

УДК 621.315.4/61

СПЕКТРАЛЬНО-ПОЛЯРИЗАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДА, ШУНГИТА И ТАУРИТА

Е.А. КРИШТОПОВА, Т.В. БОРБОТЬКО, Л.М. ЛЫНЬКОВ

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 20 января 2009

Представлены результаты исследования спектрально-поляризационных свойств углерода, шунгита и таурита. Установлена зависимость значений спектрально-поляризационных характеристик от концентрации углерода и химического состава образцов. Предложено использование порошкообразных углерода, шунгита и таурита для создания поглотителей электромагнитного излучения видимого диапазона длин волн.

Ключевые слова: углерод, шунгит, таурит, спектральный коэффициент яркости, степень поляризации

Введение

В настоящее время перспективным направлением является реализация широкодиапазонных поглотителей электромагнитного излучения (ЭМИ) в виде композиционных материалов, представляющих собой различные функциональные наполнители, распределенные в связующем веществе. Поэтому весьма важно подобрать компоненты и конструкции поглотителей ЭМИ, которые были бы эффективны как в СВЧ, так и в видимом диапазоне длин волн. Кроме химического состава наполнителя, важным является тип его дисперсности, размер частиц и их концентрация, изменяя которые возможно получить материалы с управляемыми свойствами [1]. Одним из наиболее используемых наполнителей композиционных материалов является углерод, что обусловлено такими его свойствами, как устойчивость к коррозии, относительно невысокая плотность и незначительная стоимость [2].

В качестве альтернативы углероду при создании поглотителей ЭМИ СВЧ диапазона предлагаются углеродсодержащие минералы шунгит и таурит [3, 4]. Технологическими достоинствами выбранных наполнителей являются их невысокая стоимость, химическая и термическая стойкость, хорошее смешивание со связующими веществами.

Однако, их свойства в видимом диапазоне длин волн еще недостаточно исследованы. Поэтому целью настоящей работы является изучение спектрально-поляризационных характеристик углерода, шунгита и таурита для разработки на их основе поглотителей ЭМИ для СВЧ и видимого диапазонов длин волн.

Экспериментальная часть

Были исследованы спектрально-поляризационные характеристики образцов, выполненных из порошкообразных технического углерода, шунгита и таурита, основное различие между которыми заключается в их химическом составе и структуре.

Технический углерод — производимый промышленностью высокодисперсный аморфный материал. Его частицы представляют собой глобулы, состоящие из деградированных графитовых структур. Межплоскостное расстояние между графитоподобными слоями составляет 0,35—0,365 нм. Кроме атомов углерода в составе технического углерода присутствуют в виде

примесей атомы серы, кислорода, азота. На поверхности обнаруживаются концевые группы (-COOH, -CHO, -OH, -C(O)-O-, -C(O)-), а также сорбированные остатки неразложившихся углеводородов. Доля примесей не превышает 2% [5].

Для изготовления образца из шунгита был использован минерал из Зажогинского месторождения (Россия). Структурно он представляет собой равномерное распределение высокодисперсных кристаллических частиц диоксида кремния (в форме α -кварца [6]) размером в среднем около 1 мкм в аморфной углеродной матрице. Между углеродом и силикатами в шунгите имеется развитый (около 20 м²/г) и плотный контакт [7]. Полный химический состав шунгитов Зажогинского месторождения приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав шунгита [7]

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	C	H ₂ O _{крст.}
57,0	0,2	4,0	2,5	1,2	0,3	0,2	1,5	1,2	29,0	4,2

H₂O_{крст.} входит в состав хлорита, слюды.

По мнению авторов [8], в большинстве случаев элементарным фрагментом морфоструктуры шунгитового вещества является глобула, т.е. частица, по форме близкая к шаровой с размерами ~100 Å.

Таурит, добываемый в месторождении Коксу в Казахстане, являясь разновидностью шунгита, отличается от него химическим составом (табл. 2), в частности — соотношением углерода и силикатов [9].

Таблица 2. Химический состав таурита (Коксу, Казахстан) [9]

C	Zn	Ba	Mn	TiO ₂	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	N ₂ O	П.П.П.
10	0,01	0,04	0,9	0,50	4,00	68,0	2,88	5,01	0,40	0,40	8,67

Размер фракции исследуемых порошкообразных материалов не превышал для углерода 40 мкм, шунгита и таурита — 30 мкм. Образцы, изготовленные для эксперимента, представляли собой равномерный слой порошкообразного материала толщиной 2 мм, нанесенный на подложку. Равномерность и плотность слоя, отсутствие просветов определялись визуально и с помощью оптического микроскопа "Метам-Р1".

Для измерения спектрально-поляризационных характеристик в качестве источника света использовалась галогеновая лампа КГМ-250, имеющая максимальную спектральную плотность энергетической яркости (СПЭЯ) на длине волны порядка 1,0 мкм (световая температура ≈3000°К). Угол падения коллимированного пучка света на исследуемый объект (γ) составлял 40°, 45° и 50°. Использовались три положения оси поляроида относительно вертикальной плоскости: 0°, 45° и 90°. Были выбраны углы наблюдения от 0 до 70° с шагом в 10°. Углы наблюдения и падения отсчитывались от нормали к плоскости исследуемого объекта.

Питание осветительной лампы КГМ-250 стабилизировалось и контролировалось, поэтому яркость источника освещения не изменялась в процессе измерений. Спектрополяриметр регистрировал отраженную от образцов СПЭЯ в диапазоне длин волн 490–790 нм. Полученные данные использовались для вычисления коэффициента спектральной яркости (СКЯ) и степени линейной поляризации отраженного излучения.

Для обработки спектров отражения и вычисления СКЯ исследуемых объектов были получены спектры отражения для тестового образца, выполненного на основе молочного стекла МС-20 с высоким коэффициентом отражения порядка 0,95 в диапазоне длин волн 490–790 нм и равномерной индикатрисой рассеивания при условиях измерений, аналогичных условиям для исследуемых образцов. Спектральный коэффициент яркости вычислялся как отношения СПЭЯ исследуемого материала к СПЭЯ тестового образца.

Для описания состояния отраженного света были рассчитаны параметры Стокса (Stokes), для чего спектральные характеристики одного и того же исследуемого материала регистрировались при трех различных ориентациях оси поляризационного фильтра (0, 45 и 90°) по отношению к нормали для получения следующих первичных параметров: I_0 , I_{45} , I_{90} — СПЭЯ для соответствующих ориентаций оси поляроида.

Вычисления параметров Стокса $\{L, Q, U, V=0\}$ [10] выполнялись с использованием следующих математических выражений:

$$L=I_0+I_{90}. \quad (1)$$

$$Q=I_{90}-I_0. \quad (2)$$

$$U=I_0+I_{90}-2I_{45}. \quad (3)$$

На основе параметров Стокса была рассчитана степень поляризации (P) для исследуемых образцов материалов:

$$P = \sqrt{Q^2 + U^2} / L. \quad (4)$$

Результаты и обсуждение

Световая волна при падении на поверхность раздела сред воздух–материал частично отражается и частично рассеивается поверхностью, а также некоторая ее доля проникает вглубь материала и по мере распространения в нем поглощается, переходя в другие виды энергии. Количественное соотношение отраженной, рассеянной и поглощенной энергии падающей волны определяется химическим составом и структурой материалов, а также геометрическими неоднородностями на поверхности, которые, в соответствии с размерами частиц, для образцов из углерода не превышали 40 мкм, а для шунгита и таурита — 30 мкм.

При падении светового потока каждая элементарная площадь поверхности материала отражает световой поток в соответствии со своим молекулярным строением и формой в определенном направлении. Для совокупности этих элементарных площадей вследствие разнообразия геометрических неоднородностей на поверхности частиц и материала в целом, а также различных химических неоднородностей, отражение является многократным и в различных направлениях, что в итоге приводит к рассеиванию отраженного света.

Наибольший удельный вес в химическом составе исследуемых материалов имеют диоксид кремния в форме α -кварца и глобулярный графитоподобный углерод. Поглощение обусловлено, в первую очередь, концентрацией графитоподобного углерода в объеме образцов, что объясняется его молекулярным строением. Один из электронов его атома образует π -связь. Электроны на π -орбиталях делокализованы, т.е. они могут перемещаться по молекуле, разрушая старые и образуя новые π -связи. Так как в молекуле нет абсолютно равных по энергии положений электронов, молекулы графита обычно очень велики, то при таком относительно свободном перемещении большого количества электронов по большому пространству соразмерные энергии кванта видимого света энергии будут свободно поглощаться [11]. Остальные примеси в силу их незначительной концентрации не оказывают существенного влияния на оптические свойства исследуемых углерода, шунгита и таурита.

Экспериментально полученные спектрально-поляризационные характеристики образцов подтверждают вышесказанное: для технического углерода (содержание углерода в котором составляет 98%) получены наименьшие значения СКЯ (0,014–0,03) из исследуемых образцов (рис. 1,а). Это можно объяснить тем, что значительная доля энергии падающего светового потока поглощается, оставшаяся часть светового излучения отражается от поверхности образца, но вследствие наличия на ней микроскопических неоднородностей частично рассеивается. Особенностью спектральной характеристики образца из углерода является увеличение отражения света до значения СКЯ 0,02–0,03 и резонансный характер в диапазоне длин волн 490–670 нм для угла визирования 70° , которые усиливаются при увеличении угла падения. Причем с ростом длины волны ее резонансный характер убывает. На спектральных характеристиках шунгита и таурита подобных явлений не наблюдается. Поэтому можно высказать предположение, что, видимо, они обусловлены не влиянием свойств углерода, а величиной геометрических неоднородностей поверхности, которые могут быть вызваны примесями, а также определяются размером фракции самих частиц, которые больше чем у шунгита и таурита.

Характер зависимости СКЯ от угла визирования определяется углом поляризации, например, при поляризации 90° СКЯ снижается с ростом угла визирования, для поляризации 0°

и 45° наблюдается обратная зависимость. Установлено, что для углерода наблюдается увеличение СКЯ для малых углов визирования с ростом угла падения.

Отраженный от образца из углерода световой поток является частично поляризованным, причем степень поляризации по мере роста угла визирования увеличивается с 0,1 до 0,65 (рис. 1, б), что может быть объяснено появлением зеркальной составляющей при отражении света.

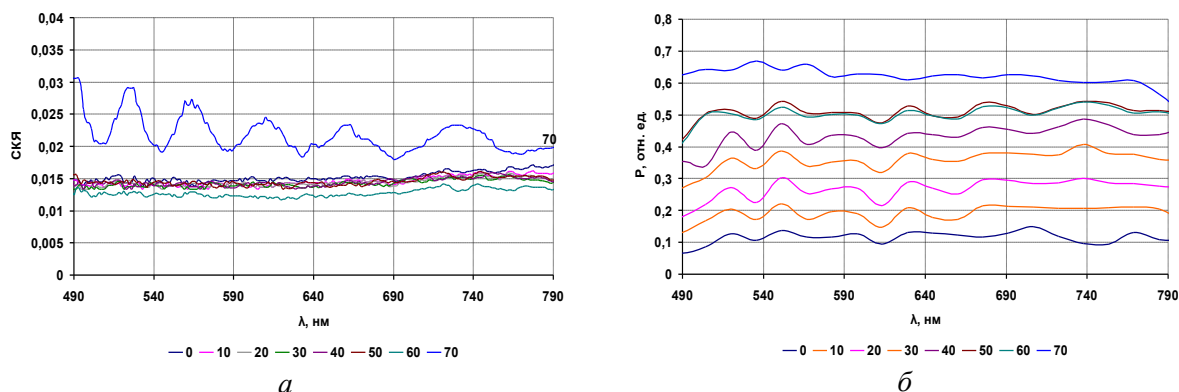


Рис. 1. Спектрально-поляризационные характеристики углерода для угла падения света 50° : СКЯ при угле поляризации 0° (а) и степень поляризации (б)

Шунгит по сравнению с углеродом отражает больше светового потока, что подтверждается увеличением значения СКЯ до 0,02–0,05 для всех углов падения света и визирования, за исключением угла визирования 70° при угле падения света 40° (поляризация 0° и 45°) и угле падения света 50° , при которых СКЯ составляет 0,04–0,05 (рис. 2, а). Значения спектрально-поляризационных характеристик шунгита обусловлены его структурой, которая представляет собой равномерное распределение частиц α -кварца в графитоподобной глобулярной углеродной матрице (рис. 3). Поэтому при падении светового потока на поверхность образца из шунгита они в гораздо меньшей степени по сравнению с углеродом поглощаются и в большей — отражаются. Отражение светового потока от поверхности образца из шунгита обусловлено двумя факторами: геометрическими неровностями поверхности образца, вызванными порошкообразной формой исходного материала, и химическими неоднородностями каждой из частиц, представляющей собой вкрапления α -кварца в углеродную матрицу.

Вследствие наличия в шунгите включений α -кварца значение степени поляризации по сравнению с углеродом незначительно снижается до 0,05–0,45 (рис. 2, б) и свидетельствует о наличии зеркальной составляющей в отражении светового потока.

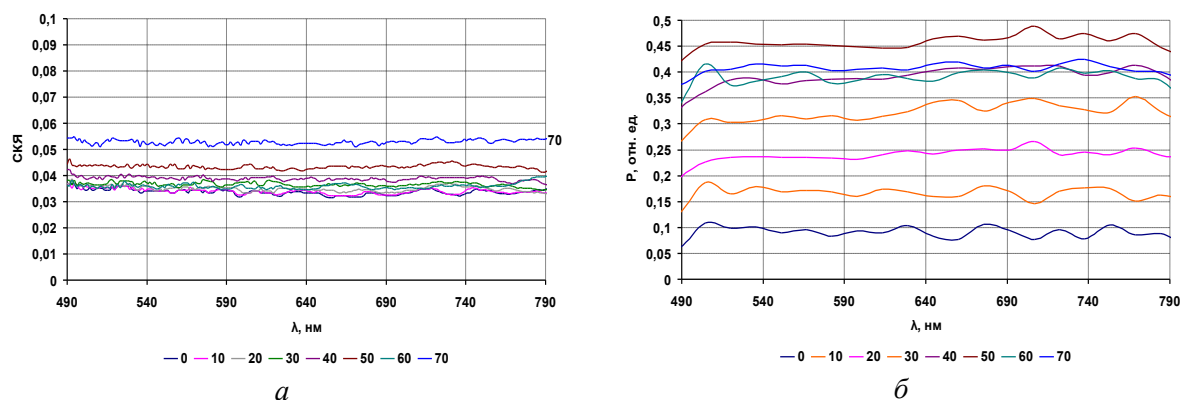


Рис. 2. Спектрально-поляризационные характеристики шунгита для угла падения света 50° : СКЯ при угле поляризации 0° (а) и степень поляризации (б)



Рис. 3. Схематичное изображение поверхности порошкообразного шунгита

Таурит имеет практически равномерную спектральную характеристику во всем диапазоне длин волн 490–790 нм. Значение СКЯ составляет 0,06–0,1 (рис. 4,а), что свидетельствует о незначительном отражении светового потока, однако большем, чем для углерода и шунгита. Установлен рост СКЯ при увеличении углов падения света, визирования и поляризации. Так, как и в случае образца из шунгита, с которым таурит структурно и частично химически схож, при падении светового потока на поверхность материала он рассеивается, отражаясь от геометрических неоднородностей поверхности вследствие порошкообразной формы материала и от химических неоднородностей, обусловленных химическим составом частиц. Предположительно, рост СКЯ таурита по сравнению с углеродом и шунгитом является следствием более высокой концентрации α-кварца и других веществ в углеродной матрице, доля которой для таурита составляет 10%.

Значение степени поляризации не превышает 0,15 при максимуме, равном 0,25, для угла визирования 50° (рис. 4,б), что характеризует отраженный свет, как неполяризованный. Это может быть объяснено тем, что частицы α-кварца в углеродной матрице таурита выполняют роль призмы, проходя через которую свет многократно расщепляется, а затем многократно отражается от ее граней и диффузно рассеивается. Для шунгита это явление не настолько ярко проявилось вследствие значительного содержания углерода.

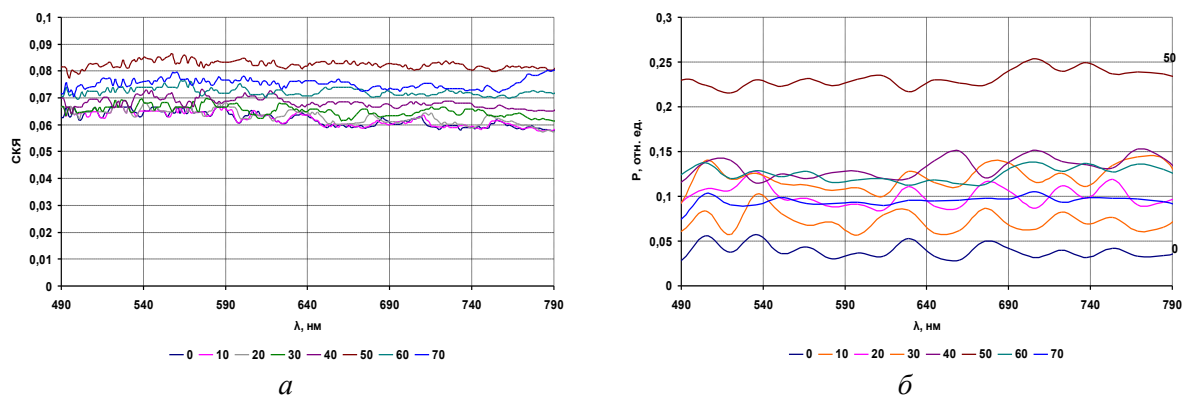


Рис. 4. Спектрально-поляризационные характеристики таурита для угла падения света 50°: СКЯ при угле поляризации 0° (а) и степень поляризации (б)

Заключение

Показана зависимость спектрально-поляризационных характеристик порошкообразных углерода, шунгита и таурита от их химического состава и структуры поверхности материала и отдельных частиц. Установлено, что значения СКЯ определяются соотношением углерода и α-кварца. Углерод имеет низкий СКЯ, но поляризует свет. Наличие в материалах вкраплений α-кварца приводит к преобладанию диффузной составляющей в отраженном световом потоке и его увеличению.

Учитывая особенности спектрально-поляризационных характеристик углерода, шунгита и таурита в видимом диапазоне длин волн и способность этих материалов отдельно или в

составе композитов ослаблять ЭМИ СВЧ, возможно создание широкодиапазонных поглотителей ЭМИ с управляемыми характеристиками.

SPECTRAL BRIGHT AND DEGREE OF POLARIZATION PROPERTIES OF CARBON, SHUNGITE AND TAURITE

E.A. KRISHTOPOVA, T.V. BORBOTKO, L.M. LYNKOU

Abstract

The results of research of spectral bright coefficient and degree of polarization for powdery carbon, shungite and taurite are presented. The spectral bright coefficient and degree of polarization dependences on carbon concentrations and chemical structure of samples are shown. Powdery carbon, shungite and taurite are suggested to use for fabricating of electromagnetic absorbers for visual optical range.

Литература

1. Петрунин В.Ф. // Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва. 1998. С. 435–436.
2. Chung D.D.L. // J. of Materials Engineering and Performance. 2000. № 9 (3). P. 350–354.
3. Криштопова Е.А., Борботько Т.В., Лыньков Л.М. // Докл. БГУИР. 2007. № 6. С. 3–7.
4. Бейсеев О.Б. // Минералогическая практика: методы и средства минералогических исследований. 2005. № 1. С. 221–222.
5. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты: Учебное пособие. Омск. 2004.
6. Криштопова Е.А., Борботько Т.В., Лыньков Л.М. // Биомедицинские технологии и радиоэлектроника. 2008. № 3. С. 64–68.
7. Характеристики и свойства шунгита. <http://www.shungit.ru/shungit/harakteristiki.html>.
8. Соловьева А.Б., Рожкова Н.Н., Глаголев Н.Н., Зайченко Н.А. // Углеродсодержащие формации в геологической истории: Тез. докл. междунар. симп., 2–7 июня 1998 г. Петрозаводск: Карельский научный центр Российской академии наук, Институт геологии. 2000. С. 131–133.
9. Информация о минерале. Горнорудная компания "Коксу". <http://www.koksu.kz>.
10. Беляев Б.И., Катковский Л.В. Оптическое дистанционное зондирование. Минск. 2006. С. 317–318.
11. Химия: Справ. изд. / В. Шретер, К.-Х. Лаутеншлегер, Х. Бибрак и [и др.]. Москва. 1989.