

МАТЕРИАЛЫ

УДК 621.315.4/61

**ОПТИЧЕСКИЕ И РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ СВОЙСТВА
НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ ВОЛОКНИСТЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

В.А. БОГУЩ, Т.В. БОРБОТЬКО

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровки, 6, Минск, 220013, Беларусь**Поступила в редакцию 28 августа 2006*

Описан метод формирования кобальтсодержащих покрытий на поверхности модифицированного волокнистого полиакрилонитрила, основанный на сорбции ионов металла с их последующим восстановлением в водных растворах. Приводятся результаты исследований электрических, магнитных, микроволновых и оптических свойств синтезированных материалов. Показано, что осаждение наноразмерных металлосодержащих элементов в нанопористой структуре волокнистой матрицы сопровождается повышением электропроводности и изменением магнитных свойств материалов, а также позволяет создавать гибкие покрытия с низким коэффициентом отражения электромагнитного излучения сверхвысокочастотного и оптического диапазона.

Ключевые слова: волокнистые материалы, сорбция, химическое восстановление, электромагнитное излучение.

Введение

Основными тенденциями развития современной электроники являются расширение функциональных возможностей изделий, снижение потребляемой мощности и размеров устройств, повышение их надежности и помехоустойчивости в условиях интенсивного использования электромагнитного ресурса и высоких скоростей передачи информации. Повышенные требования к качеству работы, быстродействию и экологичности устройств обуславливают разработку и применение в их конструкциях новых материалов.

Одним из перспективных направлений создания материалов с заданными свойствами является формирование композиционных (гетерогенных) структур, размеры элементов которых составляют несколько нанометров, что позволяет изменять макроскопические характеристики материала не только путем изменения концентрации вводимого наполнителя, а также за счет вариации размеров частиц [1].

Современная электроника использует большое число компонентов в производстве интегральных полупроводниковых устройств, и можно с уверенностью сказать о необходимости поиска новых материалов и методов формирования наноразмерных структур для следующих поколений микросхем, к которым предъявляются требования повышенной надежности, быстродействия и функциональности [2]. При этом следует учитывать особенности взаимодействия таких структур с электромагнитным излучением в широком диапазоне частот, включая СВЧ, инфракрасный и оптический диапазоны, что является важным при создании различных элементов электронных устройств.

Широко распространенным методом изменения электрических и магнитных характеристик материалов, а также условий распространения электромагнитных волн при изготовлении композитов является комбинирование диэлектрических свойств основы с проводящими и магнитными характеристиками наполнителя, в качестве которого выступают металлические покрытия или частицы металлов [3]. Наноструктурированные металлические покрытия могут формироваться с использованием различных методов, основанных на процессах испарения, кристаллизации, окислительно-восстановительных химических реакциях, включающих термическое, лазерное и электронно-лучевое испарение, плазмохимическое осаждение, механическое диспергирование, молекулярно-лучевую эпитаксию, ионное распыление, химическое и электрохимическое осаждение и др. [4].

Интенсивные исследования, проведенные в течение нескольких последних лет, показали перспективность использования методов химического осаждения металлов для создания наноструктур [5, 6]. Методы химического и электрохимического осаждения тонких пленок металлов и сплавов из водных растворов широко применяются в различных отраслях промышленности из-за таких преимуществ, как низкая температура осаждения, высокое качество покрытий, возможность селективного формирования малоразмерных структур и получения сплавов, различных соединений. Высокий уровень развития химических технологий позволяет формировать структуры с минимальными размерами, начиная с нескольких атомов или молекул [7]. Химические методы осаждения металлов основаны на использовании различных химических превращений и гетерофазных реакций, в частности, автокаталитических, требующих детального изучения. Механизм таких реакций существенно зависит от свойств и состояния поверхности подложки, на которую производится осаждение.

В случае применения подложек с развитой поверхностью, содержащих наноразмерные поры, к которым относятся и высокообъемные полиакрилонитрильные волокна, процессы формирования наноразмерных частиц путем восстановления металлов из ионной формы позволяют создавать композиционную структуру, характеризующуюся распределением металлических и металлосодержащих частиц и соединений по всему объему волокна, изменяя его электрические и магнитные свойства [8]. При этом сохраняются высокие механические характеристики волокон и возможность использования высокотехнологичного трикотажного оборудования для создания полотен с упорядоченным пространственным строением [9]. Осаждение металлических покрытий вакуумными методами [10], а также химическое осаждение с использованием палладиевой активации волокна [11] приводит к локализации металлосодержащего слоя на поверхности волокон, а свойства покрытий остаются характерными для металлических слоев. Альтернативным способом формирования покрытий является использование хемосорбционных волокон с высокой емкостью по отношению к ионам металлов, что позволяет формировать каталитически активные центры кристаллизации без использования благородных металлов [12]. Реализация процессов химической сорбции и восстановления ионов металлов в водных растворах позволяет осуществить транспорт вещества в наноразмерные поры подложки, что приводит к образованию покрытий и материалов со свойствами, существенно отличающимися от свойств объемных металлов и их соединений [13].

Целью настоящей работы являлось исследование электрических, магнитных, радиопоглощающих и оптических характеристик материалов, полученных в результате химического синтеза кобальтсодержащих покрытий на поверхности модифицированных полиакрилонитрильных волокон.

Экспериментальная часть

В качестве основы для осаждения металла использовался подвергнутый полимераналогичным превращениям [14] волокнистый полиакрилонитрил (ПАН), в результате которых повышалась сорбционная емкость волокна по отношению к ионам переходных металлов. Экспериментальные образцы представляли собой отрезки машинно-вязаного полотна, сформированного комбинированным переплетением ластик-производная гладь толщиной порядка 1 мм. Синтез проводился в четыре стадии путем обработки образцов в различных растворах. На первой стадии осуществляли химическую сорбцию ионов Co^{2+} на поверхности модифицированной

го волокна из 1 М водного раствора $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, на второй — формирование каталитических центров металлизации восстановлением сорбированных ионов металла с помощью $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, на третьей — осаждение путем последовательной обработки образцов в растворах соли металла и восстановителя для достижения требуемой концентрации металла. На четвертой стадии осуществляли отмывку образцов от остатков электролита, обработку в поверхностно-активных веществах для предотвращения окисления металлических кластеров кислородом воздуха и сушку. После проведения этапов синтеза волокна приобретали различную окраску: красновато-белую после сорбции ионов из раствора сернистого кобальта и насыщенно черную после восстановления.

Кобальтсодержащее покрытие осаждали путем восстановления сорбированных ионов Co(II) в присутствии в качестве катализатора металлических частиц кобальта, полученных на второй стадии синтеза. Реакция восстановления является автокаталитической, осаждение проводили при температуре $55 \pm 5^\circ\text{C}$. Гравиметрическим методом установлено, что масса осадка лимитируется концентрацией каталитических центров и достигает 15% от массы исходного волокна.

Магнитные свойства материала исследовали путем измерения намагниченности образца во внешнем магнитном поле с помощью магнитометра Quantum Design SQUID MPMS XL5 при объеме исследуемого материала около $0,5 \text{ см}^3$. Электрические свойства исследовали путем измерения двухконтактным методом объемного удельного электрического сопротивления на постоянном токе образца размером $1 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$, закрепленного между двумя металлическими электродами.

Исследования электромагнитных свойств радиопоглощающих покрытий проводили в частотном диапазоне 1,5–118 ГГц с помощью линейки автоматизированных векторных анализаторов цепей: VNA 1,5–18, VNA 18–25, VNA 25–37, VNA 78–118 и панорамного измерителя коэффициента стоячей волны и ослабления Я2Р-67. Оценка эффективности поглощения электромагнитной энергии осуществлялась сравнением измеренных значений модуля коэффициента отражения $|S_{11}|$ и коэффициента передачи $|S_{12}|$ покрытия, образец которого выступал в качестве исследуемого четырехполосника, закрепляемого между рупорных антенн или фланцев волноводов измерительного тракта.

Исследования спектральных характеристик созданных материалов в оптическом диапазоне длин волн электромагнитного излучения (350...1050 нм) проводились на гониометрической установке спектрополяриметром Гемма МС-09. Для измерения спектральной плотности энергетической яркости (СПЭЯ) образцов была применена искусственная подсветка исследуемого материала. В качестве источника света использовалась галогеновая лампа КГМ-250, имеющая максимум СПЭЯ на длине волны порядка 1,1 мкм (световая температура $\approx 3000 \text{ К}$). Угол падения коллимированного пучка света на исследуемый объект составил 45° , при углах поляризации 0, 45 и 90° Углы наблюдения (β) и падения отсчитывались от нормали к плоскости исследуемого объекта. Характеристики рассеяния электромагнитного излучения оптического диапазона оценивали по изменению коэффициента спектральной яркости (КСЯ) образца, рассчитанного по отношению к эталонному образцу с равномерной индикатрисой рассеяния.

Результаты и обсуждение

Показано, что осаждение кобальта на поверхность модифицированного волокнистого полиакрилонитрила методом сорбции ионов с последующим восстановлением приводит к формированию наноструктурированных покрытий, содержащих кластеры кристаллического кобальта и его соединений, зафиксированных в пористой структуре волокна. Детальный анализ структуры синтезированных материалов описан в [15].

Электрические свойства синтезированных материалов характеризуются невысоким уровнем электропроводности. Синтезированные волокнистые материалы отличались высокой химической активностью по отношению к парам воды и кислороду воздуха, что отражалось в увеличении удельного электрического сопротивления и изменении окраски волокон. После осаждения кобальтсодержащих покрытий удельное электрическое сопротивление материала

волокна снижается до величины $5 \cdot 10^{-2}$ Ом·м, а затем быстро увеличивается за счет окисления металлических кластеров кислородом воздуха (рис. 1). Использование обработки материалов в изобутиловом спирте позволяет стабилизировать величину удельного сопротивления на уровне около $2\text{-}5 \cdot 10^{-1}$ Ом·м.

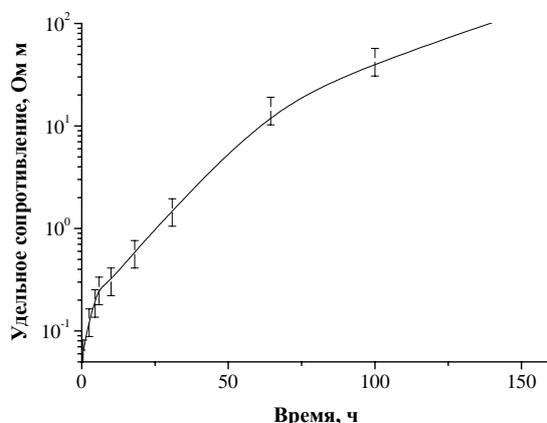


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления волокнистых материалов с кобальтсодержащими покрытиями от времени выдержки на воздухе

Магнитные характеристики волокнистых композитов, содержащих наноразмерные кобальтсодержащие кластеры, значительно отличаются от свойств сплошных металлических покрытий (рис. 2). Значение магнитного момента кобальтсодержащего материала почти в 10 раз меньше при большей массе осажденного металла по сравнению с никелевыми покрытиями, нанесенными магнетронным распылением в вакууме [16]. Для кобальтсодержащих материалов по виду зависимости магнитного момента от напряженности магнитного поля можно установить наличие ферромагнитных свойств (нескомпенсированного антиферромагнетизма), характерных для оксидов и сульфидов переходных элементов с незаполненными d-электронными оболочками [17], что соответствует данным структурного анализа. Известно [17], что антиферромагнетики обладают способностью к поглощению электромагнитного излучения в микроволновом диапазоне длин волн, что обуславливает перспективность их использования в конструкциях поглотителей СВЧ излучения.

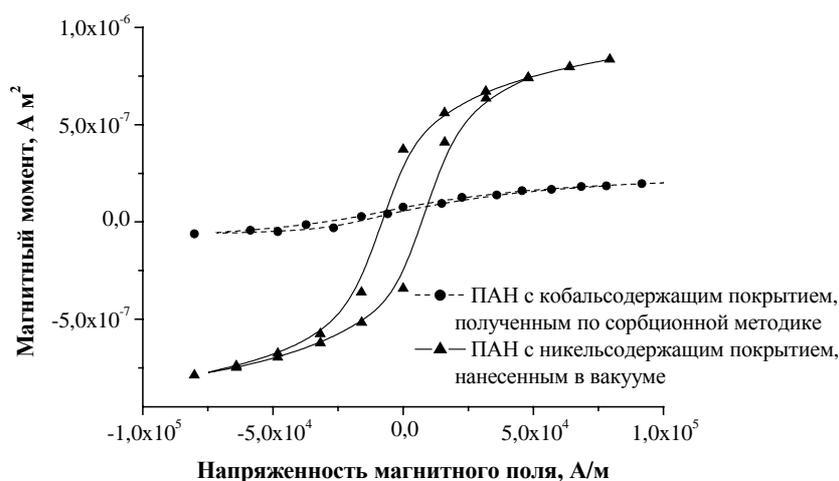


Рис. 2. Результаты исследования магнитных свойств волокнистых материалов с металлосодержащими наноструктурированными покрытиями

У синтезированных кобальтсодержащих материалов направление намагниченности соответствует направлению внешнего магнитного поля, зависимость имеет форму несимметричной петли гистерезиса, максимальное значение магнитного момента составляет $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ А·м² при напряженности внешнего магнитного поля $4 \cdot 10^5$ А/м, а значение остаточной намагниченности — $3 \cdot 10^{-8}$ А·м². Величина магнитной восприимчивости на два порядка меньше типовых значений для ферромагнетиков и составляет около 10^{-8} .

При изучении взаимодействия волокнистых композиционных материалов с электромагнитным излучением СВЧ диапазона установлено, что амплитудно-частотные зависимости модулей коэффициентов отражения и передачи покрытий из кобальтсодержащих волокон в диапазоне 20–118 ГГц имеют нерезонансный характер. Величина модуля коэффициента отражения покрытия в этом диапазоне не превышает уровня –17 дБ, при этом значение модуля коэффициента передачи уменьшается с –10 дБ до –25 дБ с увеличением частоты (рис. 3). Высокая поглощающая способность кобальтсодержащих материалов обусловливается комбинированием диэлектрических потерь в материале волокна, используемого в качестве основы для синтеза, и магнитных и кондуктивных потерь в распределенной кластерной структуре кобальтсодержащего покрытия. Показано, что микроволновые характеристики волокнистых кобальтсодержащих материалов не зависят от поляризации падающей электромагнитной волны, что связано с равномерным распределением кластеров по поверхности волокна, приводящим к формированию в полотно однородной изотропной среды. Полученные характеристики волокнистых кобальтсодержащих материалов перспективны для использования в качестве согласующего слоя в многослойных конструкциях радиопоглощающих покрытий.

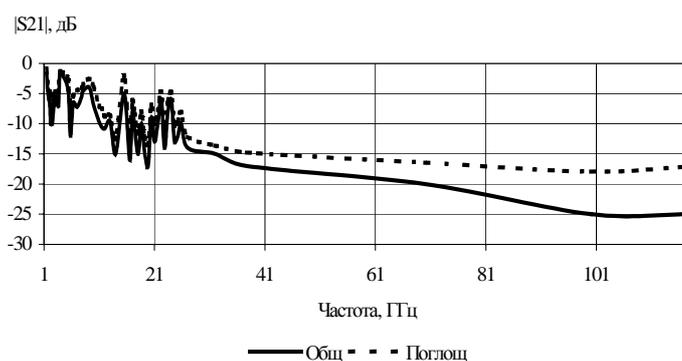


Рис. 3. Зависимость коэффициента передачи образца машинно-вязаного полотна из волокнистого материала с кобальтсодержащим покрытием от частоты падающего ЭМИ

Спектральные характеристики материалов определяются взаимодействием электромагнитного излучения с поверхностными слоями синтезированных материалов при формировании отраженного сигнала, что позволяет сделать выводы об изменении строения поверхностных слоев и имеет практическую значимость при разработке материалов со сниженной заметностью в оптическом диапазоне длин волн. Изменения структуры и элементного состава поверхностных слоев волокнистых материалов при химическом осаждении металлосодержащих покрытий приводят к уменьшению коэффициента спектральной яркости материалов во всем диапазоне исследуемых длин волн (рис. 4). Это снижение оказывается более значительным по сравнению с использованием пропитки материала различными растворными наполнителями, приводящими к созданию нанометровых гетерогенных структур на поверхности и в объеме матрицы [18].

При формировании на поверхности волокнистой матрицы ПАН кобальтсодержащего покрытия установлено снижение величины КСЯ на порядок до значений, меньших 0,1, в диапазоне длин волн 400–750 нм. Зависимость имеет равномерный характер с незначительным подъемом в области малых длин волн (рис. 4). При этом показано, что КСЯ образцов увеличивается при увеличении угла визирования (рис.5) и, аналогично СВЧ диапазону длин волн, не зависит от поляризации излучения (рис.5). Снижение уровня спектральной яркости связано с формированием на поверхности материала рассеивающих излучение неоднородностей, размеры которых сравнимы с длиной волны излучения (т.е. составляют десятки-сотни нм), а оптические ха-

рактические характеристики отличаются от материала подложки. В качестве таких неоднородностей выступают металлосодержащие кластеры, сформированные на поверхности и в порах волокнистой матрицы.

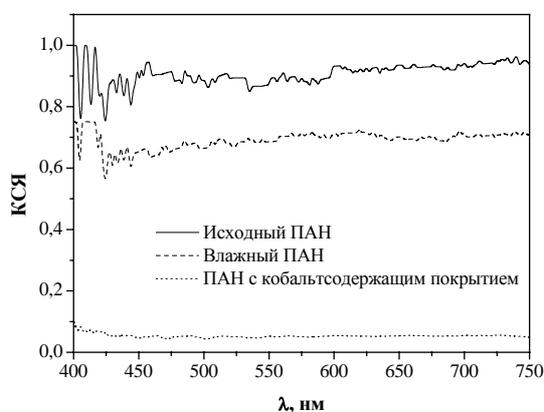


Рис. 4. Зависимость коэффициента спектральной яркости образца волокнистого ПАН в исходном состоянии, с влагой и кобальтсодержащим покрытием от длины волны (угол визирования 90° , поляризация 0°)

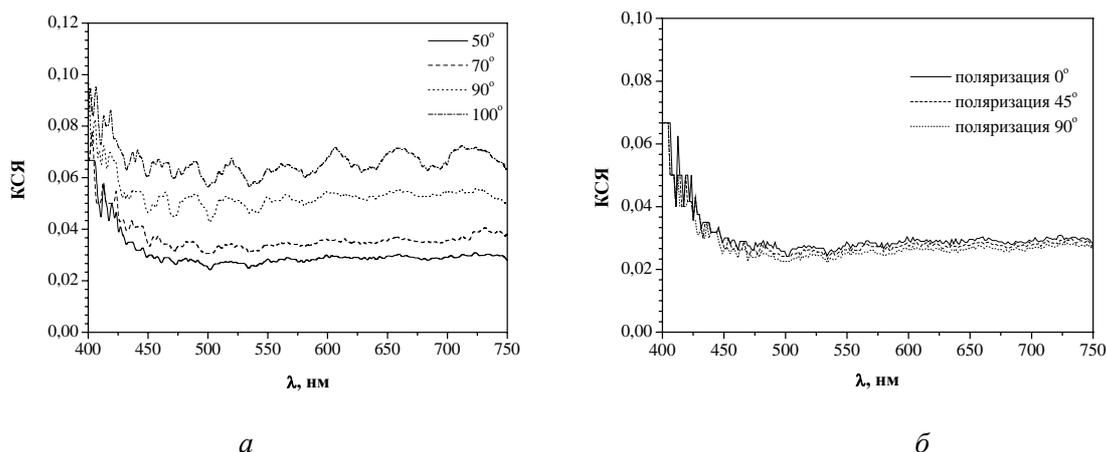


Рис.5. Зависимость коэффициента спектральной яркости образца волокнистого ПАН с кобальтсодержащим покрытием от длины волны при различных углах визирования (а) и различной поляризации падающей волны (б)

Заключение

С использованием метода химического восстановления ионов металлов в присутствии кластеров из этого же металла в качестве катализаторов на основе модифицированного полиакрилонитрила синтезированы волокнистые кобальтсодержащие материалы. Электрическая проводимость синтезированных материалов может варьироваться в диапазоне $(5\div 50) 10^{-2}$ Ом м в зависимости от условий синтеза. Исследования магнитных свойств материалов показали наличие у кобальтсодержащих материалов ферромагнитных свойств (нескомпенсированного антиферромагнетизма) и несимметричной петли гистерезиса, характерных для оксидов и сульфидов переходных элементов с незаполненными d-электронными оболочками. Величина магнитной восприимчивости составляет малую величину порядка 10^{-8} .

Экспериментально показано, что материалы обладают коэффициентом отражения ЭМИ в диапазоне частот 2–118 ГГц, не превышающем –15 дБ. Установлено, что эффективность экранирования кобальтсодержащих материалов не превышает уровня 5 дБ на частотах до 25 ГГц

и увеличивается с повышением частоты. В результате исследования оптических свойств материалов с наноструктурированными кобальтсодержащими покрытиями показано снижение значения коэффициента спектральной яркости волокнистого ПАН более чем в 10 раз. При этом значение КСЯ в диапазоне длин волн 400–750 нм составляет 0,1–0,2, не зависит от поляризации излучения и возрастает при увеличении угла визирования. Полученные материалы перспективны для использования в конструкциях поглотителей электромагнитного излучения радиочастотного диапазона и покрытий со сниженной оптической яркостью в видимом диапазоне длин волн.

OPTICAL AND MICROWAVE PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE COBALT-CONTAINING FIBER MATERIALS

V.A. BOGUSH, T.V. BORBOTKO

Abstract

A method for formation of cobalt-containing coatings on the surface of modified polyacrylonitrile that is based on sorption of metal ions and its followed reduction in aqueous solutions. The paper presents the results on investigation of electrical, magnetic, microwave and optical properties of synthesized materials. It was shown that deposition of nanosized elements in porous structure of fiber matrix is accompanied by increase of electrical conductivity and changing of magnetic properties. The materials are applied for creation of flexible coatings with low reflection in microwave and optical range.

Литература

1. Петрунин В.Ф. // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тез. докл. РАН. 1998. С. 435–436.
2. Dubin V. // *Microelectronic Eng.* 2003. Vol. 70. P. 461–469.
3. Чуристов К.В., Перекокс А.Е. // *Металлофизика и новейшие технологии.* 1997. Т. 19, № 3. С. 68–83.
4. Богущ В.А. *Технология и свойства химически осажденных тонких пленок серебра с вольфрамом для наноразмерных структур.* Мн., 2004. 128 с.
5. Chu J.P., Liu C.J., Lin C.H., et al. // *Material Chemistry and Physics.* 2001. Vol. 72. P. 286.
6. Murarka S.P. *Metallization: theory and practice for VLSI and ULSI.* Butterworth-Heinemann, USA. 1993. 250 p.
7. Natter H. et al. // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1997. Vol. 101, № 11. P. 1706–1713.
8. Лыньков Л.М., Глыбин В.П., Богущ В.А. // *Докл. НАН Беларуси.* 1999. Т. 43, № 6. С. 106–107.
9. Гибкие конструкции экранов электромагнитного излучения / В.А. Богущ [и др.]; Под ред. Л.М. Лынькова. Мн., 2000. 284 с.
10. Лыньков Л.М. и др. // *Письма в ЖТФ.* 2003. Т. 29, № 15. С. 55–60.
11. Bogush V. // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials.* 2005. Vol. 7, № 3. P. 1635–1643.
12. Лыньков Л.М., Глыбин В.П., Богущ В.А. // *Новые информационные технологии в науке и производстве: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 25–27 ноября 1998 г.* Мн., БГУИР, 1998. С. 345–346.
13. Bogush V. // *Physics, chemistry and application of nanostructure: reviews and short notes to Nanomeeting'99.* World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. New York, Singapore, 1999. P. 251–254.
14. Лыньков Л.М., Богущ В.А., Глыбин В.П., Селиверстова Т.С. *Способ получения волокнистого ионообменного материала.* Пат. РБ № 6118.
15. Лыньков Л.М., Глыбин В.П., Богущ В.А., Борботько Т.В. // *Докл. НАН Беларуси.* 2002. Т. 46, № 3. С. 120.
16. Богущ В.А., Завадский С.М., Лыньков Л.М., Украинец Е.А. // *Наноструктурные материалы: материалы III Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 22–23 декабря 2004 г.* Мн., БГУИР, 2004. С. 208–210.
17. *Электроника. Энциклопедический словарь* / Гл. ред. В.Г. Колесников. М., 1991. 688 с.
18. Колбун Н.В., Лыньков Л.М., Борботько Т.В., Богущ В.А. // *Вестник Полоцкого гос. ун-та. Серия В. Прикладные науки.* 2004. № 12. С. 30–35.