

На правах рукописи

Нуриахметов Заур Наилевич

Функциональные материалы на основе графена и углеродных нанотрубок для применения в СВЧ технике

Специальность 1.3.2 «Приборы и методы
экспериментальной физики»

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

Научный консультант:

Доктор физико-математических наук

Смовж Дмитрий Владимирович

Новосибирск - 2025

Работы выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования Новосибирском национальном исследовательском государственном университете (Новосибирский государственный университет) и **Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте Химической Кинетики и Горения Сибирского отделения Российской академии наук.**

Научный руководитель

Черноусов Юрий Дмитриевич

к.т.н., с.н.с. лаб.

Быстропротекающих процессов
ФГБУН ИХКГ СО РАН

Научный консультант

Смовж Дмитрий Владимирович

Д. ф.-м. н. зав. Лаб. 4.2 ФГБУН ИТ
СО РАН

Официальные оппоненты

Винс Виктор Генрихович

д. ф.-м. н.

Красников Дмитрий Викторович

к.х.н. старший преподаватель
Сколковский Институт науки и
технологий, лаборатория
наноматериалов

Ведущая организация

Защита диссертации состоится.....

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Современное развитие СВЧ-техники и СВЧ-электроники, телекоммуникационных систем и ускорительной техники предъявляет все более жесткие требования к стабильности, надежности и предельным рабочим параметрам используемых компонентов. Прогресс в данных областях сдерживается рядом фундаментальных физических и технологических проблем, ключевыми из которых в контексте настоящей работы являются:

Деградация электродинамических характеристик резонаторов и волноводных трактов из-за физико-химических процессов на их токопроводящих поверхностях. Окисление, адсорбция примесей и рост шероховатости приводят к увеличению поверхностного сопротивления и, как следствие, к снижению добротности и эффективности СВЧ-устройств. Существующие методы пассивации, как правило, основаны на нанесении толстых (микронных) металлических покрытий, которые, решая проблему коррозии, сами вносят значительные омические потери [1, 2, 3]. Несмотря на обширные исследования защитных свойств графена, большинство из них сфокусировано на долгосрочной атмосферной коррозии. При этом в литературе практически отсутствуют комплексные исследования, влияния технологических этапов синтеза CVD-синтеза графена на конечные СВЧ-параметры реальных резонаторов.

Второй проблемой, критически важной для вакуумных СВЧ-приборов, является возникновение вторично-эмиссионного резонансного разряда (мультипактора), который ограничивает предельную рабочую мощность. Несмотря на то, что материаловедческий подход, основанный на снижении коэффициента вторичной электронной эмиссии (КВЭ) поверхностей, является наиболее универсальным, подавляющее большинство исследований по применению графена в этой области носит теоретический характер или ограничивается измерением КВЭ на отдельных образцах [4, 5]. Прямая экспериментальная демонстрация подавления мультипактора в условиях действующего СВЧ-резонатора с графеновым покрытием до сих пор не проводилась.

Третья проблема связана с растущей потребностью в новых, легких и технологичных материалах для электромагнитного экранирования и поглощения. Перспективные композиты на основе углеродных нанотрубок (УНТ) сталкиваются с двумя фундаментальными барьерами, препятствующими их широкому внедрению. Во-первых, это технологическая сложность обеспечения равномерного диспергирования УНТ в полимерных матрицах [6]. Во-вторых, это отсутствие подходов к независимому управлению диэлектрическими и магнитными свойствами композитов, что необходимо для создания материалов с оптимальным согласованием импедансов [7].

Таким образом, разработка и комплексное исследование функциональных материалов на основе графена и УНТ для решения

обозначенных проблем является актуальной и практически значимой научно-технической задачей, направленной на закрытие существующих "белых пятен" на стыке физики, химии и материаловедения.

Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является установление фундаментальных закономерностей, связывающих структуру и физико-химические свойства материалов на основе графена и УНТ с их электродинамическим откликом в СВЧ-диапазоне, и разработка на этой основе научно-технологических подходов к созданию функциональных элементов для высокочастотной электроники.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Экспериментально исследовать влияние отжига при 1343 К и графенового покрытия на ключевые электродинамические характеристики (добротность, резонансную частоту) медного полого СВЧ резонатора.
2. Экспериментально исследовать развитие вторично-эмиссионного резонансного разряда в СВЧ-резонаторе с медными электродами и доказать эффективность его подавления путем нанесения на рабочие поверхности покрытия из CVD-графена.
3. Разработать и исследовать простой и масштабируемый метод получения гибких экранирующих СВЧ излучение пленок на основе УНТ.
4. Разработать подход к созданию СВЧ-функциональных композитов на основе гибридных наполнителей: УНТ и ценосфера золы уноса (ЦС).

Научная новизна

1. Впервые экспериментально исследовано комплексное влияние полного технологического цикла CVD-синтеза графена на электродинамические характеристики медного СВЧ резонатора. Установлено, что основной вклад в улучшение добротности вносит стадия высокотемпературного отжига, а роль графена является защитной, предотвращая последующую деградацию характеристик.
2. Впервые экспериментально продемонстрировано подавление мультиапторного разряда при исследуемых параметрах ($f \cdot d \approx 9.5 \text{ ГГц} \cdot \text{мм}$, импульсная СВЧ мощность $P < 100 \text{ Вт}$), в действующем СВЧ-резонаторе путем нанесения на медные электроды покрытия из многослойного CVD-графена.
3. Предложен и апробирован простой и масштабируемый метод получения экранирующих тонкоплёночных покрытий на основе аэрозольного напыления дисперсий содержащих углеродные наноструктуры. Разработана и применена прецизионная резонансная методика для измерения поверхностной проводимости таких пленок.
4. Впервые предложена и реализована концепция создания СВЧ-функциональных композитов на основе прямого синтеза УНТ на металлизированных ценосферах, позволяющая осуществлять независимое управление диэлектрическими (за счет УНТ) и магнитными (за счет металлического слоя) свойствами материала.

Научная значимость и практическая ценность работы

Научная значимость работы заключается в получении новых экспериментальных данных, расширяющих фундаментальные представления о взаимодействии электромагнитного излучения с углеродными наноструктурами и композитами на их основе.

- Получены новые экспериментальные данные о влиянии атомарно-тонких углеродных покрытий (графена) на процессы поверхностных СВЧ-потерь и вторичной электронной эмиссии.
- Установлены ключевые закономерности, связывающие структуру иерархических композитов "УНТ-Fe-ЦС" с их комплексными диэлектрической и магнитной проницаемостями. Экспериментально продемонстрирована возможность независимого управления диэлектрическими (за счет УНТ) и магнитными (за счет слоя Fe) потерями в таких системах. Полученные результаты вносят вклад в научные основы дизайна и создания легковесных метаматериалов с заранее заданными СВЧ-свойствами.

Практическая ценность работы определяется тем, что полученные результаты и разработанные подходы могут быть непосредственно использованы для решения актуальных инженерно-технических задач:

- Для вакуумной СВЧ-техники и ускорителей заряженных частиц: Разработанная методика пассивации медных поверхностей и подавления мультиапторного разряда с помощью CVD-графена может быть применена для повышения долговременной стабильности, увеличения предельной рабочей мощности и надежности мощных СВЧ-устройств (клистронов, резонаторов ускорителей).
- Для аэрокосмической отрасли, электроники и телекоммуникаций: Предложенные простые и масштабируемые методы получения экранирующих пленок на основе УНТ и композитов с легковесными ценосферами, могут быть использованы при создании эффективных и технологичных средств защиты от электромагнитного излучения, заменяющих традиционные тяжелые и подверженные коррозии металлические экраны.
- Для материаловедения и аддитивных технологий: Разработанный подход к созданию иерархических наполнителей с независимым управлением диэлектрическими и магнитными свойствами может служить основой для проектирования нового поколения функциональных материалов (метаматериалов) с заранее заданными СВЧ-характеристиками для 3D-печати и других аддитивных технологий.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных аттестованных измерительных приборов, воспроизводимостью экспериментов, а также хорошим согласием полученных данных с фундаментальными физическими моделями и результатами других авторов.

Методология и методы исследования

В работе использовался комплекс современных экспериментальных методов, включая: методы синтеза наноматериалов (химическое осаждение из газовой фазы, магнетронное распыление), методы структурной характеризации (сканирующая электронная микроскопия, комбинационная спектроскопия света, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия), а также специализированные методы исследования СВЧ-свойств (резонаторные методы, широкополосные измерения S-параметров в волноводном и коаксиальном трактах с последующей обработкой по алгоритму Николсона-Росса-Вейра).

Положения, выносимые на защиту

1. Технологический процесс CVD роста графена на медной поверхности является эффективным методом улучшения и стабилизации электродинамических характеристик полых СВЧ-резонаторов: стадия отжига при 1343 К приводит к росту собственной добротности на $\approx 3.5\%$ за счет рекристаллизации меди, а последующее нанесение графенового слоя обеспечивает долговременную стабильность этого значения благодаря пассивации поверхности и при этом не изменяет величину добротности.
2. Покрытие из многослойного CVD-графена является эффективным средством подавления вторично-эмиссионного резонансного разряда на медной поверхности в исследованном диапазоне параметров ($f \cdot d \approx 9.5$ ГГц·мм, импульсная СВЧ мощность $P < 100$ Вт), что обусловлено снижением коэффициента вторичной электронной эмиссии.
3. Разработанный метод аэрозольного напыления суспензий ОУНТ является простым и масштабируемым способом получения гибких экранирующих пленок с эффективностью экранирования до 60 дБ в S-диапазоне. Установлено, что ключевым фактором, определяющим электродинамические свойства таких пленок, является качество переколяционной сети.
4. Иерархические наполнители, полученные методом прямого CVD-синтеза УНТ на поверхности ценосфер, предварительно покрытых слоем железа, позволяют создавать композитные материалы с независимым управлением диэлектрическими и магнитными свойствами: углеродные нанотрубки определяют диэлектрические потери, а ферромагнитный слой – магнитный отклик материала.

Личный вклад автора и степень достоверности

Личный вклад автора состоит в постановке задач исследования, разработке и создании экспериментальных установок, проведении всех основных экспериментов по синтезу и характеризации материалов, обработке и анализе полученных данных, формулировке научных выводов и написании публикаций по теме диссертации.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современных аттестованных измерительных приборов, воспроизводимостью экспериментов, а также хорошим согласием полученных данных с фундаментальными физическими моделями и результатами других авторов.

Апробация результатов

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на 12 конференциях: Международная научная студенческая конференция - МНСК-2022., Новосибирск – 2022. I Всероссийская научная конференция с международным участием Енисейская теплофизика - 2023, Красноярск, четвёртая российская конференция ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D-КРИСТАЛЛ. Новосибирск – 2023. Russian Particle Accelerator Conference (RuPAC'23) – Новосибирск – 2023. Международная научная студенческая конференция МНСК-2023. Новосибирск – 2023. Двадцать восьмая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых ВНКСФ-28, Международная научная студенческая конференция МНСК-2024.Новосибирск – 2024, IX Всероссийская конференция ТФГ-2024, Россия, Сочи. 6th International Conference on New Materials and High Technologies Россия, Томск 2024, Пятая российская конференция «ГРАФЕН: МОЛЕКУЛА И 2D-КРИСТАЛЛ». Новосибирск – 2025.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 17 работ, включая 5 статей в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК и индексируемых в международных базах данных Scopus/Web of Science, 4 из них обладают 1 уровнем белого списка журналов, а также 12 из них в тезисах докладов конференций.

Соответствие специальности 1.3.2

Диссертационная работа выполнена в рамках научной специальности 1.3.2. «Приборы и методы экспериментальной физики», поскольку решение поставленных задач потребовало разработки и применения новых экспериментальных методов и установок для исследования физических явлений в СВЧ-диапазоне.

В частности, работа напрямую соответствует следующим направлениям исследований паспорта данной специальности:

Изучение физических явлений и процессов, которые могут быть использованы для создания принципиально новых приборов и методов экспериментальной физики (п. 1 Паспорта). В работе исследованы процессы взаимодействия СВЧ-излучения с углеродными наноструктурами, что послужило основой для создания новых функциональных материалов и методов их характеризации.

Разработка новых принципов и методов измерений физических величин..., позволяющих существенно увеличить точность, чувствительность и быстродействие измерений (п. 2 Паспорта). Разработана и апробирована прецизионная резонансная методика измерения поверхностной проводимости тонких пленок, обладающая повышенной точностью и рабочестью по сравнению со стандартными широкополосными методами.

Разработка и создание научной аппаратуры и приборов (п. 3 Паспорта) и экспериментальных установок (п. 6 Паспорта) для проведения экспериментальных исследований. Для решения поставленных задач были спроектированы, изготовлены и аттестованы специализированные СВЧ-

резонаторы: резонатор на запертой моде для исследования малых изменений поверхностного сопротивления и тороидальный резонатор для изучения мультиакторного разряда.

Моделирование физических явлений и процессов (п. 10 Паспорта). Проведено численное электродинамическое моделирование разработанных измерительных ячеек для анализа распределения полей, расчета их ключевых параметров и теоретического обоснования условий возникновения мультиакторного разряда.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы, включающего 255 наименований, и 1 приложения. Работа изложена на 183 страницах, содержит 48 рисунков и 5 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, описана разработанность темы, сформулированы цели и задачи работы, научная новизна работы, приведены теоретическая и практическая значимости, методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности полученных результатов, личный вклад автора, сведения об апробации работы и соответствии специальности.

В **первой главе** диссертации представлен аналитический обзор литературы.

В **разделе 1.1** описаны физические основы работы СВЧ-резонаторов и проанализированы проблемы деградации их характеристик. Сформулирован вывод о том, что существующие пассивирующие покрытия, решая проблему коррозии, одновременно вносят фундаментальную проблему увеличения СВЧ-потерь.

В **разделе 1.2** рассмотрена проблема вторично-эмиссионного резонансного разряда (мультиактора) в вакуумной СВЧ технике. Подробно описана физика явления, основанная на лавинообразном размножении электронов, и сформулированы ключевые условия его возникновения: наличие резонансного движения электронов и коэффициент вторичной эмиссии (КВЭ) стенок, превышающий единицу. Также проведен анализ современных подходов к подавлению мультиакторного разряда: геометрические методы, сводящиеся к подбору геометрии устройства без резонансных условий; методы, основанные на приложении внешних полей для изменения траекторий вторичных электронов; материаловедческий подход – уменьшение коэффициента вторичной эмиссии материалов.

Раздел 1.3 проанализирована проблематика создания композитных материалов для экранирования и поглощения СВЧ-излучения. На основе анализа литературы выявлен ряд ключевых нерешенных задач в данной области, включая технологические (достижение однородной проводящей сети), эксплуатационные (сочетание электромагнитных и механических свойств) и электродинамические (вторичное ЭМ-загрязнение, механизмы поглощения). Рассмотрены графен и УНТ как перспективные материалы для

решения этих задач, приведены основные свойства и методы синтеза подобных структур.

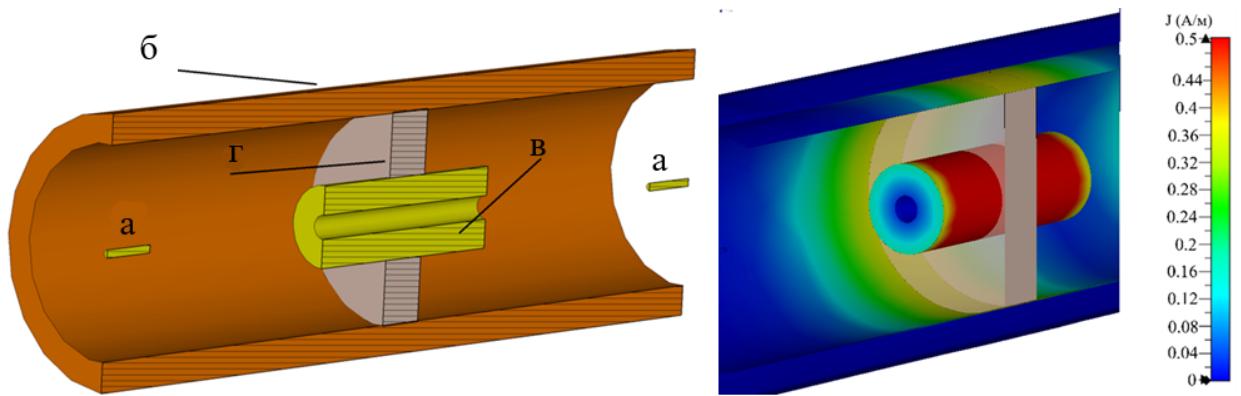
В разделе 1.4 на основе проведенного анализа сформулированы четыре конкретных "белых пятна", определяющих направления настоящего исследования:

- Отсутствие комплексных исследований влияния высокотемпературного отжига и графенового покрытия на СВЧ-характеристики резонаторов.
- Отсутствие прямой экспериментальной демонстрации подавления мультипактора графеном в действующих СВЧ-устройствах.
- Отсутствие простых и масштабируемых методов получения пленочных экранов на основе УНТ.
- Отсутствие подходов к созданию иерархических композитов с раздельно управляемыми свойствами.

В разделе 1.5 обобщены выявленные нерешенные проблемы и на их основе сформулированы цель и задачи настоящего диссертационного исследования.

Во второй главе диссертации проведено экспериментальное исследование влияния технологических процедур CVD-синтеза графена на электродинамические характеристики медного полого СВЧ-резонатора. Для решения поставленной задачи был разработан и изготовлен специализированный резонатор на запертой моде колебаний (Слева: Устройство резонатора: **а** – элементы ввода СВЧ сигнала коаксиального типа; **б** – внешний цилиндр резонатора; **в** – внутренний проводящий цилиндр, поверхность которого подвергается модификации; **г** – опорное фторопластовое кольцо. Справа: Распределение абсолютных значений поверхностных токов.

Рисунок 1 – Схема резонатора на запертой моде колебаний).



Слева: Устройство резонатора: **а** – элементы ввода СВЧ сигнала коаксиального типа; **б** – внешний цилиндр резонатора; **в** – внутренний проводящий цилиндр, поверхность которого подвергается модификации; **г** – опорное фторопластовое кольцо. Справа: Распределение абсолютных значений поверхностных токов.

Рисунок 1 – Схема резонатора на запертой моде колебаний

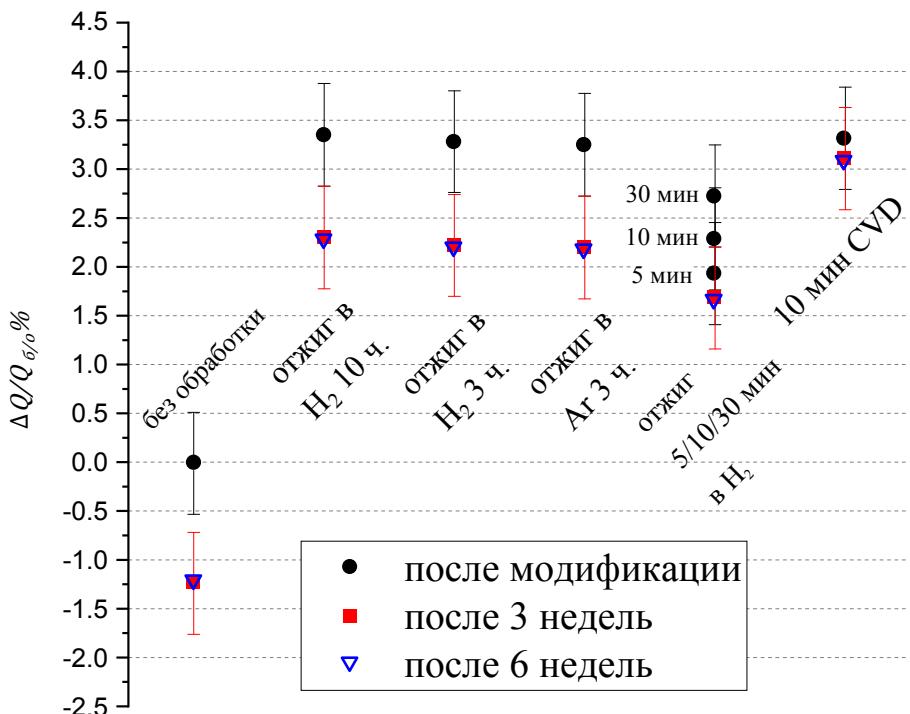
Ключевой особенностью данной конструкции, подтвержденной численным моделированием (Слева: Устройство резонатора: **а** – элементы ввода СВЧ сигнала коаксиального типа; **б** – внешний цилиндр резонатора; **в** – внутренний проводящий цилиндр, поверхность которого подвергается модификации; **г** – опорное фторопластовое кольцо. Справа: Распределение абсолютных значений поверхностных токов.

Рисунок 1 – Схема резонатора на запертой моде колебаний

, справа), является концентрация около 60% всех джоулевых потерь на сменном исследуемом образце (внутреннем цилиндре). При этом образец не имеет прямого металлического контакта с корпусом резонатора, что позволяет исключить погрешности, связанные с неконтролируемыми контактными сопротивлениями, и с высокой точностью ($\pm 0.5\%$) измерять малые изменения добротности.

В работе проведено сравнительное исследование образцов в исходном состоянии, после отжига при 1343 К и после нанесения покрытия из CVD-графена. Качество поверхности, микроструктура и наличие графена контролировались методами сканирующей электронной микроскопии (в том числе в режиме дифракции отраженных электронов, ДОЭ) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

В результате проведенных исследований установлено, что отжиг приводит к стабильному увеличению собственной добротности резонатора на $(3.5 \pm 0.5)\%$. Физическим механизмом данного улучшения является рекристаллизация и рост зерен меди, что подтверждено данными электронной микроскопии, представленными в разделе 2.3.3.



$Q_{б/o}$ – добротность без модификации поверхности, после изготовления. ΔQ – разность между $Q_{б/o}$ и измеряемой добротностью Q .

Рисунок

Показано, что слой CVD-графена, синтезированный на предварительно отожженной медной поверхности, не вносит измеримых дополнительных СВЧ-потерь. Добротность резонатора с графеновым покрытием в пределах погрешности совпадает с максимальной добротностью, достигнутой после отжига. Экспериментально доказана защитная функция графенового покрытия. $Q_{б/o}$ – добротность без модификации поверхности, после изготовления. ΔQ – разность между $Q_{б/o}$ и измеряемой добротностью Q .

Рисунок 2 представлена динамика изменения добротности образцов при их длительной выдержке в атмосферных условиях. Как видно из графика, все незащищенные образцы демонстрируют постепенную деградацию добротности, в то время как характеристики образца, покрытого графеном, остаются стабильными.

Таким образом, наблюдаемое улучшение характеристик резонатора обусловлено ростом зерен меди в процессе отжига, а роль графена является пассивирующей: он сохраняет достигнутое высокодобротное состояние, защищая очищенную поверхность от последующей деградации.

В третьей главе диссертации проведено экспериментальное исследование подавления вторично-эмиссионного резонансного разряда (мультипактора) с помощью графеновых покрытий.

Для решения поставленной задачи был разработан и создан специализированный экспериментальный стенд. Его основой является разработанный тороидальный резонатор, конструкция которого обеспечивает концентрацию СВЧ- поля в зазоре между сменными медными электродами (Рисунок 3).

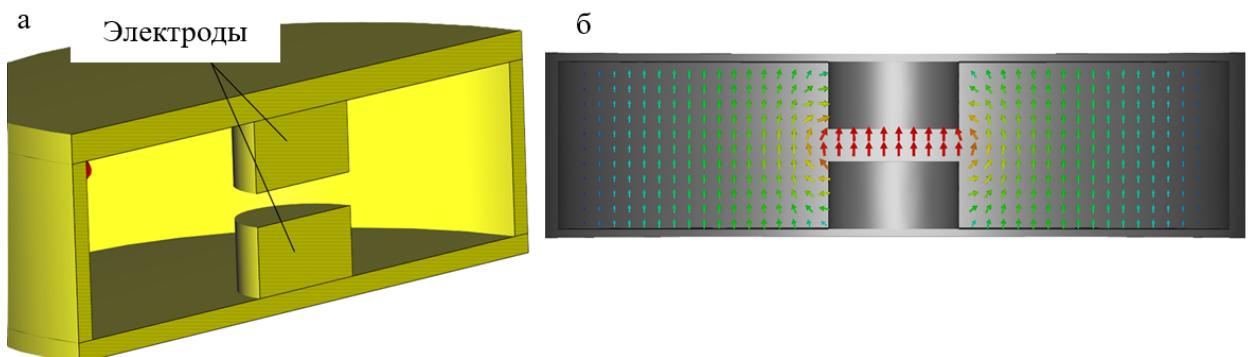


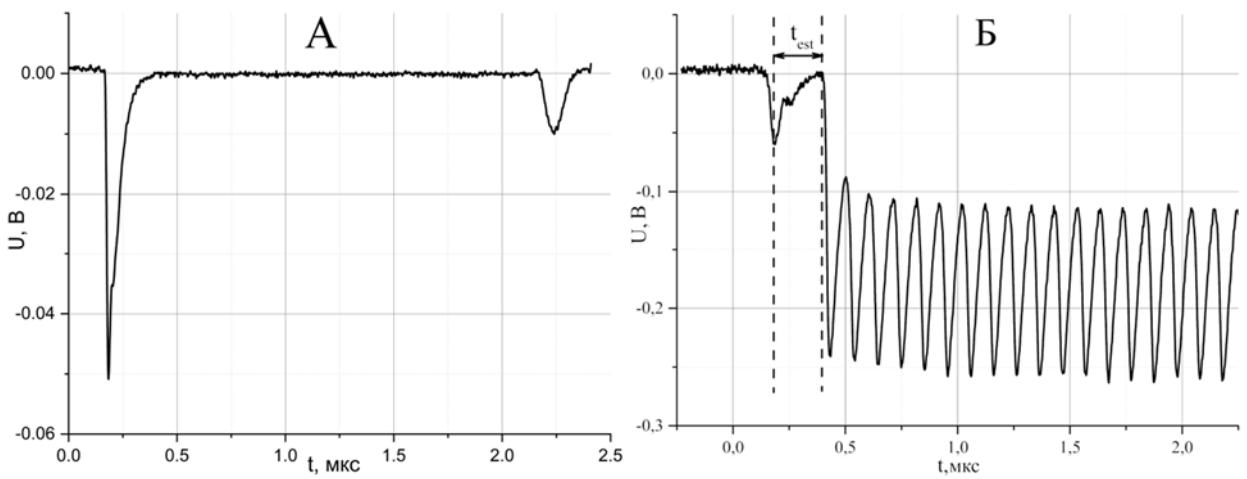
Рисунок 3 – а: Конструкция экспериментального резонатора. б: Расчётное распределение линий электрического поля в резонаторе на резонансной частоте. Цветом показана относительная величина поля

Измерения проводились на стенде с импульсной СВЧ мощностью до 100 Вт. Было проведено сравнительное исследование трех типов электродов: в исходном состоянии, после отжига и после нанесения покрытия из CVD-графена.

Методика регистрации факта возникновения и временных характеристик разряда основана на анализе формы огибающей отраженного СВЧ-сигнала. В отсутствие разряда сигнал имеет вид классической переходной характеристики (Рисунок 4А). При возникновении мультипактора форма сигнала качественно изменяется (Рисунок 4Б), что служит надежным индикатором наличия разряда. Временем развития разряда (t_{set}) считался интервал от начала импульса до момента установления стационарного сигнала.

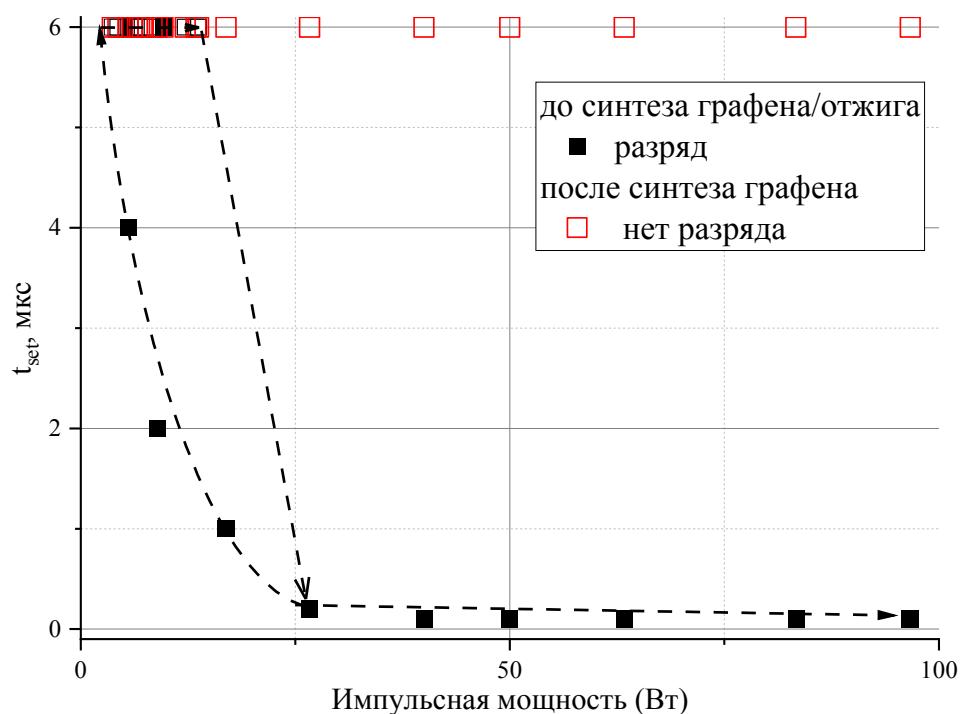
Основной результат главы представлен на Частота повторения импульсов 1 кГц и их длительность 6 мкс. Стрелками указано направление изменения мощности.

Рисунок 5. На графике показана зависимость времени развития разряда (t_{set}) от импульсной СВЧ-мощности для контрольных (чистая медь) и модифицированных (меди+графен) электродов.



а) в отсутствие разряда; б) при развитом мультипакторном разряде с указанием времени установления t_{set} .

Рисунок 4 – Форма огибающей отраженного СВЧ-сигнала



Частота повторения импульсов 1 кГц и их длительность 6 мкс. Стрелками указано направление изменения мощности.

Рисунок 5 – Зависимость времени установления разряда от импульсной СВЧ мощности

Как видно из графика, для контрольных медных образцов наблюдается устойчивый мультипакторный разряд с пороговой мощностью возникновения ≈12 Вт, что соответствует 7-9 порядку мультипактора при данной геометрии резонатора. При превышении этого порога время развития разряда резко сокращается до сотен наносекунд.

После нанесения на электроды покрытия из многослойного CVD-графена (качество которого контролировалось методом КРС, раздел 3.3.1)

картина кардинально меняется: признаки мультиакторного разряда не наблюдались во всем исследованном диапазоне мощностей до 100 Вт.

В выводах к главе (**раздел 3.4**) заключается, что покрытие из CVD-графена является эффективным средством полного подавления мультиакторного разряда в исследованном диапазоне параметров. Наблюдаемый эффект объясняется фундаментальной причиной – снижением коэффициента вторичной электронной эмиссии поверхности, известным из литературных данных для графеновых и графитоподобных покрытий.

В **четвертой главе** решены следующие научно-технические задачи: разработан простой и масштабируемый метод получения гибких экранирующих пленок и предложена прецизионная резонансная методика для измерения их поверхностной проводимости.

Метод получения основан на аэрозольном напылении суспензий ОУНТ на диэлектрическую подложку. Были исследованы пленки, полученные из различных сред-носителей (вода, этанол, суспензия с ПАВ), с использованием ОУНТ производства TUBALL: очищенных и неочищенных от катализатора синтеза. Для измерения проводимости были применены стандартный широкополосный (TRL) и разработанный резонансный метод; их теоретическое обоснование и описание экспериментальных установок приведено в **разделе 4.2.3**.

Резонансная методика основана на измерении изменения добротности прямоугольного резонатора (Рисунок 6) при замене его торцевых стенок на исследуемые образцы. Аналитически описанное распределение полей в прямоугольном резонаторе позволяет получить выражение связывающее изменение добротности с разницей поверхностных сопротивлений меди (R_{cu}) и образца (R_{sample}): $\frac{1}{Q_0^{cu}} - \frac{1}{Q_0^{sample}} = K_{geom}(R_{cu} - R_{sample})$ где K_{geom} – геометрический фактор, зависящий только от размеров резонатора и типа колебаний. Таким образом, измерив две величины добротности и зная R_{cu} , можно однозначно определить искомое поверхностное сопротивление образца R_{sample} . Полный вывод соотношений для добротности резонатора с учетом вкладов от каждой из стенок приведен в **Приложении А** диссертации. Поверхностное сопротивление, в свою очередь, связано с удельной проводимостью (σ) и толщиной (d) пленки. В общем случае, $R_{sample} = \frac{1}{\sigma_{sample} d}$, где d равно либо толщине скин-слоя (если $d > \delta$), либо полной толщине пленки (если $d < \delta$).

В результате показано, что разработанный метод аэрозольного напыления позволяет формировать на диэлектрической подложке сплошные, гибкие пленки ОУНТ с высокой поверхностной проводимостью, о чем свидетельствует их коэффициент отражения ($S_{11} \approx -0.5$ дБ, А, В – коэффициент отражения S11 (В – увеличенный фрагмент); С – коэффициент прохождения S21; D – полная эффективность экранирования ($TSE = -S21$). Рисунок 7А), близкий к коэффициенту отражения объемной меди.

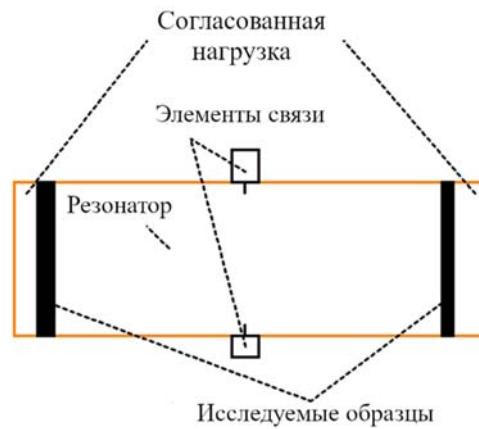
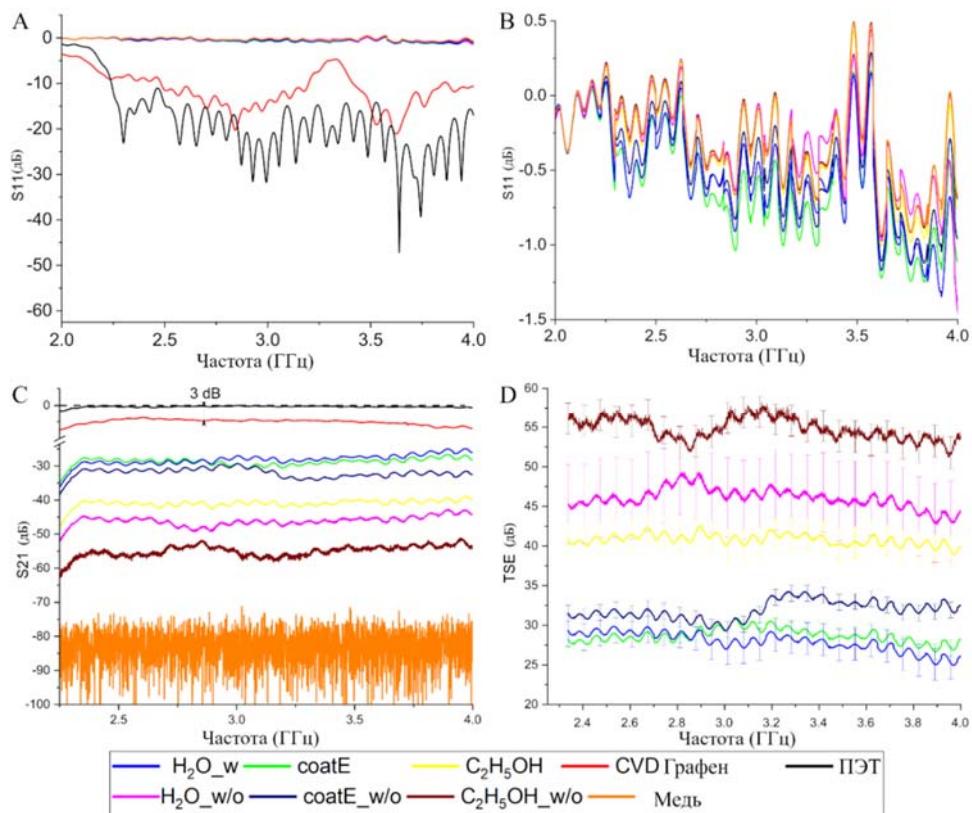


Рисунок 6 – Схема экспериментального резонатора. Элементы связи подключаются к VNA для возбуждения ЭМ-колебаний на нужной частоте и измерения S характеристик



А, В – коэффициент отражения S11 (В – увеличенный фрагмент); С – коэффициент прохождения S21; Д – полная эффективность экранирования (TSE = -S21).

Рисунок 7 – Частотные зависимости S-параметров

Установлена ключевая зависимость электродинамических свойств пленок от условий их получения. Как показано на А, В – коэффициент отражения S11 (В – увеличенный фрагмент); С – коэффициент прохождения S21; Д – полная эффективность экранирования (TSE = -S21).

Рисунок 7, эффективность экранирования (TSE) варьируется в широком диапазоне — от 30 дБ для пленок из водной суспензии до 60 дБ для пленок на основе этанола.

Для количественного объяснения этих различий была измерена удельная проводимость (σ) пленок. Результаты, представленные в Таблице 1, показывают, что значение проводимости полностью коррелирует с наблюданной эффективностью экранирования и изменяется более чем на порядок (от 0.01 до 0.19 МСм/м) в зависимости от типа супензии и чистоты ОУНТ.

Таблица 1. Сравнение значений проводимости, измеренных TRL и резонансным методами, и расчетная толщина скин-слоя на частоте 3 ГГц.

Образец	Удельная проводимость (TRL метод), МСм/м	Удельная проводимость (Резонансный метод), МСм/м	Толщина скин слоя δ (f=3 ГГц), мкм
H ₂ O	0.01	0,015	92
H ₂ O_w/o_catalyst	0.12	0,16	26
C ₂ H ₅ OH	0.05	0,08	41
C ₂ H ₅ OH_w/o_catalyst	0.19	0,18	21
coatE	0.03	0,022	53
coatE_w/o_catalyst	0.045	0,026	43

Удельная проводимость (σ) пленок измерена двумя независимыми методами: стандартным широкополосным (TRL) и разработанным резонансным. Результаты измерений хорошо коррелируют, что подтверждает адекватность предложенного подхода.

Кроме этого, следует отметить, что видна четкая закономерность: пленки, изготовленные из очищенных от катализатора ОУНТ, систематически демонстрируют более высокую проводимость и, как следствие, лучшую эффективность экранирования. Максимальное значение проводимости (~0.19 МСм/м) было достигнуто именно для пленки из очищенных ОУНТ. Данный эффект объясняется тем, что отсутствие металлических наночастиц-примесей, являющихся остатками катализатора, позволяет пучкам ОУНТ формировать более плотную и упорядоченную упаковку в процессе высыхания пленки. Это, в свою очередь, приводит к снижению межлучкового контактного сопротивления и росту общей проводимости, что находится в хорошем согласии с данными работ [8, 9, 10].

Проанализирован механизм экранирования (раздел 4.3.3). Расчетная толщина скин-слоя ($\delta = 21\text{--}92$ мкм), приведенная в Таблице 1, для всех образцов значительно превышает их физическую толщину ($d = 3\text{--}11$ мкм). Это указывает на то, что для полученных "электродинамически тонких" пленок доминирующим механизмом экранирования является отражение, обусловленное низким поверхностным сопротивлением ($R \sim 1\text{--}2$ Ом/квадрат).

В выводах к главе заключается, что разработанный метод аэрозольного напыления является перспективным для создания легких экранирующих покрытий. Особо подчеркивается, что созданная резонансная методика является эффективным инструментом для прецизионной характеризации

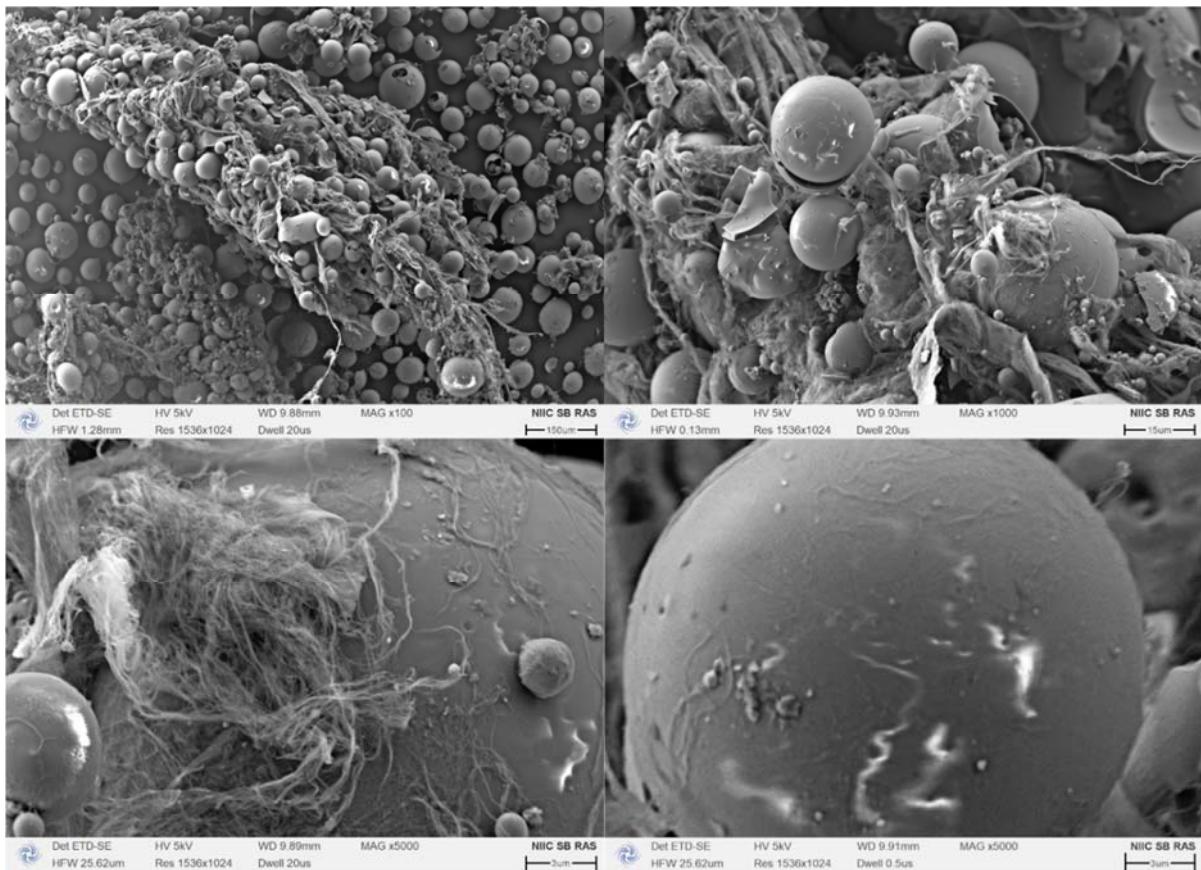
тонкопленочных проводящих материалов. Показано, что для достижения максимальной эффективности экранирования целесообразно использовать очищенные от катализатора УНТ.

В **пятой главе** диссертации разработаны и исследованы два подхода к созданию поглощающих СВЧ-излучение композитов на основе иерархических наполнителей "углеродная наноструктура – ценосфера". В **разделах 5.1 и 5.2** обоснована концепция использования микромасштабных частиц-носителей для решения проблемы диспергирования нанонаполнителей и в качестве такого носителя предложены алюмосиликатные ценосферы золы уноса (АСЦ или FAC в англоязычной литературе) являющиеся побочным продуктом сжигания угольного топлива.

Первая часть главы (**раздел 5.3**) посвящена разработке и исследованию растворного метода получения гибридных наполнителей. Метод основан на электростатической адсорбции УНТ, обладающих положительным дзета-потенциалом, на отрицательно заряженную поверхность ценосфер в водной суспензии. **Массовое соотношение ценосфер к ОУНТ составляло 99:1.**

Данные электронной микроскопии (Вверху слева и справа - общий вид распределения; внизу слева и справа - отдельные ценосферы, частично покрытые пучками ОУНТ.

Рисунок 8) подтверждают успешное "декорирование" ценосфер нанотрубками и формирование сложной композитной морфологии, являющейся предпосылкой для создания трехмерной проводящей сетки.



Вверху слева и справа - общий вид распределения; внизу слева и справа - отдельные ценосферы, частично покрыты пучками ОУНТ.

Рисунок 8 – СЭМ-изображения гибридного наполнителя ОУНТ+АСЦ при различных увеличениях

На Рисунке 9 представлены частотные зависимости возвратных потерь (RL) для полиуретановых композитов с различной концентрацией гибридного наполнителя "ОУНТ-на-АСЦ". Оптимальные поглощающие свойства (RL до -17 дБ на частоте ~5 ГГц) демонстрируют образцы с концентрацией наполнителя 20 масс. % (здесь наполнителем является смесь ОУНТ+АСЦ в соотношении 1:99). Ключевым выводом данной части работы является экспериментальное доказательство эффективности предложенного подхода для решения проблемы диспергирования. Для оценки эффективности предложенного подхода был изготовлен контрольный образец, содержащий только ОУНТ (без АСЦ).

Сравнение с контрольными образцами (содержащими только ОУНТ) показало, что использование ценосфер в качестве носителей не только улучшает поглощающие характеристики, но и, что более важно, значительно повышает технологичность и воспроизводимость процесса изготовления композитов. Доминирующим механизмом поглощения являются омические потери в переколяционной сети, а оптимальная концентрация наполнителя является компромиссом между диссипацией энергии и согласованием импедансов.

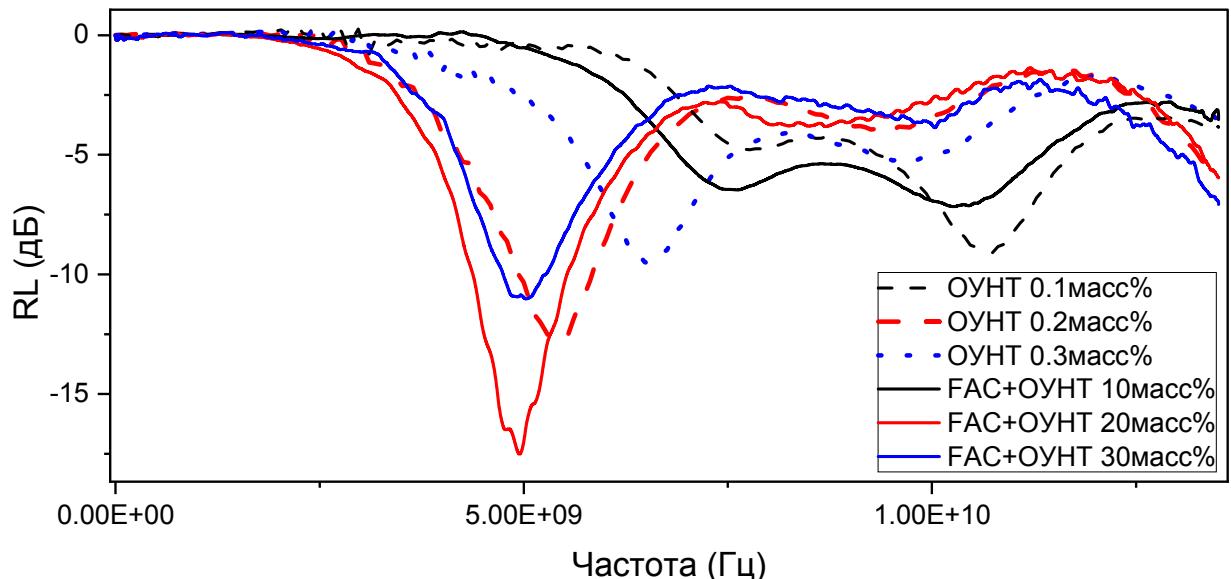
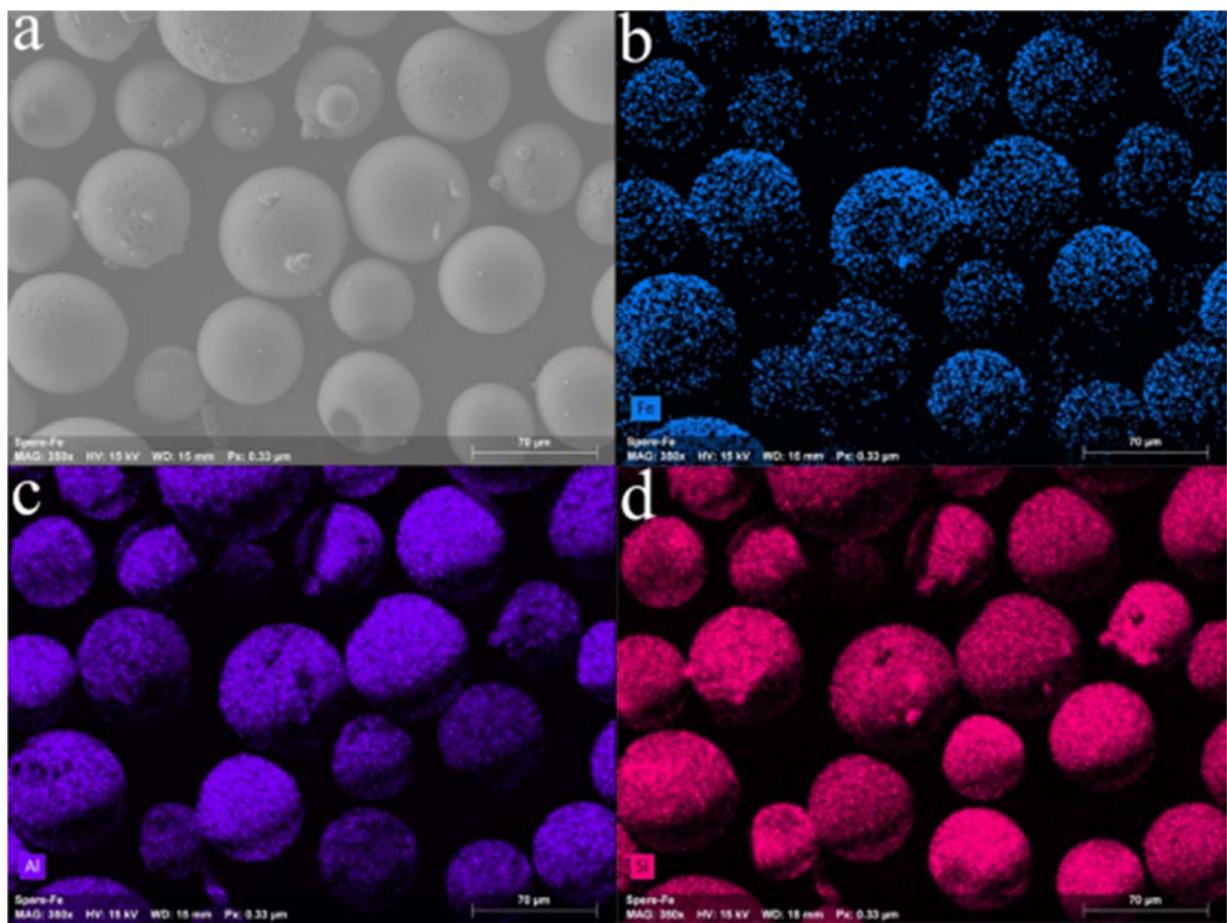


Рисунок 9 – Частотные зависимости возвратных потерь для композитов АСЦ+УНТ с различной концентрацией наполнителя

Раздел 5.4 посвящен разработке и исследованию метода прямого синтеза для создания иерархических многофункциональных наполнителей. Концепция метода заключается в нанесении на поверхность ценосфер каталитического слоя ферромагнитного металла (железа) с последующим CVD-синтезом УНТ на его поверхности. Нанесение каталитического слоя железа производилось с помощью метода вакуумного магнетронного распыления. Детальное описание методики магнетронного напыления с использованием разработанной составной мишени и процедуры CVD-синтеза представлено в **подразделах 5.4.1–5.4.3**. Картирование методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтверждает успешное напыление слоя железа на поверхность ценосферы (a) СЭМ-изображение анализируемой области; b) карта распределения железа (Fe), демонстрирующая однородность покрытия; c) карта распределения алюминия (Al); d) карта распределения кремния (Si), подтверждающая алюмосиликатную природу ядра ценосферы.

(Рисунок 10).



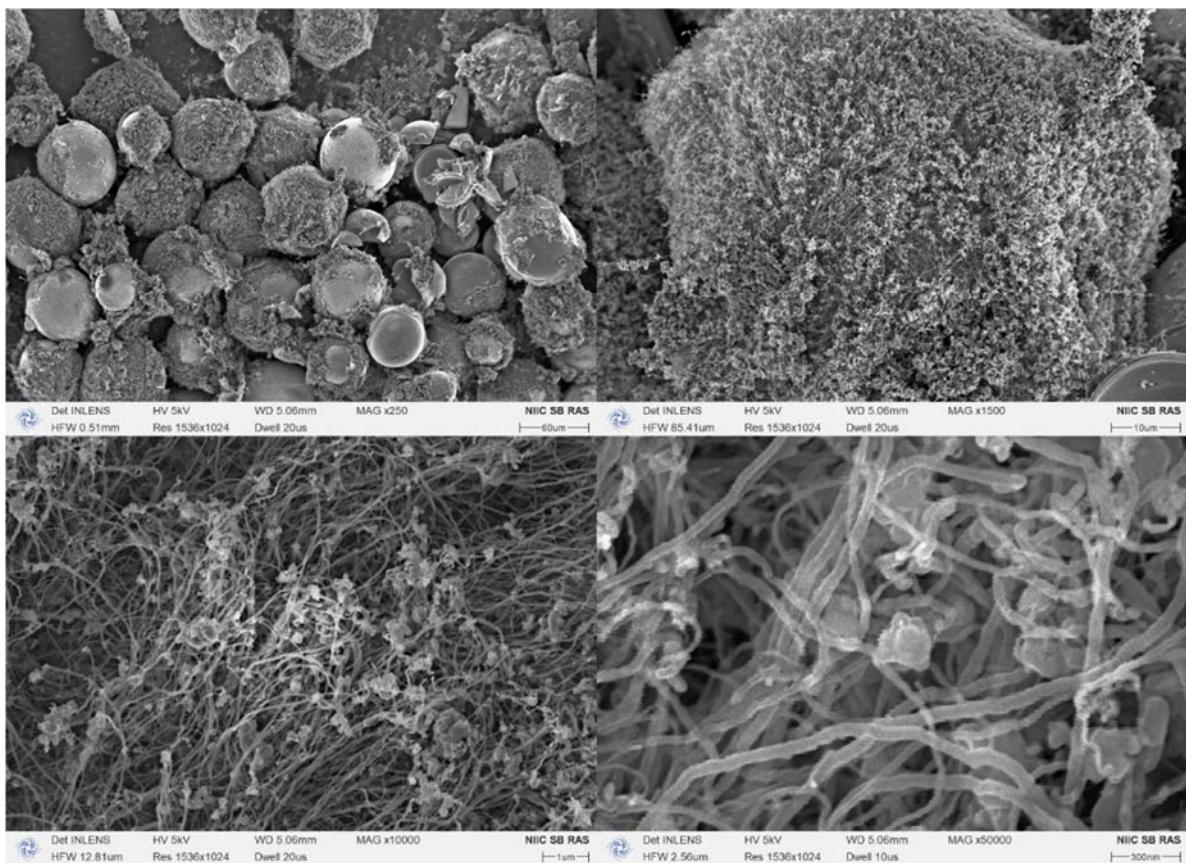
а) СЭМ-изображение анализируемой области; б) карта распределения железа (Fe), демонстрирующая однородность покрытия; в) карта распределения алюминия (Al); г) карта распределения кремния (Si), подтверждающая алюмосиликатную природу ядра ценосферы.

Рисунок 10 – Элементное картирование поверхности образца СеноFe методом ЭДС

Данные электронной микроскопии (Верху справа: отдельная ценосфера. Внизу слева: поверхность ценосферы в области с УНТ. Внизу справа: увеличенное изображение УНТ.

Рисунок 11) подтверждают формирование иерархической структуры "УНТ-Fe-АСЦ". На поверхности ценосфер синтезирован "лес" из МУНТ диаметром 50–60 нм и длиной в несколько микрометров.

Ключевым результатом данной части работы, представленным в разделе 5.4.5, является экспериментальная демонстрация возможности независимого управления диэлектрическими и магнитными свойствами композита. На Рисунок 12 и Рисунок 13 показаны частотные зависимости комплексных проницаемостей для **полиуретановых композитов** с металлизированными ценосферами (CenoFe) и с иерархическим наполнителем (CenoFe+CNT) измеренные методом Николсона-Росса-Вейра. Концентрация наполнителя в полиуретане составляла 20 масс. %.



Вверху справа: отдельная ценосфера. Внизу слева: поверхность ценосферы в области с УНТ. Внизу справа: увеличенное изображение УНТ.

Рисунок 11 – СЭМ-изображения образца CenoFe+CNT. Вверху слева: общий вид

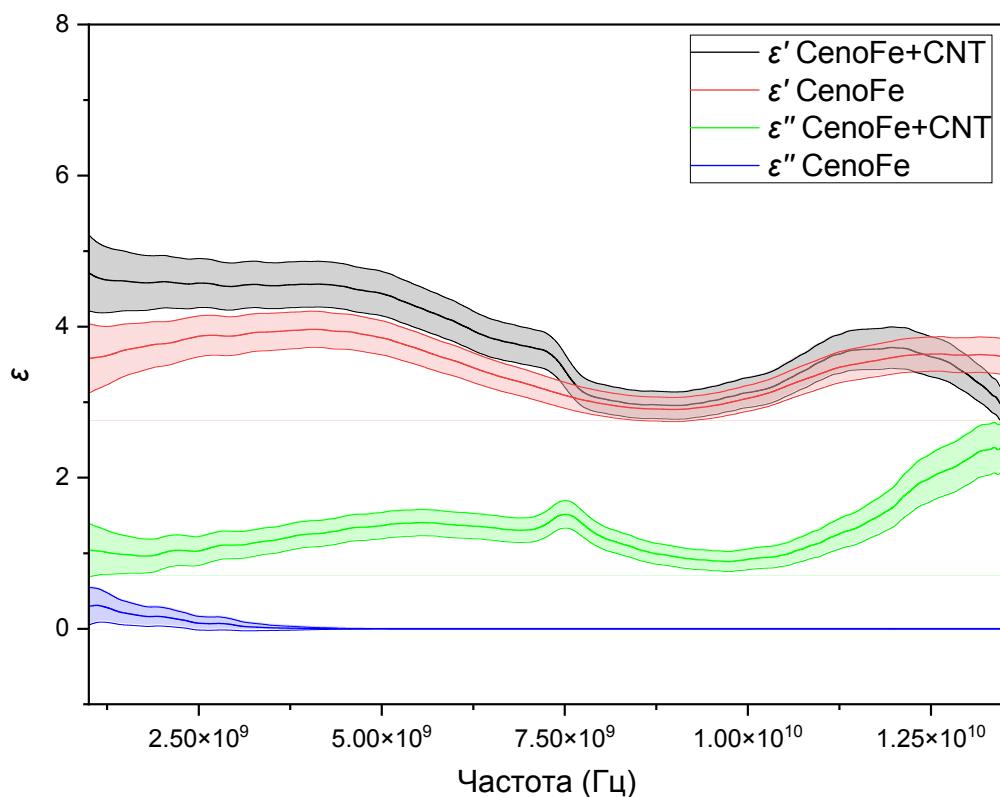


Рисунок 12 – Действительная (ϵ') и мнимая (ϵ'') части комплексной диэлектрической проницаемости

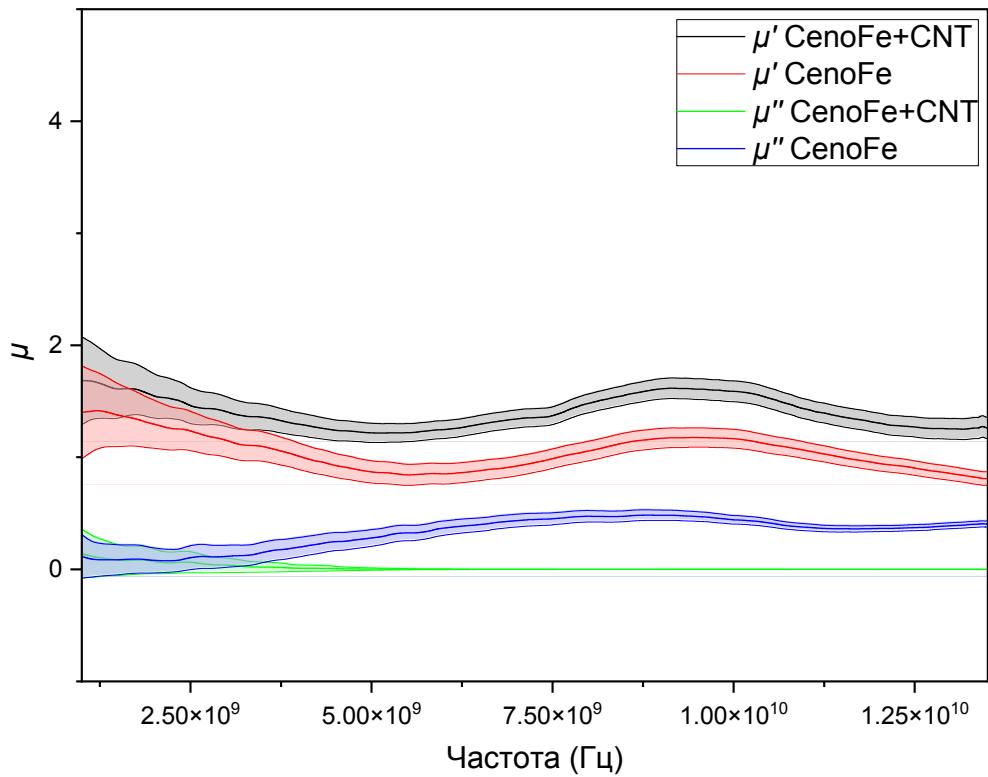


Рисунок 13 – Действительная (μ') и мнимая (μ'') части комплексной магнитной проницаемости

Из графиков видно, что синтез УНТ приводит к резкому росту мнимой части диэлектрической проницаемости (ϵ''), что связано с появлением в материале омических и межфазных поляризационных потерь. Наличие слоя железа обеспечивает материалу магнитный отклик ($\mu' > 1$). При этом высокотемпературный отжиг в ходе CVD-процесса приводит к рекристаллизации слоя Fe, что вызывает снижение магнитных потерь (μ'').

На основе измеренных комплексных проницаемостей был выполнен расчет 2D-карт возвратных потерь (а) CenoFe+CNT и б) CenoFe. Белая пунктирная линия соответствует контуру $RL = -10$ дБ.

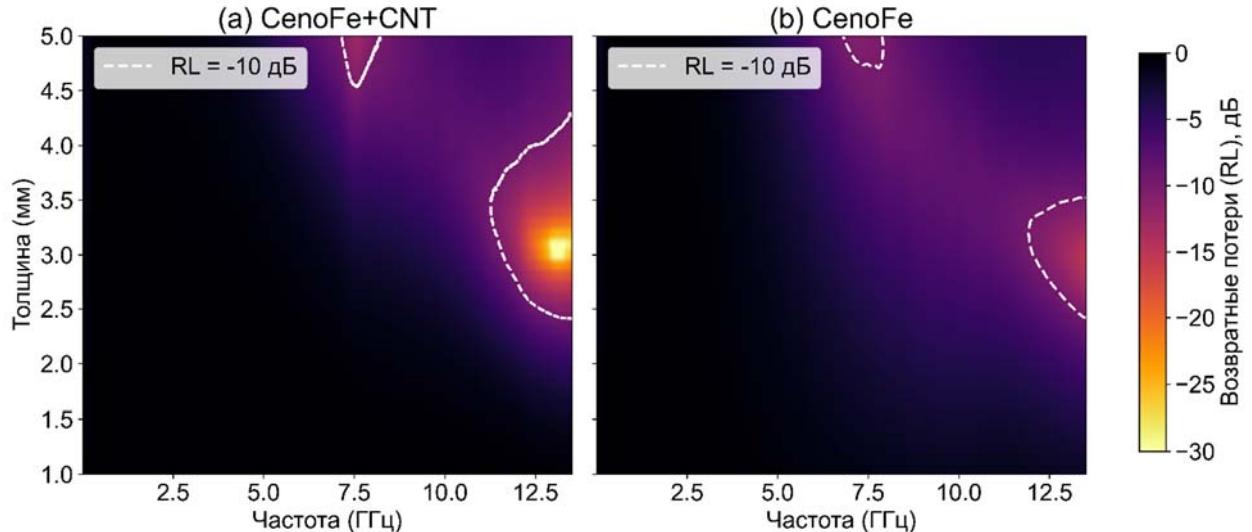
Рисунок 14) и согласования импедансов (а) CenoFe+CNT и б) CenoFe. Голубая пунктирная линия соответствует области $|Z_{in}/Z_0|=1\pm0.1$.

Рисунок 15) позволяющих проанализировать поглощающие характеристики материалов.

Анализ карт показывает кардинальное различие в свойствах. Композит CenoFe демонстрирует слабое поглощение относительно композита CenoFe+CNT, для которого минимальное значение RL достигает -34.5 дБ (на частоте 12.8 ГГц при толщине 3.0 мм), а эффективная полоса поглощения ($RL < -10$ дБ) охватывает значительную часть Х-диапазона. Это доказывает, что УНТ являются ключевым компонентом, определяющим СВЧ-поглощению.

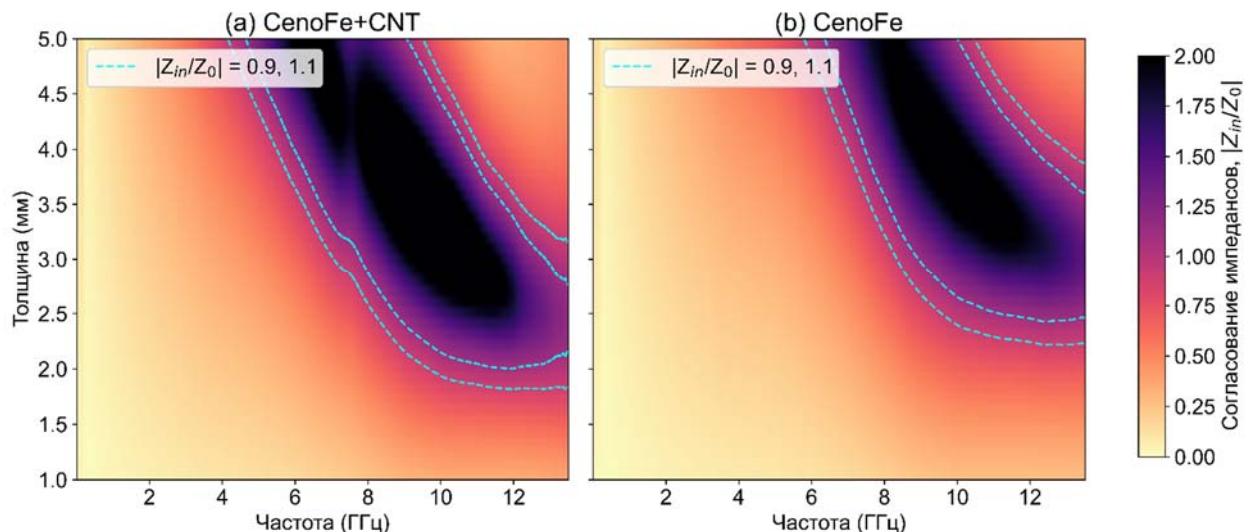
Высокая эффективность композита CenoFe+CNT объясняется синергией двух факторов: увеличением способности к диссиpации энергии

(ростом диэлектрических потерь) и улучшением согласования импедансов. Как показывают расчеты, для образца CenoFe+CNT область хорошего согласования импедансов значительно шире и, что критически важно, она перекрывает с областью высоких внутренних потерь, что и приводит к наблюдаемому пику поглощения.



а) CenoFe+CNT и б) CenoFe. Белая пунктирная линия соответствует контуру $RL = -10 \text{ дБ}$.

Рисунок 14 – 2D-карты возвратных потерь (RL) в зависимости от частоты и толщины для композитов



а) CenoFe+CNT и б) CenoFe. Голубая пунктирная линия соответствует области $|Z_{in}/Z_0| = 1 \pm 0.1$.

Рисунок 15 – 2D-карты согласования импедансов для композитов

Полученные результаты подчеркивают значимость иерархического дизайна для создания функциональных материалов. Объединив проводящую сетку УНТ и магнитный слой железа на одной легковесной микросфере, мы создали систему с двумя независимыми инструментами для настройки ее

СВЧ-свойств. Диэлектрические потери могут контролироваться плотностью и качеством УНТ, а магнитный отклик определяется микроструктурой слоя железа. Эта способность к раздельному и независимому инжинирингу диэлектрического и магнитного откликов является ключевой для разработки перспективных СВЧ-поглотителей, где требуется точный баланс между ϵ и μ .

В выводах к главе (**раздел 5.5**) проведен сравнительный анализ двух разработанных методов. Растворный метод позиционируется как универсальный инструмент для решения проблемы диспергирования и создания материалов с диэлектрическими потерями. Метод прямого синтеза – как более трудоёмкий, но позволяющий создавать многофункциональные материалы с раздельно управляемыми диэлектрическими и магнитными свойствами, что открывает путь к дизайну легковесных метаматериалов с заранее заданными СВЧ-характеристиками.

В **заключении** приведены основные результаты работы:

1. Впервые экспериментально исследовано комплексное влияние технологического цикла CVD-модификации на электродинамические характеристики медного СВЧ-резонатора. Установлено, что основной вклад в улучшение добротности (увеличение на ~3.5%) вносит стадия отжига при 1343 К, приводящая к рекристаллизации меди и снижению потерь на межзеренных границах. Роль наносимого слоя графена является пассивирующей: не внося значимых дополнительных потерь, он эффективно сохраняет достигнутое высокое значение добротности, предотвращая ее последующую деградацию при контакте с атмосферой.
2. Впервые экспериментально продемонстрировано полное подавление вторично-эмиссионного резонансного разряда (мультипактора) в действующем СВЧ-резонаторе путем нанесения на электродные поверхности медных электродов покрытия из многослойного CVD-графена. В исследованном диапазоне параметров (импульсная мощность до 100 Вт, $f \cdot d \approx 9.5 \text{ ГГц} \cdot \text{мм}$) разряд, наблюдавшийся на контрольных образцах, полностью отсутствовал на электродах с графеновым покрытием. Показано, что механизм подавления обусловлен фундаментальной причиной - снижением коэффициента вторичной электронной эмиссии поверхности.
3. Разработан и апробирован простой, технологичный и масштабируемый метод получения гибких экранирующих пленок (бакибумага) на основе аэрозольного напыления суспензий ОУНТ. Установлено, что эффективность экранирования полученных пленок (до 60 дБ) критически зависит от однородности формируемой переколяционной сети, которая определяется свойствами жидкой среды-носителя. Для прецизионной характеризации пленок разработана и применена резонансная методика измерения поверхностной проводимости.
4. Доказана эффективность концепции иерархических наполнителей на основе ценосфер для решения проблемы диспергирования УНТ и создания легковесных СВЧ-композитов. Разработаны два подхода:

Растворный метод, основанный на электростатической адсорбции, позволяет получать композиты с воспроизводимыми поглощающими характеристиками (возвратные потери до -17 дБ).

Метод прямого CVD-синтеза УНТ на предварительно металлизированных (слоем Fe) ценосферах позволяет создать иерархический наполнитель. Продемонстрирована возможность независимого управления диэлектрическими (за счет УНТ) и магнитными (за счет слоя Fe) свойствами конечного композита.

Полученные в ходе докторской работы результаты открывают ряд перспективных направлений для дальнейших исследований и разработок:

Оптимизация поглощающих материалов: Целенаправленный подбор толщины ферромагнитного слоя и параметров (диаметра, плотности) синтезируемых УНТ для достижения условия согласования импедансов и создания на основе иерархических наполнителей высокоэффективных резонансных поглотителей в заданном диапазоне частот.

Параметрическое исследование мультипакторного разряда: Изучение эффективности графеновых покрытий в более широком диапазоне параметров, включая различные геометрии резонаторов (значения $f \cdot d$), а также исследование их стойкости при длительной эксплуатации и воздействии высоких СВЧ-мощностей.

Список статей, опубликованных автором по теме докторской:

1. Nuriakhmetov, Z.[et al.]. Graphene passivation effect on copper cavity resonator preserves Q-factor // Nanotechnology. – 2023. – Vol. 34. – № 20. – P. 205704.
2. Nuriakhmetov, Z. N., Chernousov, Yu. D., Smovzh, D. V. A Coaxial Resonator in a Circular Locked Mode Waveguide to Study the Influence of Copper Surface Modification on Its Conductivity // Instruments and Experimental Techniques. – 2024. – Vol. 67. – № 1. – P. S83-S87.
3. Z. Nuriakhmetov [et al.]. Suppression of Multipactor Discharge by Using Graphene Coating of the Inner Walls of the Microwave Cavity // 2022 IEEE 4th Eurasia Conference on IOT, Communication and Engineering (ECICE) 2022 IEEE 4th Eurasia Conference on IOT, Communication and Engineering (ECICE) / journal Abbreviation: 2022 IEEE 4th Eurasia Conference on IOT, Communication and Engineering (ECICE). – 2022. – P. 448-451.
4. Nuriakhmetov, Z.[et al.]. Investigation of EMI-shielding properties of buckypaper manufactured with an easily scalable method // Nanotechnology. – 2024. – Vol. 36. – № 9. – P. 095705.
5. Komarov, A. G.[et al.]. Smart composite based on fly ash cenospheres and transformer oil with switchable electrical conductivity // Ceramics International. – 2024. – Vol. 50. – № 22, Part B. – P. 47278-47287.
6. Z. N. Nuriakhmetov [et al.]. CVD Grown CNTs on Metallized Fly Ash Cenospheres as Tunable Microwave Functional Fillers // Materials Research Bulletin. – in press.

7. Z. N. Nuriakhmetov [et al.]. Fly Ash Cenospheres as Sustainable Carriers for Enhanced Dispersion of Carbon Nanotubes in Composites // Functional Composites and Structures. – in press

Цитируемая литература

1. C. C. Lee [et al.]. Oxidation behavior of ENIG and ENEPIG surface finish // 2010 5th International Microsystems Packaging Assembly and Circuits Technology Conference 2010 5th International Microsystems Packaging Assembly and Circuits Technology Conference / journal Abbreviation: 2010 5th International Microsystems Packaging Assembly and Circuits Technology Conference. – 2010. – P. 1-4.
2. Ratzker, M. [et al.]. Review of Capabilities of the ENEPIG Surface Finish // Journal of Electronic Materials. – 2014. – Vol. 43. – № 11. – P. 3885-3897.
3. X. Wu [et al.]. Surface Finish Effects on High-Speed Signal Degradation // IEEE Transactions on Advanced Packaging. – 2008. – Vol. 31. – № 1. – P. 182-189.
4. Nguyen, H. K. A. [et al.]. Calculations of secondary electron yield of graphene coated copper for vacuum electronic applications // AIP Advances. – 2018. – Vol. 8. – № 1. – P. 015325.
5. Sian, B. S., Xia, G. X., Yu, G. L. Graphene Coating for the Reduction of the Secondary Electron Yield // Vacuum Technology. – 2016.
6. Jagadeesh Chandra, R. B. [et al.]. Hybrid polymer composites for EMI shielding application- a review // Materials Research Express. – 2019. – Vol. 6. – № 8. – P. 082008.
7. Jiang, D. [et al.]. Electromagnetic Interference Shielding Polymers and Nanocomposites - A Review // Polymer Reviews. – 2019. – Vol. 59. – № 2. – P. 280-337.
8. Kiciński, W., Dyjak, S. Transition metal impurities in carbon-based materials: Pitfalls, artifacts and deleterious effects // Carbon. – 2020. – Vol. 168. – P. 748-845.
9. Kumar, V. [et al.]. Leveraging compressive stresses to attenuate the electrical resistivity of buckypaper // Carbon. – 2016. – Vol. 110. – P. 62-68.
10. Danish, M., Luo, S. A New Route to Enhance the Packing Density of Buckypaper for Superior Piezoresistive Sensor Characteristics // Sensors. – 2020. – Vol. 20. – № 10.