

PACS numbers: 72.80.Le, 72.80.Rj, 72.80.Tm, 73.61.Wp, 81.05.Qk, 81.05.Tr, 81.40.Rs

Електроопір шаруватого композиційного матеріалу фторопласт–вуглецеві нанотрубки

А. А. Беженар, В. С. Копань, Н. І. Півень

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
просп. Акад. Глушкова, 2,
03127 Київ, Україна*

Виявлено, що електричний струм у фторопластовій матриці композиції провідник–діелектрик проходить у локальних місцях. Ці місця умовно названо треками. Показано, що залежність питомого електроопору від частоти струму для композиції має дещо інший характер, ніж для однорідного діелектрика. Доведено, що в явищі пропускання змінного електроопору композицію можна розглядати як сукупність мікроконденсаторів.

As determined, the electric current in a fluoroplastic matrix of conductor–insulator composition flows in local regions. These regions are named for convenience as tracks. As shown, the dependence of resistivity on frequency of electrical current for composition has a different character than that for homogeneous insulator. As proved, in the phenomenon of transmission of alternating electrical current, the composition can be considered as a set of microcapacitors.

Определено, что электрический ток во фторопластовой матрице композиции проводник–диэлектрик проходит в локальных местах. Эти места условно названы треками. Показано, что зависимость удельного электросопротивления от частоты тока для композиции имеет другой характер, чем для однородного диэлектрика. Доказано, что в явлении пропускания переменного электротока композицию можно рассматривать как множество микроконденсаторов.

Ключові слова: композиційний матеріал, фторопласт, нанотрубки, електричний опір.

(Отримано 25 червня 2007 р.)

1. ВСТУП

Композиційні матеріали (КМ) на основі діелектричної матриці і еле-

ктропровідного наповнювача широко використовуються в радіотехніці, електротехніці, автоматичі, авіації тощо. Додавання невеликої кількості (декілька ваг.%) наповнювачів має великий вплив на фізичні, хімічні, механічні та електричні властивості полімерів [1]. В якості наповнювача для КМ використовують різноманітні матеріали [2], наприклад металеві порошки [3, 4], чи терморозширений графіт (ТРГ) [5, 6]. В ролі діелектричної матриці використовують поліметилметакрилат [7, 8], фторопласт [5], оксиди, нітриди тощо.

Метою роботи було виготовлення шаруватого композиційного матеріалу (ШКМ) фторопласт–вуглецеві нанотрубки, дослідження електроопору діелектричного шару, наповнювача та самої композиції.

Вибір фторопласту (ФП) та вуглецевих нанотрубок (ВНТ) для виготовлення КМ обумовлений їхньою хімічною інертністю в багатьох середовищах. Наявність у фторопласті значної кількості зв'язаного фтору надає йому цінні технічні властивості. Наприклад, ФП-4 має найбільш високі діелектричні властивості з усіх відомих діелектричних матеріалів [9].

ШКМ фторопласт–нанотрубки забезпечує чистий перколяційний режим роботи композиції.

В області перколяції чутливість цих матеріалів до зовнішніх дій (тиск, напруженість поля тощо) є найбільшою. Тому ці матеріали є перспективними для виготовлення чутливих елементів автоматики.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Вивчалися фторопластові плівки товщиною $d = 25$ мкм. Питомий електроопір зразків ρ вимірювали в напрямку, перпендикулярному до поверхні, спочатку на постійному струмі, потім — на змінному.

ШКМ на основі ФП і ВНТ (діаметром 52,8 нм та довжиною 10–20 мкм) був виготовлений шляхом пресування пакету фторопластових плівок, на поверхню яких заздалегідь були нанесені вуглецеві нанотрубки. Товщина шарів ВНТ складала 5–10 мкм. Електроопір вимірювали з похибкою 2–3% в діапазоні напруженостей 50–250 кВ/см.

На рисунку 1 наведено залежність питомого електроопору фторопластової плівки від напруженості електричного поля.

Видно, що питомий електроопір $\rho \cong 5 \cdot 10^{12}$ Ом·см при $E \cong 115$ кВ/см, монотонно зростає і виходить на максимум $\rho \cong 5 \cdot 10^{13}$ Ом·см при $E \cong 240$ кВ/см, а потім різко зменшується.

При $E \sim 200$ кВ/см струм проходить через певні області діелектрика (рис. 2). Назвемо їх треками по аналогії з треками в явищі проходження струму через газ. Величину струму I вимірювали за допомогою металевого голкового електроду, вістря якого мало сферичну форму з радіусом кривини $r \sim 0,1$ мм. Для цього плівку рухали на столику мікроскопа в напрямку довільно вибраної вісі з точністю

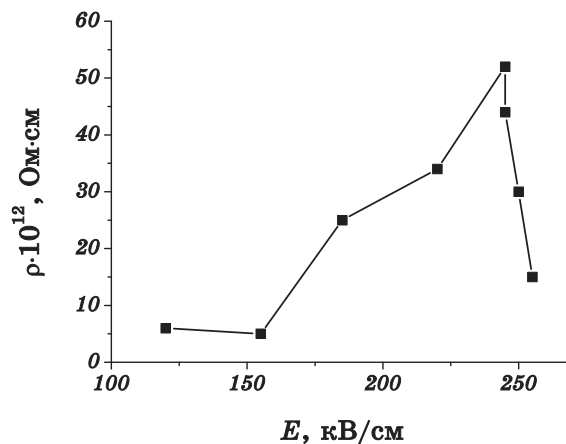


Рис. 1. Залежність питомого електроопору ρ фторопластової плівки від напруженості електричного поля E .

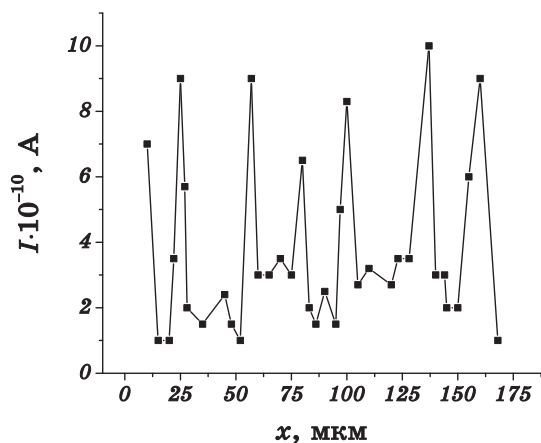


Рис. 2. Залежність струму I , що проходить через фторопластову плівку перпендикулярно її поверхні, від координати x на поверхні. $E \sim 200 \text{кВ/см}$.

$\Delta x \sim 5 \text{ мкм}$. Сила притискання вістря задавалась стрілою прогину електроду і була такою, що вістря не залишало сліду на поверхні плівки. Бачимо (рис. 2), що області плівки умовно можна розділити на такі, що погано проводять електрострум, і такі, що добре. Останні і названі треками.

Результати (рис. 1 і 2) вказують на те, що в великих електричних полях у локальних областях діелектрика електричний струм проходить по треках, які мають рухливі носії заряду. Кількість треків зменшується з часом проходження струму, ρ збільшується до тих пір, поки не відбудеться пробій. Можна припустити, що при проходженні

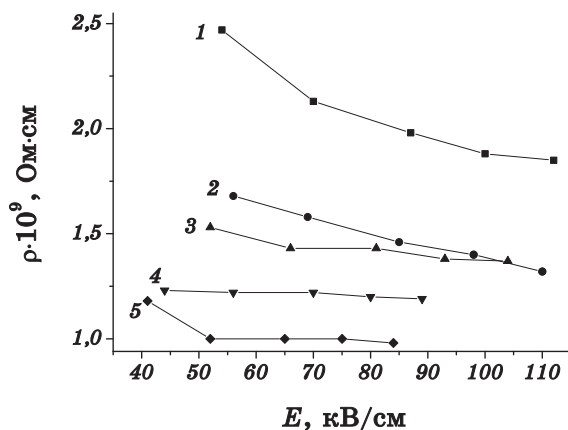


Рис. 3. Залежність питомого електроопору ρ різних зразків від напруженості електричного поля E постійного струму: 1 — дві плівки ФП; 2 — дві деформовані плівки ФП; 3 — дві плівки ФП з ВНТ; 4 — дві плівки ФП з мідною фольгою; 5 — дві деформовані плівки ФП з мідною фольгою.

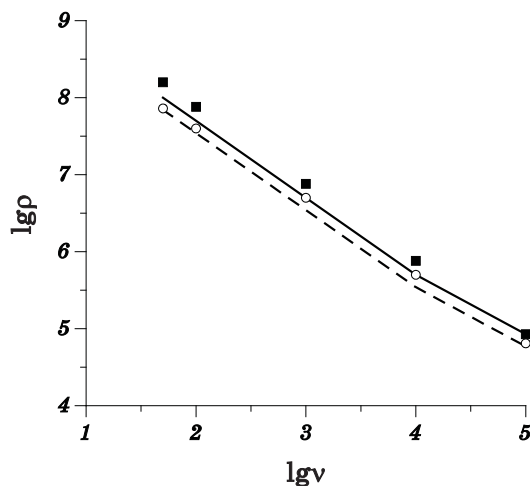


Рис. 4. Залежність логарифму питомого електроопору (ρ в Ом·см) фторопласту від логарифму частоти: 1 — одна фторопластова плівка ($E = 12$ кВ/см); 2 — дві фторопластові плівки ($E = 6$ кВ/см).

струму треки і області навколо них розігріваються так, що діелектрик самолікується, якщо E не досягає пробійної величини E_p . Тому електроопір наростає зі збільшенням E (рис. 1). Коли $E \geq E_p$, площа якогось критичного треку збільшується, здійснюється лавиноподібне наростання струму, відбувається пробій.

Середня густина електричного струму на максимумі (рис. 1) стано-

вить $20 \cdot 10^{-9}$ А/см². Така густина електричного струму вказує на густину треків 160000 см⁻². З рисунку 2 визначили середній струм, що проходить через один трек $I = 8,3 \cdot 10^{-10}$ А. Тоді електроопір одного трека буде $\sim 600 \cdot 10^9$ Ом.

На рисунку 3 наведено залежність питомого електроопору від напруженості електричного поля для різних зразків. Як видно з рис. 3 питомий електроопір двох шарів фторопластової плівки є найбільшим. Коли ці плівки були продеформовані (проколото 100 дірок діаметром ~ 100 мкм на 1 см²), питомий електроопір дещо зменшився. Це можна пояснити тим, що дірки у фторопластовій плівці слугують треками по яких іде струм. Якщо між шарами фторопласту є мідні фольги, то питомий електроопір є найменшим. Оскільки струм іде по треках, то задіяні усі треки, так як мідна фольга їх усіх з'єднує. Питомий електроопір КМ з вуглецевими нанотрубками має середнє значення, оскільки не всі треки будуть задіяні, але менший, ніж у випадку простого накладання двох фторопластових плівок.

Фторопластові зразки досліджувались також на змінному струмі. На рисунку 4 наведено залежність питомого електроопору від частоти $\lg\rho - \lg\nu$ для одного та двох шарів фторопласту в логарифмічних шкалах. Лінії на рис. 4 розраховано за формулою:

$$\rho = \frac{S}{d} R = \frac{S}{d} \sqrt{n^2 R_0^2 + \frac{1}{\omega^2} \left(\frac{nd}{\varepsilon_0 \varepsilon S} \right)^2}, \quad (1)$$

а точки одержано експериментально. В (1) S — площа однієї поверхні плівки фторопласту ($S = 12,25 \cdot 10^{-4}$ м²); d — товщина; n — кількість шарів в пакеті; R_0 — омичний опір одного шару ($R_0 = 3,3 \cdot 10^8$ Ом); $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м; $\omega = 2\pi\nu$; $\varepsilon \approx 2$ — діелектрична проникність фторопласту.

Формулу (1) одержано з закону Ома для змінного струму в припущенні, що шаруватий зразок являє собою сукупність послідовно з'єднаних конденсаторів. При цьому вважається, що обкладинкою одного конденсатора є поверхня діелектрика, або більш електропровідний прошарок з ВНТ чи ТРГ.

Експериментальні точки добре повторюють розраховану криву. Це засвідчує правильність розгляду ШКМ як сукупності конденсаторів.

Залежності $\rho - \lg\nu$ для шару вуглецевих нанотрубок та графіту різної товщини наведені на рис. 5, *a, б*.

Для порівняння були одержані залежності $\rho - \lg\nu$ для діелектриків, а саме для поролону та сухого повітря (рис. 5, *с, d*).

Характер кривих $\rho - \lg\nu$ для шару ВНТ та ТРГ відрізняється якісно і кількісно від цієї ж залежності для діелектриків, таких як повітря чи поролон. Тому можна припустити, що на питомий електроопір шару ВНТ та ТРГ впливають явища, що виникають між частинками графітового порошку чи вуглецевими нанотрубками, зу-

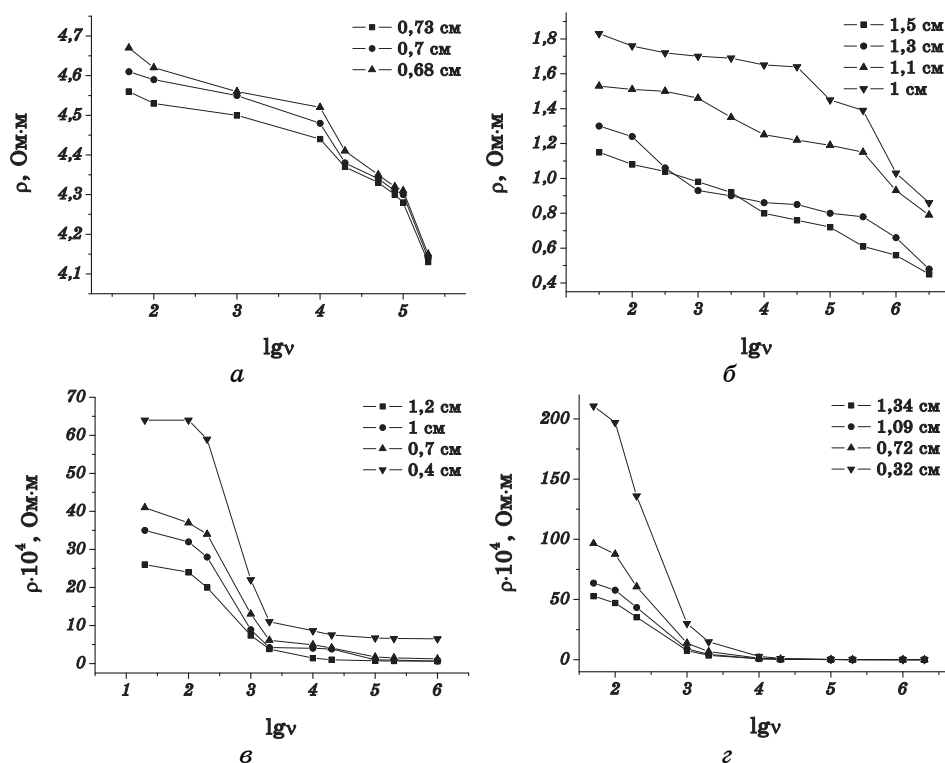


Рис. 5. Залежність питомого електроопору ρ від логарифму частоти для: *a* — шару ВНТ; *б* — шару ТРГ; *в* — поролону; *г* — сухого повітря. В рамці — товщини шарів.

мовлені частотою. Наприклад, між частинками графітового порошку чи вуглецевими нанотрубками є порожнечі, і порошок можна розглядати як сукупність мікроконденсаторів.

В шаруватому деформованому КМ ФП-ВНТ питомий електроопір ρ на 2–3 порядки менший ніж ρ фторопластового зразка (рис. 6). Питомий опір зменшується із збільшенням напруженості E . Проходження струму супроводжується генерацією електромагнетних шумів. Зразок являє собою систему послідовно з'єднаних конденсаторів і має індуктивність, тобто являє собою систему мікроскопічних коливальних контурів.

Наявність шумів свідчить про те, що в мікрооб'ємах КМ при $E < E_{\text{п}}$ струм протікає нерегулярно.

При напруженостях понад 120 кВ/см треки, напевно, зникають внаслідок прогрівання і розтоплення електричним струмом. Крім того, зазори між нанотрубками можуть заповнюватись фторопластом. Тому питомий електроопір ρ зростає (рис. 6).

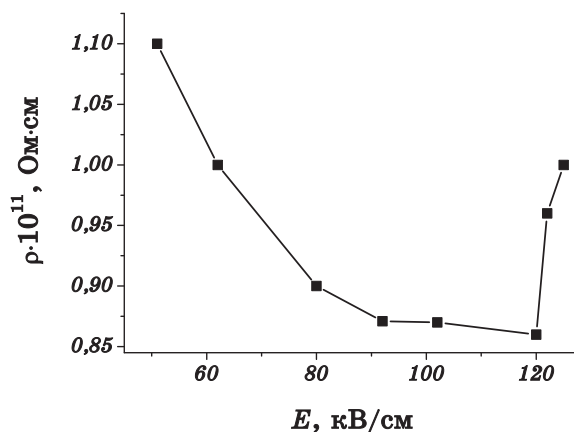


Рис. 6. Залежність питомого електроопору ρ деформованого КМ фторопласт–вуглецеві нанотрубки від напруженості електричного поля E постійного струму.

3. ВИСНОВКИ

1. Електрострум в фторопластовій матриці виникає в локальних місцях, умовно названих треками. В треках може бути порушення зв'язку, внаслідок чого електрони розпарюються і стають рухливими.
2. При збільшенні напруженості електричного поля до 250 кВ/см відбувається пробій фторопласту.

Систему вуглецевих нанотрубок, графітового порошку та ШКМ на їх основі можна розглядати як сукупність мікроконденсаторів.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Л. З. Шенфиль, *Электропроводящие полимерные композиции* (Москва: Химия: 1984).
2. *Наполнители для полимерных композиционных материалов* (Ред. Г. С. Кац, Д. В. Милевски) (Москва: Химия: 1981).
3. S. P. Gubin, *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **202**: 155 (2002).
4. A. Malliaris and D. T. Turner, *J. of Applied Physics*, **42**, No. 2: 614 (1971).
5. Д. Ю. Караман, *Автореферат канд. дисертації* (Київ: Київський національний університет імені Тараса Шевченка: 2006).
6. Л. Ю. Мацуй, *Автореферат доктор. дисертації* (Київ: Київський національний університет імені Тараса Шевченка: 2005).
7. Z. Jia, Z. Wang, C. Xu, J. Liang, B. Wei, D. Wu et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **271**: 400 (1999).
8. A. J. Guillermo and C. J. Sadhan, *Science Direct. Part A*, **38**: 983 (2007).
9. Ю. А. Паншин, С. Г. Малкевич, Ц. С. Дунаевская, *Фторопласты* (Ленинград: Химия: 1978).