D-

Досліджено властивості метаматеріалів на основі опалових матриць, із заповненням їх нанополостей кластерами різних металів. Розроблено метод оцінки чутливості до магнітних полів композитних матеріалів. Приведено експериментальні результати впливу на метаматеріали електромагнітними полями з отриманням електричного "відгуку". Приведено характеристики просторового мультиплікування магнітних полів розміщених в електромагнітних полях

-0

Ключові слова: метаматеріали, нанокомпозити, опалові матриці, електромагнітні поля, мультиплікування

Исследованы свойства метаматериалов на основе опаловых матриц, с заполнением их нанополостей кластерами различных металлов. Разработан метод оценки восприимчивости к магнитным полям композитных материалов. Приведены экспериментальные результаты воздействия на метаматериалы электромагнитными полями с получением электрического "отклика". Приведены характеристики пространственного мультиплицирования магнитных полей размещенных в электромагнитных полях

Ключевые слова: метаматериалы, нанокомпозиты, опаловые матрицы, электромагнитные поля, мультиплицирование

1. Введение

Метаматериалы как нанокомпозиты представляют собой наноструктурированную дискретную среду, периодическую изменяющуюся по электромагнитным свойствам составляющих её элементов. К наиболее перспективным трехмерным материалам подобного типа можно отнести решетчатые упаковки микросфер кремнезема со структурой опала (опаловые матрицы), с заполнением их нанополостей кластерами различных магнитных и немагнитных металлов или магнитных кристаллитов [1–5]. В опаловых матрицах, нанополости которых частично заполнены указанными металлами, имеет место микроволновая проводимость, так что при воздействии на них внешними электромагнитными полями наблюдается значительный электрический "отклик", в свою очередь, приводящий, в частности, к эффекту мультиплицирования для приложенных электромагнитных полей. В настоящей работе рассмотрены физические свойства образцов опаловых матриц, чьи межсферические нанополости были частично заполнены кристаллитами следующих составов: титаната железа FeTi₂O₅ (образец № 401); феррита состава Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ (№ 405); металлов и их сплавов –

УДК 539.247.13

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.37191

ИССЛЕДОВАНИЯ ВОСПРИИМЧИВОСТИ К МАГНИТНЫМ ПОЛЯМ ОБРАЗЦОВ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ

Б. В. Хлопов

Доктор технических наук, доцент Начальник технического отдела* E-mail: hlopovu@yandex.ru **А. В. Шпак**

Доктор технических наук Первый заместитель генерального директора* E-mail: hlopovu@yandex.ru

Я. Д. Ковалюк

Начальник отдела* E-mail: yroslav.kovalyuk@yandex.ru *ФГУП «ЦНИРТИ им. академика А. И. Берга»; ул. Новая Басманная, 20, г. Москва, Российская Федерация, 105066

Ni₃Fe (№ 396); Ni₃Fe+куб. фазы Со, Ni (№ 398); куб. фазы Сои Ni (№ 39); Fe(№ 395); FeNi₃ (№ 414); Ni₂Fe₃+ рентгеноаморфные фазы металлов (№ 413); куб. фазы Co+Pd (№ 226); куб. фазы Ni+FePd₃ + рентгеноаморфная фаза металлов (№ 267), (или Ni+Fe+Pd).

В работе представлены результаты разработки технологического испытательного оборудования и стендов для исследования свойств указанных нанокомпозитов и влияния на них непрерывного и импульсного электромагнитных полей. По данным экспериментальных исследований на разработанном оборудовании найдены конструктивные и технологические решения, необходимые для создания эффекта мультиплицирования магнитных полей в полеобразующей системе бесконтактного устройства технологического испытательного оборудования.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Поведение метаматериалов со структурой опала на частотах ниже 1 МГц в связи с отсутствием литературных и экспериментальных данных представляет определенный интерес для разработчиков радиоэлектронных изделий [6,7]. Можно предполагать, что при воздействии на них внешними электромагнитными полями с уменьшением частоты будут возрастать потери, а проводимость будет стремится к проводимости на постоянном токе.

На малых частотах функция e(w) может быть разложена по степеням действительной и мнимой частей e'(w) и e''(w) (которые содержат в разложении четные и нечетные по степеням члены), так что, в пределе при $w \rightarrow 0$, должны получать для однородных диэлектриков электростатическую часть e(w).

Известно, что в металлах имеются области частот, где e(w) теряет свой физический смысл, а второй член в разложении (в отличие от классических диэлектриков) не имеет электростатического происхождения. Вид разложения диэлектрической проницаемости для диэлектриков и металлов отличается тем, что в диэлектриках разложение е'(w) начинается с постоянного члена (электростатического e_0), тогда как разложение e''(w) - с зависящего от величины w. Между тем, в проводниках, в частности, плохо проводящих, разложение e(w) начинается с мнимого компонента пропорционального 1/w, так что для "плохих" проводников имеем e(w)≅4pis/w+e₀. Следующий член разложений - вещественен, но, как отмечено в [Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука. 1964], может не иметь реального физического смысла, если эффекты пространственной неоднородности электромагнитного поля проявляются раньше, чем эффекты, обусловленные его периодичностью.

Проверить физические свойства и поведение метаматериалов отдельных образцов опаловых матриц, чьи межсферические нанополости были частично заполнены кристаллитами металлов и их сплавов возможно только проведя экспериментальные исследования. Представленные исследования помогают изучить поведение метаматериалов и выявить магнитную восприимчивость отдельных образцов, эффективность воздействия и определить возможность расширения частотного диапазона. Поставленные задачи решаются с помощью специально разработанного технологического оборудования.

3. Цель и задачи исследования

Исследование отдельных композитных метаматериалов проводится с целью уточнения электротехнических характеристик и новых физических свойств для дальнейшего их использования при разработках радиоэлектронных изделий и устройств.

Для достижения этой цели решались задачи:

 – создание технологического оборудования воздействия внешним электромагнитным полем для исследования магнитных свойств образцов, изготовленных из нанокопозитных материалов со структурой опала;

 – создание многовекторной полеобразующей системы для пространственного облучения поверхности образца опаловой матрицы, чьи нанополости частично заполнены кристаллитами;

 – разработка бесконтактного метода управления магнитным полем в полеобразующих системах с использованием в качестве мультипликаторов метаматериалы, которые ведут себя как фотонные кристаллы в радиодиапазоне.

уточнение частотного диапазона магнитной восприимчивости отдельных образцов со структурой опала (опаловые матрицы), с заполнением их нанополостей кластерами различных магнитных и немагнитных металлов или магнитных кристаллитов.

4. Наноструктурированные дискретные среды на основе опаловых матриц

Опаловая матрица представляет собой плотно упакованную периодическую структуру субмикронных микросфер SiO₂ диаметром 190-350 нм, - другими словами решетчатую упаковку микросфер рентгеноаморфного кремнезема, при этом, тетраэдрические и октаэдрические полости, образованные контактирующими микросферами не заполнены. Синтез образцов опаловых матриц с диаметрами наносфер SiO₂ от 190 до 350 нм был описан в ряде работ, например. Нанокомпозиты на основе опаловых матриц, были получены методом пропитки с последующей термической обработкой. Степень заполнения межсферических нанополостей материалами, вводимыми пропиткой водными растворами солей, от числа пропиток (экспериментальные данные) изменяется от 15-25 % при одной пропитке до ~60 % (20-30 пропиток). Метод пропитки является одним из наиболее простых способов введения различных химических элементов и соединений в межсферические нанополости опаловых матриц. Метод основан на заполнении нанополостей опаловой матрицы веществом-прекурсором с определенным химическим составом и предполагает проведение последующей термообработки, в процессе которой в указанных полостях формируется необходимый химический состав.

Вещества-прекурсоры должны обладать хорошей растворимостью в воде или в других растворителях и переходить в оксиды при умеренных температурах термообработки, не нарушающих структуру упаковки сфер кремнезема. Термообработка проводится при температурах от 600 до 900 °C.

Объемные образцы опаловых матриц характеризуются монодисперсностью (разница диаметров микросфер <4 %), высокими механической и термической (до 1100 °C) прочностью, а также химически устойчивы [8]. Последнее позволяет изготавливать образцы необходимой формы и размеров для их практического применения (рис. 1, *a*). После введения в межсферические нанополости указанных металлов (которые занимают 25 % общего объема опаловой матрицы) в виде рентгеноаморфных оксидов, проводится их кристаллизация в восстановительной среде. Введение в межсферические полости различных веществ не снижает механической и термической прочности образцов (рис. 1, *б*).

Сформированные кластеры металла, как правило, бесформенны и хаотически ориентированы, но иногда имеют форму тетраэдров и октаэдров, соответствующую форме межсферических полостей (рис. 2). На основе полученного нанокомпозита (опаловой матрицы с введенными в нанополости металлами) сформирована, представляющая собой объемную (3D периодически упорядоченную) и частотно зависимая (для электрических, диэлектрических и магнитных свойств) среда с пространственной (в диапазоне 200–300 нм) модуляцией указанных характеристик при размере активных областей (кластеров) в диапазоне 15–30 нм [5, 9–11].



Рис. 1. Образцы опаловых матриц: *а* — незаполненная опаловая матрица размером 40×40×5 мм, приготовленная для изготовления устройства фокусировки магнитного поля; *б* — опаловые матрицы заполненные кластерами Co+Ni (№ 397); Ni+Fe (№ 414)

Подобные пространственно неоднородные метаматериалы с частотной модуляцией (дисперсией) электрических и диэлектрических параметров, обладающие большими значениями реальной компонентой диэлектрической проницаемости (e') и малыми – для мнимой компоненты (e'') создают различные эффекты, один из которых выражается в неравномерном распределении локальных электрических полей и токов, образующихся (при импульсном электромагнитном воздействии) на образцы из указанных материалов.

Рис. 3. Строение поверхности образца опаловой матрицы, чьи нанополости частично заполнены кристаллитами: *a* — кристаллитами металлов куб. фазы Со и Ni (№ 397); *б* — титаната железа FeTi₂O₅ (№ 401)

б

5. Технологическое оборудование для исследования воздействия внешним электромагнитным полем на магнитные характеристики образцов, изготовленных из метаматериалов

Для исследования магнитных свойств образцов, изготовленных из нанокопозитных материалов, при-

> менен косвенный метод проверки. Был разработан стенд рис. 4, обеспечивающий проверку магнитной восприимчивости материалов при воздействии на них магнитным полем в рабочем диапазоне частот от 300 кГц до 1010 кГц.

> Стенд состоит из полеобразующей системы, генератора тока, источника питания, системы охлаждения дросселя, изготовленного из медной трубки, по которой поступала охлаждающая жидкость и аттестованных и поверенных измерительных приборов. Косвенный метод исследования магнитных свойств [12] метаматериала заключается в воздействии на образцы электромагнитными полями на различных частотах в рабочем диапазоне.

На рис. 3 приведены электронно-микроскопические снимки (прибор JEM 200) поверхностей образцов опаловых матриц чьи нанополости частично заполнены кластерами металлов куб. фазы Со и Ni (№ 397) (а); кристаллитами титаната железа FeTi₂O₅ (№ 401) (б).

Каждый из образцов из метаматериала размещали в рабочей камере полеобразующей системы технологического оборудования.

Затем на образцы последовательно воздействовали электромагнитным полем с фиксированными значениями частот 344 кГц, 480 кГц, 550 кГц, 725 кГц, 1010 кГц



Рис. 2. Электронно-микроскопический (ПЭМ) снимок на просвет фрагмента

опаловой матрицы, чьи межсферические

нанополости заполнены кластерами Co+Ni (№ 397)

при этом, изменялось напряжение питания генератора тока и проводились измерения: значений тока дросселя, напряжение питания генератора тока, амплитуды напряжения на емкостном накопителе, выполненным в виде блока конденсаторов и напряженности электромагнитного поля, приборами, например, измерителем параметров электрического и магнитного полей BE-METP-AT-002 (-003) и измерителем плотности потока энергии, например, типа M3-90. Напряжение питания генератора тока изменяли в пределах от 20 В до 80 В.



Рис. 4. Стенд проверки магнитной восприимчивости образцов метаматериалов на основе опаловых матриц

Исследование магнитных свойств образцов (мультипликаторов) заключается в воздействии на образцы внешним импульсом магнитного поля напряженностью 700 кА/м, созданным электромагнитным полем полеобразующей системы с прямой и косоугольной намоткой [13]. Предельные значения от 1,0 мс до 4,2 мс длительности импульса магнитного поля установлены с учетом экранирующих свойств корпуса, устройств механической защиты носителей информации. Разработанный стенд, обеспечивающий исследование свойств магнитной восприимчивости образцов метаматериалов при воздействии импульсного магнитного поля состоит из оригинальной многовекторной полеобразующей системы и генератора импульсов. На рисунке 5 приведен фрагмент косоугольной намотки на прямоугольный каркас многовекторной магнитной системы [14].



Рис. 5. Фрагмент косоугольной намотки на прямоугольный каркас многовекторной магнитной системы

Полеобразующая система с косоугольной намоткой создает равномерное пространственное распространение импульсного магнитного поля в закрытом объеме по осям X, Y, Z. Такое конструктивно-технологическое решение обеспечивает при воздействии магнитным импульсом на образец метаматериала измерить пространственные импульсные значения напряженности по различным направлениям (X, Y, Z) при воздействии одним импульсом магнитного поля. Частотные зависимости значений напряженности электромагнитного поля в метаматериалах предопределяет возможность использования их в устройствах управления электромагнитными полями. Частотные зависимости диэлектрических и магнитных характеристик образца опаловой матрицы, чьи нанополости частично заполнены кристаллитами различных веществ (рис. 6, *a*–*e*). Измерения компонент магнитной восприимчивости в диапазоне высоких частот (1×10⁶–2,8×10⁹ Гц) были проведены с использованием диэлектрического спектрометра и импедансным анализатором Agilent 4291В.



Рис. 6. Частотные зависимости действительной (µ') и мнимой (µ'') компонент магнитной проницаемости и тангенса потерь для образцов опаловых матриц, межсферические нанополости которой содержат кластеры: *a* – Ni₃Fe (№ 396); *б* – Co+Ni (№ 397); *6* – Fe (№ 395)

Наибольший интерес представляют кривые магнитной воспиимчивости (намагниченности) образцов, которые могут иметь нанокомпазиты опаловых матриц, поскольку величена намагниченности определяет поле магнитного резонанса. Кривые магнитной воспиимчивости (намагниченности) при нормальной температуре показаны на рис. 6–11. На этих же рисунках представлена частотная зависимость значений магнитной компоненты электромагнитного поля таких как магнитная индукция (плотность магнитного потока).

6. Результаты экспериментальных исследований магнитных свойств образцов нанокомпозитов при воздействии внешним импульсным электромагнитным полем

Корпус полеобразующей системы выполнен из немагнитного материала, на боковые стенки которого, намотана обмотка дросселя, в центральном поперечном сечении дросселя установлен мультипликатор (образец из нанокомпазитных опаловых матриц) электромагнитных полей. Разработанное бесконтактное устройство основано на облучении полями мультипликатора, сформированными им из переменных электромагнитных полей дросселя. Электромагнитное поле, которое в результате эффекта мультипликации, в объемном (3D-периодически упорядоченном) образце представлено суммой двух электромагнитных полей, а именно, переменного электромагнитного поля с заданной частотой и поля связанного с переходными процессами в метаматериале, определяемыми, в основном, микроволновой проводимостью и геометрическими факторами [14, 15].

На рис. 7, (a, δ) ; 8 (a, δ) приведены зависимости магнитной восприимчивости от температуры и магнитного момента от значений магнитного поля.

На приведенных (рис. 12) данных хорошо виден вклад в магнитную восприимчивость и магнитную индукцию, связанный с наличием повышенной микроволновой проводимости в некоторых образцах (рис. 12), содержащих в межсферических нанополостях матриц кластеры металлов (кривые 2, 3, 5, 6, 9, 10).



Рис. 7. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры H=30кЭ (*a*); петля гистерезиса (*б*), чьи межсферические нанополости частично заполнены кристаллитами (кластерами металлов) Ni₃Fe (№ 396)



Рис. 8. Зависимость магнитной восприимчивости от температуры при H=30 кЭ (*a*); петля гистерезиса (*б*) для образца опаловой матрицы, чьи межсферические нанополости заполнены кластерами металлов Ni₃Fe+куб. фазы Co, Ni (№ 398)



Рис. 9. Сравнительные характеристики магнитной восприимчивости при использовании следующих образцов компазитных наноматериалов, содержащих кластеры: 1 — Co+Pd; 2 — FeNi₃+Co; 3 — Ni_{0,5} Zn_{0,5}Fe₂O₄; 4 — Co+Ni; 5 — Ni₂Fe₃



Рис. 10. Сравнительные характеристики магнитнаой восприимчивости следующих образцов компазитных наноматериалов, содержащих кластеры: 1 — Ni+Pd+Fe; 2 — Fe; 3 — Ni+Fe; 4 — FeNi₃; 5 — FeTi₂O₅



Рис. 11. Сравнительные характеристики магнитнаой восприимчивости от изменения частоты при использовании следующих образцов наноматериалов, содержащих кластеры: 1 — FeTi₂O₅; 2 — Ni+Fe; 3 — Ni+Fe+Co; 4 — Ni+Co; 5 — Fe; 6 — FeNi₃; 7 — Ni₂Fe₃+ доп. рентгеноаморфные фазы металлов 8 — Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄; 9 — Co+Pd; 10 — Ni+Fe+Pd; 11 — Cu



Рис. 12. Частотные зависимости) микроволновой проводимости; незаполненная опаловая матрица (5) и нанокомпозитов — опаловая матрица, чьи межсферические нанополости частично заполнены: 1 — Ni₃Fe (№ 396); 2 — Fe (№ 395); 3 — куб. фазы Co+Ni (№ 397); 4 — Ni₂Fe₃ и рентгеноаморфная фаза (№ 413)

Повышенная микроволновая проводимость образцов наноматериалов предопределяет магнитную восприимчивость, которая в определенной степени зависит от изменения частоты при воздействии внешним импульсным электромагнитным полем [16]. Анализ экспериментальных характеристик магнитнаой восприимчивости от изменения частоты при использовании образцов наноматериалов приведенных на Рис. 11 показывает, что при определенных условиях воздействия электромагнитными полями на метаматериалы со структурой опала диапазон частот расширяется в область низких частот.

7. Выводы

1. Экспериментально подтверждено в опаловых матрицах, в которых нанополости частично заполнены указанными металлами, наблюдается микроволновая проводимость.

2. При воздействии внешних электромагнитных полей, наблюдается значительный электрический "отклик", возникает эффект мультиплицирования для компонент магнитного поля.

3. Воздействие на образцы нанокомпозитов внешним электромагнитным полем, в ограниченном пространстве рабочей камеры полеобразующей системы, приводит к эффективному увеличению значения магнитного поля в локальной области пространственного объема.

4. За счет электрического поля, образующегося при наличии в образцах микроволновой проводимости, имеет место дополнительный эффект мультипликации в виде увеличения компоненты магнитного поля в пространственном объеме рабочей камеры.

5. Разработанные методики использованы при испытаниях радиоэлектронных устройств.

8. Благодарности

Авторы выражают признательность А. Б. Ринкевичу и М. И. Самойловичу за полезное обсуждение и оказанное содействие.

Литература

- Sarychev, A. K. Electrodynamics of metamaterials [Text] / A. K. Sarychev, V. M. Shalaev. World Scientific and Imperial College Press, 2007. – 200 p. doi: 10.1142/9789812790996
- Наноматериалы III. Фотонные кристаллы и нанокомпозиты на основе опаловых матриц [Текст] / под ред. М. И. Самойлович. М.: Техномаш, 2007. 303 с.
- Ринкевич, А. Б. Нанокомпозиты на основе опаловых матриц с 3D-структурой, образованной магнитными наночастицами [Текст] / А. Б. Ринкевич, В. В. Устинов, М. И. Самойлович, А. Ф. Белянин, С. М. Клещева, Е. А. Кузнецов // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2008. – № 4. – С. 55–63.
- Самойлович, М. И. Пространственно-неоднородные материалы на основе решетчатых упаковок наносфер SiO2 [Текст] / М. И. Самойлович, В. Бовтун, А. Б. Ринкевич, А. Ф. Белянин, С. М. Клещева, М. Кемпа, Д. Нужный // Инженерная физика. – 2010. – № 6. – С. 29–38.
- Хлопов, Б. В. Исследование эффекта мультипликации электромагнитных полей в устройствах бесконтактного стирания информации с электронных носителей с использованием нанокомпозитов на основе опаловых матриц [Текст] / Б. В. Хлопов, М. И. Самойлович, В. Бовтун // Нано и микросистемная техника. – 2013. – № 7. – С. 6–13.
- Rinkevich, A. B. Microwave Dielectric Properties of Ceramic and Nanocomposite Titanates of Transition Metal [Text] / A. B. Rinkevich, E. A. Kuznetsov, D. V. Perov, Y. I. Ryabkov, M. I. Samoylovich, S. M. Kleschev //Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves. – 2014. – Vol. 35, Issue 10. – P. 860–870. doi: 10.1007/s10762-014-0088-6
- Rinkevich, A. B. Millimeter-Wave Properties and Structure of Gradient Co-Ir Films Deposited on Opal Matrix [Text] / A. B. Rinkevich, M. I. Samoilovich, S. M. Klescheva, D. V. Perov, A. M. Burhanov, E. A. Kuznetsov // IEEE transactions on nanotechnology. – 2014. – Vol. 13, Issue 1. – P. 3–9. doi: 10.1109/tnano.2013.2273565
- Ustinov, V. V. Anomalous magnetic antiresonance and resonance in ferrite nanoparticles embedded in opal matrix [Text] / V. V. Ustinov, A. B. Rinkevich, D. V. Perov, M. I. Samoylovich, S. M. Klescheva // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2012. – Vol. 324. – P. 78–82. doi: 10.1016/j.jmmm.2011.07.051
- 9. Хлопов, Б. В. Использование метаматериалов на основе опаловых матриц в системах стирания информации на магнитных носителях [Текст] / Б. В. Хлопов, М. И. Самойлович, А. Ю. Митягин // Наноинженерия. 2013. № 4. С. 29–34.
- Самойлович, М. И. Фазовые превращения кремнезема в межсферических нанополостях опаловых матриц [Текст] / М. И. Самойлович, А. Ф. Белянин, С. М. Клещева // Российский химический журнал. – 2012. – Т. LVI. № 3-4. – С. 155–162.
- Ринкевич, А. Б. 3D-нанокомпозитные металлодиэлектрические материалы на основе опаловых матриц [Текст] / А. Б. Ринкевич, А. М. Бурханов, М. И. Самойлович, А. Ф. Белянин, С. М. Клещева, Е. А. Кузнецов // Российский химический журнал. 2012. Т. LVI. № 1-2. С. 26–35.
- Хлопов, Б. В. Исследование пространственного мультиплицирования импульсного магнитного поля образцами метаматериалов [Текст] / Б. В. Хлопов, М. И. Самойлович, А. Ю. Митягин // Телекоммуникации и транспорт. – 2013. – № 1. – С. 48–51.
- Хлопов, Б. В. Методы повышения эффективности защиты информации, хранящейся на жестких магнитных дисках [Текст] / Б. В. Хлопов, Б. С. Лобанов, А. И. Пикуль // Телекоммуникации и транспорт. – 2009. – № 4. – С. 8–13.
- Хлопов, Б. В. Многовекторные магнитные системы [Текст]: XIII межд. науч.-прак. конф. / Б. В. Хлопов // Современные информационные и электронные технологии. – Одесса, 2012. – С. 137.
- 15. Патент RU № 2323491 от 27.04.2008 г. [Текст] / Приоритет от 16.05.2006 г. Бюл. № 12.
- Kong, J. A. Electromagnetic wave interaction with stratified negative isotropic media [Text] / J. A. Kong // Progress In Electromagnetics Research. – 2002. – Vol. 35. – P. 1–52. doi: 10.2528/pier01082101