Письма в ЖЭТФ, том 115, вып. 1, с. 10 – 14

Анизотропия терагерцового электромагнитного отклика нитевидных микроструктур композита на основе полипропилена с углеродными нановолокнами[1)]

А. В. Андрианов[+ 2)], А. Н. Алешин[+], П. А. Алешин[+], О. А. Москалюк[+], В. Е. Юдин[×]

[+] *Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе, 194021 С.-Петербург, Россия*

[*] *Балтийский федеральный университет им. И. Канта, 236016 Калининград, Россия*

[×] *Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004 С.-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 13 октября 2021 г.
После переработки 17 ноября 2021 г.
Принята к публикации 17 ноября 2021 г.

Обнаружены линейный дихроизм и двойное лучепреломление в нитевидных микроструктурах композита полипропилен/углеродные нановолокна в терагерцовой области спектра. Величина линейного дихроизма ведет себя немонотонно по спектру, достигает значений порядка 60 % при низких частотах (0.2–0.8 ТГц), затем меняет знак и возрастает до −50 % при частоте 1.8 ТГц, при которой наблюдается максимум полосы поглощения в исследованных микроструктурах. Обнаружена также смена знака эффекта двойного лучепреломления (смена знака разности эффективных показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн) при частоте порядка 1.5 ТГц, которая, по-видимому, обусловлена также проявлением резонансного поглощения в исследованных микроструктурах на частоте вблизи 1.8 ТГц. Наблюдаемое двойное лучепреломление связано с внедренными в исследуемые нити полипропилена углеродными нановолокнами, причем выстроенными определенным образом в результате высокотемпературной вытяжки нитей.

DOI: 10.31857/S1234567822010025

Нитевидные композитные микроструктуры на основе полимеров с внедренными в них проводящими добавками активно исследуется как потенциальный биоматериал для различных биомедицинских и биоинженерных применений [1, 2]. Одним из наиболее перспективных направлений в этой области является разработка устройств на основе нейроморфных чипов – процессоров, работа которых основана на принципах действия человеческого мозга [3]. Системам искусственного интеллекта на базе этой технологии не требуется обращаться к массивному хранилищу данных по сети – вся информация постоянно содержится в искусственных нейронах [3]. В этой связи считывание информации с помощью биосовместимых низкоразмерных полимерных проводов становится важной задачей в этой области [4]. Важной является также возможность управления молекулярным упорядочением и макроскопической ориентацией в тонких пленках и в волокнах проводящих полимеров, которая позволяет повышать параметры полимерных приборов за счет анизотропного переноса заряда в структурах полевых транзисторов и светоизлучающих диодов на их основе [5]. В настоящее время наилучшие характеристики полимерных приборных структур, такие как, например, подвижность носителей заряда, достигаются в структурах на основе ориентированных низкоразмерных рабочих областей [6]. Необходимо отметить, что электропроводящие свойства ориентированных нитевидных композитных микроструктур исследовались в ряде работ при обычных условиях (на низких частотах, при 300 К) (см., например, [7]). В терагерцовой (ТГц) же области частот нитевидные композитные микроструктуры на основе полимеров с внедренными в них проводящими добавками до настоящего времени практически не исследовались. Однако исследования ТГц электромагнитного отклика полимерных систем представляют интерес вследствие того, что такие исследования позволяют изучать механизм высокочастотного электрического транспорта в полимерных системах [8, 9]. Кроме того, можно ожидать проявление анизотропии свойств нитевидных микро-

[1)]См. дополнительный материал к данной статье на сайте нашего журнала www.jetpletters.ac.ru

[2)]e-mail: alex.andrianov@mail.ioffe.ru

структур на основе полимеров с внедренными в них проводящими добавками в ТГц области спектра.

В настоящей работе сообщается о наблюдении линейного дихроизма и двойного лучепреломления в ТГц области спектра для нитевидных микроструктур композита на основе полипропилена с углеродными нановолокнами.

При изготовлении нитевидных микроструктур в качестве полимерной матрицы использовался изотактический полипропилен Бален 01270 производства ОАО "Уфаоргсинтез" (Уфимский нефтеперерабатывающий завод, Башнефтехим, г. Уфа). В качестве наполнителей использовались графитизированные углеродные нановолокна газофазного синтеза VGCF-H (Showa Denko K. K., Япония). Нановолокна представляли собой жесткие цилиндры диаметром 100–150 нм и характеризовались отношением длины к диаметру порядка 30. Изготовление образцов производилось по расплавной технологии. Вначале, исходные гранулы полипропилена измельчались с помощью аналитической мельницы до состояния порошка с характерным размером частиц менее 1 мм и смешивались в вибрационной шаровой мельнице с заданным количеством дисперсного наполнителя. Далее производилось диспергирование наполнителя в расплаве полимера с использованием двухшнекового микрокомпаундера DSM Xplore в течение 5 мин при температуре 200 °C и скорости вращения шнеков 75 оборотов в минуту. После этого происходила экструзия композита через установленную на выходе микрокомпаундера фильеру с диаметром 1 мм. Затем полученные волокна подвергались высокотемпературной ориентационной вытяжке в 8 раз на специальном вытяжном оборудовании при 150 °C. Диаметр полученных таким образом композитных нитей составлял порядка 160 мкм. Полученные нити были нанесены на подложки кристаллического кремния КДБ-10 толщиной 450 мкм с поперечными размерами $10 \times 10\,\text{мм}^2$ и прилегали плотно к подложке, что обеспечивалось аккуратным закреплением их на краях подложки с помощью клея БФ-6. Нити были расположены практически параллельно друг другу, а зазор между ними составлял порядка 600 мкм.

Полученные таким образом образцы – нитевидные композитные микроструктуры на основе волокон полипропилена с концентрацией внедренных в них углеродных нановолокон 5 вес. %, подвергнутые высокотемпературной вытяжкой в 8 раз – были исследованы методом ТГц спектроскопии во временной области (THz-TDS метод) в спектральном диапазоне 0.2–2.9 ТГц. Терагерцовое излучение генерировалось при возбуждении пластинки InAs (100) импульсами фемтосекундного титан-сапфирового лазера длительностью 15 фс с центральной длиной волны 800 нм и частотой повторения 80 МГц. Степень поляризации генерируемого таким образом ТГц излучения составляла не менее 95 %. Детектировалось излучение методом электрооптического стробирования ТГц волновых форм в пластинке кристалла ZnTe (110) толщиной 1 мкм. Детали экспериментальной установки и ее параметры могут быть найдены в [9]. В настоящей работе исследовалось пропускание ТГц излучения при его нормальном падении на подложку кремния с нанесенными на нее проволоками полипропилена с углеродными нановолокнами. Измерения были проведены в области спектра 0.2–2.9 ТГц с разрешением 0.13 ТГц при комнатной температуре (295 K) на воздухе с влажностью порядка 56 %. Падающее на исследуемый образец ТГц излучение было слегка расфокусировано так, что диаметр ТГц пятна на исследуемом образце составлял 4 мм, что контролировалось известным методом "лезвия бритвы" [10]. При этом в область пятна зондирующего ТГц излучения попадало порядка 6 нитей исследуемого композита.

На рисунке 1 приведены волновые формы ТГц излучения (временные развертки амплитуды электрического поля ТГц электромагнитной волны), прошедшего через чистую подложку кремния, а также через подложку с нанесенными на нее нитями полипропилена с углеродными нановолокнами при разной ориентации нитей по отношению к плоскости поляризации зондирующего ТГц излучения. Видно, что ТГц излучение, поляризованное вдоль нитей, ослабляется значительно сильнее, чем излучение с поляризацией перпендикулярной нитям. Таким образом, можно говорить о линейном дихроизме в исследуемых микроструктурах. Фурье-преобразование волновых форм, показанных на рис. 1, позволяет получить амплитудные спектры ТГц излучения и на рис. 2a, приведены спектры ТГц излучения, прошедшего через исследуемые образцы. На рисунке 2b показан спектр степени поляризации амплитудного пропускания ρ_L, характеризующей величину линейного дихроизма, которую можно определить как

$$\rho_L = \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\max} + T_{\min}} \times 100\,\%, \tag{1}$$

где $T_{\max}$ и $T_{\min}$ соответствуют коэффициентам амплитудного пропускания образца для поляризации ТГц излучения, перпендикулярной и параллельной нитям исследуемого композита соответственно. Как видно, степень линейной поляризации амплитудного пропускания достигает почти 70 % на частотах око-

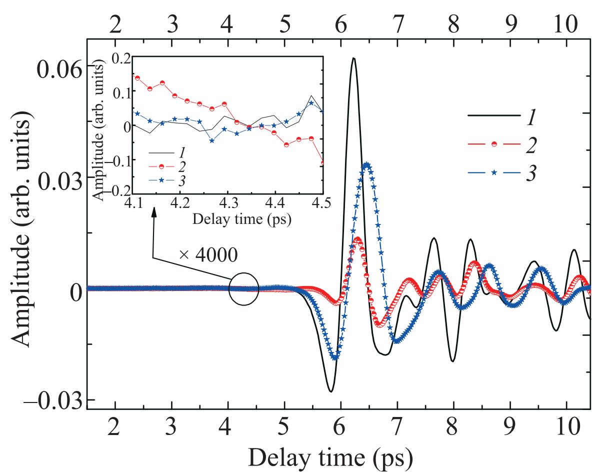

Рис. 1. (Цветной онлайн) Волновые формы ТГц излучения, прошедшего через исходную подложку c-Si (*1*) и через подложку с исследуемыми нитевидными микроструктурами композита полипропилен/углеродные нановолокна при ориентации плоскости поляризации ТГц излучения параллельно (*2*) и перпендикулярно (*3*) нитям. На вставке приведены усиленные в 4000 раз ТГц сигналы в области 4.1–4.5 пс. Эти данные свидетельствуют о том, что уровень шума, определяющий абсолютную погрешность ТГц амплитудных измерений, составляет порядка 10^{-5} ед. амплитуды в используемой экспериментальной установке

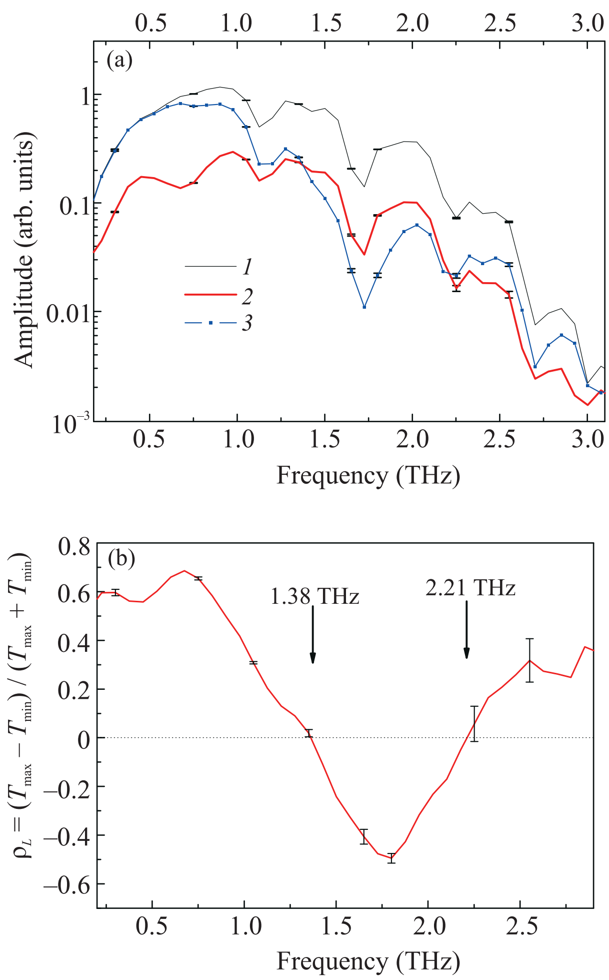

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Амплитудные спектры ТГц излучения, прошедшего через подложку c-Si (*1*), а также через подложку с нанесенными на нее исследуемыми нитевидными микроструктурами композита полипропилен/углеродные нановолокна при ориентациях вектора **E** зондирующего ТГц излучения параллельно (*2*) и перпендикулярно (*3*) нитям. (b) – Спектр степени поляризации амплитудного пропускания исследуемых нитевидных микроструктур. На рисунках показаны разбросы в измеряемых величинах

ло 0.68 ТГц. Интересно также то, что степень поляризации пропускания меняет знак на частотах вблизи 1.38 и 2.21 ТГц, а при 1.8 ТГц достигает −50 %. С учетом реальных разбросов в величине ρ_L, показанных на рис. 2b, можно с уверенностью говорить о смене знака степени линейного дихроизма. Таким образом, наблюдаемый линейный дихроизм в нитевидных микроструктурах композита полипропилен/углеродные нановолокна оказывается спектрально зависящим.

Из рисунка 1 можно также видеть, что излучение с поляризацией вдоль и поперек нитей композита полипропилен/углеродные нановолокна распространяется в исследуемой микроструктуре с разной скоростью. Таким образом, в исследуемой системе имеется также двойное лучепреломление. При этом излучение с поляризацией, перпендикулярной нитям (обыкновенная волна), распространяется с меньшей скоростью.

Рассматривая исследуемую систему нитевидных микроструктур композита как сплошную среду толщиной порядка 160 мкм, что, вообще говоря, не вполне корректно, так как расстояние между нитями больше центральной длины волны в спектре зондирующего излучения (330 мкм), и приписывая ей эффективный показатель преломления n, из ТГц волновых форм, приведенных на рис. 1, можно получить, что средняя по ТГц спектру разность эффективных показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн $n_o - n_e$ составляет 0.32. Эта разница показателей преломления представляется довольно высокой. Для сравнения, соответствующая разность показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн для такого известного двулучепреломляющего кристалла как кварц, применяемого также и в ТГц оптике, составляет порядка −(0.05−0.06) в области спектра 0.2–2.0 ТГц

[11]. Из данных рис. 1 можно получить, что средний по спектру эффективный показатель преломления для обыкновенной волны n_o в исследованных нитевидных микроструктурах композита полипропилен/углеродные нановолокна составляет порядка 1.43.

Используя методику обработки сигналов ТГц пропускания (как амплитудных, так и фазовых ТГц спектров) тонких пленок сплошной среды (что, как отмечено выше, не вполне корректно для исследуемых нитевидных микроструктур) на толстой подложке (см. детали методики в работе [9]), можно получить спектры эффективного показателя преломления для исследуемых микроструктур и, соответственно, спектр разности эффективных показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн $n_o - n_e$. На рисунке 3 такой спектр приведен. На вставке рис. 3 приведены также спектры эффективных показателей преломления для обыкновенной и необыкновенной волн, полученные в рамках модели тонких пленок на толстой подложке, и указаны разбросы в этих величинах, которые, как видно, незначительны. Из рисунка 3 можно видеть, что разность эффективных показателей преломления $n_o - n_e$ меняет знак вблизи 1.5 ТГц. В этой же области спектра происходит смена знака и степени поляризации амплитудного пропускания ρ_L.

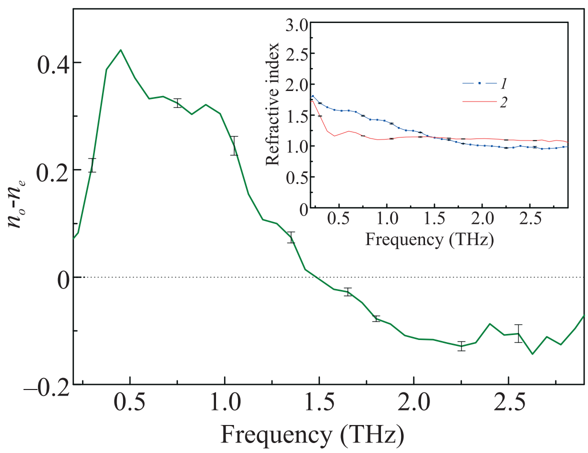

Рис. 3. (Цветной онлайн) Спектр разности эффективных показателей преломления обыкновенной и необыкновенной волн $n_o - n_e$ для нитевидных микроструктур композита полипропилен/углеродные нановолокна. На вставке показаны спектры эффективных показателей преломления для обыкновенной (*1*) и необыкновенной (*2*) волн

Смена знака величины ρ_L и возрастание ее абсолютной величины до 50 % на частоте 1.8 ТГц связано с проявлением резонансного поглощения вблизи 1.8 ТГц в исследуемой нитевидной микроструктуре композита полипропилен/углеродные нановолокна. Широкая полоса поглощения с максимумом при 1.8 ТГц ясно видна в спектре относительно пропускания, $T_{\text{str.+c–Si}}/T_{\text{c–Si}}$ (здесь $T_{\text{c–Si}}$ и $T_{\text{str.+c–Si}}$ есть соответственно амплитудные коэффициенты ТГц пропускания образца чистого кремния и образца кремния с исследуемой структурой), для поляризации зондирующего ТГц излучения, перпендикулярной нитям (см. рис. 4). То, что резонанс при 1.8 ТГц проявляется только в поляризации, перпендикулярной нитям, вероятно, связано с микроскопической природой этого резонанса, которая в настоящий момент не ясна и выяснение этого вопроса требует дальнейших исследований. Тем не менее есть основания полагать, что данный резонанс связан с углеродными нановолокнами, внедренными в нити полипропилена и подвергнутыми высокотемпературной вытяжке (см. выше). Необходимо добавить, что в нитях полипропилена, также подвергнутых аналогичной вытяжке, но не содержащих углеродные нановолокна, линейный дихроизм есть, но он примерно в три раза слабее, чем в нитях с углеродными нановолокнами и имеет плавную спектральную зависимость (см. дополнительный материал). Добавим также, что в образцах с нитями полипропилена без вытяжки линейный дихроизм почти на порядок слабее, чем в исследованных нитях с углеродными нановолокнами (см. дополнительный материал).

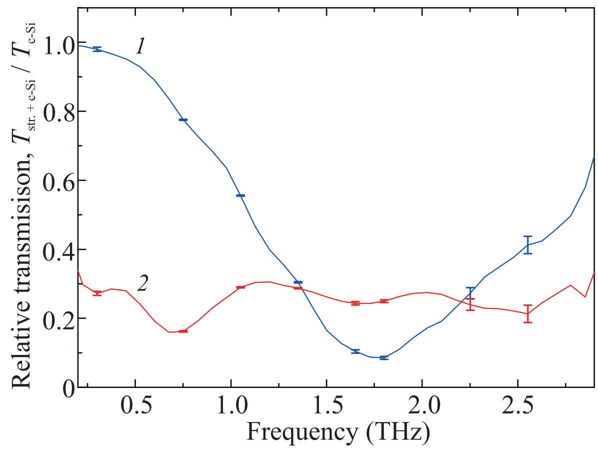

Рис. 4. (Цветной онлайн) Спектры относительного пропускания $T_{\text{str.+c–Si}}/T_{\text{c–Si}}$ для нитевидных микроструктур композита полипропилен/углеродные нановолокна. *1* – Соответствует поляризации ТГц излучения перпендикулярной нитям; *2* – соответствует поляризации, параллельной нитям

Смена знака эффекта двойного лучепреломления в исследуемых нитевидных микроструктурах композита полипропилен/углеродные нановолокна, по-видимому, также обусловлена проявлением резонансного поглощения на частоте вблизи 1.8 ТГц. Наблюдаемое двойное лучепреломление определенно связано с внедренными в исследуемые нити полипропилена углеродными нановолокнами, причем выстроенными определенным образом в результате высокотемпературной вытяжки нитей. Необходимо подчеркнуть, что в нитях полипропилена, не содержащих углеродных нановолокон (как с вытяжкой, так и без нее), двойного лучепреломления в ТГц области не обнаружено (см. дополнительный материал).

В заключение, в нитевидных микроструктурах композита полипропилен/углеродные нановолокна обнаружен линейный дихроизм и двойное лучепреломление в ТГц области спектра электромагнитных волн. Величины, характеризующие как линейный дихроизм, так и двойное лучепреломление имеют сильную спектральную зависимость. Степень поляризации ТГц амплитудного пропускания нитевидных микроструктур достигает величины порядка 60 % в области частот 0.2–0.8 ТГц, затем меняет знак и возрастает до -50 % при частоте 1.8 ТГц, при которой наблюдается максимум полосы поглощения в исследованных микроструктурах. Наблюдается также смена знака эффекта двойного лучепреломления при частоте порядка 1.5 ТГц, которая, по-видимому, обусловлена также проявлением резонансного поглощения в исследованных микроструктурах на частоте вблизи 1.8 ТГц. Двойное лучепреломление в исследованных нитевидных микроструктурах связано с внедренными в полипропиленовые нити углеродными нановолокнами, причем выстроенными определенным образом в результате высокотемпературной вытяжки нитей. В нитях полипропилена, не содержащих углеродных нановолокон (как с вытяжкой, так и без нее), двойного лучепреломления в ТГц области не обнаружено, а линейный дихроизм в них значительно слабее, чем в нитях с углеродными нановолокнами.

1. P. Moutsatsou, K. Coopman, and S. Georgiadou, Polymers **9**, 687 (2017).
2. H. Qin, J. Li, B. He, J. Sun, L. Li, and L. Qian, Materials **11**, 370 (2018).
3. J. D. Kendall and S. Kumar, Appl. Phys. Rev. **7**, 011305 (2020).
4. A. N. Aleshin, Adv. Mater. **18**, 17 (2006).
5. M. Pandey, N. Kumari, S. Nagamatsu, and S. S. Pandey, J. Mater. Chem. C **7**, 13323 (2019).
6. H.-R. Tseng, H. Phan, C. Luo, M. Wang, L. A. Perez, S. N. Patel, L. Ying, E. J. Kramer, T.-Q. Nguyen, G. C. Bazan, and A. J. Heeger, Adv. Mater. **26**, 2993 (2014).
7. П. А. Алешин, А. Н. Алешин, Е. Ю. Розова, Е. Н. Дресвянина, Н. Н. Сапрыкина, В. Е. Юдин, ЖТФ **91**, 1793 (2021).
8. T.-I. Jeon, K.-J. Kim, A. K. Mukherjee, and R. Menon, Synth. Met. **150**, 53 (2005).
9. A. V. Andrianov, A. N. Aleshin, V. N. Truhin, and A. V. Bobylev, J. Phys. D: Appl. Phys. **44**, 265101-6 (2011).
10. J. M. Khosrofian and B. A. Garetz, Appl. Opt. **22**, 3406 (1983).
11. E. E. Russell and E. E. Bell, J. Opt. Soc. Am. **57**, 341 (1967).