

УДК 537.226; 537.311.32; 538.956; 537.8.029.6

Г.Е. Кулешов, В.И. Суляев

Диэлектрическая проницаемость и электропроводность композиционных материалов на основе углеродных наноструктур

Проведено исследование комплексной диэлектрической проницаемости композиционных материалов на основе углеродных наноструктур в полимерном связующем веществе. На концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости в сверхвысокочастотном диапазоне проявляется порог перколяции и в материале возникает сквозная проводимость. Рассчитаны величины электропроводности. Показано влияние варьирования концентраций наполнителей на комплексную диэлектрическую проницаемость композита.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, углеродные наноструктуры, композиты, порог перколяции, микроволновые измерения.

Постановка задачи. Переход к более высоким частотам в электронике позволяет существенно уменьшить геометрические размеры, массу радиоэлементов, добиться уплотнения их расположения, уменьшить энергопотребление и расширить функциональные возможности аппаратуры. В настоящее время активно используется весь микроволновый диапазон электромагнитного излучения. Крайне интересен участок от сотен мегагерц до нескольких гигагерц, в котором расположены рабочие частоты мобильных телефонов, персональных компьютеров, другой микроволновой аппаратуры бытового и специального назначения.

С более глубоким освоением новых диапазонов частот возникает проблема создания для них эффективно действующих радиоматериалов, поскольку материалы, хорошо зарекомендовавшие себя на низких частотах, перестают работать в области высоких частот. Новые радиоматериалы требуются для разработки элементной базы различных устройств; обеспечения электромагнитной совместимости отдельных узлов аппаратуры и согласования всего приемно-передающего тракта; снижения энергозатрат.

В настоящее время наиболее перспективными являются полимерные композиционные материалы с наноразмерными наполнителями. Среди наполнителей особое место занимают углеродные наноструктуры (графены, фуллерены, луковичные структуры, одностенные и многостенные нанотрубки). Обладая малой объемной массой, механической прочностью, пластичностью, высокой проводимостью, малой теплопроводностью и другими уникальными свойствами, зависящими от структуры [1], углеродные наноструктуры (УНС) позволяют разрабатывать высокопрочные и легкие композиционные материалы. Причем варьированием концентрацией УНС можно получать как отражающие, так и поглощающие покрытия [2].

Изготовление композитов. Для исследования были использованы углеродные наноразмерные структуры, представляющие собой порошковую смесь углеродных нанотрубок (многостенных и одностенных), фуллеренов и аморфного углерода, полученные разложением углеводородного газа в сверхвысокочастотном (СВЧ) плазматроне [3].

При изготовлении образцов использовалась следующая схема. Проводился отбор активной фазы и связующего вещества. Производилось тщательное взвешивание наполнителя и связующего вещества на весах Shimadzu AUX-320 (погрешность $\sim 0,5$ мг). После этого составные части композита соединялись в соответствующих пропорциях (по массе) и тщательно перемешивались до однородного состояния. Полученная смесь наносилась на специально изготовленную фторопластовую форму. Полимеризация готового изделия проводилась при комнатной температуре в течение нескольких часов. В качестве связующего использовался силикон ($\epsilon \approx 2$ отн. ед.), который сочетает высокие адгезионные свойства с гибкостью и пластичностью, что позволило создать ряд новых композиционных материалов.

Исследование электромагнитных параметров композиционных материалов осуществлялось двумя методами измерений: волноводным, на основе коаксиальной линии передачи, и резонатор-

ным, на основе нерегулярных микроволновых резонаторов (НМПР). Это позволило получать более полные экспериментальные данные, а также повысить точность и достоверность измерений.

Установка для измерения электромагнитных характеристик волноводным методом включала векторный анализатор цепей Agilent Technologies E8363В и набор коаксиальных измерительных ячеек. Образцы изготавливались в форме шайб и подгонялись под размеры ячеек. В эксперименте измерялись S-параметры электромагнитной системы с пустой и нагруженной измерительной ячейкой. Для расчета ϵ^* использовался метод Николсона–Росса.

Измерительная установка на основе НМПР состояла из: измерителя модуля коэффициента передачи и отражения P2M-04, набора измерительных ячеек и измерительно-вычислительного комплекса для сбора и обработки данных (персональный компьютер и программы обработки экспериментальных данных). Она позволяет проводить высокоточные измерения электромагнитных параметров в диапазоне от 0,1 до 2 ГГц [4].

Результаты измерений. Измерения электромагнитных характеристик проводились при температуре окружающего воздуха $22,0 \pm 1,0$ °С.

На рис. 1 отображены результаты измерений диэлектрической проницаемости. С возрастанием концентрации углеродных наноструктур растет и диэлектрическая проницаемость композита. При концентрации более 5 мас.% на низких частотах этот рост более значительнее, чем на высоких частотах.

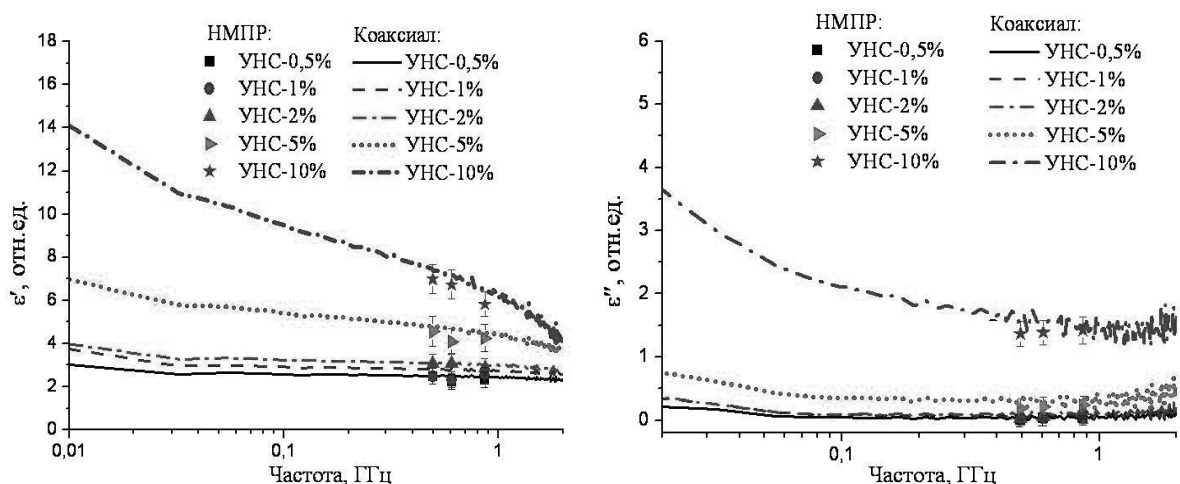


Рис. 1. Зависимость комплексной диэлектрической проницаемости от частоты композиционных материалов на основе силикона и УНС

Концентрационная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости композита на основе УНС представлена на рис. 2. Видно, что данная зависимость нелинейная, особенно на низких частотах.

При содержании углеродных наноразмерных структур, равном 5 мас. %, на концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости в СВЧ-диапазоне проявляется порог перколяции. Это, вероятно, связано с тем, что при значительных концентрациях УНС в композите появляется сквозная проводимость. При этом подобный радиоматериал преимущественно отражает электромагнитное излучение. А проводимость по постоянному току дает некоторую частотно-зависимую добавку в мнимую часть комплексной диэлектрической проницаемости [5], которая может быть учтена введением дополнительного члена в выражение для мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости.

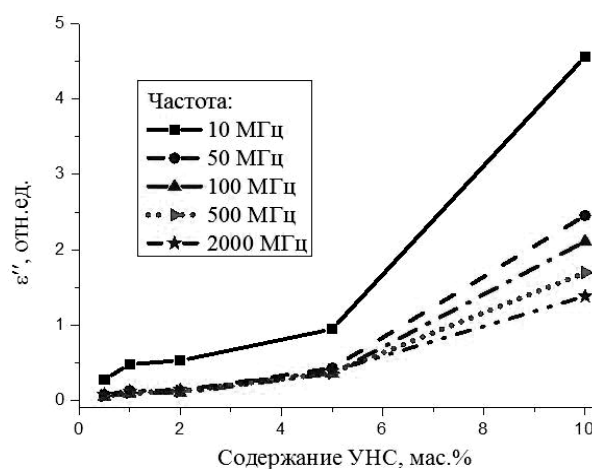


Рис. 2. Концентрационная зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon''_{в.ч} + \frac{4\pi \cdot \sigma}{\omega}, \quad (1)$$

где σ – проводимость на данной частоте ω ; $\varepsilon_{в.ч}$ – диэлектрическая проницаемость на высоких частотах.

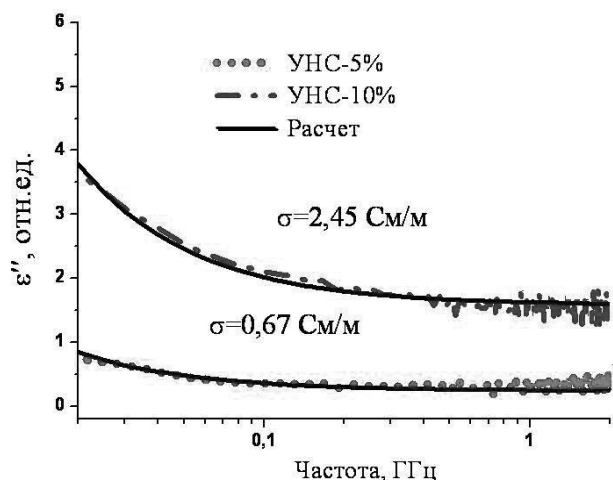


Рис. 3. Зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости композиционных материалов на основе силикона и УНС

Однако известно, что сквозная проводимость, возникающая в композитах на основе углеродных нанотрубок, не изменяется в широком диапазоне частот и равна проводимости по постоянному току.

Таким образом, частотную зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости композиционных материалов на основе силикона при больших концентрациях УНС можно аппроксимировать по формуле (1) (рис. 3).

Кроме того, показано, что добавление 5 мас. % углеродных наноструктур в композиционный материал, содержащий 40 мас.% гексаферрита $\text{Ba}_3\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{23,2}\text{O}_{41}$, исследованный в работе [6], приводит к росту диэлектрической проницаемости конечного композита: ε' – с 3,3 до 11 отн. ед.; ε'' – с 0,5 до 3,5 отн. ед. на частоте 10 МГц.

Заключение. Проведены измерения комплексной диэлектрической проницаемости композитов на основе силикона и углеродных наноструктур. Показано, что при концентрации углеродных наноструктур в полимерной матрице, равной 5 мас. %, в композиционных радиоматериалах проявляется порог перколяции и происходит резкое возрастание диэлектрической проницаемости. А добавление 5 мас.% углеродных наноструктур в композиционный материал, содержащий 40 мас.% гексаферрита $\text{Ba}_3\text{Co}_{2,4}\text{Ti}_{0,4}\text{Fe}_{23,2}\text{O}_{41}$, приводит к росту диэлектрической проницаемости композита: ε' – с 3,3 до 11 отн. ед.; ε'' – с 0,5 до 3,5 отн. ед. на частоте 10 МГц.

Благодарим за любезно предоставленные материалы для исследований сотрудников ОСМ СО РАН В.И. Итина и Р.В. Минина, профессора ТГУ Е.П. Найдена, а также сотрудника ОСП СФТИ ТГУ В.Б. Антипова.

Работа выполнена при частичной поддержке грантами РФФИ № 13-02-90751\13 мол_рф_нр и № 14-02-31421 мол_а.

Литература

1. Wildoer J.W.G. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes / J.W.G. Wildoer, L.C. Venema, A.G. Rinzier, R.E. Smalley, C. Dekker // Nature. – 1998. – Vol. 391. – P. 59–62.
2. Микроволновые характеристики композиционных радиоматериалов на основе полимера и углеродных структур / О.А. Доценко, В.И. Суслиев, В.Л. Кузнецов и др. // Доклады ТУСУРа. – 2011. – № 2 (24). – С. 36–40.
3. Исследование процесса пиролиза природного газа в СВЧ-разряде и его конверсии в углеродные наноматериалы / В.Б. Антипов, М.А. Бубенчиков, Ю.В. Медведев и др. // Изв. вузов. Физика. – 2010. – № 9/2. – С. 149–150.
4. Кулешов Г.Е. Измерение спектров магнитной и диэлектрической проницаемости в нерегулярном микрополосковом резонаторе с использованием метода моментов / Г.Е. Кулешов, В.И. Суслиев, О.А. Доценко // Изв. вузов. Физика. – 2010. – № 9/2. – С. 217–218.
5. Беляев Б.А. Исследование диэлектрических свойств солевых растворов на СВЧ с помощью нерегулярного микрополоскового резонатора / Б.А. Беляев, В.А. Журавлев, В.И. Кириченко и др. / Препринт №547-ф. – Красноярск: Ин-т физ. им. Л.В. Киренского, 1989. – 56 с.
6. Электромагнитные характеристики композитов на основе углеродных наноструктур и гексаферритов в гигагерцовом диапазоне / Г.Е. Кулешов, О.А. Доценко, О.А. Кочеткова, В.И. Суслиев // Изв. вузов. Физика. – 2013. – № 8/2. – С. 315–317.

Кулешов Григорий Евгеньевич

Канд. физ.-мат. наук, ассистент каф. радиоэлектроники радиофизического факультета ТГУ

Тел.: 8-913-864-94-57

Эл. почта: grigorij-kge@sibmail.com

Сусяев Валентин Иванович

Канд. физ.-мат. наук, доцент каф. радиоэлектроники РФФ ТГУ

Тел.: 8-905-991-06-10

Эл. почта: susl@mail.tsu.ru

Kuleshov G.E., Suslyayev V.I.

The permittivity and the conductivity of composite materials based on carbon nanostructures

The paper studies the complex permittivity of composite materials based on carbon nanostructures (CNS) in a polymer binder. On the concentration dependence of the permittivity in the microwave range, the percolation threshold is shown and in the material appears through-conduction. The values of electrical conductivity are calculated. The study shows the effect of varying concentrations of fillers on the complex permittivity of the composite.

Keywords: permittivity, carbon nanostructures, composites, percolation threshold, microwave measurements.