Письма в ЖЭТФ, том 93, вып. 10, с. 669 – 673 © 2011 г. 25 мая

Анизотропия электромагнитных свойств полимерных композитов на основе многослойных углеродных нанотрубок в гигагерцовом диапазоне частот

Д. С. Быченок[1], *М. А. Каныгин**, *А. В. Окотруб**, *М. В. Шуба*, *О. Г. Поддубская*, *А. О. Плющ*, *П. П. Кужир*, *С. А. Максименко*

Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, 220030 Минск, Беларусь

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отд. РАН, 630090 Новосибирск, Россия

**Новосибирский государственный университет, 630092 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 16 марта 2011 г.

Из многослойных углеродных нанотрубок, синтезированных методом аэрозольного CVD, изготовлены полимерные композиционные материалы. Для придания анизотропных свойств полученные пленки подвергнуты деформации растяжения. В результате такой деформации углеродные нанотрубки получили преимущественную ориентацию в направлении растяжения. Анизотропия диэлектрической проницаемости растянутых пленок измерена в диапазоне частот 26–37 ГГц (Ка-зона). Разработана модель соотнесения степени анизотропии отклика и деформации композиционной пленки. На основе разработанной модели предложен способ управления электромагнитным откликом материала.

В настоящее время существует широкий интерес к изучению углеродных нанотрубок (УНТ), благодаря использованию которых ожидается значительный прорыв в развитии современных высоких технологий [1, 2]. Причиной повышенного интереса к УНТ являются удивительные физические свойства последних и огромный потенциал их практического применения [2, 3], обусловленный, в частности, и наличием технологии их массового производства методом CVD, см., например, [4]. В дополнение к специфическим механическим, электрическим и тепловым свойствам, углеродные нанотрубки обладают уникальными электромагнитными характеристиками [5–7], что открывает возможности их использования как наноразмерных элементов высокочастотных электрических и оптоэлектронных цепей, так же, как и в качестве наполнителя для создания новых электромагнитных материалов с улучшенными свойствами [8–15]. Использование многослойных УНТ в качестве наполнителя при получении полимерных композиционных материалов позволяет существенно влиять на их электромагнитный отклик. При этом используются достаточно малые массовые концентрации УНТ (до 2%), что позволяет сохранить в композите практически невозмущенными свойства чистых полимеров и изолированных УНТ. Это открывает целый спектр возможностей при получении легких эластичных конструкционных материалов, эффективно экранирующих электромагнитное излучение.

[1]e-mail: dzmitrybychanok@ya.ru

Цилиндрическая структура УНТ определяет анизотропию электронных и механических свойств относительно оси трубки. В частности, поляризуемость уединенной УНТ вдоль оси много больше поляризуемости в направлении, перпендикулярном оси трубки [16]. При приготовлении полимерных композиционных материалов на основе УНТ стандартными способами (диспергирование ультразвуком и с помощью магнитной мешалки) углеродные нанотрубки распределяются в полимерной матрице так, что направление оси каждой отдельной УНТ либо агломератов УНТ распределено в пространстве случайным образом. При этом композитная пленка не проявляет анизотропных свойств. При нормальном падении на такой композит поляризованной плоской волны, когда вектор напряженности электромагнитного поля лежит в плоскости пленки, отражение и пропускание пленки не зависят от поляризации волны. Эффекты анизотропии в композитах можно наблюдать в случае, когда УНТ в полимерной матрице ориентированы в одном направлении, как это изображено на рис. 1 [17–19]. Одним из способов, используемых для ориентации УНТ в композите, является деформация растяжения [20]. При таком воздействии у композита появляется выделенное направление, вдоль которого преимущественно ориентированы нанотрубки. Соответственно, электромагнитный отклик в случае, когда вектор напряженности электрического поля падающей волны направлен вдоль направления растяжения, будет отличаться от отклика, когда этот вектор перпендикулярен направлению

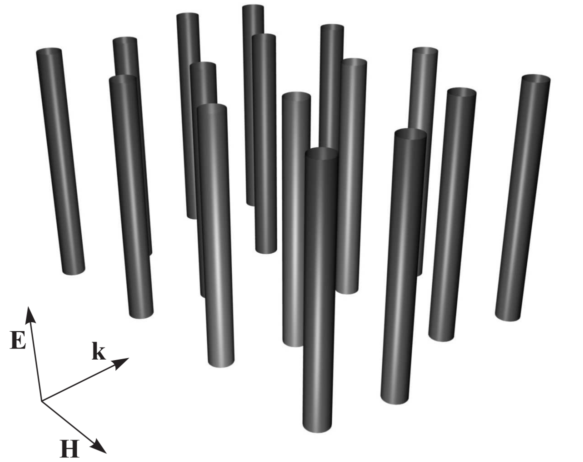

Рис. 1. Схематическое изображение массива ориентированных нанотрубок

растяжения. Этот эффект может быть использован для получения поляризаторов на основе УНТ.

Для приготовления композитов в качестве матрицы использовался полиметилметакрилат (PMMA) и многослойные углеродные нанотрубки, полученные методом каталитического разложения паров углеводородов (CVD-метод [4]) на кремниевой кристаллической подложке <100> при температуре $\sim 800\,^{\circ}$C (рис. 2). В процессе приготовления PMMA растворялся в толуоле, после чего в нем диспергировались с помощью ультразвука углеродные нанотрубки.

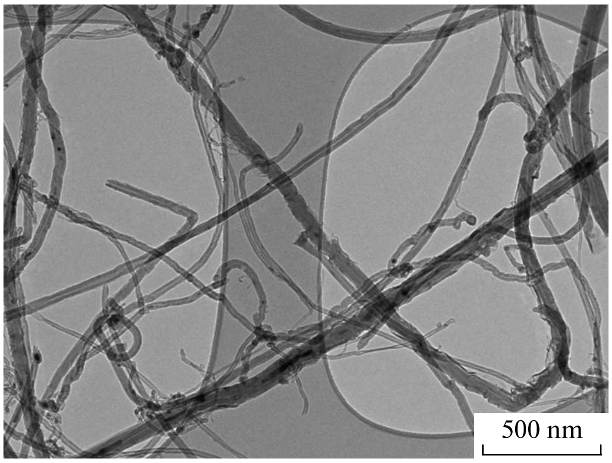

Рис. 2. TEM-изображение УНТ

Таким образом были приготовлены композитные пленки, содержащие 1% (по массе) УНТ. Далее полученные пленки подвергались деформации растяжения со скоростью 5 мкм/с. Для увеличения эластичности образцы растягивались при температуре 70 °C. Все исследуемые образцы подвергались растяжению в полтора раза (относительная деформация $\chi = 1.5$).

Электромагнитный отклик образцов исследовался в диапазоне частот 26–37 ГГц (Ка-зона). Деформированные образцы облучались поляризованным электромагнитным излучением, вектор напряженности $\mathbf{E}$ которого был направлен либо параллельно, либо перпендикулярно направлению растяжения. Измерения проводились с помощью скалярного анализатора цепей R2-408R. При этом были получены частотные зависимости прохождения и отражения, по которым, используя методику, описанную в [21], была рассчитана комплексная диэлектрическая проницаемость композита.

Для описания диэлектрической проницаемости деформированных пленок с УНТ использовалась теория Максвелла-Гарнетта [17], модифицированная для учета ориентационной дисперсии УНТ в композитной среде. Рассмотрим уединенную нанотрубку с поляризуемостью вдоль оси трубки α_c (мы пренебрегаем значением поперечной поляризуемости по сравнению с α_c). Положение трубки относительно заданного направления можно охарактеризовать углами θ и φ в сферической системе координат (рис. 3). При этом

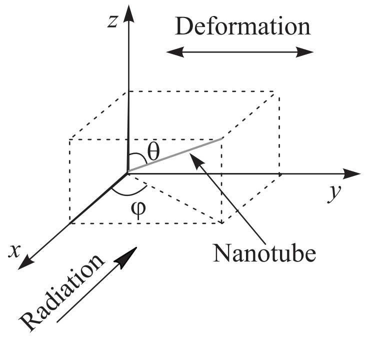

Рис. 3. Ориентация углеродной нанотрубки в композите и направление деформации

тензор поляризуемости и падающее излучение удобнее рассматривать в декартовой системе координат. Отличные от нуля компоненты тензора поляризуемости нанотрубки α_{zz}, α_{xx} и α_{yy} имеют вид

$$\alpha_{xx} = \alpha_c \cos^2\theta, \quad \alpha_{yy} = \alpha_c \sin^2\theta \sin^2\varphi,$$
$$\alpha_{zz} = \alpha_c \sin^2\theta \cos^2\varphi,$$

а усредненные по всем направлениям значения компонент α_{ii} $(i = x, y, z)$ задаются выражением

$$\widetilde{\alpha}_{ii} = \int_0^{\pi}\int_0^{\pi} \psi(\theta,\varphi)\alpha_{ii}(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi\,,$$

в котором $\psi(\theta,\varphi)$ – нормированная на единицу функция распределения. Так как положения с координатами (θ,φ) и $(\pi-\theta,\varphi+\pi)$ эквивалентны, то интегрирование по координате φ выполняется в пределах $[0,\pi]$.

При равномерном и изотропном распределении УНТ в композите $\psi(\theta,\varphi)=1/2\pi$, и, как следствие, усредненные значения компонент тензора поляризуемости равны между собой: $\alpha_{xx}=\alpha_{yy}=\alpha_{zz}=\alpha_c/3$. Электромагнитный отклик композита с нанотрубками в этом случае будет таким же, как у композита, содержащего частицы с поляризуемостью $\langle\alpha\rangle = (1/3)\alpha_c\hat{I}$, где $\hat{I}$ – единичный тензор. Аксиальную поляризуемость многостенных углеродных нанотрубок, использовавшихся в качестве наполнителя композита, можно рассчитать, используя модель, развитую в работе [22].

Предположим, что при растяжении вдоль оси Y трубка в композите повернется вокруг своего центра масс. При этом углы θ и φ примут значения θ' и φ' соответственно. Значения исходных углов θ и φ связаны с θ' и φ' следующим образом:

$$\sin\theta=\sqrt{\frac{\tan^2\theta'[\chi^2\cos\varphi'+\sin^2\varphi']}{\chi^2+\tan^2\theta'[\chi^2\cos\varphi'+\sin^2\varphi']}}, \qquad (1)$$

$$\sin\varphi=\sqrt{\frac{\tan^2\varphi'}{\tan^2\varphi'+\chi^2}}, \qquad (2)$$

где χ – относительная деформация композита. Также изменится и функция распределения трубок $\psi(\theta,\varphi)$ – трубки будут распределены не равномерно, а преимущественно вдоль направления растяжения. Чтобы рассчитать усредненные значения компонент тензора поляризуемости частиц деформированного композита, необходимо знать новую функцию распределения $\psi'(\theta,\varphi)$. Рассмотрим группу УНТ, ориентированных в элементе телесного угла $\sin\theta d\theta d\varphi$. Так как при деформации количество трубок не изменяется, то можно записать

$$\psi(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi=\psi'(\theta',\varphi')\sin\theta' d\theta' d\varphi',$$

откуда

$$\psi'(\theta',\varphi')=\frac{\psi(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi}{\sin\theta' d\theta' d\varphi'}=\frac{\sin\theta d\theta d\varphi}{2\pi\sin\theta' d\theta' d\varphi'}. \qquad (3)$$

Подставляя (1) и выражения для дифференциалов в (3), получим явный вид новой функции распределения УНТ в деформированном композите:

$$\psi'(\theta,\varphi)=\frac{\chi^2}{2\pi[\chi^2\cos^2\theta+\sin^2\theta(\chi^2\cos^2\varphi+\sin^2\varphi)]^{3/2}}. \qquad (4)$$

С учетом (4) можно рассчитать усредненные значения компонент поляризуемости частиц в деформированном композите:

$$\widetilde{\alpha}'_{ii}=\int_0^\pi\int_0^\pi\psi'(\theta,\varphi)\alpha_{ii}(\theta,\varphi)\sin\theta d\theta d\varphi.$$

Так как деформация проводилась вдоль оси Y, будем обозначать усредненные значения компонент тензора поляризуемости $\widetilde{\alpha}'_{yy}$ и $\widetilde{\alpha}'_{xx}=\widetilde{\alpha}'_{zz}$ частиц деформированного композита как $\alpha_\parallel$ и $\alpha_\perp$ соответственно. В этом случае тензор диэлектрической проницаемости деформированного композита имеет вид [17]

$$\varepsilon=\begin{pmatrix}\varepsilon_\perp & 0 & 0\\ 0 & \varepsilon_\parallel & 0\\ 0 & 0 & \varepsilon_\perp\end{pmatrix}. \qquad (5)$$

Значения компонент рассчитываются по теории Максвелла-Гарнетта:

$$\varepsilon_\perp=\varepsilon_h+4\pi\varepsilon_0 N\alpha_\perp, \varepsilon_\parallel=\varepsilon_h+4\pi\varepsilon_0 N\alpha_\parallel, \qquad (6)$$

$$N=\frac{\gamma}{\gamma+1}\frac{\rho_{pmma}}{\rho_{NT}}\frac{1}{\pi R^2 l}, \qquad (7)$$

где N – количество УНТ в единице объема композита, ε_h – диэлектрическая проницаемость полимерной матрицы, R – радиус трубки, l – длина трубки, γ – массовая концентрация УНТ в композите, ρ_{NT} – средняя плотность нанотрубок, ρ_{pmma} – плотность оргстекла.

Вид функции распределения УНТ (4) в деформированном композите показан на рис. 4, откуда видно,

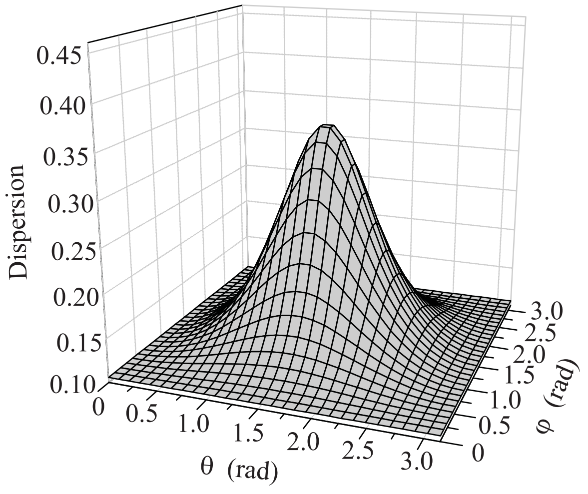

Рис. 4. Функция распределения УНТ в деформированном композите (относительная деформация $\chi = 1.5$)

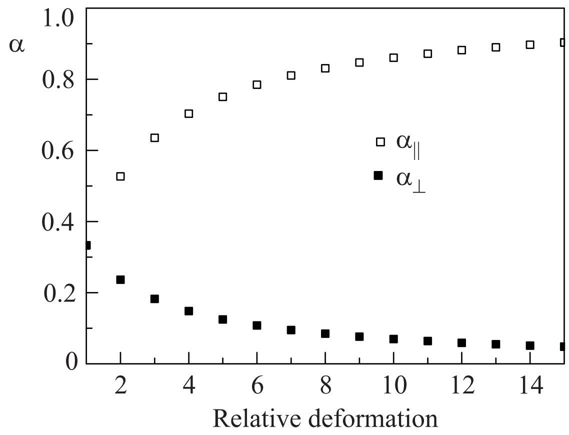

Рис. 5. Зависимость усредненных значений компонент тензора поляризуемости частиц композита от относительной деформации (в единицах α_c)

что трубки преимущественно ориентируются вдоль направления $\theta = \pi/2$, $\varphi = \pi/2$, то есть вдоль направления деформации. Это приводит к относительному увеличению компоненты $\alpha_{\|}$ и уменьшению $\alpha_{\perp}$.

Как было показано выше, в недеформированном композите с равномерным и изотропным распределением УНТ $\alpha_{\|} = \alpha_{\perp} = 1/3\alpha_c$. Для композита, в котором все УНТ ориентированы вдоль одной прямой, $\alpha_{\|} = \alpha_c, \alpha_{\perp} = 0$. Таким образом, варьируя степень деформации, мы можем изменять значения $\alpha_{\|}$ и $\alpha_{\perp}$ и, соответственно, контролировать электромагнитный отклик композита. На рис. 5 представлены зависимости значений $\alpha_{\|}$ и $\alpha_{\perp}$ (в единицах α_c) от относительной деформации композита.

Из рис. 5 видно, что на начальных этапах деформация оказывает наибольшее относительное влияние на значение компонент тензора поляризуемости (угол наклона графиков и, соответственно, производная $d\alpha/d\chi$ принимают максимальные значения). Поэтому растяжение композита более чем в $\chi = 3$ раза можно считать неэффективным и, к тому же, трудно реализуемым на практике (в данной работе приведены результаты для образцов, деформированных в $\chi = 1.5$ раза, так как большинство пленок из оргстекла разрушалось при деформации $\chi \approx 2$ раза).

Частотные зависимости компонент тензора диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{\perp}$, $\varepsilon_{\|}$ и их изменение при деформации, а также проницаемость недеформированного композита ε, измеренные в эксперименте, представлены на рис. 6a.

Так как чистая матрица из PMMA практически полностью пропускает излучение и ее электромагнитный отклик не зависит от деформации пленки, то зависимости диэлектрической проницаемости, ука-

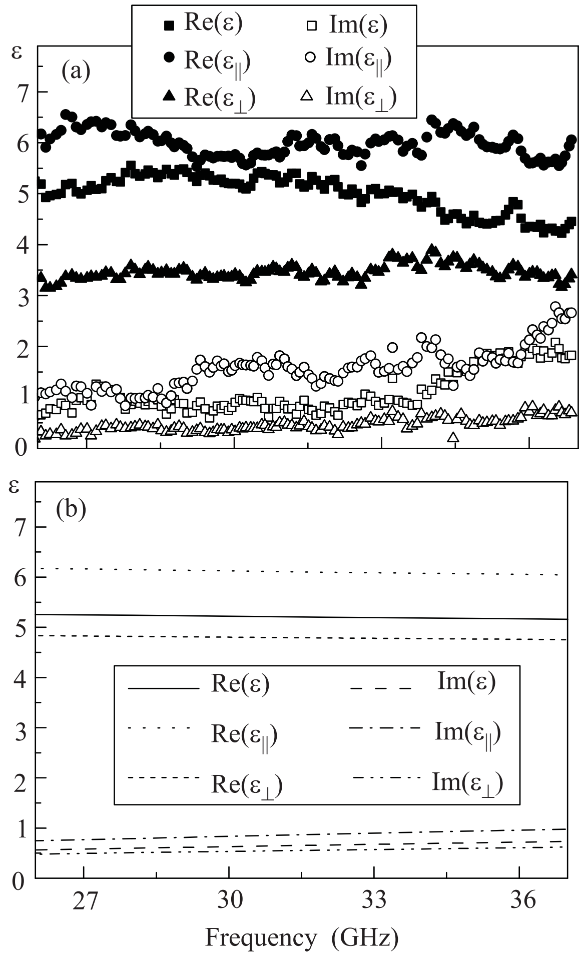

Рис. 6. (a) Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости ε деформированных пленок (эксперимент); (b) результаты теоретических расчетов диэлектрической проницаемости (массовая концентрация УНТ $\gamma = 0.25\%$, радиус УНТ $R = 30$ нм, длина УНТ $l = 10$ мкм, относительная деформация $\chi = 1.5$, плотность PMMA $\rho_{pmma} = 1.19$ г/см^3, плотность УНТ $\rho_{NT} = 2.10$ г/см^3)

занные на рис. 6a, являются подтверждением упорядоченности УНТ в деформированном композите.

Результаты расчетов диэлектрической проницаемости композитов по формулам (1)–(7) представлены на рис. 6b. Сравнение рис. 6a и b показывает, что описанная модель позволяет качественно оценить поведение композита при деформации и отражает тенденцию к увеличению компоненты $\varepsilon_{\|}$ тензора диэлектрической проницаемости при деформации вдоль линий напряженности электрического поля падающей волны.

Более сложные экспериментальные зависимости, а также различие в концентрациях включений, используемых в эксперименте и при теоретических расчетах, вероятнее всего связаны с тем, что УНТ в композите агломерируются в пучки, что средняя длина УНТ может уменьшаться при обработке ультразвуком, также УНТ могут иметь дефекты, что сказывается прежде всего на их проводимости.

В заключение еще раз отметим, что наблюдаемая анизотропия электромагнитных свойств деформированных композитных пленок на основе многослойных УНТ может считаться доказательством ориентированности УНТ в композите. Деформацию в $\chi = 1.5$ раза можно считать оптимальной для пленок из оргстекла. Результаты теоретического моделирования согласуются с экспериментальными данными, что позволяет заранее определить необходимую степень деформации для получения композиционного материала с заданным электромагнитным откликом.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместных проектов Российского и Белорусского республиканского фондов фундаментальных исследований (гранты # Ф10Р-002 и # Ф10СО-020, проект РФФИ # 10-02-90005-Бел_а), Минобрнауки РФ (проект 2.1.2/9444), 7РП Евросоюза (грант FP7-266529 BY-NanoERA) и МНТЦ (грант B-1708). Д.С. Быченок выражает признательность за поддержку Российскому фонду фундаментальных исследований (грант # 10-03-90901-моб-снг-ст) и Всемирной Федерации ученых (WFS, National Scholarship Programme).

1. S. Iijima, Nature **354(6348)**, 56 (1991).
2. S. Reich, C. Thomsen, and J. Maultzsch, *Carbon Nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties*, Wiley-VCH, 2004.
3. П. Н. Дьячков, *Электронные свойства и применение нанотрубок*, БИНОМ, 2010.
4. A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, A. G. Kudashev et al., Russian nanotechnologies **3**, 28 (2008).
5. С. А. Максименко, Г. Я. Слепян, Радиотехника и электроника, **3(47)**, 261 (2002).
6. S. A. Maksimenko and G. Ya. Slepyan, *Electromagnetic Fields in Unconventional Structures and Materials*, John Wiley & Sons, 2000.
7. S. A. Maksimenko and G. Ya. Slepyan, Nanoelectromagnetics of low-dimensional structures in *The Handbook of Nanotechnology: Nanometer Structure Theory, Modeling, and Simulation*, SPIE Press, 2004.
8. H. M. Kim, K. Kim, C. Y. Lee et al., Appl. Phys. Lett. **84**, 589 (2004).
9. J. Wu and L. Kong, Appl. Phys. Lett. **84**, 4956 (2004).
10. C. A. Grimes, C. Mungle, D. Kouzoudis et al., Chemical Physics Letters, **319**, 460 (2000).
11. L. Liu, S. Matitsine, Y. B. Gan et al., J. Appl. Phys. **101**, 094106 (2007).
12. M. Sharon, D. Pradhan, R. Zacharia et al., J. Nanoscience and Nanotechnology **5**, 2117 (2005).
13. I. Mazov, V. Kuznetsov, S. Moseenkov et al., Phys. Stat. Sol. (b) **246**, 2662 (2009).
14. J. Macutkevic, D. Seliuta, G. Valusis et al., Phys. Status Solidi (c) **6**, 2814 (2009).
15. P. Kuzhir, A. Poddubskaya, D. Bychanok et al., Thin Solid Film **519**, 4114 (2011), doi:10.1016/j.tsf.2011.01.198 (2011).
16. L. X. Benedict, S. G. Louie, and M. L. Cohen, Phys. Rev. B **52**, 8541 (1995).
17. A. Lakhtakia, G. Ya. Slepyan, S. A. Maksimenko et al., Carbon **36**, 1833 (1998).
18. H. Bao, X. Ruan, and T. S. Fisher, Opt. Express **18**, 6347 (2010).
19. I. S. Nefedov, Phys. Rev. B **82**, 155423 (2010).
20. S. Shoji, H. Suzuki, R. P. Zaccaria et al., Phys. Rev. B **77**, 153407 (2008).
21. Д. С. Быченок, О. Г. Поддубская, А. О. Плющ и др., Труды конференции "Современные проблемы физики", Минск, 2010, стр. 125.
22. M. V. Shuba, G. Ya. Slepyan, S. A. Maksimenko et al., Phys. Rev. B **79**, 155403 (2009).