

Сведения о выполненных работах в 2018 году
по проекту «Разработка альтернативной технологии создания перспективных
компонентов терагерцовой электроники на основе магнитных жидкостей»,
поддержанному Российским научным фондом

Соглашение № 18-19-00268

Руководитель д-р физ.-мат. наук Черепанов Виктор Николаевич

Проект направлен на разработку перспективных компонентов терагерцовой электроники на основе магнитных жидкостей (МЖ). В рамках проекта получены магнитные частицы, в том числе наночастицы (НЧ), NiTi, Fe₃O₄, сплава 5БДСР, сплава АМАГ и диэлектрические порошки La_{1/8}Sr_{7/8}NiO₄ (LSNO), CaCu₃Ti₄O₁₂ (ССТО) и TiO₂. Для получения магнитных порошков из частиц малого размера от 100 до 10 нм использовались две разновидности метода импульсной лазерной абляции – в жидкости (PLAL-НЧ) и газе (PLAG-НЧ). Возбуждение осуществлялось сфокусированным излучением Nd:YAG лазера (1064 нм, 7 нс, 150 мДж, 20 Гц). При PLAL использовались два чистых растворителя – вода и этанол – без дополнительных прекурсоров. PLAL проводилась на ранее разработанной экспериментальной установке по разработанным методикам, адаптированным к используемым мишеням [Lapin I.N., Svetlichnyi V.A. Features of the synthesis of nanocolloid oxides by laser ablation of bulk metal targets in solutions //Proc. of SPIE. - 2015. - V. 9810. - Paper No. 98100T. - P. 1-7. DOI: 10.1117/12.2224699]. Для получения порошков синтезированные коллоиды сушились на воздухе при температуре меньшей или равной 60 градусов Цельсия. В качестве материала мишени при PLAL использовались: монокристаллический NiTi, 3d-металлы Co, Ni, Fe, магнитомягкие аморфные сплавы типа АМАГ/АМЕТ – 5БДСР (на основе Fe) и 82К3ХСР (на основе Co). PLAG осуществлялась при атмосферном давлении в окислительной (воздух, смесь Ar-O₂) или инертной (Ar) атмосфере. Методика эксперимента приведена в [Svetlichnyi V.A., Shabalina A.V., Lapin I.N., Goncharova D.A., Velikanov D.A., Sokolov A.E. Study of Iron Oxide Magnetic Nanoparticles Obtained via Pulsed Laser Ablation of Iron in Air //Applied Surface Science. - 2018. - V. 462. - P. 226-236. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.08.116].

Наличие намагниченности частиц, получаемых в процессе лазерной абляции, получило свое теоретическое обоснование в результате проведенных в проекте теоретических исследований. Проведенные расчеты магнитных свойств сплавов и частиц (на примере Ni-Ti сплава), подвергнутых внешнему воздействию, дают новое представление о происхождении эффекта намагничивания, возникающего в этих сплавах и наночастицах. Все проведенные расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT/PBE и DFT/PZ) с использованием базиса плоских волн. Результаты квантово-химических расчетов показали, что намагничивание квазикристаллических структур сплава Ni₅₁Ti₄₉ обусловлено образованием в них кластерных структур типа Франка-Каспера (ФК). Эти структуры представляют из себя некоторые микродомены с ненулевым магнитным моментом. Намагничивание кластеров зависит как от координационного числа ближайших атомов, так и от

относительного расположения различных атомов в первой координационной сфере. Отмечено, что рост числа FK-12 многогранников в $NixTi_y$ кластерах ведет к увеличению средней энергии связи, приходящейся на атом, в этих структурах. Разработанная теоретическая методика исследования магнитных свойств Ni-Ti наночастиц, полученных при лазерной абляции, или обнаруженных в Ni-Ti кластерных структурах сплавов при внешнем термическом или механическом воздействии будет в дальнейшем использована и для других материалов.

В процессе экспериментальных исследований варьировались важные факторы, влияющие на процесс абляции и формирования частиц, такие как плотность мощности возбуждающего лазерного импульса на поверхности мишени (влияющая на размеры частиц, а так же на вторичное взаимодействие – нелинейные поглощение и рассеяние), природа растворителя (влияющая на эффективность окисление частиц), а так же продолжительность воздействия и толщина абсорбирующего излучение слоя перед мишенью (эффективность вторичного взаимодействия, экранирование мишени плазменным облаком и частицами в среде). Размерные характеристики НЧ, полученных PLAL в жидкости, исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ CM12, Philips). Структура образцов исследовалась методом рентгенофазового анализа (РФА), хотя этот метод не всегда давал полную информацию, так как часть материала была рентгеноаморфной – в частности мелкие частицы аморфизированных магнитномягких сплавов.

Более крупные магнитные частицы микронных размеров (МЧ) для магнитномягких сплавов 5БДСР и 82К3ХСР (ПАО «Ашинский металлургический завод»), обладающих гигантской магнитной проницаемостью, были получены методом распыления и быстрого охлаждения расплава аргоновой струей. Кроме того, из микронной ленты (толщина 35 мкм) магнитномягкого сплава 5БДСР МЧ были получены при размоле в планетарной мельнице в изопропиловом спирте. Поскольку использованные способы получения МЧ дают большой разброс по размерам, далее полученные микропорошки фракционировались на калиброванных ситах с ячейей от 20 до 150 мкм.

Синтез диэлектрических частиц перовскитоподобных оксидов La-Sr-Ni-O (LSNO) и Ca-Cu-Ti-O (CCTO) осуществляли химическими методами. Помимо перовскитоподобных оксидов, в качестве материала с большой диэлектрической проницаемостью был получен нано-диоксид титана структуры рутила.

Сравнительные магнитные характеристики порошков были исследованы с использованием вибрационного и СКВИД-магнитометров в магнитном поле до ± 20 кЭ. Спектральные свойства в ТГц диапазоне изучались для частиц ре-диспергированных в выбранных вязких ТГц прозрачных средах на THz-TDS спектрометре.

В качестве жидких носителей выступали кремнийорганические жидкие силиконы, эпоксидные смолы, органические вещества. Синтез магнитной жидкости проводился в две стадии: получение дисперсной фазы и диспергирование в расчетном количестве жидкости носителя механическим и ультразвуковым взбалтыванием в течение 2 и 5 минут, соответственно. Мелкую дисперсную фазу получали методом лазерной

абляции. Жидкости выбирались в широком диапазоне вязкости (от 0,306 мПа*с до 20 Па*с). Исследовались также полимеризующиеся жидкости, при помощи которых возможно создание эластомеров с внутренней цепочечной структурой из магнитных частиц. Следует также отметить, что при приготовлении магнитной жидкости дополнительные стабилизирующие агенты не применялись. Вследствие малых размеров магнитных наночастиц (8-10 нм) они находятся в интенсивном броуновском движении, что обеспечивает седиментационную устойчивость магнитных частиц и их равномерное распределение по объему жидкости-носителя. Тем не менее, агрегация частиц приводила к седиментации и расслоению магнитной жидкости спустя несколько часов после ее приготовления. Однако, поскольку процесс измерения длился несколько минут, то магнитную жидкость можно рассматривать как устойчивую в процессе измерений и пренебречь влиянием седиментации частиц.

Проведенные измерения спектров поглощения показали, что поглощение полиметилфенилсилоксановой (ПФМС-4) жидкости и синтетического моторного масла Toyota 5w40 является минимальным в сравнении с остальными веществами. Этот факт указывает на то, что данные жидкости достаточно прозрачны в ТГц области спектра и могут быть перспективны в качестве жидких носителей для синтеза и применения магнитных жидкостей в ТГц диапазоне. Анализ полученных ТГц спектров поглощения ПФМС-4 и моторного масла для толщин слоев 3, 6 и 9 мм позволяет сделать вывод о перспективности использования в терагерцовом диапазоне в качестве носителя в магнитной жидкости моторное масло Toyota 5w40, поскольку для ПФМС-4 на толщинах 6 и 9 мм возникают нелинейные эффекты, нарушающие закон Бугера-Ламберта-Беера.

Для исследования магнитных жидкостей в ТГц области частот необходимы специальные кюветы с минимальным поглощением ТГц излучения. Моделирование кювет проводилось при помощи системы трехмерного проектирования КОМПАС 3D. Печать кювет осуществлялась на 3D принтере Designer X PRO. Для печати кювет применялся различный вид пластика (PLA, ABS, Warson). После печати кюветы проверялись на пропускную способность на ТГц спектрометре T-SPEC. После проведенных измерений было выявлено, что лучше для ТГц области частот подходит пластик Warson, поскольку данный пластик не изменяет форму сигнала. Однако, кюветы из PLA пластика также могут найти применение при проведении исследований до 1,2 ТГц, так как данный пластик слабо пропускает ТГц излучение выше 1,2 ТГц.

Для исследования магнитно-оптических свойств магнитных жидкостей в ТГц области спектра была сконструирована и распечатана на 3D принтере специальная подставка, которая позволяет расположить кольца Гельмгольца в трех различных направлениях относительно неподвижной кюветы, что позволило легко коммутировать направление магнитного поля.

Представляет интерес также рассмотреть композиционные жидкие среды, включающие в себя несколько жидких фаз, одной из которой является магнитная жидкость, а другая диэлектрическая жидкость. В рамках проекта получены композиционные среды на основе ССТО, LSNO и TiO₂. Вопрос стабилизации

композиционных сред за счет ССТО оказался не очевидным и требует дополнительных исследований, которые предусмотрены на втором году выполнения проекта. Сравнение ТГц спектров поглощения двух композиционных сред на основе LSNO и TiO_2 показал, что с точки зрения прозрачности LSNO и TiO_2 одинаково подходят для использования их для стабилизации МЖ. Большое значение диэлектрической проницаемости перовскитов LSNO не проявило себя из-за ее падения в области больших частот [Homes C.C., Vogt T., Shapiro S.M., Wakimoto S., Ramirez A.P. Optical Response of High-Dielectric-Constant Perovskite-Related Oxide // SCIENCE. - 2001. - V. 293. - P. 673-676. DOI: 10.1126/science.1061655].

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что наиболее эффективными из исследованных материалов оказались магнитные частицы Fe_3O_4 и магнитные частицы сплава 5БДСР. Они оказались наиболее восприимчивыми к слабому внешнему магнитному полю, что важно для создания терагерцового затвора, управляемого внешним магнитным полем. Из диэлектрических порошков $\text{La}_{1/8}\text{Sr}_{7/8}\text{NiO}_4$ (LSNO), $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) и TiO_2 наиболее прозрачным в ТГц диапазоне оказался TiO_2 .

Исследования синтезированных жидкостей на ТГц спектрометре с целью определения максимальной чувствительности к приложенному внешнему магнитному полю показали, что магнитная жидкость на основе сплава марки 5БДСР (МЖ_5БДСР) является более управляемой внешним магнитным полем по сравнению с магнитными жидкостями на основе оксидов железа. Полученная магнитная жидкость МЖ_5БДСР обладает уникальными для жидкостей оптическими свойствами. В отсутствие внешнего магнитного поля эта МЖ является оптически однородной, а под действием внешнего магнитного поля приобретает свойства одноосного кристалла с очень сильной оптической анизотропией. Причиной сильной оптической анизотропии может являться ориентация цепочечных агрегатов в магнитном поле. Из-за образования цепочечных агрегатов и их переориентации в магнитной жидкости вследствие изменения вектора магнитной индукции ТГц излучение претерпевает дихроизм. Полученные результаты позволяют рекомендовать МЖ_5БДСР в качестве магнитного затвора в ТГц электронике, при этом оказывается, что магнитные частицы размером 10-15 нм эффективны в области спектра от 0.3 до 2.5 ТГц, а МЖ с частицами до 20 мкм в области спектра от 0.7 до 1.2 ТГц.

В итоге, был создан макет терагерцового затвора, действующего по принципу (Вкл.-Выкл.) в зависимости от направления вектора магнитной индукции в относительно оси распространения ТГц излучения. Сформулированы технические требования к характеристикам ячейки затвора:

1. Материал контейнера – пластик Watson.
2. Жидкий носитель – ПФМС-4.
3. Магнитные частицы – сплав 5БДСР.
4. Диэлектрик - TiO_2 .
5. Управляющий элемент – 4 катушки расположенные в соответствии с конфигурацией колец Гельмгольца, позволяющие создавать магнитное поле вдоль направления пучка и перпендикулярно ему вдоль плоскости колебаний светового вектора.