

ФИЗИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ РАДИОПОГЛОЩАЮЩЕГО ПОКРЫТИЯ

В. П. Макаров, К.А. Молдосанов

Рассмотрены физические механизмы, способствующие затуханию радиочастотного излучения.

Ключевые слова: радиопоглощающее покрытие; затухание; поглощение.

Рассмотрены теоретические оценки и физические механизмы поглощающих материалов для экранирующих покрытий, наносимых на стены с целью защиты помещений от электромагнитного (ЭМ) излучения, для экранирования излучения компьютеров, а также для поглощения ЭМ излучения в диапазоне частот сотовой мобильной связи.

Под “поглотителями” имеются ввиду материалы, в которых ЭМ излучение *затухает*, а ЭМ энергия *диссипирует*, превращаясь в теплоту. Диссипацию ЭМ энергии можно обеспечить за счёт повышенной интенсивности рассеяния электронов в металлических наночастицах. В этом подходе используются следующие физические явления:

а) увеличение “расстояния” между энергетическими уровнями электронов ΔE при уменьшении размера частицы металла;

б) прозрачность частички металла относительно ЭМ излучения, когда квант энергии падающего излучения меньше, чем ΔE ;

в) диссипация энергии ЭМ волны в наночастице благодаря повышению вероятности рассеяния электронов в наночастице;

г) постепенное затухание ЭМ волны в слое из множества используемых наночастиц за счёт преобразования энергии ЭМ излучения в теплоту.

Рассмотрим механизмы этих явлений.

1. Эволюция электронного спектра металлической частицы при уменьшении её размера

С уменьшением размера частицы число атомов металла N в ней будет уменьшаться. Будет уменьшаться и число уровней в энергетическом электронном спектре – последний будет “разрыхляться” – расстояние между уровнями электронов $\Delta E \sim E_F/N$ будет увеличиваться (здесь E_F – энергия Ферми металла; типичное значение $E_F \sim 10$ эВ).

Пусть уменьшающаяся в размере частица облучается ЭМ излучением с энергией квантов $h\nu$. Когда число атомов N уменьшится до такого значения N^* , при котором расстояние между энергетическими уровнями электронов превысит энергию квантов: $\Delta E > h\nu$, то квант падающей энергии не сможет возбудить фермиевский электрон и перевести его на более высокий уровень вблизи энергии Ферми. Это означает,

что металлическая частица стала прозрачной для падающего излучения – волна будет проходить через неё без затухания. Другими словами, электроны проводимости перестают экранировать внешнее ЭМ поле и не осциллируют в нём, что и означает отсутствие отражённого сигнала (“отражённый сигнал” – это результат излучения квантов осциллирующими электронами).

Оценим размер наночастиц для случая СВЧ излучения. Пусть наночастица металла облучается электромагнитным СВЧ излучением с длиной волны 1 см ($h\nu = 1,2 \cdot 10^{-4}$ эВ). Оценим число атомов N^* в частице, которое она должна иметь, чтобы стать прозрачной к этому излучению, положив $E_F \sim 10$ эВ. Из соотношения, связывающего расстояние ΔE между энергетическими уровнями и число N атомов в частице

$$\Delta E \approx E_F / N,$$

найдем: $N^* \approx E_F / \Delta E = 10 \text{ эВ} / 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ эВ} \approx 10^5$ атомов.

Итак, если число атомов N^* в частице меньше 10^5 , то она прозрачна для излучения с длиной волны 1 см. Представим частицу в виде кубика. Тогда максимальный размер его ребра будет равен:

$$N^{*1/3} \approx 10 \cdot (100)^{1/3} \approx 46 \text{ атомов.}$$

Для определённости положим, что размер атома в частице составляет 4 \AA , тогда оценочный размер ребра кубика частицы будет равен:

$$46 \text{ атомов} \times 4 \text{ \AA} \approx 184 \text{ \AA}.$$

А оценочный “диаметр” частицы (длина телесной диагонали кубика):

$$184 \text{ \AA} \times (3)^{1/2} \approx 320 \text{ \AA} = 32 \text{ нм.}$$

Таким образом, чтобы радиоизлучение с длиной волны 1 см проходило через наночастицы не затухая, их ориентировочный диаметр не должен превышать 32 нм. В этом случае, создав в наночастицах механизм диссипации энергии ЭМ волны и приготовив слой-матрицу из множества неагломерированных наночастиц размером меньше 32 нм, можно обеспечить постепенное затухание (“поглощение”) радиоизлучения в таком слое.

Пусть теперь наночастица металла облучается ЭМ излучением с частотой, типичной для системы мобильной связи, например 800 МГц. Энергия квантов для этого излучения равна $h\nu = 3,3 \cdot 10^{-6}$ эВ. В этом случае: $N^* \approx 3 \cdot 10^6$ атомов; размер ребра кубика: 144 атома, или 576 \AA ; оценочный “диаметр” частицы: $576 \text{ \AA} \times (3)^{1/2} \approx 1000 \text{ \AA} = 100 \text{ нм}$. И чтобы радиоизлучение с частотой 800 МГц проходило через наночастицы не затухая, их диаметр не должен превышать 100 нм.

2. Физический механизм диссипации энергии электромагнитного излучения, обусловленный пиком плотности электронных состояний на уровне Ферми материала наночастицы

Пусть мы имеем прозрачные наночастицы нужного размера. Если сделать их не идеально прозрачными, а ввести в них незначительную диссипацию энергии волны, то, сделав слой из таких частичек достаточно толстым, можно обеспечить, во-первых, прохождение волны *вглубь* слоя, и во-вторых, – постепенное её *затухание*. И при достаточной толщине слоя волна затухнет вовсе. Затухание волны в наночастицах вследствие диссипации энергии можно обеспечить за счёт рассеяния электронов.

Для этого создадим в окрестности уровня Ферми E_F материала наночастицы небольшое число энергетических уровней, расположенных чаще, чем у прозрачной частицы, а именно, так, чтобы “расстояние” между созданными уровнями было меньше, чем энергия $h\nu$ кванта падающего излучения. В этих условиях диссипация энергии будет происходить за счёт рассеяния электронов – тех, которые находятся на искусственно созданных энергетических уровнях вблизи E_F . Этот физический механизм можно реализовать, если в частицу ввести примесные атомы металла, у которого: (а) энергетические уровни попадают в окрестность уровня Ферми металла частицы, и при этом (б) энергетические уровни расположены чаще, чем у металла частицы. Желательно также, чтобы (в) примесные атомы создавали достаточно высокую плотность состояний вблизи уровня Ферми, тогда повышенную интенсивность рассеяния электронов удалось бы обеспечить при внесении относительно небольшого числа атомов примеси. Оказывается, такие пары металлов для частицы и примеси существуют.

Например, если в качестве металла для частицы выбрать алюминий, а в качестве примесных атомов – атомы переходного металла вандия, хрома или марганца. В такой системе электроны d -зоны V , Cr и Mn попадают на уровень Ферми алюминия, создавая на нём пик плотности электронных состояний, что влечёт повышенную вероятность рассеяния электронов, возбужденных волной, на уровни вблизи E_F . Данные таблицы показывают, что пики плотности электронных состояний в интерметаллических соединениях алюминия с V , Cr и Mn – ближе к уровню Ферми алюминия, чем в других соединениях $Al+3d$ -металл.

Поскольку расстояние между энергетическими уровнями в d -зоне меньше, чем в s - и p -зонах металла-матрицы (алюминия), то в наночастичках такого материала может реализоваться ситуация, когда $\Delta E_{s,p} > hv$, но $\Delta E_d < hv$. Тогда в наночастице ЭМ волна будет возбуждать фермиевские электроны в d -зону, и они будут претерпевать рассеяние на других электронах d -зоны и ионах решётки. Интенсивность рассеяния будет повышенной, поскольку число незанятых электронных состояний в окрестности уровня Ферми такой системы значительно. Таким образом, энергия ЭМ излучения будет преобразовываться в теплоту, а волна – затухать. Чтобы ощутимо поглотить падающее излучение, следует воспользоваться множеством таких неидеально прозрачных наночастиц – например, введя их в краску, лак или другое связующее или в носитель-матрицу (пластик, ткань, резину, керамику и т.п.).

Другой вариант примера: в качестве металла для частицы выбрать медь, а в качестве металла, обеспечивающего пик плотности электронных состояний на уровне Ферми меди, – никель. Никель, обладая d -зоной на уровне Ферми, растворяясь в меди, обеспечивает d -зону на уровне Ферми сплава, вызывая повышенное рассеяние электронов.

В заключение рассмотрим особый случай возможного использования так называемой системы с “тяжёлыми фермионами”. Существуют соединения простых металлов с редкоземельными элементами, обладающие при низких

температурах аномально большими значениями теплоёмкости, магнитной восприимчивости и удельного сопротивления (порядка $1 \cdot 10^{-4}$ Ом·см). Картина выглядит так, как если бы масса электронов в этих соединениях на 2–3 порядка превышала массу свободного электрона. Считается, что такие системы имеют необыкновенно высокий и узкий пик плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми, заполненный частично, который и обуславливает аномальные свойства соединений. При использовании наночастиц таких систем вследствие более высокой интенсивности рассеяния электронов в них, затухание ЭМ волны в наночастицах происходило бы быстрее, и толщину поглощающего слоя можно было бы уменьшить.

В кристаллах больших размеров при комнатных температурах (при $T \approx 300$ K) столь узкий пик плотности состояний “размоется” фононами (величина $kT \approx 2,6 \cdot 10^{-2}$ эВ) и исчезнет – электроны из него будут “вытряхнуты” в s - p - d -состояния выше E_F . Но этот пик можно сохранить, если соответствующее соединение приготовить в виде достаточно малых частиц с размерами, обеспечивающими расстояние между f -зоной (пиком) и ближайшим незаполненным энергетическим уровнем s - p - d -зоны (выше f -зоны) – больше величины $kT \approx 2,6 \cdot 10^{-2}$ эВ. Тогда фононы не смогут перевести электроны из пика на более высокие уровни s - p - d -зоны, и пик сохранится. А квант радиочастотного ЭМ излучения сможет перевести электрон с уровня Ферми на уровень выше его в пределах f -зоны, где электрон подвергнется

Параметры пика плотности электронных состояний, образуемых примесями 3d-атомов в матрице Al согласно данным [1]

Лит-ра	Параметры	Атомы примеси						
		V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
[2]	$E_d - E_F$	—	—	-0,72	-0,93	-1,53	-2,42	-4,52
	Γ	—	—	1,44	1,54	1,64	1,22	1,12
[3]	$E_d - E_F$	0,17	-0,25	-0,60	-1,03	-1,84	-3,43	-6,57
	Γ	3,26	2,56	2,06	1,64	1,26	0,80	0,30
[4]	$E_d - E_F$	0,13	-0,40	-0,60	-0,82	-1,20	-1,82	-3,40
	Γ	2,90	2,10	1,80	1,50	1,20	0,92	0,64
[5]	$E_d - E_F$	0,0	-0,3	-0,6	-0,8	-1,1	-1,8	-3,1
	Γ	6,8	5,8	4,6	4,0	3,0	1,2	1,4
[6]	$E_d - E_F$	—	—	-0,48	-0,82	—	—	—
	Γ	—	—	2,72	1,52	—	—	—

$(E_d - E_F)$ – положение центра пика локальной плотности электронных состояний относительно энергии Ферми E_F , эВ;

Γ – ширина пика локальной плотности электронных состояний на половине высоты максимума, эВ.

интенсивному рассеянию и, не успев излучить вторичный фотон (квант радиочастотного излучения), снова вернётся на уровень Ферми.

Оценим, каким должно быть число атомов простого металла в частице соединения с “тяжёлыми фермионами”, чтобы уровни электронов разошлись на энергию, превышающую тепловое размытие $kT \approx 2,6 \cdot 10^{-2}$ эВ. Из соотношения:

$$\Delta E \approx E_F / N \geq kT$$

определим требуемое число N атомов в частице:

$$N \leq E_F / kT \approx$$

$$\approx 10 \text{ эВ} / 2,6 \cdot 10^{-2} \text{ эВ} \approx 385 \text{ атомов.}$$

Тогда ребро оценочного кубика должно состоять из $385^{1/3} \approx 7$ атомов, а оценочный “диаметр” частицы – из $7 \cdot 3^{1/2} \approx 12$ атомов. Пусть опять для определённости размер атома равен 4 \AA , тогда оценочный “диаметр” частицы будет равен: $12 \text{ атомов} \times 4 \text{ \AA} \approx 48 \text{ \AA} \approx 5 \text{ нм}$.

Справедливость рассмотренного здесь подхода, по-видимому, подтверждает публикация [7]. В ней показано, что нанопримеси никеля и железа в слое из наноалмазов способны существенно повысить затухание ЭМ излучения СВЧ диапазона. Между тем, именно у железа и никеля на их уровнях Ферми – рекордно высокая плотность электронных состояний [8]. Это обстоятельство и позволяет считать рассмотренный здесь подход – использование наночастиц из металлов (сплавов) с пиком электронной плотности состояний на уровне Ферми – приемлемым для поглощения ЭМ излучения СВЧ диапазона.

Литература

1. Анисимов В.И., Антропов В.П., Губанов В.А. и др. Электронная структура примесей и дефектов в переходных металлах, их сплавах и соединениях. – М.: Наука, 1989. – 224 с.
2. Steiner P., Hochst H., Steffen W., Hufner S. XPS study of 3d-metal ions dissolved in aluminium // Zeitschrift fur Physik B. – 1980. – Vol. 38. – P. 191–199.
3. Mrosan E., Lehmann G. Electronic states of 3d-transition metal impurities in aluminium // Phys. Stat. Sol. B. – 1978. – Vol. 87. – P. K21–K24.
4. Nieminen R.M. and Puska M. 3d-impurities in Al density functional results // J. of Phys. F: Metal Phys. – 1980. – Vol. 10. – P. L123–L127.
5. Deutz J., Dederichs P.H., and Zeller R. Local density of states of impurities in Al // J. of Phys. F: Metal Phys. – 1981. – Vol. 11. – P. 1787–1800.
6. Губанов В.А., Лихтенштейн А.И., Постников А.В. Магнетизм и химические связи в кристаллах. – М.: Наука, 1985. – 134 с.
7. Maksimenko S.A., Rodionova V.N., Slepyan G.Ya. et al. Attenuation of electromagnetic waves in on-ion-like carbon composites // Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 1231–1235.
8. Таун М., Мертиг И., Реннерт П. и др. Достижения электронной теории металлов: В 2-х т. Т. 2 / Пер. с нем.; под ред. П. Цише, Г. Леманна. – М.: Мир, 1984. – 652 с.