

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНЫХ ПОТЕРЬ НА ПОГЛОЩЕНИЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ СУБТЕРАГЕРЦОВОГО ДИАПАЗОНА НАНОКОМПОЗИТАМИ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С МАЛОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ФЕРРОМАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ

А. В. Аврамчук<sup>1</sup>, М. М. Касперович<sup>1</sup>, Н. А. Певнева<sup>1</sup>, А. В. Гусинский<sup>1</sup>,  
О. В. Королик<sup>2</sup>, М. С. Тиванов<sup>2</sup>, Б. Г. Шулицкий<sup>1</sup>, В. А. Лабунов<sup>1</sup>,  
А. Л. Данилюк<sup>1</sup>, И. В. Комиссаров<sup>1</sup>, С. Л. Прищепа<sup>1\*</sup>

УДК 620.3

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 220013, Минск, ул. П. Бровки, 6, Беларусь; e-mail: prischepa@bsuir.by

<sup>2</sup> Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

(Поступила 5 октября 2015)

Исследованы поглощающие свойства магнитных наноконкомпозитов на основе углеродных нанотрубок с малой концентрацией ферромагнитных наночастиц в диапазоне частот 78—118 ГГц. Установлена корреляция поглощающих свойств исследуемых наноконкомпозитов с характером магнитостатического взаимодействия между наночастицами.

**Ключевые слова:** наноконкомпозит, сверхвысокая частота, углеродные нанотрубки, ферромагнитные наночастицы, химическое парофазное осаждение.

*The absorption properties of magnetic nanocomposites based on carbon nanotubes with low concentration of ferromagnetic nanoparticles have been investigated in the 78—118 GHz frequency range. The absorption properties of the investigated nanocomposites have been established to correlate with a character of the magnetostatic interaction between the nanoparticles.*

**Keywords:** nanocomposite, microwave, carbon nanotubes, ferromagnetic nanoparticles, chemical vapor deposition.

**Введение.** Магнитные наноконкомпозиты, состоящие из ферромагнитных наночастиц (НЧ), включенных в матрицу материала, в настоящее время являются объектом интенсивных исследований. Особенность таких материалов — возможность управлять их свойствами с помощью внешних воздействий: магнитного поля, спин-поляризованного тока или электромагнитного поля. В обычных магнитных материалах магнитные свойства определяются доменной структурой и доменными границами внутри зерна. В наноструктурированных материалах магнитные свойства, статическое и динамическое магнитное поведение определяются большим количеством факторов, обуславливающих доминирование дипольного, обменного или анизотропного взаимодействия между НЧ. Понимание и управление этими взаимодействиями дает возможность создания нового класса устройств с улучшенными эксплуатационными характеристиками и функциональными возможностями. Такие магнитные наноконкомпозиты перспективны для устройств хранения информации, эмиссионных и высокочастотных приборов.

Новые магнитные наноконкомпозиты на основе углеродных нанотрубок (УНТ) очень перспективны для высокочастотных приложений, таких как линии передачи, детекторы, антенны и поглощающие

---

## INFLUENCE OF MAGNETIC LOSSES ON ABSORPTION OF MICROWAVE ELECTROMAGNETIC RADIATION BY NANOCOMPOSITES BASED ON CARBON NANOTUBES WITH LOW CONCENTRATION OF FERROMAGNETIC NANOPARTICLES

A. V. Avramchuck<sup>1</sup>, M. M. Kasperovich<sup>1</sup>, N. A. Pevneva<sup>1</sup>, A. V. Gusinsky<sup>1</sup>, O. V. Korolik<sup>2</sup>,  
M. S. Tivanov<sup>2</sup>, B. G. Shulitski<sup>1</sup>, V. A. Labunov<sup>1</sup>, A. L. Danilyuk<sup>1</sup>, I. V. Komissarov<sup>1</sup>, and  
S. L. Prischepa<sup>1\*</sup> (<sup>1</sup> Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, 6 P. Brovka Str.,  
Minsk, 220013, Belarus; e-mail: prischepa@bsuir.by; <sup>2</sup> Belarusian State University, Minsk, Belarus)

материалы. Поглощающие свойства нанокompозитов на основе УНТ в основном определяются омическими и диэлектрическими потерями. Однако интеркаляция магнитных НЧ в матрицу УНТ приводит к увеличению поглощающих свойств нанокompозитов из-за магнитных потерь. Для более глубокого понимания механизмов взаимодействия электромагнитного излучения с нанокompозитами на основе УНТ необходимы экспериментальные исследования и разработка теоретических подходов, которые учитывают различные параметры нанокompозитов.

Цель данной работы — установление влияния изменения магнитного взаимодействия между ферромагнитными НЧ, интеркалированными в матрицу УНТ, на СВЧ-поглощающие свойства нанокompозита. Для этого исследованы поглощающие свойства нанокompозитов с малой концентрацией ферромагнитных НЧ, локализованных в матрице УНТ, путем измерения частотных зависимостей коэффициентов отражения и передачи в диапазоне 78—118 ГГц. Концентрация ферромагнитных НЧ задавалась концентрацией  $C_F$  ферроцена ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ ) в смеси ферроцен—ортоксилол при синтезе УНТ методом химического парофазного осаждения (ХПО). Как недавно установлено [1, 2], при  $C_F < 1\%$  магнитная анизотропия НЧ существенна и доминирует над обменным взаимодействием, а при  $C_F \geq 1\%$  основным механизмом взаимодействия НЧ является обменное взаимодействие.

**Эксперимент.** Массивы УНТ выращены при температуре 875 °С с использованием раствора ферроцена в ортоксилоле с концентрациями  $C_F = 0.6—1.0\%$  в потоке газа аргона 280 см<sup>3</sup>/мин в течение 1 мин. Таким образом, среди большого количества технологических параметров ХПО варьируется только один ( $C_F$ ). Как установлено ранее [2, 3], концентрация ферроцена влияет не только на концентрацию ферромагнитных НЧ, но и на их средний диаметр, локализацию и стехиометрический состав. В качестве подложек использованы пластины кремния КДБ 12 (111) размером 2.4 × 1.2 мм. Размеры подложки определялись геометрией СВЧ-волновода.

Структура массивов УНТ исследована на растровом электронном микроскопе Hitachi S4800 (Япония). Исследования комбинационного рассеяния (КР) света проведены на сканирующем конфокальном микроскопе NanoFinderHE при спектральном разрешении 3 см<sup>-1</sup>, в геометрии обратного рассеяния и нормальных условиях среды. Использован лазер с энергией возбуждения 2.62 эВ (473 нм).

Исследование частотных зависимостей коэффициентов отражения и прямой передачи (ослабления электромагнитного излучения) массивов УНТ проведено в диапазоне 78—118 ГГц на панорамном измерителе ослабления и КСВН РР2-01 (размер внутреннего сечения волновода 2.4×1.2 мм), состоящем из генератора ГКЧ-61, индикатора ЯЗР-70 и измерительного тракта. На рис. 1 представлены схемы для измерения модулей коэффициентов передачи и отражения.

Измерения проведены волноводным методом. Для этого образец помещался в отрезок прямоугольного волновода и полностью перекрывал его внутреннее сечение перпендикулярно направлению распространения электромагнитной волны. Далее отрезок волновода с помещенным в него образцом включался в измерительный тракт (см. рис. 1). Таким образом создавалась закрытая система для прохождения электромагнитной волны сквозь образец. При изготовлении образцов особые требования предъявлялись к гладкости поверхности, размерам образца и точности углов, предпочтение отдавалось тугой посадке.

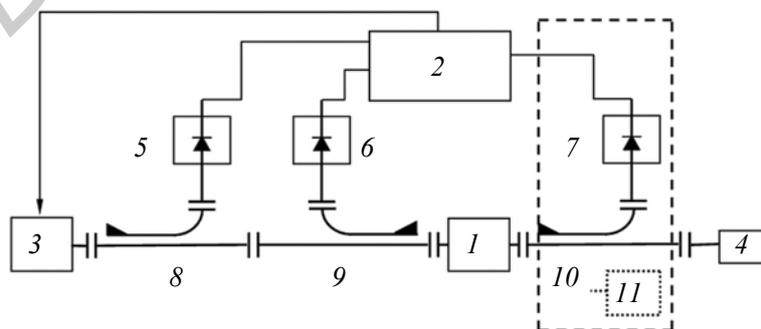


Рис. 1. Схема соединения элементов измерительной цепи: 1 — объект измерения; 2 — индикатор; 3 — генератор качающейся частоты; 4 — согласованная нагрузка; 5—7 и 8—10 — детекторы и направленные ответвители падающей, отраженной и прошедшей волн соответственно; 11 — короткое замыкание, применяемое при калибровке коэффициента отражения; в режиме измерения коэффициента отражения необходимо исключить блок 11

**Результаты и их обсуждение.** Пример структуры поперечного сечения образца УНТ, синтезированного с концентрацией ферроцена  $C_F = 0.6\%$ , представлен на рис. 2. Полученные массивы УНТ имеют преимущественно вертикальную ориентацию с высотой 20—30 мкм. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, для образцов с  $C_F < 0.8\%$  ферромагнитные НЧ располагаются в полостях УНТ, являются кристаллическими и покрыты углеродной оболочкой. При этом их фазовый состав соответствует железу ( $\alpha$ -Fe) или цементиту ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) [1], характерный размер определяется диаметром УНТ и составляет  $\varnothing \approx 20$ —30 нм [1, 3, 4]. Для образцов, синтезированных с концентрацией ферроцена  $> 0.8\%$ , наблюдается локализация НЧ как между слоями в стенках, так и снаружи УНТ [3]. Наличие ферромагнетизма нанокompозита доказано измерениями удельной намагниченности, температуры Кюри, а также петель гистерезиса в широком диапазоне температур 4—350 К [1, 2]. Ферромагнитные НЧ являются однодоменными, так как согласно Е. И. Кондорскому [5], диаметр однодоменной частицы  $2R_0$  определяется константой обменного взаимодействия  $A$  и намагниченностью насыщения  $M_{\text{sat}}$  как  $2R_0 = 1.9 \cdot 30A/\mu_0 M_{\text{sat}}^2$ , что дает для наших образцов  $2R_0 \approx 20$  нм при использовании параметров [1]. Полученное значение однодоменности хорошо согласуется со средним диаметром НЧ  $\varnothing \approx 20$ —30 нм, интеркалированных в матрицу УНТ, синтезированную при  $C_F \leq 1\%$  [4].

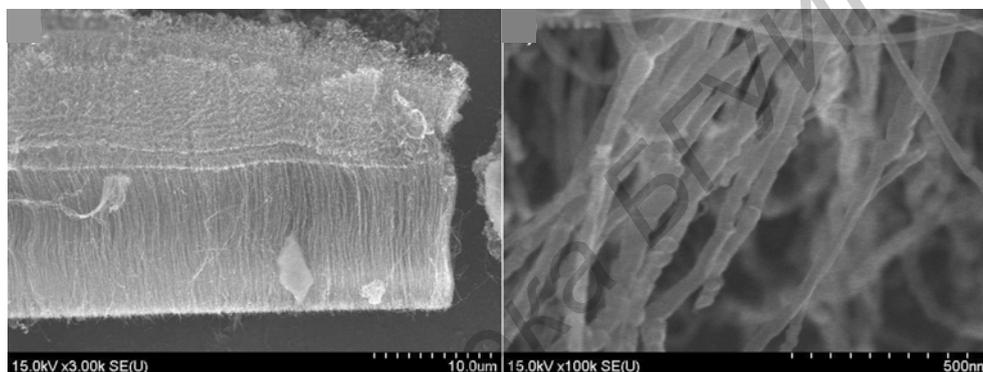


Рис. 2. Поперечное сечение образца УНТ, полученного с концентрацией ферроцена  $C_F = 0.6\%$ , при разном увеличении

На рис. 3 показаны спектры КР образцов, синтезированных с концентрациями  $C_F = 0.5$ — $0.8\%$ , в интервале  $1000$ — $3000\text{ см}^{-1}$ . Видны три основные полосы:  $D$  ( $\approx 1357\text{ см}^{-1}$ ) соответствует нарушениям гексагональной структуры графитового слоя, графитоподобная полоса  $G$  ( $\approx 1580\text{ см}^{-1}$ ) и полоса  $2D$  ( $2715\text{ см}^{-1}$ ), которая отвечает удвоенной частоте дефектной полосы  $D$ . Спектр КР нормирован по амплитуде пика  $D$  для каждого из образцов. Согласно [6], степень дефектности структуры УНТ можно оценить по отношению интенсивностей  $I_{2D}/I_D$ : более совершенной структуре соответствует большее значение  $I_{2D}/I_D$ . Как видно из рис. 3, вставка, отношение интенсивностей линейно увеличивается с  $C_F$ , что обычно связывают с улучшением качества графитовой структуры. Снижение дефектности УНТ сопровождается увеличением проводимости на постоянном токе [7].

Частотные зависимости коэффициентов отражения ( $S_{11}$ ) и передачи ( $S_{21}$ ) электромагнитного излучения для нанокompозитов на основе УНТ, синтезированных при разных концентрациях  $C_F$ , представлены на рис. 4. Прежде чем измерять коэффициенты отражения и пропускания массивов УНТ с ферромагнитными НЧ, необходимо оценить вклад подложки, на которой выращены массивы УНТ. С этой целью вначале измерены параметры  $S_{11}$  и  $S_{21}$  пустой подложки кремния КДБ 12 (111). В данном случае основной вклад в механизм взаимодействия падающей электромагнитной волны с подложкой вносят омические и диэлектрические потери (удельная проводимость подложки на постоянном токе  $\sigma = 0.083\text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ). Диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  связана с удельной проводимостью  $\sigma$  стандартным соотношением:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\sigma/\omega,$$

где  $\omega$  — циклическая частота,  $i$  — мнимая единица. Действительная часть диэлектрической проницаемости ( $\varepsilon'$ ) определяет степень поляризуемости материала (диэлектрические потери), член  $\sigma/\omega$  — омические потери.

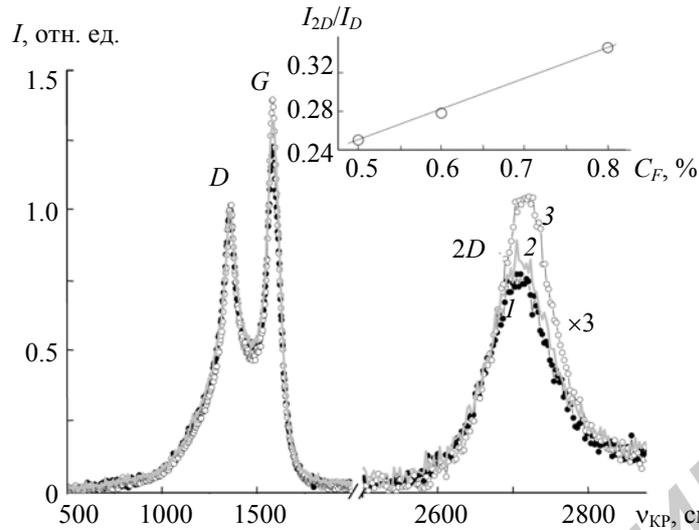


Рис. 3. Нормированный КР-спектр образцов, синтезированных с  $C_F = 0.5$  (1), 0.6 (2) и 0.8 % (3)

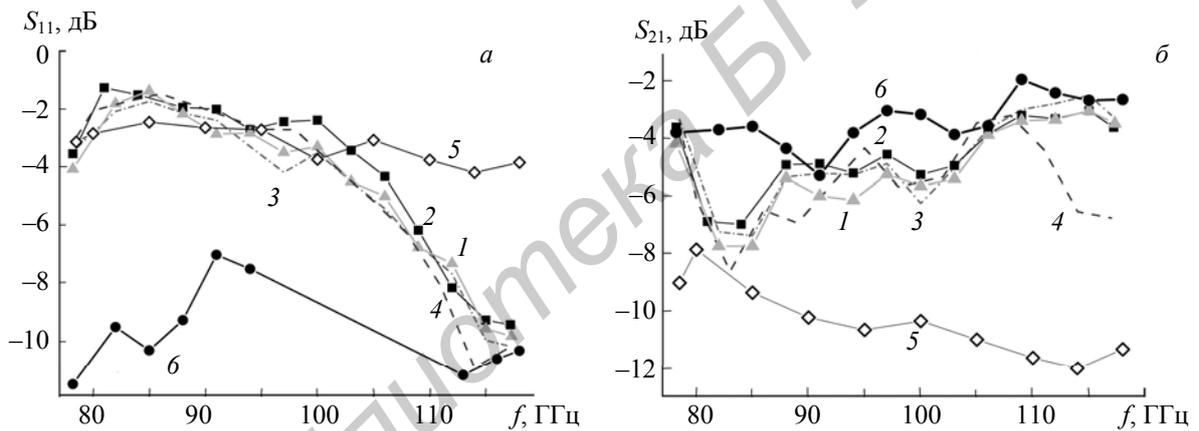


Рис. 4. Частотные зависимости коэффициентов отражения  $S_{11}$  (а) и передачи  $S_{21}$  (б) нанокomпозитов на основе УНТ, синтезированных с концентрациями ферроцена 0.5 (1), 0.6 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 % (5), б — пустая подложка

Измеренная методом Ван-дер-Пау удельная проводимость массивов УНТ, синтезированных с малыми концентрациями ферроцена ( $C_F < 1\%$ ), составляет  $\sim 10 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  [7], что более чем на два порядка выше по сравнению с используемыми подложками. Это должно приводить к большему отражению электромагнитной волны массивами УНТ по сравнению с подложкой. Действительно, как следует из рис. 4, а, коэффициент отражения образцов находится в интервале  $-4 \div -2$  дБ в диапазоне 80—100 ГГц, при этом коэффициент отражения подложки  $-10$  дБ. Однако при частотах  $> 100$  ГГц коэффициент отражения четырех образцов, синтезированных с  $C_F = 0.5, 0.6, 0.7$  и  $0.8\%$ , уменьшается до значений, характерных для подложки ( $-10$  дБ). Для образца с большим содержанием ферромагнитных НЧ ( $C_F = 1.0\%$ ), другим характером их локализации (не только внутри УНТ, но и снаружи) и доминированием обменного взаимодействия над магнитной анизотропией коэффициент отражения не снижается и при частоте  $> 100$  ГГц остается на уровне  $-4$  дБ. Коэффициент передачи электромагнитного излучения через образцы массивов УНТ, синтезированных с концентрациями ферроцена  $C_F = 0.5, 0.6, 0.7$  и  $0.8\%$ , составляет  $-8 \div -4$  дБ и имеет тенденцию к монотонному росту с частотой. Однако, как следует из рис. 4, коэффициент передачи для массивов УНТ остается всегда меньше, чем для пустой кремниевой подложки. Это может свидетельствовать о существенном поглощении массивами УНТ электромагнитной волны.

Резкое снижение коэффициента отражения при частотах  $>100$  ГГц для образцов с малой концентрацией ферромагнитных НЧ, локализованных преимущественно внутри УНТ, представляется необычным эффектом. Сильное изменение отражения может быть обусловлено резонансными эффектами, вызванными сложной внутренней структурой нанокompозита. В частности, как показано в [8], на частотах  $>100$  ГГц нанокompозит на основе УНТ с ферромагнитными НЧ может быть описан через резистивно-индуктивно-емкостные (*RLC*) резонансные контуры. При разумных параметрах емкостей и индуктивностей (пикофарады и пикогенри) резонансные частоты этих контуров попадают в субтегерцовую область. Это приводит к изменению поляризуемости магнитного диполя, взаимодействующего с импедансом *RLC*-контура. В результате магнитная проницаемость всего нанокompозита существенно немонотонно зависит от частоты, что приводит к сложному виду частотной зависимости коэффициента отражения нанокompозита с провалами и подъемами [8].

Как значения, так и частотная зависимость коэффициента передачи для образца с большей концентрацией ферромагнитных НЧ, разной их локализацией и преобладанием обменного взаимодействия ( $C_F = 1\%$ ) принципиально отличаются от значений и частотного поведения для образцов с меньшей концентрацией ферромагнитных НЧ, их локализацией только внутри УНТ и существенной ролью магнитной анизотропии. Как следует из рис. 4, с ростом частоты коэффициент передачи для образца, синтезированного с  $C_F = 1\%$ , снижается с  $-8$  дБ при 80 ГГц до  $-12$  дБ при 115 ГГц. С учетом того что коэффициент отражения для данного образца практически не зависит от частоты, снижение коэффициента пропускания означает усиление поглощения. Данный эффект естественно связать с повышением роли магнитных потерь на магнитных диполях, образованных ферромагнитными НЧ, распределенными в матрице УНТ.

**Заключение.** Установлена корреляция поглощающих свойств магнитных нанокompозитов на основе углеродных нанотрубок в диапазоне частот 78—118 ГГц с характером магнитостатического взаимодействия между ферромагнитными наночастицами. При доминировании магнитной анизотропии коэффициент отражения резко снижается, в то время как коэффициент пропускания монотонно растет при частотах  $>100$  ГГц. Происходит увеличение поглощения электромагнитного излучения. В образце с преобладанием обменного взаимодействия между ферромагнитными наночастицами коэффициент отражения в исследуемой частотной области практически не изменяется, а коэффициент пропускания монотонно снижается, что обуславливается ростом поглощения с частотой. Несмотря на рост поглощения, для всех образцов механизм поглощения зависит от вида магнитного взаимодействия между наночастицами.

- [1] A. L. Danilyuk, A. L. Prudnikava, I. V. Komissarov, K. I. Yanushkevich, A. Derory, F. Le Normand, V. A. Labunov, S. L. Prischepa. *Carbon*, **68** (2014) 337—345
- [2] S. L. Prischepa, A. L. Danilyuk, A. L. Prudnikava, I. V. Komissarov, V. A. Labunov, F. Le Normand. *Physica Status Solidi (c)*, **11**, N 5-6 (2014) 1074—1079
- [3] S. L. Prischepa, A. L. Danilyuk, A. L. Prudnikava, I. V. Komissarov, V. A. Labunov, K. I. Yanushkevich, F. Le Normand. In “Nanomagnetism”, Ed. J. M. Gonzalez Estevez, Ch. 9, Manchester, One Central Press (2014) 227—245
- [4] A. L. Danilyuk, I. V. Komissarov, V. A. Labunov, F. Le Normand, A. Derory, J. M. Hernandez, J. Tejada, S. L. Prischepa. *New J. Phys.*, **17** (2015) 023073
- [5] Е. И. Кондорский. Докл. АН СССР, **74** (1950) 213—216
- [6] S. N. Bokova, E. D. Obratsova, V. V. Grebenyukov, K. V. Elumeeva, A. V. Ishchenko, V. L. Kuznetsov. *Phys. Status Solidi (b)*, **247**, N 11-12 (2010) 2827—2830
- [7] И. В. Комиссаров, И. А. Свито, А. К. Федотов, С. Л. Прищепа. Докл. НАН Беларуси, **59**, № 5 (2015) 31—37
- [8] A. Atdayev, A. L. Danilyuk, S. L. Prischepa. *Beilstein J. Nanotechnol.*, **6** (2015) 1056—1064