

УДК 533.9.01; 539.216.2; 53.083.2

О.А. Доценко, В.И. Суслев, В.Л. Кузнецов, И.Н. Мазов, О.А. Кочеткова

Микроволновые характеристики композиционных радиоматериалов на основе полимера и углеродных структур

Приведены результаты исследования частотных зависимостей диэлектрической проницаемости композиционных радиоматериалов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в полимерной матрице с разными весовыми концентрациями наполнителя. Измерения проведены на сверхвысоких частотах резонаторным методом. Проведено сравнение весовых концентраций МУНТ и графитового порошка для композитов с равными значениями диэлектрической проницаемости. Показано, что для достижения одинаковых величин диэлектрической проницаемости графитового порошка требуется в 10–20 раз больше.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, композиционные радиоматериалы, перколяция, МУНТ, СВЧ.

Современная радиофизика и радиоэлектроника испытывают повышенную потребность в перспективных радиоматериалах, позволяющих решать постоянно возникающие проблемы на пути повышения быстродействия, снижения энергозатрат, уменьшения габаритов и массы аппаратных средств, используемых в измерительной технике, технике связи, радиолокации и радионавигации, медицине, во многих бытовых приборах. Одной из таких задач является обеспечение электромагнитной совместимости отдельных блоков высокочастотной аппаратуры, без которой невозможно достичь требуемых потребительских качеств. В настоящее время для этой цели широко используются композиционные радиоматериалы (КРМ), активно взаимодействующие с электромагнитным излучением, но обладающие рядом преимуществ перед изделиями из сплошных магнитных и диэлектрических материалов. Расширенное применение КРМ в электронных приборах и устройствах связано с простотой механической обработки, лучшими адгезийными свойствами, эластичностью и др. при наличии высоких значений электромагнитных характеристик [1–4]. С помощью КРМ достигается значительное улучшение электромагнитных характеристик радиоэлектронных устройств. Так, например, в [5, 6] показано существенное расширение рабочей полосы частот, снижение массы и толщины поглотителя электромагнитного излучения за счет применения композита на основе эпоксидной смолы и магнитного материала. Привлекательность свойств КРМ подтверждается постоянно расширяющимся ассортиментом композиционных материалов, среди которых особое место занимают эластомеры [1].

Анализ научных публикаций показал, что в качестве современных КРМ наиболее широкое практическое применение находят полимерные композиты на основе термо- и реактопластов, армированные различными наполнителями. На сегодняшний момент наиболее активные исследования в мире проводятся в области нанокомпозитов на основе органических полимеров. В качестве органической полимерной матрицы можно использовать полиамиды, полиэфиры, полиимиды, полифенилены, полиуретаны или эпоксидные смолы. Мировой опыт совершенствования полимерных композитов свидетельствует о том, что основное внимание ученых и инженеров, работающих в направлении разработки новых КРМ, уделяется модификации полимерных КРМ наноразмерными наполнителями. Технологические процессы получения такого типа КРМ и сами материалы относятся к высокотехнологичным, наукоемким продуктам самого последнего поколения, потенциальные возможности которых еще предстоит реализовать в практических разработках. Отметим также, что исследования по разработке и производству композитов, модифицированных наноразмерными наполнителями, во всем мире отнесены к приоритетным научно-техническим направлениям и имеют критическую значимость для обеспечения конкурентоспособности экономик высокоразвитых стран. Особенно это актуально для России, где наметилось определенное отставание по этой проблеме от ведущих стран мира.

В качестве наполнителей композитов на данный момент активно используют наноматериалы, физические свойства которых существенно отличаются от массивных образцов этих же материалов:

наноразмерные порошки различных металлов [7], наноструктурные магнитные материалы [8] и углеродные наноразмерные структуры [9, 10].

Углеродные наноматериалы представляют миниатюрные электропроводящие образования, среди которых выделяются графены, фуллерены, луковичные структуры, одностенные и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). МУНТ представляют собой соединения углерода со слоями, состоящими из коаксиально вложенных трубок различного диаметра ($2 \div 100$ нм) или скрученные в виде свитка из одного или нескольких графеновых листов. В силу своего строения МУНТ имеют ряд уникальных физических свойств по сравнению с традиционными материалами на основе углерода. В частности, они характеризуются высокой прочностью на разрыв, превышающей прочность стали, и при этом высокой гибкостью, высокой тепло- и электропроводностью. Наиболее интересное свойство углеродных нанотрубок заключается в том, что они могут иметь проводимость по металлическому или полупроводниковому типам в зависимости от их диаметра и хиральности. Именно эти свойства вызывают повышенный интерес специалистов в области радиоэлектроники в связи с перспективами применения МУНТ в микроволновых устройствах.

Ключевым вопросом в решении задачи создания радиоматериалов с заданными электромагнитными характеристиками является установление связи между потребительскими свойствами материалов и конструкций на их основе и электромагнитными параметрами материала. Величины электромагнитных параметров определяются химическим составом, структурой, технологией синтеза исходных составляющих и технологией приготовления композиционного материала. Практически единственным источником информации, необходимой для создания КРМ с заданными свойствами, является экспериментальное исследование электромагнитных характеристик в широкой полосе частот.

При создании КРМ с заданными свойствами в рабочем диапазоне частот нельзя обойтись без теории композиционных смесей, которая, в общем случае, учитывает не только электромагнитные свойства наполнителя и связующего, но и характер распределения компонентов композита. Теория позволяет по известным величинам электромагнитных характеристик и концентрационной зависимости компонент рассчитать требуемую долю активной фазы в композите для получения требуемых электромагнитных характеристик или определить эти характеристики композита при заданной объемной концентрации. Правильный выбор формул, описывающих концентрационную зависимость электромагнитных параметров композита, в значительной мере сокращает объем экспериментальной работы и приводит к экономии временных и материальных затрат.

В данной работе представлены результаты экспериментального исследования спектров диэлектрической проницаемости (ДП) КРМ на основе полимера и МУНТ диаметром 12–14 нм [10]. Проведено сравнение электромагнитных характеристик этого материала с аналогичными свойствами композита на основе порошка графита.

Измерения частотных зависимостей комплексных значений диэлектрической проницаемости проведены резонаторным методом на установке, содержащей векторный анализатор цепей Agilent Technologies E8363В и набор объемных многомодовых прямоугольных резонаторов, построенных из волноводов различного сечения и связанных с микроволновым трактом индуктивными диафрагмами. Использование векторного анализатора цепей позволило существенно уменьшить размер установки, упростить процесс измерения и ускорить получение конечных результатов. Образцы для измерения изготавливались в виде длинных стержней шириной 2 мм, толщиной 0,5 мм и длиной 50 мм. В связи с неоднородностью полученного материала измерения производились на трех образцах, вырезанных из различных участков дисков. Многократные измерения, проведенные на разных образцах композита с весовым наполнением МУНТ в 2 и 3 вес. %, позволили оценить доверительный интервал, рассчитанный для доверительной вероятности 0,95 (рис. 1)

На рис. 1 приведены спектры комплексной диэлектрической проницаемости КРМ, содержащих МУНТ с концентрациями, изменяющимися от 0,5 до 3% (темные точки соответствуют действительной части диэлектрической проницаемости, а светлые – мнимой части).

Из приведённых зависимостей видно, что в исследуемом диапазоне частот при увеличении концентрации наполнителя действительная и мнимая части ДП увеличиваются. С увеличением частоты наблюдается частотная дисперсия ДП для образцов с концентрациями 2 и 3%. Для КРМ с концентрацией 3% мнимая часть ДП становится больше действительной.

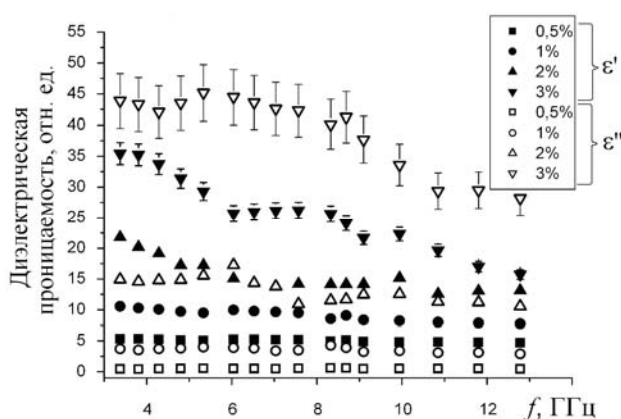


Рис. 1. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости композиционного материала на основе полимерной матрицы с разным весовым наполнением МУНТ

Измеренное удельное сопротивление ρ исследуемых образцов (табл. 1) изменяется от $\rho \approx 0,6$ Ом·м (концентрация УМ = 3%) до величины $\rho > 1,2$ кОм·м (концентрация УМ = 0,5%). Измерения проведены на измерителе L,C,R E7-8 с рабочей частотой 1 кГц.

Резкое изменение удельного сопротивления при изменении концентрации от 2 до 3% можно объяснить превышением порога перколяции в исследуемых образцах. При этих концентрациях образуется бесконечный проводящий кластер. Отметим, что диэлектрическая проницаемость, измеренная на СВЧ, более чувствительна к изменению концентрации МУНТ, чем удельное сопротивление, измеренное на низких частотах.

Таблица 1

Удельное электрическое сопротивление образцов

Весовая концентрация МУНТ, %	0,5	1,0	2,0	3,0
ρ , Ом·м	1200,0	546,0	345,0	0,6

Методом сканирующей электронной микроскопии были получены изображения распределения МУНТ в полимерной матрице [10]. Они показывают, что при весовых концентрациях до 1% трубки изолированы друг от друга полимерными прослойками. При большей концентрации МУНТ могут образовывать трехмерную сетку, в которой неизбежно возникают контакты между отдельными трубками.

Для сравнения электромагнитных характеристик нанокompозита с композиционным материалом, в котором наполнителем являются макрочастицы, была измерена эффективная ДП композита полимер – графитовый порошок (размер порошка < 100 мкм) при разных концентрациях наполнителя. Полагая, что композит полимер – графитовый порошок представляет собой матричную структуру с вкраплениями, по форме близкими к сферическим, для расчета ДП этого композита можно применить формулу теории композиционных смесей Зильберштейна – Ньютона – Брауна:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_0(1 - p) + \varepsilon'_1 p, \quad (1)$$

где ε' – эффективная ДП смеси, ε'_0 – ДП связующего, ε'_1 – ДП активной фазы, p – объемная концентрация наполнителя.

Весовые концентрации пересчитывались на объемные, по ним и измеренным значениям эффективной ДП смеси по формуле (1) рассчитывались значения ДП графитового порошка на нескольких частотах. Затем по той же формуле вычислялась объемная концентрация графитового порошка, необходимая для достижения величины эффективной ДП композитов, наполнителем которых являются нанотрубки. Для сравнения объемная концентрация снова пересчитывалась в весовую. Такой сложный пересчет необходим потому, что при практическом изготовлении гетерогенных материалов обычно используют весовую концентрацию, а формулы теории композиционных смесей получены для объемной концентрации. Результаты расчетов для частоты 7,57 ГГц, взятой для примера, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Сравнение весового наполнения композита, содержащего МУНТ или графитовый порошок, для получения одинакового значения ε'

ε' композита, отн. ед.	Весовая концентрация МУНТ, %	Весовая концентрация графитового порошка, %
5,2	0,5	6,0
9,5	1,0	20,4
14,2	2,0	36,5
26,2	3,0	60,5

Из сравнения концентраций видно, что для достижения значений ДП, полученных на композициях, где активная фаза – МУНТ, графитового порошка требуется в 10–20 раз больше по весу, чем углеродных нанотрубок, что в итоге приводит к значительному увеличению веса композита.

Проведенное исследование показало, что углеродные наноматериалы обладают свойствами, которые значительно отличаются от свойств других форм углерода, в частности графита, а добавление современных наноразмерных материалов в качестве наполнителей в матричную структуру композиционного материала позволяет значительно снизить массу радиоматериала при тех же значениях диэлектрической проницаемости. Это позволяет утверждать, что КРМ, изготовленный из полимерной матрицы и МУНТ, обладает лучшими свойствами для решения задач обеспечения электромагнитной совместимости, чем материал из крупных частиц углеродных структур. Разработанный КРМ может также применяться в стелс-технологии и для устройства защитных экранов, снижающих вредное воздействие электромагнитного излучения сверхвысокочастотного диапазона на биологические объекты. Повышение концентрации МУНТ в композите может способствовать разработке легких и прочных отражающих экранов, способных заменить металлические.

Измерения электромагнитных параметров композиционных материалов производились на поверенном оборудовании аккредитованного на техническую компетентность центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета «Центр радиофизических измерений, диагностики и исследования параметров природных и искусственных материалов» [11].

Работа выполнена при частичной поддержке проектами: АВЦП № 2.1.1/13631 «Процессы формирования магнитных характеристик наноразмерных порошков и наноструктурных поликристаллических оксидных ферромагнетиков», АВЦП № 2.1.1/13220 «Разработка физических основ создания методов и средств терагерцовой диагностики фундаментальных характеристик материалов искусственного и природного происхождения», ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. и грантами РФФИ 11-02-98010-р_сибирь_a и № 11-02-90721 моб_ст.

Литература

1. Алексеев А.Г. Магнитные эластомеры / А.Г. Алексеев, А.Е. Корнев. – М.: Химия, 1987. – 240 с.
2. Нанотехнологии в электронике / Под ред. Ю.А. Чаплыгина. – М.: Техносфера, 2005. – 445 с.
3. Быстров Р.П. Микро- и наноэлектроника применительно к системам радиолокации и радиосвязи / Р.П. Быстров, Ю.В. Гуляев, С.А. Никитов, А.В. Соколов // Успехи современной радиоэлектроники. – 2010. – № 9. – С. 11–50.
4. Журавлев В.А. Динамические магнитные характеристики композиционного полимерного материала на основе карбонильного железа / В.А. Журавлев, В.И. Суляев, Е.Ю. Коровин // Изв. вузов. Физика. – 2010. – Т. 53, № 5. – С. 97–98.
5. Пат. 2 382 804 РФ, МПК С 09 D 5/32. Способ получения радиопоглощающего материала и радиопоглощающий материал, полученный этим способом / Суляев В.И., Найден Е.П., Коровин Е.Ю. и др. (РФ). – № 2008142320; заявл. 24.10.2008; опубл. 27.02.2010.
6. Пат. 2 423 761 РФ, МПК Н 01 Q 17/00. Способ получения многослойного радиопоглощающего материала и радиопоглощающий материал, полученный этим способом / Суляев В.И., Найден Е.П., Коровин Е.Ю. и др. (РФ). – № 2010123155; заявл. 07.06.2010; опубл. 10.07.2011.
7. Казанцева Н.Е. Перспективные материалы для поглотителей электромагнитных волн сверхвысокочастотного диапазона / Н.Е. Казанцева, Н.Г. Рывкина, И.А. Чмутин // Радиотехника и электроника. – 2003. – Т. 43, № 2. – С. 196–209.
8. The hierarchical architecture effect on the microwave absorption properties of cobalt composites / T. Liu, P.H. Zhou, J.L. Xie, L.J. Deng // J. Appl. Phys. – 2011. – Vol. 110. – 033918. – P. 1–4.
9. Микроволновые характеристики композиционных материалов на основе нанопорошков гексаферритов / В.И. Суляев, О.А. Доценко, А.Н. Бабинович и др. // Доклады ТУСУРа. – 2010. – № 2 (22), ч. 1. – С. 73–75.
10. Electrophysical and electromagnetic properties of pure MWNTs and MWNT/PMMA composite materials depending on their structure / I.N. Mazov, V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov et al. // Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures. – 2010. – Vol. 18. – P. 505–515.

11. Томский региональный центр коллективного пользования научным оборудованием [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://ckp.tsu.ru/main_page.vdom, свободный (дата обращения: 28.07.2011).

Доценко Ольга Александровна

Канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры радиоэлектроники Национального исследовательского Томского государственного университета (НИТГУ)

Тел.: (382-2) 41-39-89

Эл. почта: apr@mail.tsu.ru

Сусяев Валентин Иванович

Канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент кафедры радиоэлектроники НИТГУ

Тел.: (382-2) 41-39-89

Эл. почта: susl@mail.tsu.ru

Кузнецов Владимир Львович

Канд. хим. наук, заведующий отделом

Института катализа СО РАН, г.Новосибирск

Тел.: (383-3) 26-97-50

Эл. почта: kuznet@catalysis.ru

Мазов Илья Николаевич

Канд. хим. наук, научный сотрудник Института катализа СО РАН, г. Новосибирск

Тел.: (383-3) 26-97-50

Эл. почта: mazov@catalysis.nsk.su

Кочеткова Ольга Александровна

Студентка 5 курса радиофизического факультета НИТГУ

Тел.: (382-2) 41-39-89

Эл. почта: apr@mail.tsu.ru

Dotsenko O.A., Suslyayev V.I., Kuznetsov V.L., Mazov I.N., Kochetkova O.A.

Microwave characteristics of composite radio materials on the basis of polymer and carbon structures

In the paper there are given the results of research on frequency dependences of permittivity of composite radio materials on the basis of multiwall carbon nanotubes (MWCNT) in polymer matrix with different weight concentration. The measurements are completed on microwave by resonator method. We compared the weight concentration of MWCNT and graphite powder for composites with equal values of permittivity. It's shown that for achievement of equal values of graphite powder permittivity it is required 10–20 times more.

Keywords: permittivity, composite radio materials, percolation, MWCNT, microwave.