

Гигантский антирезонанс в отражении электромагнитных волн от 3D-структуры с наночастицами ферритов-шпинелей

© В.В. Устинов,¹ А.Б. Ринкевич,¹ Д.В. Перов,¹ А.М. Бурханов,¹
М.И. Самойлович,² С.М. Клещева,² Е.А. Кузнецов³

¹ Институт физики металлов УрО РАН,
620990 Екатеринбург, Россия

² ОАО Центральный научно-исследовательский технологический институт „Техномаш“,
121108 Москва, Россия

³ Нижнетагильская государственная социально-педагогическая академия,
622031 Нижний Тагил, Россия

e-mail: rin@imp.uran.ru

e-mail: samoylovich@technomash.ru

(Поступило в Редакцию 30 августа 2011 г. В окончательной редакции 25 мая 2012 г.)

Исследованы микроволновые свойства нанокompозитных материалов, полученных введением в межсферическое пространство опаловых матриц (правильных упаковок сфер SiO₂ диаметром около 250 nm) наночастиц ферритов-шпинелей. Установлено, что основной причиной микроволновых изменений является магнитный резонанс в нанокompозите. Помимо резонанса, на частотах выше некоторой, характерной для данного типа частиц феррита, присутствует антирезонанс, который выражается в минимуме поглощения. Антирезонанс осуществляется в полях, меньших резонансного. Амплитуда отраженного сигнала в антирезонансе увеличивается до 4 раз. Измерения выполнены в интервале частот 26–38 GHz. Исследовано изменение во внешнем магнитном поле модулей коэффициентов передачи и отражения в прямоугольном волноводе, содержащем нанокompозит. Выполнены измерения модуля коэффициента прохождения волн через прямоугольный резонатор с образцом нанокompозита. Выполнено структурное исследование нанокompозитов. Кроме того, измерены кривые намагничивания и петли гистерезиса.

Введение

Опаловые матрицы считаются одним из наиболее перспективных классов наноматериалов. В настоящее время интенсивно исследуются линейные и нелинейные оптические свойства опаловых матриц, фотоиндуцированное поглощение в них, изменения коэффициента преломления, а также вариации интенсивности, поляризации и когерентности, происходящие при прохождении через матрицы мощного когерентного излучения [1]. Была рассмотрена специфика оптических свойств двух- и трехмерных объектов на основе опаловых матриц [2]. Наибольший интерес вызывают свойства ансамблей различных микросфер и матриц как фотонных кристаллов [3,4]. Введение в межсферические пустоты опаловых матриц наночастиц магнитных материалов стало одним из способов получения метаматериалов, свойствами которых можно управлять магнитным полем. Никель-цинковый и другие ферриты-шпинели представляются подходящими материалами для такого заполнения благодаря удачному сочетанию таких свойств, как высокое удельное электросопротивление, малые диэлектрические потери, высокая температура Кюри и химическая стабильность. Существующие перспективы применения опаловых матриц как магнитных метаматериалов в устройствах нанoeлектроники сверхвысоких частот привлекают к указанным материалам все возрастающее внимание.

Высокочастотные и радиочастотные магнитные свойства ансамблей наночастиц имеют значительную специ-

фику [2]. Применение микроволновых методов исследования представляется эффективным, поскольку последние дают возможность сравнительно просто оценить динамические и релаксационные параметры таких материалов. Применяя волноводы и полые резонаторы, работающие на разных типах волн, можно осуществлять различную взаимную ориентацию микроволновых полей и внешнего магнитного поля и, таким образом, добиться условий наиболее сильного взаимодействия наночастиц введенного вещества с полями. Опаловые матрицы считаются классом материалов, пригодных для создания сред с отрицательным показателем преломления. Осуществление так называемой „левой“ среды с отрицательной действительной частью магнитной проницаемости возможно в области магнитных резонансов. На возможность фокусировки пучка микроволнового излучения обращается внимание в [3]. Фокусировка осуществляется в ближнем поле излучения в металлизированной фотонной структуре в условиях отрицательного коэффициента преломления.

Одним из наиболее эффективных способов исследования микроволновых свойств является методика магнитного резонанса. Известно, что характеристики резонансной линии, такие как значение поля резонанса, ширина и форма линии, зависят от размера наночастиц [4], например, частотная зависимость магнитной проницаемости нанопорошков (Ni/Sr)Fe₁₂O₁₉ исследована в диапазоне сантиметровых волн в [5]. Безусловно, магнитные и микроволновые свойства ансамблей наночастиц зависят

от способа их получения и от структурного состояния. Методику, в которой микроволны использованы для получения наночастиц марганец-цинкового феррита, предложили авторы [6]. Микроволновые свойства нанокристаллических тонких пленок никель-цинкового феррита изучены в [7], наряду со структурными характеристиками и магнитными свойствами.

Микроволновые свойства 3D-наноконкомпозитов на основе опаловых матриц находятся в связи с их магнитным состоянием, однако магнитные свойства наночастиц существенно отличаются от свойств массивного материала. Для них характерно влияние вклада поверхности наночастиц в магнитную анизотропию, а также признана важность процессов суперпарамагнитной релаксации [8,9]. Исследования магнитных свойств 3D-наноконкомпозитов представляют ценность еще и потому, что они определяют микроволновые свойства наноконкомпозитов. Магнитные свойства наночастиц никель-цинкового феррита зависят от размера частиц [10], при этом с уменьшением размера частиц намагниченность насыщения уменьшается, а остаточная намагниченность и коэрцитивная сила возрастают.

В настоящей работе исследованы микроволновые свойства опаловых матриц, содержащих в межсферических пустотах наночастицы никель-цинкового, марганец-цинкового и кобальт-цинкового ферритов. Микроволновые свойства измерены на частотах миллиметрового диапазона. Изменения микроволнового сигнала, прошедшего через наноконкомпозит, происходят в основном из-за изменения поверхностного импеданса наноконкомпозита в условиях магнитного резонанса и из-за поглощения электромагнитной волны в нем. В настоящей работе показано, что на частотах выше некоторой определенной для каждого материала наночастиц в полях, меньших резонансного, наблюдается еще и антирезонанс, который выражается в максимумах коэффициентов отражения и прохождения. Установлено, что антирезонанс сопровождается минимумом коэффициента поглощения. Анализ результатов ведется с учетом структурного и магнитного состояний материала. Настоящая работа построена следующим образом: приведен анализ прохождения высокочастотных электромагнитных волн через пластину наноконкомпозита и отражения от нее, а затем в экспериментальной части работы описана методика эксперимента и приведены результаты измерений. Далее обсуждаются возможные причины существования антирезонанса в отражении и поглощении волн.

Прохождение электромагнитных волн через пластину непроводящего магнетика и отражение от нее

Рассмотрим прохождение и отражение волн от непроводящего или слабопроводящего магнитного наноконкомпозитного образца, помещенного в прямоугольный волновод. Исследованные наноконкомпозиты представляют со-

бой сильно гетерогенную среду, магнитоупорядоченные наночастицы в которой соседствуют со сферами опаловой матрицы. Детальное теоретическое описание резонансных явлений в гетерогенных средах со взаимодействующими частицами пока отсутствует [11]. В приводимом ниже качественном описании будем исходить из того факта, что размер наночастиц во много раз меньше длины электромагнитной волны. Последнее дает возможность привлекать модель сплошной среды с эффективными диэлектрической ϵ_{eff} и магнитной μ_{eff} проницаемостями. Будем считать, что в волноводе в рассматриваемом интервале частот может распространяться только мода TE_{10} . Длина образца вдоль оси волновода равна d , поперечные размеры волновода a и b , $a > b$. Образец полностью занимает поперечное сечение волновода, как показано на рис. 1, а. Для расчета коэффициентов отражения и прохождения существенно, что участки волновода имеют различное эквивалентное сопротивление: заполненные образцом Z_2 , а незаполненные Z_1 . Обозначим через β_2 комплексную постоянную распространения $\beta_2 = \beta_2' - i\beta_2''$ в образце. Согласно [12], комплексные коэффициенты прохождения D и отраже-

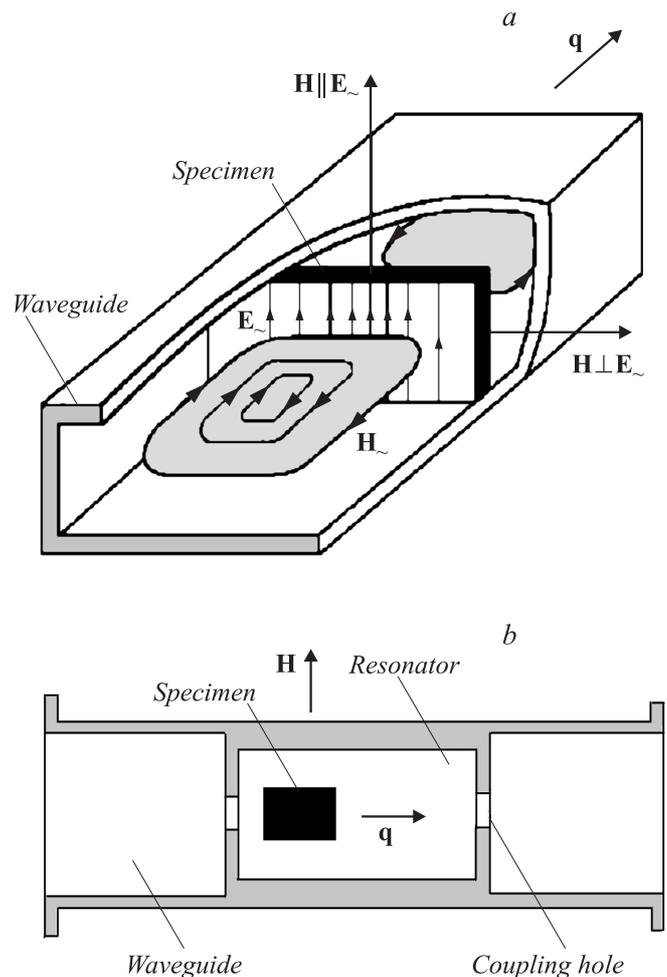


Рис. 1. Схема расположения образца в волноводе (а) и в резонаторе (b).

ния R выражаются следующими формулами:

$$D = \frac{1}{\operatorname{ch} \beta_2 d + \frac{1}{2}(\xi + \xi^{-1}) \operatorname{sh} \beta_2 d}, \quad (1)$$

$$R = \frac{\frac{1}{2}(\xi - \xi^{-1}) \operatorname{sh} \beta_2 d}{\operatorname{ch} \beta_2 d + \frac{1}{2}(\xi + \xi^{-1}) \operatorname{sh} \beta_2 d}, \quad (2)$$

где $\xi = Z_2/Z_1$ — отношение эквивалентных сопротивлений заполненного и незаполненного участков волновода. Эквивалентные сопротивления можно выразить через волновые сопротивления W_1 и W_2 . Для моды TE_{10} запишем, следуя [13]:

$$Z_1 = \frac{\pi b}{2a} W_1, \quad Z_2 = \frac{\pi b}{2a} W_2,$$

$$W_1 = \frac{120\pi}{\sqrt{1 - \left(\frac{c}{2af}\right)^2}}, \quad W_2 = \frac{120\pi \mu_{\text{eff}}}{\sqrt{\epsilon_{\text{eff}} \mu_{\text{eff}} - \left(\frac{c}{2af}\right)^2}}.$$

Эффективная диэлектрическая и магнитная проницаемости выражаются через компоненты тензоров материальных постоянных диэлектрической $\hat{\epsilon}$ и магнитной проницаемостей $\hat{\mu}$. Ниже будет указан вид таких проницаемостей для выбранной ориентации полей при распространении волны типа TE_{10} . Постоянная распространения β_2 , эквивалентные сопротивления Z_1 и Z_2 и их отношение ξ зависят от напряженности внешнего магнитного поля. При $\mathbf{H} \perp \mathbf{H}_{\sim}$, где \mathbf{H} — вектор напряженности постоянного, а \mathbf{H}_{\sim} — высокочастотного магнитного поля, постоянная распространения на участке волновода с образцом рассчитывается по формуле [11]

$$\beta_2 = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c}\right)^2 \epsilon_{\parallel} \mu_{\perp} - \left(\frac{\pi}{a}\right)^2}. \quad (3)$$

В формуле (3) ϵ_{\parallel} — это компонента ϵ_{33} тензора диэлектрической проницаемости, а μ_{\perp} выражается через диагональную μ и недиагональную μ_a компоненты тензора $\hat{\mu}$ следующим образом:

$$\mu_{\perp} = \mu - \frac{\mu_a^2}{\mu}.$$

В приведенном выше выражении для волнового сопротивления W_2 для моды TE_{10} при $\mathbf{H} \perp \mathbf{H}_{\sim}$ $\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_{\parallel}$, а $\mu_{\text{eff}} = \mu_{\perp}$. Для постоянной β_1 на участке волновода без образца в (3) нужно положить $\epsilon_{\parallel} = 1$, $\mu_{\perp} = 1$. Во внешнем магнитном поле H изменяется магнитная проницаемость μ_{\perp} , а из-за этого постоянная распространения $\beta_2(H)$ и отношение $\xi(H)$ получают добавки: $\beta_2(H) = \beta_2(0) + \Delta\beta_2$; $\xi(H) = \xi(0) + \Delta\xi$. Рассчитаем, какое изменение будет в магнитном поле у коэффициентов прохождения и отражения. Обозначим относительное изменение коэффициента прохождения через d_m , а относительное изменение коэффициента отражения через r_m

$$d_m = \frac{D(H) - D(0)}{D(0)}, \quad r_m = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)},$$

где $D(H)$ и $R(H)$ — коэффициенты прохождения и отражения в магнитном поле H . Подставив в формулы (1) и (2) постоянную распространения и отношение эквивалентных сопротивлений, получивших добавки в магнитном поле, и считая добавки малыми, $|\Delta\beta d| \ll 1$, $|\Delta\xi/\xi(0)| \ll 1$, можно записать следующие выражения для d_m и r_m

$$d_m = - \left[\operatorname{sh} \beta_2(0)d + \frac{1}{2} \operatorname{ch} \beta_2(0)d(\xi - \xi^{-1}) \right] \Delta\beta_2 d - \frac{1}{2} \operatorname{sh} \beta_2(0)d(\xi - \xi^{-1}) \frac{\Delta\xi}{\xi(0)}, \quad (4)$$

$$r_m = -D(0) \left[\operatorname{sh} \beta_2(0)d + \frac{1}{2} \operatorname{ch} \beta_2(0)d(\xi + \xi^{-1}) \right] \Delta\beta_2 d - \frac{1}{2} D(0) \operatorname{sh} \beta_2(0)d(\xi - \xi^{-1}) \frac{\Delta\xi}{\xi(0)} + \frac{1}{2} \frac{D(0)}{R(0)} \times (\xi - \xi^{-1}) \operatorname{ch} \beta_2 d \Delta\beta_2 d + \frac{D(0)}{R(0)} \operatorname{sh} \beta_2 d (\xi + \xi^{-1}) \frac{\Delta\xi}{\xi(0)}. \quad (5)$$

Сравнивая выражения (4) и (5), можно заметить, что в формулу для относительных изменений коэффициента отражения во все слагаемые в качестве множителя входит величина $D(0)$. Если в волновод помещена хорошо проводящая среда, то $|D(0)| \ll 1$ и из-за наличия такого множителя величина изменений коэффициента отражения должна быть намного меньше изменений коэффициента прохождения. Данный факт подтвержден, в частности, измерениями, выполненными на многослойных наноструктурах (FeCr) $_n$ [14]. Для опаловой матрицы с частицами непроводящих ферритов формулы (4) и (5) допускают, что изменения коэффициентов прохождения и отражения в магнитном поле будут подобны. В частности, формулу (5) можно переписать в следующем виде:

$$r_m = D(0)d_m + \frac{1}{2} \frac{D(0)}{R(0)} (\xi - \xi^{-1}) \operatorname{ch} \beta_2 d \Delta\beta_2 d + \frac{D(0)}{R(0)} \operatorname{sh} \beta_2 d (\xi + \xi^{-1}) \frac{\Delta\xi}{\xi(0)}. \quad (6)$$

При малых добавках $\Delta\beta_2$ и $\Delta\xi$ относительное изменение коэффициента отражения r_m определяется в первую очередь первым слагаемым в правой части формулы, что создает предпосылки для того, чтобы полевые зависимости коэффициентов отражения и прохождения для нанокompозита с непроводящими наночастицами были подобны друг другу и относительные изменения коэффициентов имели одинаковый порядок величины.

Методика эксперимента

Микроволновые измерения выполнены в частотном диапазоне 26–38 GHz с использованием прямоугольных резонаторов и стандартных волноводов, работающих на

моду TE_{10} . Для выполнения микроволновых измерений образец помещался в волновод (рис. 1, *a*) или в прямоугольный резонатор (рис. 1, *b*). При этом образец длинной стороной размещался вдоль оси СВЧ-тракта при размещении в резонаторе и поперек тракта при размещении в волноводе. Внешнее постоянное магнитное поле \mathbf{H} , создаваемое электромагнитом, прикладывалось перпендикулярно волновому вектору волны \mathbf{q} . В случае, когда образец находится в волноводе, внешнее магнитное поле лежит в плоскости образца либо параллельно, либо перпендикулярно вектору микроволнового электрического поля \mathbf{E}_{\sim} . Вектор \mathbf{H} в этих двух случаях будет либо перпендикулярен микроволновому магнитному полю \mathbf{H}_{\sim} , либо будет лежать в плоскости \mathbf{H}_{\sim} соответственно. В микроволновых экспериментах измерялось относительное изменение модулей коэффициентов прохождения и отражения во внешнем магнитном поле. Все микроволновые эксперименты выполнены при комнатной температуре.

Необходимость использования двух методик измерения микроволновых характеристик обусловлена следующими обстоятельствами. В резонаторе возможно выполнить измерения на частотах вблизи резонансных частот, каждая из которых соответствует определенной структуре электромагнитных полей. Резонатор включен в СВЧ-тракт каскадно. При изменении магнитного поля в условиях магнитного резонанса резко увеличивается поглощение электромагнитной энергии; полевая зависимость амплитуды принятого сигнала определяется резонансной зависимостью мнимой части магнитной проницаемости образца от напряженности внешнего постоянного магнитного поля. Вторая методика, в которой образец помещается в поперечное сечение волновода, имеет достоинство в том отношении, что частота волны может изменяться непрерывно во всем интервале, в котором распространяется волна TE_{10} и осуществляется одномодовый режим. Для волновода сечением $7.2 \times 3.6 \text{ mm}$ это частоты от 26 до 38 GHz. Два варианта расположения вектора внешнего постоянного магнитного поля (рис. 1, *a*) дают возможность реализовать различную ориентацию полей и выявить разные типы резонансов. Влияние внешнего постоянного магнитного поля оценивалось введением относительного изменения модуля коэффициента прохождения $|d| = \frac{|D(H)| - |D(0)|}{|D(0)|} 100$ и относительного изменения модуля коэффициента отражения $|r| = \frac{|R(H)| - |R(0)|}{|R(0)|} 100$, где $D(H)$, $R(H)$ — это соответственно коэффициенты прохождения и отражения, измеренные во внешнем магнитном поле H .

Синтез образцов опаловых матриц с диаметрами наносфер SiO_2 от 200 до 400 nm был описан в работе [15]. Наноконпозиты с внедренными наночастицами никель-цинкового, марганец-цинкового и кобальт-цинкового ферритов были получены методом пропитки с последующей термической обработкой. Рентгенофазовый анализ показал, что во внесенном веществе основ-

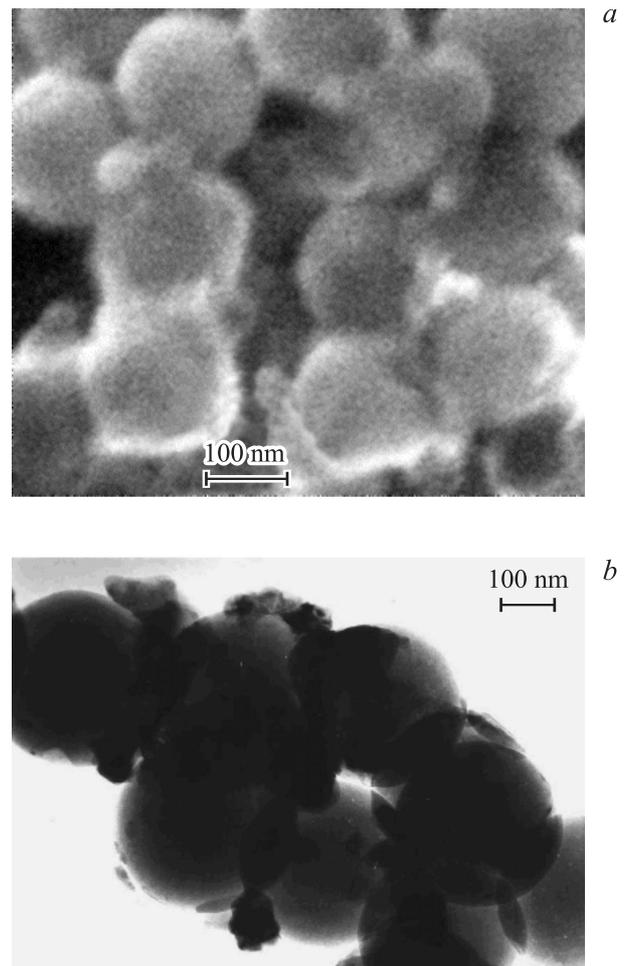


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры наноконпозита с частицами феррита $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (*a*) и феррита $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (*b*).

ные рефлексы относятся к фазам типа $(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $(\text{Mn}_x\text{Zn}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$, имеющим кристаллическую структуру шпинели.

На рис. 2, *a* показана структура наноконпозита с частицами никель-цинкового феррита-шпинели $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, полученная на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200, а на рис. 2, *b* — структура наноконпозита с частицами $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Частицы введенных фаз имеют неправильную форму и размеры от 5 до 70 nm. Располагаются частицы в пространстве между сферами. Объемная концентрация внесенных наночастиц не превышает 3–5%. В дальнейшем будем называть внедренный материал как феррит, например, никель-цинковый $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, несмотря на возможное присутствие в нем другой магнитной фазы. Микроанализ, выполненный с помощью приставки Edax, показал, что элементный состав участков поверхности образца соответствует составу опаловой матрицы с добавлением феррита $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Сказанное относится и к наноконпозитам с марганец-цинковым и кобальт-цинковым ферритами.

Экспериментальные результаты

Магнитные свойства массивных образцов ферритов-шпинелей хорошо известны [16]. Такие ферриты выпускаются серийно для целого ряда применений. Однако магнитные параметры опаловых матриц, содержащих наночастицы ферритов, могут существенно отличаться от свойств массивных образцов. Основное внимание в настоящей работе вызывает область частот и магнитных полей вблизи условий магнитного резонанса. Поэтому из магнитных свойств наибольший интерес представляет кривая намагничивания нанокompозитов, поскольку именно величина намагниченности определяет поле магнитного резонанса. Кривые намагничивания для образца 3D-нанокompозита с частицами марганец-цинкового феррита $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ при нескольких температурах показаны на рис. 3. Кривые намагничивания не имеют полного насыщения в полях до 50 кОе. Кроме этого, кривые намагничивания имеют участок быстрого возрастания намагниченности в слабых полях. Ниже температуры $T \sim 100$ К кривые практически одинаковы, при более высоких температурах намагниченность нанокompозита становится меньше. Указанные особенности кривых намагничивания позволяют сделать заключение, что исследуемые материалы обладают как ферромагнитным упорядочением, так и суперпарамагнитными свойствами. Наличие суперпарамагнитных свойств исследуемых материалов не является удивительным, поскольку частицы внесенных фаз имеют размеры менее 70 нм, а некоторая их часть имеет размеры менее 10 нм.

На образцах нанокompозита с частицами марганец-цинкового феррита $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ были измерены петли магнитного гистерезиса. Измерения были выполнены в интервале температур от 2 до 300 К. Петля гистерезиса, измеренная при $T = 2$ К, показана на рис. 4. Из этого

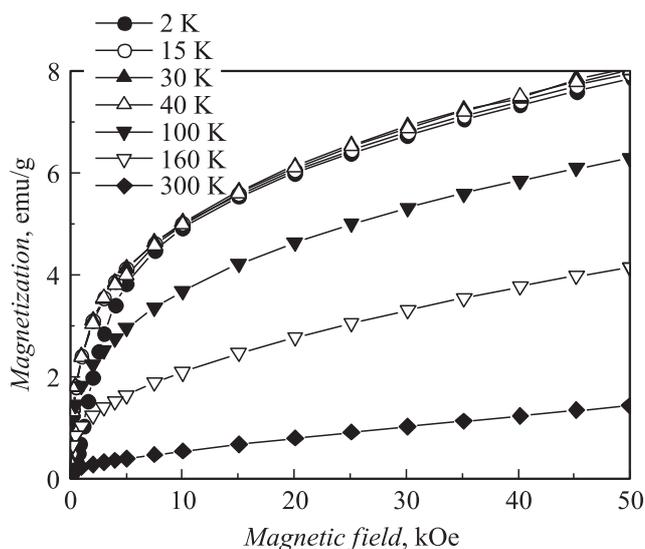


Рис. 3. Кривые намагничивания нанокompозита с частицами марганец-цинкового феррита $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, измеренные при разных температурах.

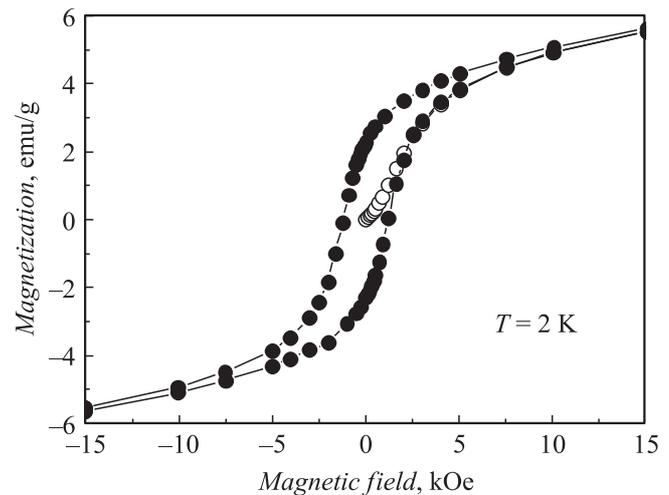


Рис. 4. Петля гистерезиса нанокompозита с частицами марганец-цинкового феррита $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, измеренная при температуре 2 К.

рисунка видно, что величина коэрцитивной силы H_c превышает 1 кОе, чего не бывает у массивных образцов шпинелей [16]. При увеличении температуры коэрцитивная сила быстро уменьшается, и при температурах свыше 100 К она принимает обычные для шпинелей значения в единицы эрстед (Ое).

Целью проведенных микроволновых измерений было установить типы магнитных резонансов, которые могут осуществляться в магнитных нанокompозитах на основе опаловых матриц. С указанной целью была проведена серия измерений, в которой в резонатор вносились образцы магнитных опаловых матриц, объем которых хотя и был значительно меньше объема резонатора, но тем не менее образец существенно искажал поля в резонаторе и влиял на значения резонансных частот. Резонатор был включен в СВЧ-тракт каскадно, как это показано на рис. 1, б. В экспериментах было использовано несколько прямоугольных резонаторов. У всех резонаторов длина равна 50 мм, высота 3.6 мм, а ширина резонаторов была различной. При помещении образца в резонатор резонансные частоты уменьшаются, ширина резонансной линии увеличивается из-за микроволновых потерь в образце. Результаты измерения полевой зависимости относительных изменений амплитуды микроволнового сигнала для нанокompозита с частицами $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ показаны на рис. 5. Здесь наблюдается одна широкая линия магнитного резонанса.

Аналогичные измерения были выполнены с нанокompозитом, содержащим частицы никель-цинкового феррита-шпинели $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ на нескольких собственных частотах резонатора. Результаты измерений приведены на рис. 6. На всех частотах в полях свыше 10 кОе зарегистрировано резкое уменьшение прошедшего сигнала, связанное с магнитным резонансом в наночастицах феррита-шпинели. Однако поля в 12 кОе оказалось недостаточно, чтобы достигнуть резонанса.

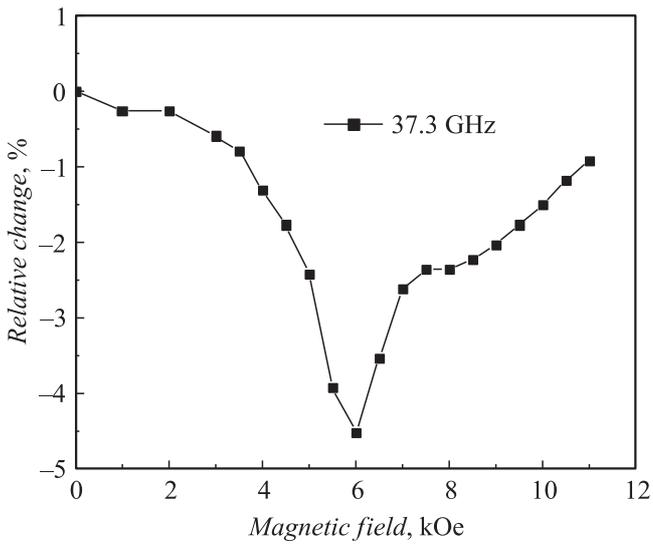


Рис. 5. Относительное изменение амплитуды микроволнового сигнала при магнитном резонансе в опаловой матрице, содержащей марганец-цинковый феррит $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, измерения в резонаторе.

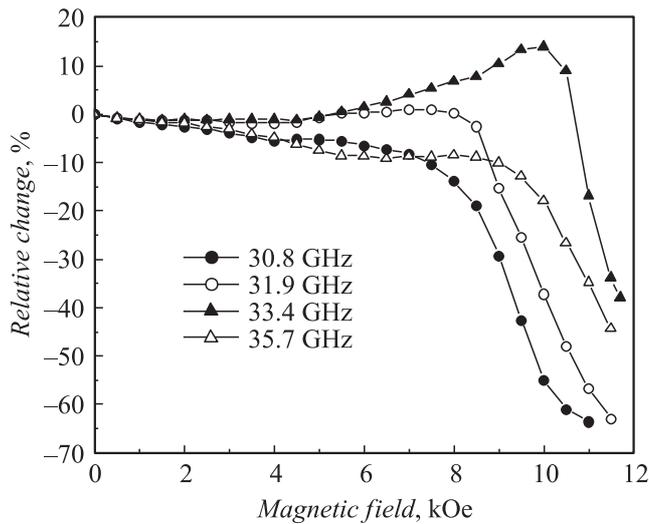


Рис. 6. Полевая зависимость относительного изменения амплитуды микроволнового сигнала, прошедшего резонатор с образцом, содержащим наночастицы $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$.

Тем не менее, измерения показали, что изменения микроволнового сигнала в области резонанса велики, они достигают 40–60%. Уменьшение прошедшего сигнала следует связать с диссипацией, вызванной увеличением мнимой компоненты эффективной магнитной проницаемости. Можно отметить, что в полях, меньших резонансного, наблюдается некоторое увеличение прошедшего сигнала. Оно вызвано уменьшением поглощения в области полей, соответствующих переходу действительной части проницаемости через нуль, т.е. в области антирезонанса. Ниже при обсуждении экспериментальных

результатов, данное явление будет рассмотрено более подробно.

Измерения в волноводе были выполнены по схеме, показанной на рис. 1, *a*. Как правило, использовалась конфигурация полей $H \perp H_0$ как более информативная. Сопоставление результатов измерения полевой зависимости коэффициентов прохождения и отражения для нанокompозита, содержащего частицы кобальт-цинкового феррита $Co_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$, проведено на рис. 7. На рис. 7, *a* показаны зависимости коэффициента прохождения, а на рис. 7, *b* — коэффициента отражения. Полученные зависимости, измеренные на частотах до 30 GHz, оказались подобными как по величине изменений, так и по форме зависимости. На этих зависимостях присутствует только уменьшение коэффициента прохождения, вызванное резонансом. На более высоких частотах характер зависимостей становится несколько различным. Если на полевой зависимости прошедшей волны по-прежнему присутствует только резонансное уменьшение прошедшего сигнала, то в отраженном

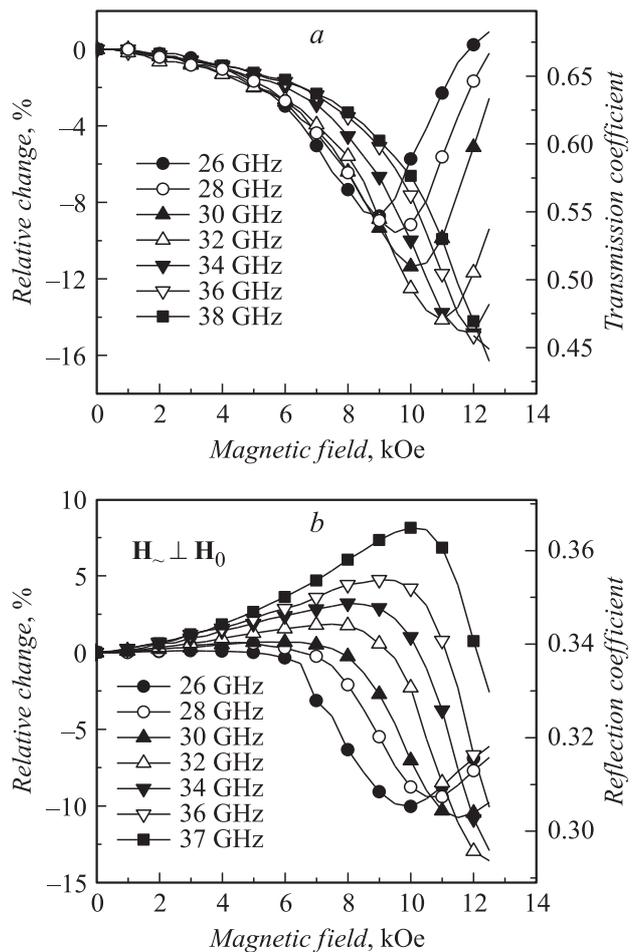


Рис. 7. Полевые зависимости относительного изменения $|d|$ и абсолютной величины $|D|$ коэффициента прохождения (*a*), а также относительного изменения $|r|$ и абсолютной величины $|R|$ коэффициента отражения (*b*) для нанокompозита, содержащего частицы $Co_{0.35}Zn_{0.65}Fe_2O_4$. Толщина образца 1 mm.

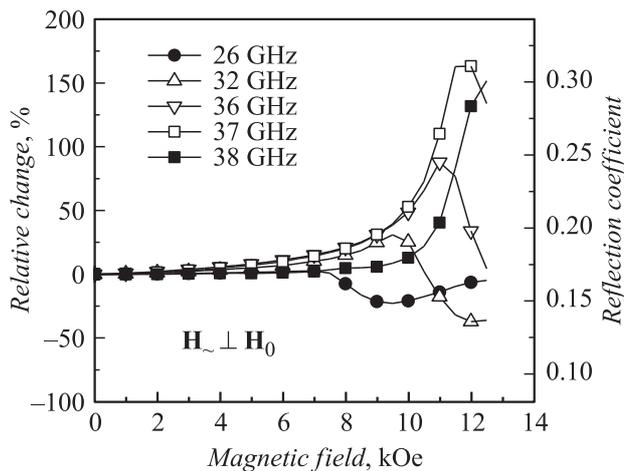


Рис. 8. Полевая зависимость относительного изменения $|r|$ и абсолютной величины $|R|$ коэффициента отражения для нанокompозита, содержащего частицы $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Толщина образца 2 mm.

сигнале в полях, меньших резонансного, наблюдается максимум коэффициента отражения.

Полевые зависимости изменений отраженного сигнала для образца, содержащего наночастицы никель-цинкового феррита, при $\mathbf{H} \perp \mathbf{H}_0$ показаны на рис. 8. Обращает на себя внимание очень большое, более чем в 2.5 раза, увеличение отраженного сигнала в максимуме, которое можно назвать гигантским. Уменьшение сигнала в резонансе для образцов с частицами никель-цинкового феррита велико и для образца толщиной 2 мм достигает -50% .

Обсуждение

Одной из основных целей настоящей работы является установление условий наблюдения и физической природы максимумов коэффициента отражения. Ранее при изложении экспериментальных результатов отмечалось, что максимумы наблюдаются не на всех частотах, а только на больших некоторой. Сопоставление данных, полученных для 3D-нанокompозитов с частицами разных ферритов, например $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Ni}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ или $\text{Co}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ и $\text{Co}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$, показало, что величина этой частоты различна в каждой паре нанокompозитов. При изложении результатов микроволновых измерений было высказано предположение, что максимум в коэффициенте отражения соответствует антирезонансу. Если это действительно так, то в явлении должны присутствовать две характерные черты: 1) максимум отражения наблюдается в области полей, где действительная часть магнитной проницаемости меняет знак, 2) максимум коэффициента отражения соответствует минимуму поглощенной мощности в образце.

Рассмотрим сначала вторую характерную черту. Если в одной и той же области полей оба коэффициента

прохождения и отражения имеют максимумы, тогда наличие минимума поглощенной мощности бесспорно. Подобный эффект наблюдался, в частности, для нанокompозита с частицами $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Специального рассмотрения заслуживает случай, когда в полевой зависимости коэффициента прохождения нет максимума, как например для нанокompозита с $\text{Co}_{0.35}\text{Zn}_{0.65}\text{Fe}_2\text{O}_4$ на рис. 7.

На образцах нанокompозитов были измерены частотные зависимости модулей коэффициентов прохождения и отражения. Результаты для нанокompозита, содержащего частицы марганец-цинковой шпинели $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, показаны на рис. 9. Здесь приведены численные значения коэффициентов прохождения и отражения по мощности — $|D(H)|^2$ и $|R(H)|^2$ — при $H = 0$. Коэффициент прохождения с ростом частоты в целом увеличивается, а коэффициент отражения уменьшается. Видно, что в исследованном частотном интервале эти коэффициенты одного порядка по величине, что зафиксировано для всех изученных нанокompозитов. На рис. 9 приведена и частотная зависимость суммы этих коэффициентов. Разность $1 - (|D(H)|^2 + |R(H)|^2)$ выражает долю поглощенной мощности, которую можно выразить в децибелах и отнести на 1 mm толщины образца. Получится значение коэффициента поглощения в нулевом магнитном поле. Относительно данного значения можно отсчитывать изменения в магнитном поле, а именно для каждого значения поля H вычислять разность $1 - (|D(H)|^2 + |R(H)|^2)$ и выражать в dB/mm. Результат для нанокompозита с частицами $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ показан на рис. 10. На более низкой частоте 26 GHz на зависимости присутствует один максимум поглощения, который реализуется в поле $H \approx 9$ kOe, соответствует магнитному резонансу. На более высокой частоте 36 GHz максимуму поглощения предшествует минимум, который наблюдается в поле $H \approx 10.5$ kOe.

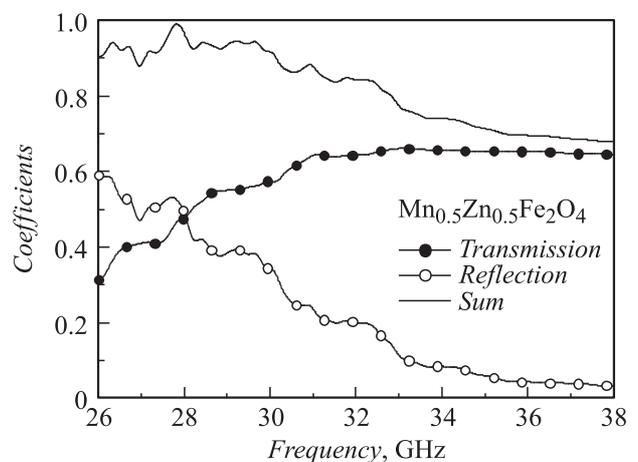


Рис. 9. Частотные зависимости модулей коэффициентов прохождения и отражения по мощности $|D(H)|^2$ и $|R(H)|^2$, а также их суммы для 3D-нанокompозита, содержащего частицы $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

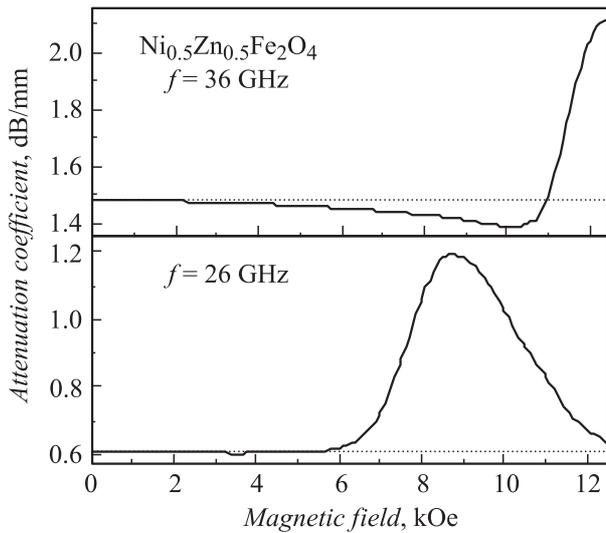


Рис. 10. Полевые зависимости коэффициентов поглощения для нанокompозита с частицами никель-цинкового феррита $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ на частотах 26 и 36 GHz.

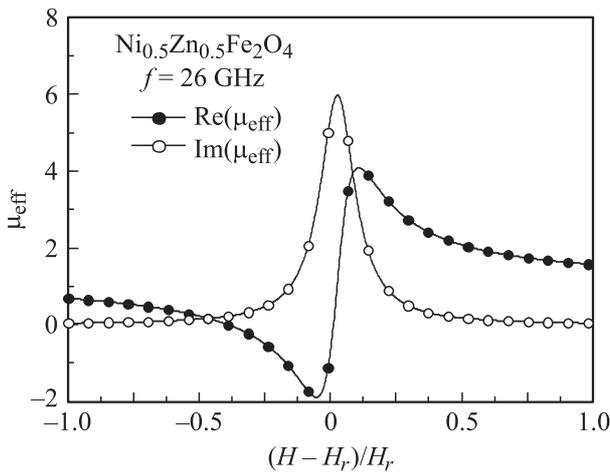


Рис. 11. Полевые зависимости действительной и мнимой частей динамической магнитной проницаемости для нанокompозита с частицами никель-цинкового феррита $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ на частоте 26 GHz.

Проведенный анализ позволяет понять, почему экспериментально измеренные полевые зависимости коэффициентов отражения и прохождения на рис. 7 на низких частотах имеют сходный вид. В рассмотренной области волн миллиметрового диапазона значения коэффициентов, измеренные без внешнего магнитного поля, имеют один порядок величины $|D(0)| \approx |R(0)|$. Резонансный вид экспериментально измеренных зависимостей $|d(H)|$ и $|r(H)|$ обусловлен тем, что компоненты тензора магнитной проницаемости μ и μ_a при выполнении условий магнитного резонанса получают добавки, резонансным образом зависящие от напряженности магнитного поля. Соответственно резонансные добавки получают постоянная распространения β_2 и отношение

импедансов ξ . Поэтому при малых добавках, согласно формуле (6), резонансные добавки приобретают и коэффициенты отражения и прохождения. Указанные резонансные добавки вызваны поглощением волны в условиях магнитного резонанса, поэтому на полевых зависимостях коэффициентов прохождения и отражения наблюдается минимум.

Теперь определим, в каких полях меняет знак действительная часть магнитной восприимчивости нанокompозита. Для восстановления полевых зависимостей действительной и мнимой частей магнитной восприимчивости воспользуемся значениями ширины линии магнитного резонанса. Для восстановления достаточно знать намагниченность насыщения M_s и ширину линии магнитного резонанса в веществе частиц ΔH_0 . Ширину линии ΔH_0 можно определить из экспериментально измеренной ширины линии в образце нанокompозита ΔH . Согласно [17], ΔH_0 и ΔH связаны формулой

$$\Delta H = \Delta H_0 \frac{1}{1 - \gamma \frac{M_s N_{\perp}}{\omega}}, \quad (7)$$

где γ — магнитомеханическое отношение, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота волны. Формула (7) записана для частицы в форме эллипсоида вращения и N_{\perp} — это перпендикулярная постоянно магнитному полю компонента тензора размагничивающих факторов. Для оценки можно положить $N_{\perp} \approx 4\pi/3$. При заданных M_s и ΔH_0 можно по известным формулам для действительной и мнимой частей магнитной проницаемости из [11,17] восстановить полевую зависимость проницаемости материала частиц нанокompозита. Результат расчета показан на рис. 11 для нанокompозита с частицами никель-цинкового феррита $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ на частоте 26 GHz. Мнимая часть проницаемости имеет максимум в условиях резонанса, а действительная часть отрицательна в интервале от $\sim 0.65H_r$ до $\sim H_r$. Таким образом, оба признака магнитного антирезонанса присутствуют в приведенных экспериментальных данных. Заметим, что в полях вблизи поля антирезонанса, где действительная часть эффективной магнитной проницаемости близка к нулю, рассматриваемый нанокompозит может быть отнесен к MNZ (μ -near-zero)-материалам, а в интервале от поля антирезонанса до поля резонанса — к μ -negative материалам.

Заключение

Экспериментально продемонстрировано эффективное взаимодействие электромагнитных волн миллиметрового диапазона с 3D-нанокompозитами, состоящими из опаловых матриц, и содержащих наночастицы никель-цинкового, кобальт-цинкового и марганец-цинкового феррита. Зависимость коэффициента передачи микро-волн от напряженности магнитного поля определяется магнитным резонансом и антирезонансом. Обнаружено

гигантское увеличение амплитуды отраженного от нанокompозита сигнала в условиях антирезонанса. Подробно изучено взаимодействие электромагнитных волн миллиметрового диапазона в прямоугольных резонаторах и в волноводе, действующем на моде TE_{10} , с указанными опаловыми матрицами. Доказано, что изменения микроволнового сигнала, прошедшего резонатор с образцом матрицы, содержащей никель-цинковым феррит, в магнитном резонансе превышают 50%. Измерена частотная зависимость коэффициентов прохождения и отражения от нанокompозитов при отсутствии внешнего магнитного поля. Было установлено, что в диапазоне частот от 26 до 38 GHz коэффициент отражения в целом убывает, а коэффициент прохождения в целом возрастает при увеличении частоты волны.

Проведено сопоставление изменений микроволнового сигнала при прохождении волной образца магнитной матрицы и при отражении от нее. Установлено, что величина изменений и форма полевой зависимости коэффициентов прохождения и отражения на более низких частотах изученного диапазона близки друг к другу. Проведен теоретический анализ изменений коэффициентов прохождения и отражения в магнитном поле. Показано, что изменения коэффициента прохождения и коэффициента отражения выражаются сходными формулами через добавки, которые получают во внешнем магнитном поле постоянная распространения в образце и его волновое сопротивление.

Очень большие изменения коэффициентов отражения и прохождения для нанокompозитов с частицами ферритов связаны с тем обстоятельством, что действительная часть магнитной проницаемости в области резонанса и антирезонанса близка к нулю. Электромагнитные свойства 3D-нанокompозитов, рассматриваемых как метаматериалы, заслуживают подробного изучения, как изучаются, например, метаматериалы с близкой к нулю диэлектрической проницаемостью.

Полученные результаты создают предпосылки для разработки управляемых магнитным полем высокочастотных устройств, работа которых будет основана на использовании микроволнового магнитного резонанса в магнитных нанокompозитах на основе опаловых матриц. В настоящей работе установлено, что для получения наибольших изменений микроволнового сигнала следует осуществлять ориентацию полей $\mathbf{H} \perp \mathbf{H}_0$. Рассматриваемые материалы могут найти применение при создании управляемых аттенуаторов, фазовращателей и других устройств миллиметрового диапазона.

Работа выполнена по плану РАН при частичной поддержке программы президиума РАН и гранта НШ-6172.2012.2. Электронно-микроскопические и магнитные измерения выполнены в Центре коллективного пользования ИФМ УрО РАН.

Список литературы

- [1] *Photonic glasses* / Ed. Fuxi Gan, Lei Xu. Imperial College Press, 2006. 460 p.
- [2] *Efros A., Jing Shi, Blair S., DeLong M., Vardeny Z.V.* NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference, Arlington, Virginia, USA, 2002. P. 0 102 964.
- [3] *Cole R.M., Sugawara Y., Baumberg J.J., Mahajan S., Abdelsalam M., Bartlett P.N.* // *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. P. 137 401.
- [4] *Астрова Е.В., Боровинская Т.Н., Толмачев В.А., Перова Т.С.* // *ФТП.* 2004. Т. 38. Вып. 9. С. 1125–1128.
- [5] *Spinu L., Srikanth H., Carpenter E.E., O'Connor C.J.* // *J. Appl. Phys.* 2000. Vol. 87. N 9. Pt 2. P. 5490–5492.
- [6] *Lai Zhenyu, Xu Guangliang, Zheng Yalin* // *Nanoscale Res. Lett.* 2007. Vol. 2. P. 40–43.
- [7] *Nutan Gupta, Verma A., Subhash C. Kashyap, Dube D.C.* // *JMMM.* 2007. Vol. 308. P. 137–142.
- [8] *Alves C.R., Aquino R., Depeyrot J., Tourinho F.A., Dubois E., Perzynski R.* // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. N 7. P. 2297–2303.
- [9] *Hua Su, Huaiwu Zhang, Xiaoli Tang, Yingli Liu* // *J. Mater. Sci.* 2007. Vol. 42. P. 2849–2853A.
- [10] *Yao Li, Jiupeng Zhao, Jiecai Han* // *Bull. Mater. Sci.* 2002. Vol. 25. N 4. P. 263–266.
- [11] *Гуревич А.Г., Мелков Г.А.* Магнитные колебания и волны. М.: Физматлит, 1994. 464 с.
- [12] *Семенов Н.А.* Техническая электродинамика. М.: Связь, 1973. 480 с.
- [13] *Лебедев И.В.* Техника и приборы СВЧ. Т. 1. М.: Высшая школа, 1970. 440 с.
- [14] *Устинов В.В., Ринкевич А.Б., Ромашев Л.Н., Кузнецов Е.А.* // *Письма в ЖТФ.* 2007. Т. 33. Вып. 18. С. 23–31.
- [15] *Самойлович М.И., Белянин А.Ф., Юрасов Н.И., Клещева С.М., Цветков М.Ю., Ганьшина Е.А., Перов Н.С., Агафонов С.С., Глазков В.П., Саненков В.А., Черепанов В.М.* Металломагнитные диэлектрические нанокompозиты на основе опаловых матриц. XII Междунар. научно-техническая конф. Высокие технологии в промышленности России (Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники), М.: 2006. С. 32–39.
- [16] *Яковлев Ю.М., Генделев С.Ш.* Монокристаллы ферритов в радиоэлектронике. М.: Сов. радио, 1975. 360 с.
- [17] *Гуревич А.Г.* Магнитный резонанс в ферритах и антиферромагнетиках. М.: Наука, 1973. 591 с.