

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Объект авторского права

УДК 535, 537.86, 537.876, 538.9, 620.22

**ВОЛЫНЕЦ
НАДЕЖДА ИГОРЕВНА**

**ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ
СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА**

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
по специальности 01.04.05 – оптика

Минск – 2024

Научная работа выполнена в **Белорусском государственном университете и НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ.**

Научный руководитель - **Кужир Полина Павловна,**
кандидат физико-математических наук.

Официальные оппоненты: **Малевич Виталий Леонидович,**
доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры физики
УО «Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники»;

Самофалов Андрей Леонидович,
кандидат физико-математических наук, доцент,
декан факультета физики и информационных
технологий УО «Гомельский государственный
университет имени Ф. Скорины».

Оппонирующая организация – **ГНУ «Институт физики
имени Б.И. Степанова НАН Беларуси».**

Защита состоится «27» сентября 2024 г. в 14.00 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.01.17 при Белорусском государственном университете по адресу: Минск, ул. Ленинградская, 8 (корпус юридического факультета), ауд. 407.

Телефон ученого секретаря: 209-57-09; e-mail: romanov@bsu.by.

Почтовый адрес: пр-т Независимости 4, Минск, 220030.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке Белорусского государственного университета.

Автореферат разослан « 19 » _____ 08 _____ 2024 года.

Ученый секретарь совета
по защите диссертаций
кандидат физ.-мат. наук доцент



О. Г. Романов

ВВЕДЕНИЕ

Развитие современной электроники в последние десятилетия привело к появлению нового фактора, отрицательно воздействующего на работу электронных приборов и здоровье людей, называемого электромагнитным (ЭМ) «загрязнением». В научном мире признано, что потенциальная угроза влияния электромагнитного излучения на большую часть человечества превышает угрозу радиационного загрязнения. Основным способом устранения негативного воздействия ЭМ излучения является экранирование с помощью радиопоглощающих материалов (РПМ). Современный РПМ должен иметь заданный набор электрофизических свойств, определяемый его назначением. Для эффективного решения практических задач, связанных с электромагнитной совместимостью и защитой от воздействия электромагнитного излучения в миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах, необходима разработка широкополосных РПМ на базе сред с высокой диэлектрической проницаемостью. Несмотря на интенсивные исследования в данной области, проводимые учеными по всему миру, проблемы, связанные с разработкой новых дешевых материалов, эффективно взаимодействующих с электромагнитным излучением в широком диапазоне частот, еще далеки от своего решения.

Прогресс в развитии методов синтеза наноструктурированных и, в частности, наноуглеродных материалов, открыл новые технологические возможности. Одним из наиболее перспективных двумерных материалов XXI века для генерации, детектирования и экранирования излучения СВЧ и ТГц диапазонов является графен, представляющий собой одноатомный слой углерода. Интерес к данному материалу связан с его уникальными электронными, оптическими и механическими свойствами, обусловленными двумерной структурой. Графен, сочетающий высокую проводимость при комнатной температуре, подвижность носителей заряда и прозрачность в видимой части спектра, способен многое предложить современной электронике. На основе графена могут быть получены тонкие, гибкие углеродные элементы высокоскоростной полностью углеродной электроники. В связи с этим, научное сообщество проявляет неослабевающий интерес к исследованиям свойств структур на основе графена и возможности их применения в качестве базовых элементов новых устройств. При этом, особое значение приобретает решение задачи взаимодействия ЭМ излучения с полученными структурами на основе графена для осуществления реальной интеграции наноразмерного устройства с макроскопическим миром. Ввиду этого, необходимость получения тонкопленочных структур на основе графена, пригодных для создания пассивных оптических элементов, приобретает особо важное значение и обуславливает *актуальность* данной работы.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с научными программами (проектами), темами

Исследования, результаты которых вошли в диссертацию, проводилось в Научно-исследовательском учреждении «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета в период с 2013 по 2024 год в рамках: ГПНИ «Конвергенция» (2011–2015 гг., № ГР 20112081); ГПНИ «Конвергенция–2020» (задание 3.10.1 (2016–2020 гг., № ГР 20162325)); ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Полимерные материалы и технологии» (задание 6.23 (2016–2018 гг., № ГР 20162660) и задание 6.56 (2018–2020 гг., № ГР 20190653); ГПНИ «Конвергенция–2025» (задание 3.02.2 (2021–2025 гг., № ГР 20210879).

Исследования были поддержаны БРФФИ по договору Ф14 КОР-001 (Разработка физико-химических принципов создания новых материалов для супернакопителей на основе графена и графеноподобных наноструктур (23.05.2014–31.03.2016, № ГР 20143095)), а также РФФИ по грантам № 13-03-90915 (Взаимодействие микроволнового излучения с композиционными материалами на основе химически модифицированного графена в полимерной матрице (1.09.2013–29.11.2013 г.)) и № 15-33-50490 (Исследование процессов взаимодействия электромагнитного излучения терагерцового и микроволнового диапазонов частот с нанометровыми пленками частично окисленного и фторированного графена (15.08.2015–14.12.2015 г.)), Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск, РФ.

Исследования, представленные в работе, проводились в рамках международных проектов: Institutional Development of Applied Nanoelectromagnetics: Belarus in ERA Widening (EU FP7 BY-NanoERA), project FP7-266529 (2010–2013); Nanocarbon based components and materials for high frequency electronics (EU FP7 CACOMEL), project FP7-247007, FP7-PEOPLE-2009-IRSES, (2010–2014); Fundamental and Applied Electromagnetics of Nano-Carbons (FAEMCAR), project FP7-318617, FP7-PEOPLE-2012-IRSES, (2012–2017); Nano-Thin and Micro-Sized Carbons: Toward Electromagnetic Compatibility Application (NAMICEMC), project FP7-610875, FP7-PEOPLE-2013-IRSES, (2014–2017); Graphene Flagship EU FP7, project FP7-604391, work package 4 High frequency electronics, (2014–2016); Проект «ГРАФЕНКОР 1», специальное соглашение о гранте № 696656, в рамках продолжения соглашения о грантах 7РП «Революционные материалы на основе графена для информационно-компьютерных технологий и других приложений» (01.04.2016–31.03.2018); Collective Excitations in Advanced Nanostructures (CoExAN), H2020-MSCA-RISE-2014, project number: 644076 (2019–2024); Multifunctional Graphene-based

Nanocomposites with Robust Electromagnetic and Thermal Properties for 3D-printing Application, H2020 RISE Graphene 3D, project number: 734164 (2019–2024).

Тема диссертационной работы соответствует пунктам «6. Электроника» и «8. Многофункциональные материалы и технологии» перечня приоритетных направлений, определенных постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015 №190 «О приоритетных направлениях научных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 годы», и пункту 4 «Машиностроение, машиностроительные технологии, приборостроение и инновационные материалы: микро-, опто- и СВЧ-электроника, фотоника, микросенсорика; композиционные и многофункциональные материалы; наноматериалы и нанотехнологии, нанодиагностика» перечня приоритетных направлений научной, научно-технической и инновационной деятельности на 2021–2025 гг., установленных Указом Президента РБ от 7.05.2021 г. №156.

Цель, задачи, объект и предмет исследования

Цель диссертационной работы заключалась в получении тонких проводящих пленок на основе графеновых наноструктур различной морфологии (многослойный графен, химически модифицированный графен (ХМГ)); создании с использованием аддитивных технологий периодических слоистых структур на основе полимерных материалов с наноуглеродными включениями; установлении закономерностей изменения характеристик поглощения и отражения электромагнитного излучения СВЧ и ТГц диапазонов в зависимости от морфологии, структуры и функционального состава графеновых наноструктур, а также определении возможностей применения полученных материалов в качестве основных рабочих элементов пассивных оптических устройств (поглотитель, экранирующее покрытие, частотный фильтр, поляризатор) в исследуемых диапазонах частот.

Для достижения поставленной цели были решены следующие *задачи*.

1) Оптимизирована методика синтеза многослойного графена. Получена серия тонких пленок на основе многослойного графена на диэлектрических подложках. Проведены измерения и интерпретация электромагнитного отклика многослойного графена, который может быть использован для создания пассивных оптических элементов на его основе в диапазонах 26–37 ГГц и свыше 100 ГГц (0.1–1.0 ТГц), изучена зависимость электромагнитного отклика полученных пленок от количества слоев многослойного графена.

2) Изготовлена серия пленок на основе химически модифицированного графена на диэлектрической подложке, обладающих различной степенью электрической проводимости. Проведен ряд экспериментальных исследований по определению поведения спектральных характеристик исследуемого ХМГ при изменении толщины пленок, полученных на его основе. Оценена возможность

перестройки электромагнитных свойств пленок в СВЧ и ТГц частотных диапазонах путем их химической и термической обработки. Определено влияние степени фторирования графена на электромагнитный отклик пленок нанометровой толщины в исследуемых диапазонах.

3) Получена серия решетчатых структур на основе фторированного графена (ФГ) для демонстрации влияния поляризации падающего электромагнитного излучения в ТГц диапазоне частот и подтверждена возможность использования таких структур в качестве поляризатора (фильтра).

4) Создана с помощью технологии 3D печати серия периодических слоистых структур, состоящих из легированного наноуглеродным наполнителем полимерного слоя, разделенного слоем диэлектрического материала. Показано, что реализованные многослойные структуры могут выступать в качестве пассивных компонентов СВЧ/ТГц фотоники, обеспечивающих высокий уровень защиты от электромагнитных помех. Определена оптимальная геометрия многослойной структуры для достижения высоких значений величины электромагнитной экранировки в СВЧ и ТГц частотных диапазонах, главным образом, за счет поглощения электромагнитного излучения. Исследовано влияние концентрации углеродного наполнителя на диэлектрические свойства периодических слоистых структур в исследуемых диапазонах.

Объектом исследований являлись:

- 1) ультратонкие пленки на основе многослойного графена;
- 2) пленки и решетчатые структуры на основе химически модифицированного графена (фторированного графена);
- 3) слоистые периодические структуры из полимерных композитных материалов на основе различных форм наноуглеродного наполнителя.

Предметом исследований выступали процессы взаимодействия электромагнитного излучения СВЧ и ТГц частотных диапазонов с углеродными структурами (тонкими пленками на основе многослойного и фторированного графена, решетчатыми структурами на основе ХМГ и слоистыми периодическими структурами).

Научная новизна

Научная новизна проведенных исследований заключается в установлении закономерностей изменения электромагнитного отклика в широком спектральном диапазоне (26–37 ГГц и свыше 100 ГГц (0.1–1.0 ТГц)) тонких графеноподобных пленок и многослойных структур в зависимости от типа используемого наполнителя, которая состоит в следующем:

- 1) показано, что оптимизированная методика синтеза многослойного графена методом химического осаждения из газовой фазы позволяет получать пленки нанометровой толщины, обеспечивающие высокую эффективность

электромагнитного экранирования, а именно, поглощение в диапазоне 26–37 ГГц достигает 35–43 % в зависимости от частоты. Продемонстрирована возможность понижения коэффициента прохождения ТГц излучения при увеличении количества слоев графена;

2) впервые получены экранирующие пленки СВЧ и ТГц диапазонов частот на основе ХМГ. Показано, что, используя различные методы восстановления электрической проводимости пленок ФГ, а именно химическую или термическую обработку, а также варьируя длительность обработки, можно регулировать уровень поглощения/отражения электромагнитного излучения в исследуемых диапазонах частот. Определено, что термическая обработка (отжиг) пленок приводит к увеличению электрической проводимости и, как следствие, к росту поглощения пленки фторированного графена толщиной 120 нм до 34 % на частоте 30 ГГц. Установленные взаимосвязи между составом и способами обработки пленок, а также их электромагнитными свойствами могут быть использованы для дизайна пассивных элементов высокочастотной оптики, в частности, экранирующих покрытий;

3) предложена оригинальная методика создания высокочастотного поляризатора (фильтра) ТГц диапазона частот на основе решетчатой структуры, полученной путем гравировки маломощным ультрафиолетовым лазерным излучением пленки фторированного графена на подложке из каптоновой ленты. Экспериментально подтверждена анизотропия электромагнитных свойств решетчатых структур графен/фторированный графен в ТГц диапазоне частот. Установлено влияние параметров созданной решетчатой структуры на результирующий электромагнитный отклик;

4) методом 3D печати получены периодические слоистые структуры. Продемонстрировано, что такие структуры, содержащие один слой нанотуголеродного наполнителя, пропускают всего 18 % излучения СВЧ диапазона частот и способны поглотить 80–100 % излучения ТГц диапазона, в случае, когда ЭМ излучение падает со стороны полимерного слоя. Методом прессования полученных 3D печатных многослойных структур получены структуры с улучшенными механическими и электромагнитными свойствами (модуль упругости достигает 0.8 ГПа, поглощение $A = 40$ % для прессованной структуры, содержащей 3 слоя нанотуголеродного наполнителя).

Положения, выносимые на защиту

1) Ослабление пропускания электромагнитного излучения СВЧ и ТГц диапазонов синтезированными пленками многослойного графена, полученными методом CVD. Экранирующее покрытие из пленки на основе многослойного графена обеспечивает ослабление ЭМ сигнала на уровне 57 % за счет увеличения поглощения до уровня 43 % на частоте 26 ГГц.

2) Химико-физическая модификация морфологии пленок фторированного графена, впервые полученных на кварцевых подложках методом напыления из раствора, приводит к перестройке электромагнитных свойств пленок. Поглощение ЭМ излучения в диапазоне частот 26–37 ГГц достигает максимальных значений при термической обработке пленок и составляет 22 % и 34 % для пленок толщиной 50 нм и 120 нм, соответственно.

3) Экспериментально обнаружена анизотропия электромагнитных свойств решетчатых структур, полученных путем гравировки ультрафиолетовым лазерным излучением ($\lambda=380$ нм, 100 мВт) пленки фторированного графена на подложке из каптоновой ленты, и подтверждена возможность применения таких структур в качестве гибкого поляризатора терагерцового излучения.

4) Применение периодической слоистой системы, состоящей из слоев наноуглеродного наполнителя, разделенных диэлектрическим материалом, увеличивает эффективность взаимодействия электромагнитных волн СВЧ и ТГц диапазонов с углеродным наполнителем, из которого выполнены структуры. Максимальное уменьшение пропускания электромагнитного излучения СВЧ диапазона частот достигается за счет увеличения поглощения до 37 % и отражения до 60 % для структуры, содержащей 4 углеродных слоя. Максимальное поглощение прессованной многослойной структуры, содержащей 3 углеродных слоя, в СВЧ диапазоне составляет 40 %.

Личный вклад соискателя ученой степени

Основные результаты, приведенные в диссертационной работе, получены автором лично. Работа выполнена под руководством кандидата физ.-мат. наук Кужир П. П., которой была сформулирована научная идея исследования и поставлены задачи, принималось участие в обсуждении результатов, решались организационные вопросы. В обсуждении ключевых идей проведенных исследований участвовал кандидат физ.-мат. наук Батраков К. Г. Численное моделирование графеновых структур выполнено совместно с соавтором Поддубской О. Г. Исследование химически модифицированного графена осуществлялось под руководством доктора физ.-мат. наук Окотруба А. В. Синтез химически модифицированного графена проводился соавтором кандидатом хим. наук Сысоевым В. И. Результаты, полученные другими соавторами или с другими соавторами, не вошли в диссертационную работу. Подготовка материалов для публикаций в научных журналах проводилась совместно с научным руководителем и соавторами.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Результаты, полученные в ходе исследований по теме диссертации, докладывались на 11 международных конференциях: «Functional materials and

nanotechnologies–2013» (Tartu, Estonia, 21-24 April 2013); «International Conference Nanomeeting–2013» (Минск, 28-31 мая 2013); «The Fourth International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics» (Полвиярви, Финляндия, 28 июля – 1 августа 2014); «International Conference Nanomeeting – 2015» (Минск, 26–29 мая 2015); «Baltic Polymer Symposium 2015» (Сигулда, Латвия, 16–18 сентября 2015); «7th international workshop on advances in nanoscience» (Szeged, Hungary, 12–15 October 2016); «19th International Conference on Electromagnetics in Advanced Applications» (Verona, Italy, 11–15 September, 2017); 1-й, 2-й и 4-й российских конференциях «Графен: молекула и 2D-кристалл» (Новосибирск, РФ, 8–12 сентября 2015, 7–11 августа 2017, 14–18 августа 2023); VI Белорусско-Российском семинаре-конференции «Углеродные наноструктуры, тонкие пленки и композиты: синтез, физико-химические свойства и применения» (Минск, 2–5 ноября 2022).

Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью результатов, высоким уровнем используемого экспериментального оборудования, применением современных методов обработки при анализе результатов. Полученные в работе результаты внедрены в образовательный процесс Белорусского государственного университета и Белорусского государственного технологического университета, что подтверждается двумя актами о практическом использовании результатов исследования.

Опубликованность результатов диссертации

Основные научные результаты диссертационного исследования опубликованы в 18 научных работах, среди которых 7 статей в рецензируемых научных изданиях, включенных в перечень изданий, и в иностранных научных изданиях (общим объемом 7,8 авторского листа), а также 3 статьи в сборниках материалов научных конференций, 8 тезисов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из терминов и определений, перечня сокращений и условных обозначений, введения, общей характеристики работы, шести глав, заключения, списка использованных источников и одного приложения. Полный объем диссертации составляет 158 страниц, в том числе 55 рисунков занимают 32 страницы, 8 таблиц на 2 страницах, одно приложение занимает 3 страницы. Список использованных источников содержит 275 наименований, включая собственные публикации соискателя ученой степени (на 24 страницах).

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы по теме диссертации: приведен краткий обзор используемых в работе наноразмерных форм углерода, определена актуальность их использования в качестве

наполнителей для создания тонкопленочных структур, которые могут быть использованы в качестве основных рабочих элементов пассивных оптических устройств. Под пассивными оптическими элементами (поглотитель, экранирующее покрытие, частотный фильтр, поляризатор) в настоящей работе понимаются устройства, которые перераспределяют электрическую энергию и преобразуют амплитуду, фазу и направление распространения падающего излучения. Изучены структура и основные свойства (электронные, транспортные, механические и др.) графена и химически модифицированного (фторированного) графена, а также способы их получения. В результате проведенного обзора было выявлено, что фторированный графен не был изучен ранее в качестве материала, эффективно взаимодействующего с электромагнитным излучением ГГц и ТГц диапазонов частот.

В главе 2 описаны методики проведения измерений, основные используемые экспериментальные и теоретические методы. Представлена установка, используемая для синтеза многослойного графена методом химического осаждения из газовой фазы (CVD). В главе описаны методы получения профилированных пленок на основе фторированного графена, а также многослойных структур методом 3D печати. Представлены основные спектроскопические и микроскопические методы диагностики структуры материалов. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) была выполнена на приборах LEO 1455VP, Hitachi S-4800 и Philips 515, снабженных приставками для рентгеноспектрального микроанализа для измерения концентраций химических элементов. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) высокого разрешения (JEOL JEM 2100) была применена для анализа углеродного наполнителя, используемого для получения структур методом 3D печати. Спектры комбинационного рассеяния (КР) были записаны при помощи конфокальных спектрометров Nanofinder High-End (LOTIS TII, Беларусь-Япония), Renishow Raman inVia Microscope (Великобритания) и HORIBA XploRA PLUS (Франция). Описаны такие методы характеристики материалов, как ИК-спектроскопия (VERTEX 80v), атомно-силовая микроскопия (Solver P47 PRO, NT-MDT; Certus Light V AFM). Для изготовления решетчатых структур на основе ФГ использовался гравер, оснащенный маломощным (100 мВт) ультрафиолетовым (УФ) (380 нм) лазером. Представлены методы изучения электромагнитных свойств синтезированных пленок и многослойных структур: метод измерения параметров СВЧ цепей в волноводе (скалярный анализатор цепей P2 – 408 P), метод ТГц спектроскопии во временной области в диапазоне 0.1–1 ТГц при распространении излучения в открытом пространстве (T-SPEC спектрометр, Expla, Литва).

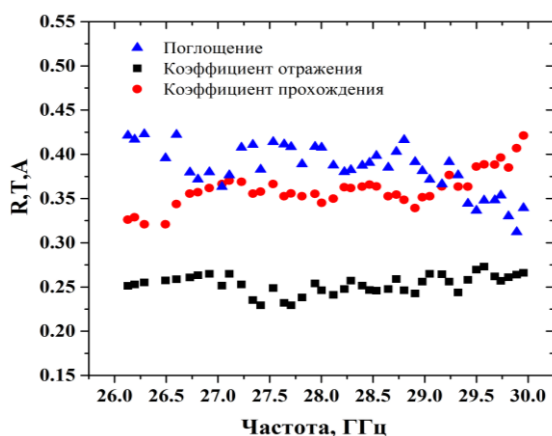
В третьей главе диссертации представлены результаты исследования электромагнитного отклика пленок многослойного графена, полученных методом

CVD, обеспечивающих оптимальные электромагнитные параметры в СВЧ и ТГц диапазонах частот. Для проведения CVD синтеза графена на диэлектрической подложке кварцевая пластина была покрыта методом термического напыления в вакууме (10^{-5} мбар) медью толщиной 300 нм. Для получения пленки многослойного графена толщиной 5 нм время синтеза составляло 5 минут при температуре 950 °С в атмосфере метана и водорода. CVD синтез графена на медной фольге осуществлялся при температуре 1000 °С в смеси метана и водорода в соотношении 1:1. Травление медной подложки проходило при комнатной температуре в растворе FeCl_3 .

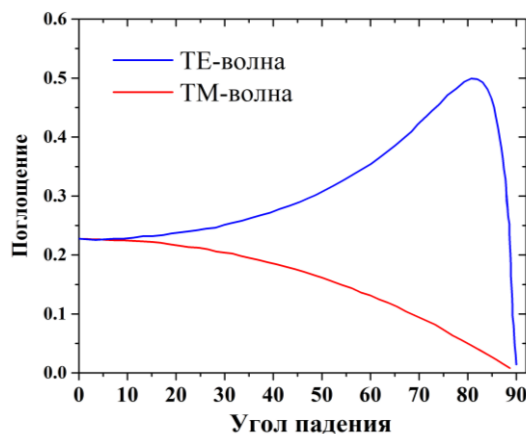
В спектрах комбинационного рассеяния света синтезированного многослойного графена, наблюдаются характерные линии: G мода в районе 1582 см^{-1} , слабоинтенсивная D мода в районе 1350 см^{-1} для графена, синтезированного на медной подложке, а также 2D мода в районе 2700 см^{-1} , ширина линии которой на полувысоте составляет порядка 65 см^{-1} . Коэффициенты пропускания многослойного графена в диапазоне 400–800 нм приближаются к $\sim 75\text{--}80\%$ на длине волны выше 600 нм. Таким образом, толщина полученных пленок многослойного графена может быть оценена в 10–15 слоев ($\sim 3.5\text{--}5$ нм, считая, что толщина монослоя составляет 0.34 нм), что хорошо согласуется с полученными результатами АСМ микроскопии.

Электромагнитный отклик это зависимость параметров выходящего электромагнитного сигнала от параметров падающего на структуру сигнала. Пленка многослойного графена толщиной в 15 слоев обеспечивает высокие показатели электромагнитной экранировки в СВЧ диапазоне главным образом за счет поглощения электромагнитного излучения (составляющего 35–43 % в диапазоне 26–30 ГГц) (рисунок 1а). При этом, величина отражения, обусловленная наличием кварцевой подложки, изменяется в пределах ошибки в исследуемом диапазоне и составляет 25 %. По данным ТГц спектроскопии подтверждено уменьшение пропускания ЭМ излучения для пленок, перенесенных на кварцевые подложки, при увеличении числа слоев в структуре многослойного графена, обусловленное ростом электрической проводимости (коэффициент прохождения уменьшается до 60 % на частоте 0.5 ТГц для пленки, содержащей 15 слоев графена).

Численно рассчитанные зависимости коэффициентов прохождения *TE*- и *TM*-поляризованных волн для свободностоящей пленки многослойного графена, а также поглощения в зависимости от угла падения в ТГц диапазоне частот показали, что при увеличении угла падения величина поглощения в случае *TM*-поляризации начинает уменьшаться, тогда как для *TE*-поляризации поглощение возрастает до угла, при котором достигает максимума (поглощение составляет 50 % при угле падения 80°), после чего резко падает (рисунок 1б).



а)



б)

Рисунок 1 – Электромагнитные свойства пленок на основе многослойного графена:

а) частотные зависимости коэффициентов прохода и отражения, а также поглощение пленки многослойного графена в диапазоне 26–30 ГГц, б) численно рассчитанное поглощение 15-слойного графена в зависимости от поляризации падающего излучения в диапазоне 0.1–1 ТГц

В главе 4 представлена методика получения пленок на основе химически модифицированного графена на кварцевых подложках и показана возможность регулирования ЭМ свойств таких структур в СВЧ и ТГц диапазонах.

Фторирование природного графита (с размером частиц 400 мкм и толщиной ~ 20 мкм) проводилось в лаборатории физикохимии наноматериалов Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН. Методика основана на использовании жидкого трифторида брома BrF_3 . В результате ультразвуковой обработки малой мощности (100 Вт, 35 кГц) фторида графита в толуоле (20 мл) в течение 60 минут при 20°C была получена стабильная дисперсия, содержащая 1 мг/5 мл фторида графита. Полученная дисперсия напылялась методом напыления из раствора на предварительно очищенные кварцевые подложки. Скорость вращения подложки составляла 5000 оборотов/мин., скорость подачи дисперсии 0.1 мл/мин, время вращения 750 и 2250 секунд. В результате, была получена серия пленок различной толщины («тонкие» 50 нм и «толстые» 120 нм) на кварцевых подложках для исследования характеристик поглощения и отражения ЭМ излучения в СВЧ и ТГц диапазонах.

С целью исследования влияния способа изменения уровня фтора в полученных пленках ФГ на их ЭМ свойства применялись два способа обработки пленок, а именно, *парами 1 % раствора гидразин гидрата (ГГ)* в течение 10 минут и *термической обработкой (550°C)* в вакууме (10^{-6} Торр) в течение 10 минут, а также при 750°C в течение 20 минут и 1 часа. Для контроля

уровня фтора после каждой обработки исследуемых тонкопленочных структур проводился рентгеноспектральный анализ. Исходные пленки толщиной 50 и 120 нм содержат 1.82 атом. % и 9.71 атом. % фтора, соответственно. При этом содержание фтора в пленках уменьшается незначительно после обработки в парах ГГ и падает существенно после термической обработки в вакууме, а именно, до 0.55 % для «тонких» и 1.11 % «толстых» пленок ФГ.

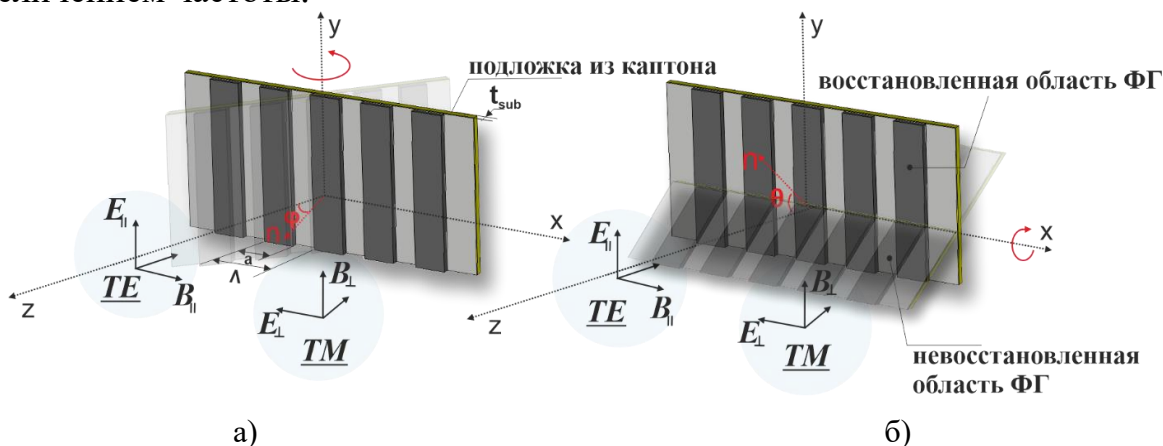
Обнаружено, что для данного типа пленок на кварцевых подложках в диапазоне частот 26–37 ГГц не наблюдается пика поглощения или заметной частотной дисперсии в спектрах. На частоте 30 ГГц происходит уменьшение коэффициента прохождения T до 62 % и 54 % для «тонких» и «толстых» пленок ФГ, обработанных в парах ГГ, соответственно, обусловленное ростом электрической проводимости. В результате, поглощение A увеличивается до 16 % и 30% для пленок толщиной 50 нм и 120 нм, соответственно. При этом поглощение ЭМ излучения значительно возрастает и при термической обработке пленок и составляет 22 % и 34 % для «тонких» и «толстых» пленок, соответственно. Показано, что эффективная проводимость σ_{AC} пленок фторированного графена на частоте 0.6 ТГц, которая была рассчитана из экспериментальных данных, для пленки ФГ толщиной 50 нм не зависит от используемого способа восстановления ее проводящих свойств и составляет $40 \times 10^3 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, однако, в случае пленок толщиной 120 нм проводимость после термической обработки увеличивается в 2.2 раза по сравнению с проводимостью пленок, восстановленных химическим способом. Таким образом, изменяя содержание фтора в пленках ФГ возможно варьировать электромагнитные свойства, что может быть использовано при создании экранирующих покрытий.

В главе 5 исследованы тонкопленочные пассивные оптические элементы на основе графена и ФГ для эффективного управления энергетическими и поляризационными характеристиками ЭМ излучения ТГц диапазона.

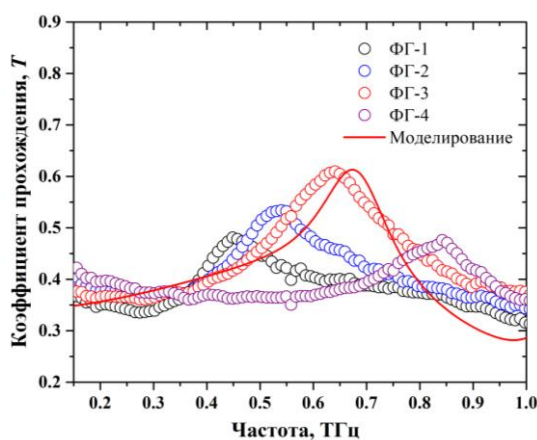
Дисперсия фторида графита (около 4 мг) в толуоле (40 мл) была обработана в течение 30 минут УЗ, а затем профильтрована через нитроцеллюлозную мембрану с размером пор 0.45 мкм, в результате чего были получены пленки толщиной 9 мкм и плотностью $0.4 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ на поверхности мембраны. После этого пленки ФГ были перенесены на каптоновую ленту толщиной 42 мкм. Известно, что в воздухе область частот 0.1–1 ТГц соответствует длинам волн 3 мм – 300 мкм. На основе этого путем локального восстановления проводимости пленок ФГ УФ (380 нм) лазерным излучением была получена серия решетчатых структур (ФГ-1 – ФГ-4), состоящих из чередующихся по оси x полос - восстановленных (обработанных лазером) и невосстановленных (ФГ) областей различной ширины (рисунок 2а,б).

При нормальном падении ТГц излучения для TE -поляризованной волны, распространяющейся параллельно направлению полосок решетки, коэффициенты

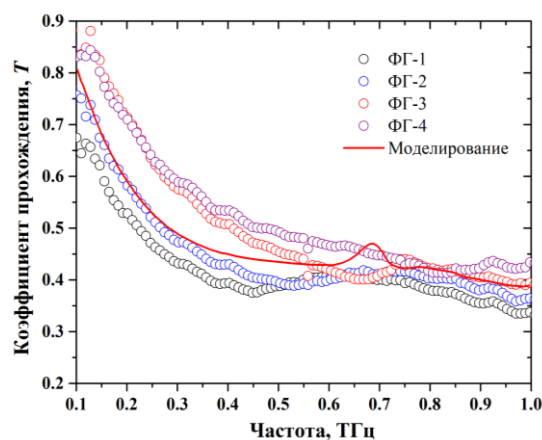
прохождения имеют сильный резонансный пик, который смещается в сторону высоких частот (от 0.44 ТГц для ФГ-1 до 0.85 ТГц для ФГ-4) с уменьшением ширины восстановленной области решетки, что связано с тем, что с уменьшением параметра периодичности, частота, удовлетворяющая условиям Брэгга, увеличивается. Для TM -поляризованной волны, распространяющейся перпендикулярно направлению полосок решетки, в спектрах прохождения отсутствуют какие-либо резонансы, а уровень прохождения уменьшается с увеличением частоты.



а – ширина восстановленной области ФГ, L – период, t_{sub} – толщина подложки из каптоновой ленты



в)



г)

Рисунок 2 – Схематическое изображение решетки графен/ФГ:

а) поворот вокруг оси y , б) поворот вокруг оси x ; частотные зависимости коэффициента прохождения T решеток графен/ФГ для случая в) TE -поляризованной волны, г) TM -поляризованной волны

Измеренные зависимости коэффициентов прохождения при наклонном падении для TE - и TM -поляризованных волн для образца ФГ-3 показали, что в случае TE -поляризованной волны положение резонансного пика смещается в сторону низких частот с увеличением угла φ (от 0.65 ТГц при $\varphi = 0^\circ$ до 0.42 ТГц для $\varphi = 50^\circ$) и в более высокочастотную область с увеличением угла θ (от 0.65 ТГц для $\theta = 0^\circ$ до 0.8 ТГц для $\theta = 50^\circ$). Кроме того, интенсивность пиков, а также

значение их ширины на полувывоте уменьшается, когда вращение происходит в горизонтальной плоскости (рисунок 2а) и увеличивается при вращении в вертикальной плоскости (рисунок 2б). Для *ТМ*-поляризованной волны коэффициент прохождения уменьшается до 10 % с ростом угла φ и практически не зависит от угла θ . Таким образом, полученные решетчатые структуры могут работать как узкополосный поляризатор или фильтр, который прозрачен для *ТЕ*-поляризованной волны и непрозрачен для *ТМ*-поляризованной волны при повороте решетки на угол 50° по отношению к падающему ТГц излучению.

Численные расчеты ЭМ отклика исследуемых решетчатых структур графен/ФГ, выполненные с помощью коммерческой программы CST Microwave Studio, хорошо согласуются с полученными экспериментальными результатами (сплошная красная линия на рисунках 2в, г). Распределение электромагнитного поля, рассчитанное вблизи резонансного пика решетчатой структуры ФГ-3 на частоте 0.65 ТГц, подтверждает образование максимумов поля в невосстановленных лазером областях и минимумов в восстановленных областях решеток. Таким образом, электромагнитные свойства исследуемых решеток графен/ФГ могут быть настроены путем оптимизации геометрии и структуры решеток (ширины восстановленной и невосстановленной областей).

В главе 6 описана методика получения с помощью технологии 3D печати слоистых периодических структур для эффективного увеличения полосы поглощения в СВЧ и ТГц диапазонах.

Слоистые структуры (BML – PLA) состоят из базового слоя полимера термопластика полилактида (PLA) толщиной 0.3 мм и содержат от 1 до 4 наноуглеродных слоев толщиной 0.1 мм, разделенных слоем PLA толщиной 0.1 мм. Также на основе полученных структур методом горячего прессования в течение 6 минут при 190 °С под давлением 100 бар были сформированы тонкие пленки толщиной 10–30 мкм, содержащие от 1 до 3 слоев наполнителя.

Показано, что основной вклад в ослабление ЭМ отклика в СВЧ диапазоне для структуры, содержащей всего один слой углеродного наполнителя (BML1-PLA), вносит отражение (55 %), однако поглощение также значительно (28 %) (рисунок 3). Важно отметить, что коэффициент отражения достигает своего максимума для 2 наноуглеродных слоев, тогда как поглощение продолжает увеличиваться. По сравнению с ЭМ откликом в СВЧ диапазоне частот, в диапазоне 0.1–1 ТГц коэффициент прохождения чистого полимерного слоя составляет 50 % и уменьшается с частотой. При этом добавление всего одного углеродного слоя снижает уровень прохождения, в результате чего слоистые периодические структуры становятся непрозрачными для ЭМ излучения. В случае, когда излучение падает на образец со стороны полимерного слоя, в результате возникающей интерференции падающей и отраженной волн в полимерном слое на резонансных частотах (0.46 ТГц, 0.76 ТГц) поглощение

достигает 100 %. Действительные и мнимые части комплексной функции прохождения были вычислены из решения краевой задачи распространения плоской электромагнитной волны через слоистую систему. Абсолютное значение мнимой части ε'' комплексной диэлектрической проницаемости *слоистых периодических* структур больше ($\varepsilon''=30$ на 0.3 ТГц для BML1-PLA), чем действительной ε' ($\varepsilon'=16$ на 0.3 ТГц для BML1-PLA), при этом оба значения уменьшаются с частотой.

Максимальное поглощение *прессованной структуры*, содержащей 3 слоя углеродного наполнителя, составляет 40 % в СВЧ диапазоне. При этом в ТГц

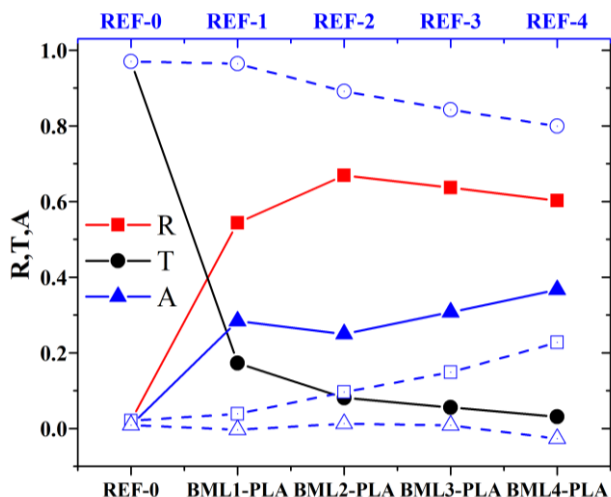


Рисунок 3 – Коэффициенты отражения R, прохождения T и поглощение A периодических структур без наполнителя (светлые символы) и структур, содержащих 1 – 4 слоя углеродного наполнителя (закрашенные символы) на частоте 30 ГГц.

диапазоне добавление одного и двух углеродных слоев снижает уровень прохождения до 60 %, тогда как три слоя обеспечивают прохождение на уровне 45 % на частоте 0.5 ТГц. Действительная часть диэлектрической проницаемости ε' *прессованных 3D печатных структур* на частоте 30 ГГц составляет 65 и 105 для BML-1 и BML-3, соответственно. В области высоких частот (0.2–0.6 ТГц) ε' и ε'' уменьшаются с ростом частоты, при этом их абсолютные значения близки (тангенс потерь $\tan\delta \sim 1$). Таким образом, прессованные структуры, толщина которых меньше, чем у полимерных композиционных материалов (1–2 мм), используемых для приложений в СВЧ и ТГц диапазонах, могут выступать альтернативой последним.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

1. В рамках диссертационной работы оптимизирована методика синтеза многослойного графена (10–15 слоев) на медной и кварцевой подложках, позволяющая создавать экранирующие покрытия из пленок на основе многослойного графена для диапазона частот 26–37 ГГц и 0.1–1.0 ТГц. Проведенные экспериментальные исследования электромагнитных свойств полученных пленок показали, что многослойный графен, перенесенный на кварцевую подложку, способен обеспечить ослабление ЭМ сигнала на уровне

57 % (за счет увеличения поглощения до уровня 43 %) на частоте 26 ГГц [1–А, 8–А, 11–А, 15–А, 16–А].

2. Численно рассчитано поглощение ЭМ излучения ТГц диапазона частот пленкой многослойного графена. Продемонстрировано, что путем подбора угла падения величина поглощения падающей на графен волны может регулироваться. При нормальном падении значения поглощения для *TE*- и *TM*-поляризованных волн совпадают. С ростом угла падения величина поглощения для *TM*- поляризованной волны уменьшается, при этом, поглощение для *TE*- поляризованной волны увеличивается до 50 % при угле падения 80° [5–А, 13–А, 14–А].

3. Впервые получены экранирующие пленки для СВЧ и ТГц диапазонов частот на основе фторированного графена [2–А].

4. Продемонстрирована возможность перестройки ЭМ отклика пленок на основе фторированного графена в частотных диапазонах 26–37 ГГц и 0.1–1.0 ТГц путем частичного восстановления электрической проводимости исходно непроводящих пленок ХМГ. Показано влияние толщины пленки на основе ХМГ, длительности [2–А] и способа обработки (термической либо химической) [6–А] на результирующий электромагнитный отклик. Пленка на основе фторированного графена толщиной 120 нм после термической обработки обеспечивает ослабление ЭМ сигнала на 34 % за счет поглощения и на 48 % за счёт отражения на частоте 30 ГГц [6–А, 9–А]. Электропроводность σ_{AC} пленок толщиной 50 нм, рассчитанная на частоте 600 ГГц, не зависит от используемого способа восстановления проводимости и составляет $40 \times 10^3 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, тогда как для пленок толщиной 120 нм электропроводность после термической обработки увеличивается в 2.2 раза и составляет $89.01 \times 10^3 \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$ [6–А, 9–А, 12–А].

5. Предложен простой и воспроизводимый способ получения тонких, легких, гибких поляризационно-чувствительных оптических элементов (поляризатора или фильтра) ТГц диапазона частот на основе созданных решетчатых структур из пленки фторированного графена с использованием техники лазерной гравировки ($\lambda = 380 \text{ нм}$, 100 мВт). Получена серия решеток, сочетающих в себе области восстановленного УФ излучением и невосстановленного фторированного графена с характерным размером дорожек, сравнимым с длиной волны ТГц диапазона, для определения влияния поляризации падающего ЭМ излучения ТГц диапазона частот на ЭМ характеристики [7–А, 17–А].

6. Показано, что электромагнитным откликом полученных структур в виде решеток можно управлять путем изменения параметров решетки. Так, в случае *TE* – поляризованной волны коэффициенты прохождения решетчатых структур имеют сильный резонансный пик, который смещается в сторону высоких частот

(от 0.44 ТГц для ФГ-1 до 0.85 ТГц для ФГ-4) с уменьшением ширины восстановленной области. Однако, для *ТМ*-поляризованной волны в спектрах прохождения отсутствуют какие-либо резонансы, а уровень прохождения уменьшается с увеличением частоты. При повороте решетки на угол 50° по отношению к падающему ТГц излучению решетка является поляризатором ТГц излучения [7–А, 18–А].

7. Методом 3D печати получены периодические слоистые структуры, состоящие из легированного нанокуглеродным наполнителем полимерного слоя, разделенного слоем диэлектрического материала, а также прессованные структуры на их основе [3–А, 4–А].

8. Численно и экспериментально исследован электромагнитный отклик полученных периодических структур в диапазонах частот 26–37 ТГц и 0.1–1 ТГц. Управление электромагнитными свойствами созданных периодических структур в исследуемых диапазонах возможно путем регулирования количества углеродсодержащих слоев (концентрации углеродного наполнителя). Продемонстрировано, что слоистые структуры, содержащие всего один слой нанокуглеродного наполнителя, пропускают 18 % излучения СВЧ диапазона, обеспечивая поглощение на уровне 29 %. При этом, в зависимости от геометрии проведения эксперимента уровень поглощения может быть изменен. Показано, что для случая, когда излучение падает на периодическую слоистую структуру со стороны полимерного слоя, наблюдаются четко выраженные максимумы поглощения, достигающие 100 % на частотах 0.46 ТГц и 0.76 ТГц [3–А].

9. Показано, что абсолютное значение мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости периодической слоистой структуры, содержащей один слой нанокуглеродного наполнителя, больше ($\epsilon''=30$ на 0.3 ТГц), чем действительной части ($\epsilon'=16$ на 0.3 ТГц), при этом оба значения уменьшаются с частотой в ТГц частотном диапазоне [3–А].

10. В СВЧ диапазоне поглощение ЭМ излучения исследуемых диапазонов прессованными структурами достигает 40 % для системы, содержащей 3 углеродных слоя. Действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ' прессованных 3D печатных структур на частоте 30 ТГц составляет 65 и 105 для систем, содержащих 1 и 3 слоя углеродного наполнителя, соответственно, и уменьшается с ростом частоты. При этом абсолютные значения действительной и мнимой компонент близки, особенно в области высоких частот 0.2–0.6 ТГц. Электропроводность на частоте 0.5 ТГц увеличивается с 400 См/м до 560 См/м для BML-1 и BML-3, соответственно. При этом, наблюдается улучшение механических свойств по сравнению с используемой полимерной матрицей (модуль упругости достигает 0.8 ГПа для BML-3) [4–А, 10–А].

Рекомендации по практическому использованию результатов

Результаты проведенных исследований могут быть использованы для создания функциональных покрытий, эффективно взаимодействующих с электромагнитным излучением СВЧ и ТГц диапазонов частот. Пленки на основе графена могут применяться при разработке детекторов и сенсоров, требующих концентрации энергии в малом объеме пространства ввиду высоких значений поглощения электромагнитного излучения СВЧ и ТГц диапазонов частот. Полученные нанометровые пленки на основе фторированного графена могут быть использованы в областях, связанных с экранировкой в СВЧ диапазоне, а также в качестве поляризатора (фильтра) ТГц излучения. Периодические слоистые структуры, полученные методом 3D печати, а также прессованные структуры на их основе, преимущественно отражающие или поглощающие высокочастотное излучение, могут быть использованы как широкополосные поглотители в защищенных электронных схемах или в качестве маскирующих покрытий.

Результаты исследований используются в учебном процессе на кафедре физики твердого тела и нанотехнологий физического факультета БГУ в лекционном курсе по учебной дисциплине «Физика конденсированного состояния» и на кафедре полимерных композиционных материалов Белорусского государственного технологического университета в лекционном курсе по учебной дисциплине «Технология композиционных материалов» (получены акты о практическом использовании результатов исследования в образовательном процессе).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ

Статьи в научных рецензируемых изданиях, включенных в перечень изданий, и в иностранных научных изданиях

1. Multilayered Graphene in K_a-Band: Nanoscale Coating for Aerospace Applications / P. Kuzhir, N. Volynets, S. Maksimenko, T. Kaplas, Yu. Svirko // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2013. – Vol. 13, № 8. – P. 5864-5867.

2. Электромагнитные свойства фторографена в микроволновой области частот / Н.И. Волынец, О.Г. Поддубская, П.П. Кузир, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. – Т. 58, №8/3. – С. 156-158.

3. Electromagnetic and thermal properties of three-dimensional printed multilayered nano-carbon/poly(lactic) acid structures / A. Paddubskaya, N. Valynets, P. Kuzhir, K. Batrakov, S. Maksimenko, R. Kotsilkova, H. Velichkova, I. Petrova, I. Biró, K. Kertész, G.I. Márk, Z.E. Horváth, L.P. Biró // Journal of Applied Physics. – 2016. – Vol. 119, iss. 13. – P. 135102 (1–9).

4. Mechanical and electromagnetic properties of 3D printed hot pressed nanocarbon/poly(lactic) acid thin films / R. Kotsilkova, E. Ivanov, P. Todorov, I. Petrova, N. Volynets, A. Paddubskaya, P. Kuzhir, V. Uglov, I. Biró, K. Kertész, G.I. Márk, L.P. Biró // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 121. – P. 064105 (1-8).

5. Main principles of passive devices based on graphene and carbon films in microwave – THz frequency range / P.P. Kuzhir, A.G. Paddubskaya, N.I. Volynets, K.G. Batrakov, T. Kaplas, P. Lamberti, R. Kotsilkova, P. Lambine // Journal of Nanophotonics. – 2017. – Vol. 11 (3). – P. 032504 (1–19).

6. Fluorination as Effective Method for Tuning the Electromagnetic Response of Graphene / N.I. Valynets, A.G. Paddubskaya, P.P. Kuzhir, V.I. Sysoev, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub // Physica Status Solidi B. – 2018. – Vol. 255, iss. 1. – P. 1700226 (1–5).

7. Fluorinated graphene grating metasurface for terahertz dark state excitation / N.I. Valynets, A.G. Paddubskaya, V.I. Sysoev, D.V. Gorodetskiy, L.G. Bulusheva, A.V. Okotrub // Nanotechnology. – 2023. – Vol. 34. – P. 185703 (1–8).

Статьи в сборниках материалов научных конференций

8. Multilayered graphene in microwaves / P. Kuzhir, N. Volynets, S. Maksimenko, T. Kaplas, Yu. Svirko // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: reviews and short notes of Internat. Conf. Nanomeeting – 2013,

Minsk, May 28–31, 2013 / Ed. by V.E. Borisenko [et. al]. – World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2013. – P. 210-213.

9. Fluorographene in microwaves / N. Valynets, P. Kuzhir, V. Sysoev, L. Bulusheva, A. Okotrub // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: reviews and short notes of Internat. Conf. Nanomeeting – 2015, Minsk, May 26–29, 2015 / Ed. by V.E. Borisenko [et. al]. – World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2015. — P. 222-224.

10. THz and microwave properties of 3D-printed nanocarbon based multilayers [Electronic resource] / P. Kuzhir, A. Paddubskaya, N. Volynets, R. Kotsilkova, E. Ivanov, I. Biró, G.I. Márk, L.P. Biró, S. Maksimenko // ICEAA`17 : proc. of the 2017 Internat. Conf. on Electromagnetics in Advanced Applications (ICEAA), Verona, Italy, Sept. 11-15, 2017. – P. 822–823. – Mode of access: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8065377>. – Date of access: 01.03.2024.

Тезисы

11. Multi-layerd graphene in microwaves / P. Kuzhir, N. Valynets, A. Paddubskaya, S. Voronovich, K. Batrakov, S. Maksimenko, T. Kaplas, Y. Svirko // Functional materials and Nanotechnologies : book of abstracts of Internet. conf, Tartu, Estonia, April 21-24, 2013 / Institute of Physics, University of Tartu, ed. by T. Plank, R. Pärna. – Tartu, 2013. – P. 78.

12. Nanocarbon based composites vs fluorinated graphene: dielectric and electromagnetic properties / N. Valynets, P. Kuzhir, A. Paddubskaya, M. Shuba, S. Maksimenko, V. Sysoev, V. Tur, L. Bulusheva, A. Okotrub, J. Macutkevici, J. Banys, F. Micciulla, L. Coderoni, S. Bellucci, V. Fierro, V. Ksenevich, N. Gorvachuk, T. Veselova, N. Poklonski, A. Wieck, G. Rinaldi, A. Celzard // Proceedings of The Fourth International Workshop on Nanocarbon Photonics and Optoelectronics (NPO 2014), Polvijärvi, Finland, 28 July – 1 August 2014 / University of Eastern Finland, Institute of Photonics, ed. by Y. Svirko, A. Obraztsov. – University of Eastern Finland, Institute of Photonics. – Joensuu, Finland, 2014. – P. 110.

13. Graphene/polymer sandwiches at high frequencies. Influence of cvd graphene quality on the electromagnetic shielding performance / K. Batrakov, P. Kuzhir, S. Maksimenko, A. Paddubskaya, N. Volynets, T. Kaplas, Yu. Svirko, M. Lobet, N. Reckinger, Ph. Lambin // Первая российская конференция «Графен: молекула и 2D-кристалл» : программа и сб. тез. докл., Новосибирск, 8-12 сентября 2015 г. / ФГБУН «Ин-т неорганич. химии им. А.В. Николаева СО РАН», ФГБУН «Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», ФГБУН «Ин-т физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН», ФГБУН «Ин-т общей и неорганич. химии им. Н.С. Курнакова РАН», ФГАОУ ВО «Новосиб. нац. исслед. гос. ун-т». - Новосибирск, 2015. – С. 30.

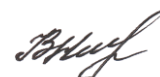
14. Graphene/polymer sandwiches at high frequencies. Influence of cvd graphene quality on the lectromagnetic shielding performance / K. Batrakov, P. Kuzhir, S. Maksimenko, A. Paddubskaya, N. Volynets, T. Kaplas, Yu. Svirko, M. Lobet, N. Reckinger, Ph. Lambin // Baltic Polymer Symposium – 2015 : programme and proc., Sigulda, Latvia, Sept. 16-18 2015 / Riga Technical University, Institute of Polymer Materials. – Riga, 2015. – P. 36.

15. Carbonaceous nano-films for microwave shielding applications [Electronic resource] / P. Kuzhir, A. Paddubskaya, N. Valynets, K. Batrakov, S. Maksimenko, T. Kaplas, Y. Svirko // SIWAN7. 7th Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience, Szeged, Hungary, October 12-15, 2016. – P. 40. – Mode of access: https://publicatio.bibl.u-szeged.hu/26741/1/SIWAN_2016_3127600.pdf. – Date of access: 01.03.2024.

16. Углеродные 2D поверхности в задачах электромагнитной совместимости 5G / П.П. Кузир, О.Г. Поддубская, Н.И. Волынец, К.Г. Батраков, С.А. Максименко, Т. Каплас, Ю.П. Свирко // ГРАФЕН. Молекула и 2D-кристалл : программа и сб. тез. Второй российской конф., Новосибирск, 7-11 авг. 2017 г. / ФГБУН «Ин-т неорганич. химии им. А.В. Николаева СО РАН», ФГБУН «Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», ФГБУН «Ин-т физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН», ФГБУН «Ин-т общей и неорганич. химии им. Н.С. Курнакова РАН», ФГАОУ ВО «Новосиб. нац. исслед. гос. ун-т». – Новосибирск, 2017. – С. 77.

17. Решетчатая структура на основе фторированного графена в качестве поляризатора ТГц излучения [Электронный ресурс] / Н.И. Волынец, О.Г. Поддубская, В.И. Сысоев, Д.В. Городецкий, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб // Углеродные наноструктуры, тонкие пленки и композиты: синтез, физико-химические свойства и применения : тез. докл. VI Белорус.-Рос. семинара-конф., Минск, 2–5 нояб. 2022 г. / Белорус. гос. ун-т, Ин-т ядерных проблем БГУ, Нац. исследоват. Томский гос. ун-т ; редкол.: С.А. Максименко (гл. ред.) [и др.]. – Минск, 2022. – С. 21. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).

18. Гибкие 2D и 3D структуры на основе графена для ТГц фотоники / Н.И. Волынец, О.Г. Поддубская, В.И. Сысоев, Д.В. Городецкий, Л.Г. Булушева, А.В. Окотруб // Графен: молекула и 2D кристалл : сб. тез. докл. Четвертой российской конф., Новосибирск, 14-18 авг. 2023 г. / ФГАОУ ВО «Новосиб. нац. исслед. гос. ун-т», ФГБУН «Ин-т неорганич. химии им. А.В. Николаева СО РАН», ФГБУН «Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», ФГБУН «Ин-т физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН», ФГБУН «Ин-т общей и неорганич. химии им. Н.С. Курнакова РАН», СО РАН. – Новосибирск, 2023. – С. 23.



РЕЗЮМЕ

Волынец Надежда Игоревна

Электромагнитные свойства тонкопленочных структур на основе графена

Ключевые слова: тонкопленочные структуры, графен, электромагнитные свойства, пассивные оптические элементы, СВЧ и ТГц диапазоны частот.

Цель работы: получить тонкие проводящие пленки на основе графеновых наноструктур различной морфологии (многослойный графен, химически модифицированный графен); создать с использованием аддитивных технологий периодические слоистые структуры на основе полимерных материалов с нанougлеродными включениями; установить закономерности изменения характеристик поглощения и отражения электромагнитного излучения СВЧ и ТГц диапазонов в зависимости от морфологии, структуры и функционального состава графеновых наноструктур, а также определить возможность применения полученных материалов в качестве основных рабочих элементов пассивных оптических устройств (поглотитель, защитный экран, фильтр, поляризатор) исследуемых диапазонов частот.

Методы исследования и использованная аппаратура: универсальная трубчатая печь Carbolite Gero; лазерный гравёр, оснащенный УФ лазером; 3D принтер. Спектроскопические и микроскопические методы исследования. Оборудование для анализа высокочастотного отклика полученных структур: скалярный анализатор цепей P2 – 408 P, терагерцовый спектрометр (T-SPEC Exspla) с возможностью измерения ЭМ отклика в режиме на прохождение и на отражение, а также анализа угловых и поляризационных зависимостей.

Полученные результаты и их новизна: 1) впервые получены экранирующие пленки на основе графена и химически модифицированного графена для СВЧ и ТГц диапазонов частот, исследованы их электромагнитные характеристики; 2) впервые получены тонкие поляризационно-чувствительные компоненты (поляризатор или фильтр) ТГц диапазона частот на основе решетчатых структур из пленки фторированного графена; 3) установлена зависимость электромагнитного отклика периодической системы слоев, обладающих различной электрической проводимостью, от ее структурных параметров.

Рекомендации по использованию и область применения: результаты проведенных исследований могут быть использованы для создания функциональных покрытий, эффективно взаимодействующих с электромагнитным излучением СВЧ и ТГц диапазонов частот. Полученные нанометровые пленки на основе фторированного графена могут быть использованы в областях, связанных с экранировкой в СВЧ диапазоне, а также в качестве поляризатора (фильтра) ТГц излучения. Пленки на основе графена могут быть использованы при разработке детекторов и широкополосных поглотителей.

РЭЗІЮМЕ

Валынец Надзея Ігараўна

Электрамагнітныя ўласцівасці тонкапленкавых структур на аснове графену

Ключавыя словы: тонкапленкавыя структуры, графен, электрамагнітныя ўласцівасці, пасіўныя аптычныя элементы, звышвысокачастотны (ЗВЧ), ТГц дыяпазон частот.

Мэта працы: атрымаць тонкія электраправодныя плёнкi на аснове графенавых нанаструктур рознай марфалогіі (шматслойны графен, хімічна мадыфікаваны графен); стварыць з выкарыстаннем адытыўных тэхналогій перыядычныя слаістыя структуры на аснове палімерных матэрыялаў з нанавугляроднымі ўключэннямі; ўсталяваць заканамернасці змены характарыстак паглынання і адлюстравання электрамагнітнага выпраменьвання ЗВЧ і ТГц дыяпазонаў ў залежнасці ад марфалогіі, структуры і функцыянальнага складу графенавых нанаструктур, а таксама вызначыць магчымасць ужывання атрыманых матэрыялаў у якасці пасіўных аптычных элементаў (паглынальнік, ахоўны экран, фільтр, палярызатар) ЗВЧ і ТГц дыяпазонах частот.

Метады даследавання і выкарыстаная апаратура: ўніверсальная трубчатая печ Carbolite Gero; лазерны гравёр, абсталяваны УФ лазерам; 3D прынтар. Спектраскапічныя і мікраскапічныя метады даследавання. Абсталяванне для аналізу высокачастотных ўласцівасцяў атрыманых структур: скалярны аналізатар цэп P2 – 408 P, ТГц спектрометр (T-SPEC Exspla) з магчымасцю вымярэння ЭМ ўласцівасцяў ў рэжыме праходжання і адлюстравання, а таксама аналізу вуглавых і палярызацыйных залежнасцей.

Атрыманы вынікі і іх навізна: 1) упершыню атрыманы плёнкi, якія экраніруюць вылучэнне ЗВЧ і ТГц дыяпазона частот на аснове графену і хімічна мадыфікаванага графену, даследаваны іх электрамагнітныя характарыстыкі, 2) упершыню атрыманы тонкія палярызацыйна-адчувальныя кампаненты (палярызатар або фільтр) ТГц дыяпазону частот на аснове рашоткавай структуры з плёнкi фтарыраванага графену, 3) устаноўлены ўзаемасувязі паміж складам перыядычных слаістых структур з углеродным напаўняльнікам і іх электрамагнітнымі ўласцівасцямі.

Рэкамендацыі па выкарыстанню і галіна ўжывання: вынікі праведзенага даследавання могуць быць выкарыстаны для стварэння функцыянальных пакрыццяў, эфектыўна ўзаемадзейнічаючых з электрамагнітным вылучэннем ЗВЧ і ТГц дыяпазону частот. Атрыманыя нанаметровыя плёнкi на аснове фтарыраванага графена могуць быць выкарыстаны для антыстатычнай экраніроўкі ў дыяпазоне ЗВЧ, а таксама ў якасці палярызатара (фільтра) ТГц вылучэння. Плёнкi на аснове графену могуць быць выкарыстаны пры распрацоўцы дэтэктараў і шырокапалосных паглынальнікаў.

SUMMARY

Valynets Nadzeya

Electromagnetic properties of graphene-based thin films

Keywords: graphene films, electromagnetic properties, passive optical elements, microwave optics, terahertz optics.

The goal of the present research is to obtain thin conductive films based on graphene nanostructures of various morphologies (multilayer graphene, chemically modified graphene); to create periodic layered structures based on polymer materials with nanocarbon inclusions using additive technologies; to establish changes in the characteristics of absorption and reflection of electromagnetic radiation in the microwave and THz ranges depending on the morphology, inner structure and functional composition of graphene nanostructures, as well as to determine the possibility of using the obtained materials as passive optical elements (absorbers, electromagnetic shields, filters, polarizers, etc.) in microwave and THz frequency ranges.

Research methods: the synthesis of graphene by chemical vapor deposition method was performed using Carbolite Gero universal furnace, the profiling of fluorinated graphene (FG) films was done using a laser engraver with ultraviolet laser, periodic layered structures were prepared using filament deposition 3D printer. Equipment for spectroscopic and microscopic characterization. The high-frequency response of the obtained structures was investigated by means of scalar network analyzer R2-408R and terahertz spectrometer (T-SPEC Expla) with the possibility of measuring the EM response in the transmission and reflection modes, as well as the angular and polarization dependencies characterization.

Obtained results and their novelty: 1) shielding films for microwave and THz frequency ranges based on chemically modified graphene were obtained, their electromagnetic characteristics were studied; 2) thin polarization-sensitive components (polarizers or filters) in the THz frequency range were created using the lattice structures made of fluorinated graphene film; 3) the relations between composition of periodic layered structures with carbon filler and their electromagnetic properties. The relation between the electromagnetic properties of the system of periodic layers with different conductivity and its structural parameters was established.

Recommendations for use and field of application: the results of the study can be used for the creation of functional coatings that effectively interact with electromagnetic radiation in the microwave and THz frequency ranges. The obtained films based on fluorinated graphene can be used for electromagnetic shielding in the microwave range and as polarizers or filters in the THz range. Graphene films can be used to achieve broadband electromagnetic shielding in protected electronic circuits or to solve the problem of electromagnetic pollution.

