

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»
(СГУ)

Кафедра физики твёрдого тела

Диэлектрические свойства композитных наноматериалов на
сверхвысоких частотах

АФТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента 2 курса 2252 группы

направления 11.04.04 «Электроника и наноэлектроника»

института физики

Шарапова Якова Сергеевича

Научный руководитель:

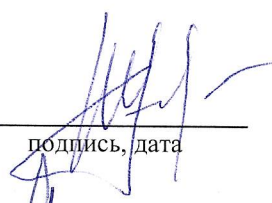
профессор, д.ф.-м.н., профессор

должность, ученая степень, ученое звание

Зав. кафедрой физики твердого
тела:

профессор, д.ф.-м.н., профессор

должность, ученая степень, ученое звание


подпись, дата

Н.М. Ушаков

инициалы, фамилия


подпись, дата

А.В. Скрипаль

инициалы, фамилия

Саратов 2025

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии в радиоэлектронике, телекоммуникациях и аэрокосмической отрасли предъявляют высокие требования к материалам, используемым в устройствах сверхвысоких частот (СВЧ). Большую роль в используемых материалах играет диэлектрическая проницаемость используемых диэлектриков, так как от этой величины зависят размеры полосковых/микрополосковых структур, волновые характеристики линий передачи, эффективность антенн и т.д..

В свете этого особый интерес представляют композитные наноматериалы, обладающие управляемыми диэлектрическими свойствами. Диэлектрическая проницаемость в подобных материалах может быть изменена и адаптирована под конкретные задачи за счет выбора типа и концентрации наполнителей. Исследование их диэлектрических характеристик на СВЧ является актуальной задачей, поскольку позволяет оптимизировать параметры микроволновых устройств, таких как антенны, фильтры и поглотители электромагнитных волн [1,2].

Среди данных материалов большие перспективы у нанокомпозитов на основе матрицы полиэтилена высокого давления (ПЭВД) с квантовыми точками (КТ). Размеры таких включений лежат в пределах нанометров, что позволяет относить такие композиты к метаматериалам в СВЧ диапазоне, а изменяя размер и концентрацию наполнителя возможно изменять диэлектрические свойства.

Среди различных КТ особо интересны наноразмерные частицы (НРЧ) сульфида кадмия (CdS). Это полупроводниковый материал с шириной запрещённой зоны 2.4 эВ, а исследования оптических свойств показывают наличие квантовых эффектов при малых размерах [3].

Исследование диэлектрических свойств подобных нанокомпозитов требует выбора оптимального метода измерений. Измерения диэлектрической проницаемости в области СВЧ могут проводиться методами, включающими в себя как различные физические принципы (индуктивный, ёмкостной), так и

различные виды измерительных оснасток (на основе микрополосковой, волноводной или коаксиальной линии). Выбор эффективного метода требует дополнительного анализа, а также разработки оснастки.

Целью магистерской работы является исследование диэлектрических свойств композитных наноматериалов на основе ПЭВД с заполнением полупроводниковыми частицами сульфида кадмия различного диаметра и с разной массовой концентрацией в композите, в СВЧ-диапазоне.

В связи с этим поставлены следующие задачи:

1. Анализ методов синтеза композитных наноматериалов на основе квантовых точек CdS в полиэтилене высокого давления (ПЭВД); Подготовка композитных наноматериалов с наполнением наночастицами CdS различного диаметра и изучение их морфологии;
2. Анализ методов определения диэлектрической проницаемости, выбор оптимального; разработка оснастки для измерения диэлектрических свойств образцов на основе выбранного метода;
3. Экспериментальное определение диэлектрических параметров композитных материалов.

Структура магистерской работы. Кроме ВВЕДЕНИЯ, ЗАКЛЮЧЕНИЯ, СПИСКА ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ и ПРИЛОЖЕНИЙ работа включает 3 основных раздела:

- 1 Синтез плёнок нанокомпозита на основе ПЭВД с КТ сульфида кадмия
 - 1.1 Полимерный нанокомпозит на основе полиэтилена высокого давления
 - 1.2 Методы синтеза нанокомпозитов с КТ сульфида кадмия
 - 1.2.1 Коллоидный синтез (химическое осаждение)
 - 1.2.2 Методы *in situ* (полимеризация в присутствии наполнителя)
 - 1.2.3 Метод капельного введения прекурсора
 - 1.3 Технология изготовления плёнок и анализ их морфологии

2 Методы измерений комплексной диэлектрической проницаемости нанокomпозитов

2.1 Комплексная диэлектрическая проницаемость композитных наноматериалов с матричным заполнением элетроизолированными наночастицами

2.2 Методы измерения диэлектрических свойств материалов в СВЧ диапазоне длин волн

2.2.1 Диэлектрические свойства материалов

2.2.2 Обзор методов измерения

2.2.3 Метод линии передачи

2.2.3.1 Резонансный метод

2.2.3.2 Нерезонансный метод

2.2.4 Микрополосковая линия

2.2.4.1 Резонаторные кольца

2.2.4.2 Полуволновые резонаторы

2.2.4.3 Фазовые линии

2.2.5 Метод свободного пространства

2.3 Выбор оптимального метода

3 Измерения комплексной диэлектрической проницаемости нанокomпозитных плёнок из ПЭВД и КТ сульфида кадмия

3.1 Результаты измерения комплексной диэлектрической проницаемости

Положение, выносимое на защиту. Существенное влияние на управление полимерными композиционными материалами оказывает размер наночастиц матрице. Время диэлектрической релаксации образцов с 10% масс. CdS составило 40 пс. В рамках исследования образцов с 20% масс. CdS уменьшение размера наночастиц с 6.8 ± 1.21 нм до 4.5 ± 0.68 нм привело к уменьшению диэлектрической проницаемости с 12 до 6, а также к падению потерь вносимой микроволновой энергии в образце с 104 дБ/м до 20 дБ/м. Такая размерная зависимость возникает из-за влияния квантовых эффектов.

При уменьшении размера КТ до 4.5 ± 0.68 нм он становится сопоставим с экситонным радиусом Бора, что существенно сказывается на потерях и диэлектрической проницаемости. При увеличении радиуса эффекты сильно ослабевают.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В разделе 1 кратко рассмотрены методы синтеза полимерного нанокompозита на основе полиэтилена высокого давления и КТ. Оптимальным был выбран метод капельного введения прекурсора. Синтез композитов на основе ПЭВД и КТ сульфида кадмия проводился при помощи установки, схема которой приведена на рисунке 1.

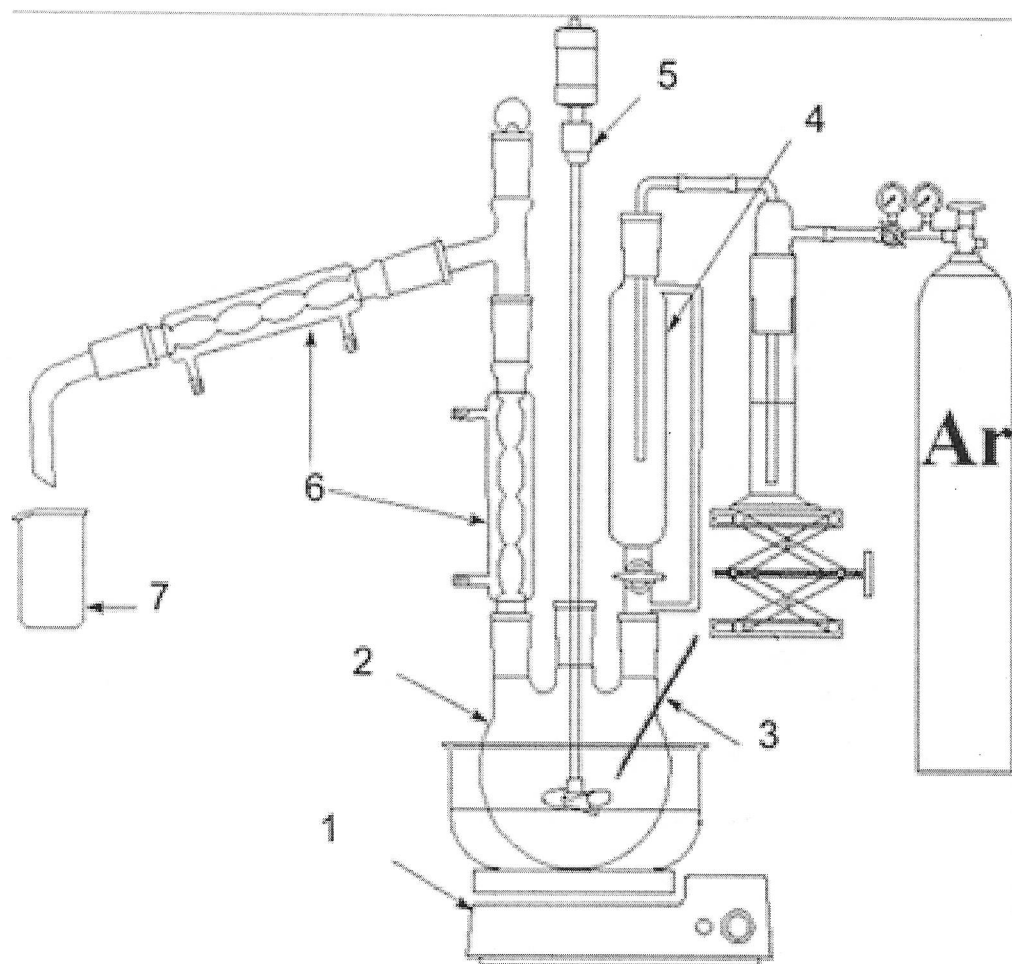


Рисунок 1 – Схема установки для синтеза нанокompозитов: 1) электрическая плитка; 2) термостойкая 3-х горлая колба; 3) термопара; 4) капельник; 5) высокоскоростной электрический перемешиватель; 6) водяной конденсатор; 7) газовая ловушка

В качестве основного реакционного сосуда использовался термостойкая 3-х горлая колба (2), в который загружали полимерную навеску и масло-дисперсионную среду. Перед началом синтеза система продувалась очищенным аргоном – инертный газ предварительно подвергали глубокой двухстадийной очистке от примесей.

Процесс синтеза проводили при постоянном механическом перемешивании с регулируемой скоростью вращения. Нагрев реакционной массы осуществляли в строго контролируемом температурном диапазоне 160-200 °С.

После достижения заданного температурного режима выдерживали изотермические условия в течение 30 минут при непрерывном перемешивании для обеспечения полноты протекания процесса. В течение всего синтеза поддерживалась постоянная инертная атмосфера.

Методом контролируемого капельного добавления в расплавленную полимерно-масляную систему вводили раствор солей сульфида кадмия. Технология введения предусматривала пошаговое добавление реактива – очередная порция (стандартно 5 капель) вводилась только после полного завершения разложения предыдущей порции.

После введения расчетного объема солей сульфида кадмия – дополнительную термическую обработку при рабочих температурах в течение 50 минут при постоянном перемешивании; Постепенное охлаждение реакционной массы до комнатной температуры;

- Вакуумную фильтрацию через воронку Бюхнера для отделения твердой фазы;
- Многоцикловую экстракцию масляных компонентов бензолом в аппарате Сокслета;
- Финальную сушку продукта на воздухе.

Данная методика позволяет получать металл-полимерные композиты с воспроизводимыми свойствами и контролируемым содержанием КТ CdS.

Порошки, получаемые на выходе, можно обрабатывать стандартными для ПЭВД методами (к примеру – литье под давлением). На рисунке 2 приведены фотографии порошка нанокompозита на основе CdS (а) и образец на его основе (б).

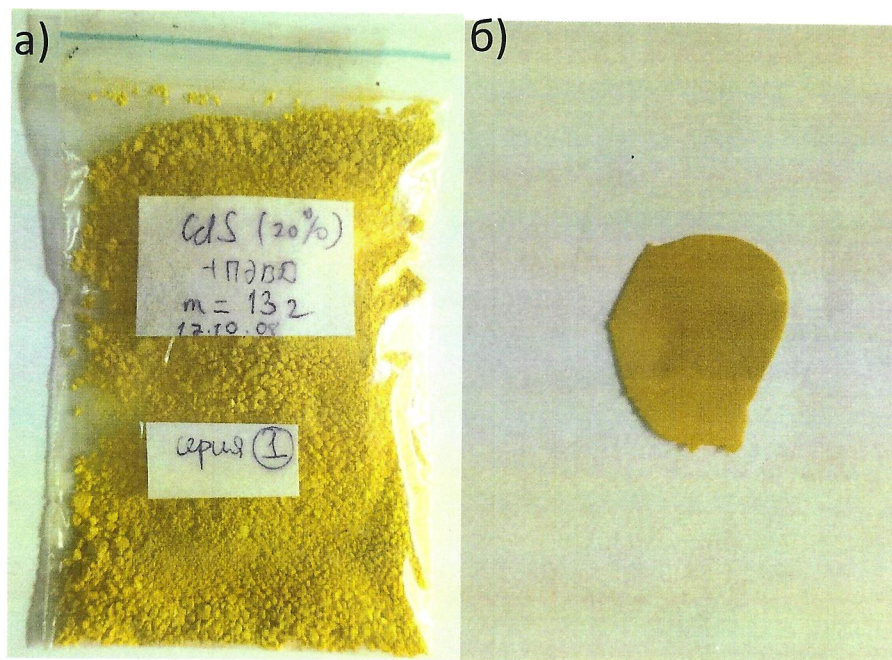
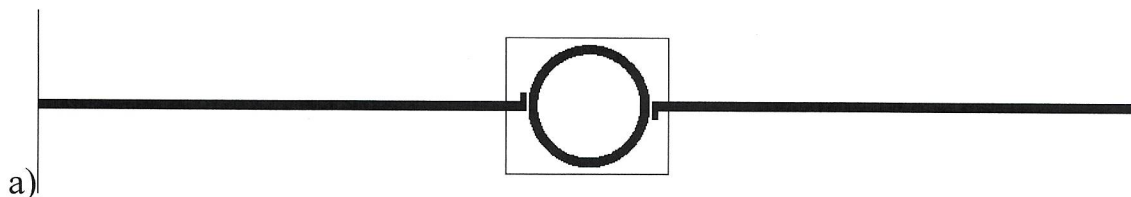
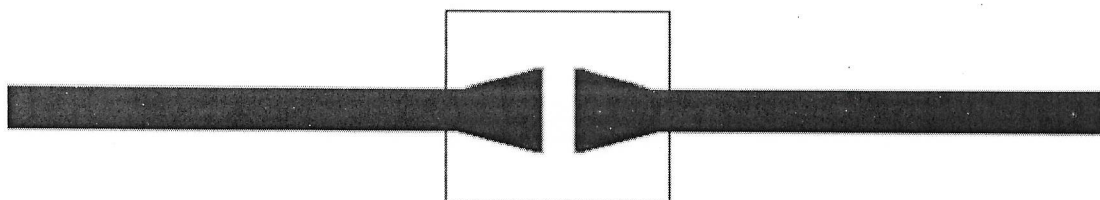


Рисунок 2 – Порошок нанокompозита на основе CdS (а) и образец на его основе (б)

Диаметр полученных КТ CdS варьировался от 6.8 ± 1.21 нм до 4.5 ± 0.68 нм для концентрации КТ в 20 масс. %, также получены образцы при концентрации 5 масс. % (3 ± 2.1 нм) и 10 масс. (10.14 ± 1.16 нм).

В разделе 2 рассмотрены методы измерения диэлектрической проницаемости. Перспективными методами выбраны микрополосковые резонансный и ёмкостной, разработаны оснастки на их основе. Топологии оснасток представлены на рисунке 3, рамкой обозначена область внесения образца.





б)

Рисунок 3 – Топология для методов определения диэлектрической проницаемости, вид сверху: резонансный метод (а); ёмкостной метод (б)

Принципы, лежащие в основе этих методов – отличаются. При внесении образца в область резонансного кольца (рисунок 3 (а)) происходит сдвиг экстремума резонанса, что вызвано измерением эффективной диэлектрической проницаемости линии. Зная значения до и после внесения, можно проанализировать смещение и рассчитать диэлектрическую проницаемость образца. Для увеличения точности было проведено моделирование в программном пакете CST Studio с внесёнными образцами различной диэлектрической проницаемости, по результатам моделирования определены калибровочные коэффициенты. Проведено экспериментальное исследование образца с известной диэлектрической проницаемостью (материал Rogers 4003С, толщина 0,203 мм, размеры 10 на 10 мм) на изготовленной оснастке, рассчитанный результат составил 3.42, что на 1.12% отличается от реального (3.38).

Ёмкостная схема же представляет из себя полосовой фильтр 3-го порядка. Измерения, в таком случае, будут широкополосными, в отличие от резонансного метода, что стало причиной отказа от него, так как подозревалось наличие частотной дисперсии в исследуемых образцах. Метод расчётов основан на измерении КСВН фильтра после внесения образца.

В разделе 3 представлены результаты измерений комплексной диэлектрической проницаемости.

На рисунке 4 представлена частотная зависимость вносимых потерь в образцах на основе наночастиц CdS с массовой концентрацией 10% и разными размерами КТ (кривые 2-4). Для сравнения на этом же рисунке представлена частотная зависимость потерь в линии передачи с толстой пленкой из чистого ПЭВД (кривая 1). Как видно из графика, внесение КТ приводит к росту потерь. На графике явно видно, что при размерах частиц 4.2 ± 0.68 нм квантовые эффекты начинают преобладать. Рассчитаем экситонный радиус Бора. В случае, если размеры сопоставимы, можно сделать вывод о преобладании экситонного механизма. Учитывая, что для CdS $m_e = 0.21 m_0; m_h = 0.8 m_0 \Rightarrow R_{ЭБ} \approx 1.95$ нм, что соответствует диаметру 3.9 нм, что, с учётом погрешности, соответствует приведённым размерам. Возможные расхождения вызваны: поляризационными эффектами на границе раздела ПЭВД и КТ; температурой (для более точных измерений необходима температура в пределах 4-77 К; вероятно, неидеальная форма КТ).

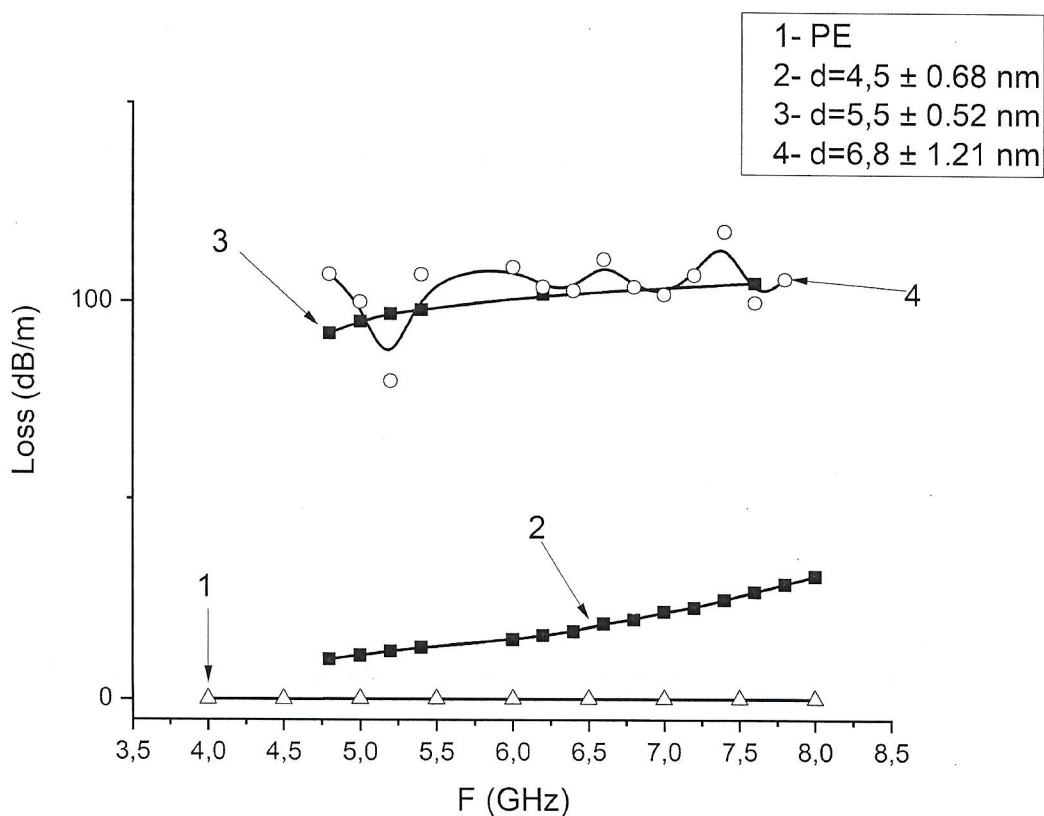


Рисунок 4 – Частотная зависимость вносимых потерь на основе

наночастиц CdS, стабилизированных в матрице полиэтилена высокого давления (кривые 2,3,4) и чистого полиэтилена высокого давления (кривая 1).

На рисунке 5 представлен график диэлектрической проницаемости и потерь на частоте 6 ГГц, что является средней точкой измеряемого диапазона. Как видно из графика – уменьшение размеров наночастиц приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости и потерь энергии в образце. Это связано с увеличением вклада квантовых эффектов при уменьшении размеров КТ. Частота, в нашем случае, ниже частот квантовых переходов, а значит отсутствует резонансное поглощение.

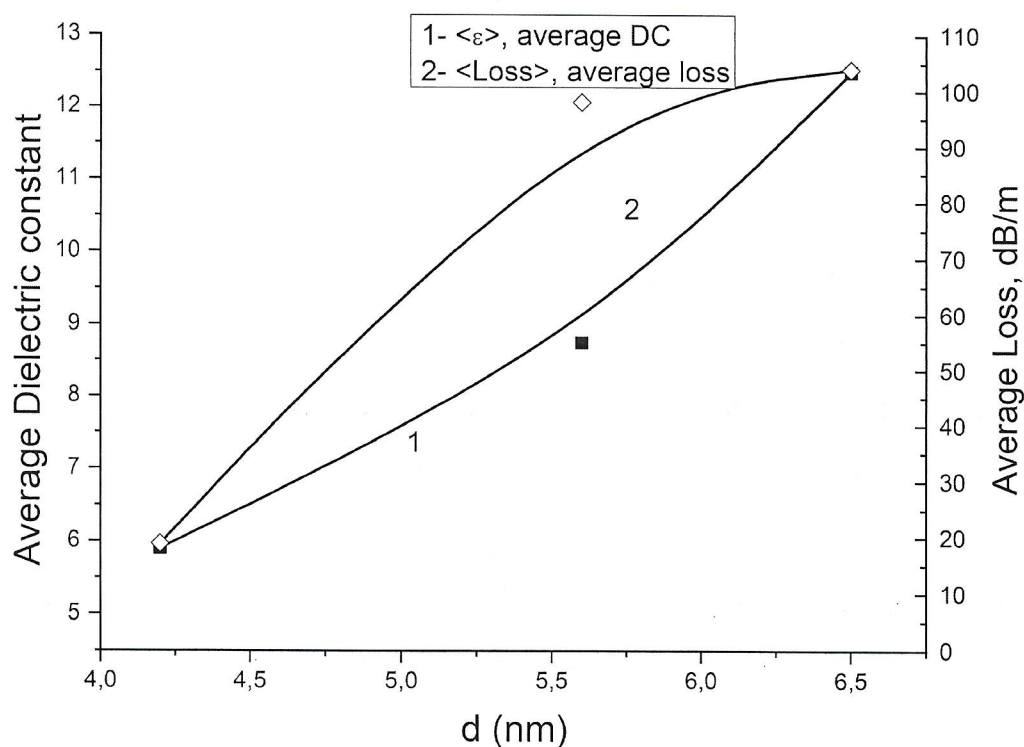


Рисунок 5 – Средние значения диэлектрической проницаемости (кривая 1) и вносимых потерь (кривая 2) от размера наночастиц CdS в ПЭНП на частоте 6 ГГц.

Также вычислено время диэлектрической релаксации у структур с 10 % масс. конц. CdS. Оно составило, приблизительно, 40 пс..

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированным методы синтеза нанокomпозитов, оптимальным методом признано капельное введение прекурсора, что связано с отсутствием критических недостатков и простотой реализации. Была разработана и собрана установка на основе выбранного метода, синтезированы плёнки из нанокomпозита на основе ПЭВД с КТ CdS, определены размеры КТ. Диаметр полученных КТ CdS варьировался от 6.8 ± 1.21 нм до 4.5 ± 0.68 нм для концентрации КТ в 20 масс. %, также получены образцы при концентрации 5 масс. % (3 ± 2.1 нм) и 10 масс. (10.14 ± 1.16 нм).

Рассмотрены методы измерения комплексной диэлектрической проницаемости, наиболее перспективными признаны микрополосковый резонансный метод с использованием структуры резонансного кольца, а также микрополосковый ёмкостной метод с использованием структуры разрыва передающей линии; разработаны оснастки для данных методов, освещена методология измерений. Итоговым методом выбран ёмкостной ввиду его широкополостности.

Существенное влияние на управление полимерными композиционными материалами оказывает размер наночастиц матрице. Время диэлектрической релаксации образцов с 10% масс. CdS составило 40 пс. В рамках исследования образцов с 20% масс. CdS уменьшение размера наночастиц с 6.8 ± 1.21 нм до 4.5 ± 0.68 нм привело к уменьшению диэлектрической проницаемости с 12 до 6, а также к падению потерь вносимой микроволновой энергии в образце с 104 дБ/м до 20 дБ/м. Такая размерная зависимость возникает из-за влияния квантовых эффектов. При уменьшении размера КТ до 4.5 ± 0.68 нм – он становится сопоставим с экситонным радиусом Бора, что существенно сказывается на потерях и диэлектрической проницаемости. При увеличении радиуса эффекты сильно ослабевают.

На основании полученных в ходе работы результатов были опубликованы две статьи [4,5].

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Jialin Liu, David Hui, and Denvi Lau. Two-dimensional nanomaterial-based polymer composites: Fundamentals and applications // Nanotechnology Reviews. 2022. V.11. P. 770–792. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0041>
2. Chin-Tai Chen, Zheng-Lin Chen. Direct ink writing of polymer matrix composite with carbon for driving a flexible thermoelectric actuator of shape memory polymer // Materials Today Communications. 2024. V. 38. P. 108303. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108303>
3. Квантовые точки: методы синтеза, свойства, применение // Photonics-expo.ru. 2021. URL: <https://www.photonics-expo.ru/ru/articles/kvantovye-tochki>
4. Я.С. Шарапов, И.Д. Кособудский, Н.М. Ушаков. Микрополосковый резонансный метод измерения диэлектрической проницаемости тонких материалов // Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами. Сборник статей двенадцатой Всероссийской научной школы-семинара. Саратов, 2025. С. 321-326.
5. Я.С. Шарапов, И.Д. Кособудский, Н.М. Ушаков. СВЧ измерения комплексной диэлектрической проницаемости полимерного композита на основе квантовых точек CdS в полиэтилене высокого давления // Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами. Сборник статей двенадцатой Всероссийской научной школы-семинара. Саратов, 2025. С. 327-331.

