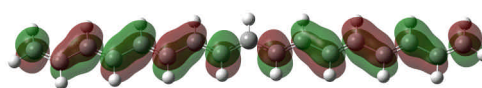
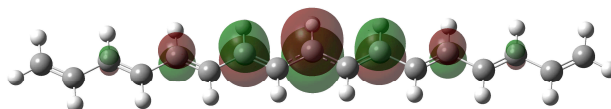
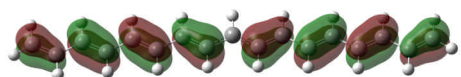


Christina Nilsson, Tomas Hallberg, Eva Hedborg-
Karlsson, Jan-Olof Ousbäck, Anna Jänis, Hans Kariis

Reflektansstyrning med hjälp av dopning av konjugerade polymerer



TOTALFÖRSVARETS FORSKNINGSINSTITUT

Sensorteknik

Box 1165

581 11 Linköping

FOI-R--1196--SE

Mars 2004

ISSN 1650-1942

Teknisk rapport

Christina Nilsson, Tomas Hallberg, Eva Hedborg-
Karlsson, Jan-Olof Ousbäck, Anna Jänis, Hans Kariis

Reflektansstyrning med hjälp av dopning av konjugerade polymerer

Utgivare Totalförsvarets Forskningsinstitut - FOI Sensorteknik Box 1165 581 11 Linköping	Rapportnummer, ISRN FOI-R--1196--SE	Klassificering Teknisk rapport
	Forskningsområde 6. Telekrig	
	Månad, år Mars 2004	Projektnummer E3068
	Verksamhetsgren 5. Uppdragsfinansierad verksamhet	
	Delområde 62 Signaturanpassning	
Författare/redaktör Christina Nilsson Tomas Hallberg Eva Hedborg-Karlsson Jan-Olof Ousbäck Anna Jänis Hans Kariis	Projektledare Hans Kariis	
	Godkänd av	
	Uppdragsgivare/kundbeteckning FM	
	Tekniskt och/eller vetenskapligt ansvarig Hans Kariis	
Rapportens titel Reflektansstyrning med hjälp av dopning av konjugerade polymerer		
Sammanfattning (högst 200 ord) De krav som kommer att ställas på Försvarsmakten i framtiden är bl a ökad flexibilitet för att kunna verka i vitt skilda och på förhand okända miljöer. Beredskap att möta nya sensorhot, i våglängdsområden där det idag saknas fullgod signaturanpassning är eftersträvansvärt. Dessa båda aspekter adresseras i projektet ”Styrbara signaturmaterial”, som har styrbarhet och multispektralitet som ledord. Ledande polymerer har på senare år blivit intressanta ur en mängd olika aspekter. Intressantast för oss är den potentiella möjligheten att styra de elektriska och optiska egenskaperna. Exempel på tillämpningsområden kan vara förlustmaterial och böjbara displayer. Gällande förlustmaterial i olika typer av radarabsorbenter för militära tillämpningar, kan en polymer relativt enkelt appliceras på olika typer av bärarmaterial t ex textil eller plastfolie. När det gäller böjbara displayer kan polymerer antingen ingå i strukturen för att uppnå böjbarhet eller/och ingå som ett aktivt elektro-optiskt material. Detta har studerats flitigt i den civila forskningsvärlden. Inom styrbarhet i IR-området för konjugerade polymerers optiska egenskaper har nästan inga forskningsresultat publicerats. Denna rapport syftar till att ge ökad insikt i de ledande polymerernas värld, sett ur ett multispektralt perspektiv; från synligt, IR, till mikrovågor.		
Nyckelord Multispektral, styrbar, signatur, konjugerad polymer		
Övriga bibliografiska uppgifter	Språk Svenska	
ISSN 1650-1942	Antal sidor: 47 s.	
Distribution enligt missiv	Pris: Enligt prislista	

Issuing organization FOI – Swedish Defence Research Agency Sensor Technology P.O. Box 1165 SE-581 11 Linköping	Report number, ISRN FOI-R--0000--SE	Report type Technical report
	Programme Areas 6. Electronic Warfare	
	Month year March 2004	Project no. E3068
	General Research Areas 5. Commissioned Research	
	Subcategories 62 Low Observables	
Author/s (editor/s) Christina Nilsson Tomas Hallberg Eva Hedborg-Karlsson Jan-Olof Ousbäck Anna Jänis Hans Kariis	Project manager Hans Kariis	
	Approved by	
	Sponsoring agency Swedish Armed Forces	
	Scientifically and technically responsible Hans Kariis	
Report title (In translation) Tunable reflectance by doped conjugated polymers		
Abstract (not more than 200 words) The future demands on the Defence Forces are, among others, a greater flexibility to function in widely different and unforeseen environments. Moreover there must be a readiness to approach new sensor threats in wavelength bands, where efficient signature management is lacking at present. These two aspects are of concern to the project “Adaptable Signature Materials”, with the keywords tunability and multispectrality. In recent years, conjugated polymers have become increasingly interesting, from a varied point of view. The potential ability of tuning electrical and optical properties is of highest interest. Application examples are resistive sheets and flexible/soft displays. Concerning resistive sheets in different kinds of radar absorbers for military use, the polymer can be applied onto different types of carrier material as textiles and plastic foil. Concerning flexible/soft displays, the polymer can either be a part of the bearing structure in order to make it flexible and/or it can be used as an active electro-optical material. This is a very active research field with many different civilian applications. There are hardly any reports on tunability of conjugated polymers within the IR-region. This report aims at a greater knowledge of the world of conjugated polymers, seen from the perspective of different wavelengths, from the visual, IR, to microwaves.		
Keywords Multi spectral, tunable, signature, conjugated polymer		
Further bibliographic information	Language Swedish	
ISSN 1650-1942	Pages 47 p.	
Price acc. to pricelist		

Innehållsförteckning

1. Bakgrund	6
2. Grundläggande egenskaper hos ledande polymerer	7
2.1 Konjugerade polymerer	7
2.2 Solitoner och polaroner	9
2.3 Laddningstransport hos ledande polymerer	13
3. Mikrovågsegenskaper	14
3.1 Förlustskikt med ledande polymerer	14
3.1.1 Resistiva skikt	15
3.1.2 Impedansskikt	19
3.2 Radarabsorbenter baserade på tunna förlustskikt	20
3.2.1 Salisbury-screen	20
3.2.2 Jauman absorbenter	23
3.2.3 Enfolieskikt	24
3.2.4 Kretsanalogiabsorbenter	25
3.3 Materialkaraktisering	26
3.3.1 Materialkaraktisering av tunna skikt	27
3.4. Möjliga radartillämpningar med styrbara förlustskikt	28
3.4.1 Absorbenttillämpningar	28
3.4.2 Radomtillämpningar	28
4. IR-egenskaper för polymerer	29
4.1 Svartkroppsstrålning - emissivitet - reflektans	29
4.2 Molekylära vibrationer - absorptionsband	31
4.3 Vibrationsspektra för polymerer	33
4.4 Ellipsometri – en mätmetod för brytningsindex	35
5. Displayteknik inom Vis - NIR	36
5.1 Vätskekristallina polymerer	36
5.2 Ledande konjugerade polymerer	38
5.3 Styrbara pigment i polymerstrukturer	40
6. Inledande experiment	42
6.1 Förslag på experimentell verksamhet med mikrovågor	42
6.2 Elektrokemisk dopning	42
7. Sammanfattning och slutsats	44
8. Referenser	46

1. Bakgrund

Den förändring som den svenska försvarsmakten nu genomgår ställer betydligt högre krav på flexibilitet och anpassningsförmåga till nya uppdragsformer än tidigare. Då betoningen på internationella operationer ökar, framstår det klart att signaturanpassningen av tillgänglig materiel inte är tillräcklig. Maskering utformad för t ex granskog, svensk skärgård eller svenska fjäll ger en hög kontrast mot bakgrunden i tropisk regnskog eller öken. Vidare är befintlig maskering endast avsedd för att ge god signaturanpassning i det synliga våglängdsområdet (0.4-0.7 μm). I takt med den snabba tekniska utvecklingen tas också nya typer av sensorsystem fram, känsliga i våglängdsområden och för strålningsparametrar för vilka vi saknar signaturanpassning. I framtiden kan motståndare komma att mötas, utrustade med sensorer inom helt andra våglängdsområden än i dag. I närtid gäller hotet främst:

- Mänskliga ögon, 0.4-0.7 μm
- Bildförstärkare, 0.8-1.1 μm
- Robotmålsökare, 3-5 μm
- Termisk IR-spaning, 8-12 μm
- Radar, 0.1-100 GHz (3 mm – 3 m)

För att erhålla en signaturanpassning som ger acceptabelt skydd mot dessa hot, i en okänd miljö, krävs material vars signaturegenskaper är multispektrala och styrbara. I syfte att möta dessa krav har FOI år 2004 på Försvarsmaktens uppdrag startat projektet ”Styrbara signaturmaterial” som syftar till att visa på material eller materialkombinationer som har intressanta signaturegenskaper i flera av ovan nämnda spektralområden och är styrbara i minst ett av dem.

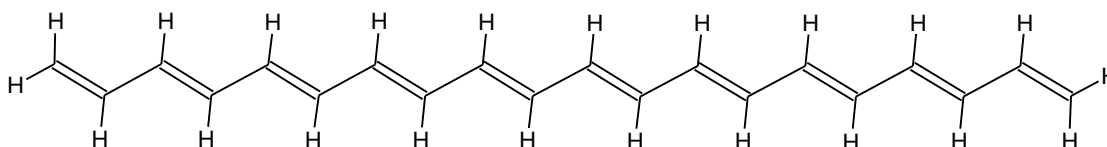
Det är högst väsentligt att hålla sig informerad om hotutvecklingen för att säkerställa militär relevans i forskningen. Ur skyddshänseende är det lika viktigt att hålla sig à jour om vad som händer på den civila forskningsfronten. Dagens forskning inom polymerteknologin och platta skärmar/displayer, ett för signaturanpassningsverksamhet relevant område, har nått långt. Det är viktigt att FOI har kompetens och kunskap om vad som händer inom närliggande områden så vi kan tillvarata för våra kunder relevant kunskap. Detta sker bäst genom deltagande i olika samarbeten och ett aktivt kontaktnät.

Denna rapport, som skrivs i inledningsskedet för ovannämnda projekt, innefattar ett för oss som projektgrupp nytt område. Ledande konjugerade polymerer, som har visat sig vara intressant vad gäller styrbarhet, i framförallt det visuella området där forskningen drivs starkt av civila intressen. I detta projekt ska egenskaper för ledande polymerer undersökas ur ett multispektralt perspektiv, från synligt, IR, till mikrovågor. På sikt hoppas vi kunna åstadkomma material med intressanta egenskaper i flera våglängdsband, där styrbarhet i minst ett av dem är ett mål inledningsvis. Syftet med rapporten är att översiktligt sammanställa kunskap och information om forskning och publikation inom området som berör reflektansstyrning med hjälp av dopning av ledande polymerer.

Efter detta inledande kapitel kommer i kapitel två en kort introduktion i ämnet ledande konjugerade polymerer. Därefter diskuteras dessa ur mikrovågsperspektiv i kapitel tre, och ur IR-perspektiv i kapitel fyra. Kapitel fem innehåller tillämpningar i VIS och NIR-området. Här presenteras också några alternativ till ledande polymerer. Kapitel sex presenterar kortfattat de experiment som inledningsvis planeras att genomföras, och slutligen i kapitel sju återfinns sammanfattning och slutsats.

2. Grundläggande egenskaper hos ledande polymerer

Plaster består av molekyler i form av långa kedjor. I de plaster som vi vanligen använder har molekylna en konstruktion som gör att de är goda isolatorer. Plastmolekyler består av kolvätekedjor i form av polymerer där elektronerna är bundna och inte kan röra sig fritt mellan atomerna. Polymerer tillverkas av mindre molekyler, monomerer, vilka i en polymeriseringsprocess bygger upp den långa polymerkedjan. För att en polymer ska bli ledande krävs det att de likt metaller har elektroner som inte är fast bundna till atomerna. Genom att göra små förändringar i molekülstrukturen kan, hos vissa polymerer, denna egenskap förändras så att plasten blir en god ledare. En förutsättning för detta är att polymeren består av omväxlande enkel (σ -bindningar) och dubbelbindningar (π -bindningar), vars elektroner rör sig lättare. Dessa kallas även konjugerade polymerer. Exempel på en sådan struktur är polyacetylen, en plan molekyl med 120° vinkel mellan bindningarna. Den förekommer i två olika former, cis-polyacetylen och trans-polyacetylen, den senare illustreras i figur 2.1. Skillnaden mellan dem är den ordning i vilken molekylna/atomerna förekommer kring kolatomerna.



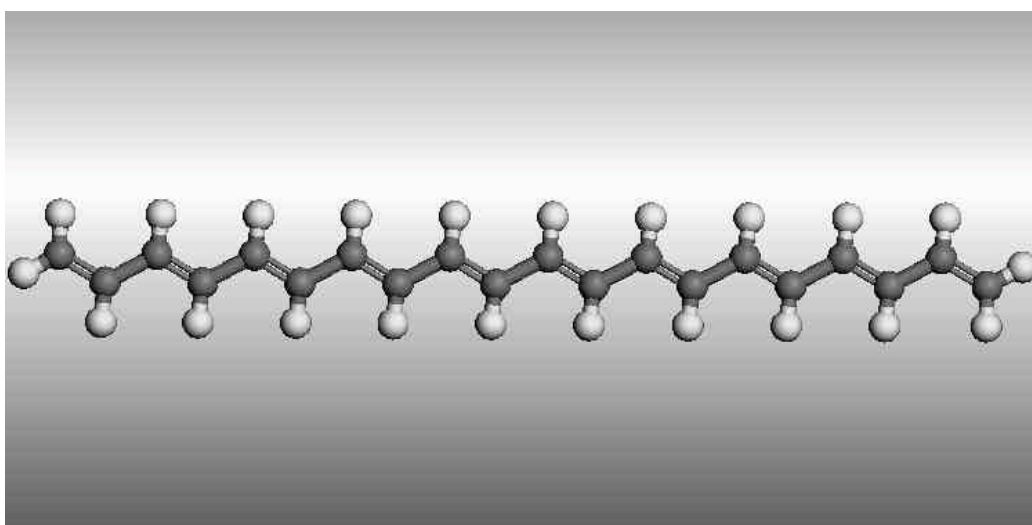
Figur 2.1 Strukturformel för ett kort segment av transpolyacetylen.

I början på 1970-talet fann den japanske kemisten Shirakawa att man kunde syntetisera acetylen på ett nytt sätt, som innebar att koncentrationen av cis- och transformerna i blandningen kunde kontrolleras. Av misstag tillsattes tusen gånger mer katalysator än vad som behövdes. Detta resulterade i en vacker silverglänsande film på reaktionskärlets väggar, istället för den svarta film som normalt bildades. Den silverfärgade filmen bestod av trans-polyacetylen. Motsvarande reaktion vid en annan temperatur gav istället en kopparfärgad film vilken visade sig vara nästan ren cis-polyacetylen. Arbetet med att modifiera polyacetylen fortsatte vid University of Pennsylvania i Philadelphia där Shirakawa tillsammans med de två forskarna MacDiarmid och Heeger oxiderade filmerna med jodånga, vilket resulterade i att ledningsförmågan i filmen ökade tio miljoner gånger [1]. Denna upptäckt har kommit att få en mycket stor betydelse både vad gäller forskning och industriella tillämpningar.

2.1 Konjugerade polymerer

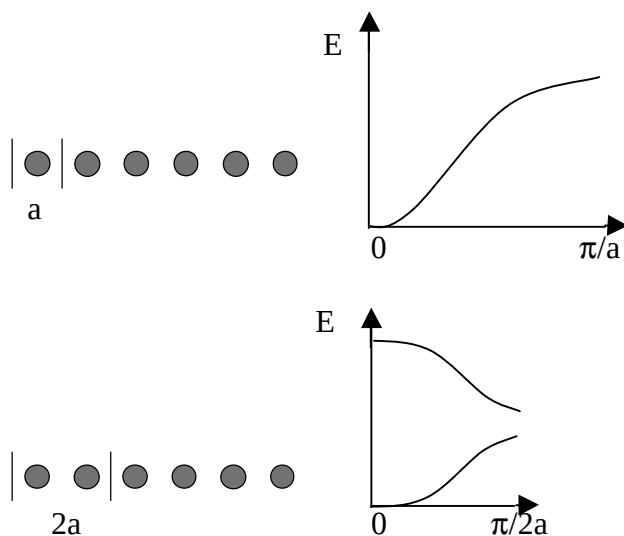
Linjära polymerer är makromolekyler som består av upprepade enheter, kopplade till varandra i en lång kedja. Dessa kan i sin tur korsbinda till varandra och på så sätt bilda komplexa tredimensionella strukturer. Detta är vanligt bland kommersiella polymerer, då det förbättrar materialets mekaniska egenskaper. I vanliga icke konjugerade polymerer byggs oftast kedjan upp av mättade (sp^3 -hybridiserade) kolatomer, vilket gör dessa till goda isolatorer.

Polyacetylen har den enklaste strukturen av alla ledande polymerer, och består endast av kol- och väteatomer. Varje kolatom har fyra valenselektroner, där tre av dessa ger upphov till σ -bindningar inom den plana kolkedjan och väte-atomerna. Varannan enkel- varannan dubbelbindning ger upphov till sp^2 -hybridisering av kolatomerna i kedjan. Detta ger kolkedjan ett sick-sack mönster med starka σ -bindningar mellan kolen. Vid varje kolatom finns det p_z -atomorbitaler vilka är placerade vinkelrätt mot den plana kolväte-kedjan. Dessa orbitaler överlappar varandra ovanför och nedanför σ -planet och bildar så kallade utsträckta π -system, vilka är delokaliserade längs kolkedjan (jämför figur 2.5). Figur 2.2 visar den plana kolvätekedjan. p_z -orbitalerna, vilka är orienterade vinkelrätt mot den plana molekylen, är inte illustrerade i bilden.



Figur 2.2 Plan kolvätekedja där p_z -orbitalerna är orienterade vinkelrätt mot kedjan, in i pappret.

Kolatomernas fjärde valenselektron, som ej ingår i σ -bindningarna mellan C-C eller C-H i kedjan, befinner sig i dessa p_z -atomorbitaler. Det är dessa π -system som ger konjugerade polymerer deras halvledande egenskaper. Om molekylkedjan vore rak och alla C-C bindningar vore lika långa skulle π -systemet vara halvfyllt och polymeren skulle bete sig som en kvasi endimensionell metall. Orbitalerna, hos en sådan ideal struktur, med hög symmetri är lätta att erhålla. Men de motsvarar inte maximal bindning. Molekylen kommer därför att försöka sänka sin symmetri, och därmed även sin energi i grundtillståndet, vilket den kan uppnå genom en lättare, spontan deformation [2]. Denna symmetriförändring ger upphov till en dimerisering i vilken π -systemet genomgår en förändring och lokaliseras till alternerande (kortare) enkelbindningar och (längre) dubbelbindningar. Detta ger en fördubbling av enhetscellen från en C-H till två C-H enheter och en motsvarande minskning av första Brillouinzonen med en faktor två. Brillouinzonen innehåller nu två band, ett ockuperat (π) och ett icke ockuperat (π^*)



Figur 2.3 Den övre bilden illustrerar bandstrukturen hos transpolyetylen med lika långa bindningar och enhetscellen a . Den undre bilden visar bandstrukturen när molekylen har alternerande bindningslängd samt enhetscellen $2a$.

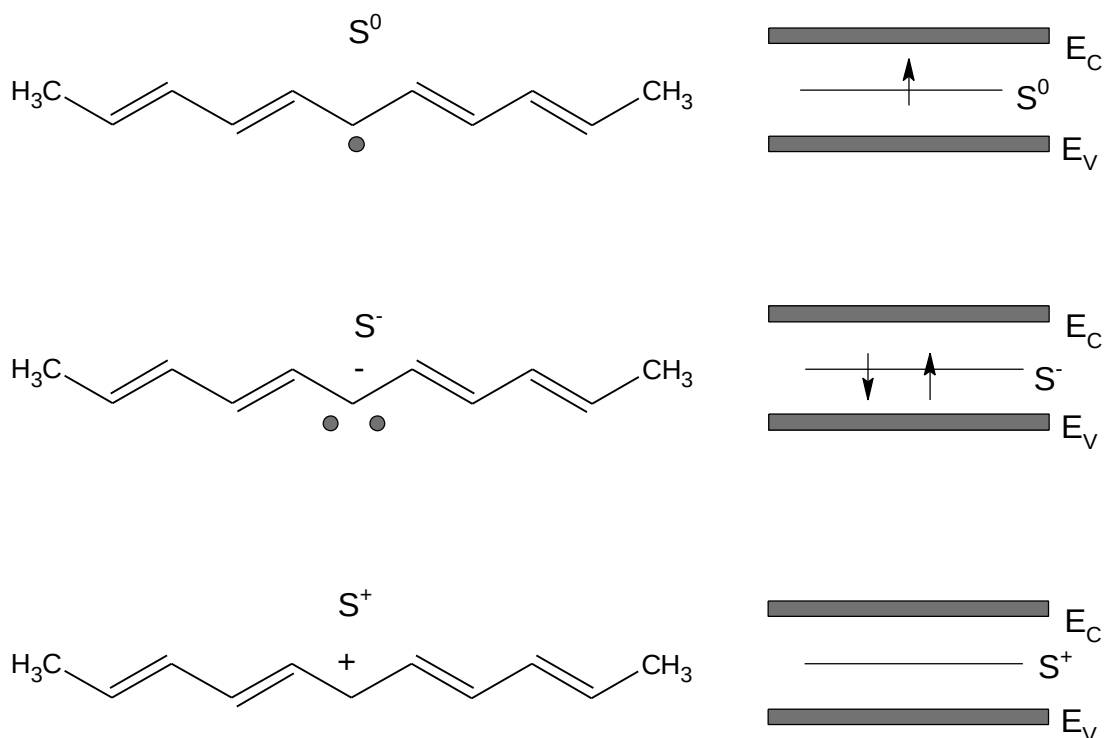
Den dimeriserade polymeren innehåller två CH-enheter (och två p_z -orbitaler) per enhetscell. Första Brillouinzonen innehåller därför två π -band som är åtskilda av ett energigap vid ferminivån (E_F), se figur 2.3 [2]. I termer av molekylorbitaler separerar energigapet den högsta ockuperade molekylorbitalen (HOMO) vilken ligger i valensbandet, från den lägsta oockuperade molekylorbitalen (LUMO), som ligger i ledningsbandet. Detta betyder att ledande polymerer, i sin rena form, är halvledare eller till och med isolatorer med bandgap mellan 1 till 4 eV. Ledande polymerer är ofta färgade då deras bandgap korresponderar till fotonenergies inom det synliga området.

2.2 Solitoner och polaroner

Ett dopat tillstånd hos ledande polymerer betyder att extra laddningar har tillförts. Om elektroner tillförs är systemet n-dopat medan avlägsnande av elektroner ger ett p-dopat system. Det finns flera möjligheter att generera laddningar till ledande polymerer. Ett sätt är att tillföra joner genom att använda elektrokemi. När joner närmar sig den elektroden som innehåller den ledande polymeren kommer joner (elektroner) antingen att tas upp eller avges. En annan möjlighet är att skapa elektron-hålpar genom att belysa polymeren med lämpliga våglängder.

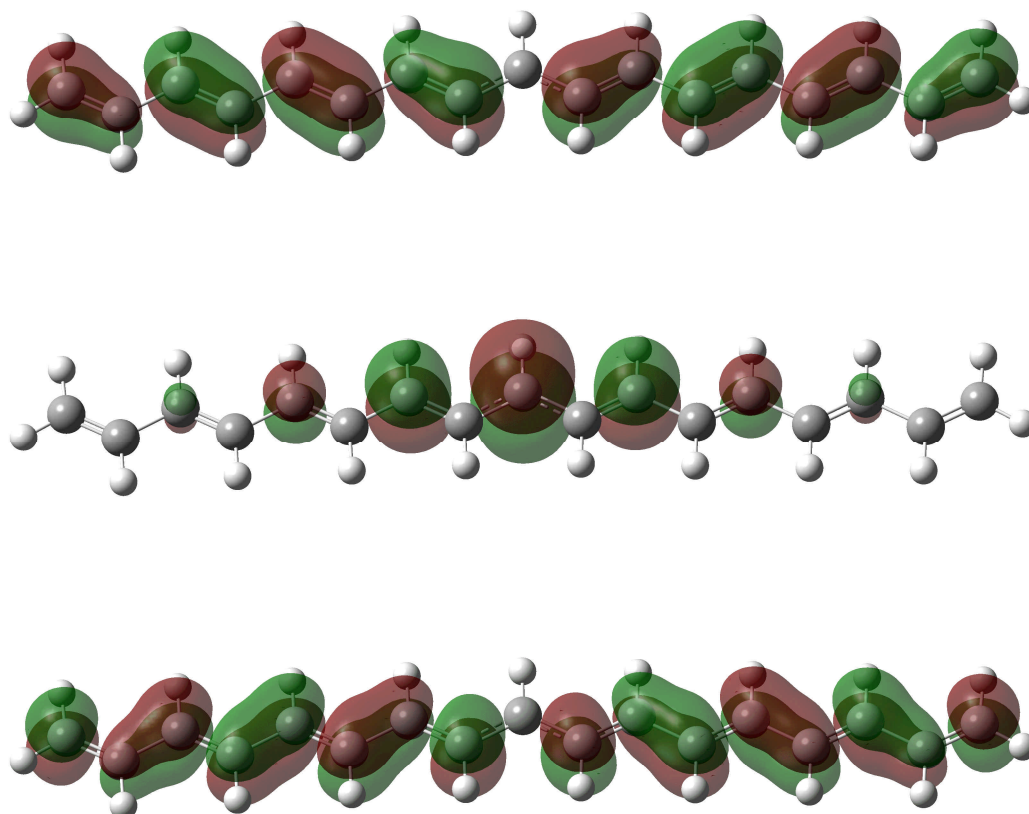
Ett material där det är möjligt att generera laddningar, utan att tillföra eller avlägsna elektroner, är trans-polyacetylen, vilken, i sitt grundtillstånd, är degenererad. Polymeren har två möjliga bindningsmönster (enkel-dubbel eller dubbel-enkel), se figur 2.4. För sådana system kan man få "bindningsalternativa defekter". Genom att föra samman två transpolyacetylen får man en region där elektroner kan röra sig fritt inom ett område. Ordningen med varannan dubbel- och varannan enkelbindning är bruten och det bildas en region där bindningarna är nästan lika långa. Kolatomen mellan de konjugerade segmenten innehåller en oparad elektron. Eftersom de två segmenten har samma energi är detta en stabil defekt som kan sträcka sig över 14-20 kolatomer. Denna defekt i kedjans konfiguration kallas

soliton. Defekten ger upphov till ett nytt energitillstånd i, det annars förbjudna, bandgapet. Solitoner som skapas genom bindningsalternativa defekter S^0 är neutrala och har elektronspinn $\frac{1}{2}$. Kemisk oxidation eller reduktion kan också ge solitontillstånd. Här tillför man laddningar vilket betyder att solitonerna blir laddade. Figur 2.4 visar den kemiska strukturen samt banddiagram som motsvarar dessa tre solitontillstånd.



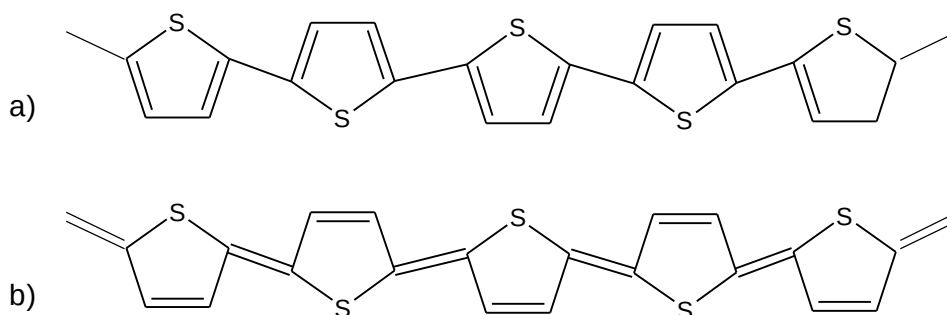
Figur 2.4 Tre olika solitontillstånd. Neutral S^0 , negativ S^- , samt positiv S^+ .

Figur 2.5 nedan visar π -orbitalerna för en oligon (kort sekvens av transpolyacetylen) med ett oladdat solitontillstånd, vid LUMO, HOMO (E_F) samt HOMO-1 (näst högsta ockuperade HOMO). Överst visas den lägst ockuperade molekylorbitalen LUMO, den är delokaliserad över hela molekylen och innehåller inga elektroner. I mitten finns den högst ockuperade molekylorbitalen vid solitonen, den är lokaliserad till ett antal atomer i närheten av solitonen. Den innehåller en elektron vilken har störst sannolikhet att befinna sig vid solitonen. Längst ner visas den näst högst ockuperade molekylorbitalen, HOMO-1, vilken innehåller två elektroner och är delokaliserad över hela molekylen.



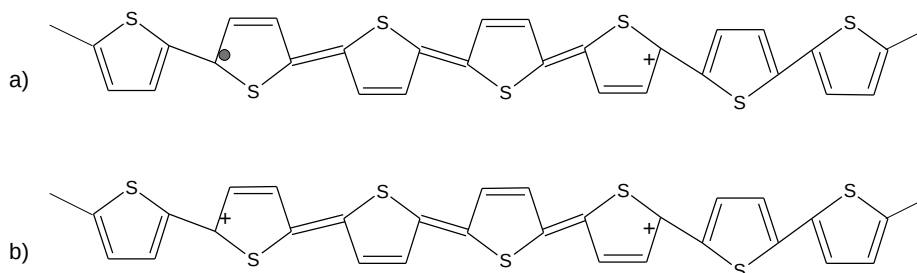
Figur 2.5 p-orbitalerna vid LUMO, HOMO (E_F) samt HOMO-1 hos transpolyacetylen innehållande en soliton.

De flesta ledande polymerer har inte, såsom transpolyacetylen, ett degenererat grundtillstånd. Då vi inom detta projekt inledningsvis kommer att jobba med PEDOT: PSS, som är en variant av tiofen, är det lämpligt att ta polytiofen som exempel. Denna polymer har två möjliga bindningsalternativ då alla kolatomer inte befinner sig i jämförbara positioner. Exempel på två energiformer av polytiofen visas i figur 2.6. Den aromatiska formen har lägst energi.



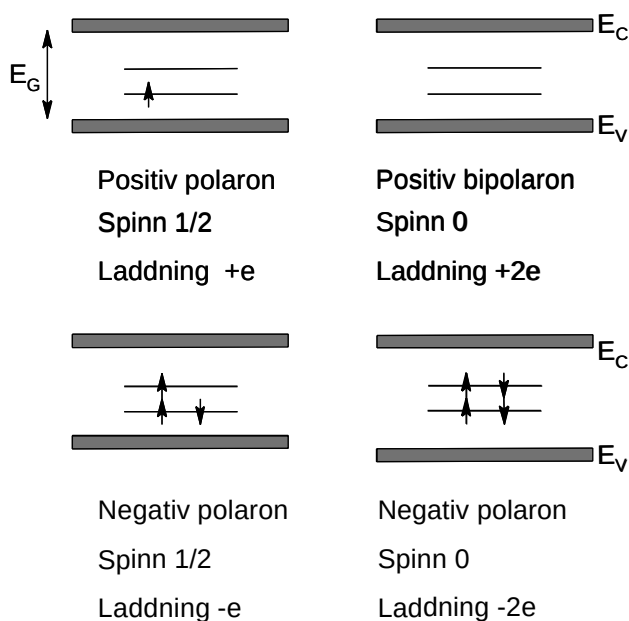
Figur 2. 6 Två olika former av polytiofen, a) aromatisk och b) icke aromatisk femsidig (quinoid) ringstruktur.

Genom att dopa polymeren med en laddad partikel kan en defekt skapas som består av en icke aromatisk del mellan två aromatiska partier. En sådan defekt visas i figur 2.7. Den laddade defekten kallas polaron om den är envärd och bipolaron om den är tvåvärd. Både polaroner och bipolaroner attraheras av motjonerna i det dopade materialet och är därför relativt lokaliserade. De sträcker sig längs fyra till fem ringar i polymeren.



Figur 2.7 a) polaron och b) bipolaron i en polytiofenkedja.

Polaroner och bipolaroner har varierande spinn-laddningkombinationer, vilket visas i figur 2.8. De nya tillstånden i bandgapet kan observeras i optiska absorbtionsspektrum då flera nya övergångar i materialet har blivit möjliga. Det är framförallt i polymerer som har ett icke degenererat grundtillstånd som polaroner och bipolaroner bidrar till laddningstransporten. För att detta ska fungera krävs ideala strukturer vilket inte alltid är fallet med kommersiella polymerer. De kan t ex brista i graden av polymerisation, ha olika defekter eller ha inhomogen dopning.



Figur 2.8 Polaroner och bipolaroner samt deras laddning och spinn.

2.3 Laddningstransport hos ledande polymerer

Konduktiviteten i en odopad ledande polymer är ca 10^{-8} S/cm. Dopning kan höja ledningsförmågan till värden som närmar sig metallers ledningsförmåga dvs 10^6 S/cm. Laddningstransportprocessen kan inte beskrivas med en enda modell över hela området, från isolator till ledare. Man delar upp processen i två huvudgrupper. Den första teorin beskriver metallisk ledningsförmåga och används för att beskriva uppförandet av högdopade polymerer. Vissa polymerer liknar halvledare vad gäller temperaturbeteendet. För att beskriva detta använder man en modell där polymeren består av små ledande öar med isolerande barriärer runt [3]. Barriärerna kan bestå av defekter i dubbel-enkelbindningarna eller odopade segment i kedjan. Laddningstransporten genom materialet begränsas av att laddningsbärarna måste tunnla genom dessa barriärer. För små ledande öar, mindre än 20 nm, kan ledningsförmågan, s , beskrivas:

$$s = s_0 \exp \left[-\sqrt{\frac{T_0}{T}} \right]$$

där s_0 och T_0 är materialkonstanter, och T är temperaturen. Om de ledande öarna är mikrometerstora ändras uttrycket till:

$$s = s_0 \exp \left[-\sqrt{\frac{T_1}{T_2 + T}} \right]$$

där T_1 och T_2 är konstanter som beror av barriärernas vidd och höjd.

Odopade och lågdopade ledande polymerer har andra elektroniska egenskaper. De elektroniska tillstånden som ger laddningstransport är lokaliserade och har låg rörlighet. Det finns en modell, beskriven av Mott som kallas "variable-range hopping" (VRH) [4]. Denna har visat sig fungera bra på dessa polymerer. VHR beskriver laddningstransporten som att elektronerna hoppar mellan lokaliserade solitroner, polaroner och bipolaroner. Teorin förutsätter att de lokaliserade tillstånden är svaga, vilket ger elektronerna möjlighet att hoppa längre än till närmast möjliga tillåtna tillstånd. På detta sätt kan de hitta tillstånd med lägre energi än närmsta grannstillstånd. Med ökad temperatur ökar också antalet möjliga tillstånd och elektronerna kan hoppa längre vilket ökar ledningsförmågan i materialet. För ett system med dimensionen d kan ledningsförmågan beskrivas:

$$s = s_0(T) \exp \left[-\left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{1+d}} \right]$$

$s_0(T)$ varierar långsammare än exponentialfaktorn. T_0 förhåller sig till antalet tillstånd vid ferminivån $N(E_F)$ och lokalisationslängden a som:

$$T_0 \propto \frac{1}{a^d N(E_F)}$$

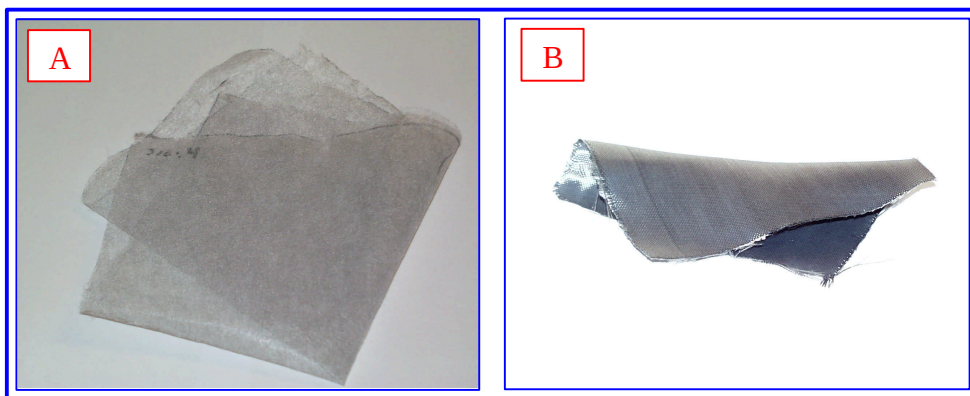
VHR teorin är egentligen utformad för att stämma generellt för oordnade material. Det finns ett antal modifierade modeller för att de ska passa bättre till vissa polymerer men man får ändå en bild av hur laddningstransporten beror av olika faktorer [5].

3. Mikrovågsegenskaper

Tunna förlustskikt har sedan mer än ett halvt sekel används i radarabsorberande strukturer. Exempel på dessa tidiga strukturer finns bl. a. i [6] och [7]. Huvudsakligen användes då kol (ex. Carbon Black) som förlustmaterial. Senare började även kolfiberdukar användas som förlustskikt. På senare tid har utvecklingen inom området ledande polymerer lett till att dessa material har blivit mycket intressanta som förlustmaterial i olika typer av radarabsorbenter. Anledningen till detta är huvudsakligen att:

- Skikt kan tillverkas med en stor variation av resistiviteten, noggrant bestämd
- Relativt enkelt att applicera på olika typer av bärmaterial (textil eller plastfolie)
- Potentiell möjlighet att styra de elektriska egenskaperna

I figur 3.1 visas ett foto på en kolfiberduk (A) och en textil impregnerad med en ledande polymer (B).



Figur 3.1 Foto på en kolfiberduk (A) och en textil impregnerad med en ledande polymer (B).

3.1 Förlustskikt med ledande polymerer

Under de senaste två decennier har tunna förlustskikt baserade på ledande polymerer börjat användas i olika typer av radarabsorbenter. Exempel på detta finns bl a i [8-18].

De polymerer som främst har studerats i dessa tillämpningar är:

- Polypyrrol (PPy)
- Polyanilin (PAn, PANI)
- Polytiofen (PT)

Polypyrrol har den fördelen att vara mera stabil mot oxidation och inte toxisk vilket polyanilin är.

Förlustskikt med ledande polymerer kan delas upp i två huvudgrupper beroende på metod för tillverkning och applicering på bärmaterial. Dessa huvudgrupper är:

- Resistiva skikt
- Impedansskikt

Den förstnämnda har enbart elektriskt resistiva egenskaper och den sistnämnda har även elektriskt reaktiva egenskaper.

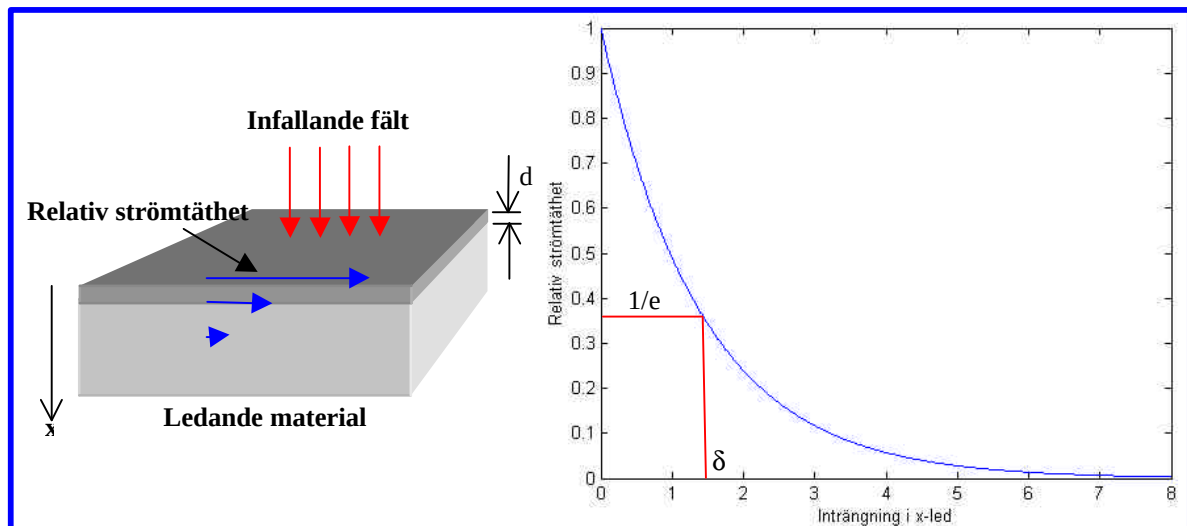
3.1.1 Resistiva skikt

För att karaktärisera tunna förlustskikts elektriska egenskaper används oftast begreppet ytresistans. Ytresistansen (R_{yt}) hos ett ledande material definieras [19] som:

$$R_{yt} = \sqrt{\frac{w \cdot m}{2s}} \quad (\text{ekv. 3.1})$$

där s betecknar materialets konduktivitet, w vinkelfrekvensen ($2\pi f$), f frekvensen och m permeabiliteten.

Konduktiviteten bestäms av ledningsförmågan i materialet. Man kan också definiera [19] inträngningsdjupet d som det avstånd från ytan där strömstätheten, inducerat av ett infallande elektromagnetiskt fält, har sjunkit till $1/e$ (≈ 0.37), se figur 3.2.



Figur 3.2 Definition av inträngningsdjup, för ett hypotetiskt material.

Inträngningsdjupet d kan tecknas:

$$d = \sqrt{\frac{2}{w \cdot m \cdot s}} \quad (\text{ekv. 3.2})$$

Med hjälp av ekv. 3.1 kan då ytresistansen tecknas:

$$R_{yt} = \frac{1}{s \cdot d} \quad (\text{ekv. 3.3})$$

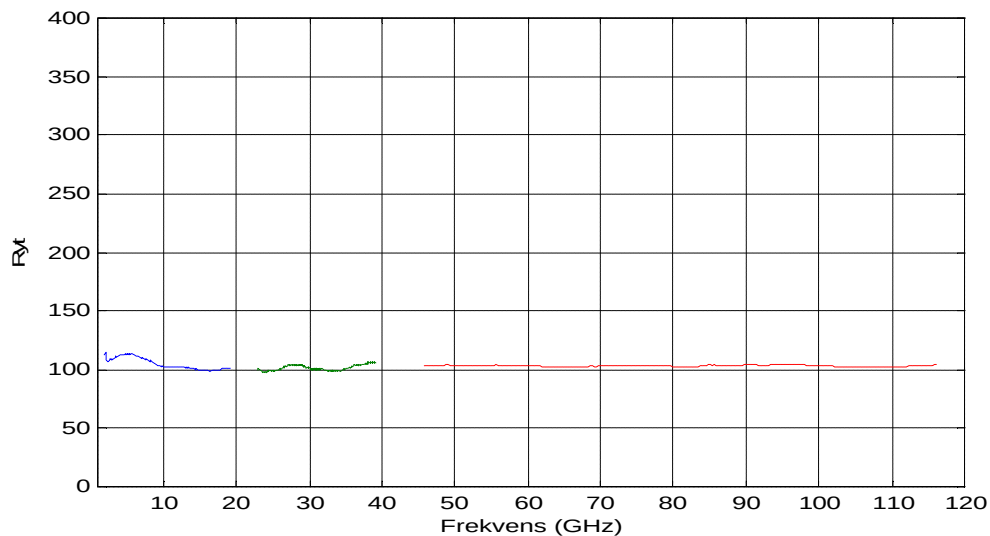
Ytresistansen uttrycks i Ohm/ytenhet ($\Omega/\square$).

Ovanstående gäller generellt för ledande material. Tunna förlustskikt har ofta en tjocklek d som är av samma storleksordning eller mindre än inträngningsdjupet. Ekv 3.3 kan då modifieras till:

$$R_{yt} = \frac{1}{s \cdot d} \quad (\text{ekv.3.4})$$

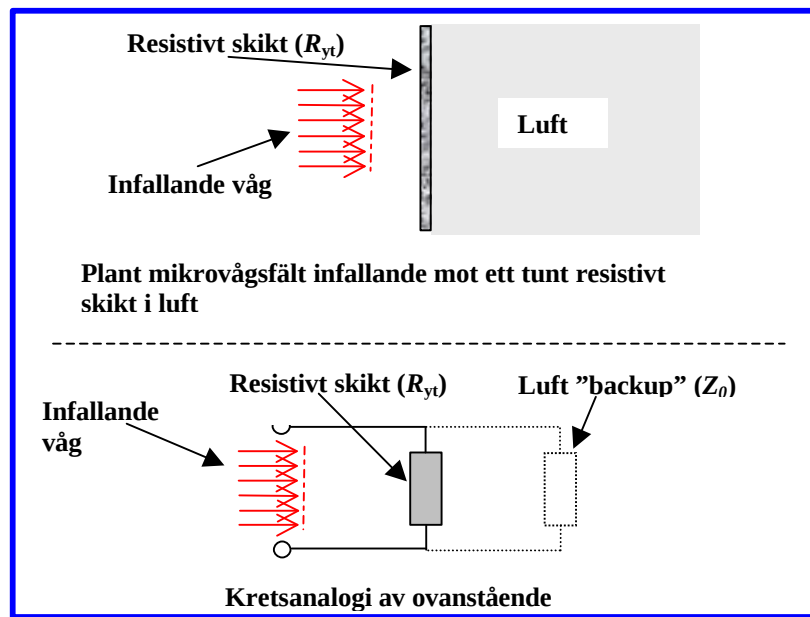
Typiska värden på ytresistansen, för tunna resistiva skikt som används i radarabsorberande strukturer, ligger inom ett intervall ca 100 – 1000 $\Omega/\square$.

I figur 3.3 visas ett exempel på en mätning av ytresistansen för ett resistivt skikt från Contex benämnt C:204-1. Skiktet består av en textil impregnerat med en ledande polymer (PPy), som utgör förlustmaterial. Denna typ av resistivt skikt kan tillverkas med god noggrannhet ($\approx 10\%$) på ytresistansen.



Figur 3.3 Mätning på R_{yt} för ett resistivt skikt, baserat på ledande polymerer (PPy), benämnt C:204-1 (Contex[®]).

Resistiva skikt kan modelleras med hjälp av kretsanalogi [20] som en shuntimpedans. I figur 3.4 visas ett exempel med ett resistivt skikt i luft.



Figur 3.4 Resistivt skikt i luft och dess kretsanalogi.

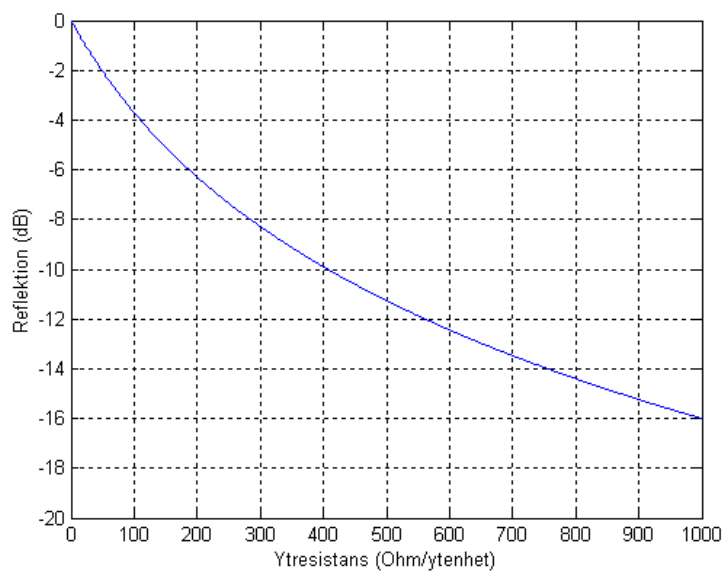
Enligt kretsanalogi kan man teckna en effektiv impedans, Z_{eff} som det infällande fältet känner och som består av det resistiva skiktet parallellkopplat med luftimpedansen. Z_{eff} blir då:

$$Z_{eff} = \frac{R_{yt} \cdot Z_0}{R_{yt} + Z_0} \quad (\text{ekv. 3.5})$$

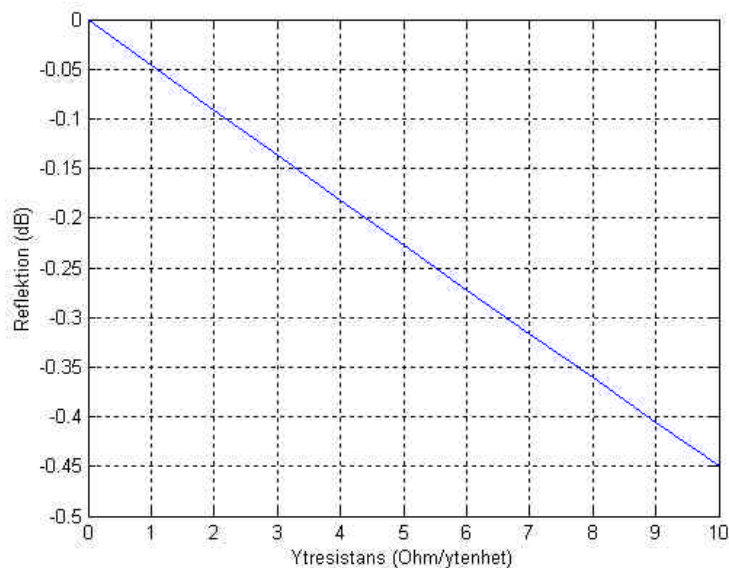
Reflektionen från skiktet bestäms av reflektionsfaktorn, Γ , och blir då:

$$\Gamma = \frac{Z_{eff} - Z_0}{Z_{eff} + Z_0} \quad (\text{ekv. 3.6})$$

I figur 3.5 och 3.6 visas reflektionen från ett resistivt skikt som funktion av dess ytresistans.

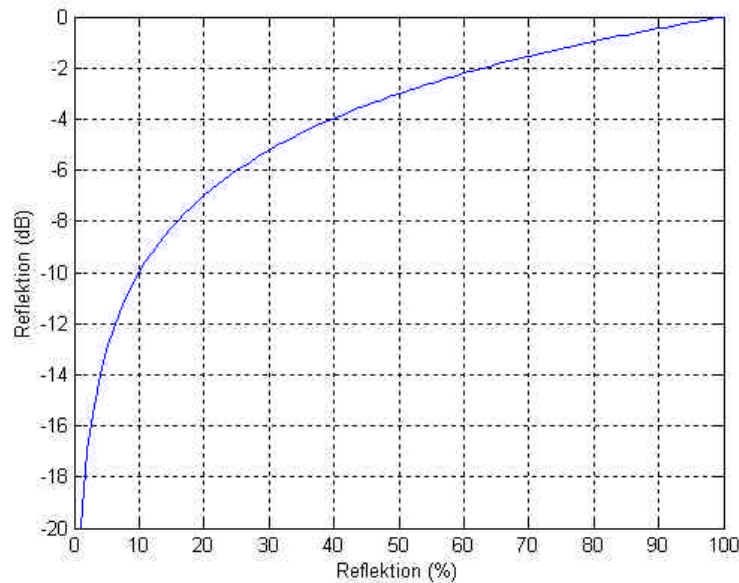


Figur 3.5 Reflektion som funktion av ytresistans hos ett resistivt skikt i luft.



Figur 3.6 Reflektion som funktion av ytresistans hos ett resistivt skikt i luft.

Mikrovågsreflektion brukar anges i dB. I figur 3.7 visas förhållandet mellan reflektion uttryckt i % och reflektion uttryckt i dB.



Figur 3.7 Reflektion uttryckt i dB som funktion av reflektion uttryckt i %.

3.1.2 Impedansskikt

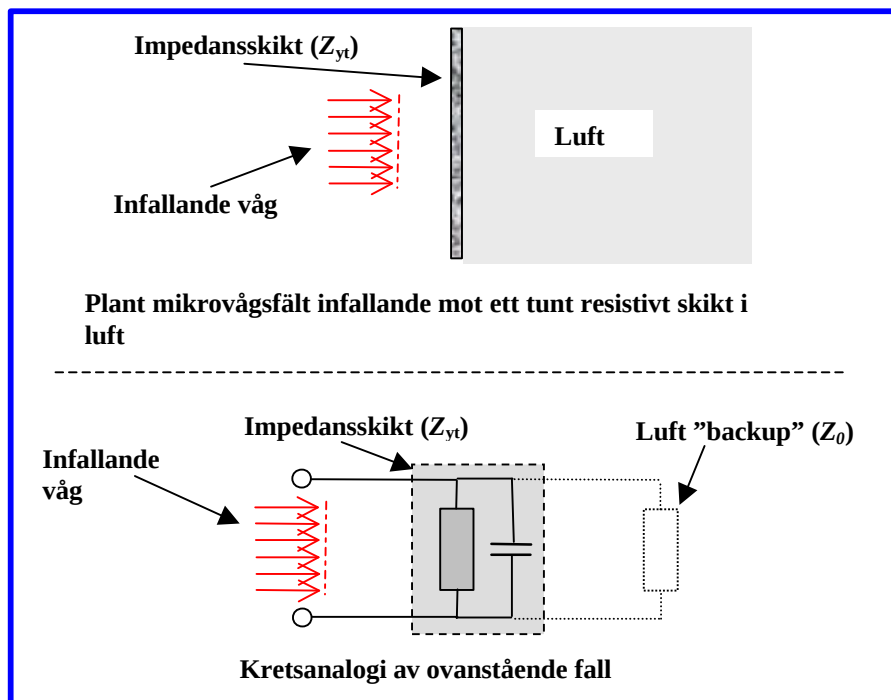
I föregående avsnitt visades att ett rent resistivt skikt karaktäriserades av dess ytresistans R_{yt} . Om skiktet även har en reaktiv komponent fås ett impedansskikt som kan karaktäriseras som:

$$Z_{yt} = R_{yt} + jX_{yt} \quad (\text{ekv. 3.7})$$

där R_{yt} är den rent resistiva delen och X_{yt} den reaktiva delen.

X_{yt} kan vara av induktiv ($j\omega L$) eller kapacitiv ($1/(j\omega C)$) karaktär där L betecknar induktans och C kapacitans. Impedansskikt kan modelleras med kretsanalogi [20] och i figur 3.8 visas ett exempel på ett impedansskikt med kapacitiv karaktär.

Skillnaden mellan ett rent resistivt skikt och ett impedansskikt är att det förstnämnda endast påverkar det elektromagnetiska fältets amplitud, medan det sistnämnda även påverkar fältets fas.



Figur 3.8 Kretsanalogi av ett impedansskikt av kapacitiv karaktär.

3.2 Radarabsorbenter baserade på tunna förlustskikt

Radarabsorberande strukturer som baseras på tunna förlustskikt i kombination med förlustfria dielektriska skikt, har utvecklats sedan mer än ett halvt sekel. Absorbenterna är av resonant karaktär, dvs tjocklekarna hos de ingående dielektriska skikten är av vital betydelse för absorbentens reflektionsegenskaper. Nedan ges en presentation av några radarabsorbenter baserade på tunna förlustskikt.

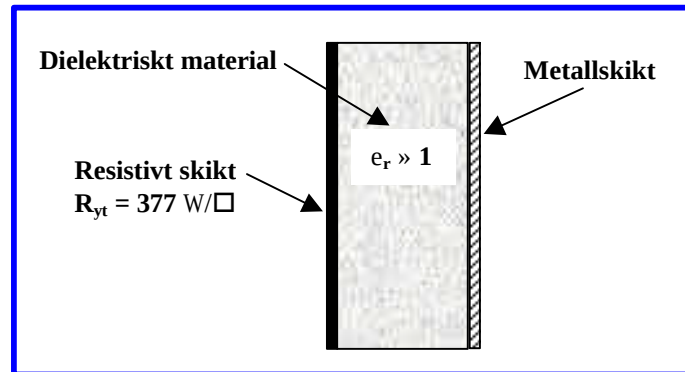
3.2.1 Salisbury-screen

En konventionell Salisbury screen såsom den ursprungligen presenterades av W.W. Salisbury [6] består av ett tunt rent resistivt skikt, exempelvis en kolfiberduk eller en plastfilm med ett tunt förlustskikt, med en ytresistans, R_{yt} , lika med vågimpedansen för vakuum:

$$R_{yt} = \sqrt{m_0 / e_0} \approx 377 \, \Omega / \quad (\text{ekv. 3.8})$$

Det resistiva skiktet backas upp av ett metallskikt, med oändlig ledningsförmåga, på ett avstånd av en kvarts våglängd ($l/4$) vid mittfrekvensen. Det mellanliggande skiktet utgörs av ett material med en relativ dielektricitetskonstant ($\epsilon_r = \epsilon/\epsilon_0$) nära 1. Även högre ϵ_r är användbara men minskar bandbredden hos absorbenten.

Ett exempel på en Salisbury screen, optimerad för frekvensen 10 GHz, visas i figur 3.9.



Figur 3.9 Schematisk skiss över en Salisbury-screen.

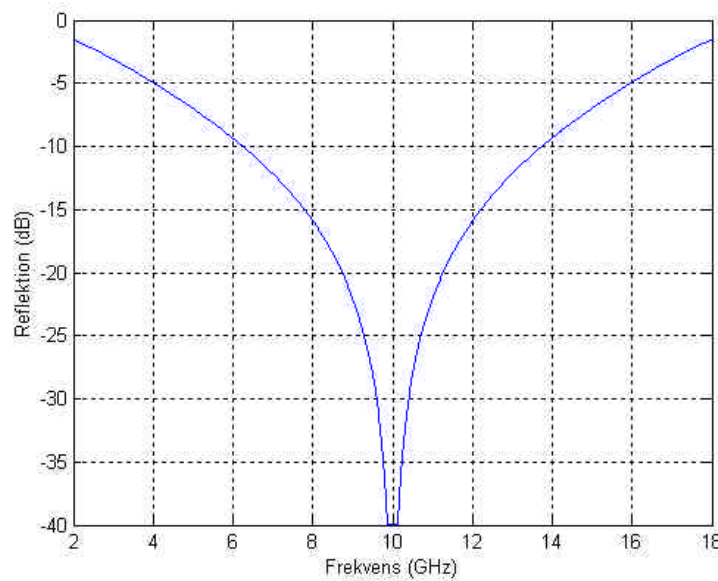
I figur 3.10 visas reflektionsegenskaperna som funktion av frekvensen för den i figur 3.9 skissade absorbenten och man kan notera att vid mittfrekvensen (10 GHz) fås, som väntat, en i princip oändligt liten reflektion.

För att uppskatta effektiviteten hos en radarabsorbent används ofta definitionen ”absorbentens bandbredd”, dvs det frekvensområde där reflektionsegenskaperna är de önskade. Den relativa bandbredden (B_{rel}) för absorbenten definieras som

$$B_{rel} = \frac{(f_{\text{övre}} - f_{\text{undre}})}{f_{\text{undre}} + \left(\frac{f_{\text{övre}} - f_{\text{undre}}}{2}\right)} = 2 \cdot \frac{(f_{\text{övre}} - f_{\text{undre}})}{(f_{\text{övre}} + f_{\text{undre}})} \quad (\text{ekv. 3.9})$$

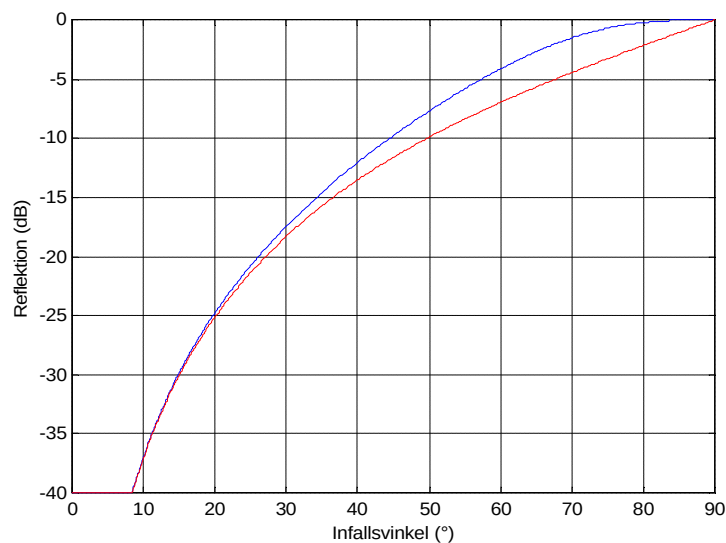
där f_{undre} och $f_{\text{övre}}$ betecknar den undre respektive övre frekvens där absorbenten har godtagbara reflektionsegenskaper. Man kan notera att för en Salisbury screen är bandbredden relativt begränsad. För det visade exemplet fås en reflektion mindre än -13 dB (5 %), som kan ses som en godhetsfaktor, inom frekvensintervallet 7.3 - 12.8 GHz vilket motsvarar en relativ bandbredd $B_{rel} = 0.55$.

På grund av absorbentens resonanta natur får även reflektionsegenskaperna ett infallsvinkelberoende. Absorbenten kan dock optimeras för en fix infallsvinkel (för en polarisation).



Figur 3.10 Reflektion som funktion av frekvens för en Salisbury-screen optimerad för 10 GHz.

I figur 3.11 visas reflektionskoefficienten som funktion av infallsvinkeln för vinkelrät respektive parallell polarisation vid frekvensen 10 GHz för den i figur 3.9 visade strukturen.

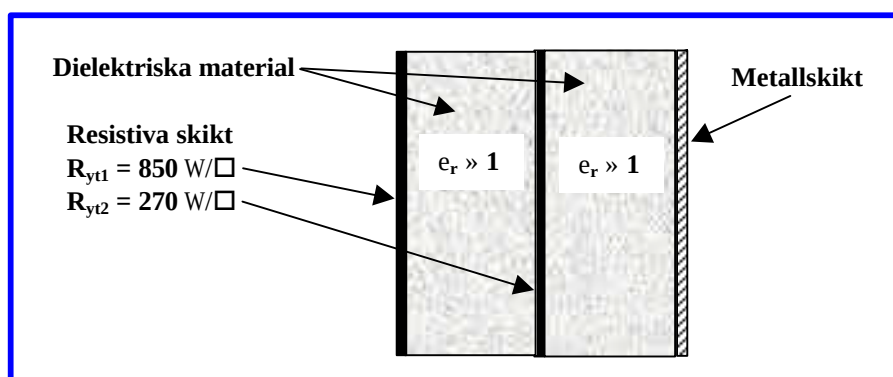


Figur 3.11 Reflektion som funktion av infallsvinkeln för en Salisbury-screen enligt figur 3.9, vid frekvensen 10 GHz.

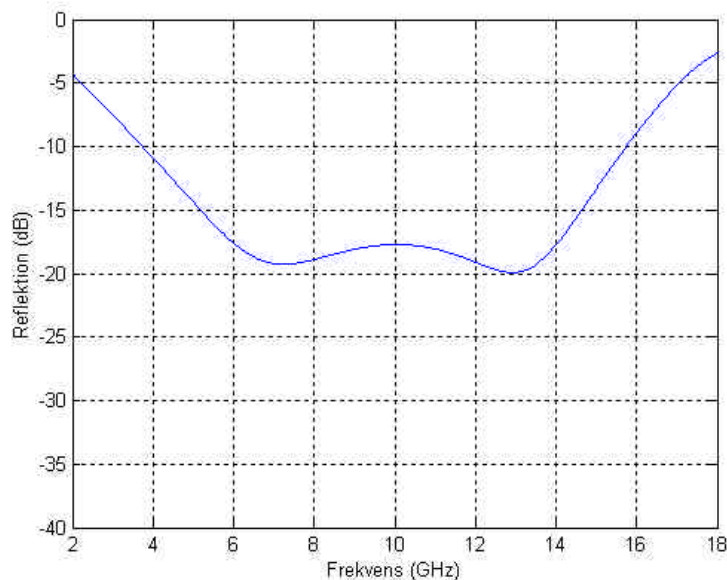
— : Parallell polarisation, — : Vinkelrät polarisation

3.2.2 Jauman absorbenter

Nackdelen med en ren Salisbury screen är dess begränsade bandbredd. En förbättring av bandbredden kan uppnås med en Jauman absorber som består av två eller flera resistiva skikt, med lämpligt valda ytesistanser och på lämpliga avstånd från varandra. Jauman absorbenter brukar klassas efter antalet resistiva skikt (N) och en modern analys av denna typ av absorberande skikt ges i [21]. Nackdelen med Jauman absorbenter är att tjockleken snabbt ökar med ökad bandbredd (antalet resistiva skikt bestämmer bandbredden). Som ett exempel visas i figur 3.12 en Jauman absorber med $N = 2$ och i figur 3.13 visas skiktets reflektionsegenskaper som funktion av frekvensen.

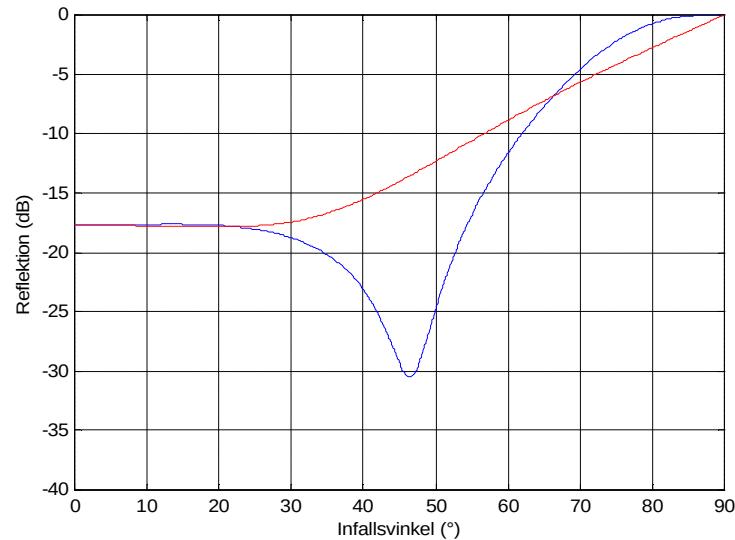


Figur 3.12 Schematisk skiss över en Jauman-absorbent ($N=2$)



Figur 3.13 Reflektion som funktion av frekvens för en Jauman-absorbent, enligt figur 3.12

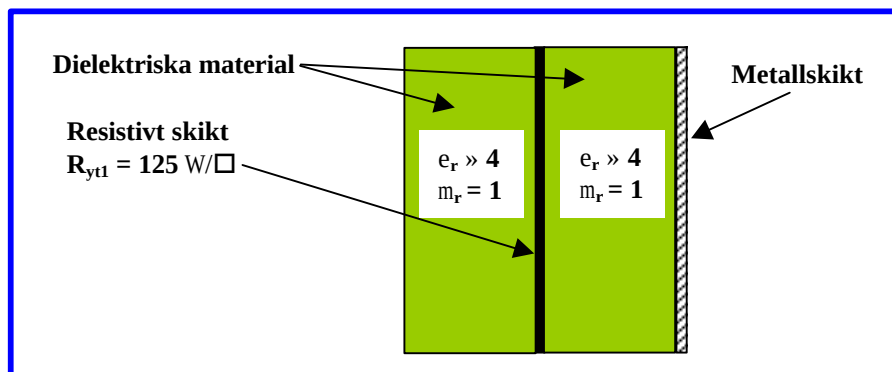
För det visade exemplet fås en reflektion mindre än -13 dB (5 %) inom frekvensintervallet 4.6 - 15.1 GHz, vilket motsvarar en relativ bandbredd $B_{rel} = 1.1$. I figur 3.14 visas reflektionen som funktion av infallsvinkeln vid frekvensen 10 GHz, för vinkelrät respektive parallell polarisation.



Figur 3.14 Jauman absorbent enligt figur 3.13 vid frekvensen 10 GHz.
 — : Parallell polarisation, — : Vinkelrät polarisation

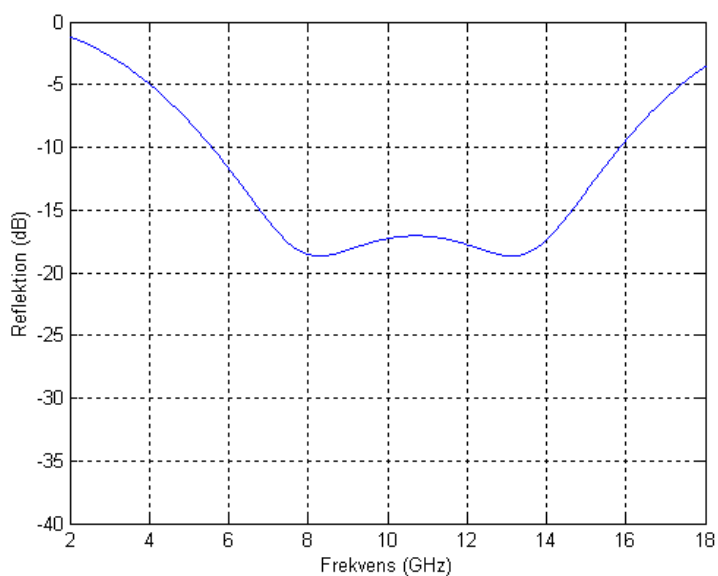
3.2.3 Enfolieskikt

En hybrid av en Salisbury-screen och en Jauman-absorbent med $N = 2$ utvecklades av FOA under det sena 1950-talet, vilket benämns enfolieskikt [7]. Detta består av två dielektriska material med ett mellanliggande resistivt skikt enligt figur 3.15 (ursprungligen försett med ytterligare ett yttre dielektriskt material). Det var med dåtidens materialkomponenter svårt att tillverka enfolieskikt med bra prestanda då absorbenten är av resonant natur och kräver god noggrannhet hos ingående materials egenskapsvärden och tjocklekar. Enfolieskiktet får reflektionsegenskaper som motsvarar en Jauman-absorbent ($N=2$) men innehåller, liksom en Salisbury-screen, endast skillnaden mellan ett rent resistivt skikt och ett impedansskikt är att det förstnämnda endast påverkar det elektromagnetiska fältets amplitud, medan det sistnämnda även påverkar fältets fas. I figur 3.16 visas ett exempel på dess reflektionsegenskaper.

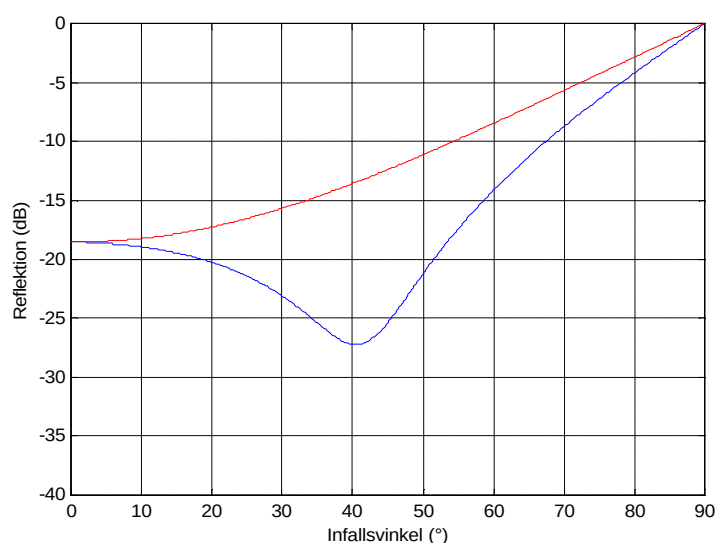


Figur 3.15 Schematisk skiss över ett enfolieskikt.

För det visade exemplet fås en reflektion mindre än -13 dB (5 %) inom frekvensintervallet 7.4 - 17.7 GHz, vilket motsvarar en relativ bandbredd, enligt ekv 3.8, $B_{rel} = 0.82$. I figur 3.17 visas enfolieskiktets reflektion som funktion av infallsvinkeln vid frekvensen 12 GHz, för vinkelrät och parallell polarisation.



Figur 3.16 Reflektion som funktion av frekvens för ett enfolieskikt enligt figur 3.15.



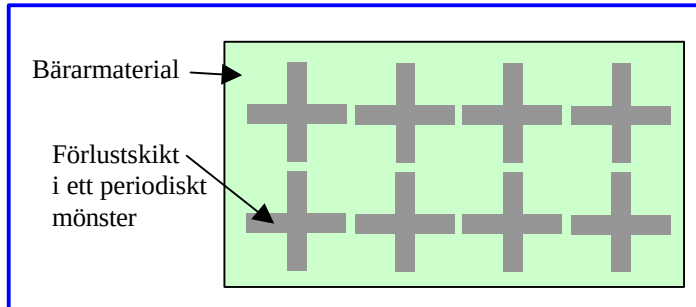
Figur 3.17 Reflektion som funktion av infallsvinkeln för ett enfolieskikt enligt figur 3.15 vid frekvensen 12 GHz

— : Parallell polarisation, — : Vinkelrät polarisation

3.2.4 Kretsanalogiabsorbenter

Kretsanalogiabsorbenter innehåller impedansskikt som, till skillnad från de tidigare presenterade absorbertyperna, består av periodiska mönster av enkla element exempelvis dipoler eller korsade dipoler. Kretsanalogiskikten har mycket gemensamt med frekvensselektiva skikt, men dessa använder sig av perfekt ledande material, medan kretsanalogiskikt använder sig av förlustmaterial som byggsten till det periodiska mönstret. Se figur 3.18.

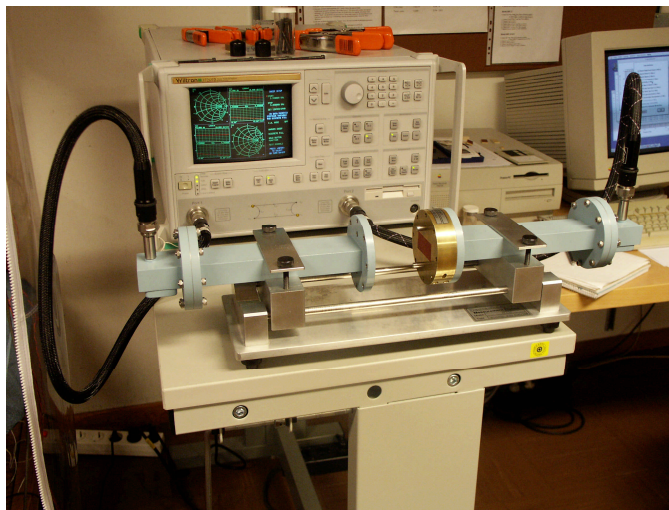
På grund av att de ingående elementen inte har elektrisk kontakt med varandra kommer induktiv och kapacitiv koppling att ske mellan dem, vilket ger upphov till en reaktiv komponent i skiktets impedans.



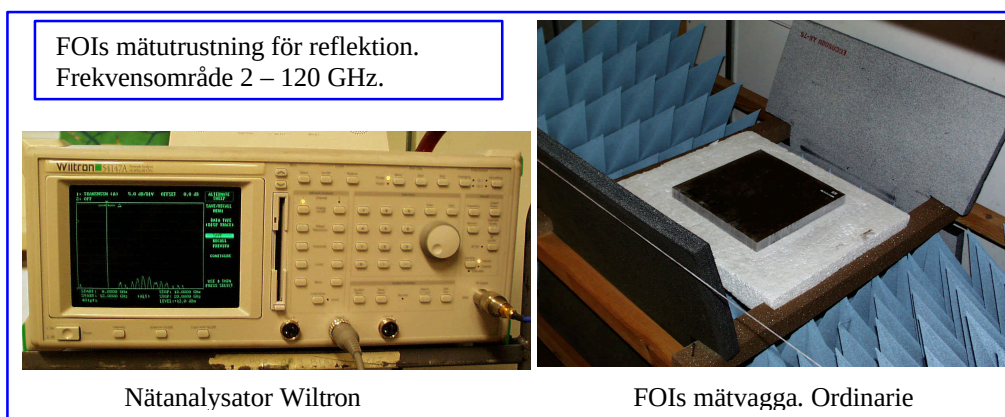
Figur 3.18 Schematiskt kretsanalogiskt.

3.3 Materialkaraktisering

För att kunna utveckla radarabsorbenter baserade på tunna förlustskikt är det viktigt att kunna karakterisera dessa skikt och definiera deras elektriska egenskaper inom mikrovågsområdet. På ANA- (Automatisk Nätverks Analysator) laboratorium vid Inst. för Signaturmaterial, finns det två olika mätutrustningar för materialkaraktisering. Den ena mätutrustningen genomför reflektions- och transmissionsmätningar på material i olika vågledare och kräver specialtillverkade mindre materialprover, se figur 3.19. Ur dessa mätningar kan sedan materialets permittivitet (ϵ) och permeabilitet (μ) beräknas. Den andra mätutrustningen genomför reflektions- och transmissionsmätningar på större materialprover (paneler) i frirymd. Se figur 3.20.



Figur 3.19 Foto på FOIs mätutrustning för materialkaraktisering, frekvenser 0.04-40 GHz.

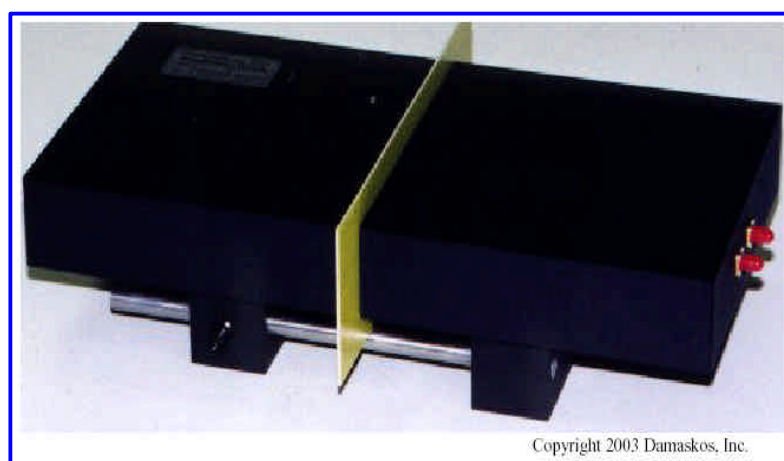


Figur 3.20 Foto på FOIs mätutrustning för reflektionsmätningar, frekvenser 2-120 GHz.

3.3.1 Materialkaraktärisering av tunna skikt

För att nå bättre mätresultat planeras inköp av mätutrustning för materialkaraktärisering av tunna skikt. En sådan utrustning finns tillgängligt att köpa hos Damaskos Inc i USA. Det finns olika modeller att välja emellan beroende på vilket material och i vilket frekvensområde man vill genomföra mätningar. Den modell som skulle passa bäst för våra ändamål är Model 03 Circuit Board Tester, se figur 3.21, som är en rektangulär kavitet för att mäta permittivitet ϵ och förlustvinkeln $\tan(\delta)$ hos tunna dielektriska skikt i frekvensområdet 2.2 - 11.0 GHz.

Mätmetoden är icke destruktiv och kräver inte specialtillverkade prover. Den minsta provstorleken är 10 x 3 cm och rekommenderade maximala tjocklek är 0.75 mm. Utrustningen ger också möjlighet att påverka provet (t ex koppla på ström) under mätproceduren, vilket är viktigt om man skulle behöva mäta på styrbara förlustskikt.



Figur 3.21 Foto på kavitet för materialmätningar på tunna skikt.

3.4. Möjliga radartillämpningar med styrbara förlustskikt

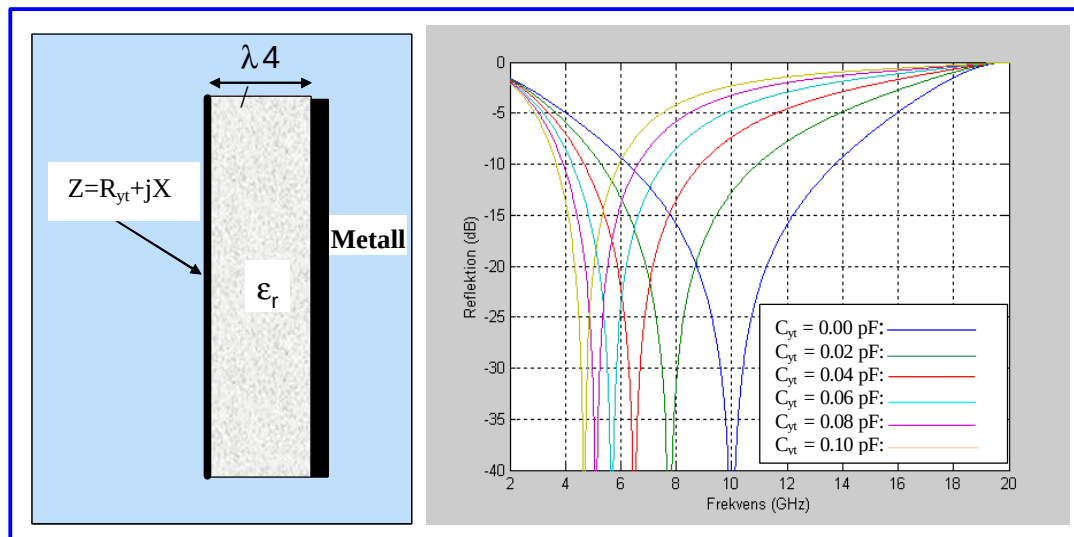
Om man har tillgång till styrbara förlustskikt öppnar sig två intressanta tillämpningar:

- Adaptiva radarabsorbenter
- Styrbara radomer ("on/off")

3.4.1 Absorbenttillämpningar

Bredbandiga radarabsorbenter är mycket svåra att åstadkomma och blir oftast komplicerade strukturer. Med hjälp av styrbara förlustskikt är det möjligt att utveckla enkla radarabsorberande strukturer, som kan göras adaptiva, dvs med en sensor styra in maximal absorption till aktuell hotfrekvens. Exempel på detta har bl a visats i [22-25].

I figur 3.22 visas ett exempel på en Salisbury-screen försedd med ett styrbart impedansskikt, där den reaktiva (kapacitiva C_{yt}) komponenten kan varieras och därmed reflektionsminima förflyttas i frekvensledd.



Figur 3.22 Exempel på en styrbar radarabsorbent.

3.4.2 Radomtillämpningar

Olika typer av antenner ger ofta upphov till hög radarsignatur hos en plattform. Sedan mitten av 1970-talet har man arbetat med att utveckla frekvensselektiva radomer, dvs radomer som är transparenta för det egna sensorsystemet men reflekterande för hotssystem i andra frekvensområden. De idag existerande frekvensselektiva radomerna har fasta egenskaper, dvs deras egenskaper kan ej styras. Detta medför att om hotsystemen har ungefär samma frekvensområde som det egna systemet, har radomen inga signaturminskande egenskaper.

På senare år har styrbara radomkoncept studerats. Tanken är att utveckla radomer som kan växla mellan reflekterande och transmitterande egenskaper ("on/off"). Ett sådant koncept har studerats vid FOI [26, 27]. Detta bygger på att dopat kisel, som utsätts för ljus, kan fås att växla mellan ledande och icke ledande tillstånd. Nackdelen är att det krävs mycket kraftigt ljus för att få önskad effekt.

Ett annat koncept skulle kunna vara att utnyttja tunna skikt med ledande polymerer, om dessa skikt kan göras styrbara. I avsnitt 3.4.1 visades ett exempel på en styrbar radarabsorbent och det borde kunna gå att utnyttja ett sådant styrbart skikt även i radomtillämpningar.

4. IR-egenskaper för polymerer

I det synliga området har konjugerade polymerers optiska egenskaper studerats under många år och en stor mängd artiklar har publicerats. Forskningen drivs av förväntningar från elektronikindustrin om billiga polymerbaserade optoelektriska komponenter. I IR-området däremot finns ingen motsvarande kommersiell drivkraft för forskningen. Detta medför att den information som finns i litteraturen om IR-egenskaper för polymerer inskränker sig till svartkroppsemission och absorptionsband orsakade av molekyllära vibrationer. I detta kapitel går vi igenom fysiken bakom dessa båda fenomen och ser hur de hänger samman och vilka slutsatser som kan dras om polymerernas IR-egenskaper.

4.1 Svartkroppsstrålning - emissivitet - reflektans

Alla ytor avger strålning, som beror av deras temperatur, T , enligt Plancks strålningslag är den utsända strålningen per våglängdsintervall m_e :

$$m_e(l, T) \times \partial l = \frac{k_1}{l^5} \times \frac{\partial l}{e^{\frac{k_2}{lT}} - 1} \quad (\text{ekv. 4.1})$$

där l betecknar våglängden, T temperaturen och konstanterna är

$$\begin{aligned} k_1 &= 3,74 \cdot 10^{-16} \text{ W m}^2 \\ k_2 &= 0,0144 \text{ m K} \end{aligned}$$

Vid närmare analys av formeln kan man dra slutsatsen att både energin, M , som utstrålas och dess våglängdsfördelning beror av ytans temperatur. Ju varmare ytan blir desto mer strålning avges (Stefan-Boltzmanns lag):

$$M = sT^4 \quad (\text{ekv. 4.2})$$

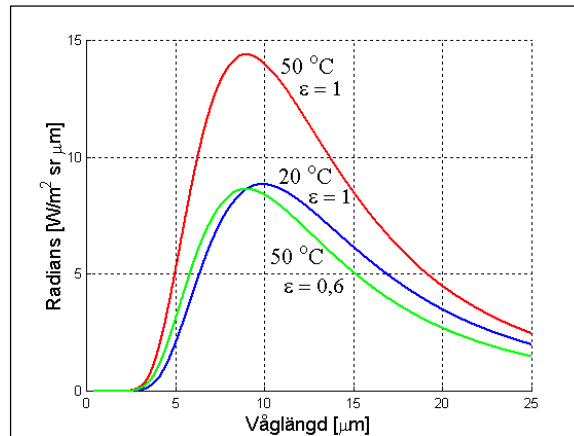
där konstanten $s = 56,96 \text{ nW}/(\text{m}^2\text{K}^4)$

Våglängden $l_{\max}$, som motsvarar toppen på emissionskurvan, förskjuts åt det blå hållet med ökande temperatur enligt Wiens förskjutningslag:

$$l_{\max} T = 2893 \text{ mm} \times K \quad (\text{ekv. 4.3})$$

Sålunda strålar t ex solen, med en yttemperatur på ca 5800 K, mest runt 0.5 μm , dvs synligt grönt ljus. Människokroppen, med en temperatur på runt 310 K har sitt strålningsmaximum vid 9.3 μm i det termiska IR-området, se figur 4.1. Vid utblåset från en jetmotor kan temperaturen typiskt vara 800 K, vilket ger strålning i IR-mellanvågsbandet mellan 3 och 5 μm .

Vad som hittills sagts gäller ideala svartkroppar, dvs objekt som inte reflekterar någon strålning som faller in mot dem från omgivningen, deras reflektans, R , är lika med noll.



Figur 4.1 Svartkroppstrålning för $T = 20\text{ °C}$ och 50 °C och effekten av att ändra ytans emissivitet, dvs 20 °C med $e = 1$ motsvaras ungefär av 50 °C med $e = 0,6$.

För ett objekt med reflektans R , blir emissiviteten, e , om transmissionen är lika med noll:

$$e = 1 - R \quad (\text{ekv. 4.4})$$

Absorbansen, A , för en yta är, enligt energiprincipen, om transmissionen är lika med noll:

$$A = 1 - R \quad (\text{ekv. 4.5})$$

Energi kan inte förstöras utan måste antingen absorberas eller reflekteras. Emissiviteten, e , anger hur mycket strålning, L , ett objekt emitterar i förhållande till en svartkropp med samma temperatur:

$$e = \frac{L_{obj}(T)}{L_{svartkropp}(T)} \quad (\text{ekv. 4.6})$$

Signaturreduktion handlar ofta om att minska den emitterade strålningen genom att sänka emissiviteten, dvs höja reflektansen. Detta måste givetvis ske utan att objektet röjs av reflexer, solblänk mm, i det synliga området. Ett alternativ till att sänka den skenbara temperaturen genom emittansanpassning är att sänka den verkliga temperaturen genom kylning. Det senare kräver dock någon typ av kylmaskin till skrovet, vilket ofta gör konstruktionen mer komplicerad.

Vi känner från tidigare studier till ett antal material med hög reflektans för IR:

- Metallpulver eller flagor (Vis-IR)
- Metallpigment med oxidskikt (IR)
- IR-transparenta pigment, (IR)
- Metalliserade cenosfärer (Vis-IR)
- Multilagerstrukturer (efter optimering)
- Fotonbandgapstrukturer (efter optimering)

Denna kunskap kan användas vid design av ytor med styrbar emissivitet i IR-området. I många avseenden liknar konjugerade polymerer metaller. Det återstår dock att ta reda på hur dessa egenskaper kan utnyttjas för att framställa metallanalog pigment.

Vid litteraturstudier inom området framkommer att man inom olika forskargrupper och olika kulturer använder olika enheter för energi. För att omvandla mellan olika energienheter gäller följande tumregler:

$$1 \text{ eV/molekyl} = 96.5 \text{ kJ/mol} = 23.0 \text{ kcal/mol} = 8\,066 \text{ cm}^{-1}$$

Förhållandet mellan våglängd, l , och vågtal (fotonenergi), n , ges av:

$$n \text{ (cm}^{-1}\text{)} = 10^4 / l \text{ (}\mu\text{m)}$$

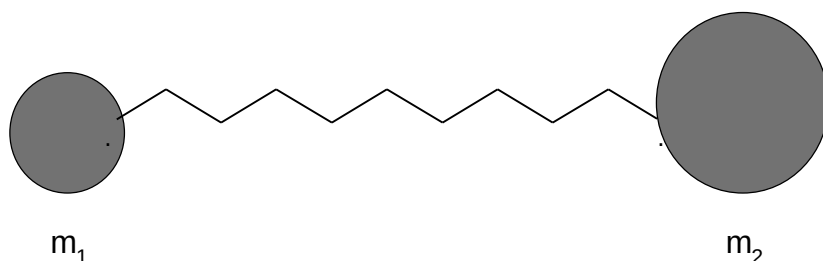
4.2 Molekylära vibrationer - absorptionsband

Enligt kapitel 4.1 är emissiviteten för en yta lika med absorptionsen. Absorptionsen för organiska material i IR-området härrör till stor del från molekylära vibrationer.

En enkel diatomär molekyl kan liknas vid två sfärer (atomkärnorna) sammanbundna av en fjäder (elektronmolnet). Hookes lag säger att kraften, F , i fjädern är proportionell mot dess längdförändring ΔL .

$$-F = k \times \Delta L \quad (\text{ekv. 4.7})$$

Proportionalitetskonstanten k kallas fjäderkonstant. Om systemet störs kan det börja vibrera med frekvensen w , se figur 4.2.



Figur 4.2 Vibration i ett massa-fjäder-system.

Vi definierar m_{eff} som kallas reducerade massan.

$$m_{eff} = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2} \quad (\text{ekv. 4.8})$$

Eigenfrekvensen blir då:

$$w \propto \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}} \quad (\text{ekv. 4.9})$$

Om Hooke's lag integreras får vi systemets potentiella energi, U .

$$U = \frac{1}{2}k \times (\Delta L)^2 \quad (\text{ekv. 4.10})$$

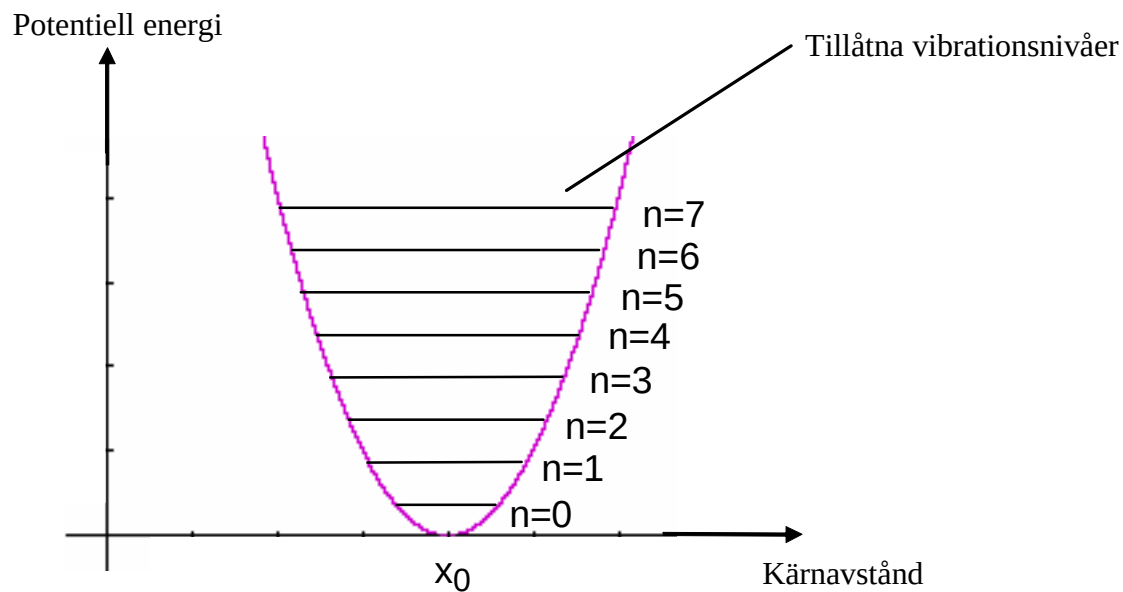
För små system, som molekyler, gäller kvantmekanikens lagar, vilket i detta fall innebär att vibrationsenergin endast kan anta vissa bestämda värden, se figur 4.3:

$$E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega \quad (\text{ekv. 4.11})$$

Där $n=0, 1, 2, 3...$

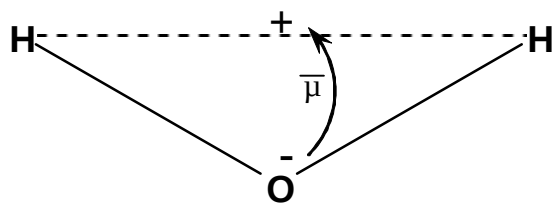
Vibrationsenergier ligger ofta i det infraröda området (0.01 - 1 eV). Inom IR-spektroskopi använder man vanligen enheten vågtal, u , mätt i cm^{-1} för energi. Om f är fotonens frekvens, l våglängden, c ljushastigheten och h Plancks konstant får vi i SI-enheter:

$$u = \frac{1}{l} = \frac{f}{c} = \frac{E}{hc} \quad (\text{ekv. 4.12})$$



Figur 4.3 Potentiell energi som funktion av avståndet mellan atomkärnorna i en tvåatomig molekyl. Bara de indikerade energierna, separerade av $\hbar\omega$ är kvantmekaniskt tillåtna. Observera att molekylen vibrerar även vid 0 K då $n=0$.

De flesta molekyler som består av mer än ett atomslag är, i mer eller mindre hög grad, dipoler, dvs har en positiv och en negativ sida. Se t ex på vattenmolekylen i figur 4.4.



Figur 4.4 Dipolmomentet för en vattenmolekyl. I den kovalenta bindningen är syreatomen mer negativ än väteatomerna, elektroner har delvis överförts från väte till syre.

När molekylen vibrerar kommer dipolmomentet att förändras under vibrationen. Förändringen i dipolmoment, $\bar{m}$, med vibrationskoordinaten $\bar{Q}_i$ kallas transitionsdipolmomentet $\bar{M}_i$.

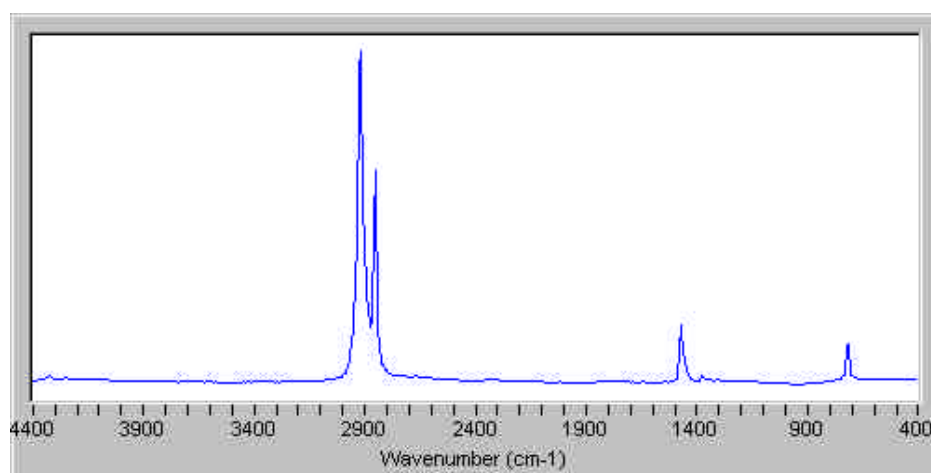
$$\bar{M}_i = \frac{\partial}{\partial Q_i} \bar{m} \quad (\text{ekv. 4.13})$$

Vad som händer vid IR-absorption är att det elektriska fältet i strålningen växelverkar med molekylen och sätter den i vibration. Därmed förlorar strålningen energi, vilket vi mäter som en absorption. En förutsättning för att detta ska kunna ske är att E-fältet har en komponent som är parallell med transitionsdipolmomentet. Om t ex molekylen ligger på en metallyta kan inte vibrationer med transitionsdipolmoment parallellt med ytan observeras eftersom E-fältet alltid är vinkelrätt mot ytan. Vibrationer helt utan transitionsdipolmoment, t ex sträckningsvibrationen i en N₂-molekyl, kan inte detekteras med IR-spektroskopi [28].

4.3 Vibrationsspektra för polymerer

IR-spektra för enkla polymerer innehåller oftast ett tämligen begränsat antal absorptionsband. Även om molekylerna är stora så upprepas samma grupper med samma absorptionsenergi.

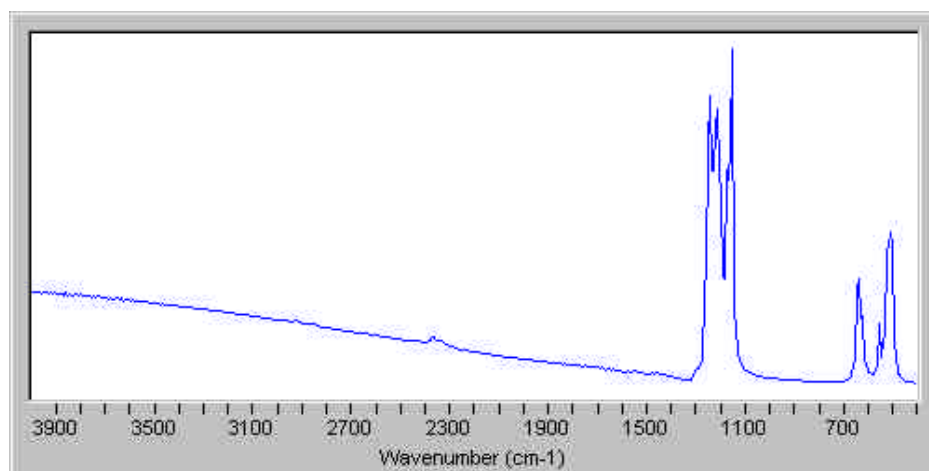
Polyeten, som består av en kedja av upprepade CH₂-grupper, har ett fåtal möjliga sträcknings- och böjningsvibrationer. Spektrum visas i figur 4.5.



Figur 4.5 Absorptionsspektrum för polyeten.

Om väteatomerna i polyeten (PE) byts mot fluor har vi polytetrafluoreten (PTFE). Vibrationsspektret ser snarlikt ut, se figur 4.6, men alla vibrationer har flyttats mot lägre

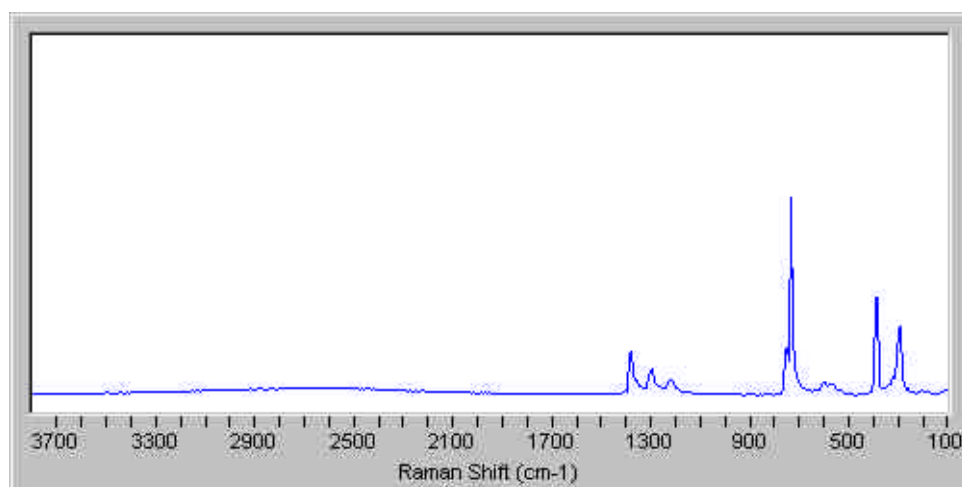
vågtal, dvs längre våglängd. Skillnaden mellan PE och PTFE är att fluoratomernas kärnor är betydligt tyngre än väteatomernas. Vibrationsfrekvensen blir därmed lägre enligt ekvation 4.9, på samma sätt som en stor massa i en fjäder svänger långsammare än en liten.



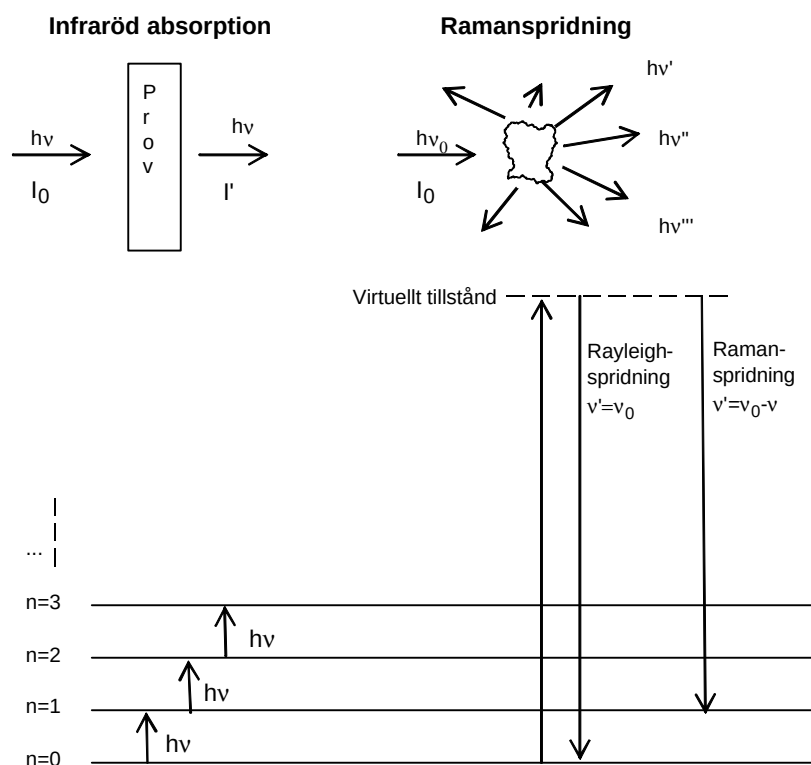
Figur 4.6 Absorptionsspektrum för polytetrafluoreten (PTFE, "teflon").

Om polyetenkedjans enkelbindningar ersätts med dubbelbindningar blir elektronkoncentrationen högre mellan atomkärnorna. I fjäder-kula-analogin motsvarar det en styvare fjäder med högre fjäderkonstant, vilket enligt ekvation 4.9 ger högre vibrationsfrekvens. Absorptionsspektrumet i figur 4.6 visar att detta stämmer; topparna ligger vid lägre vågtal än i figur 4.5.

Alla tänkbara vibrationer i en molekyl ger dock inte upphov till absorptionsband. En vibration som saknar transitionsdipolmoment kan inte exciteras av IR-strålning. Vissa övergångar är dessutom kvantmekaniskt förbjudna av urvalsregler och syns därför inte i IR-spektrat. Raman-spektroskopi, se figur 4.8, är en kompletterande mätmetod, som kan användas för att studera vibrationer med stor symmetri som inte syns i IR. Molekylens polariserbarhet i stället för dess dipolmoment är avgörande för styrkan i Ramantopparna. Figur 4.8 visar ramanspektrum för PTFE. Som synes har vissa toppar tillkommit som inte syns i figur 4.7.



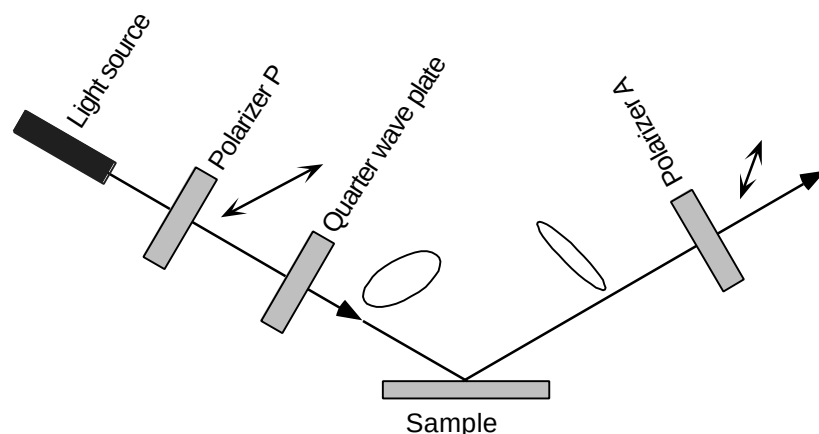
Figur 4.7 Raman-spektrum för PTFE



Figur 4.8 Principen för IR- respektive Raman-spektroskopi.

4.4 Ellipsometri – en mätmetod för brytningsindex

När ljus reflekteras mot en yta ändras dess polarisationstillstånd. Genom att mäta denna förändring kan information erhållas om ytans optiska egenskaper, brytningsindex och absorptionskoefficient. I en ellipsometer riktas ljus med känt polarisationstillstånd mot den yta som ska analyseras, se figur 4.9. Polarisationstillståndet hos den reflekterade strålningen analyseras varefter n och k kan beräknas. Ellipsometrar tillverkas kommersiellt både för en våglängd och spektrala, både för det synliga och IR-området. Genom matematisk behandling kan brytningsindex för en delvis transparent film på en yta med kända optiska konstanter beräknas.[29]



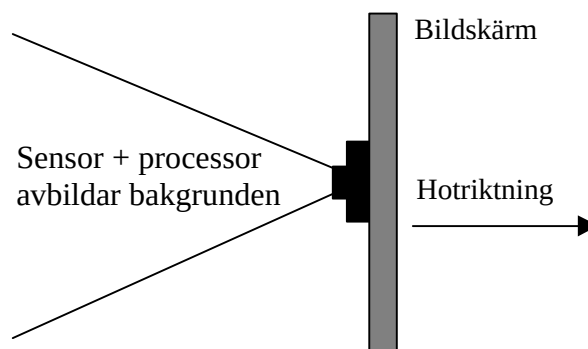
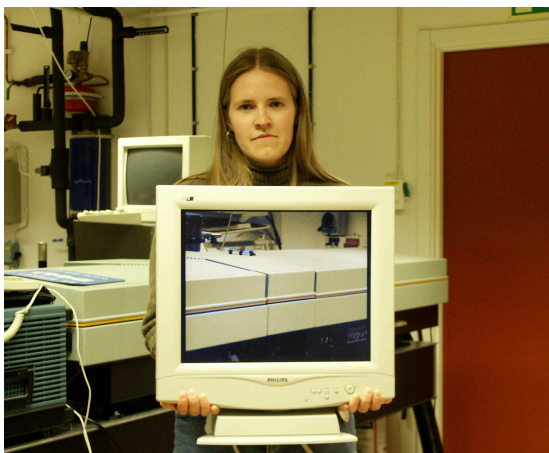
Figur 4.9 Principen för en ellipsometer. Ellipsometri ger i det synliga området liknande information (n och k) som i mikrovågsområdet fås från mätningar med vektoriell nätverksanalysator (real- och imagenärder av e).

5. Displayteknik inom Vis - NIR

Med polymerteknik har man stora möjligheter att realisera avancerade kamouflagesystem, som allt efter behov anpassar färg och mönster efter den för tillfället rådande bakgrunden eller presenterar mer eller mindre högupplösta bilder i realtid av bakgrunden i en viss given hotriktning. Konceptet illustreras i figurerna 5.1 och 5.2, med intressant läsning inom området i t.ex. [30]. Syftet är att kunna tillverka stora böjbara bildskärmar på ett relativt enkelt och därmed billigt sätt. Polymerer kan där t ex ingå i strukturen som substrat eller matris för att göra den böjbar, för att på så sätt kunna fästa den på en krökt skrovyta, eller även ingå som ett aktivt elektro-optiskt materialskikt. Mycket av forskningen drivs framåt av tanken att tillverka bildskärmar genom att måla en lämplig lösning på i princip vilket substrat som helst, innehållande bildskärmens drivelektronik. Nedan ger vi exempel på några olika möjligheter att framställa böjbara bildskärmar:

- Vätskekristallina polymerfilmer (reflektionsegenskaper)
- Ledande konjugerade polymerer (emissionsegenskaper)
- Styrbara pigment i polymerstrukturer (reflektionsegenskaper)

De styrbara egenskaperna hos dessa materialstrukturer har utvecklats för att fungera inom det synliga området och i viss mån för det närinfraröda (NIR) området, medan man inom optiska signaturanpassningstillämpningar även vill ha styrbarhet, dvs styrbar emissivitet, inom IR-området. Här finns det sålunda utrymme för ny forskning för att tillverka polymerbaserade displayer som ger funktion inom IR-området. Skikten behöver vidare vara radartransmitterande för att kunna beläggas på radarabsorberande material.

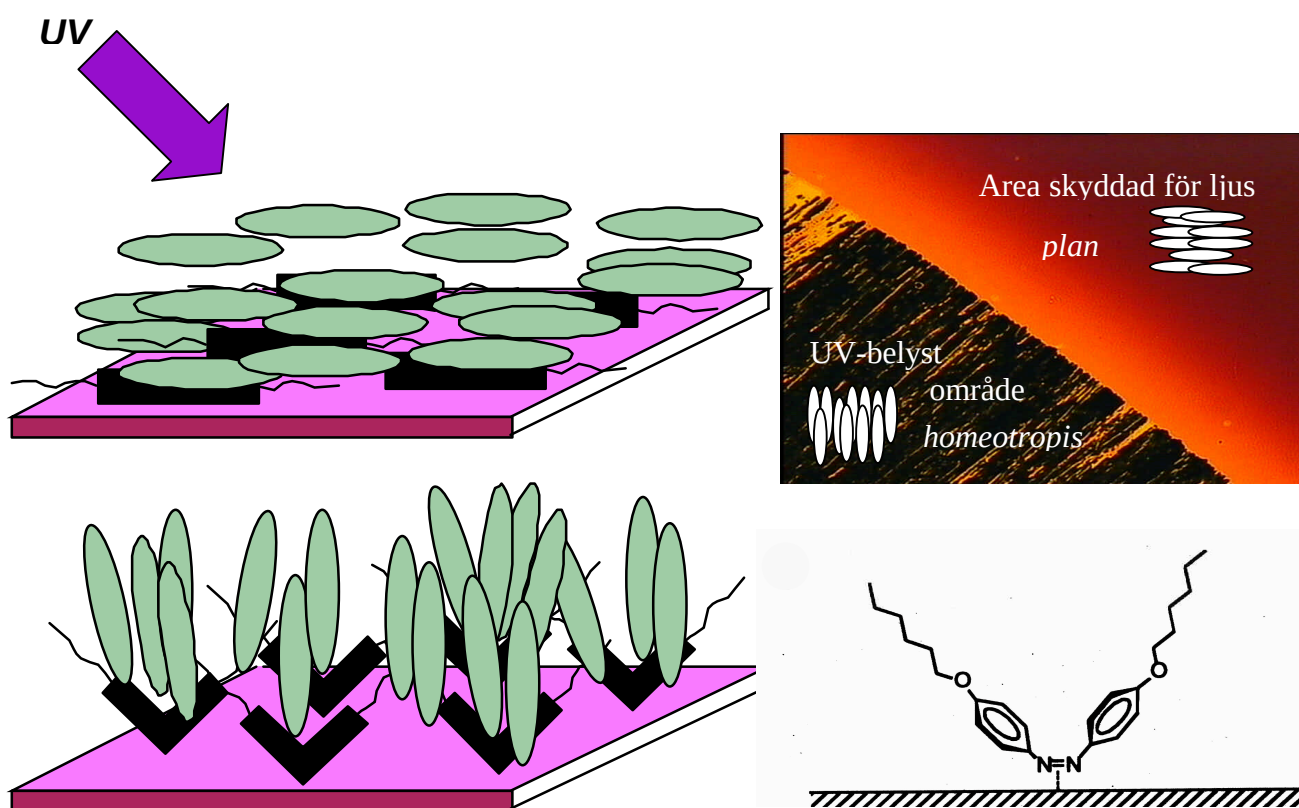


Figur 5.1 Principfunktion för kamouflage med bildskärm. En sensor avbildar bakgrunden som återges på en bildskärm riktad mot hotet.

5.1 Vätskekristallina polymerer

Vätskekristallina polymerer är självuppbärande plastfilmer som bibehåller ordning och övriga egenskaper hos ett vätskekristallskikt. Dessa polymerer erbjuder en mängd intressanta fysikaliska tillämpningar för optiska, elektro-optiska, piezoelektriska och pyroelektriska tillämpningar. Arbete inom detta område pågår bl a vid Chalmers Tekniska Högskola med vilka vi har inlett ett samarbete.

Polymererna kan användas som styrsikt i vätskekristalldisplayer (LCD) och fotoniktillämpningar. Med en relativt enkel metod kan man belägga en fast yta med vätskekristallina polymerfilmer. Den fasta ytan kan t ex vara ett polymerbaserat substrat belagt med en transparent elektrod av ledande polymer. Denna substratyta beläggs med en vätskekristallin polymer och ytprepareras. När en cell, där två sådana substrat fogats samman med ett distansmaterial så att en spalt om 2-4 μm bildas, fylls med en lågmolekylär vätskekristall, orienteras denna vätskekristallina bulkfas på ett förutbestämt sätt. Beroende på hur styrsikt och bulkfas har valts kan olika typer av switchningsbeteenden uppnås. Genom polymerer som har sidokedjor baserade på kirala grupper kan man få material med specifika egenskaper, bl a sådana som uppvisar spontan polär ordning (spontan polarisation), dvs ferroelektricitet. Sådana ferroelektriska ledande polymerer uppvisar bl a intressanta elektro-optiska egenskaper, såsom polarisationsvridning.



Figur 5.2 Bilderna visar ljusstyrd switchning m h a ett fotokänsligt material som adsorberats till substratyterna. Man går då från homeotrop till plant vid belysning. Samma typ av switchning kan även göras med elektriskt fält.

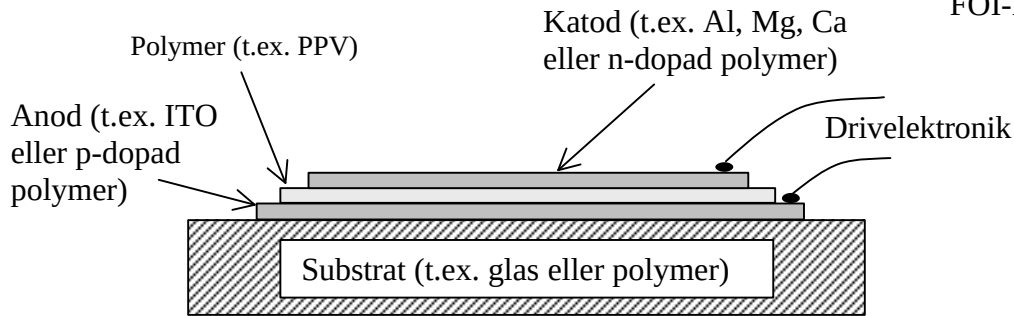
För att få en styrbar LC-polymerfilm är det nödvändigt att filmen är i en vätskekristallin fas (smektisk A- eller C-fas) så att ett elektriskt fält, genom omorientering av sidokedjorna i polymeren, kan inducera en ändring av de optiska egenskaperna. Styrningen kan även ske med t ex UV-ljus, enligt figur 5.2. Fasbeteendet hos en vätskekristallin polymer, dvs vilka faser som bildas och de temperaturintervall inom vilka de är stabila, beror av sidokedjans kemiska struktur och den polymera huvudkedjans rörlighet.

De ordnade sidokedjornas riktning definierar den optiska axeln som sålunda kommer att vridas av det elektriska fältet. Detta förhållande kan användas på ett par olika sätt för att styra färgen på en vätskekristallfilm. Dels kan man utnyttja filmens dubbelbrytande förmåga, som ger intensitetsändringar hos transmittat eller reflekterat ljus genom vridning av den optiska axeln. Här måste dock polarisatorer användas i strålgången. Ett mera direkt sätt att styra färgen är att inkludera så kallade dikroiska färgämnen eller kombinationer av dessa. Detta kan göras genom att lösa in några procent av färgämnet i den flytande kristallen eller genom att binda det till polymerkedjan och nå högre koncentrationer utan att vätskekristallegenskaperna påverkas (så kallat guest-host system), vilket för övrigt leder till mera mättade färger. Man kan även erhålla icke linjära optiska egenskaper genom att istället inkludera speciella kromoforer med sådana egenskaper.

För att på ett så enkelt sätt som möjligt kunna tillverka LCD:er satsar man nu på att frångå den traditionella tillverkningsmetoden med vätskekristallskiktet placerad mellan två substratytor, till att lägga det på ett enkelt plasts substrat. När det gäller detta har man kommit relativt långt vid Philips forskningslab och Eindhovens tekniska universitet. I [31] presenteras en metod som utgår från att man på ett substrat (glas eller plast) applicerar en blandning av en vätskekristall, polymerformerbar monomer, UV-absorberande färgämne och en fotoinitiator. Skiktet exponeras sedan i två omgångar med UV-ljus. Först med våglängden 400 nm som inte absorberas av UV-färgämnet, mot en mask så att en matris med vertikala väggar bildas, vilka ger strukturen mekanisk stabilitet. Den andra exponeringen är med 340 nm UV-ljus som absorberas i UV-färgämnet som bildar ett tunt lock över skiktet. Detta resulterar i LC-fyllda boxar, 500 x 500 μm i fyrkant med ett 10 μm tjockt lock och med väggar som är 100 μm tjocka. Under varje box styr man vätskekristallen med elektroder med elektriskt fält parallellt med substratet.

5.2 Ledande konjugerade polymerer

Med denna teknik kan man aktivt emittera ljus i olika våglängder genom att styra strömmen över en diodstruktur, dvs en lysdiod (LED). Med icke-organiska halvledarmaterial har man sedan slutet av 60-talet kunnat tillverka sådana. Fördelen med att tillverka lysdioder med polymerer (PLED eller organisk lysdiod, OLED) är bl a att den ljusemitterande ytan kan göras mycket större, då ytan t ex kan tillverkas med spinnbeläggningsteknik och kostnadseffektiv våtkemisk processteknik. Man hoppas även kunna tillverka dessa genom bläckstråle-printteknik, där innehållet i färgpatronerna utgörs av ledande polymerer. Organiska lysdioder har många av de egenskaper som krävs för tillverkning av större böjbara bildskärmar för kamouflagetillämpningar, bl a eftersom kontrasten är relativt vinkeloberoende, responstider med videotaktsfrekvens är möjliga, de kan tillverkas för att emittera rött, blått och grönt ljus och att samtliga lager i strukturen kan tillverkas med böjbara material. I jämförelse med t ex LC-polymerer så medger inte dessa lika bra bildegenskaper vid höga vinklar mot displayytans normal.



Figur 5.3 Schematisk struktur av PLED. Typisk tjocklek av polymerskiktet är ca 100 nm.

Den grundläggande principen bakom elektronstyrd ljusemission, så kallad elektroluminescens, är injektion av motsatt laddade laddningsbärare in i ett polymerskikt, elektroner från en elektrod (katoden) och hål från den andra (anoden). Elektroner och hål rekombinerar i detta skikt (rekombinationsområdet) och sänder ut ljus då de övergår från sitt exciterade tillstånd som ett elektron-hålpar (exciton) till grundtillståndet [32]. En enkel PLED-struktur visas i figur 5.3. Elektroluminescens från konjugerade polymerer rapporterades för första gången 1990 [33] med ett skikt poly(p-phenylene vinylene), PPV, mellan metallektroder. Sedan dess har dock strukturerna successivt modifierats och optimerats, speciellt beträffande intern kvantverkningsgrad (se nedan), tillförlitlighet och livslängd, då man nu förstår de inre kemiska och fysikaliska processerna bättre.

När det gäller val av elektrodmaterial är det av stor betydelse vilket material man väljer, för att bli minimera den biasspänning som krävs för laddningsbärrinjektion. Det är över huvud taget mycket viktigt att ha kontroll över vad som sker just vid gränsskiktet mellan polymer och elektrod för att erhålla en väl fungerande struktur. När laddningsbärare injiceras från elektroden in i rekombinationsområdet måste de vid gränsskiktet mellan materialen passera över en energibarriär eller tunnla igenom den. För att minska barriären måste man anpassa elektrodmateriallets arbetsfunktion till polymerens elektronaffinitet, dvs till energinivåerna för HOMO (p-orbitalerna) och LUMO (p*-orbitalerna). Vanligen används aluminium och kalcium som katod och indium-tenn-oxid (ITO) som anod. Det verkar dock finnas fördelar med att istället använda dopade konjugerade polymerer som elektrodmaterial vilket blir ökad långtidsstabilitet, troligtvis då dessa dopämnen är relativt immobila, medan diffusion av metallatomer in i polymerskiktet i kombination med oxideringsprocesser påverkar komponenten negativt. En stor fördel med polymera elektroder är också att de både är genomskinliga och böjbara.

Den interna kvantverkningsgraden (h_{int}) är en viktig parameter beträffande PLED-karakteristiken. h_{int} definieras som kvoten mellan antalet fotoner som skapas i komponenten och antalet elektroner som flödar i den externa kretsen och ges av

$$h_{int} = g r_{st} q \quad (\text{ekv. 5.1})$$

där g är kvoten mellan antalet fall som ger upphov till excitoner i komponenten och antalet flödande elektroner i drivkretsen, r_{st} är andelen excitoner i singlettillståndet och q är verkningsgraden för strålände sönderfall av dessa singlettexcitoner. Dessa faktorer styrs till en stor del av diodstrukturen och vissa fundamentala egenskaper. Excitonerna kan här förekomma i singlett- ($S=0$) eller tripplettillstånd ($S=1$), där i allmänhet strålände sönderfall endast sker från singlettillståndet. Om bildandet av elektron-hålpar är spinnoberoende borde förhållandet mellan singlett:trippelt vara 1:3 och r_{st} kan då maximalt bli 25 %. Viss ljusemission kan dock ske via tripplett-excitoner genom fosforescens, en effekt som till en viss

del kan förstärkas genom dopning med tyngre atomer (t ex Pt) med stark spinn-bankoppling. Man tror därmed att värden över 50 % för r_{stq} är möjligt att erhålla. g kan förbättras genom att balansera strömmen av elektroner och hål genom strukturen. Genom optiskt reflekterande ytor kan verkningsgraden ytterligare ökas. PLED:ar kan idag normalt tillverkas med en verkningsgrad runt 5-10 %, medan värden strax över 10 % har som bäst erhållits.

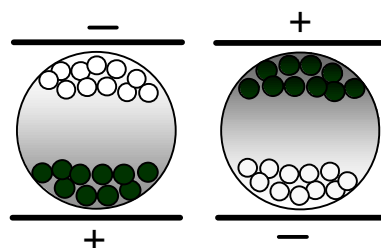
Konjugerade polymerer kan designas i en mängd varianter, bl a med små bandgap. Dessa kan användas för tillverkning av lysdioder med emission i det infraröda området [34]. Principen för dessa infraröda lysdioder är densamma som för synliga lysdioder.

För att öka ljusstyrkan hos en PLED-struktur kan man även koppla ihop flera strukturer på varandra i en så kallad tandem-design. Detta kräver genomskinliga elektroder, såsom ovan nämnda n- och p-dopade konjugerade polymerer. Sådana strukturer har utvecklats av Eastman Kodaks Display Technology Laboratory [35] med så kallad passiv matris-adressering av bildskärmens pixlar. En sådan bildskärm lär ge tillräckligt hög ljusstyrka för att fungera bra under solbelysning.

5.3 Styrbara pigment i polymerstrukturer

Med utgångspunkten att utveckla bildskärmsytor som bl a ersätter tryckta tidningar och böcker har man önskat ta fram något billigt bistabilt pigment eller bläck som kan styras elektriskt och som enkelt kan appliceras/tryckas på flexibla och tunna substrat, så kallat elektroniskt papper. Med bistabilt menas att pigmentet kan förekomma i två olika tillstånd, exempelvis reflekterande eller absorberande, och bibehållas i ett sådant tillstånd utan aktiv styrning tills tillståndet skall ändras. På så vis krävs en minimal energiåtgång. Olika typer av mikropartikelbaserade aktiva pigment inom storleksordningen 0.1-5 μm är här intressanta, vars spridningsegenskaper bör närmast möjligt vara lammersisk, dvs reflektionen är lika sett ur alla olika betraktelsevinklar.

En typ av aktivt pigment som har utvecklats av MIT Media Laboratory och som har kommersialiserats via företaget E ink [36] har goda förutsättningar för tillverkning av billiga, flexibla och stora bildskärmsytor. Dessutom menar de själva att det kan vara lämpligt för aktivt kamouflage [37]. Pigmentet består av en mikro-inkapslad elektroforetisk dispersion, dvs partiklar som är elektriskt laddade och som via en extern spänning kan fås att vandra genom en dielektrisk vätska. Partiklarna kan eventuellt tillverkas i olika färger men hittills har man använt svarta och vita partiklar med en typisk storlek runt 5 μm , där svarta respektive vita partiklar har olika laddning. Den elektroforetiska dispersionen kapslas in i 30-300 μm stora uretan-kapslar. Figur 5.4 visar principen för hur elektroforetiskt bläck (e-ink) fungerar. Om vita partiklar har positiv laddning och svarta negativ laddning kommer vita partiklar att vandra mot en negativ potential och den sidan blir ljus, medan ytan med positiv potential blir mörk då svarta partiklar ansamlas där.



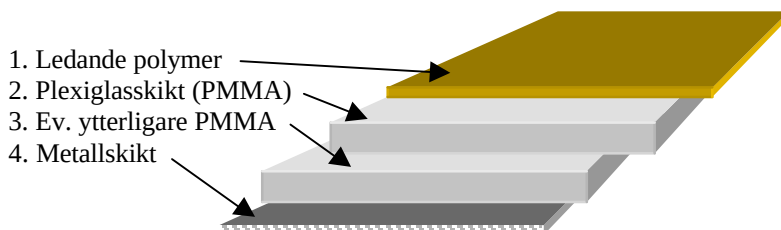
Figur 5.4 Principfunktion för elektroforetiskt bläck. De elektriskt laddade partiklarna vandrar upp eller ned i mikrokapselns vätska beroende på den externa spänningens polaritet.

En bildskärm baserad på e-ink är relativt enkelt att tillverka i jämförelse med t ex LC-bildskärmar som kräver fler processteg. Philips forskningslab i Eindhoven gör en storsatsning på att utveckla e-ink-baserade polymera bildskärmar med sikte på serietillverkning [38]. Sådana bildskärmar fungerar bäst genom att använda en så kallad aktiv matrisadressering med en transistor för varje pixel, där varje pixel består av ett större antal e-ink-kapslar. Matrisadressering använder sig av korslagda tunna ledare som korsar varandra vid varje pixel med spänning lagd över varje kolumn och rad. Bildskärmen är baserad på organiska transistorer som tillsammans med den polymerbaserade drivelektroniken appliceras genom spinnbeläggningsteknik på en tunn och flexibel polyimidfolie. Strukturen är totalt 300 µm tjock och kan rullas ihop med en krökningsradie om 1 cm. Strukturen medger uppdatering i videohastighet.

6. Inledande experiment

6.1 Förslag på experimentell verksamhet med mikrovågor

Inom radarområdet bör i ett första skede enkla absorberande strukturer studeras, exempelvis en Salisbury-screen enligt figur 6.1.



Figur 6.1 Förslag på en enkel radarabsorberande struktur

Skikt 1 i figur 6.1, bildar förlustskikt. Det består av ledande polymer på ett tunt PMMA (polymetylmetakrylat)-skikt, helt eller i form av enkla element i ett periodiskt mönster. Skikt 2 (och ev 3) består av PMMA och bildar ett distansskikt. Skikt 4 slutligen, är ett metallskikt av exempelvis aluminium.

Om skikt 1 kan utformas som ett impedansskikt kan dess egenskaper bedömas genom en reflektionsmätning på strukturen, där man jämför tjockleken på strukturen med den våglängd där reflektionsminima fås.

6.2 Elektrokemisk dopning

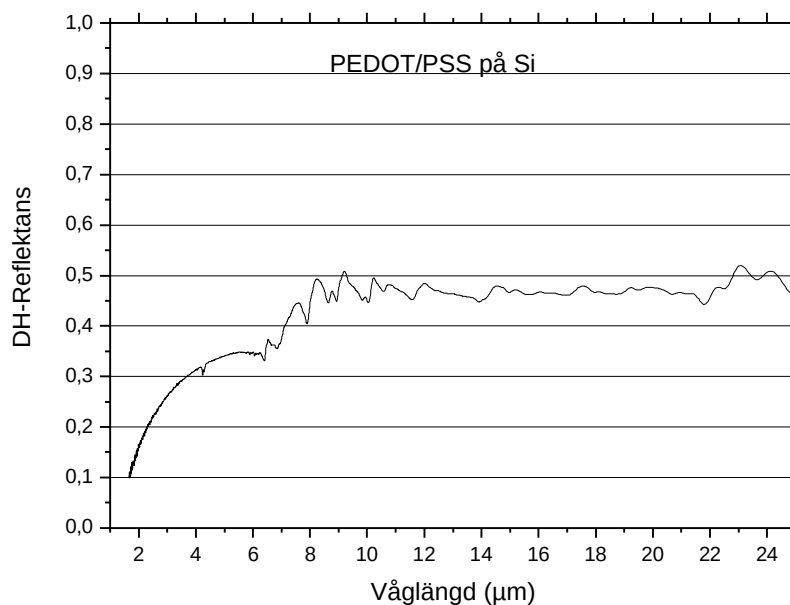
Inledande experiment med elektrokemisk dopning planeras. Polyetylendioxytiofen polystyren sulfonat (PEDOT: PSS) är inköpt från Bayer. Som elektrolyt har vi valt acetonitril. Ambitionen är att belägga ett lämpligt substrat med en tunn ledande polymerfilm. Vår förhoppning är att med hjälp av spänningsförändring kunna styra en färgförändring när filmen placeras i en elektrolyt och därigenom blir dopad [39].

6.3 Materialkaraktisering inom Vis-IR

För att undersöka de optiska egenskaperna hos ledande konjugerade polymerer inom Vis-IR-området kommer olika material att karakteriseras med en Cary 5G spektrometer inom Vis-NIR (400-2500 nm) och en Bruker IFS 55 FTIR-spektrometer inom IR-området (1.6-25 μm). Spektrometrarna kan utrustas med integrerande sfär för att mäta både transmission och reflektion på diffust ljusspridande ytor. För transmittansmätningar inom IR-området krävs att polymerfilmen appliceras på ett Si-substrat (polerat på båda sidorna) som transmittar ljus med våglängder över ca 1 μm . Polymermaterial med olika grad av dopning kan vara intressanta att mäta för att se hur de optiska egenskaperna inom IR-området påverkas. Dessutom vill vi se hur den optiska karakteristiken förändras då en spänning appliceras över filmen, vilket kräver elektroder över strukturen. Mätningarna kan då utgöra grund för att bedöma om ledande konjugerade polymerer kan styra emissiviteten inom IR-området.

Några inledande försök har gjorts med en PEDOT: PSS-beläggning på ett Si-substrat. IR-transmissionen genom skiktet var helt obefintlig. Däremot var resultaten beträffande IR-reflektansen intressantare. Reflektansen mättes med integrerande sfär (DH-reflektans) inom

IR-området. Inom NIR-området var reflektansen relativt låg medan den successivt ökade mot 50 % för längre våglängder, se figur 6.2.



Figur 6.2 IR-reflektansen hos PEDOT: PSS på Si-substrat, mätt med integrerande sfär.

7. Sammanfattning och slutsats

Polymerer

I inledningen finns en kortfattad beskrivning av ledande polymerers kemiska och elektroniska strukturer. Där beskrivs kortfattat även laddningstransporten hos polymerer. Polyacetylen och polytiofen har valts ut som modellmolekyler, dels på grund av sin enkelhet, och dels för att vi till en början kommer att jobba med en variant av polytiofen (PEDOT: PSS). Valet föll på denna polymer då den är välkänd och finns att köpa kommersiellt. Därtill är den stabil under normalt tryck och rumstemperatur. Vi bör fortsätta att utöka våra kunskaper vad gäller polymerstrukturer. Det är skillnad mellan fasta polymerer (kristallina och amorfa) och andra "vanliga" fasta material. Polymerer består ofta av flera polymerkedjor med viss oreda, utan enkel repeterbarhet. Detta har stor betydelse för både elektrontransport och optiska processer hos polymeren. Vi bör även lära oss mer om processtekniker vad gäller polymerytor. Andra viktiga områden att gå vidare med är yt- och gränsskiktsegenskaper. Vad händer till exempel i ytskikt polymer-polymer, eller polymer-metall?

IR

Nästan inga forskningsresultat har publicerats om styrbarhet i IR-området för konjugerade polymerers optiska egenskaper. Polymererna har absorptionsband i IR, vilket leder till hög emission i vissa våglängdsområden. Vid val av polymer kan dessa områden i någon mån väljas så att de inte ligger i olämpliga delar av spektrat. Dopade konjugerade polymerer uppvisar metall-likhet vid låga frekvenser (likspänning) och höga frekvenser (synligt ljus). Huruvida detta även gäller däremellan, dvs i IR- och mikrovågsområdena behöver utredas mer. Vidare arbete bör inriktas mot:

- Studier av olika möjliga metoder att styra polymerers egenskaper i IR-området.
- Vid val/design av polymer placera absorptionsband endast i de delar av spektrat där hög emittans önskas.
- Undersökning av möjligheten att vrida molekyler på ett kontrollerat sätt. Då kan urvalsreglerna för dipolmoment utnyttjas på sådant sätt att vibrationsmoder/ (absorptionstoppar) aktiveras eller deaktiveras efter användarens önskemål.
- Studier av PLED egenskaper för komponenter baserade på polymerer med låga bandgap. Dessa kan komma att ge en aktiv yta i NIR-området (700-1100 nm)

Radarabsorbenter

Ledande polymerer har på senare år blivit intressant som förlustmaterial i olika typer av radarabsorbenter. Anledningen till detta är att noggrant bestämda skikt kan tillverkas med stor variation i resistiviteten. En polymer kan relativt enkelt appliceras på olika typer av bärarmaterial tex textil eller plastfolie. Intressantast är den potentiella möjligheten att styra de elektriska egenskaperna som bör studeras. Två huvudgrupper som beror på tillverkning och bärarmaterial är resistiva skikt (enbart elektriskt resistiva egenskaper) och impedansskikt (även elektriskt reaktiva egenskaper). Hos absorbenter av denna typ är tjockleken hos de ingående dielektriska skikten av vital betydelse för absorbentens reflektionsegenskaper och ytresistansen är en karaktäristisk parameter som beror av ett materials konduktivitet och permeabilitet. Ett exempel på radarabsorbent med impedansskikt är kretsanalogiabsorbent där skikten består av periodiska mönster av enkla element som inte har elektrisk kontakt med varandra och där induktiv och kapacitiv koppling sker mellan elementerna. Polymerer i form av tunna förlustskikt måste kunna karaktäriseras och definieras utifrån de elektriska egenskaperna i mikrovågsområdet, varför ny mät-kavitet skall införskaffas.

Vidare arbete bör i ett första skede inriktas mot (i kronologisk ordning):

- Inköp av mätkavitet för mätning på tunna skikt.
- Fortsatt litteraturstudie.
- Tillverkning av resistiva skikt baserade på ledande polymerer, samt utveckling av lämpliga appliceringsmetoder på olika bärarmaterial.
- Utveckling av tillverkningsmetod för att noggrant kunna bestämma ytresistansen.
- Tillverkning av en/några enkla radarabsorbenter med dessa skikt.
- Studier av metoder för tillverkning av komplexa impedansskikt.
- Studier av metoder för styrning av ytresistansen.

Displayer i VIS-NIR

För närvarande sker en hel del civil forskning utanför FOI med avseende på böjbara displayer, där polymerer antingen ingår i strukturen för att uppnå böjbarhet eller/och ingå som ett aktivt elektro-optiskt material. T.ex. har man utvecklat olika varianter av vätskekristallina polymerfilmer, ljusemitterande ledande polymerer och styrbara pigment i polymerstrukturer. Denna polymerteknik medger stora möjligheter inom avancerade kamouflagessystem, där de allt efter behov kan komma att anpassa mönster och färg efter rådande bakgrund.

Som tidigare nämnts så utvecklas sådana displaysystem för tillämpningar inom det synliga området och för NIR-området för bl.a. fiberoptisk kommunikation. För kamouflagetillämpningar inom IR-området krävs dock nya forskningsinsatser som möjliggör att ett displaysystem dessutom kan kontrollera emissiviteten inom IR-området, antingen integrerat i själva displayskikten eller som separata skikt. Här måste vi gå vidare genom att undersöka hur ett sådant system kan realiseras och vilket eller vilka displaytekniker för det visuella området som är kompatibla med funktion inom IR och dessutom, i ett kanske något längre perspektiv, för radarområdet. Som ett första steg kan frågeställningarna t.ex. vara:

- Kan befintliga skikt i en LCD bytas ut mot material som transmitterar inom IR och därmed använda ett underliggande IR-aktivt skikt?
- Kan ett överliggande IR-aktivt skikt som transmitterar synligt ljus konstrueras?
- Hur påverkas IR-reflektansen hos en ledande konjugerad polymer vid olika typer av dopning och när spänning och ström över strukturen ändras?
- Kan elektroforetiskt bläck styra IR-reflektansen?

Framtida arbete

Vid FOI har tidigare material för statisk signaturanpassning i IR- [40] och mikrovågsområdet [41] studerats separat. Inom projektet styrbara signaturmaterial skall dynamiska (styrbara) egenskaper studeras inom alla militärt intressanta våglängdsområden. Denna rapport visar att konjugerade polymerer har egenskaper som är intressanta för tillämpningar inom signaturanpassning och därför förtjänar att undersökas närmare, både teoretiskt och experimentellt. Det måste närmare utredas vilka konflikter som kan finnas i val av material utifrån olika våglängdsområden, samt vad som kan samutnyttjas tex när det gäller styrning av reflektans med ledande polymerer.

Tack

Författarna tackar Jan Fagerström för beräkningarna som givit de fina bilderna på molekylorbitaler och Försvarmakten för finansiellt stöd.

8. Referenser

- [1] Shirakawa, H., *et al.*, *J Chem Soc Chem Comm*, 579 (1977).
- [2] Hoffman, R., *Solids and Surfaces: A Chemists View on Bonding in Extended Structures*. (VHC Verlagsgesellschaft mbH) D-6940 Weinheim 1988.
- [3] Sheng, P., *Phys. Rev. B*, **27** 2583 (1980).
- [4] Mott, N. F. and Davis, E. A., *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials* (Clerendon) Oxford 1979.
- [5] Carlberg, C., *Electrochemistry of Conjugated Polymers*, PhD Thesis, Department of Physics and Measurement Technology, Linköping University 1996.
- [6] Salisbury, W. W., *Absorbent Body for Electromagnetic Waves*, 1952.
- [7] Bergquist, Å. *Mikrovågsabsorberande skikt*, 1958.
- [8] Naishadham, K. and Kabada, P. K., Measurement of the Microwave Conductivity of a Polymetric Material with Potential Application in Absorbers and Shielding, *IEE Trans. On MTT*, **39** (7) 1158-1164 (1991).
- [9] Wong, T. C. P., *et al.*, Large area conducting polymer composites and use in microwave absorbing material, *Electronics Letters*, **28** (17) 1651-1653 (1992).
- [10] Chambers, B., *et al.*, Characterization and modelling of conducting polymer composites and their exploitation in microwave absorbing materials.
- [11] Truong, V. T., *et al.*, Dielectric properties of conducting polymer composites at microwave frequencies, *Journal of Materials Science*, **20** 4331-4338 (1994).
- [12] Wright, P. V., *et al.*, Electrical characteristics of polypyrrole composites at microwave frequencies, *Advanced Materials for Optics and Electronics*, **4** 253-263 (1994).
- [13] Wong, T. C. P., *et al.*, Fabrication and evaluation of conducting polymer composites as radar absorbers.
- [14] Kuhn, H. H., *et al.*, *Electrically Conducting Textiles*, Handbook of Conducting Polymers" (Marcel Dekker, Inc) 1998.
- [15] Kuhn, H. H., *et al.*, Properties of Polypyrrole Treated Textiles for Advanced Applications, *ANTEC '91*, pp 760 - 764 (1991).
- [16] Wong, T. C. P., Characterisation of Conducting Polymer-Loaded Composite Materials at Oblique Incidence and Their Application in Radar Absorbers, *Proc. IEE 9th Conf. on Antennas and Propagation*, 1995.
- [17] Barnes, A., *et al.*, Control of Conductivity at Microwave Frequencies in a Poly(aniline hydrochloride)-silver-polymer electrolyte composite material, *Electronics Letters*, **32** (4) 358-359 (1996).
- [18] Sengupta, L. C. and Spurgeon, W. A., Dielectric Properties of Polymer Composites Prepared from Conductive Polymer Treated Fabrics, 6th International SAMPE Electronics Conference, 1992.
- [19] Popovic, D., *Introductory Engineering Electromagnetics* (Addison-Wesley Publishing Company) 1973.
- [20] Chambers, B., Frequency Tuning Characteristics of Capacitively Loaded Salisbury Screen Radar Absorber, *Electronics Letters*, **30** (19) (1994).
- [21] Tiot, L. J. D., The Design of Jauman Absorbers, *IEEE Antennas and Propagation Magazine*, **36** (6) (1994).
- [22] Chambers, B., Frequency tuning characteristics of an adaptive Jaumann radar absorber incorporating variable impedance layer, *Electronics Letters*, **30** (19) (1994).
- [23] Chambers, B., *et al.*, Internal monitoring of the frequency response of a dynamically adaptive radar absorbing material, *Electronics Letters*, **30** (19) (1994).
- [24] Chambers, B., *et al.*, Progress in adaptive radar absorbing materials, *Proc. 15th AMTA Symposium*, 1993.
- [25] Internet.

- [26] Önnegren, J. and Jonsson, R., Mikrovågsegenskaper hos optiskt styrda kiselskivor, 1997.
- [27] Önnegren, J. and Jonsson, R., Mikrovågsegenskaper hos styrda kiselskivor vid pulsad optisk belysning, 1999.
- [28] Kariis, H., Adsorption of Organic Phosphines and Thiols on Metal Surfaces, PhD Theses, Department of Physics and Measurement Technology, Linköping University 1998.
- [29] Azzam, R. M. A. and Bashara, N. M., Ellipsometry and Polarized Light (North-Holland) Amsterdam 1987.
- [30] *Armed Forces Journal*, **July** 50-52 (2003).
- [31] Penterman, R., *et al.*, Single-substrate liquid-crystal displays by photo-enforced stratification, *Nature*, **417** 55-58 (2002).
- [32] Friend, R. H., Electroluminescence in conjugated polymers, *Nature*, **397** 121-128 (1999).
- [33] Burroughes, Light-emitting diodes based on conjugated polymers, *Nature*, **347** 539-541 (1990).
- [34] Brabec, C. J., *et al.*, A Low-Bandgap Semiconducting Polymer for Photovoltaic Devices and Infrared Emitting Diodes, *Advanced Functional Materials*, **12** (10) 709-712 (2002).
- [35] Liao, L. S., High-efficiency tandem organic light-emitting diodes, *Applied Physics Letters*, **84** 167 (2004).
- [36] Internet 2004 <http://www.eink.com>.
- [37] Comiskey, B., *et al.*, An electrophoretic ink for all-printed reflective electronic displays, *Nature*, **394** 253-255 (1998).
- [38] Gelinck, G. H., Flexible active-matrix displays and shift registers based on solution-processed organic transistors, *Nature Materials*, **3** 106 (2004).
- [39] Andersson, P., *et al.*, Active Matrix Displays Based on All-Organic Electrochemical Smart Pixels Printed on Paper, *Advanced materials*, **14** (20) 1460-1464 (2002).
- [40] Hallberg, T., *et al.*, Optiska signaturmaterial: Slutrapport, 2003.
- [41] Ousbäck, J.-O., Projekt avancerade radarabsorbenter, slutrapport, 2003.