

УДК 537.8.029.6:621.37.029.6

НАНОСТРУКТУРНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРАКТИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ В СВЧ ДИАПАЗОНЕ

О.В. ТАНАНА

(Полоцкий государственный университет)

Разработаны методики измерения электрофизических характеристик углеродных наноматериалов в СВЧ диапазоне. Исследованные материалы превосходят все существующие и применяемые в настоящее время в радиотехнике радиопоглощающие материалы по всем электрофизическим характеристикам в несколько раз. Результаты экспериментального исследования электрофизических характеристик образцов УНМ позволяют рекомендовать их для практического применения в сверхвысокочастотном диапазоне длин волн в качестве облегченных композиционных материалов для высокоэффективных электромагнитных экранов, проводящих и отражающих электромагнитное излучение структур в устройствах обработки и передачи СВЧ сигналов и других приложениях.

Ключевые слова: сверхвысокие частоты (СВЧ), электромагнитные волны, поглощение электромагнитных волн, наноуглеродные материалы.

Введение. Возрастающий круг прикладных возможностей углеродных наноматериалов (УНМ) определяет актуальность системной характеристики их электродинамических свойств на основе корректных методик и схем измерений, что позволит разрабатывать физико-технологические методы получения материала с заданными электродинамическими параметрами и устанавливать новые закономерности целенаправленного управления этими параметрами в реальной продукции [1–7]. Прикладные возможности нанокompозитов на основе УНМ в значительной степени обусловлены тем, что их материальные характеристики могут кардинально отличаться от материальных характеристик составляющих их компонент. УНМ и композиты на их основе могут использоваться при создании пассивных и активных элементов сверхвысокочастотной (СВЧ) техники (согласующие и поглощающие системы, фильтры, волноведущие тракты, направленные ответвители и т.д.), для формирования элементов различных гибридных систем, например гетеромагнитных микро- и наносистем.

Параметры характеристики УНМ. В настоящее время все основные исследования направлены на решение центральной проблемы электродинамики композитов – определение параметров материала через структурные факторы и материальные параметры компонент. Для изучения взаимодействия УНМ с электромагнитным излучением в широком диапазоне частот, в частности эффективности экранирования, а также в связи с актуальностью освоения терагерцового диапазона и развитием наноразмерных технологий, востребованным становится характеристика создаваемых УНМ. К основным электрофизическим параметрам, характеризующим радиоматериалы с точки зрения практического использования их в СВЧ-диапазоне, относятся коэффициент отражения $\Gamma(\omega)$ (reflection factor) и ослабление $A(\omega)$ (attenuation) электромагнитной волны.

Существует также система S -параметров, которые являются элементами волновой матрицы рассеяния рассматриваемого элемента волноведущего тракта, представленного в виде четырехполюсника

$$[S] = \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} \\ S_{21} & S_{22} \end{bmatrix}, \quad (1)$$

где S_{11} – комплексный коэффициент отражения входа исследуемого объекта, нагруженного на согласованную нагрузку;

S_{22} – комплексный коэффициент отражения выхода исследуемого объекта при согласовании его со стороны генератора;

S_{21} – комплексный коэффициент передачи в прямом направлении;

S_{12} – комплексный коэффициент передачи в обратном направлении.

Измерение S -параметров отличается от измерения амплитудных величин тем, что при измерении S -параметров должны учитываться фазочастотные характеристики измеряемого объекта. Система S -параметров используется, как правило, при расчете комплексированных СВЧ-устройств, состоящих из последовательности четырехполюсников, и позволяет прогнозировать характеристики устройства в целом. Измерение S -параметров выполняется с помощью векторных анализаторов цепей.

Методы характеристики УНМ. Исследование электродинамических характеристик УНМ основано на решении электродинамических задач и выполнении измерений в СВЧ-диапазоне. При измерении (характеризации) электродинамических характеристик УНМ использовались волноводный и антенный методы.

Волноводный метод характеристики ослабления УНМ. Волноводный метод позволяет измерять ослабление электромагнитной волны $A(\omega)$ УНМ. В основу построения схемы измерения положен принцип раздельного детектирования сигналов падающей и прошедшей волн в волноведущем тракте [8]. Измеряется мощность волны, падающей на исследуемый УНМ, и мощность волны, прошедшей через исследуемый УНМ. Отношение прошедшей и падающей мощности определяет ослабление исследуемого УНМ

$$A(\omega) = 10 \lg \frac{P_{\text{прош}}}{P_{\text{пад}}} . \quad (2)$$

Погрешность определения ослабления при калибровке в рабочем диапазоне частот измерителя КСВН и ослабления в децибелах не превышает величины, определяемой по формуле

$$\Delta A = \pm(0,05 A_x + 0,5) , \quad (3)$$

где A_x – измеряемое ослабление, дБ.

Погрешность измерения ослабления при калибровке на фиксированной частоте измерителя КСВН и ослабления в децибелах не превышает величины, определяемой по формуле

$$\Delta A = \pm(0,05 A_x + 0,35) . \quad (4)$$

Для измерения ослабления $A(\omega)$ порошковых образцов УНМ используется волноводная измерительная секция, в которую помещается измеряемый УНМ [9, 10]. Входное и выходное сечения секции закрывались плоскими слоями фторопласта толщиной 0,1 мм. Выбор фторопласта в качестве материала обусловлен его малыми потерями (ослабление $\leq 0,1 \dots 0,2$ дБ). Исследуемый УНМ уплотнялся на специально созданном стенде. Уплотнение необходимо для исключения погрешностей, связанных с флуктуациями плотности УНМ внутри образца и при переходе от одного образца к другому. После этого измерительная секция устанавливается между волноводными фланцами измерительной системы перпендикулярно оси волновода. Такое расположение измерительной секции соответствует максимальному ослаблению УНМ.

Измерение ослабления исследуемого УНМ производится с использованием согласованной нагрузки. Это позволяет исключить неопределенность определения ослабления для УНМ с малым ослаблением, которая появляется в случае кратности толщины измеряемого УНМ четверти длины волны электромагнитного излучения в наноматериале (четвертьволновым поглотителям резонансного типа свойственно явление самопоглощения электромагнитных волн). При измерении ослабления пленочных образцов УНМ образец плотно зажимался между фланцами волноведущей системы нормально к оси волновода, что соответствует наиболее «жестким условиям» (максимальному ослаблению) в случае использования плоскопараллельных образцов.

Антенный метод характеристики коэффициента отражения УНМ. Антенный метод позволяет измерять коэффициент отражения электромагнитной волны $\Gamma(\omega)$ УНМ, распределенных на большой площади. Этот метод, как правило, используется при измерении коэффициента отражения радиопоглощающих покрытий (РПП). В основу построения схемы измерения положен принцип раздельного детектирования сигналов падающей и отраженной волн в волноведущем тракте. Измеряется мощность волны, падающей на исследуемый образец, и мощность волны, отраженной от исследуемого образца. Отношение отраженной и падающей мощности определяет коэффициент отражения исследуемого образца:

$$\Gamma(\omega) = 10 \lg \frac{P_{\text{отр}}}{P_{\text{пад}}} . \quad (5)$$

Результаты экспериментальных исследований УНМ. Порошки УНМ. Исследуемый материал, наноструктурированный углерод марок НСУ-4 и НСУ-5 [11], представляет собой совокупность образований из углерода, состоящих из углеродных нановолокон (УНВ) диаметром 50...80 нм (около 50%), аморфного углерода (около 30%), многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) (около 15%) и соединений металла (3...5%).

Измерения электродинамических характеристик порошков УНМ проводились в диапазоне частот 26...78 ГГц. На рисунке 1 приведены характеристики коэффициента отражения различных фракций исследуемого УНМ.

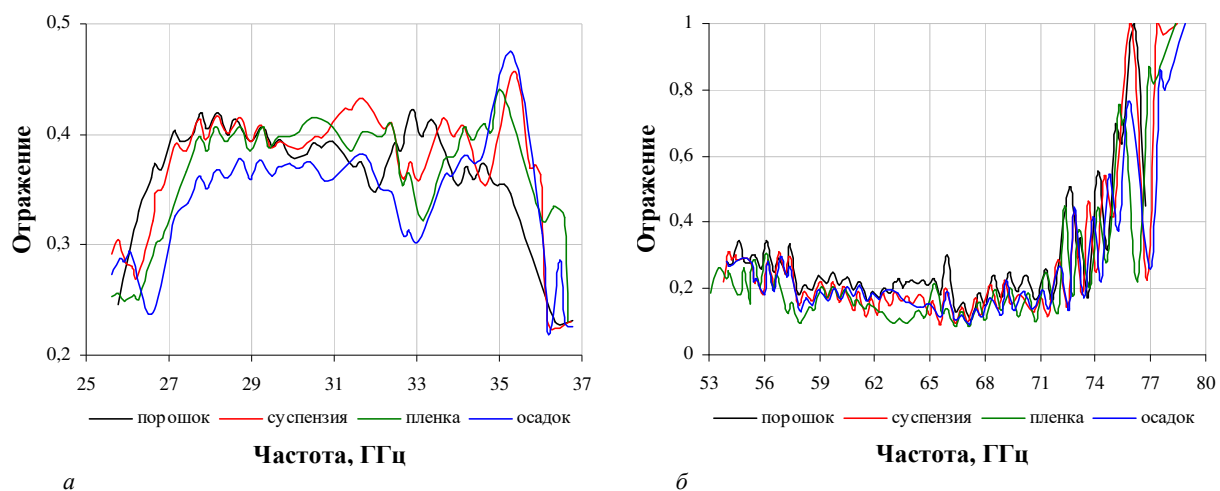


Рисунок 1. – Коэффициент отражения различных фракций исследуемого УНМ в частотных диапазонах 26–37 ГГц (а) и 53–79 ГГц (б)

Образцы УНМ (порошки, суспензия, пленка, осадок) характеризуются стабильно высоким ослаблением от 45 до 60 дБ в миллиметровом диапазоне длин волн [12]. Результаты этих исследований позволили, во-первых, получить хорошую воспроизводимость УНМ по электродинамическим характеристикам, во-вторых, создать в диапазонах частот 8–12 ГГц и 26–37,5 ГГц однослойные радиопоглощающие покрытия с коэффициентом поглощения $-27...-33$ дБ, многослойные РПП с коэффициентом поглощения $-30...-34$ дБ (рисунок 2), тканые радиопоглощающие материалы (РПМ) (рисунок 3) с коэффициентом поглощения $-23...-26$ дБ. Толщина покрытия в диапазоне 8...12 ГГц составляет 3 мм, в диапазоне 26...37,5 ГГц – 1 мм. Вес – 4,2 кг/м².

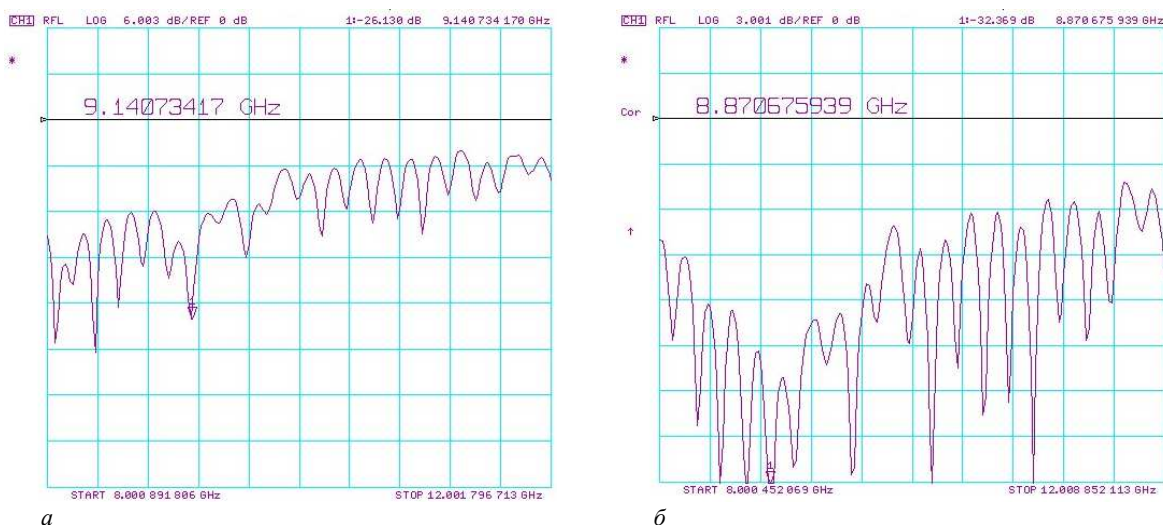
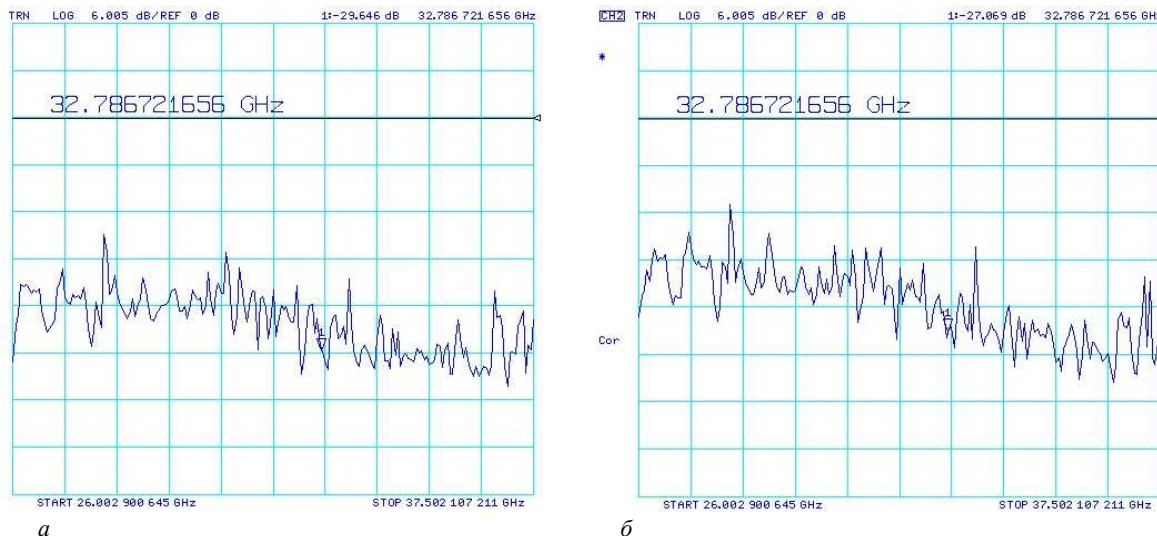


Рисунок 2. – Коэффициент отражения РПП в диапазоне частот 8...12 ГГц: а – однослойное РПП; б – многослойное РПП

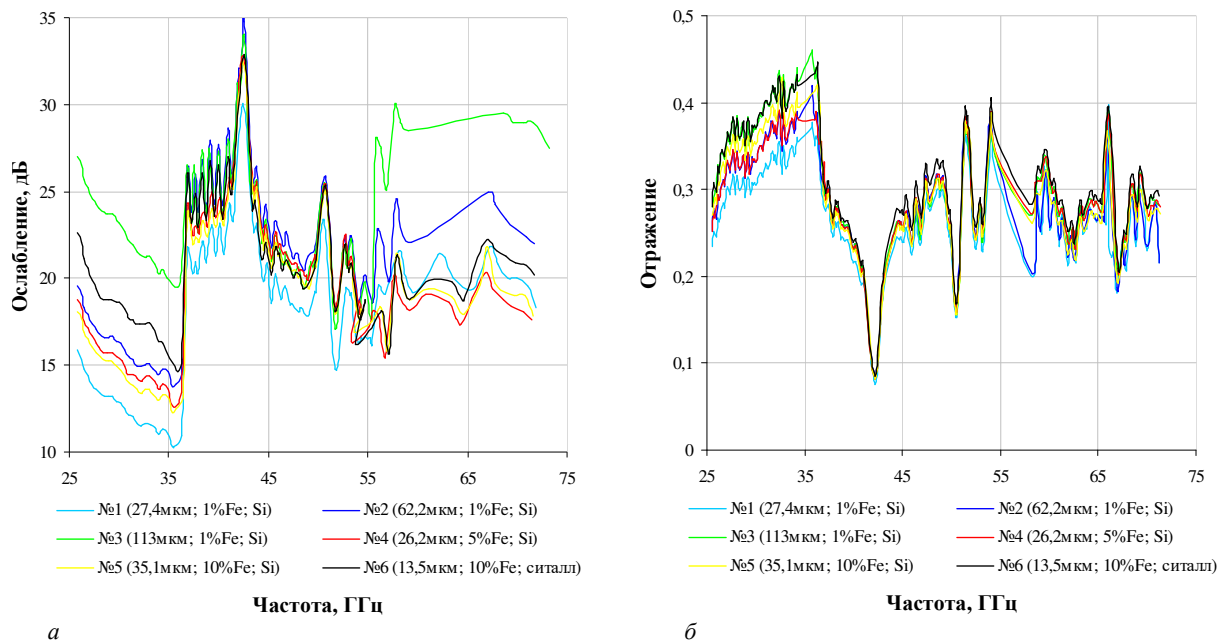


**Рисунок 3. – Ослабление тканых РПМ в диапазоне частот 26...37,5 ГГц:
а – односторонний РПМ; б – двухсторонний РПМ**

По электродинамическим, физико-механическим и эксплуатационным параметрам, разработанные РПП и РПМ могут быть отнесены к новому поколению РПП на основе УНМ.

Массивы магнитно-функционализированных УНТ (МФУНТ). Исследуемый материал, синтезированный в БГУИР, представляет собой периодические вертикально ориентированные массивы УНТ. Для исследований использовали образцы массивов вертикально ориентированных МФУНТ. Массивы вертикально ориентированных плотно упакованных УНТ формировались на Si или ситалловых подложках. Высота массивов составляла от 2 до 100 мкм.

Измерения электродинамических характеристик массивов МФУНТ проводились в диапазоне частот 26...78 ГГц [13]. Результаты измерений представлены на рисунке 4.



**Рисунок 4. – Характеристики массивов МФУНТ в диапазоне частот 26...78 ГГц
(различное содержание ферроцена, высоты массивов и материала подложки):
а – ослабление; б – коэффициент отражения**

Массивы МФУНТ характеризуются высоким значением коэффициента отражения (0,2...0,5) и обладают высокой эффективностью поглощения электромагнитных волн в 6 мм диапазоне длин волн (до

30 дБ). Анализ зависимостей коэффициента отражения от частоты для массивов МФУНТ позволяет сделать предположение об изменении условий распространения электромагнитной волны на границе раздела, поскольку массивы представляют собой «пористый» материал с большой удельной площадью поверхности, как самих трубок, так и наполнителя, и большой удельной площадью границ раздела между ними. Это может означать, что в таких массивах может присутствовать механизм многократного отражения электромагнитных волн.

Совместно с коллегами из лаборатории интегрированных микро- и наносистем БГУИР была создана полимерная матрица с массивами скрайбированных МФУНТ для опытных образцов УНТ СВЧ-устройств, позволяющая реализовать механическую прочность и климатическую устойчивость данных массивов при практическом использовании в СВЧ технике. В качестве полимера для матрицы носителя был выбран полиэтилен высокого давления в силу своей технологичности и распространенности. Основная идея заключается в перемешивании мелкодисперсного полиэтилена высокого давления (с размерами гранул, сопоставимыми с линейными размерами УНТ) с порошком из УНТ и дальнейшим сплавлением – прессованием полученной массы.

Изучение микроструктуры матрицы при помощи просвечивающего электронного микроскопа позволяет сделать заключение об относительной равномерности УНТ в полимере, что подтверждается резонансными методами измерения электродинамических параметров синтезированного композита. Измерение комплексной диэлектрической проницаемости резонансным методом было проведено для 10 экспериментальных образцов. Полученные результаты показывают хорошую воспроизводимость параметров, что является существенным фактором для разрабатываемой технологии и продукции. На рисунке 5 представлены графики измерения коэффициента отражения образцов скрайбированных МФУНТ для различных величин процентного содержания магнитного наполнителя.

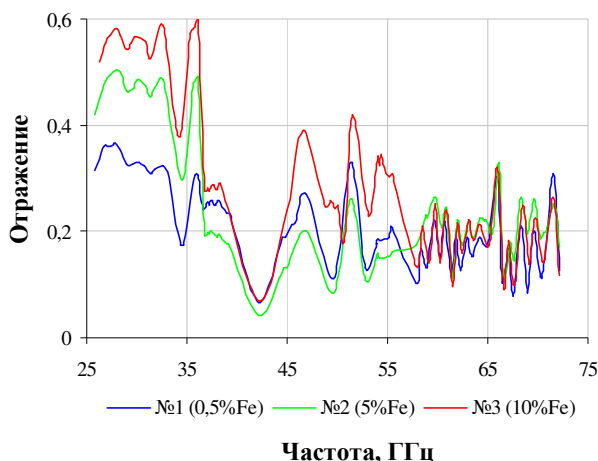


Рисунок 5. – Коэффициент отражения образцов скрайбированных МФУНТ для различных величин процентного содержания магнитного наполнителя

Особенности технологии создания массивов МФУНТ позволяют осуществлять их направленный рост, формировать структуры с заданной геометрией на различных подложках, изменять электрические и магнитные свойства и могут быть перспективны для разработки различных гибридных систем СВЧ-техники.

Создание РПМ на основе УНМ. Выполнены исследования по созданию тканых РПМ с использованием наноструктурированного углерода марок НСУ-4 и НСУ-5 [11]. На первом этапе был получен УНМ с ослаблением не менее 40 дБ в диапазоне 8...12 ГГц. По результатам характеристики исходного материала (методы характеристики УНМ изложены выше) были решены задачи его воспроизводимости и получения требуемых параметров.

На втором этапе создавались специальные образцы в виде плоских шайб для определения электрофизических свойств РПМ. На боковые поверхности шайб наносились металлизированные слои и с помощью измерителя (анализатора) диэлектрических свойств материалов Agilent E4991A определялись значения действительной, мнимой и полной (по модулю) составляющих относительной диэлектрической проницаемости, созданных композиций в полосе частот от 1 до 3 ГГц. Измеренные значения дей-

ствительной и мнимой составляющих относительной диэлектрической проницаемости РПМ приведены на рисунке 6.

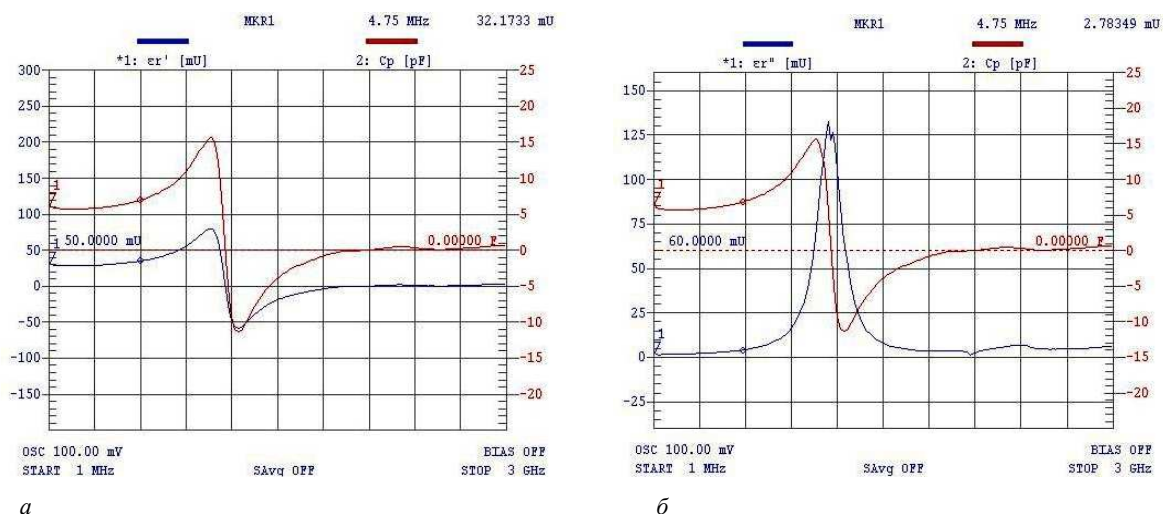


Рисунок 6. – Действительная ϵ' (а) и мнимая ϵ'' (б) составляющие относительной диэлектрической проницаемости РПМ

На третьем этапе по измеренным значениям электрофизических свойств ($\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$) созданных РПМ были рассчитаны коэффициенты отражения $\Gamma(\omega)$ и ослабление $A(\omega)$ образцов РПМ с заданной толщиной d :

$$\Gamma(\omega) = \frac{\Gamma_{12} + \Gamma_{23}e^{-j2b}}{1 + \Gamma_{12}\Gamma_{23}e^{-j2b}}, \quad A(\omega) = \frac{(1 - \Gamma_{12}^2)e^{-jb}}{1 - \Gamma_{12}^2e^{-j2b}}, \quad (6)$$

где Γ_{12} – коэффициент отражения от первой границы воздух-образец;
 Γ_{23} – коэффициент отражения от второй границы образец-воздух;

$$b = \frac{2\pi d}{\lambda} \epsilon^2, \quad \lambda - \text{длина электромагнитной волны.}$$

На четвертом, заключительном, этапе были измерены коэффициенты отражения $\Gamma(\omega)$ и ослабление $A(\omega)$ образцов тканых РПМ в диапазоне частот 8...12 ГГц. Использовался векторный анализатор цепей Agilent 8722 ET: при измерении коэффициента отражения использовался режим измерения S_{11} параметра, при измерении ослабления – режим измерения S_{21} параметра.

В результате проведенных исследований установлено, что ослабление и диэлектрическая проницаемость РПМ растут с увеличением процентного содержания УНМ в связующем. Получено наибольшее ослабление в пределах от -25 до -27 дБ в диапазоне частот 8...12 ГГц, что соответствует поглощению электромагнитной энергии 98%. Значения коэффициента отражения $\Gamma(\omega)$ и ослабления $A(\omega)$, полученные расчетным путем, совпали с экспериментально полученными с погрешностью не более чем 5%. Представленные результаты являются убедительным подтверждением правильности предложенного системного подхода при создании конечного продукта.

Заключение. По результатам выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

- выполнена систематизация методов характеристики УНМ в СВЧ диапазоне;
- разработан резонансный метод характеристики диэлектрической проницаемости УНМ на основе высокочастотных широкодиапазонных резонаторов в диапазоне частот от 25,95 до 78 ГГц;
- получены воспроизводимые УНМ с заданным ослаблением $A(\omega)$, которые могут использоваться при создании пассивных и активных элементов СВЧ-техники (согласующие и поглощающие системы);
- получены воспроизводимые полимерные матрицы с массивами скрайбированных МФУНТ, с заданным ослаблением $A(\omega)$ и $\Gamma(\omega)$, которые могут использоваться при создании пассивных и активных элементов СВЧ-техники (волноведущие тракты, фильтры, направленные ответвители);

- характеристика в СВЧ-диапазоне массивов МФУНТ позволяет получать материалы с заданными электродинамическими параметрами путем формирования структуры с заданной геометрией на различных подложках с различными наполнителями для разработки гибридных систем СВЧ-техники;
- разработана методика синтеза РПП и РПМ на основе УНМ, объединяющая расчетные методы и методы характеристики УНМ и синтезируемых РПП и РПМ в СВЧ диапазоне;
- синтезированы перспективные РПП и РПМ на основе УНМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Harris, P.J.F. Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century / Peter John Frederick Harris // Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1999. – 277 p.
2. Popov, V.N. Vibrational and related properties of carbon nanotubes. / V.N. Popov, P. Lambin // Carbon Nanotubes: From Basic Research to Nanotechnology. – Springer : Netherlands, 2006. – P. 69–88.
3. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // УФН. – 1997. – Т. 167, № 9. – С. 945–972.
4. Раков, Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок / Э.Г. Раков // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 41–59.
5. Использование углеродных нанотрубок в тестовых структурах для калибровки зондов атомно-силовых микроскопов / И.И. Бобринецкий [и др.] // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология : V междунар. конф. – М., 2006. – С. 75.
6. Carbon nanotube chemical ethanol vapour growth methods for application in electronics and nanomechanics / I.I. Bobrinetskiy [et al.] // in Book of Abstracts 8th Biennial International Workshop Fullerenes and Atomic Clusters. – St. Petersburg, 2007. – P. 202.
7. Бобринецкий, И.И. Первые макеты функциональных элементов углеродной наноэлектроники / И.И. Бобринецкий, А.Н. Булатов, В.К. Неволин // Нанотехника. – 2006. – № 2 (6). – С. 9–13.
8. Альтман, Д. Устройства сверх высоких частот / Д. Альтман. – М. : Мир, 1968. – 488 с.
9. Electromagnetic wave absorption and reflection by carbon nanotube composites / V. Karpovich [et al.] // The sixth international Kharkov symposium on physics and engineering of microwaves, millimeter and submillimeter waves and workshop on terahertz technologies : Symposium Proceedings, Kharkov, June 25–30, 2007 / Institute of Radio-Physics and Electronics of NAS of Ukraine ; ed.: A. Kostenko, A. Usikov. – Kharkov, 2007. – Vol. 2. – P. 825–827.
10. Irregular-Waveguide elements coupling high-Q resonators with single-mode waveguides / G.Ya. Slepyan [et al.] // Journal of Communications Technology and Electronics. – 2008. – Vol. 53, № 2. – P. 184–189.
11. Углерод наноструктурированный. Технические условия : СТБ 1873-2008. – Введ. 01.11.2008. – Минск : Госстандарт, 2008. – 12 с.
12. Радиопоглощающие свойства углеродных наноматериалов / С.А. Жданок [и др.] // Нанотехника. – 2011. – № 2. – С. 72–75.
13. Электромагнитные характеристики наноуглеродных композитных материалов в СВЧ-диапазоне / В.А. Лабунов [и др.] // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах : сб. науч. ст. / НАН Беларуси, Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова. – Минск, 2011. – С. 14–22.

Поступила 28.03.2019

NANOSTRUCTURED CARBON MATERIALS FOR PRACTICAL APPLICATIONS IN MICROWAVES RANGE

O.V. TANANA

Techniques have been developed for measuring the electrophysical characteristics of carbon nanomaterials in the microwave range. The materials studied surpass all existing and used at present radio-absorbing materials in radio engineering in all electrophysical characteristics by several times. The results of an experimental study of the electrophysical characteristics of carbon nanomaterial samples make it possible to recommend them for practical use in the microwave range of wavelengths as lightweight composite materials for highly efficient electromagnetic shields, conducting and reflecting electromagnetic radiation structures in devices processing and transmitting microwave signals and other applications.

Keywords: microwaves, electromagnetic waves, electromagnetic wave absorption, nanocarbon materials.