

Электромагнитные экранирующие свойства пористых матриц на основе анодного оксида алюминия

К.В. ЧЕРНЯКОВА, АХМЕД АЛИ АБДУЛЛАХ АЛЬ-ДИЛАМИ,
И.А. ВРУБЛЕВСКИЙ, Г.А. ПУХИР

Исследованы экранирующие свойства пористых матриц на основе анодного оксида алюминия в диапазоне частот 8...12 ГГц. Представлены результаты влияния температуры прогрева пористых матриц на эффективность экранирования. Проведен анализ и сравнение полученных результатов с данными для экранирующими свойствами поликристаллического оксида алюминия. Сделан вывод о перспективности использования матриц пористого оксида алюминия, полученных в растворах органических кислот, для создания композиционных экранов электромагнитного излучения.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия; пористая матрица; экранирующие характеристики; электромагнитный экран.

Electromagnetic shielding properties of the porous alumina arrays were studied in the frequency range of 8...12 GHz. The results of treatment temperature effect on the shielding efficiency were performed. The results on shielding properties of porous alumina arrays were compared to the ones for polycrystalline alumina. It was concluded that porous alumina arrays formed in the solutions of organic acids can be applied for design of composite shields of electromagnetic radiation

Keywords: anodic alumina; porous arrays; shielding characteristics; electromagnetic radiation shield

Введение. Одним из эффективных видов радиопоглощающих материалов являются композиционные материалы, изготовленные на основе различных пористых матриц. Технология их получения позволяет варьировать свойства таких материалов в широких пределах путем изменения параметров пористой структуры матрицы и подбора соответствующего материала наполнителя. В качестве наполнителей для композиционных экранов могут использоваться неорганические порошки и волокна, закрепляемые в матрице на основе пористого неорганического материала (например, оксид алюминия или титана). Полученные таким образом композиционные радиопоглощающие материалы обладают как высокой эффективностью экранирования, так и большим значением коэффициента поглощения электромагнитного излучения (ЭМИ) [1], [2]. Для эффективного использования пористых матриц в конструкциях экранов ЭМИ необходимо детально изучить их экранирующие свойства.

Известно, что изменение температуры обработки приводит к изменению оптических свойств матриц пористого оксида алюминия, полученных в электролитах на основе органических кислот, в результате окисления содержащихся в них углеродсодержащих компонентов, а также частичного упорядочения аморфной структуры анодного Al_2O_3 [3].

Целью работы было исследование экранирующих свойств пористых матриц на основе оксида алюминия в диапазоне частот 8...12 ГГц и влияния температуры прогрева образцов на эффективность экранирования.

Экспериментальная часть. Матрицы оксида алюминия получали методом анодирования. В качестве исходного материала использовали Al-фольгу толщиной 80 мкм марки А95 (содержание алюминия 99,95%). Окисление проводили методом одностороннего анодирования алюминия в двухэлектродной электрохимической ячейке в 0,3 М водном растворе щавелевой кислоты $(COOH)_2$ в гальваностатическом режиме ($j = 8,0$ мА/см² при напряжении 46 В на участке стационарного роста оксида). В качестве катода использовали платиновую пластину. Процесс проводили при постоянной температуре (20 ± 1) °С, электролит интенсивно перемешивали. В качестве источника тока использовали потенциостат П5827М. Анодирование продолжалось до достижения анодной пленкой толщины 50,0 мкм. Оксидную пленку

от остаточного слоя алюминия отделяли в 10 % растворе Br_2 в CH_3OH , затем образцы тщательно промывали и высушивали на воздухе. Барьерный слой в пористом оксиде алюминия удаляли химическим травлением Al_2O_3 в 5 % растворе H_3PO_4 при 60°C в течение 5 мин. Полученные образцы мембран пористого оксида алюминия прогревали на воздухе в интервале температур $300\text{--}800^\circ\text{C}$ с шагом 100°C в муфельной печи в течение 1 ч. Морфологию поверхности и поперечное сечение пленок пористого оксида алюминия, сформированных в растворе щавелевой кислоты, исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JOEL 840A (SEM).

Экранирующие характеристики в диапазоне частот $8\text{--}12$ ГГц определяли с помощью панорамного измерителя ослабления и коэффициента стоячей волны по напряжению (КСВН) Я2Р-67; образцы зажимали между фланцами волноводов прибора. Такой способ регистрации спектров при малой толщине образцов считали эквивалентным использованию измерительной ячейки. В случае измерения КСВН с отражающей поверхностью непосредственно за исследуемым образцом устанавливали металлическую пластину. Полученные значения коэффициента передачи по абсолютной величине совпадали с ослаблением ЭМИ. Коэффициент отражения ЭМИ ($K_{\text{отр}}$) рассчитывали по формуле:

$$K_{\text{отр}} = 20 \lg \frac{\text{КСВН} - 1}{\text{КСВН} + 1}, \quad (1)$$

где

$$\text{КСВН} = \frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma}, \quad (2)$$

Γ – коэффициент отражения по напряжению:

$$\Gamma = \sqrt{\frac{U_{\text{отр}}}{U_{\text{пад}}}}, \quad (3)$$

где $U_{\text{отр}}$, $U_{\text{пад}}$ – амплитуды отраженной и падающей волн, соответственно.

Результаты и обсуждение. Пленки и мембраны анодного оксида алюминия, полученные в 0,3 М растворе щавелевой кислоты, обладают характерной окраской [4]. После прогрева в интервале температур $300\text{--}800^\circ\text{C}$ они также изменяют свой цвет. Так, исходные и прогретые при 300°C образцы серо-зеленого цвета. После прогрева при 500°C матрицы оксида алюминия становятся белыми, при 550°C – светло-желтыми; при дальнейшем повышении температуры (вплоть до 800°C) цвет образцов не изменяется. Как известно, кристаллический и аморфный оксид алюминия – белые. Мы предполагаем, что появление цвета, как у исходных, так и у прогретых пористых матриц, можно связать с присутствием углеродсодержащих компонентов в анодном оксиде алюминия. Поскольку непрогретые образцы также имеют цвет, то, вероятно, анионы щавелевой кислоты частично окисляются еще на стадии анодирования. Вывод о том, что анионы органических кислот окисляются в процессе анодирования алюминия, подтверждается и в работе [4].

На рис. 1 представлены электронные снимки поверхности и поперечного сечения матриц пористого оксида алюминия.

Матрицы анодного оксида алюминия обладают упорядоченной пористой структурой с размером пор приблизительно 42 нм и расстоянием между ними 102 нм. Поры ориентированы параллельно друг другу, расположены перпендикулярно поверхности роста и имеют одинаковую цилиндрическую форму (рисунке 1).

На рис. 2 показано изменение коэффициента отражения и коэффициента ослабления в зависимости от температуры прогрева матриц пористого оксида алюминия в диапазоне частот $8\text{--}12$ ГГц.

Как видно из рисунка 2а, исходные мембраны пористого оксида алюминия имеют относительно низкий коэффициент отражения ЭМИ (порядка -7 дБ). Прогрев матриц при 550°C не приводит к уменьшению показателя отражения, после прогрева при 600°C наблюдается заметное повышение коэффициента отражения (до $-5,5$ дБ), что может быть связано с

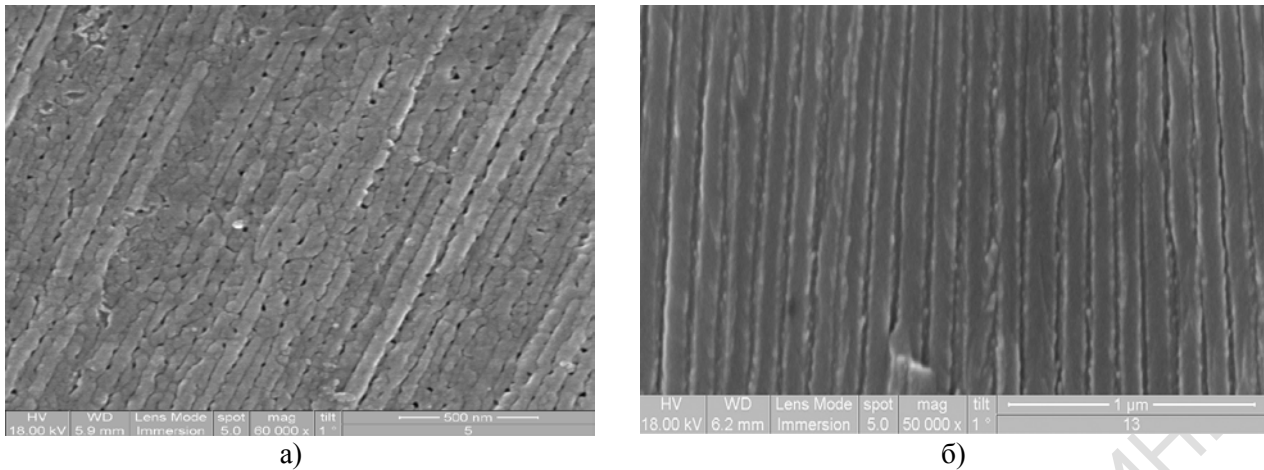
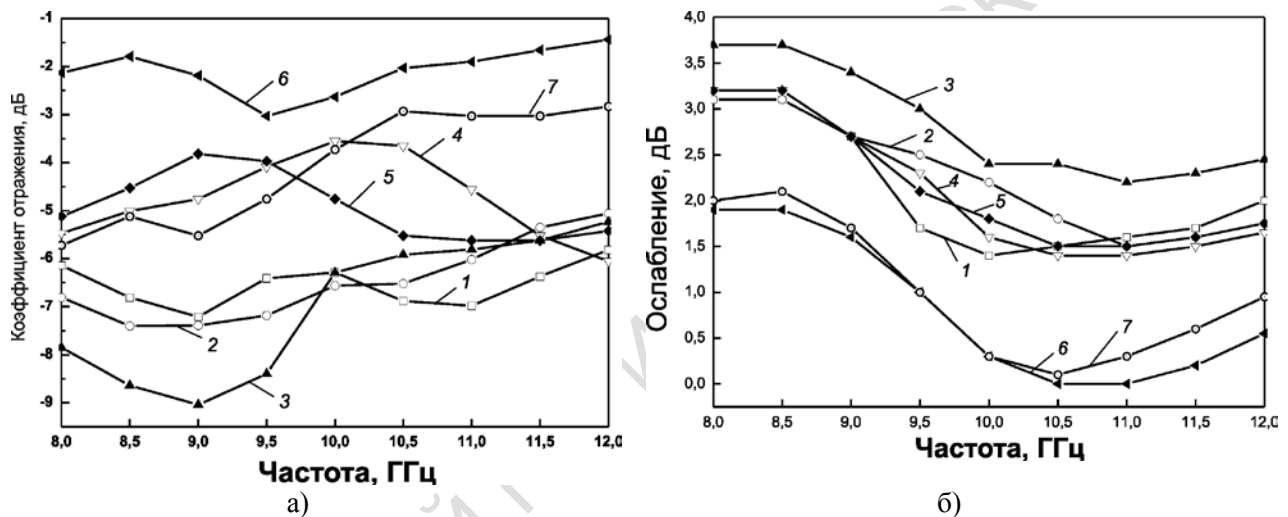


Рисунок 1 – СЭ-изображение поверхности (а) и поперечного сечения (б) матрицы пористого оксида алюминия, сформированной в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при постоянной плотности тока $8,0 \text{ mA/cm}^2$



1 – 300 °C; 2 – 400 °C; 3 – 550 °C; 4 – 600 °C; 5 – 650 °C; 6 – 700 °C; 7 – 800 °C

Рисунок 2 – Зависимость коэффициентов отражения (а) и ослабления (б) ЭМИ матрицами пористого оксида алюминия при разных температурах прогрева

полным разложением и окислением присутствующих углеродсодержащих компонент, а также и с изменением ближнего порядка атомов в анодном оксиде алюминия за счет удаления углеродсодержащих компонентов. Как показано в работе [5], процесс перехода из аморфного в кристаллическое состояние для анодного оксида алюминия начинается не при определенной температуре, а в интервале температур.

Видно, что он больше (порядка $-5,6 \text{ дБ}$), чем в случае матриц пористого оксида. Как видно из рисунка 2, наибольшее ослабление ЭМИ для матриц пористого оксида алюминия наблюдается в диапазоне частот $8,0 \dots 9,5 \text{ ГГц}$, что является характерным для поглощения ЭМИ углеродсодержащими материалами. С повышением температуры прогрева коэффициент ослабления возрастает незначительно и достигает максимального значения $3,7 \text{ дБ}$ при 550 °C . После прогрева в интервале температур $600\text{--}800 \text{ °C}$ ослабление уменьшается в среднем на $2,5 \text{ дБ}$. Полученные результаты указывают на то, что при температуре прогрева 600 °C и выше происходит полное окисление углеродсодержащих компонент в матрице пористого оксида алюминия и начинаются изменения в ближнем порядке атомов алюминия и кислорода, хотя анодный оксид алюминия, полученный в растворе щавелевой кислоты, и остается аморфным до 840 °C , а процесс удаления углеродсодержащих компонентов не заканчивается даже после кристаллизации Al_2O_3 [5].

Для оценки полученных результатов определяли коэффициент отражения поликристаллического оксида алюминия (рисунок 3).

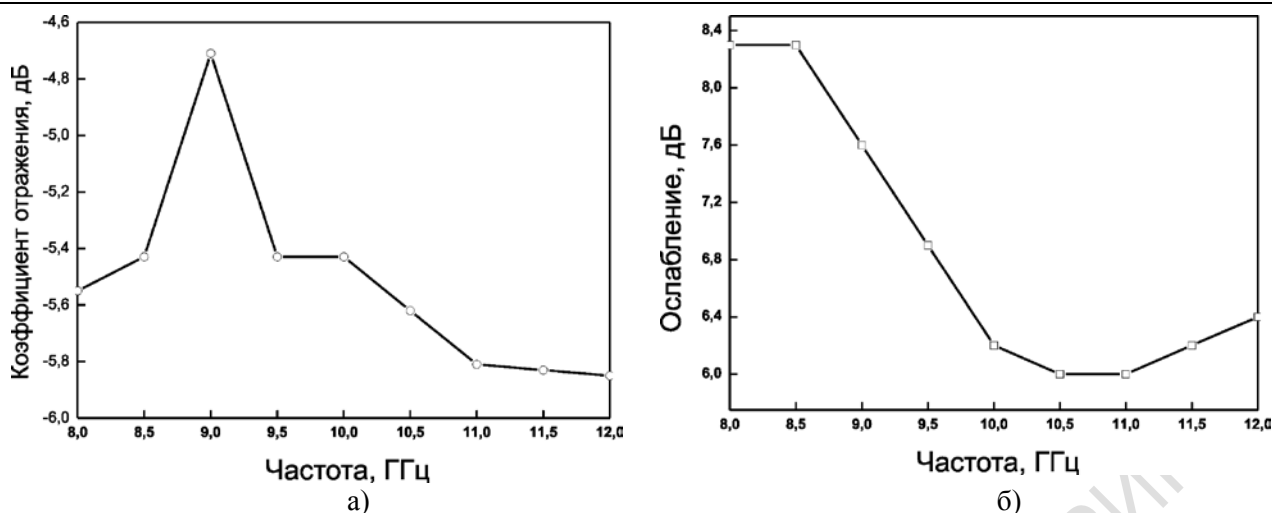


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента отражения (а) и ослабления (б) ЭМИ поликристаллического оксида алюминия (толщина пленки 0,5 мм)

Поликристаллический оксид алюминия имеет большее ослабление (рис. 3б), чем исходный анодный оксид алюминия. Возможно, это объясняется большей толщиной образца поликристаллического оксида алюминия (0,5 мкм) по сравнению с толщиной образца пористого оксида алюминия 50,0 мкм. Надо отметить, что частотная зависимость ослабления, как для поликристаллического, так и для аморфного (анодного) оксида алюминия имеет похожий вид и различие состоит только в уровне ослабления ЭМИ.

Заключение. Анодный оксид алюминия с пористой структурой в диапазоне частот 8...12 ГГц имеет меньший коэффициент отражения, чем беспористый поликристаллический оксид алюминия. На поглощение ЭМИ в матрице пористого оксида алюминия оказывают влияние встроенные углеродсодержащие компоненты электролита. Прогрев при 550 °С приводит к увеличению коэффициента ослабления до 4 дБ. Повышение температуры прогрева до 600 °С резко уменьшает значение коэффициента ослабления ЭМИ (в среднем на 2,5 дБ), что связано с полным окислением углеродсодержащих компонентов и изменением ближнего порядка атомов алюминия и кислорода. Достигнутое значение коэффициента отражения (-9 дБ) позволяет рассматривать матрицы пористого оксида алюминия, полученные в растворе щавелевой кислоты, как перспективный материал для создания композиционных экранов электромагнитного излучения.

Литература

1. Лыньков, Л.М. Новые материалы для экранов электромагнитного излучения / Л.М. Лыньков, В.А. Богущ, Т.В. Борботько, Е.А. Украинец, Н.В. Колбун. // Доклады БГУИР. – 2004, – № 3. – С. 152–167.
2. Пухир, Г.А. Защитные свойства экранов электромагнитного излучения СВЧ-диапазона на основе комбинированных, диэлектрических и магнитных порошковых компонентов / Г.А. Пухир, М.Ш. Махмуд, Н.В. Насонова, Л.М. Лыньков. // Доклады БГУИР. – 2011. – № 6 (60). – С. 94–97.
3. Vrublevsky, I. Effect of heat treatment on the structure of incorporated oxalate species and photoluminescent properties of porous alumina films formed in oxalic acid / I. Vrublevsky, A. Jagminas, S. Hemeltjen, W.A. Goedel. // Appl. Surf. Sci. – 2008. – V. 254. – P. 7326–7330.
4. Чернякова, К. Структура анодного оксида алюминия, сформированного методом двустороннего анодирования в растворе винной кислоты / К. Чернякова, М.И. Ивановская, И.А. Врублевский, Д.А. Котиков. // Журн. прикл. спектр. – 2012. – № 1 (79). – С. 83–89.
5. Mardilovich, P.P. New and modified anodic alumina membranes. Part I. Thermotreatment of anodic alumina membranes / P.P. Mardilovich, A.N. Govyadinov, N.I. Mukhurov, A.M. Rzhhevskii, R. Paterson. // J. Membr. Sci. – 1995. – Vol. 98. – P. 131–142.