

PACS numbers: 07.57.Kp, 61.48.De, 68.37.Hk, 72.80.Tm, 78.40.Ri, 84.40.-x, 85.35.Kt

Резонансний характер взаємодіяння многослойних углеродных нанотрубок с излучением миллиметрового диапазона волн

Л. Л. Вовченко, Л. Ю. Мацуї, В. В. Олейник, В. Л. Лаунец,
В. В. Загородний, Ф. Ле Норманд*

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 60,
01601 Киев, Украина*

**Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS),
23 rue du Loess, BP 43,
F-67034 Strasbourg Cedex 2, France*

Представлены результаты экспериментальных исследований взаимодействия электромагнитного излучения (ЭМИ) с массивом вертикально ориентированных многослойных углеродных нанотрубок (УНТ), заполненных Fe_3C , и с эпоксидным композитом с изотропно распределёнными в нем диспергированными фрагментами массива УНТ. В диапазоне частот от 53,5 до 78,3 ГГц измерены эффективность экранирования ЭМИ и обратные потери образцов в прямоугольном волноводе. При ортогональной ориентации осей нанотрубок в массиве относительно вектора электрического поля волны обнаружено резонансное поглощение ЭМИ. Аналогичные пики поглощения наблюдались и для эпоксидного композита. Обнаружено, что величина ослабления электромагнитного излучения массивом УНТ достаточно высока и изменяется в пределах от 25 до 38 дБ (при толщине образца 1 мм) в зависимости от взаимной ориентации вектора электрического поля волны и осей углеродных нанотрубок.

Представлено результати експериментальних досліджень взаємодії електромагнетного випромінення (ЕМВ) з масивом вертикально орієнтованих багатостінних вуглецевих нанотрубок (ВНР), заповнених Fe_3C , та з епоксидним композитом із ізотропно розподіленими в ньому диспергованими фрагментами масиву ВНР. У діапазоні частот від 53,5 до 78,3 ГГц вимірювали ефективність екранування ЕМВ та зворотні втрати для зразків у прямокутному хвилеводі. При ортогональній орієнтації осей нанотрубок у масиві відносно вектора електричного поля хвилі спостерігалось резонансне вбирання ЕМВ. Аналогічні піки вбирання спостерігалися і для епоксидного композита. Знайдено, що величина ослаблення електромагнетного випромінення масивом ВНР досить висока і змінюється в межах

від 25 до 38 дБ (при товщині зразка у 1 мм) залежно від взаємної орієнтації вектора електричного поля хвилі і осей вуглецевих нанотрубок.

Experimental study of interaction of electromagnetic radiation (EMR) with vertically oriented multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) filled with Fe_3C and epoxy composite with randomly distributed fragments of MWCNT array is carried out. The shielding efficiency and the return loss are measured in the rectangular waveguide for the frequency range from 53.5 to 78.3 GHz. The resonant absorption of millimetre waves is revealed at the orthogonal CNT orientation with respect to the EMR electric field within the waveguide. Similar absorption peaks are observed for the epoxy composite. As found, the electromagnetic shielding efficiency varies from 25 to 38 dB (at specimen thickness of 1 mm) depending on the MWCNT orientation with respect to the EMR electric field.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, электромагнитное излучение, электромагнитное экранирование, обратные потери.

(Получено 17 ноября 2010 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В связи с развитием и стремительной информатизацией общества возникает необходимость использования прогрессивных технологий обработки и обмена информацией. Эти технологии широко используют спутниковые и сотовые системы связи, Интернет, бытовую радиоаппаратуру. Значительная часть передатчиков этих систем работает в сверхвысокочастотном диапазоне. Это приводит к возрастанию в окружающей среде уровня микроволнового излучения и созданию существенных помех для работы других приемных систем, а также к нарушению санитарных норм плотности потока излучения для населения, т.е. к «электромагнитному загрязнению окружающей среды». В связи с этим возрастает интерес к разработке материалов, экранирующих ЭМИ. В последнее время активно разрабатываются композиты, в которых используются нанокарбоновые материалы, такие как нановолокна, углеродные нанотрубки (УНТ), нанонитки [1–4], углеродные аэрогели [5], углеродные наноленточные системы [6], луковичные углероды [7]. Такие наноразмерные наполнители имеют ряд преимуществ над традиционными углеродными материалами (углеродные волокна, сажа и т.д.) с точки зрения структурных и электрических свойств. Важную роль в создаваемых материалах для поглощения и экранирования электромагнитного излучения [8, 9] играют структуры на основе углерода, благодаря их низкому удельному весу и соответствующим электронным свойствам. УНТ, например, характеризуются высокими значениями удельной поверхности и аспектного отношения размеров частиц (aspect ratio $l/d \cong 1000$), они сильно анизотропны, и их характеристики

(включая и электродинамические) отличаются в продольном и поперечном направлении УНТ. В литературе встречается достаточно ограниченное число данных о свойствах массивов вертикально ориентированных УНТ [10, 11]. Перспективными с точки зрения характеристик экранирования и поглощения ЭМИ являются полимерные композитные материалы (КМ), наполненные углеродными нанотрубками. Эти материалы имеют достаточно высокую электропроводность при небольшом содержании УНТ (низкие пороги перколяции), при этом сохраняются технологичные характеристики полимерной матрицы (эластичность, легкость, экологичность и т.д.). Кроме того, можно управлять пространственным распределением УНТ в матрице полимера и, тем самым, регулировать электродинамические характеристики КМ, которые зависят от ориентации УНТ по отношению к направлению распространения ЭМИ.

В данной работе исследованы характеристики экранирования ЭМИ массивом вертикально ориентированных УНТ, инкапсулированных Fe_3C , при различной ориентации нанотрубок относительно вектора электрического поля E электромагнитной волны и УНТ, изотропно распределенными в эпоксидной матрице.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Ориентированные многослойные углеродные нанотрубки были получены методом каталитического разложения бензола (источник углерода) и ферроцена (источник железа) в трубчатой печи при различных температурах. Концентрация железа в полученных образцах ориентированных нанотрубок, согласно данным гравиметрического анализа, составляла 6,5 вес.%. Плотность образцов составляла $\cong 0,19 \text{ г/см}^3$, т.е. пористость массивов УНТ $\cong 90\%$.

Структура, фазовый состав и морфология синтезированных материалов исследовались с использованием сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM-840) и рентгеновского дифрактометра (ДРОН-4-07 с CuK_α -излучением).

Были также приготовлены образцы эпоксидных композитов с изотропно распределенными в них диспергированными фрагментами массива многослойных нанотрубок (50 вес.% УНТ + 50 вес.% эпоксидная смола — УНТ-ЭД20). При изготовлении этих композитов сначала выполнялось механическое диспергирование массива ориентированных нанотрубок, а затем ультразвуковое диспергирование смеси раствора ЭД20 в ацетоне и нанотрубок в течение 3 часов. Плотность полученных композитов $\cong 0,42 \text{ г/см}^3$, т.е. пористость КМ порядка $\cong 73\%$.

Исследования образцов выполнялись на модернизированном панорамном измерителе КСВН Р2-69 в диапазоне частот от 53,5 до 78,3 ГГц [12]. Измерялись коэффициент ослабления ЭМИ (SE_T) и

величина обратных потерь (потери мощности отраженного сигнала — RL) при различной ориентации нанотрубок в волноводе. Образцы полностью перекрывали сечение металлического волновода с размерами $3,6 \times 1,8 \text{ мм}^2$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 представлена дифрактограмма массива ориентированных нанотрубок. Как видно из рисунка, наблюдаются отражения, соответствующие фазе нанотрубок с $d_{002} = 3,43 \text{ \AA}$, а также отражения, отвечающие фазам железа α - и γ -Fe и его соединений — Fe_3C и Fe_3O_4 .

Результаты электронно-микроскопических исследований, приведенные на рис. 2, показали высокую запутанность клубков из

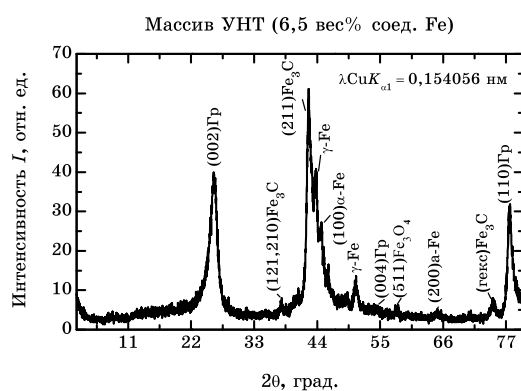


Рис. 1. Дифрактограмма массива ориентированных многослойных нанотрубок.

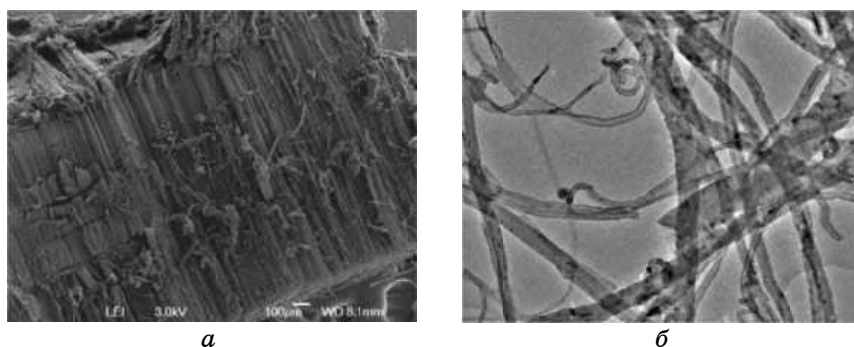


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения массива ориентированных нанотрубок (*a*, вид сбоку) и отдельных нанотрубок (*б*).

УНТ с преимущественно вертикальной их ориентацией. Внешний диаметр нанотрубок равен 40–60 нм, внутренний — 7–10 нм, средняя длина отдельных нанотрубок — 200–300 мкм. Обнаружено, что частицы Fe_3C главным образом локализованы внутри нанотрубок, средняя длина частиц — 40 нм, небольшое количество частиц находится на поверхности нанотрубок.

Для определения степени магнитной упорядоченности массива нанотрубок была исследована температурная зависимость магнитной восприимчивости. Результаты измерений представлены на рис. 3. Метод магнитометрии позволяет детектировать даже малые количества ферромагнитной фазы в немагнитной матрице. Наблюдаемый ферромагнитный переход на зависимости $\chi(T)$ при температуре 474 К позволил сделать вывод, что основная фаза железосодержащего соединения в УНТ — это Fe_3C , температура Кюри T_c для которого 484 К [13]. Смещение T_c в область более низких температур связано с наноразмерами частиц Fe_3C . Кроме того, как видно из рисунка 3, в образце из массива ориентированных УНТ на кривой $\chi(T)$ наблюдается характерный излом в области температур ферромагнитного перехода для оксида железа Fe_3O_4 (T_c массивного Fe_3O_4 составляет 858 К). Поскольку этот переход слабо выражен, можно сделать вывод о незначительном содержании фазы Fe_3O_4 в данном образце, и смещение температуры Кюри на 20 К говорит о том, что размер частиц этой фазы не превышает 57 нм. Ферромагнитным компонентом, определяющим поведение $\chi(T)$ в области $T > 700$ –800 К, по-видимому, является $\alpha\text{-Fe}$.

Экспериментальные исследования коэффициента ослабления выполнялись при различной ориентации нанотрубок в волноводе, т.е. при распространении электромагнитной волны вдоль оси нанотрубок I (в этом случае $\perp\text{E}$) и при распространении электромагнит-

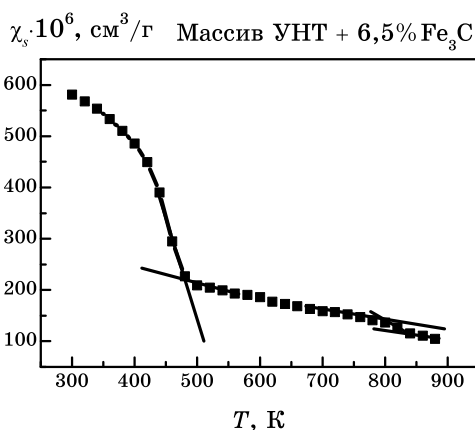


Рис. 3. Температурная зависимость магнитной восприимчивости массива углеродных нанотрубок; содержание Fe_3C 6,5 вес. %.

ной волны в направлении, перпендикулярном оси нанотрубок (в этом случае $\mathbf{l} \parallel \mathbf{E}$).

С энергетической точки зрения, при падении ЭМИ на пластину, помещенную в волновод, коэффициенты поглощения A , отражения R и прохождения T в сумме дают 1:

$$A + R + T = 1, \quad R = |E'_I / E_I|^2, \quad T = |E_T / E_I|^2, \quad (1)$$

где E_I , E'_I , E_T — амплитуды электрического поля падающей, отраженной и прошедшей электромагнитных волн соответственно.

Отражающие свойства исследуемых образцов определялись исходя из измерения коэффициента стоячей волны (КСВ) с последующим пересчетом в общепринятую величину — обратные потери RL, которые измеряются в децибелах. Коэффициент стоячей волны связан с обратными потерями соотношением:

$$\text{КСВ} = \frac{1 + 10^{\frac{\text{RL}}{20}}}{1 - 10^{\frac{\text{RL}}{20}}}, \quad (2)$$

откуда

$$\text{RL} = 20 \log \frac{\text{КСВ} + 1}{\text{КСВ} - 1}. \quad (3)$$

Эффективность экранирования ЭМИ можно представить в виде:

$$\text{SE}_T = -20 \log(E_T / E_I) = \text{SE}_A + \text{SE}_R, \quad (4)$$

где SE_A и SE_R — эффективности экранирования электромагнитного излучения за счет поглощения и отражения, соответственно.

$$\text{SE}_A = 10 \log \frac{T}{I - R}, \quad \text{SE}_R = 10 \log \frac{I - R}{I}. \quad (5)$$

Для пластинки из однородного электропроводного материала отражение — один из основных механизмов экранирования ЭМИ [14]. Для экранирования ЭМИ за счет отражения материал должен содержать подвижные носители заряда (например, электроны), которые взаимодействуют с падающим ЭМИ. Тогда эффективность экранирования за счет отражения может быть представлена в виде:

$$\text{SE}_R = 20 \log \eta_0 / \eta_s, \quad (6)$$

где для свободного пространства $\eta = \frac{|E|}{|H|} = \sqrt{\frac{j\omega\mu}{\sigma - j\omega\epsilon}}$ — волновое со-

противление материала среды; $\omega = 2\pi f$, f — частота электромагнитного излучения; μ и ϵ — магнитная и диэлектрическая проницаемости материала, σ — его электропроводность. Индекс «0» относится к материалу, из которого падает ЭМИ, а индекс «S» — к экранирующему материалу.

В случае проводящих материалов $\eta_0 \gg \eta_S$ и $\sigma \gg \omega\epsilon$, $\eta_S = \sqrt{2\pi f\mu / \sigma}$, и эффективность экранирования за счет отражения может быть представлена в виде

$$SE_R = 39,5 - 20 \log \frac{\sigma}{2\pi f\mu}. \quad (7)$$

Поглощение — второй важный механизм, зависящий от толщины экрана. Поглощение ЭМИ возрастает, когда экранирующий материал имеет электрические или магнитные диполи, которые взаимодействуют с ЭМИ:

$$SE_A = 20 \log e^{d/\delta}, \quad \delta = (\sqrt{\pi f\mu\sigma})^{-1}, \quad (8)$$

где d — толщина экрана, δ — глубина скин-слоя.

Как видно из соотношений (7) и (8), чем выше проводимость материала, тем выше будет степень экранирования электромагнитного излучения как за счет процессов отражения, так и за счет поглощения. На рисунке 4 представлены результаты измерений электросопротивления массива нанотрубок в направлении перпендикулярном осям (I) нанотрубок. Удельное электросопротивление массива нанотрубок составляет порядка $2,2 \cdot 10^{-3}$ Ом·м при 293 К, и немного возрастает (на 8%) при понижении температуры до 77 К. Такие до-

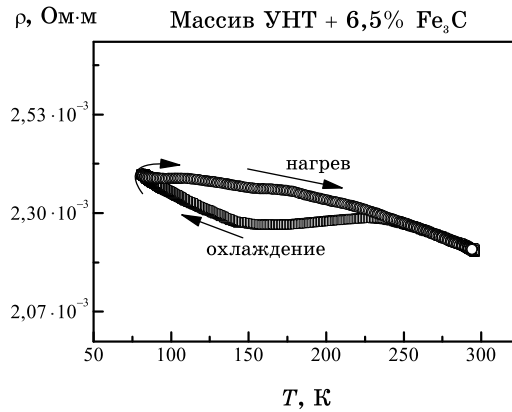


Рис. 4. Температурные зависимости электросопротивления массива ориентированных нанотрубок.

статочны большие значения электросопротивления массива нанотрубок обусловлены их преимущественной ортогональной ориентацией относительно вектора \mathbf{E} (электросопротивление вдоль трубок на порядки меньше), а наблюдаемый небольшой гистерезис на зависимости $\rho(T)$ связан с контактным электросопротивлением между нанотрубками.

График зависимости величин ослабления SE_T ЭМИ от частоты для исследованных образцов представлен на рис. 5. Как видно, увеличение толщины экрана из УНТ приводит к большему ослаблению ЭМИ. При параллельной ориентации трубок и вектора электрического поля ($\mathbf{1} \parallel \mathbf{E}$) ослабление составляет примерно 40 дБ/мм, что в 1,5 раза больше, чем при распространении электромагнитной волны, когда $\perp \mathbf{E}$. Учитывая высокую степень анизотропии электропроводности нанотрубок, а также тот факт, что экранирование как за счет процессов отражения, так и за счет процессов поглощения увеличивается при возрастании проводимости материала, можно считать, что увеличение SE_T для $\mathbf{1} \parallel \mathbf{E}$ связано, в первую очередь, с более высоким значением электрической проводимости вдоль трубок. Следует отметить, что для конфигурации $\mathbf{1} \parallel \mathbf{E}$ SE_T несколько возрастает при повышении частоты выше 60 ГГц, в то время как при $\perp \mathbf{E}$ SE_T практически не зависит от частоты. В случае композита УНТ-ЭД20 с изотропным распределением фрагментов массива УНТ, ослабление ЭМИ при толщине образца 1 мм составило 32 дБ, что обусловлено равномерным распределением в композите фраг-

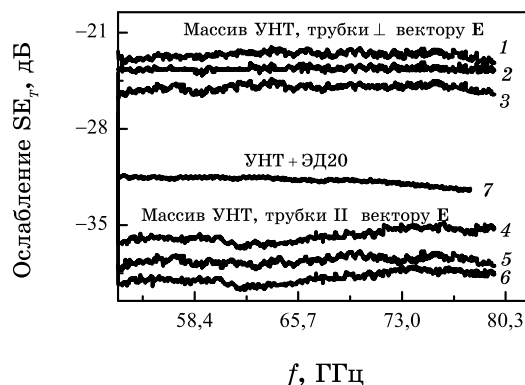


Рис. 5. Частотные зависимости эффективности экранирования электромагнитного излучения массивом ориентированных нанотрубок (при различных ориентациях осей нанотрубок относительно вектора электрического поля ЭМИ) и эпоксидным композитом с изотропно распределенными диспергированными фрагментами массива многослойных нанотрубок: 1, 2, 3 — оси УНТ ортогональны вектору \mathbf{E} , 4, 5, 6 — оси УНТ параллельны вектору \mathbf{E} ; 1, 4 — $h = 0,6$ мм, 2, 5 — $h = 0,8$ мм, 3, 6 — $h = 1$ мм; 7 — эпоксидный композит 50 вес.% УНТ + 50 вес.% ЭД20, толщина 1 мм.

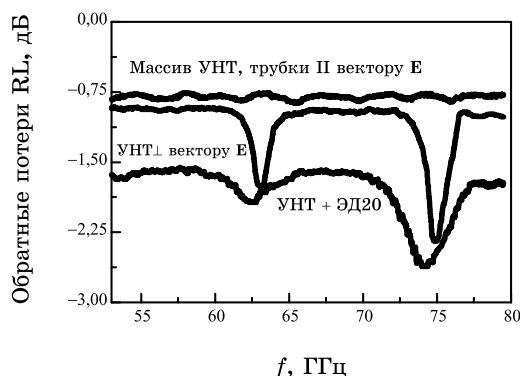


Рис. 6. Частотные зависимости обратных потерь для массива ориентированных нанотрубок (при различных ориентациях нанотрубок относительно вектора электрического поля ЭМИ) и эпоксидного композита с изотропно распределенными диспергированными фрагментами массива многослойных нанотрубок, размер образцов $3,6 \times 1,8 \times 1,0$ мм³.

ментов массива УНТ как с $l \parallel E$, так и $l \perp E$.

На рисунке 6 приведены частотные зависимости обратных потерь в децибелах для массива УНТ и эпоксидного композита с УНТ при различной их ориентации в волноводе. Как видно из рисунка, при параллельной ориентации трубок и вектора E обратные потери не зависят от частоты и примерно 1,5 раза больше, чем при ортогональной ориентации нанотрубок относительно электрического поля. Кроме того, для перпендикулярной ориентации трубок и вектора E в некоторой области частот (63,1 и 74,9 ГГц) наблюдается заметное уменьшение обратных потерь. Аналогичные резонансные зависимости $RL(f)$ наблюдались для композита УНТ-ЭД20 с изотропным распределением фрагментов массива УНТ, только значения RL несколько меньше и минимумы на зависимости $RL(f)$ более размытые по сравнению с массивом УНТ при параллельной ориентации трубок и вектора E . Как показали исследования композитов полимер–нанотрубки [15–17], введение ферромагнитных наночастиц приводит к улучшению поглощающих свойств материалов за счет увеличения комплексной диэлектрической и магнитной проницаемости. При этом характер зависимости характеристик поглощения от частоты определяется как фазовым составом, так и формой магнитных наночастиц [15, 16].

Магнитные наночастицы (в виде фаз Fe_3C , α - и γ -Fe), инкапсулированные в нанотрубки, проявляют себя как материалы с магнитными потерями. Учитывая высокую анизотропию формы исследуемых УНТ, заполненных Fe_3C , можно предположить, что эффективное поле магнитной анизотропии H_a у них достаточно велико, что и определило, исходя из условия естественного ферромагнитно-

го резонанса (ЕФМР), характер поглощения ЭМИ на столь высоких частотах. Как известно, условием возникновения ЕФМР является совпадение частоты ЭМИ с собственной частотой прецессии намагниченности ферромагнетика в эффективном поле магнитной анизотропии H_a [18]:

$$\omega = \gamma H_a, \quad (9)$$

где γ — гиромагнитное отношение.

Образец из массива ориентированных УНТ продемонстрировал более добротный резонанс поглощения ЭМИ. Упорядоченное положение нанотрубок в массиве приводит к большему значению макроскопической магнитной анизотропии H_a [19], что обеспечивает, соответственно, большее значение резонансной частоты.

4. ВЫВОДЫ

В работе исследованы характеристики взаимодействия электромагнитных волн сверхвысокочастотного диапазона с материалами, содержащими углеродные нанотрубки: массивом ориентированных углеродных нанотрубок, заполненных Fe_3C , и эпоксидным композитом с изотропно распределенными в нем диспергированными фрагментами массива УНТ.

Показано, что величина ослабления излучения в миллиметровом диапазоне длин волн достаточно высока, что связано с хорошей электропроводностью УНТ. Для массива УНТ ослабление зависит от взаимной ориентации вектора напряженности электрического поля волны и осей углеродных нанотрубок: при их ортогональной ориентации ослабление составляет 25 дБ, при параллельной ориентации ослабление ЭМИ увеличивается на порядок и составляет 38 дБ при толщине образца 1 мм. Для эпоксидного композита наблюдаемое ослабление не зависит от ориентации образца относительно направления распространения ЭМИ и составляет приблизительно 32 дБ.

При ортогональной ориентации вектора электрического поля волны и осей нанотрубок в массиве наблюдалось резонансное уменьшение обратных потерь ЭМИ. Аналогичный характер поглощения ЭМИ наблюдался и для эпоксидного композита. Можно предположить, что наблюдаемые пики поглощения ЭМИ в этих материалах связаны с ЕФМР во внутреннем эффективном поле магнитной анизотропии H_a ферромагнетика Fe_3C , инкапсулированного в УНТ, когда частота ЕФМР совпадает с частотой ЭМИ.

Обнаруженное явление можно использовать для разработки экранов электромагнитного излучения, для изготовления СВЧ-фильтров и поглощающих нагрузок.

Работа выполнена в рамках гранта УНТЦ № 4908.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Che, L. M. Peng, X. F. Duan, Q. Chen, and X. L. Liang, *Adv. Mater.*, **16**, No. 5: 401 (2004).
2. Y. L. Yang, M. C. Gupta, K. L. Dudley, and R. W. Lawrence, *Nano Lett.*, **5**, No. 11: 2131 (2005).
3. P. C. P. Watts, W. K. Hsu, A. Barnes, and B. Chambers, *Adv. Mater.*, **15**, No. 7–8: 600 (2003).
4. L. S. Schadler, S. C. Giannaris, and P. M. Ajayan, *Appl. Phys. Lett.*, **73**, No. 26: 3842 (1998).
5. S. Q. Zhang, C. G. Huang, Z. Y. Zhou, and Z. Li, *Mater. Sci. Eng. B*, **90**: 38 (2002).
6. X. Q. Liu, D. Zhang, T. Fan, J. Gu, Y. Miyamoto, and Z. Chen, *Carbon*, **46**: 461 (2008).
7. S. A. Maksimenko, V. N. Rodionova, G. Ya. Slepyan, V. A. Karpovich, O. Shenderova, J. Walsh, V. L. Kuznetsov, I. N. Mazov, S. I. Moseenkov, A. V. Okotrub, and Ph. Lambin, *Diamond & Related Materials*, **16**: 1231 (2007).
8. K. J. Vinoy and R. M. Jha, *Radar Absorbing Materials from Theory to Design and Characterization* (Boston: Kluwer Acad. Publs.: 1996).
9. J.-H. Oh, K.-S. Oh, C.-G. Kim, and C.-S. Hong, *Compos. Part. B: Eng.*, **35**: 49 (2004).
10. T. Ikuno, H. Furuta, T. Yamamoto, S. Takahashi, M. Kamizono, S.-I. Honda, M. Katayama, T. Hirao, and K. Oura, *Surface and Interface Analysis*, **35**, No. 1: 15 (2003).
11. А. Г. Кудашов, А. Г. Куреня, А. В. Окотруб, А. В. Гусельников, В. С. Данилович, Л. Г. Булушева, *ЖТФ*, **77**, № 12: 96 (2007).
12. L. Vovchenko, V. Zagorodnii, L. Matzui, V. Launets, and V. Oliynyk, *Proceeding 20th International Crimean Conference 'Microwave & Telecommunication Technology'* (Sevastopol': 2010), p. 831.
13. M. Bozorth, *Ferromagnetism* (Toronto–New York–London: D. Van Nostrand Company: 1953).
14. Y. Wang and X. Jing, *Polym. Adv. Technol.*, **16**, No 4: 344 (2005).
15. C. C. M. Ma, Y. L. Huang, H. C. Kuan, and Y. S. Chiu, *Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, No. 4: 345 (2005).
16. R. Che, L.-M. Peng, X. Duan, Q. Chen, and X. Liang, *Adv. Mater.*, **16**, No. 5: 401 (2004).
17. K.-Y. Parka, J.-H. Hana, S.-B. Lee, J.-B. Kimb, J.-W. Yi, and S.-K. Lee, *Proc. of SPIE*, **6929**: 69292G (2008).
18. А. Г. Гуревич, Г. А. Мелков, *Магнитные колебания и волны* (Москва: Наука: 1994).
19. С. В. Комогоорцев, Р. С. Исааков, Е. А. Денисова и др., *Письма в ЖТФ*, **31**, № 11: 12 (2005).