

Спектральные свойства композитов на основе углеродных нанотрубок и полипропилена в миллиметровом и сантиметровом диапазонах электромагнитных волн

Гарин Б.М., Мериакри В.В., Мурмушев Б.А., Пархоменко М.П., Чигряй Е.Е., Чмутин И.А., Фонгратовски С.В., Солосин В.С., Денисюк Р.Н., Федосеев Н.А.
ФИРЭ им. В.А.Котельникова РАН, Фрязино, Московская обл., Россия
E-mail: garin@ms.ire.rssi.ru

Ван Ч., Жу Дж.

Национальный Центр Нанонауки и Технологии, Пекин, Китай

Исследованы частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости в материалах на основе многостенных углеродных нанотрубок в широких диапазонах частот 10–300 ГГц и температур 78–400 К. Наблюдается максимум диэлектрических потерь в миллиметровом диапазоне. Параметры материалов не зависят от температуры в пределах погрешности измерений. Предложена теоретическая модель, объясняющая природу диэлектрических потерь и описывающая их спектр в рассматриваемой области частот.

Введение

Наука и технология углеродных нанотрубок (УНТ) имеет быстрое развитие в настоящее время [1–4]. В частности, УНТ применимы для разработки перспективных материалов для широкодиапазонных поглотителей электромагнитных волн. УНТ предоставляют возможности для создания материалов с регулируемыми диэлектрическими и магнитными параметрами в широких границах. Такие материалы эффективны для создания лёгких по весу и тонких поглотителей с подходящими величинами коэффициента отражения [4].

До настоящего времени диэлектрические и оптические параметры УНТ и композитов на их основе остаются мало исследованными в достаточно широком частотном и температурном диапазонах. Расширение одновременно как частотного, так и температурного диапазонов измерений принципиально увеличивает возможности выявления природы наблюдаемых явлений, т.к. различные физические механизмы характеризуются, как правило, специфическими сочетаниями частотных и температурных зависимостей.

В настоящей работе проведено систематическое исследование комплексной диэлектрической проницаемости композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в полипропиленовой матрице в широких диапазонах частот 10–300 ГГц и температур $T = 78–400$ К.

В целях удобства исследований свойств нанотрубок были изготовлены четыре образца композитов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в пропиленовой матрице с различными объёмными концентрациями МУНТ от 0,25 до 2,5 %. В таких материалах с относительно малыми концентрациями УНТ потери волны на толщине образца не слишком велики и приемлемы для измерений.

Были использованы МУНТ марок L-MWNT-10 (обозначаемые далее как K1), S-MWNT-4060 (обозначаемые далее как K2) и L-MWNT-4060 (обозначаемые далее как K3) производства Shenzhen Nano-Technologies Port Co., Ltd (Китай). Композиционные

материалы на их основе в качестве наполнителя и полипропилена в качестве матрицы получали смешением нанотрубок и полипропилена при температуре выше температуры плавления полимера с использованием смесителя типа "Брабендер" с дальнейшим прессованием полученной смеси в пресс-форме. Объёмные концентрации МУНТ в композите составляли: 0,25, 0,5, 1,5 и 2,5 % в образцах 1, 2, 3 и 4 соответственно. Геометрические размеры образцов в виде плоскопараллельных пластин составляли $24 \times 22 \times 0,46 \text{ мм}^3$, $26 \times 21 \times 0,465 \text{ мм}^3$, $45 \times 27 \times 0,285 \text{ мм}^3$ и $53 \times 22 \times 0,475 \text{ мм}^3$ в образцах 1, 2, 3 и 4 соответственно.

Методы измерений

На разных частотах использовалось разное оборудование и применялись разные методики измерения параметров материалов.

В сантиметровом (СМ) диапазоне применялся резонаторный метод на основе металлических резонаторов [4]. Образец через тонкую щель в резонаторе помещался в область пучности электрического поля. Данный метод позволяет измерять образцы весьма малых размеров: тонкие полоски с длиной ~ 10 мм, шириной ~ 20 мм и толщинами $\sim 0,1$ – $0,2$ мм. При этом возможно измерение параметров образцов с крайне малым количеством нанотрубок, включая образцы концентрированных нанотрубок с весом $\sim 0,01$ мг.

В миллиметровом (ММ) диапазоне, в полосах частот 26–38 и 120–140 ГГц, применялись два панорамных измерителя КСВН. Комплексные параметры материала, такие как действительная n и мнимая k части показателя преломления, действительная $\varepsilon' = n^2 - k^2$ и мнимая $\varepsilon'' = 2nk$ части диэлектрической проницаемости, рассчитывались из измеренных двух величин двумя способами: а) из коэффициентов отражения от образца и прохождения в образце; б) из двух коэффициентов отражения от образца: без металлического экрана и с металлическим экраном на задней (теневого) поверхности образца, с обеспечением двойного прохода волны через образец, выявляющего поглощение в образце. Применялись методики, описанные, в частности, в [5].

На коротковолновом краю ММ диапазона, при частотах ~ 300 ГГц, использовалась квазиоптическая установка с лампой обратной волны в качестве генератора волн. Методики определения комплексных параметров материала из измеряемых величин аналогичны описанным выше.

В температурных измерениях при низких температурах, вплоть до азотных, использовалась специально изготовленная многослойная кювета, содержащая наружную кювету из малопоглощающего пористого фторопласта и наружную кювету из твёрдого пенопласта. Данная кювета, с внутренним объёмом $\sim 1000 \text{ см}^3$, сохраняет жидкий азот в течение ~ 10 мин. Это позволяет проводить измерения при промежуточных температурах от температуры жидкого азота до комнатной. В этих измерениях для измерения температуры использовался градуированный полупроводниковый терморезистор.

Результаты измерений

Результаты измерений действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в описанных выше четырёх образцах композитов на основе МУНТ в диапазоне частот $f = 10\text{--}300$ ГГц при комнатной температуре представлены в Табл. 1 и на Рис. 1 и 2.

Образец		Частота							
№.	Тип, Конц. МУНТ	$f_0 = 11$ ГГц		$f_1 = 30$ ГГц		$f_2 = 138$ ГГц		$f_3 = 274$ ГГц	
		ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''
1	NT26(K1) 0,25 % об.	2,48	0,049	2,27	0,6	2,89	0,1	2,91	0,03
2	NT8(K2) 0,5 % об.	2,6	0,043	2,39	0,85	3,24	0,2	2,47	0,06
3	NT2(K3) 1,5 % об.	5,84	0,84	5,13	1,8	5,2	1,0	4,59	0,8
4	NT13(K2) 2,5 % об.	5,95	0,65	6,05	2,2	5,2	1,4	5,44	1,3

Табл. 1. Данные измерений комплексной диэлектрической проницаемости в композитах ПП+МУНТ в диапазоне частот 10–300 ГГц при комнатной температуре.

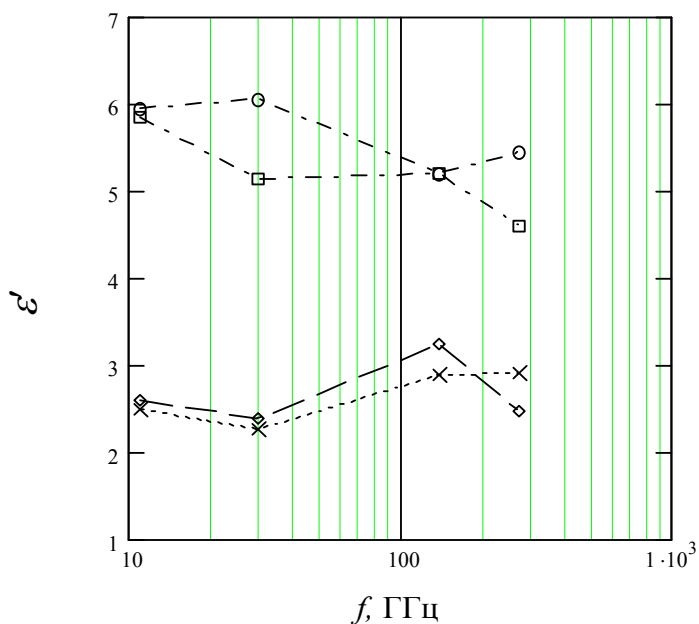


Рис. 1. Частотные зависимости ϵ' : точки \times , \diamond , \square , и o – образцы 1, 2, 3 и 4 соответственно.

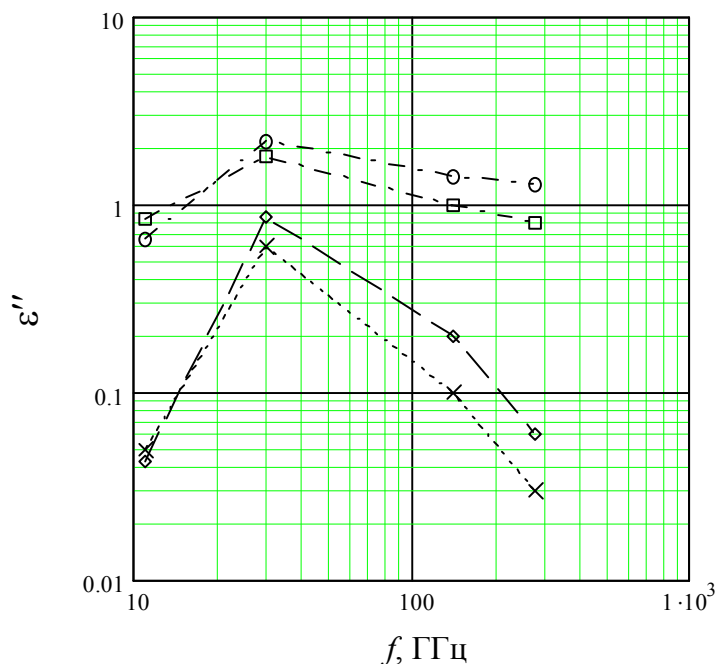


Рис. 2. Частотные зависимости ϵ'' : точки \times , \diamond , \square , и \circ – образцы 1, 2, 3 и 4 соответственно.

Были произведены также измерения параметров данных образцов при различных температурах, $T = 78\text{--}400$ К, на частотах 30, 138 и 274 ГГц. Измерения при более высоких температурах не были возможны, т.к. температура плавления полипропилена лишь немного превышает 400 К. При этом выявление комплексных параметров материала из измеряемых величин возможно было лишь с использованием указанного выше способа б) (с использованием отражения с металлическим экраном), т.к. измерение коэффициента прохождения в низкотемпературной кювете было невозможно.

Из проведенных измерений следует, что параметры материалов практически не зависят от температуры в пределах погрешности измерений в указанном диапазоне температур.

Обсуждение экспериментальных результатов и сопоставление с теорией

Величина действительной части диэлектрической проницаемости ϵ' композита с малой концентрацией наполнителя состоит из двух компонент: $\epsilon' = \epsilon'_1 + \epsilon'_2$, где $\epsilon'_1 \approx 2.2$ соответствует ϵ' матрицы (полипропилена), а ϵ'_2 соответствует вкладу наполнителя – МУНТ с объёмными концентрациями 0.25, 0.5, 1.5 и 2.5 % в образцах 1, 2, 3, и 4 соответственно.

Из Рис. 1 видно, что величины ϵ'_1 и ϵ'_2 практически не зависят от частоты в пределах погрешности измерений. Это можно объяснить тем, что в данном диапазоне как в МУНТ, так и в полипропилене, основная часть величины ϵ' определяется поляризацией на связанных зарядах в веществе, дисперсия которой соответствует значительно более высоким частотам (ИК диапазон и более высокие частоты). С другой стороны, указанный

выше общий вклад МУНТ в ϵ' в образцах должен быть пропорционален концентрации МУНТ. Экспериментальные данные хорошо согласуются с этим.

На Рис.2 представлены экспериментальные данные о частотных зависимостях мнимой части диэлектрической проницаемости в указанных выше четырёх образцах в рассматриваемом широком диапазоне.

В данном случае диэлектрические потери полностью обусловлены нанотрубками, содержащимися в полимере, т.к. в полимерах типа полиэтилена и пропилена, относящихся к наименее поглощающим материалам, в ММ диапазоне $\epsilon'' \sim 10^{-3}$ [6]. Различия в абсолютных величинах потерь в разных образцах хорошо коррелируют с концентрациями МУНТ в этих образцах.

Наблюдается максимум в частотной зависимости $\epsilon''(f)$, частота которого f_{\max} расположена в ММ диапазоне и по величине близка для разных образцов. Для объяснения наблюдаемого спектра $\epsilon''(f)$ можно предположить что нанотрубки в композите распределены неравномерно: имеются области, в которых нанотрубки группируются в конгломераты (кластеры) из многих нанотрубок, находящихся в электрическом контакте между собой. Это связано с тем, что при изготовлении композита сепарирование нанотрубок в объёме композита, в частности, с помощью ультразвука, требует значительных усилий и времени. И значительная часть нанотрубок не являются изолированными. Подобное явление известно для материалов родственной природы: композитов на основе сажи в полимерной матрице [7]. В указанной работе исследовались электрические свойства композиционных материалов на основе этиленбутилакрилата и ацетиленовой сажи. Показано, что сажа образует в полимере агрегаты (кластеры). Эффективная концентрация сажи в этих агрегатах выше, чем средняя концентрация сажи по образцу. Увеличением концентрации сажи в образце приводит к увеличению количества кластеров, эффективная же концентрация сажи в кластерах не изменяется.

Кластеры в исследованных нами образцах первом приближении можно описать моделью цепи из последовательно соединённых между собой проводников двух видов: электропроводность в одном виде проводников во много раз выше, чем в другом виде. Первый вид соответствует нанотрубкам с высокой внутренней электропроводностью, а второй – внешним электрическим контактам между разными нанотрубками, характеризуемым большими величинами сопротивлений. В таком кластере время установления электрического равновесия в переменном электрическом поле соответствует времени релаксации Максвелла τ в проводящей среде. Его величина не зависит ни от размеров, ни от формы кластера и определяется лишь электропроводностью среды, в данном случае – средней электропроводностью внутри объёма кластера σ_{ext} : $\tau = \epsilon_0 / \sigma_{\text{ext}}$, где ϵ_0 – электрическая постоянная в системе СИ. Процесс диэлектрической релаксации в такой системе аналогичен процессу дебаевской дипольной релаксации. При этом частотная зависимость потерь определяется временем релаксации τ :

$$\epsilon'' = \frac{A\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1)$$

где A – постоянный коэффициент, определяющий общий уровень потерь. При $\omega = \tau^{-1}$ зависимость (1) имеет максимум. Физический смысл быстрого уменьшения потерь $\sim \omega$ в (1) с понижением частоты при $\omega\tau: \ll 1$ связан с тем, что при таких низких частотах разность между фазой поляризации кластера во внешнем переменном гармоническом электрическом поле и фазой поля (т.е. угол потерь) уменьшается с понижением частоты и стремится к нулю при $\omega \rightarrow 0$, так как всё больше облегчается установление электрического равновесия в кластере.

Нами проведено сопоставление зависимости (1) с наблюдаемыми спектрами в широком диапазоне в исследуемых четырёх образцах, представленных на Рис. 2. Частоты максимумов потерь $f_{\max} = \omega_{\max}/2\pi$ близки между собой. Получено хорошее согласие при $\tau: \approx 2,5 \cdot 10^{-12}$ сек. (что соответствует частоте максимума потерь $f_{\max} \approx 66$ ГГц и средней электропроводности в объёме кластера, являющейся внешней по отношению к нанотрубкам, $\sigma_{\text{ext}} \approx 0,4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$, где единица измерения Сименс $\text{См} \equiv \text{Ом}^{-1}$) и при коэффициентах $A = 0,5, 1,0, 3,0, 5,0$, пропорциональных концентрациям МУНТ в образцах 1, 2, 3, 4 соответственно. В качестве примера, на Рис. 3 представлено сопоставление экспериментальных зависимостей $\varepsilon''(f)$ с теоретическими для двух образцов (1 и 4) с максимально различающимися, на порядок, концентрациями МУНТ.

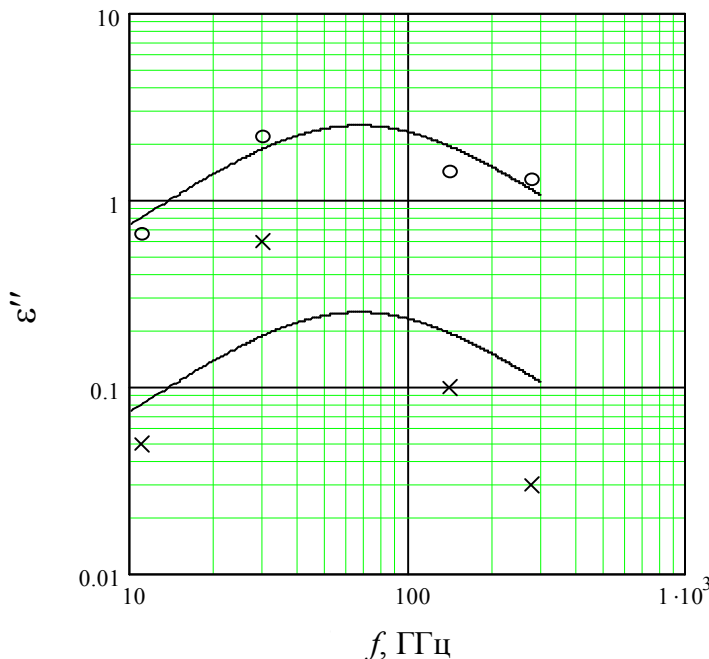


Рис. 3. Частотные зависимости ε'' в двух образцах (1 и 4) с различающимися на порядок концентрациями многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ): сплошные линии – теоретические зависимости; точки \times и o – образцы 1 и 4 (0.25 и 2.5 % объёмной концентрации МУНТ) соответственно.

Выявленная электропроводность внутри кластера σ_{ext} во много раз ниже внутренних электропроводностей нанотрубок, как продольных ($\sim 10\text{--}1000 \text{ См/см}$), так и поперечных ($\sim 0,1\text{--}10 \text{ См/см}$). Это можно объяснить значительно большими сопротивлениями

контактов между нанотрубками по сравнению с внутренними сопротивлениями трубок. При этом во всех образцах наблюдаемые частоты максимумов f_{\max} сравнительно близки между собой, а значит, и величины электропроводностей в кластерах σ_{ext} близки между собой. Это можно связать с тем, что внутренние параметры кластеров относительно инвариантны, т.к. определяются свойствами самих нанотрубок и не зависят от размеров и формы кластеров.

В исследованных образцах коэффициенты A в (1) по порядку величины близки к единице. Отсюда следует, как видно из выражения (1), что при $\omega\tau: \gg 1$, в первом приближении, величины потерь ε'' соизмеримы с величиной $\sigma_{\text{ext}} / \varepsilon_0 \omega$, равной потерям в сплошной проводящей среде, в которой проводимость обусловлена свободными носителями заряда (тока), с величиной электропроводности $\sigma = \sigma_{\text{ext}}$, при условии $\omega\tau_p \ll 1$, где τ_p – время релаксации носителей заряда по импульсу [8]. Отсюда следует, что кластеры по суммарному объёму занимают значительную часть объёма композита, и при небольшом увеличении концентрации нанотрубок возможно возникновение перекрытия кластеров, т.е. перколяция, в результате которой происходит резкий переход композита из состояния изолятора в состояние сплошного проводника.

Отметим, что изолированные нанотрубки, не включенные в кластеры, практически не вносят вклад в диэлектрические потери, т.к. времена максвелловской релаксации в них $\tau = \varepsilon_0 / \sigma$ крайне малы по сравнению с временем релаксации в кластере, т.к. их внутренние электропроводности $\sigma \gg \sigma_{\text{ext}}$, и в рассматриваемом диапазоне, отвечающем условию $\omega\tau \ll 1$, множитель $\omega\tau$ в (1) крайне мал по сравнению со случаем кластеров. В данном случае угол отставания фазы поляризации нанотрубки в гармоническом переменном электрическом поле от фазы поля (угол потерь) пренебрежимо мал.

Заключение

Впервые проведены систематические исследования диэлектрических свойств материалов на основе углеродных нанотрубок в широких диапазонах частот 10–300 ГГц и температур $T = 78\text{--}400$ К.

Исследованы частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости в композитных материалах с многостенными углеродными нанотрубками в полипропиленовой матрице. Обнаружен максимум диэлектрических потерь в миллиметровом диапазоне.

Предложена теоретическая модель, объясняющая природу диэлектрических потерь на основе представления о том, что нанотрубки группируются в кластеры, в которых нанотрубки находятся в электрическом контакте между собой со значительно более низкой проводимостью контактов по сравнению с внутренней проводимостью нанотрубок. Данная модель хорошо описывает спектр диэлектрических потерь во всём широком диапазоне частот проведенного исследования.

Из проведенных температурных измерений следует, что параметры материалов не зависят от температуры в пределах погрешности измерений. Это можно связать с тем, что потери обусловлены электрической проводимостью неполупроводникового типа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 06-02-39032) и Национального

Фонда Естественных наук, Китай.

Литература

1. Thomas A. Adams II, «Physical Properties of Carbon Nanotubes», 2000; web-сайт: <http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/ntproperties/>.
2. Томишко М.М., Алексеев А.М., Томишко А.Г., и др., "Углеродные нанотрубки – основа материалов будущего", Нанотехника, 2004, №1, сс. 10–15.
3. М.М. Томишко, И.А. Чмутин, О.В. Демичева, Е.И. Шклярова, "Электрические и магнитные свойства многостенных углеродных нанотрубок, полученных термокаталитическим методом". Четвертая Международная конференция "УГЛЕРОД: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология", М., 26–28 октября 2005, Сборник трудов, Издательство МГУ, 2005, с. 119.
4. Н.Е. Казанцева, Н.Г. Рывкина, И.А. Чмутин, «Перспективные материалы для поглотителей электромагнитных волн», Радиотехника и электроника, 2003, Т. 48, № 2, сс. 173–184.
5. В.В. Мериакри, М.П. Пархоменко, Е.Е. Чигряй, «Новые методы измерения комплексного коэффициента преломления сильно поглощающих материалов при одностороннем доступе», Электромагнитные волны и электронные системы, 2008, т. 13, №1, сс. 58–60.
6. E.M. Amrhein, H. Heil, "Dielectric absorption of polymers from the millimeter to the far infrared region" J. Phys. Chem. Solids, 1971, Vol. 32, No. 8, pp. 1925–1933.
7. K.-M. Jager, D.H. McQueen, "Thermal Stabilities of Electrical Properties of EBA/CB Composites", Kautschuk Gummi Kunststoffe, Vol. 52, No. 11, 1999.
8. Ф. Блатт. Физика электронной проводимости в твёрдых телах. М.: Мир, 1971.