

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

MWNTs/HDPE 复合体系在太赫兹波段的光电性质

陈西良 马明旺 杨小敏 杨康 吉特 吴胜伟 朱智勇*

(中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800)

摘要: 利用太赫兹时域光谱技术和电导测量研究了多壁碳纳米管/高密度聚乙烯(MWNTs/HDPE)复合体系的光电性质. 直流电导率结果表明, 复合体系的逾渗阈值在 5%左右; 交流电导率则随频率的变化出现一个拐点, 拐点的位置与颗粒浓度以及导电颗粒的存在状态密切相关. 加入碳纳米管后, 复合体系在太赫兹波段的吸收系数和折射率均有很大的提高. 通过假定在此波段导电颗粒在聚合物中的介电行为类似于偶极子的弛豫, 利用 Cole-Cole 理论对复合材料的介电性质进行了解释.

关键词: 多壁碳纳米管/聚乙烯复合材料; 太赫兹时域光谱; 介电性质
中图分类号: O649

Electrical and Optical Properties of MWNTs/HDPE Composites in THz Region

CHEN Xi-Liang MA Ming-Wang YANG Xiao-Min YANG Kang
JI Te WU Sheng-Wei ZHU Zhi-Yong*

(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, P. R. China)

Abstract: Conductive composites were prepared by filling high density polyethylene (HDPE) with various amounts of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) and were characterized by using a terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) setup assisted with conductivity measurements. The direct current (dc) conductivity measurement indicated that the percolation threshold was about 5% in volume fraction. The frequency and filler concentration dependences of alternating current (ac) conductivity were investigated and the results could be understood with the polarization effects between clusters, anomalous diffusion within the clusters as well as the percolating structures. With increasing the MWNT particles, the absorption coefficient and refractive index all increased at THz band due to the increase of the charge carrier density. The experimental data were analyzed with Cole-Cole formula of dipole relaxation under the assumption that conductive particles dispersed in the matrix behaved like dipoles and contributed mainly to the dielectric loss in the THz frequency range.

Key Words: MWNTs/HDPE composite; THz time-domain spectroscopy; Dielectric property

聚烯烃材料具有优良的机械性能、耐化学腐蚀性和绝缘性能, 但是在实际应用中常需要添加导电颗粒来弥补其抗静电、热传导和电磁屏蔽方面的不足. 碳纳米管具有极高的模量、抗张强度, 优良的导电性和热传导性^[1,2], 可以满足复合材料多方面的要求, 是一种优异的填充材料. 实验证明, 多壁碳纳米管填充的聚合物体系相比碳黑、碳纤维和石墨等传

统的填料具有较高的电导率和较低的逾渗阈值^[3,4].

二十世纪九十年代以来, 先进材料和超快激光技术的发展极大地促进了太赫兹技术的发展. 太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术具有很高的信噪比, 特别是在小于3 THz时, 可以达到104:1^[5]. 由于可以同时给出THz光波的振幅和相位信息, 因此通过 THz-TDS 测量可以直接得到材料的复介电常数和复电

Received: April 24, 2008; Revised: August 25, 2008; Published on Web: October 8, 2008.

* Corresponding author. Email: zhuzhiyong@sinap.ac.cn; Tel: +8621-59556904.

国家自然科学基金(10675157)资助项目

导率等信息^[6], 避免了通常利用 Kramers-Kronig 转换所带来的不确定性. 目前有关碳纳米管在太赫兹波段的光电性质已有报道^[7], 但是对于碳纳米管填充的复合材料在该区域的研究还非常少. 最近宋玉峰等人^[8]用 THz-TDS 研究了碳黑/高密度聚乙烯 (CB/HDPE) 材料在 0.3–2.0 THz 波段介电常数的色散关系. 而 Seo 等人^[9]也利用类似的装置研究了石墨填充的聚甲基丙烯酸甲酯在此波段的屏蔽效应. 这些结果不仅有利于我们认识载流子传输和偶极子弛豫等物理性质, 同时对于开发该波段的功能复合材料也具有一定的借鉴意义.

本文利用太赫兹时域光谱技术并结合常规的电导测量研究碳纳米管填充的聚乙烯复合材料的光电性质, 探讨这类材料的光电性质随频率的变化规律及其与复合体系中碳纳米管含量、分布状态等的内在关系.

1 实验部分

多壁碳纳米管 (MWNTs, 深圳市纳米港有限公司), 纯度大于 95%, 直径: 20–40 nm, 长度: 1–2 μm . 高密度聚乙烯 (HDPE, 日本三井公司), 薄膜级, 熔体流动指数 (MFI): 0.05 g/10 min, 密度: $0.956 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 熔点: 131 $^{\circ}\text{C}$. 抗氧化剂: 硫代二丙酸双十二烷酯 (DLTP: $\text{C}_{30}\text{H}_{58}\text{O}_4\text{S}$) (山东省临沂市三丰化工有限公司).

样品制备: 采用熔融共混然后压片的方法制备了多壁碳纳米管/高密度聚乙烯 (MWNTs/HDPE) 复合体系, 具体制备过程如文献[10]所述. 抗氧化剂 DLTP 的质量分数为 1.5%. 由于其含量较低, 并且极性很弱, 所以对 THz 波的吸收可以忽略. 用于 THz 时域光谱测量的样品厚度大都为 1 mm, 当体系中掺 MWNTs 的浓度达到 8.79% (体积分数, 下同) 时, 样品厚度取为 0.2 mm.

电阻测量: 直流电阻测量采用 PC-68 型高阻仪 (上海精密仪器仪表有限公司) 和 2000 型数字万用表, 分别用于 $10^8 \Omega$ 以上和以下直流电阻值的测量; 交流电阻测量采用 LCR 测试仪 (HIOKI 3522-50), 测量的频率范围为 0.1– 10^5 Hz.

THz 光谱测量: THz-TDS 装置由掺钛蓝宝石飞秒激光器 (美国光谱物理公司) 和光路系统 (美国 Zomega 公司) 组成. 激光器的泵浦功率为 4.1 W, 输出功率为 700 mW, 中心波长 800 nm, 脉冲宽度小于 100 fs, 重复率为 80 MHz. 飞秒激光器产生的激光脉冲被分为两束, 一束作为泵浦光, 另一束作为探测

光. 泵浦光激发光导天线上的 GaAs 晶体产生光生载流子, 载流子在外加电场的作用下加速运动辐射出太赫兹光. 太赫兹辐射经过聚焦后穿过样品, 然后与探测光共线穿过 ZnTe 晶体, 通过电光采样方法即可获得包含振幅和相位信息的透射时域谱. 探测光和 THz 辐射的时间延迟通过一个步进电机控制的移动平台来实现. 进行太赫兹测量时样品被切成圆形片状, 直径约 13 mm. 由于空气中的水分对太赫兹光有强烈的吸收, 所以测量前通氮气 2 h, 以消除水蒸气的影响. 测试均在室温 (21 ± 1 $^{\circ}\text{C}$) 下进行. 实验结果的处理方法如文献[8]所述.

2 结果与讨论

图 1 为直流电导率随 MWNTs 浓度的变化曲线. MWNTs 在聚合物中以导电团簇的形式存在. 当颗粒浓度很低时, 导电团簇被聚合物层分隔、孤立, 载流子无法在团簇间自由传输, 此时体系的电导率很低且随浓度的变化不显著. 随着导电颗粒浓度的进一步增加, 团簇尺寸不断增大, 团簇间距逐渐缩小. 当间距小于一定尺寸 (一般认为要小于 5 nm^[11]) 时, 体系开始发生隧穿导电, 当导电颗粒浓度达到一定值时, 由于导电网络的形成, 使得复合材料的电导率大幅度增加, 出现一个突跃, 此时所对应的浓度被称为逾渗阈值. 逾渗阈值以上, 导电网络会随导电颗粒浓度的增加而更趋完善, 电导率也随之增大. 本实验确定出 MWNTs/HDPE 体系的逾渗阈值在 5% 附近, 此时体系的电导率增加了近 6 个数量级. 逾渗阈值稍大于文献[12]报道的结果, 可能是由于 HDPE

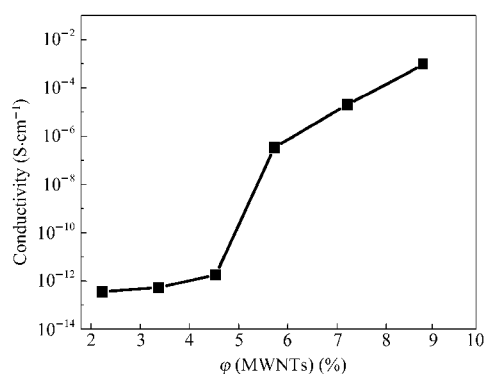


图 1 多壁碳纳米管 (MWNTs)/高密度聚乙烯 (HDPE) 复合体系的直流电导率随 MWNTs 浓度的变化关系

Fig.1 The dc conductivity of MWNTs/HDPE composites as a function of MWNTs concentration

MWNTs: multi-walled carbon nanotubes;

HDPE: high density polyethylene

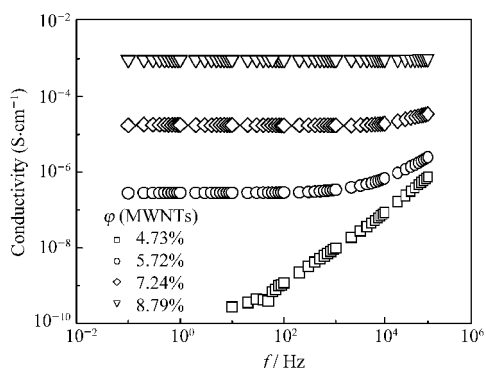


图2 不同掺杂浓度的复合体系的交流电导率随频率的变化关系

Fig.2 The ac conductivity as a function of frequency for composites with various filler concentrations

粘度较大, MWNTs 在基体中不易于分散所致。

图2给出了低频时电导率随频率的变化关系。在逾渗阈值以下,电导率随频率线性增加,而在逾渗阈值以上,电导率随频率变化的曲线存在一个拐点。在拐点频率以下电导率基本保持不变,数值与直流电导率相同,在拐点频率以上电导率随频率的增加而增大。增加导电颗粒的浓度会增加体系的电导率,同时拐点的位置向高频方向移动。当体系中MWNTs浓度达到8.79%(φ)时,在研究的频率范围内已经观察不到拐点。

掺碳复合体系的交流电导率来自于三部分的贡献,即导电网络中的载流子的运动、团簇界面的极化^[13]以及导电团簇内部载流子的运动^[14]。导电网络对交流电导率的贡献不随频率的改变而发生变化,其数值等于直流电导率。相邻团簇和它们之间的聚合物层在外交流电场的作用下等效于一电容器,导电颗粒的极化类似于电容器被反复充电放电,其对电导率的贡献随频率的增加而增加。导电颗粒内部载流子的运动由于受颗粒尺寸的限制通常对电导率的贡献很小,但当交变电场频率足够高时这个贡献就不能忽视。反常扩散是指一定频率下,若载流子在所对应的时间内运动的距离 L_w 小于体系的关联长度 ξ ,则这些孤立的团簇也开始对电导率有贡献。而 $L_w \propto \omega^{-1/(2+\theta)}$ (ω 为角频率, θ 为常数,在三维体系中 $\theta=1.5$),通过公式可以看出,随频率的增加 L_w 降低,这意味着更小的团簇也可以参与导电,导致随频率的升高电导率增加^[14]。在逾渗阈值以下,体系中的导电颗粒主要以孤立的团簇形式存在,不能形成导电网络,电导率主要来自团簇间的极化效应和团簇内部载流子的反常扩散效应两部分的贡献,所以电导率

随频率的增加而增加,有作者认为线性关系主要是由于体系中导电团簇的尺寸分布表现出来的特征^[15]。在逾渗阈值以上,需要综合考虑上述三者的贡献。低频下,导电网络对电导率的贡献远大于极化效应和反常扩散效应而占主导地位,所以电导率在一定的频率范围内保持不变并且数值与直流电导率相近;随着频率的增加,在电场的作用下团簇间的极化效应和团簇内部载流子运动对电导率的贡献开始增大并逐渐超过直流电导率的贡献,使电导率频率曲线发生弯转而出现一拐点。浓度的进一步升高导致更多的导电通道形成,此时极化效应和反常扩散效应需要在更高的频率才能占据主导,所以拐点位置出现在更高的频率。受仪器频率范围的限制,拐点以后电导率随频率变化的指数关系难以确定。从已开展的理论研究获知,团簇极化效应占主导作用时电导率随频率变化的指数值约为0.72^[13],而当反常扩散效应占主导地位时典型的指数值则为0.58^[14]。

图3(a)比较了不同碳纳米管浓度下复合体系的太赫兹时域光谱。非极性聚合物HDPE在THz波段

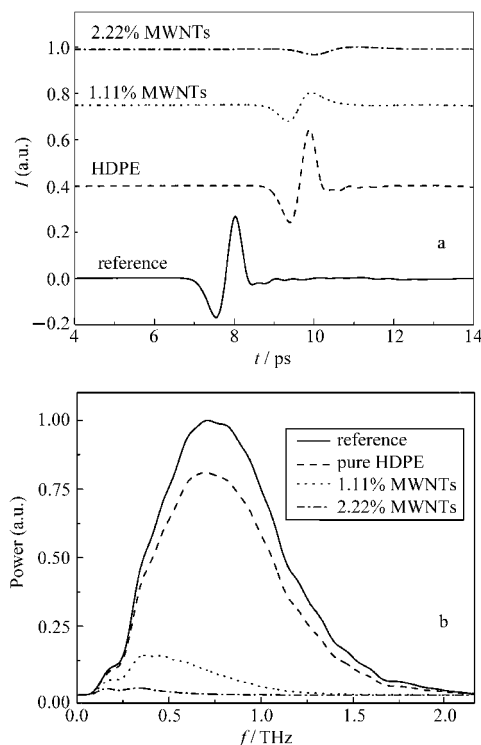


图3 (a)不同碳纳米管浓度下样品的THz时域谱;(b)经过傅立叶变换后得到的THz频域谱

Fig.3 (a) Time-domain spectra for composites with various MWNT concentrations; (b) frequency-domain spectra after Fourier transformation of THz time-domain measurements

基本上是透明的,常被用于 THz 光学窗. 相对参比信号,通过 HDPE 后的 THz 信号幅度变化不大,但是有明显的相位移动;随着体系中导电颗粒(碳纳米管团簇)浓度的增加,穿过复合材料后的太赫兹信号强度显著降低,与参比的相位差依次增大. 图 3(b)是通过傅立叶变换得到的频域谱,由于 MWNTs/HDPE 复合材料对 THz 波的吸收,太赫兹透射谱的功率急剧降低.

图 4(a)给出了经数据处理后提取的复合材料的吸收系数 $\alpha(\omega)$ 随频率的变化关系. MWNTs 在 THz 区域的吸收很强,其浓度的增加会显著降低透射谱信号的幅度,使有效的频谱范围变窄. 这个问题可通过采用薄样品来解决,如在 MWNTs 浓度达 8.79% 时样品厚度取为 0.2 mm,能够显著拓宽测量范围. 从图中可以看出 HDPE 的吸收系数很小,在测量的频率范围内小于 5 cm^{-1} ,与文献[16]报道的结果很相近. α 随频率的增加逐渐增大,并且随着 MWNTs 的加入,体系的 $\alpha(\omega)$ 迅速增大,这可归功于 MWNTs 中的载流子对 THz 波的吸收. 提高 MWNTs 的浓度使复合物体系中载流子数目增加,从而使吸收增强. 图 4(b)给出了折射率 $n(\omega)$ 随频率的变化关系. HDPE 的折射率约为 1.52,随频率的变化不大. 复合体系的折射率随频率的增加而逐渐降低,在相同的频率下复合体系的折射率随 MWNTs 浓度的增加而增大. 取频率为 0.75 THz 时复合体系的吸收系数和折射率对 MWNTs 浓度作图(见图 4(a),图 4(b)中的插图),发现吸收系数和折射率在所研究的浓度范围内随 MWNTs 的浓度近似以线性关系增大.

在聚合物内部 MWNTs 相互缠结、聚集成团

簇. 在交变电场的作用下, MWNTs 中的荷电载流子在团簇中的相对移位可近似为偶极子的转向. 以此为根据,我们下面尝试用偶极子弛豫理论对测量结果进行分析讨论,即采用 Cole-Cole 公式^[17]对结果进行拟合:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\beta}} + \frac{\sigma_{dc}}{i\omega\varepsilon_0} = (n + ik)^2 \quad (1)$$

该公式中包含了由直流电导率 σ_{dc} 产生的介电损耗. ε^* 为复介电常数, ε_0 为真空介电常数, n 为复折射率的实部,即体系的折射率, k 代表复折射率的虚部,即消光系数, ε_s 和 ε_∞ 分别代表静态介电常数和高频介电常数, τ 为偶极子弛豫时间, β ($0 \leq \beta \leq 1$) 是表征弛豫时间(τ)分布的参数. 当 $\beta=0$ 时表示体系具有单一的弛豫时间,也即 Debye 模型所描述的情形.

拟合如图 4 实线所示,可以看出利用弛豫理论可以很好地拟合实验结果. 拟合结果显示弛豫时间 τ 的分布参数 β 随浓度变化不大,基本保持在 0.3 左右,说明该复合体系不能用单一弛豫时间(即 Debye 模型)来描述. 正如 Yamanaka 等^[18]在研究了类似的体系后所指出的,导电颗粒在聚合物中的存在形式很多,可以形成团簇,也可以单独存在. 形成的团簇形状多种多样,尺寸也有很宽的分布. 弛豫时间的分布在一定程度上反映了导电颗粒的存在状态.

弛豫强度随浓度的变化以 1.15 次方的关系增加(图 5),与理论预测^[19]的结果 $\Delta\varepsilon = N\mu^2/3kT$ (N 为导电颗粒数密度, μ 为颗粒的有效偶极矩)稍有偏离,这种偏离线性的现象应该与导电颗粒结构的变化相联系,即随着 MWNTs 浓度的增加,不仅导电颗粒数密度增大,而且颗粒半径的增大和形状的变化也会

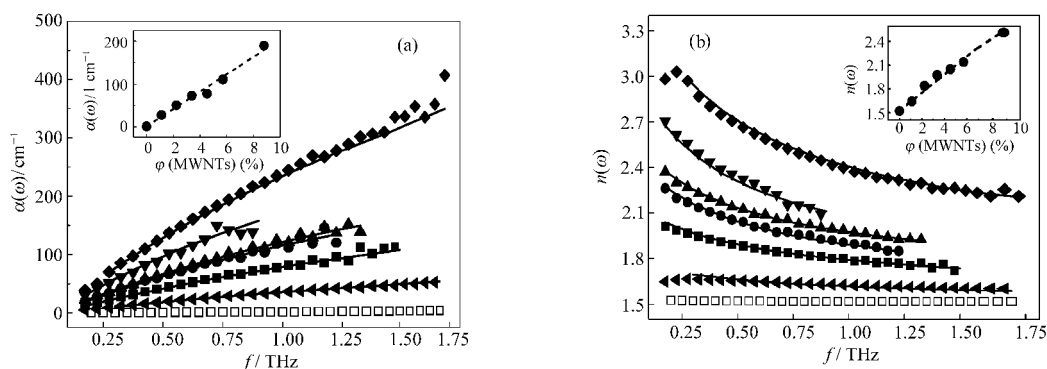


图4 复合体系的吸收系数 $\alpha(\omega)$ (a)和折射率 $n(\omega)$ (b)随频率的变化关系

Fig.4 Absorption coefficient $\alpha(\omega)$ (a) and refractive index $n(\omega)$ (b) as a function of frequency for composites with various MWNT concentrations

(□) pure HDPE; φ (MWNTs): (◄) 1.11%, (■) 2.22%, (●) 3.37%, (▲) 4.53%, (▼) 5.72%, (◆) 8.79%; Solid lines are fitting data with Cole-Cole formula. Insets are absorption coefficient (a) and refractive index (b) at 0.75 THz as a function of MWNT concentration, respectively.

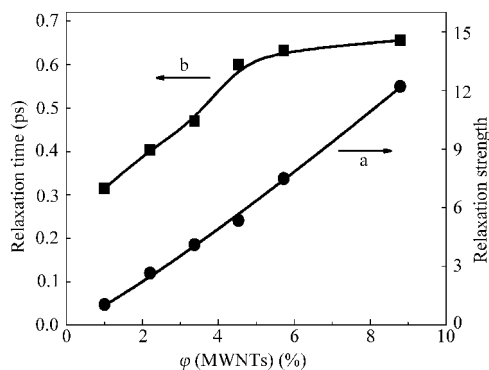


图5 弛豫强度(a)和弛豫时间(b)随 MWNTs 浓度的变化关系

Fig.5 Relaxation strength (a) and relaxation time (b) as a function of MWNT concentration

导致有效偶极矩的增大. 弛豫时间(图 5)随浓度的增加先增大, 当达到并超过某一浓度时弛豫时间很快趋于—常数. 对比直流电导率结果发现, 相应的浓度值与体系的逾渗阈值一致, 显示弛豫时间的变化可能与逾渗结构的形成有关. 逾渗阈值以下, 体系中主要是孤立的导电团簇, 随着浓度的增加, 体系中团簇尺寸不断变大, 载流子的弛豫时间也相应增加; 当逾渗结构形成后, 浓度的进一步增大主要使导电网络通道的数目增加, 而对孤立导电团簇尺寸的贡献不大, 从而也就对弛豫时间的影响变小.

电导率的实部可以由 $n(\omega)$ 和 $\alpha(\omega)$ 给出, 即: $\sigma(\omega) = c\alpha(\omega)n(\omega)\epsilon_0$, c 为真空中的光速. 图 6 给出了由上式计算得到的电导率随频率的变化关系. 结果显示, $\sigma(\omega)$ 在 THz 波段随频率以 0.75 ± 0.03 的指数增加. Adriaanse 等^[20]研究了相应频段碳黑与聚合物复合体系的交流电导率随频率的变化关系, 得到了

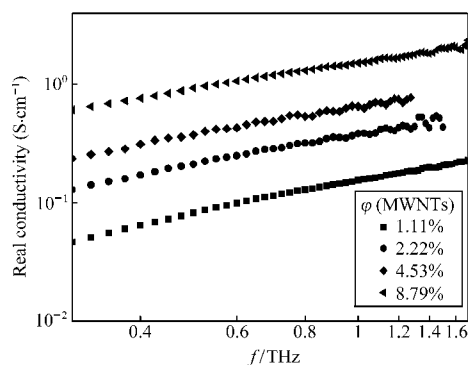


图6 不同 MWNTs 浓度时 MWNTs/HDPE 复合体系的电导率实部随频率的变化关系

Fig.6 Real part of conductivity as a function of frequency for composites with various MWNT concentrations

类似的结果(指数为 0.70 ± 0.04). 结合前面对图 2 的分析可以看出, 虽然在高频下反常扩散和团簇间的极化都对交流电导率产生较大的贡献, 但是指数 0.75 却与团簇间的极化效应导致的指数值 0.72 更加接近, 说明团簇之间的极化效应是该波段此类复合材料主要的导电机理.

3 结论

通过熔融共混、压片的方法制备了 MWNTs/HDPE 复合材料, 并利用 THz-TDS 和电导测量的方法研究了体系的光电性质. 结果表明, 体系的逾渗阈值在 5% 左右, 此时电导率增加了近 6 个数量级. 逾渗阈值以下, $\sigma(\omega)$ 随频率线性增加; 在逾渗阈值以上, $\sigma(\omega)$ 在拐点频率以下保持不变, 大于拐点频率时电导率呈指数增加, 主要是由于团簇间的极化效应和孤立团簇开始参与导电. THz 测量结果表明, MWNTs 的加入使体系的 $n(\omega)$ 和 $\alpha(\omega)$ 增加. 假定导电颗粒的介电行为类似于偶极子的弛豫, 利用 Cole-Cole 模型对实验结果进行了分析. 发现弛豫时间有一个分布, 并且其分布随浓度变化不大; 而弛豫时间随浓度则是先增大然后趋于—常数, 这与体系内逾渗结构的形成有关. 在 THz 波段, 交流电导率正比于 $\omega^{0.75}$, 说明在此波段团簇间的极化效应是体系主要的导电机理.

References

- 1 Popov, V. N. *Mater. Sci. Eng. R: Rep.*, **2004**, **43**: 61
- 2 Berber, S.; Kwon, Y. K.; Tománek, D. *Phys. Rev. Lett.*, **2000**, **84** (20): 4613
- 3 Thongruang, W.; Balik, C. M.; Spontak, R. J. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **2002**, **40**: 1013
- 4 Sandler, J. K. W.; Kirk, J. E.; Kinloch, I. A.; Shaffer, M. S. P.; Windle, A. H. *Polymer*, **2003**, **44**: 5893
- 5 Han, P. Y.; Tani, M.; Usami, M.; Kono, S.; Kersting, R.; Zhang, X. *J. Appl. Phys.*, **2001**, **89**(4): 2357
- 6 Beard, M. C.; Turner, G. M.; Schmuttenmaer, C. A. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(29): 7146
- 7 Han, J. G.; Zhu, Z. Y.; Wang, Z. X.; Zhang, W.; Yu, L. P.; Sun, L. T.; Wang, T. T.; He, F.; Liao, Y. *Phys. Lett. A*, **2003**, **310**: 457
- 8 Song, Y. F.; Zhu, Z. Y.; Ji, T.; Ge, M.; Chen, X. L.; Liu, Q. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2007**, **23**(2): 177 [宋玉峰, 朱智勇, 吉特, 葛敏, 陈西良, 刘崎. 物理化学学报, **2007**, **23**(2): 177]
- 9 Seo, M. A.; Lee, J. W.; Kim, D. S. *J. Appl. Phys.*, **2006**, **99**: 066103
- 10 Chen, X. L.; Fu, H. Y.; Zhang, C.; Zhu, Z. Y. *Polymer Materials Science and Engineering*, **2008**, **24**(1): 87 [陈西良, 付海英, 张聪, 朱智勇. 高分子材料科学与工程, **2008**, **24**(1): 87]

- 11 Du, F. M.; Scogna, R. C.; Zhou, W.; Brand, S.; Fischer, J. E.; Winey, K. I. *Macromolecules*, **2004**, *37*: 9048
- 12 McNally, T.; Pöetschke, P.; Halley, P.; Murphy, M.; Martin, D.; Bell, S. E. J.; Brennan, G. P.; Bein, D.; Lemoine, P.; Quinn, J. P. *Polymer*, **2005**, *46*: 8222
- 13 Song, Y.; Noh, T. W.; Lee, S. I.; Gaines, J. R. *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*(2): 905
- 14 Gefen, Y.; Aharony, A.; Alexander, S. *Phys. Rev. Lett.*, **1983**, *50* (1): 77
- 15 Bischoff, H. M.; Dolle, E. F. *Carbon*, **2001**, *39*(3): 375
- 16 Fischer, B. M.; Walther, M.; Jepsen, P. U. *Phys. Med. Biol.*, **2002**, *47*: 3807
- 17 Cole, K. S.; Cole, R. H. *J. Chem. Phys.*, **1941**, *9*: 341
- 18 Yamanaka, S.; Fukuda, T.; Sawa, G.; Leda, M.; Lto, M.; Kawakami, W. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, **1992**, *27*(6): 1073
- 19 Coelho, R.; Aladenize, B. Les diélectriques propriétés, diélectriques des matériaux isolants. Trans. Zhang, Y. W.; Chen, L. Beijing: Science Press, 2000: 104–107 [电介质材料及其介电性能. 张治文, 陈玲译. 北京: 科学出版社, 2000: 104–107]
- 20 Adriaanse, L. J.; Reedijk, J. A.; Teunissen, P. A. A.; Brom, H. B.; Michels, M. A. J.; Brokken-Zijp, J. C. M. *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *78*(9): 1755