночастицами

Литература

- Lutsev L. V., Kazantseva N. E., Tchmutin I. A., Ryvkina N. G., Kalinin Y. E., Sitnikoff A. V. Dielectric and magnetic losses of microwave electromagnetic radiation in granular structures with ferromagnetic nanoparticles // *J. Phys.: Condensed Matter*. 2003. Vol. 15, No. 22.
- Луцев Л. В. Спиновые возбуждения в гранулированных структурах с ферромагнитными наночастицами // *ФТТ*. 2002. № 44 (1).
- Lutsev L. V., Yakovlev S. V., Siklitsky V. I., Zvonareva T. K. Microwave properties of amorphous carbon structures with ferromagnetic Co nanoparticles // *Abstracts of Invited Lectures & Contributed Papers, 6th Biennial International Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters", IWFAC'2003, St. Petersburg, June 30 — July 4, 2003*.
- Сиклицкий В. И., Луцев Л. В., Байдакова М. В. Структура гранулированных пленок аморфного углерода с наночастицами кобальта // *Письма в ЖТФ*. 2002. № 28 (7).
- Луцев Л. В., Яковлев С. В. Микроволновые свойства гранулированных структур с наночастицами кобальта. Сб. трудов XVIII междунар. школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники». Москва, 24–28 июня, 2002 г.
- Алексеев А. Г., Старостин А. П., Луцев Л. В., Яковлев С. В., Козырев С. В. Поглощающие покрытия на основе гранулированных пленок аморфного гидрогенизированного углерода с наночастицами кобальта. Сб. тр. XI междунар. конф. по спиновой электронике и гировекторной электродинамике, Москва, 20–22 декабря 2002 г.
- Nikolaychuk G. A., Lutsev L. V., Yakovlev S. V., Petrov V. V. Properties and technology of broadband microwave absorbing covers on the base of hydrogenated carbon with 3d-metal nanoparticles // *Research Institute "Ferrite-Domen", Saint Petersburg. Proceedings of the International Conference "Functional Materials" (ICFM-2007), Ukraine, Crime, Partenit, 2007*.
- Николайчук Г. А., Яковлев С. В., Луцев Л. В., Петров В. В., Цветкова Е. А., Мороз О. Ю., Наквасина Е. Ю., Трифионов С. А. Широкополосные многослойные поглощающие покрытия на основе напыленных структур гидрогенизированного углерода с магнитными наночастицами 3d-металлов // 18-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии». Материалы конференции. Том 2. Севастополь, Украина. 2008.
- Gräbner F., Schlayer D., Lutsev L., Yakovlev S. Co granular structures for the UMTS range. 48 Internationales Wissenschaftliches Kolloquium. Illmenau (Germany), 22–25 September 2003.
- Lutsev L. V., Yakovlev S. V. Microwave properties of granular structures with ferromagnetic nanoparticles. *International Conference "Functional Materials", ICFM-2003, Crimea (Ukraine), 6–11 October 2003*.
- Луцев Л. В., Яковлев С. В., Алексеев А. Г., Старостин А. П., Козырев С. В. Тонкопленочные микроволновые поглощающие покрытия на основе гидрогенизированного углерода с наночастицами кобальта, Сб. трудов XII междунар. конф. по спиновой электронике и гировекторной электродинамике. Москва, 19–21 декабря 2003 г.
- Лебедев В. М., Звонарева Т. К., Луцев Л. В. Исследование состава и структуры модифицированных кобальтом и медью пленок аморфного гидрогенизированного углерода а-C:H<Co+Cu> ядерно-физическими методами. Тезисы докл. XIV Междунар. конф. по электростатическим ускорителям и пучковым технологиям. Обнинск, 5–8 июня 2001 г.
- Луцев Л. В., Яковлев С. В. Спинволновая спектроскопия гранулированных структур с Co и Cu наночастицами, Сб. трудов XVII междунар. школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники». Москва, 20–23 июня 2000 г.
- Луцев Л. В., Яковлев С. В., Алексеев А. Г., Старостин А. П., Козырев С. В. Микроволновые поглощающие покрытия на основе гидрогенизированного углерода с наночастицами кобальта. Сб. трудов XIX междунар. школы-семинара «Новые магнитные материалы микроэлектроники». Москва, 28 июня — 2 июля 2004 г.
- Луцев Л. В., Яковлев С. В., Алексеев А. Г., Старостин А. П., Козырев С. В. Микроволновые поглощающие покрытия на основе гидрогенизированного углерода с наночастицами кобальта. Сб. трудов I Всерос. конф. по наноматериалам. Москва, 16–17 декабря 2004 г.
- Lutsev L. V., Yakovlev S. V., Zvonareva T. K., Alexeyev A. G., Starostin A. P., Kozurev S. V. Microwave Properties of Granular Amorphous Carbon Films with Cobalt Nanoparticles // *Journal of Applied Physics*. 2005. Vol. 97, No. 10, 104327.
- Алексеев А. Г., Старостин А. П., Яковлев С. В., Луцев Л. В., Козырев С. В. Патент на изобретение RU 222 8565 C1 «Радиопоглощающее покрытие и способ его получения». 19 декабря 2002 г.
- Yakovlev S. V., Lutsev L. V., Zvonareva T. K., Alexeyev A. G., Starostin A. P., Kozurev S. V. Microwave Properties of Granular Amorphous Carbon Films with Cobalt Nanoparticles. *Moscow International Symposium on Magnetism, MISM-2005, Books of Abstract. Moscow, 25–30 June 2005*.
- Nikolaychuk G. A., Lutsev L. V., Yakovlev S. V., Petrov V. V. Properties and technology of broadband microwave absorbing covers of the base of hydrogenated carbon with 3d-metal nanoparticles. *Proceedings of the International Conference "Functional Materials" (ICFM-2007), Ukraine, Crime, Partenit, 2007*.