

УДК 535.551

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО УГЛЕРОДА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ****Ю.Т. Нагибин, Г.А. Николайчук, В.А. Трофимов, К.Г. Секарин**

Рассмотрена возможность установления корреляции между оптическими и радиоволновыми свойствами тонкопленочных покрытий на основе гидрогенизированного углерода с ферромагнитными наночастицами.

Ключевые слова: радиопоглощение, напыление, наночастицы.

Введение

Возрастающая потребность в средствах, обеспечивающих защиту биологических объектов, электронных и т.п. устройств от нежелательного воздействия радиоизлучения, предопределяет разработку соответствующих радиопоглощающих материалов (РПМ). Используемые в настоящее время РПМ на основе резины с ферромагнитными наполнителями, синтезированными по традиционной керамической технологии, имеют малую механическую прочность, низкую термостойкость и большую приведенную удельную массу ($10\text{--}12 \text{ кг/м}^2$). В отличие от них, разработаны РПМ нового поколения, обладающие высокоэффективным поглощением электромагнитного излучения в широком диапазоне частот. При малой удельной массе ($<1,5 \text{ кг/м}^2$), высокой прочности и термостойкости они устойчивы к климатическим воздействиям и агрессивным средам. Совершенствование такого рода материалов и технологии их производства представляется своевременной и важной задачей.

Механизмы возбуждения и релаксации в РПМ

Аморфный гидрогенизированный углерод отличается химической стойкостью и высокой твердостью и в связи с этим является привлекательным материалом для широкого круга практических применений и физических исследований. Свойства материала, содержащего разные фазы (графитоподобные, алмазоподобные, полимерные кластеры), сильно зависят от технологических условий его получения. Изучение оптических параметров слоев $\alpha\text{-C:H}$ аморфного гидрогенизированного углерода, получаемых методом ионно-плазменного магнетронного напыления на различных подложках, позволяет совершенствовать свойства РПМ [1].

Установлено [2], что спектр спиновых возбуждений и релаксации в гранулированных структурах, содержащих металлические ферромагнитные наночастицы в изолирующей аморфной матрице, состоит из спин-волновых и спин-поляризационных возбуждений гранул. При спин-поляризационных возбуждениях изменение направления спина гранулы сопровождается переходом электрона между двумя подуровнями расщепленного локализованного состояния в матрице. Релаксация спинов гранулы, осуществляемая через спин-поляризационные возбуждения, является наиболее эффективной, и ее вклад в затухание спинов гранулы значительно превышает вклады других взаимодействий. Процесс спин-поляризационной релаксации является разрешенным в широкой полосе частот. Так, для структур с гранулами кобальта показано, что ширина диапазона, где может наблюдаться спин-поляризационная релаксация, лежит в диапазоне сантиметровых, миллиметровых и субмиллиметровых длин волн.

Технология изготовления образцов

Пленки гидрогенизированного углерода с наночастицами металлов (Co, Ni) были получены методом реактивного ионно-плазменного магнетронного напыления. По сравнению с другими вакуумными методами метод магнетронного напыления обладает рядом достоинств, такими как 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 вакуумной установке непрерывного действия шлюзового типа [3]. Управление установкой осуществляется микропроцессорной системой. Рабочая камера оснащена четырьмя парами вертикально расположенных магнетронов, способных работать одновременно, и подложкодержателем, совершающим осциллирующие движения со скоростью от 1 до 50 мм/сек.

В распылительной камере предварительно создается базовый вакуум. На катодах-мишенях создается неоднородное электрическое поле. В скрещенных электрическом и магнитном полях формируется тлеющий разряд, под действием которого образуется плазма и происходит ионная бомбардировка катодов-мишеней. Под действием ионной бомбардировки электроны совершают сложные движения вблизи поверхности катодов-мишеней, пока не произойдет их столкновение с атомами аргона и молекулами водорода. В результате таких столкновений усиливается ионная бомбардировка, что приводит к резкому увеличению степени ионизации плазмы и возрастанию плотности ионного тока и скорости распыления материалов катодов (графита и металла).

Осаждение пленок производилось в потоке рабочего газа (аргоно-водородная смесь), подаваемого в распылительную камеру с заданной скоростью. Изменение концентраций вводимых в пленки углерода и металлов (Co, Ni) осуществлялось изменением мощности, подаваемой на катоды-мишени. Скорость роста пленок зависела от концентраций вводимых элементов и составляла в наших экспериментах 12–20 нм/мин.

Контроль технологического процесса напыления осуществлялся с помощью образцов-свидетелей, напыленных в тех же условиях на подложки из ситалла и монокристаллического кремния.

Результаты экспериментальных исследований

Образцы пленок составов α -CH:(Co) и α -CH:(Ni) на гибкой тканевой подложке из арамидных волокон (кевлар), обладающей высокой механической и термической прочностью, больших размеров (620×750 мм), представляли собой эластичные покрытия с хорошей адгезией. Исследование микроструктуры, химического состава и толщины полученных пленок проводилось на электронном микроскопе VEGA/LMU с энергодисперсионным микроанализатором JNCA Energy 350DC. На рис. 1 представлена микроструктура пленки состава α -CH:(Ni) на подложке из кевлара, полученная при увеличении 2000×.

Качество покрытия определяется концентрацией металла, толщиной пленки, характером подложки и т.п. Оперативный контроль этих параметров при промышленном производстве в радиодиапазоне трудоемок и отличается низкой производительностью. В связи с этим представляет интерес исследование оптических свойств радиопоглощающих пленочных покрытий (РПП) с возможностью установления корреляции этих свойств со свойствами радиопоглощающих пленочных покрытий в радиодиапазоне.

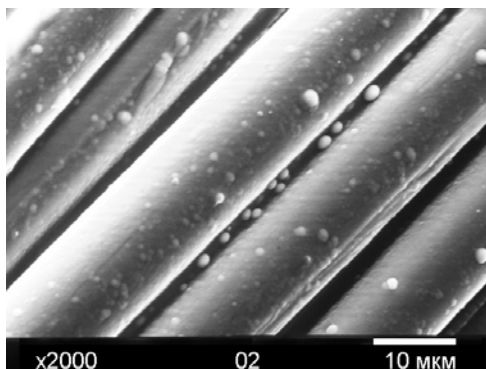


Рис. 1. Микроструктура пленки α -CH:(Ni), полученная при помощи электронного микроскопа VEGA/LMU при увеличении 2000 \times

Исследованы спектры отражения и пропускания радиопоглощающих пленочных покрытий, выполненных на кевларе в диапазоне 0,35–0,7 мкм. Типичные результаты при использовании измерительного комплекса «ФЛЮОР-02-ПАНОРАМА» представлены на рис. 2. Рис. 2, а, позволяет отметить заметную разницу спектрального распределения световой энергии для различных образцов, отличающихся концентрацией никеля и толщиной пленки.

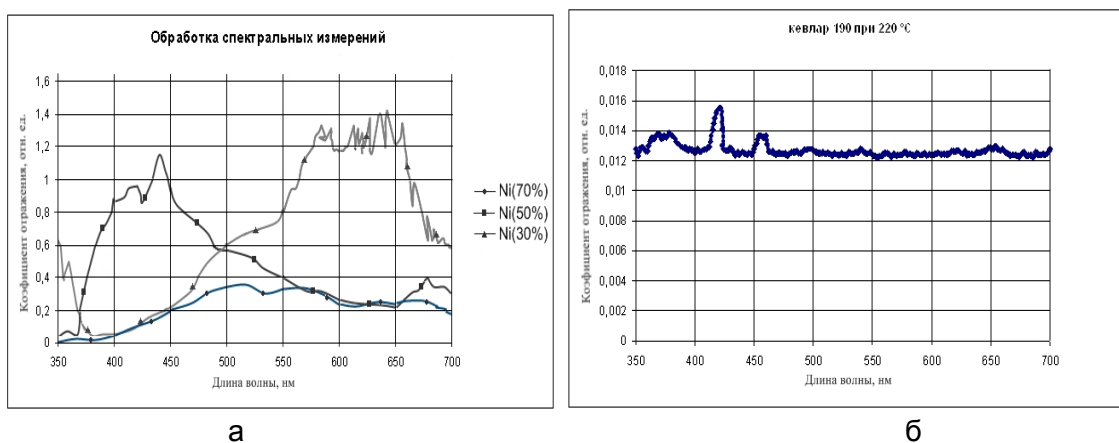


Рис. 2. Спектры отражения при $t = 20^\circ\text{C}$ (а) и спектр пропускания при $t = 220^\circ\text{C}$ (б)

В предположении возможного нарушения углерод–водородной связи в матрице при повышении температуры выполнены измерения зависимости спектров отражения РПП на кевларе от температуры в пределах 20–220 $^\circ\text{C}$. Анализ спектров отражения не выявил существенных отличий при изменении температуры. Спектры пропускания этих образцов показали их зависимость от характера плетения ткани подложки. При плотном плетении пропускание не наблюдалось.

Одновременно с напылением радиопоглощающего пленочного покрытия на кевлар при тех же технологических условиях производилось напыление пленки на образцах-свидетелях из ситалла. Зеркальная поверхность подложки, в отличие от кевлара, позволяет проводить поляризационные исследования поверхности. Учитывая это, выполнено исследование зависимости азимута поляризации отраженного от исследуемого образца света от значений угла падения. В качестве образцов использованы вышеуказанные покрытия на образцах-свидетелях. Измерения выполнены с помощью эллипсометра, реализующего схему нулевого метода измерения [4].

Для анализа отраженного от исследуемого образца излучения используется гониометр с установленными на алидаде анализатором, четвертьволновой пластинкой и поляризационно-нечувствительным фотоприемником. Нулевое положение элементов схемы устанавливается с помощью модулятора Фарадея и резонансного усилителя по известной методике наблюдения в составе регистрируемого фототока наличия или отсутствия первой гармоники.

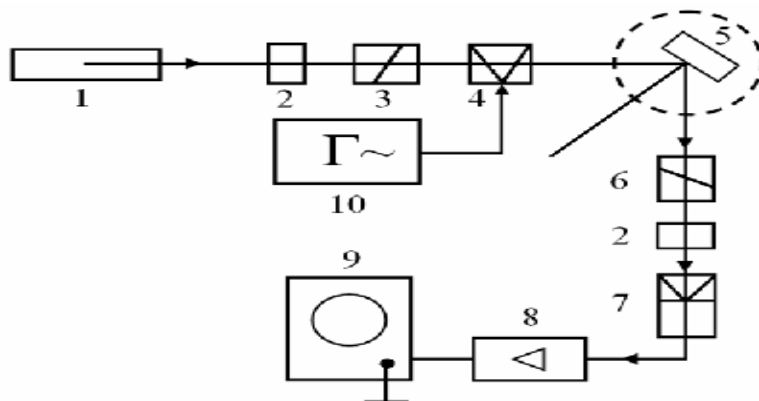


Рис. 3. Схема экспериментальной установки: 1 – лазер, 2 – четвертьволновая пластинка, 3 – поляризатор, 4 – модулятор Фарадея, 5 – образец, 6 – анализатор, 7 – фотоприемник ФЭУ-62, 8 – узкополосный усилитель У 2-8, 9 – осциллограф, 10 – звуковой генератор

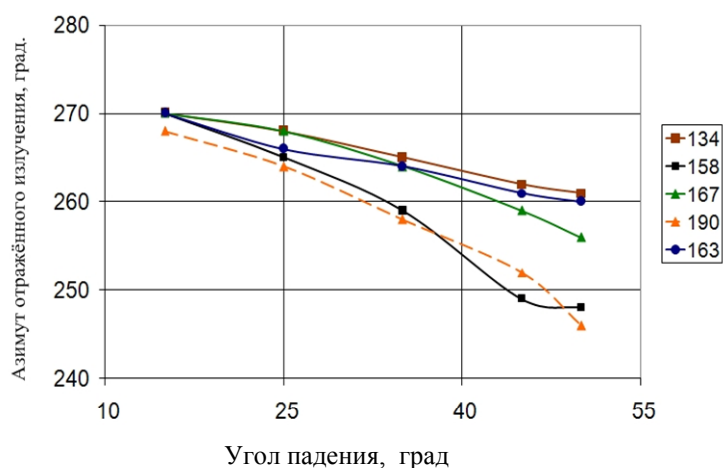


Рис. 4. Зависимость азимута отраженного излучения от угла падения света на образец

№ образца	Массовая концентрация, %	
	Ni	C
134	92,15	7,85
158	68,67	31,33
163	86,71	13,29
167	70,05	29,95
190	87,5	12,5

Таблица. Массовая концентрация Ni и C в образцах

Результаты, представленные на рис. 4, демонстрируют явные различия измеряемых значений азимута поляризации отраженной волны для образцов с различной концентрацией ферромагнитных наночастиц, отличающихся своим химическим составом (см. таблицу). Этот факт может быть использован при разработке приборного обеспечения контроля технологического процесса напыления радиопоглощающих пленочных покрытий.

Заключение

Предварительные исследования оптических свойств тонкопленочных покрытий гидрогенизированных сред с наночастицами металлов показывают целесообразность продолжения исследований в этом направлении с более глубоким рассмотрением вопросов отражения поляризованного излучения.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы», государственный контракт № 02.513.11.3390 от 19.08.2008 по теме «Разработка новых поколений наноструктурированных ферромагнитных материалов для СВЧ техники».

Литература

1. Звонарева Т.К., Шаронова Л.В. Влияние материала подложки на скорость роста и оптические параметры слоев α -C:H // Физика и техника полупроводников. – 1999. – Т. 33. – № 6. – С. 742–746.
2. Lutsev L.V., Yakovlev S.V., Zvonareva T.K., Alexeyev A.G., Starostin A.P., Kozyrev S.V. Microwave Properties of Granular Amorphous Carbon Films with Cobalt Nanoparticles // Journal of Applied Physics. – 2005. – V. 97. – № 10. – P. 327.
3. Петров В.В., Николайчук Г.А., Яковлев С.В., Луцев Л.В. Многоцелевые радиопоглощающие материалы на основе магнитных наноструктур: получение, свойства и применение // Компоненты и технологии. – 2008. – № 10. – С. 60–63.
4. Шутов А.М. Методы оптической астрополяриметрии. – М.: КомКнига, 2006. – 256 с.

Нагибин Юрий Тихонович

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат технических наук, доцент, nagibin@77mail.ru

Николайчук Галина Александровна

– ОАО «НИИ Феррит-домен», ведущий научный сотрудник, niko@domen.ru

Трофимов Владимир Анатольевич

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат технических наук, доцент, troftu@mail.ru

Секарин Константин Геннадьевич

– Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, Sekarius@mail.ru