

УДК 537.8.029.6:621.37.029.6

МЕТОДЫ И СТЕНДОВАЯ АППАРАТУРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОСТРУКТУРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СВЧ ДИАПАЗОНЕ

О.В. ТАНАНА

(Полоцкий государственный университет)

Разработано стендовое оборудование и методики измерения электрофизических характеристик композитных наноматериалов в СВЧ диапазоне. Выполнены измерения коэффициента стоячей волны и ослабления порошкообразных образцов углеродных нанотрубок и нановолокон в диапазоне частот 8,15–12,42 ГГц. Результаты измерения характеристик образцов нановолокон (ослабление 43–44 дБ) и нанотрубок (ослабление 41–45 дБ) показали, что поглощающие свойства обоих материалов одинаковы, но учитывая, что нановолокна дешевле в производстве по сравнению с нанотрубками, основная перспектива применения порошков углеродных НВ – широкополосные радиопоглощающие материалы. Исследованные радиопоглощающие материалы по всем электрофизическим характеристикам превышают все существующие и применяемые в радиотехнике в настоящее время материалы в несколько раз.

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

Введение. Современное развитие материаловедения твердотельных наноструктур [1–4] требует создания новых диагностических методов и электрофизического оборудования для анализа свойств и процессов в наноразмерных системах, в наноматериалах и искусственно создаваемых наноструктурах. Сегодня существует большое количество методов диагностики и методик исследования материальных параметров и электрофизических характеристик твердотельных и молекулярных структур [5, 6]. Однако создание новых наноструктурированных материалов с заданными свойствами, предназначенных для применения в современной радиотехнике и электронике, ставит новые диагностические задачи: изучение электронных, оптических, магнитных, механических и иных свойств нанообъектов на наноскопическом уровне для того, чтобы получить наиболее полную информацию об основных физических характеристиках наноструктур и протекающих в них процессах.

В статьях [7–9] приведена разработанная методика измерения материальных параметров малых би-изотропных образцов при помощи прямоугольных резонаторов, но в статьях не приведены результаты экспериментов. В работах [10, 11] также была сделана попытка использования прямоугольных резонаторов, но включение даже относительно малых образцов композитных материалов приводило к резкому снижению добротности резонаторов, что делало невозможным практическое использование данной методики. Описанное в работах [12–14] применение волноводных методов измерения электрофизических параметров композитных материалов связано с большими погрешностями измерений, а также отсутствием повторяемости результатов при измерении одинаковых образцов. Во всех известных экспериментальных исследованиях параметров композитных наноматериалов в СВЧ диапазоне ограничивались лишь измерением тангенса угла потерь в связи с использованием исследуемых материалов в качестве радиопрозрачных сред.

Для широкого практического внедрения новых наноматериалов необходимо исследование комплекса электрофизических параметров: отражения и поглощения электромагнитных волн в материале, диэлектрической постоянной, тангенса угла диэлектрических потерь, нелинейных восприимчивостей второго и третьего порядка.

Первоначальными электрофизическими параметрами, характеризующими радиоматериалы с точки зрения практического использования их в сверхвысокочастотном диапазоне, являются коэффициент стоячей волны (КСВ) и ослабление.

Исследования, приведенные в данной работе, направлены на создание нового класса дешевых радиопоглощающих материалов с высокими техническими параметрами для последующего их внедрения и выпуска на предприятиях Республики Беларусь.

Технология производства углеродных наноматериалов. Технология получения углеродных наноматериалов (УНМ) разработана в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева. Исследования проводили на образцах, полученных на кафедре наноматериалов РХТИ под руководством профессора Э.Г. Ракова. На рисунке 1 представлена фотография реактора непрерывного синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом метана.



Рисунок 1 – Реактор синтеза углеродных наноматериалов

Установка представляет собой трубчатый реактор, в котором противотоком движутся газ (метан и водород) и катализатор. Движение катализатора осуществляется с помощью шнека. В горячей зоне реактора при температуре 900–950 °С на катализаторе протекает пиролиз метана с образованием малослойных углеродных нанотрубок. Производительность реактора, в зависимости от состава катализатора и расхода метано-водородной смеси, составляет 0,5–5 г наноматериалов в час. Продукт представляет собой смесь углеродных нанотрубок с преобладанием 2–4-слойных с удельной поверхностью 600–1000 м²/г.

Преимуществом данной установки является непрерывный синтез материала постоянного качества и дешевое сырье (природный газ).

Углеродные нановолокна (УНВ) получены пиролизом метана на катализаторе Ni/MgO. Первичную очистку проводили 10-процентным раствором HNO₃ в течение 60 минут. По данным гравиметрических измерений при нагревании на воздухе до 850 °С в течение 30 минут зольность УНВ составляла 1,46–1,48 мас.% (содержат металлический Ni). Диаметр УНВ от 30 до 60 нм, а длина до 2 мкм. Углеродные нанотрубки (УНТ) получены пиролизом метано-водородной смеси на катализаторе (Co-Mo)/MgO, содержащем 1 мол.% активных компонентов (CoO : MoO₃ = 1:3 мол.) при 950 °С. Первичную очистку проводили концентратом HCl. Зольность – около 7 мас.%.

В таблице 1 приведены физические свойства синтезированных УНМ.

Таблица 1 – Физические свойства УНМ

Параметр	Величина
Объемная плотность, г/см ³	0,2
Удельная поверхность, м ² /г	750–870
Удельная теплоемкость, Дж/(кг·К)	1000–1500
Температура начала окисления, °С	500
Удельное сопротивление, Ом/см	0,42

Стендовая аппаратура и методики измерений. Экспериментальные исследования проводились на специально разработанных измерительных электрофизических установках (рис. 2).

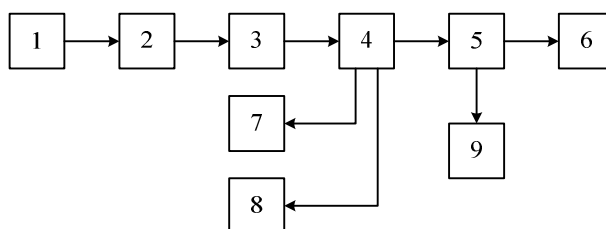


Рисунок 2 – Блок-схема измерений электрофизических параметров наноматериалов в СВЧ диапазоне с помощью высокочастотных резонаторов:

- 1 – генератор, 2 – вентиль, 3 – поляризационный аттенюатор, 4 – направленный ответвитель,
5 – измерительная линия, 6 – резонатор, 7 – электронно-счетный частотомер,
8 – измеритель мощности, 9 – детекторная секция

Особенностью данных стендовых установок является использование при их создании специально разработанной в НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ аппаратуры: прецизионных СВЧ узлов (ответвителей, аттенуаторов, детекторных устройств, высокочастотных широкодиапазонных СВЧ резонаторов с разреженным спектром собственных колебаний) и высокостабильных источников сигнала – гетеродинов. Сигнал от гетеродина (частотная нестабильность $< 10^{-6}$) через ферритовый вентиль, который служит для развязки, поступал на направленный ответвитель с повышенной направленностью (> 25 дБ), в одном из каналов которого проводились измерения резонансной частоты, а в другом канале измерялась мощность. Далее, прямой сигнал, проходящий через ответвитель, поступал на измерительную линию, с помощью которой измеряется КСВ [15–17]. Данные установки позволили обеспечить погрешность измерений ослабления не более 0,3% и КСВ не более 0,5%.

Разработанный метод позволяет определять диэлектрическую проницаемость через измерение изменения добротности резонатора при помещении в него образца исследуемого материала [18–20]. Величина $\epsilon(\omega)$ выражается через отношение резонансных частот и добротности резонатора с образцом и исходной добротности:

$$\epsilon' = \frac{(f_1^0 - f_2^0)}{gf_2^0} + 1, \quad \epsilon'' = \frac{1}{gQ_1^0} \left(\frac{Q_1^0}{Q_2^0} - 1 \right), \quad (2)$$

где f_1^0 – частота резонатора без образца;
 f_2^0 – частоты резонатора с образцом;
 Q_1^0 – добротность резонатора без образца;
 Q_2^0 – добротность резонатора с образцом;
 g – фактор заполнения [18].

Измеряются исходная добротность резонатора Q_1^0 и добротность резонатора с помещенным в нем образцом Q_2^0 . По полученным значениям определяется диэлектрическая проницаемость $\epsilon(\omega)$ исследуемого УНМ.

Измерения коэффициента отражения образцов УНМ также проводились на волноводных стендах с использованием автоматизированных измерителей КСВ и ослабления в панорамном режиме (рис. 3) [21, 22].

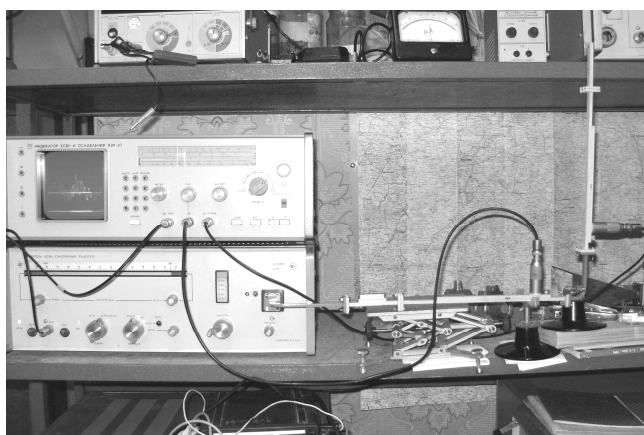


Рисунок 3 – Стенд измерения электрофизических характеристик УНМ на основе автоматизированных измерителей КСВ и ослабления

При измерении электродинамических характеристик УНТ материалов использовалась схема замещения. Образцы УНМ располагались в волноводном измерительном устройстве. При необходимости выполнялось уплотнение УНМ. Измерительное устройство устанавливалось между волноводными фланцами измерительного комплекса перпендикулярно к оси волновода. Такое расположение измерительного устройства соответствует максимальному коэффициенту отражения УНМ образцов. Калибровка измерительного комплекса осуществлялась в диапазоне рабочих частот методом измерения уровней сигналов от

согласованной нагрузки к короткозамыкающему отражателю после установки диапазона рабочих частот и уровня падающей мощности. Таким образом, измерение коэффициента отражения УНМ образцов проводилось как с использованием короткозамыкающего отражателя, так и с использованием согласующей нагрузки. Это позволяет исключить неопределенность при измерении коэффициента отражения для материалов с малым ослаблением, которая проявляется в случае кратности его толщины четверти длины волны электромагнитного излучения (четвертьволновым поглотителям резонансного типа свойственно явление самопоглощения электромагнитного излучения).

Третий метод и стенд для измерения электрофизических характеристик УНМ – антенный метод, который позволяет измерять коэффициент отражения электромагнитной волны $\Gamma(\omega)$ УНМ, распределенной 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 волны в волноведущем тракте. Измеряется мощность волны, падающей на исследуемый образец, и отраженной от него. Отношение отраженной и падающей мощности определяет коэффициент отражения исследуемого образца: $\Gamma(\omega) = 10 \lg(P_{\text{отр}} / P_{\text{пад}})$. Структурная схема измерения коэффициента отражения электромагнитной волны $\Gamma(\omega)$ УНМ представлена на рисунке 4.

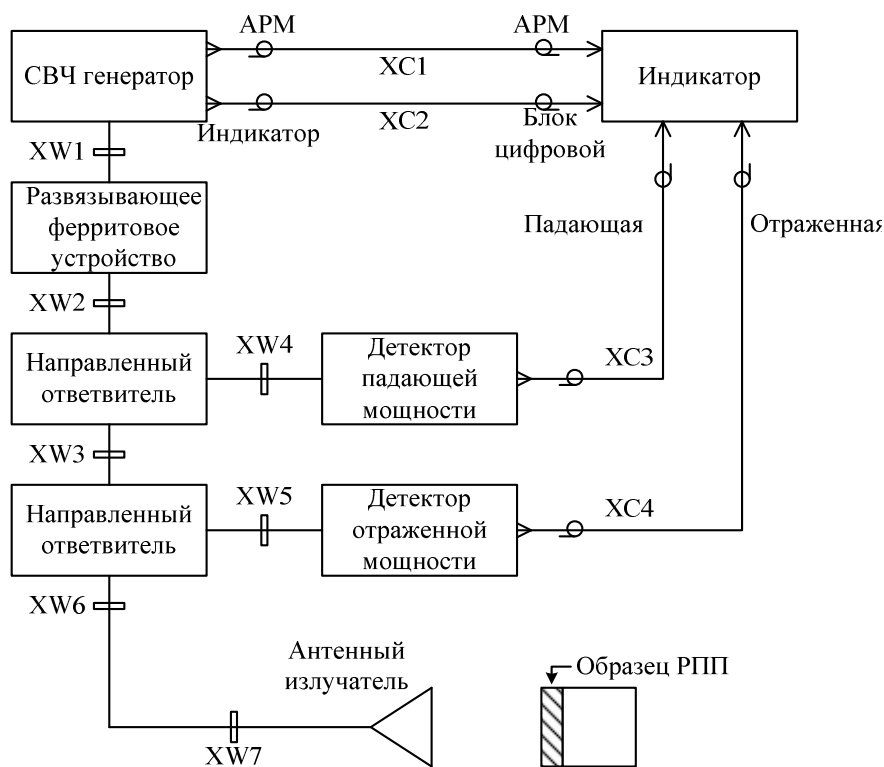


Рисунок 4 – Структурная схема измерения коэффициента отражения УНМ антенным методом

При исследовании электрофизических характеристик УНМ используются все три метода. У каждого из них есть свои преимущества и недостатки. Применение волноводных методов связано со значительными техническими трудностями; большие погрешности таких измерений приводят к неоднозначным результатам. Антенные измерения требуют сложной и громоздкой аппаратуры (безэховая камера, остронаправленная антенна с большим коэффициентом усиления, мощный и высокостабильный источник сигнала). Наиболее точными являются резонансные методы измерений, но они основаны на применении высокодобротных широкодиапазонных СВЧ-резонаторов, которые являются уникальными и дорогостоящими приборами.

Результаты экспериментальных исследований. Измерения коэффициента отражения и величины ослабления образцов УНМ, синтезированных в РХТУ, проводились в диапазоне частот 8–12 ГГц. Результаты измерений приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Экспериментальные данные КСВ и ослабления УНМ

Частота, ГГц	КСВ		Ослабление	
	УНТ	УНВ	УНТ	УНВ
8,15	2,4	4,4	43,1	41,0
10,0	2,2	3,8	44,2	45,5
12,42	2,0	3,6	42,8	43,2

Заключение. Разработано стендовое оборудование и методики измерения электрофизических характеристик композитных наноматериалов в СВЧ диапазоне.

Выполнены измерения КСВ и его ослабления для порошкообразных образцов углеродных нанотрубок и нановолокон, синтезированных в РХТУ, в диапазоне частот 8,15–12,42 ГГц. Результаты экспериментального исследования электрофизических характеристик УНМ образцов позволяют рекомендовать эти материалы для практического применения в сверхвысокочастотном диапазоне длин волн. Например, при создании облегченных композиционных материалов для высокоэффективных электромагнитных экранов, создании проводящих и отражающих электромагнитное излучение структур в устройствах обработки и передачи СВЧ сигналов и других приложений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Carbon Nanotubes and Related Structures : New Materials for the Twenty-first Century / ed. P.J.F. Harris. – Cambridge : University Press, 2001. – 279 p.
2. Carbon Nanotubes: From Basic Research to Nanotechnology / ed. V.N. Popov and P. Lambin. – Springer, 2005. – 253 p.
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. Ринкевич, А.Б. Электромагнитные волны в прямоугольном волноводе с металлической наноструктурой / А.Б. Ринкевич, Л.Н. Ромашев, Е.А. Кузнецов // Радиотехника и электроника. – 2004. – Т. 49, № 1. – С. 48–53.
6. Design of radar absorbing structures using glass/epoxy composite containing carbon black in X-band frequency ranges / J. Oh [et al.] // Composites Part B : Engineering. – 2004. – V. 35, № 1. – P. 49–56.
7. High-pressure polymerized phases of C60 / V.D. Blank [et al.] // Carbon. – 1998. – V. 36. – P. 319–343.
8. Багацкая, О.В. Расчет коэффициентов отражения и прохождения плоской электромагнитной волны для неоднородного гиротропного слоя методом конечных разностей / О.В. Багацкая, Н.П. Жук // Радиотехника и электроника. – 2000. – Т. 45, № 6. – С. 662–669.
9. Tretyakov, S.A. Perturbation theory for a cavity resonator with a biisotropic sample: applications to measurement techniques / S.A. Tretyakov, A.J. Viitanen // Microwave and Optical Theory Letters. – 1992. – V. 5, № 4. – P. 174–177.
10. Малюскин, А.В. Об эффективных электромагнитных свойствах одного класса искусственных бианизотропных сред / А.В. Малюскин, С.Н. Шульга // Электромагнитные волны и электронные системы. – 2000. – № 5. – С. 41–47.
11. Rinkevich, A.B. High frequency properties of magnetic multilayers / A.B. Rinkevich, E.A. Kuznetsov // JMMM. – 2003. – V. 254–255. – P. 603–607.
12. Correlation between microwave transmission and giant magnetoresistance in Fe/Cr superlattice / V.V. Ustinov [et al.] // JMMM. – 1998. – V. 177–181. – P. 1205–1206.
13. Prozorovski, V.D. Set-up for measurements of semimagnetic semiconductor parameters by the electron paramagnetic resonance method / V.D. Prozorovski // Radiophysics and electronics. – 2003. – V. 8, № 1. – P. 78–85.
14. Microwave and d.c. differential giant magnetoresistance study of iron/chromium superlattices / Z. Frait [et al.] // Sol. St. Comm. – 1999. – V. 112. – P. 569–573.
15. Karpovich, V. High-quality corrugated resonators for measurements at millimeter and submillimeter-wave bands / V. Karpovich, V. Rodionova, G. Slepuyan // Electromagnetics. – 2004. – № 11. – P. 515–521.
16. Филипенко, О.В. Измерение поглощающих характеристик наноразмерных композитов для радиоволн миллиметрового диапазона / О.В. Филипенко, А.М. Немиленцев // Современные проблемы физики : сб. науч. трудов конф., Минск, 21–23 июня 2006 г. / НАН Беларуси. – Минск, 2006. – С. 188–192.
17. Филипенко, О.В. Стенд для измерения электрофизических характеристик наноматериалов в СВЧ диапазоне / О.В. Филипенко // Радиоэлектроника и молодежь в 21 веке : XI Междунар. молодежный форум, Харьков, 10–12 апр. 2007 г. / ХНУРЭ. – Харьков, 2007. – Ч. 1. – С. 189.

18. Брандт, А.А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах / А.А. Брандт. – М. : Физматгиз. – 1963. – 403 с.
19. Аззам, Р. Эллипсометрия и поляризованный свет : перевод с англ. / Р. Аззам, Н. Башара; под ред. [и предисл.]: А.В. Ржанова, К.К. Свиташева. – М. : Мир, 1981. – 583 с.
20. Танана, О.В. Метод определения комплексной диэлектрической проницаемости композитных наноматериалов по электродинамическим параметрам СВЧ резонаторов / О.В. Танана, В.А. Карпович, Г.Я. Слепян // Вестн. БГУ, сер. 1. – 2013. – № 2. – С. 28–31.
21. Устройства сверхвысоких частот : перевод с англ. / Дж. Л. Альтман ; под ред. проф. Н.В. Лебедева. – М. : Мир, 1968. – 482 с.
22. 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 : v. 2 / Institute of Radio-Physics and Electronics of NAS of Ukraine ; ed. A. Kostenko, A. Usikov. – Kharkov, 2007. – V. 2. – P. 825–827.

Поступила 18.03.2016

THE TECHNIQUES AND BENCH EQUIPMENT FOR MEASURING ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF NANOSTRUCTURED CARBON MATERIALS IN THE MICROWAVE RANGE

O. TANANA

The techniques and bench equipment have been developed for measuring electrophysical characteristics of composite nanomaterials in a microwave range. Measurements of SWR and attenuation of electromagnetic waves in the samples of powdered nanotubes and nanofibers, synthesized in RCTI, were made in the frequency range 8.15-12.46 GHz. Found that the levels of attenuation of microwaves in both structures are about the same, but, by taking into account that the nanofibers are cheaper in production, it is concluded that a raw material of nanofibres is more preferable in fabricating radio absorbing materials. The samples have demonstrated excellent electrophysical characteristics that notably exceed all known and presently used in the making of radio-absorbing materials.

Keywords: *ultra-high frequency (UHF), electromagnetic waves, reflection and absorption of electromagnetic waves, nanocarbon materials.*