

05:06

Комплексная диэлектрическая проницаемость композитов на основе диэлектрических матриц и входящих в их состав углеродных нанотрубок

© Д.А. Усанов, А.В. Скрипаль, А.В. Романов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410012 Саратов, Россия
e-mail: UsanovDA@info.sgu.ru

(Поступило в Редакцию 3 июня 2010 г.)

По спектрам пропускания электромагнитного излучения СВЧ-диапазона, взаимодействующего с исследуемым образцом, определена комплексная диэлектрическая проницаемость композитов, созданных на основе эпоксидного двухкомпонентного клея с различной объемной концентрацией включений в виде многослойных углеродных нанотрубок и частиц мелкодисперсного графита. В результате решения обратной задачи по зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композита от объемной доли входящих в состав композита углеродных нанотрубок определены их диэлектрическая проницаемость и среднее значение удельной объемной электропроводности.

Введение

Одним из возможных применений композитов на основе диэлектрических матриц с проводящими включениями является создание радиопоглощающих материалов, используемых как в системах, обеспечивающих электромагнитную совместимость современных радиоэлектронных устройств, так и в системах типа „stealth“, уменьшающих коэффициент отражения электромагнитного излучения СВЧ-диапазона от зондируемых объектов [1,2].

В таких композитах в качестве наполнителей полимерных диэлектрических матриц на основе поликапролактана, ненасыщенного полиэстера, полипропилена. эпоксидной смолы используются частицы углерода, короткие углеродные волокна, углеродные нановолокна, многослойные углеродные нанотрубки [1–6]. Использование углеродных нанотрубок позволяет при относительно тонких слоях композита и малых весовых объемных долях нанотрубок и, следовательно малом весе, в широкой полосе частот (до 5 GHz) обеспечить значительный (до 10 dB) коэффициент поглощения электромагнитного излучения СВЧ-диапазона. Такие характеристики обусловлены как геометрическими размерами индивидуальных нанотрубок (отношение длины к диаметру более 1000), так и их электрофизическими характеристиками, важнейшими из которых являются диэлектрическая проницаемость и электропроводность, изменяющаяся в очень широких пределах [7].

При расчете характеристик отражения и поглощения электромагнитного излучения радиопоглощающих материалов в СВЧ-диапазоне используются модели, основанные на знании материальных констант (диэлектрической и магнитной проницаемости, электропроводности) этих материалов в СВЧ-диапазоне. При использовании композитов на основе диэлектрических матриц с включениями в виде углеродных нанотрубок актуально определение диэлектрической проницаемости и

электропроводности не только композита в целом, как это делали авторы [1,2], но и отдельных входящих в него компонентов, например нанотрубок, физические характеристики которых могут существенно изменяться в процессе образования композита.

Знание характеристик компонентов композита позволяет определить вклад в интегральные характеристики материала в целом каждого из них. Это важно при выявлении роли каждого из компонентов композита при изменении технологического процесса создания композита.

Прямые измерения электропроводности индивидуальных нанотрубок выполняются, как правило, с использованием зондовых методов измерений, что представляет собой технически сложную задачу. Использование СВЧ-методов измерений параметров материалов, с одной стороны, обеспечивает бесконтактность измерений, с другой — обеспечивает возможность одновременного определения диэлектрической проницаемости и электропроводности композитов на основе углеродных нанотрубок. Однако авторы работ [1,2], в которых описаны радиопоглощающие материалы на основе углеродных нанотрубок, применяли СВЧ-методы измерений лишь для определения диэлектрической проницаемости и электропроводности композита как целого, что не позволяет на основании расчетов прогнозировать с приемлемой для практических целей точностью характеристики радиопоглощающих материалов для различных типов наполнителей и их объемных долей и требует проведения значительного объема предварительных экспериментальных исследований.

Целью настоящей работы являлась разработка метода измерений диэлектрической проницаемости и электропроводности отдельных компонент композитов, созданных на основе диэлектрических матриц с включениями из углеродных нанотрубок и частиц мелкодисперсного графита, по спектрам пропускания электромагнитного

излучения СВЧ-диапазона, взаимодействующего с исследуемым образцом композита, и зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композита от объемной доли входящих в состав композита компонентов в результате последовательного решения двух обратных задач [8].

Углеродные нанотрубки и композиты на их основе

Исследуемые образцы, имеющие вид пластин размером $23 \times 10 \times 1$ mm были изготовлены из композитного материала, созданного на основе эпоксидного двухкомпонентного клея (ЭД 20+полиэтиленполиамин) с различной объемной концентрацией многослойных углеродных нанотрубок. Для сравнения электрофизических свойств полученного композита были также изготовлены образцы с различной объемной долей мелкодисперсного графита (размер частиц $\sim 10 \mu\text{m}$). Углеродные нанотрубки были получены газофазным химическим осаждением пропан-бутановой смеси на металлическом катализаторе [9]. Углеродные нанотрубки диспергировались в этиловом спирте при воздействии ультразвука в течение 1 h. Полученная суспензия добавлялась в эпоксидный клей, тщательно перемешивалась до получения однородной массы и заливалась в формочки соответствующего размера. Отверждение клея происходило при комнатной температуре.

Используемые для создания композита углеродные нанотрубки были исследованы методами атомно-силовой микроскопии и комбинационного (рамановского) рассеяния с помощью измерительного комплекса INTEGRA-SPECTRA [10].

В исходном состоянии углеродные нанотрубки представляли собой структуру в виде множества жгутов, на обломанных концах которых различимы пучки из углеродных трубок различной длины.

Были измерены спектры комбинационного (рамановского) рассеяния углеродных нанотрубок в диапазоне $50\text{--}300$ и $350\text{--}6000$ cm^{-1} .

В коротковолновой спектральной области наблюдались два интенсивных пика люминесценции (длина волны лазера накачки $\lambda = 473$ nm) в районе 1360 cm^{-1} (*D*-линия) и 1585 cm^{-1} (*G*-линия) (рис. 1), характерных для трубок с многослойной структурой [11]. С присутствием в спектре комбинационного рассеяния интенсивной *D*-линии связывают наличие в образцах аморфного или микрокристаллического углерода [12].

Отжиг углеродных нанотрубок при температуре выше 400°C привел к значительному уменьшению интенсивности *D*-линии (температура окисления аморфного графита $\sim 380^\circ\text{C}$) [7]. Наблюдается также сдвиг положения *D*- и *G*-линии в сторону меньших волновых чисел, что может быть связано с уменьшением количества графитовых слоев в углеродной трубке [13].

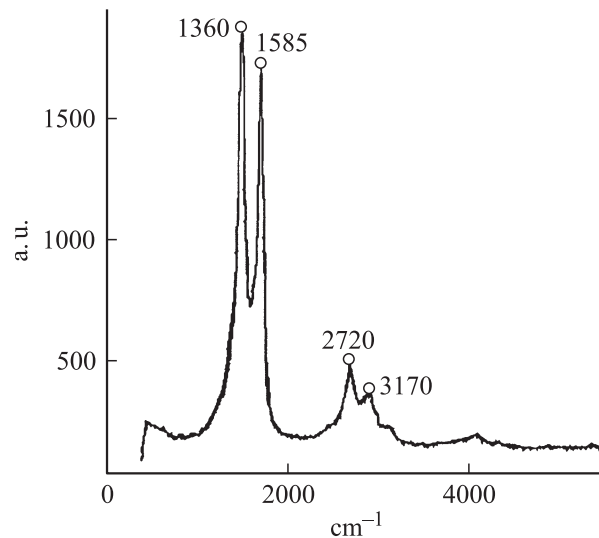


Рис. 1. Спектр комбинационного (рамановского) рассеяния углеродных нанотрубок (длина волны лазера накачки $\lambda = 473$ nm).

На рис. 2 представлена длинноволновая область комбинационного (рамановского) рассеяния от 50 до 300 cm^{-1} (длина волны накачки лазера $\lambda = 633$ nm), спектральные составляющие которой соответствуют так называемым радиальным дышащим модам, характеризующим колебания диаметра углеродных нанотрубок относительно своего среднего значения. Поскольку частота таких колебаний обратно пропорциональна диаметру нанотрубок, то по положению пиков в спектре, приведенном на рис. 2, с использованием выражения $\omega_{RBM} = 12.5 + 223.5/d_{cm}$ [14], где ω_{RBM} — частоты (в cm^{-1}), соответствующие максимумам в спектре на рис. 2, были определены диаметры d_{cm} (в nm) исследуемых углеродных нанотрубок. Расчеты показали, что исследуемые нанотрубки имели диаметры в диапазоне значений от 0.8 до 2.8 nm.

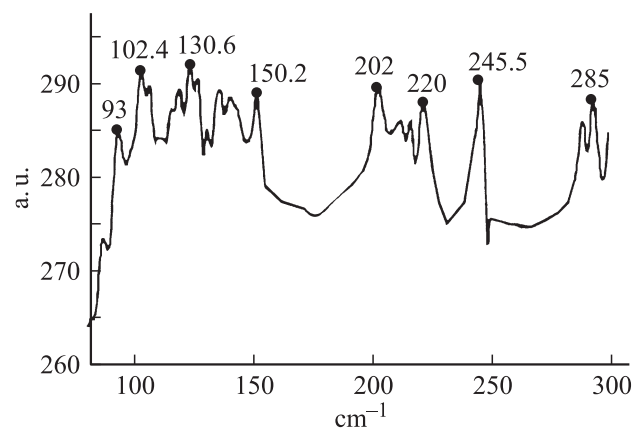


Рис. 2. Длинноволновая область комбинационного (рамановского) рассеяния углеродных нанотрубок (длина волны лазера накачки $\lambda = 633$ nm).

Измерение комплексной диэлектрической проницаемости композитов и углеродных нанотрубок в составе композитов

Определение диэлектрической проницаемости и электропроводности входящих в состав композита компонентов, например углеродных нанотрубок, основывается на последовательном решении двух обратных задач. В результате решения первой обратной задачи по спектрам пропускания электромагнитного излучения СВЧ-диапазона, взаимодействующего с исследуемым образцом композита, определяется комплексная диэлектрическая проницаемость композита как целого. В результате решения второй обратной задачи по зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композита от объемной доли входящих в состав композита компонентов, определяется диэлектрическая проницаемость и электропроводность, например, углеродных нанотрубок.

Для определения комплексной диэлектрической проницаемости исследуемого композита, созданного нами на основе диэлектрических матриц с включениями из углеродных нанотрубок, использовалась микрополосковая структура [15,16] в виде одномерного фотонного кристалла, состоящая из последовательно соединенных отрезков микрополосковой линии передачи с периодически изменяющейся диэлектрической проницаемостью подложки. Четные отрезки были реализованы на подложке из поликора (Al_2O_3), а нечетные в виде отрезков полосковой линии с воздушным заполнением, в которых между полоском и металлическим основанием образовывался воздушный зазор.

С помощью анализатора цепей N5230A Agilent PNA-L Network Analyzer были получены частотные зависимости коэффициента прохождения электромагнитного излучения СВЧ-диапазона через микрополосковую структуру, один из отрезков с воздушным заполнением которой содержал исследуемые образцы с различным объемным содержанием углеродных нанотрубок.

Для расчета коэффициента прохождения электромагнитной волны через микрополосковый фотонный кристалл в квазистатическом приближении использовалась матрица передачи T четырехполюсника сложной структуры, представляющего собой каскадное соединение элементарных четырехполюсников с известными матрицами передачи, которые имеют вид:

$$T = \begin{pmatrix} T[1, 1] & T[1, 2] \\ T[2, 1] & T[2, 2] \end{pmatrix} = T'_N \prod_{i=1}^{N-1} (T''_{i+1} T'_i). \quad (1)$$

Коэффициент прохождения D электромагнитной волны по мощности определяется через элемент $T[1, 1]$ матрицы передачи T :

$$D = \frac{1}{|T[1, 1]|^2}. \quad (2)$$

Для определения комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{comp}} = \epsilon'_{\text{comp}} - i\epsilon''_{\text{comp}}$ композитного материала, который заполнял один из воздушных отрезков микрополосковой линии передачи, необходимо решить обратную задачу [15,16]. По спектрам пропускания электромагнитного излучения, взаимодействующего с микрополосковой структурой с исследуемым образцом, которые обладают резко выраженной частотной зависимостью, при известном теоретическом описании этой зависимости, такая задача решалась с использованием метода наименьших квадратов. При реализации этого метода находится такое значение параметра ϵ_{comp} , при котором сумма $S(\epsilon_{\text{comp}})$ квадратов разностей экспериментальных D_{exp_n} и расчетных значений $D(\epsilon_{\text{comp}}, f_{\text{exp}_n})$

$$S(\epsilon_{\text{comp}}) = \sum_n (D_{\text{exp}_n} - D(\epsilon_{\text{comp}}, f_{\text{exp}_n}))^2 \quad (3)$$

становится минимальной. Искомое значение ϵ_{comp} определяется численным методом с помощью ЭВМ в результате решения уравнения

$$\frac{\partial S(\epsilon_{\text{comp}})}{\partial \epsilon_{\text{comp}}} = 0. \quad (4)$$

На рис. 3 представлены экспериментальные частотные зависимости (дискретные кривые) коэффициента прохождения D электромагнитной волны по мощности через микрополосковую структуру с исследуемым образцом, представляющим собой композит с различной объемной концентрацией ν многослойных углеродных нанотрубок. На этом же рисунке представлены расчетные частотные зависимости (сплошные кривые) коэффициента прохождения D при значениях ϵ_{comp} , которые были определены из решения уравнения (4) при различных значениях ν .

Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости композита от объемной доли входящих в состав композита компонентов была использована для определения диэлектрической проницаемости и электропроводности углеродных нанотрубок и частиц мелкодисперсного графита.

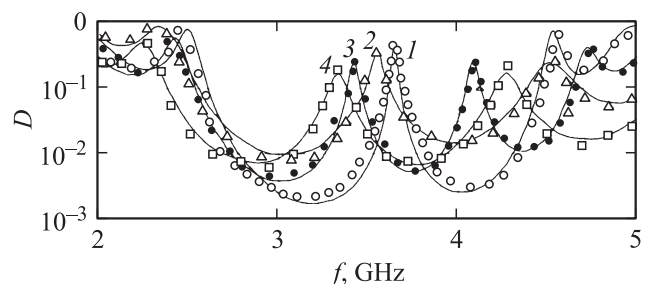


Рис. 3. Экспериментальные (дискретные точки) и расчетные (сплошные кривые) частотные зависимости коэффициента прохождения D электромагнитной волны по мощности через микрополосковую структуру с исследуемым образцом при различных значениях объемной концентрации углеродных нанотрубок ν , а.е.: 1 — 0, 2 — 0.1, 3 — 0.2, 4 — 0.3.

Для математического описания зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композита, содержащего углеродные нанотрубки с диэлектрической проницаемостью ϵ_{cnt} или частицы мелкодисперсного графита с диэлектрической проницаемостью ϵ_c в матрице из эпоксидной смолы с диэлектрической проницаемостью ϵ_0 , от объемной доли включений может быть применена формула Нильсена (Nielsen), которая использовалась авторами [17] для описания свойств наполненных полимеров:

$$\epsilon_{comp}(\epsilon_{cnt}, \nu) = \epsilon_0 \frac{1 + AB(\epsilon_{cnt})\nu}{1 - B(\epsilon_{cnt})\Psi(\nu)\nu}, \quad (5)$$

где

$$B = \frac{\frac{\epsilon_{cnt}}{\epsilon_0} - 1}{\frac{\epsilon_{cnt}}{\epsilon_0} + A} \quad \Psi(\nu) = 1 + \frac{1 - PF}{PF^2}\nu,$$

PF — предельный объем, занимаемый наполнителем.

Коэффициент A позволяет учитывать влияние формы включений и может изменять свое значение от 1.5 (для сферических частиц) до 4 (для частиц в форме чешуек).

В отличие от известных формул Максвелла–Гарнетта (Maxwell–Garnett), Оделевского, использование которых обеспечивает хорошее соответствие расчетных зависимостей диэлектрической проницаемости исследуемых композитов от объемной доли ν включений экспериментальным данным в диапазоне значений ν от 0 до 0.05 а.е., применение формулы Нильсена позволяет расширить диапазон значений ν до 0.35 а.е., в котором наблюдается удовлетворительное соответствие расчетных значений экспериментальным данным.

С использованием представленных на рис. 4 и 5 экспериментально определенных зависимостей действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ_{comp} от объемной доли мелкодисперсного графита и углеродных нанотрубок, а также с использованием формулы Нильсена, нами была решена обратная задача по нахождению диэлектрической проницаемости ϵ_{cnt} углеродных нанотрубок и диэлектрической проницаемости ϵ_c частиц

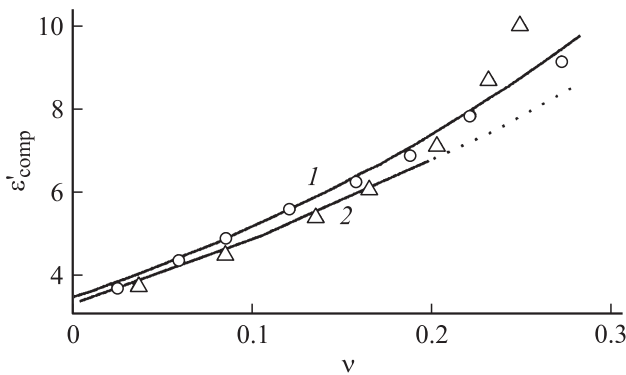


Рис. 4. Измеренные (дискретные точки) и расчетные (сплошные кривые) зависимости действительной части комплексной диэлектрической проницаемости композита от объемной доли проводящих включений: 1 — углеродные нанотрубки, 2 — частицы мелкодисперсного графита.

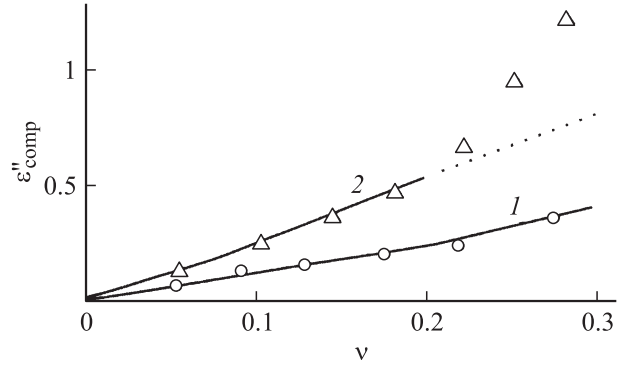


Рис. 5. Измеренные (дискретные точки) и расчетные (сплошные кривые) зависимости мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости композита от объемной доли проводящих включений: 1 — углеродные нанотрубки, 2 — частицы мелкодисперсного графита.

мелкодисперсного графита в матрице из эпоксидного клея соответственно. При решении обратной задачи использовался нелинейный алгоритм оптимизации Левенберга–Марквардта (Levenberg–Marquardt). В результате были получены следующие значения: $\epsilon_{cnt} = 62.2 - i \cdot 12.4$ и $\epsilon_c = 34.3 - i \cdot 13.4$. При этом диэлектрическая проницаемость эпоксидной смолы, выполняющей функцию матрицы композита, равнялась $\epsilon_0 = 3.36 - i \cdot 0.03$.

Сравнительный анализ экспериментальных и расчетных значений действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости композита показал их удовлетворительное соответствие в диапазоне значений объемной доли 0–0.35 для углеродных нанотрубок и 0–0.2 для мелкодисперсного графита соответственно. Отметим, что при увеличении объемной доли мелкодисперсного графита ($\nu \geq 0.2$) в эксперименте наблюдался резкий рост мнимой части диэлектрической проницаемости композитного материала, который не описывается формулой Нильсена.

На рис. 4 и 5 представлены теоретические зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости ϵ_{comp} от ν , рассчитанные с использованием полученных значений ϵ_{cnt} и ϵ_c при решении обратной задачи. Из приведенных зависимостей следует, что величина ϵ'_{cnt} превышает ϵ'_c в диапазоне значений объемных долей включений от 0.0 до 0.2, при этом величина ϵ''_c примерно в 2 раза превышает величину ϵ''_{cnt} .

По величине мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости углеродных нанотрубок, с использованием выражения $\epsilon''_{cnt} = \sigma_{cnt} / \omega \epsilon_0$, было определено среднее значение удельной объемной электропроводности нанотрубок $\sigma_{cnt} = 2.4 \Omega^{-1} \text{ м}^{-1}$.

С использованием выражения [7]

$$Y_{cnt} = \sigma_{cnt} \frac{\pi d_{cnt} h_{cnt}}{L_{cnt}},$$

где d_{cnt} , h_{cnt} и L_{cnt} — диаметр, толщина стенки и длина многослойной нанотрубки соответственно может быть

оценена электропроводность усредненной многослойной индивидуальной нанотрубки.

Заключение

Таким образом, в результате решения обратной задачи по спектрам пропускания электромагнитного излучения СВЧ-диапазона, взаимодействующего с микрополосковой фотонной структурой с исследуемым образцом, определены значения, комплексной диэлектрической проницаемости композитов, созданных на основе эпоксидного двухкомпонентного клея с различной объемной концентрацией включений в виде многослойных углеродных нанотрубок и частиц мелкодисперсного графита.

В результате решения обратной задачи по зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композита от объемной доли входящих в состав композита углеродных нанотрубок определены их диэлектрическая проницаемость и среднее значение удельной объемной электропроводности.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, гранта президента РФ для поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук МК-415.2009.8.

Список литературы

- [1] Saib A., Bednarz L., Daussin R., Bailly C., Lou X., Thomassin J.-M., Pagnoulle C., Detrembleur C., Jerome R., Huynen I. // IEEE Trans. on MTT. 2006. Vol. 54. N 6. P. 2745–2754.
- [2] De Rosa I.M., Dinescu A., Sarasini F., Sarto M.S., Tamburrano A. // Composites Sci. and Techn. 2010. Vol. 70. P. 102–109.
- [3] Kelly J.M., Stenoien J.O., Isbell D.E. // J. Appl. Phys. 1953. Vol. 24. N 3. P. 258–262.
- [4] Ушаков Н.М., Запис К.В., Кособудский И.Д. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 22. С. 29–32.
- [5] Соцков В.А. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 6. С. 134.
- [6] Гарин Б.М., Дьяконова О.А., Казанцев Ю.Н. // ЖТФ. 1999. Т. 69. Вып. 1. С. 104–108.
- [7] Елецкий А.В. // УФН. 2002. Т. 172. № 4. С. 401–438.
- [8] Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Абрамов А.В., Боголюбов А.С. // ЖТФ. 2006. Т. 76. Вып. 5. С. 112–117.
- [9] Ткачев А.Г., Мищенко С.В., Коновалов В.И. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 7–8. С. 100–108.
- [10] СЗМ комплекс ИНТЕГРА Спектра <<http://www.ntmdt.ru/device/ntegra-spectra>>.
- [11] Lyu S.C., Kim H.W., Kim S.J., Park J.W., Lee C.J. // J. Appl. Phys. 2004. Vol. A 79. P. 697–700.
- [12] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. // Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Academic Press. 1996.
- [13] Meyer J.C., Ferrari A.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., and Geim A.K. // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 187401.

- [14] Bachilo S.M., Strano M.S., Kittrell C., Hauge R.H., Smalley R.E., Weisman R.B. // Science. 2002. Vol. 298. P. 2361.
- [15] Usanov D.A., Skripal A.V., Abramov A.V., Bogolubov A.S., Kulikov M.Y., Ponomarev D. // Proc. 39th Europ. Microwave Conf. Rome. Italy. 2009. P. 1049–1052.
- [16] Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Абрамов А.В., Боголюбов А.С., Куликов М.Ю., Пonomарев Д.В. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 8. С. 143–148.
- [17] Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски. М.: Химия, 1981. 736 с.