

СВЧ ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

Н.М. Ушаков, С.Ю. Молчанов, И.Д. Кособудский, В.Я. Подвигалкин

Представлены результаты измерения вносимых потерь СВЧ фильтров в диапазоне от 1 до 8 ГГц на основе ассиметричной полосковой линии передачи, нагруженной на толстую полимерную пленку из композитного наноматериала, представляющего собой матрицу полиэтилена низкой плотности (высокого давления), в объем которой внедрены наночастицы оксидов железа или сульфида кадмия. Полосовые фильтры в полосе непрозрачности на частотах 2-6 ГГц при длине пленки 10 мм и толщине 0,1 мм имеют вносимые потери 2-4 дБ.

Ключевые слова: *толстая пленка, полимер, композит, наночастица, радиопоглощение*

Введение. Разработка радиопоглощающих материалов и покрытий на основе композитных наноматериалов в последнее время особенно актуально из-за появившихся технологических возможностей создания материалов и покрытий с хорошими радиопоглощающими свойствами в широком диапазоне СВЧ частот [1,2]. Среди таких материалов особое место, на наш взгляд, могут занять полимерные композитные наноматериалы. Такие нанокompозиты обладают уникальными свойствами и малой себестоимостью при изготовлении, особенно в промышленных условиях [3].

При лабораторных исследованиях комплексной диэлектрической проницаемости ϵ диэлектрических материалов в диапазоне СВЧ используются разные методы, среди которых известен метод с использованием стандартной панорамной аппаратуры для автоматизированного измерения коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) в волноводно-коаксиальных и полосковых трактах [4], которая существенно облегчает измерения по сравнению с методиками, основанными на измерительных линиях. В настоящей работе измерения вносимых потерь проводились на панорамных измерителях КСВН типа P2-102, 103 и 104.

Целью настоящей работы явились СВЧ измерения комплексной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь и приведенных вносимых потерь в

толсто пленочных образцах полимерных нанокомпозитов на основе наночастиц из оксидов железа и сульфида кадмия, стабилизированных с разной массовой концентрацией в матрице полиэтилена низкой плотности (высокого давления).

Экспериментальные образцы

Образцы представляли собой толстые полимерные пленки толщиной 0.08-0.1 мм, длиной 10 мм и шириной 7-8 мм. Состав материала, из которого были изготовлены пленки, состоял из композиции полиэтилена низкой плотности в виде матрицы, в объем которой были внедрены наночастицы либо Fe/Fe₂O₃, либо CdS.

Получение железосодержащих наночастиц, осуществлялось разложением железосодержащих прекурсоров, таких как пентакарбонил железа (ПКЖ), ацетат железа (III) (Fe(CH₃COO)₃), формиат железа (III) (Fe(HCOO)₃) и оксалат железа (III) (Fe₂(C₂O₄)₃·5H₂O). Концентрация железосодержащей компоненты в композиционных материалах составляла от 5 до 20 масс.%. В настоящей работе наночастицы синтезировались по стандартной методике получения материалов "класпол". Способ синтеза порошковых полимерных композиций подробно описан в литературе (см. например [5-7]).

На рис. 1(А, Б) приведена микрофотография ТЕМ(А) и распределение (Б) наночастиц по размерам (средний размер 2,84±0,6 нм) для образца с наночастицами из оксида железа в объеме полиэтилена (ПЭ). На фотографии видно, что темные образования, соответствующие наночастицам, имеют сферическую форму и небольшой разброс по размерам. Форма более крупных частиц позволяет предполагать, что это результат наложения поглощения от нескольких мелких частиц, расположенных одна над другой; распределение частиц в материале также достаточно однородное. Приведенное на рис. 1 распределение частиц по размерам построено по 81 точке; средний размер частиц составляет 2.84 нм, среднее отклонение – 0.6 нм (21%). Судя по огибающей распределение частиц близко к логарифмически нормальному. Оценка формы частиц свидетельствует о том, что при низких концентрациях железа форма частиц близка к сферической, при увеличении концентрации железа форма частиц становится частично эллипсоидальной.

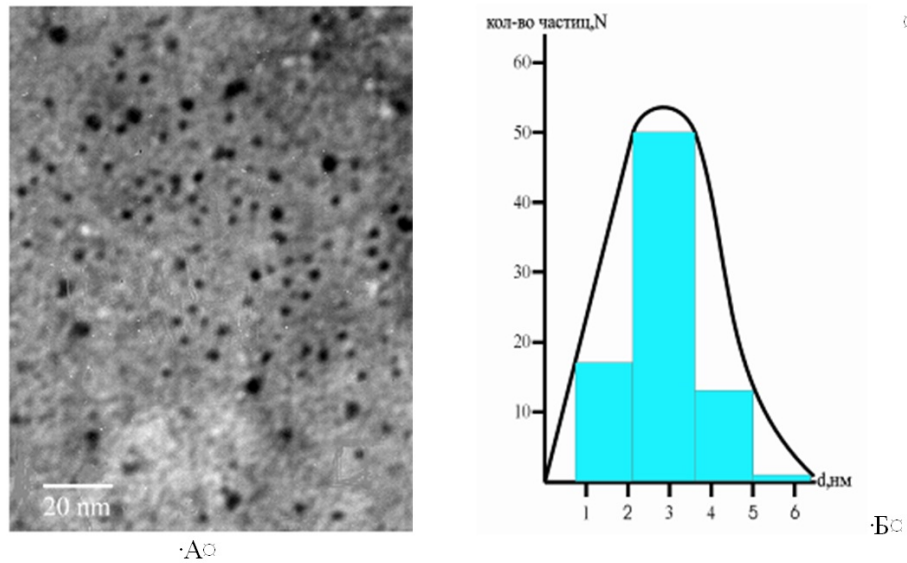


Рис. 1. Микрофотография ТЕМ (А) и распределение (Б) частиц по размерам (средний размер $2,84 \pm 0,6$ нм) для образца 5 масс. % Fe/Fe₂O₃+ ПЭ

На рис. 2 приведены микрофотография наночастиц сульфида кадмия (5 % масс.) в объеме полиэтилена (а) и зависимость среднего размера наночастиц от концентрации сульфида (б) в матрице полиэтилена низкой плотности. Из рисунка видно, что разработанная методика позволяет получать образцы нанокompозитных материалов с однородным распределением частиц по объему полимера; средний размер наночастиц, определенный из микрофотографий, зависит от концентрации частиц и достаточно монотонно увеличивается с ростом концентрации частиц (рис.2б).

На основе полученных нанопорошков методом термокомпрессии [8] изготавливались толсто пленочные образцы толщиной 0,1 мм, используемые в дальнейшем при измерениях.

Методика измерений

Частотные измерения комплексной диэлектрической проницаемости (КДП) (реальная часть КДП и тангенс угла диэлектрических потерь), вносимых потерь в образцах проводились с помощью ассиметричной неоднородной полосковой линии передачи (АНПЛП), в центральном проводнике которой имелся емкостной зазор. Образец в прижатом состоянии помещался сверху над разрывом центрального проводника АНПЛП. Отражённые волны от образца, расположенного у короткозамкнутого конца линии передачи и опорные

сигналы от СВЧ генератора поступали через детекторную головку на индикаторный блок панорамного измерителя.

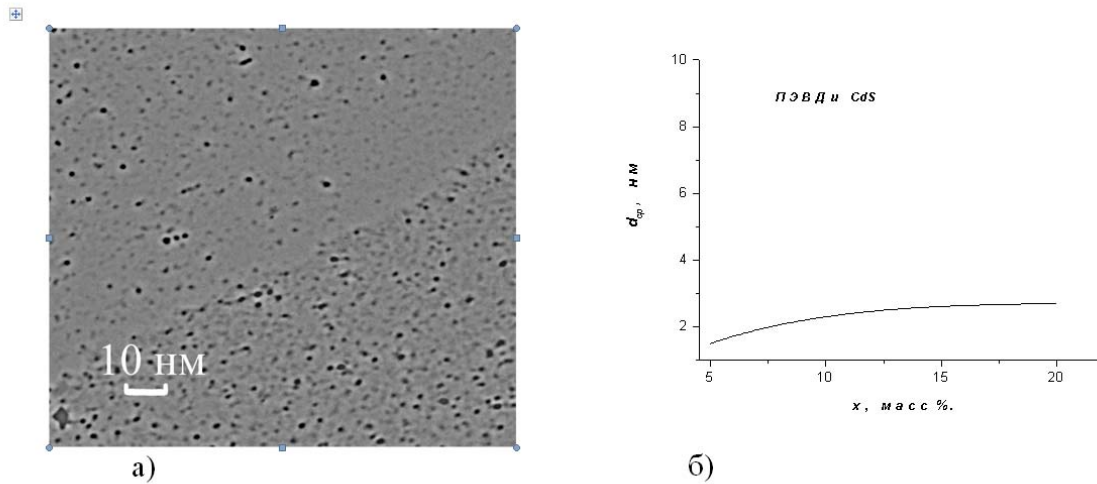


Рис. 2. Микрофотография (5 % масс.)CdS+ПЭ (а) и зависимость среднего размера наночастиц сульфида кадмия от концентрации сульфида (б) в матрице полиэтилена низкой плотности.

Для количественной оценки КДП и вносимых потерь или коэффициента затухания СВЧ волны в композитном материале α воспользуемся методикой предложенной в [4]. Коэффициент передачи полосового фильтра $|\tau|$ в переходной области непрозрачности и прозрачности можно оценить, как

$$|\tau|^2 = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \left(\frac{2\sqrt{KCBH}}{1 + KCBH} \right)^2, \quad (1)$$

где $P_{in} = P_0(1 - |\Gamma|^2)$ - СВЧ мощность на входе фильтра; P_0 - СВЧ мощность от генератора; $|\Gamma|$ - коэффициент отражения СВЧ волны на входе фильтра.; КСВН- коэффициент стоячей волны по напряжению.

СВЧ мощность на выходе фильтра определяется, как

$$P_{out} = P_{in} \cdot \exp(-\alpha l) \quad (2)$$

Тогда,

$$|\tau|^2 = \exp(-\alpha l), \quad (3)$$

На основании соотношений (1-3) приведенные вносимые потери фильтра можно оценить, как

$$\alpha = -\left(\frac{2}{l}\right) \ln\left(\frac{2\sqrt{KCBH}}{1+KCBH}\right), \text{ Неп/м} \quad (4)$$

или

$$\alpha = -\left(\frac{17,372}{l}\right) \lg\left(\frac{2\sqrt{KCBH}}{1+KCBH}\right), \text{ дБ/м}$$

где α - коэффициент затухания СВЧ волны в фильтре (Неп или дБ), l - длина образца (м).

Реальная и мнимая части КДП (ε^*) легко определяются с помощью (4), как

$$\text{Re } \varepsilon^* = \left(\frac{\beta^2 - \alpha^2}{\beta_0^2}\right) \quad (5)$$

и

$$\text{Im } \varepsilon^* = \left(\frac{2\alpha\beta}{\beta_0^2}\right) \quad (6)$$

Тогда тангенс угла потерь $\text{tg } \delta$ можно определить, как

$$\text{tg } \delta = \left(\frac{2\alpha\beta}{\beta^2 - \alpha^2}\right), \quad (7)$$

где $\beta = \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{\varepsilon}$ - постоянная распространения СВЧ волны в АНПЛП с образцом;

$\beta_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}$ - постоянная распространения СВЧ волны в АНПЛП без образца; λ_0 - длина волны в свободном пространстве.

Результаты и их обсуждение

В настоящей работе были измерены частотные характеристики в диапазоне от 1 ГГц до 8 ГГц эффективной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь для образцов на основе наночастиц оксида железа и сульфида кадмия, стабилизированных в объеме полиэтилена низкой плотности и вносимых потерь АНПЛП с такими образцами.

На рис. 3 показаны частотные зависимости реальной части КДП (кривая 1) и тангенса угла диэлектрических потерь (кривая 2) железосодержащего образца (5 масс %)Fe/Fe₂O₃+ПЭ.

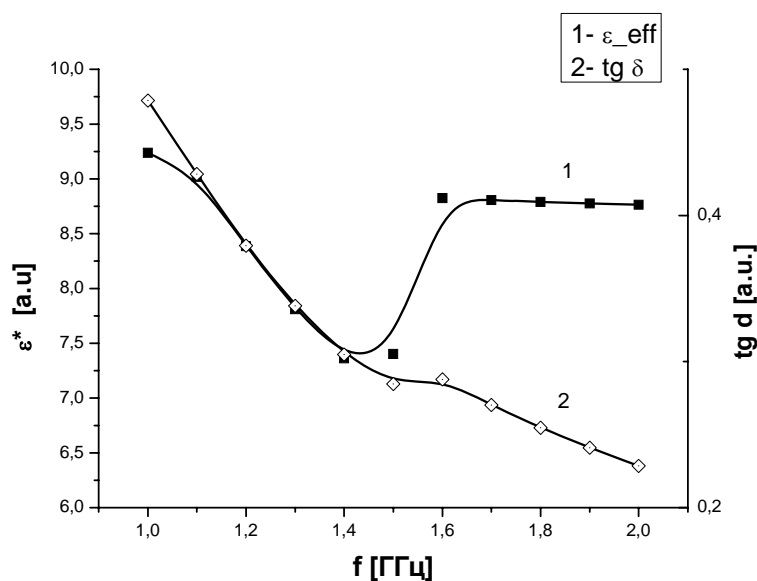


Рис. 3. Частотные зависимости реальной части КДП (кривая 1) и тангенса угла диэлектрических потерь (кривая 2) железосодержащего образца (5 масс %)Fe/Fe₂O₃+ПЭ

Измерения относительной эффективной диэлектрической проницаемости в частотном диапазоне от 1 до 8 ГГц для образцов на основе оксида железа с массовой концентрацией от 5 масс. % до 20 масс. % показали, что диапазон измеряемых значений достаточно широк (от 6 до 22) при средних измеряемых значений в интервале от 8 до 15. С ростом частоты отмечено уменьшение диэлектрической проницаемости для всех концентраций наночастиц в матрице.

В отличие от железосодержащих наночастиц в матрице ПЭ полупроводниковые наночастицы из сульфида кадмия обеспечивают меньшие эффективные значения диэлектрической проницаемости. На рис. 4 изображены частотные зависимости

эффективной диэлектрической проницаемости (кривая 1) и тангенса угла диэлектрических потерь (кривая 2) образца (10 масс %)CdS+ПЭ

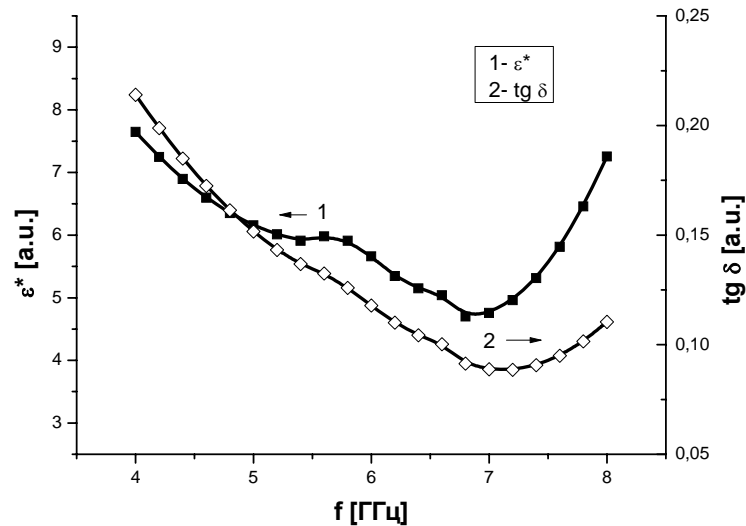


Рис. 4. Частотные зависимости эффективной диэлектрической проницаемости (кривая 1) и тангенса угла диэлектрических потерь (кривая 2) образца (10 масс %)CdS+ПЭ

На рис. 5 показаны зависимости приведенных вносимых потерь $L(\text{дБ}/\text{м})$ для АНПП, нагруженной на толстую пленку полимерного композитного материала на основе Fe/Fe₂O₃+ ПЭВД с разной массовой долей наночастиц железа в матрице. Были исследованы образцы с массовой долей наночастиц железа 5 масс.% (кривая 1), 15 масс. % (кривая 2) и 20 масс. % (кривая 3). Для полимерных нанокомпозиций с малой массовой концентрацией наночастиц в матрице характерны и малые размеры самих наночастиц. Как правило, эти частицы сферической формы. В то время, как для больших массовых концентраций характерны большие размеры наночастиц и эллипсоидальная форма. Изменение размеров и формы наночастиц железа приводит к тому, что вносимые потери в диапазоне 3-8 ГГц растут с ростом размеров наночастиц железа. Уменьшение вносимых потерь с ростом частоты связано с уменьшением потерь, связанных с омической проводимостью образцов.

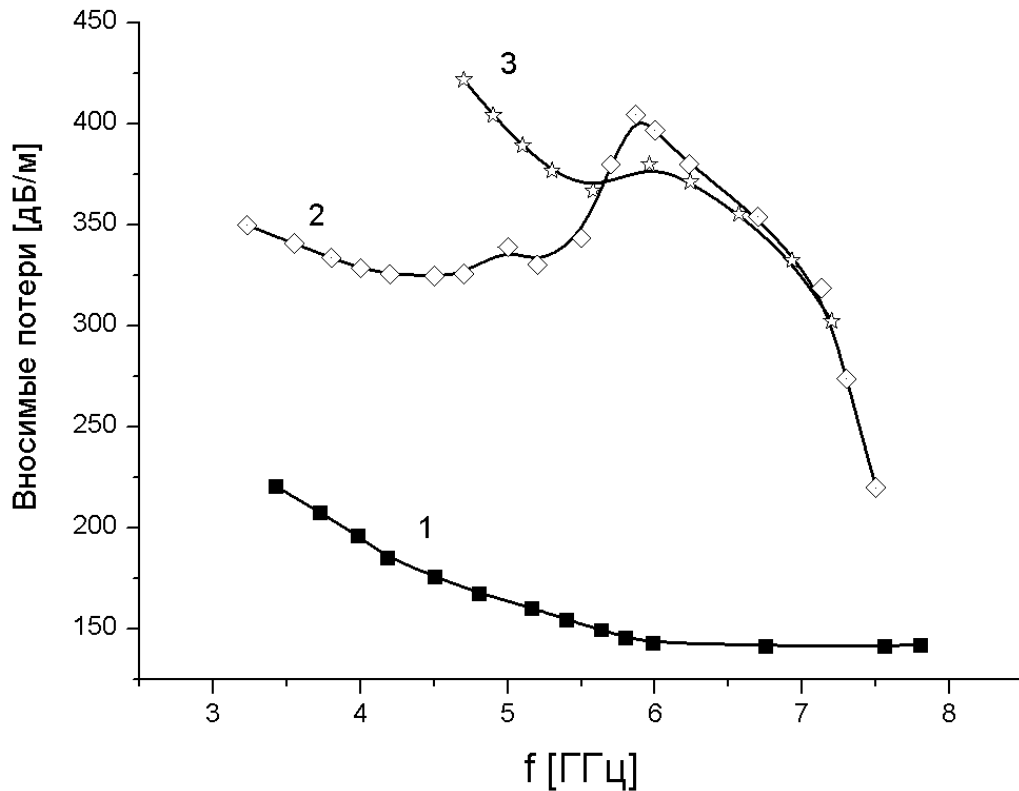


Рис. 5. Зависимости приведенных вносимых потерь $L(\text{дБ}/\text{м})$ для АНПП, нагруженной на толстую пленку полимерного композитного материала на основе $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ПЭВД}$ с разной массовой концентрацией наночастиц оксида железа в матрице: 5 масс. % (кривая 1), 15 масс. % (кривая 2) и 20 масс. % (кривая 3).

На рис. 6 показаны частотные зависимости приведенных вносимых потерь образцов на основе наночастиц сульфида кадмия с массовой долей 10 масс. %, стабилизированных в объеме матрицы из полиэтилена высокого давления (кривая 1). Для сравнения на этом же рисунке приведена частотная зависимость АНПП, нагруженной на толстую пленку из чистого полиэтилена высокого давления (кривая 2). Введение полупроводниковых наночастиц в матрицу полиэтилена высокого давления приводит значительному росту вносимых потерь. Однако наличие ряда максимумов и минимумов на кривой 1 свидетельствует о незначительных потерях в таких пленках в целом. Поскольку слабо влияют на гашение отраженных СВЧ волн в линии передачи от короткозамкнутого конца линии.

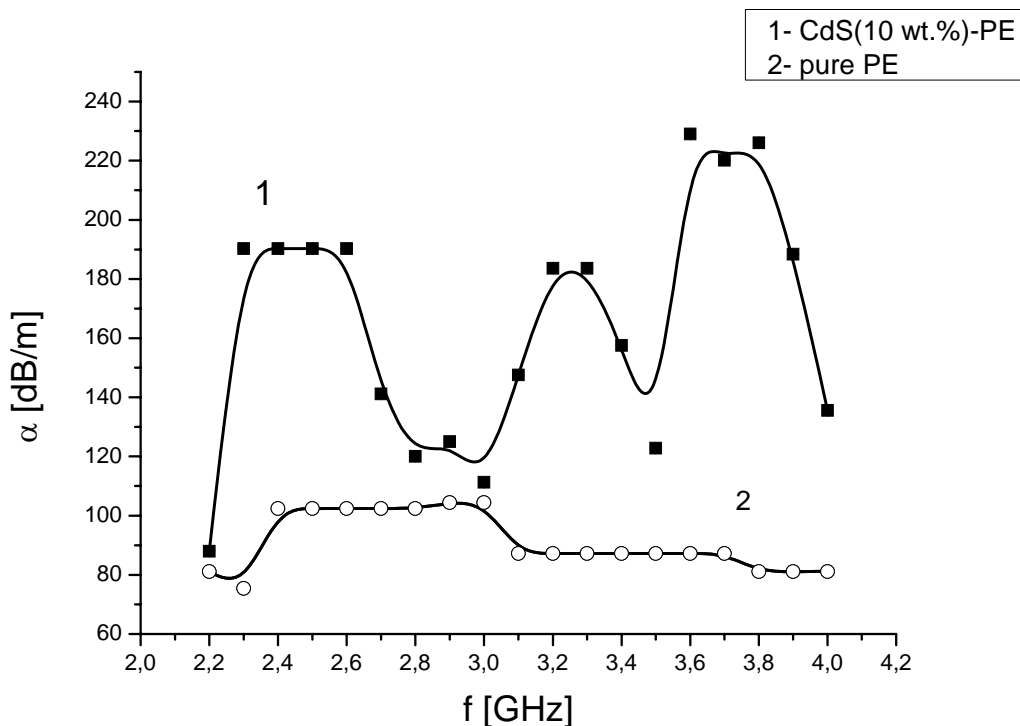


Рис. 6. Частотные зависимости приведенных вносимых потерь образцов на основе наночастиц сульфида кадмия с массовой долей 10 масс. %, стабилизированных в объеме матрицы из полиэтилена высокого давления (кривая 1) и чистого полиэтилена высокого давления (кривая 2).

Сравнение измеренных вносимых потерь в толстых полимерных пленках из композитных наноматериалов на основе металлических наночастиц ($\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ПЭ}$) и полупроводниковых наночастиц ($\text{CdS} + \text{ПЭ}$) показало, что металлические наночастицы более перспективны для разработки радиопоглощающих покрытий в СВЧ диапазоне, чем полупроводниковые. В целом полученные уровни вносимых потерь линии передачи с толстыми пленками на основе полимерных композитных наноматериалов $\text{Fe}/\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ПЭ}$ и $\text{CdS} + \text{ПЭ}$ позволяют считать их перспективными для фильтров протяженной длины (несколько сантиметров). Для этого разработанная авторами технология создания полимерных толсто пленочных образцов вполне позволяет это сделать.

Авторы данной работы благодарят Российский Фонд фундаментальных исследований за финансовую поддержку (грант РФФИ № 11-08-00351-а).

Литература

1. Воронин, И.В. Многослойные радиопоглощающие нанокompозитные материалы и покрытия / И.В. Воронин, С.А. Горбатов, В.Ю. Науменко, В.Ф. Петрунин // - Физика и химия обработки материалов. - 2007. - №4, - С.5-10
2. Петров, В. Исследование радиопоглощающих свойств материалов на основе наноструктур / В. Петров, Г. Николайчук, С. Яковлев, Л. Луцев // - Компоненты и технологии – 2008 - № 12 – С. 141-146
3. Ушаков, Н.М. Новые композиционные наноматериалы с управляемыми свойствами для радиотехники и электроники / Н.М. Ушаков, И.Д. Кособудский, Г.Ю. Юрков, С.П. Губин, К.В. Записис, В.И. Кочубей, А.Н. Ульзутуев // Радиотехника.- 2005.- № 10.- С. 105-108
4. Тишер, Ф. Техника измерений на сверхвысоких частотах /Ф. Тишер // – Москва: ФизМатЛит. – 1963. – 367с.
5. Кособудский, И.Д. Однофазные металлополимеры / И.Д. Кособудский , С.П. Губин // - ДАН СССР. - 1983. - Т. 273, № 5. - С. 1155-1158
6. Кузнецова, В.Ю. Наночастицы CdS в полимерных матрицах / В.Ю. Кузнецова, А.В. Макарова, И.Д. Кособудский // Неорганические материалы. - 2011. - Т. 47. - №8. - С. 1–5.
7. Кособудский, И.Д. Физическая химия наноразмерных объектов: композиционные материалы / И.Д. Кособудский, В.В. Симаков, Н.М. Ушаков, Г.Ю. Юрков. //- Саратов: ООО «РАТА» - 2009. - 230 с.
8. Пат. №2404915 Российская Федерация, МПК В82В 3/00. Способ получения полимерных нанокompозитных толстых пленок и устройство для его осуществления / Подвигалкин В.Я., Ушаков Н.М., Кособудский И.Д; заявитель и патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Саратовский государственный технический университет". – № 2009139520; заявл. 26.10.09; опубл. 27.11.10, Бюл. № 33. – 17 с.