

ЕМКОСТНЫЙ ПРОВОДНИК ИЗ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Показано, что при наполнении полиолефиновых матриц углеродными нанотрубками может быть получен композитный материал, пригодный для изготовления жил двухпроводниковых линий связи, с характеристиками на порядок лучше, чем у LAN-кабелей 8-й и более высоких категорий.

Известно применение полимерных композитов с металлическим наполнением в качестве материала для экранов витых пар и других устройств. Например, в форме алюминиевых чешуек или металлических волокон в полимерах [1].

Такой композит — не проводник в обычном смысле слова, так как металлические включения в основном изолированы. Такие материалы скорее походят на известные в технике СВЧ искусственные диэлектрики — изолирующие матрицы с внедренными металлическими деталями (например, полуволновыми или петлевыми вибраторами, отражающими уголками и т.п.). Но композит — не вполне изолятор. В том смысле, что его электрическая поляризуемость может быть настолько большой, что на рабочих частотах его емкостная проводимость может даже превосходить проводимость металлов. Назовем такие материалы емкостными проводниками. Но хотя их преимущества очевидны, не известно об их массовом применении для производства жил кабелей связи для информационных систем.

Видимо, это связано с тем, что протекание переменного тока по емкостным проводникам сопровождается потерями в металлических включениях. И, если в экранах они еще допустимы, то в жилах — нет. Так что, необходима замена металлических включений идеально проводящими или близкими по свойствам.

И такого рода проводники известны уже около 100 лет. Это — открытые в 1911 г. сверхпроводники — СП. Но из-за ряда свойств они пока не получили массового применения в связном и силовом кабелестроении.

Так, наиболее доступные СП-материалы — алюминий и титан требуют охлаждения ниже 1К. А свинец — ниже 7К. Что практически не реализуемо. Применяемые для СП электромагнитов СП-ниобиевые сплавы (ниже 20 К) дороги и их используют в основном в уникальных установках. Скажем, адронных суперколлайдерах. А открытые в 1986 году высокотемпературные СП (ниже 120 К) — это керамики, из которых проволоку не вытянешь и жилы не скрутишь. Конечно, их можно внедрить в виде порошков в полимерные или металлические матрицы. Но все равно, требуется достаточно глубокое охлаждение линий. К тому же в их состав входят редкие элементы.

Более перспективными представляются открытые в 1991 г. углеродные нанотрубки. Цель предлагаемой работы — исследование возможности применения емкостных проводников из полимерных композитов с заполнением такими трубками.

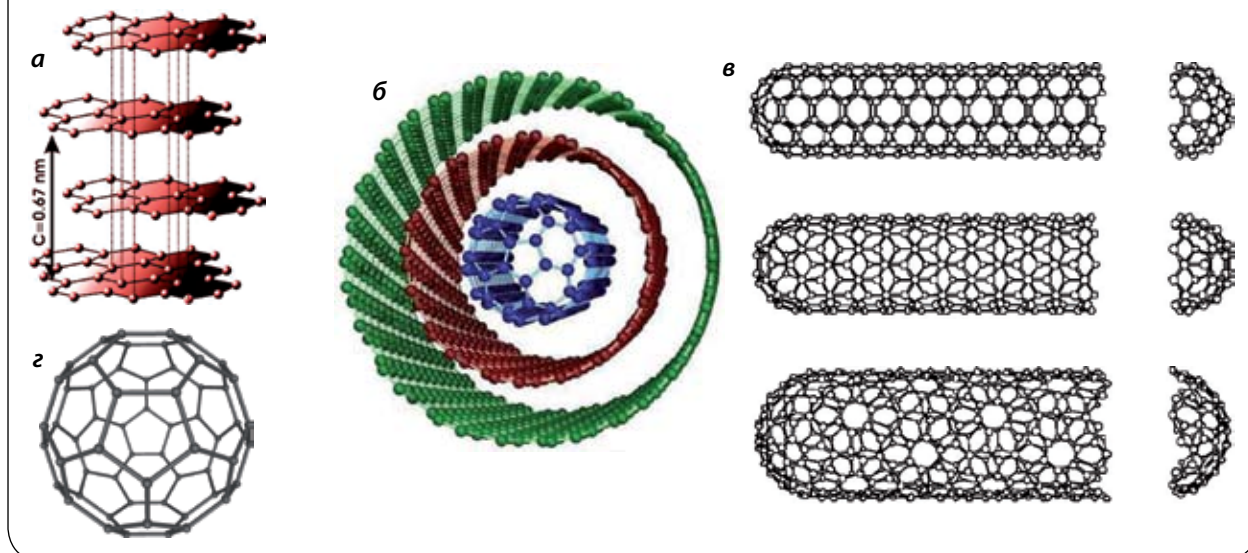
1. Свойства углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки — одна из твердых форм углерода. Наиболее известны уголь и сажа, а из кристаллических — алмаз и графит. Причем последний — скорее полимерная форма, в которой атомы углерода образуют плоскую шестиугольную решетку с межатомными расстояниями $a_0 = 0.1418$ нм (рис.1). А кристалл графита образуется из-за слипания этих плоскостей под действием слабых сил Ван-дер-Ваальса, так что расстояние между плоскостями 3.354 нм — намного больше межатомного.

Недавно выяснили, что графитные полимеры могут сворачиваться в сферические молекулы. Их называют фуллеренами. Диаметр таких конструкций — порядка десятка межатомных расстояний (у наиболее устойчивой молекулы C_{60} — около 1.2 нм). На рис.1 показаны схемы ряда низших фуллеренов.

Фуллерены могут образовываться и в виде трубок неопределенно большой длины (от ~ 10 нм до миллиметров). Причем концы этих молекул сходны с половинками фуллеренов, а тело образуют свер-

Рис.1. Схема расположения углеродных атомов в решётке графита (а), многослойных (б) и однослойных (в) нанотрубок и низших фуллеренов (г).



нутые в цилиндр графитные плоскости (рис.1). Такие конструкции как раз и называют углеродными нанотрубками. Они бывают однослойными, как на рисунке, и многослойными — состоящими из множества K вложенных трубок, как матрешки. С зазорами между слоями, как в графите. С основными свойствами фуллеренов и нанотрубок можно ознакомиться в энциклопедиях, учебниках [2,3,4] и в Интернете.

Как видно из рис.1, трубки бывают скрученными. То есть, обладают хиральностью, как иногда выражаются по-русски. Дело в том, что прямоугольный лист, составленный из четного числа m одинаковых рядов шестиугольников, можно свернуть в трубку без сдвижки краев листа ($n = 0$). Тогда скрутки нет. А если со сдвигом в $n = 1, 2, \dots$ шестиугольников, то появится скрутка (и всегда, если m нечетное). Ее принято характеризовать указанными целыми (m, n) . Они же определяют диаметр трубки:

$$\varnothing = (m^2 + n^2 + mn)^{1/2} a_0 3^{1/2} / \pi = 1.354 \text{ nm}$$

Численный пример дан для (10,10) — наиболее представительных трубок. Трубки, у которых разность $n - m$ равна 0 или кратна 3, — проводники. Остальные — полупроводники.

Последние особо интересны в наноэлектронике, где из них уже научились делать диоды, транзисторы, логические элементы и даже микросхемы. Здесь основная технологическая проблема — синтез трубок с заданными параметрами (например, m , n и длиной) и дефектами (примесями и искажениями структуры). А также преодоление их тенденции к прилипанию друг к другу с образованием пучков.

В кабельном же деле более интересна проводящая нанофаза. При этом ее расслоение по длине и скрученности не критично, а слипание в пучки — только плюс.

2. Электрические свойства нанотрубок

Электрические свойства нанотрубок настолько необычны, что сначала лучше вспомнить, как формируется проводимость обычных металлов. Скажем, меди.

У меди один валентный электрон, занимающий самый нижний уровень ее атома. В кристалле меди эти уровни образуют валентную зону, аналогичную по своим свойствам вакууму, и валентные электроны образуют там газ свободных носителей. Если к кристаллу приложить напряжение, то электроны начинают двигаться. При движении они сталкиваются друг с другом, дефектами кристалла и его тепловыми колебаниями, отдавая им энергию своего движения. Так получается джоулев разогрев проводников при протекании в них тока J . А также закон Ома $J = U/R$.

В графите валентная зона частично перекрывается с зоной проводимости [5], поэтому носители заряда в нем — электроны и дырки, образующие здесь двумерный газ. Так что вдоль плоскостей графита — металл, а поперек — изолятор. А в целом ведет себя как металл. Хоть и не лучший, зато со всеми атрибутами: законом Ома и эффектом Джоуля.

А вот углеродные нанотрубки резко отличаются от плоского собрата: у них второе измерение как

бы свернуто в трубочку, а из-за скрутки протекание продольного тока сопровождается током, циркулирующим вокруг оси. А из-за малых размеров это круговое движение электронов заметно квантовано. Что и определяет электрические свойства. Даже при комнатной температуре [6].

Внешне это проявляется в том, что продольное сопротивление трубок R_0 — суть величина постоянная, не зависящая от тока, длины трубки и их диаметра. Она равна половине квантового стандарта 0ма $2\pi\hbar/e^2 = 25812.8 \text{ Ом}$ [2], то есть $R_0 = 12.9064 \text{ КОм}$.

Пусть $D = 10 \text{ мкм}$ — длина трубки с числом слоев $K = 1$, $\varnothing = 1.35 \text{ нм}$ — ее диаметр. Подсчитаем формально «удельное сопротивление», объема, занимаемого такой трубкой:

$$1/\sigma_0 = \rho_0 = R_0 \pi \varnothing^2 / (4DK) = 2 \cdot 10^{-9} \text{ Ом м}$$

Это на порядок лучше, чем у меди ($1.7 \cdot 10^{-8} \text{ Ом м}$). А так как сопротивление не зависит от D , то у трубок миллиметровой длины $\rho \sim 10^{-11} \text{ Ом м}$. Причем приведенные выше оценки — наихудшие, так как обычно трубки, если не предпринимать специальные меры, получаются чаще многослойными и представляют собой параллельное соединение «матрешечных полуквантов» 12.9 Ком .

Более того, и это особенно интересно и важно, — наличие у трубок сопротивления R_0 — тоже квантовый эффект, не имеющий отношения к 0ма и Джоулю. Так что протекание тока в трубках не связано с ее нагревом [6]. И это свойство роднит их с СП. Так что, если, скажем, вдоль трубки направить сигнал, то она внесет нулевой вклад в его затухание.

Но из-за малых размеров ее пока нельзя использовать в качестве проволоки для токопроводящих жил кабелей. То есть в полной мере реализовать эффект почти нулевого удельного сопротивления. И, пока технологи учатся выращивать трубки длиной в сотни метров, вырисовываются два способа.

Во-первых, сплести пряжу из жгутов и пучков коротких трубок, используя их природное свойство слипаться, получая таким способом длинные нитки с туннельной проводимостью в местах контактов трубок (а туннельные контакты по природе своей — сверхпроводящие). Но это будет возможно лишь при массовом производстве трубок достаточно большой длины (скажем, больше миллиметра).

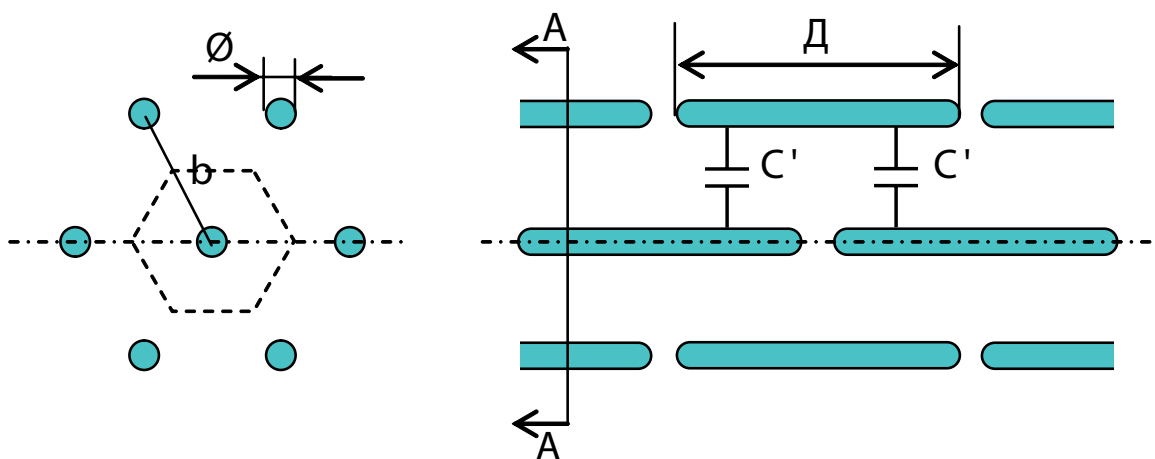
Во-вторых, внедрить трубки в диэлектрик, создавая, таким способом, композитный изолятор с эффективной диэлектрической постоянной $\epsilon^* \rightarrow \infty$ (по теории протекания при объемной доле трубок $\rho \sim 0.12 \dots 0.4$ [2]). При этом тангенс потерь $\text{tg}\delta' \rightarrow 0$. А это возможно уже сейчас, если будет освоено массовое производство однослойных нанотрубок.

3. Емкостный проводник

Пусть часть ρ объема полимерной матрицы (с тангенсом потерь $\text{tg}\delta'$) заполнена одинаковыми прямыми нанотрубками с металлической проводимостью. И пусть все трубки изолированы и однослойны (тогда материал по проводимости получится наихудшим).

Для численных оценок предположим, что трубки расположены параллельно и образуют правиль-

Рис.2. Модель распределения нанотрубок в объеме.
Следует обратить внимание, что в сечении А-А трубки образуют двумерную плотноупакованную гексагональную решетку. Кроме того, между трубками реализуется только емкостная связь.



ную пространственную структуру (рис. 2). Тогда не трудно видеть, что эффективная диэлектрическая постоянная такой среды ϵ^* может быть большой. Например, $\epsilon^* \sim p \cdot 10^7$ (для $\varnothing = 1.4$ нм и $D = 10$ мкм). Причем ϵ^* возрастает по закону $\sim D^2$. Тангенс потерь, однако, совпадает с таковым у полимерной матрицы композита.

В результате получим такую оценку для «удельного» сопротивления среды:

$$\rho^* \approx (\text{tg}\delta' - j) / \epsilon_0 \epsilon^* \omega$$

4. Распределение токов в емкостном проводнике

Для исследования плотности i токов в круглых жилах решают уравнение [7]:

$$(r i')' / r = q^2 i \quad (1)$$

где $q^2 = j\omega\mu_0(\sigma + j\omega\epsilon\epsilon_0)$, а штрих — производная по радиусу r . Но, в отличие от решения в [6] для металлических жил, у которых $\sigma \gg \omega\epsilon\epsilon_0$, в емкостном проводнике, напротив, $\sigma = \omega\epsilon\epsilon_0 \text{tg}\delta' \ll \omega\epsilon\epsilon_0$, поэтому $q^2 \approx -\omega^2/c^2 \mu\epsilon$ ($c = 288792458$ м/с — скорость света). Тогда решение уравнения — функция Бесселя нулевого порядка $i(r) = \Pi J_0(qr)$, где $\Pi = Jq/[2\pi a J_1(qa)]$ — постоянная.

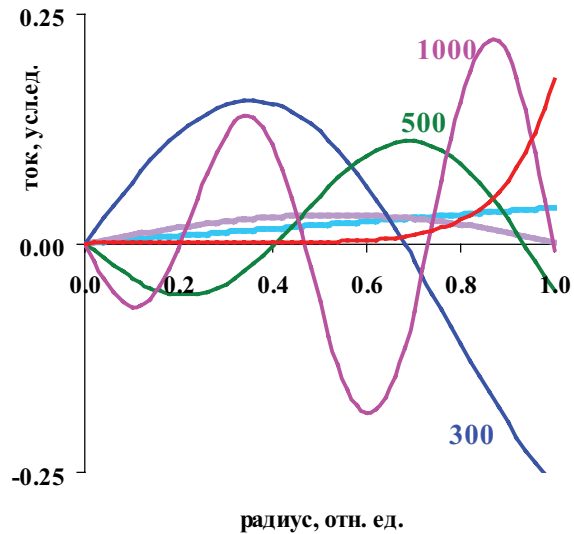
На рис. 3 представлены графики радиального распределения амплитуд токов разной частоты (цифры около кривых — МГц) в композитной жиле с сечением 1 мм^2 . Как видно, на достаточно высоких частотах сечение жилы распадается на концентрические кольца с прямым и обратным направлением тока.

Для сравнения приведено распределение тока 1 МГц в медной жиле того же сечения. Как видно, даже на такой низкой частоте в меди сильно развит скин-эффект. У емкостного же проводника — ничего подобного. И это — его принципиальное отличие.

Дело в том, что в уравнении (1) для металлов величина q^2 — мнимая. И это уравнение аналогично уравнению теплопроводности. По этой причине в металлических жилах электромагнитные волны бежать не могут. Они способны туда лишь проникать с поверхности, подобно теплу. В результате чего и возникает скин-эффект.

Для емкостных жил это уравнение — волновое, и электромагнитные волны в них движутся свободно: вдоль жил — как бегущие волны, а в радиальном направлении — как стоячие в цилиндрических резонаторах [8], или как на поверхности воды в круглых сосудах.

Рис.3. Радиальное распределение тока в круглом емкостном проводнике с сечением 1 мм^2 при разных частотах (цифры около кривых — МГц). Прямой луч, исходящий из точки 0,0 — для частот $< 50 \text{ МГц}$. «Парабола» рядом с ним — частота 200 МГц . Тонкая линия — распределение тока в меди на частоте 1 МГц . Здесь следует обратить внимание на эффект концентрации тока около поверхности жилы (скин-эффект)



5. Волновое сопротивление

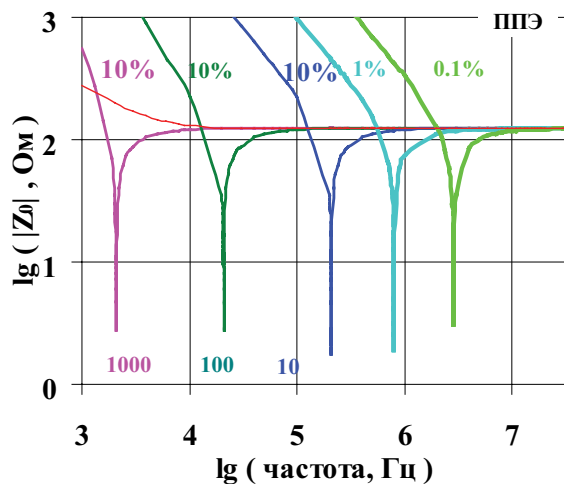
Рассмотрим коаксиальный кабель с идеальным экраном (радиус b), жилой из композита (радиус a) и изолятором с такими же свойствами, как полимер композита. Тогда его погонные параметры L, C, G вычислим по известным формулам (например, $C = 2\pi\epsilon_0/\ln[b/a]$). А в качестве R используем «погонное емкостное сопротивление» жилы $R = R' (1 - j\text{tg}\delta)$, где $R' = \rho^*/A$. Волновое сопротивление вычислим по стандартной процедуре:

$$Z_0^* = [(j\omega L + R)/(j\omega C + G)]^{1/2} = [(j\omega L - j R' + R' \text{tg}\delta')/(j\omega C (1 + \text{tg}\delta'/j))]^{1/2}$$

Здесь $\text{tg}\delta$ — тангенс потерь в изоляторе жил, который полагали равным $\text{tg}\delta'$. На высоких частотах, когда $R' \ll \omega L$, Z_0^* , «как и положено», $\rightarrow Z_0 = (L/C)^{1/2} \approx 120 \text{ Ом}$. Но на низких частотах Z_0^* резко отличается от характерного для медной пары с тем же изолятором и такой же геометрией (на рис. 4 — тонкая красная линия).

На частотах, где $\omega L = R'$, волновое сопротивление резонансно падает до единиц Ом. Добротность резонансов обратно пропорциональна тангенсу потерь: от ≈ 90 (ПВХ, $\text{tg}\delta' = 0.01$) до ≈ 900 (ПЭ, $\text{tg}\delta' =$

Рис.4. Частотный ход волнового сопротивления пар с разной длиной углеродных нанотрубок (цифры возле кривых внизу, мкм) и их плотностью (проценты) в композите.



= 0.001) и ≈ 4000 (ППЭ $\text{tg}\delta' = 0.0002$). То есть определяется в основном добротностью изоляторов.

С ростом диаметра жил, расстояния между ними, ϵ матрицы и изолятора, объемной доли р нанотрубок, их длины и кратности, резонансы смещаются в сторону низких частот. Увеличение же диаметра трубок и $\text{tg}\delta'$ уведут резонансы в высокие частоты.

Сам по себе резонанс — следствие емкостного характера проводимости жил: на частоте $\omega = R'/L$ их емкостной импеданс компенсирует индуктивный импеданс пары. Это может быть полезным в кабелях для искробезопасных и взрывобезопасных приложений. Впрочем, реализация этого свойства может оказаться проблематичной (см. ниже).

6. Затухание

Для вычисления затухания исходим из комплексного волнового числа:

$$k^* = [(j\omega L + R)(j\omega C + G)]^{1/2},$$

где мнимая часть «отвечает» за волновое число $k = 2\pi/\lambda$ (λ — длина волны), а действительная — за затухание α :

$$k = \text{Im}k^* = \omega (LC)^{1/2} O^{1/2} (1 + \text{tg}^2\delta)^{1/4} \cos(\varphi_1 + \varphi_2)$$

$$\alpha = -\text{Re}k^* = -\omega (LC)^{1/2} O^{1/2} (1 + \text{tg}^2\delta)^{1/4} \sin(\varphi_1 + \varphi_2)$$

где $\varphi_1 = -\arcsin[R'\text{tg}\delta'/(\omega LO^{1/2})]/2$; $\varphi_2 = -\delta/2$; $O = [(1 - R'/L\omega)^2 + (R'\text{tg}\delta'/L\omega)^2]^{1/2}$

Параметр затухания вычисляем по стандартной процедуре:

$$\text{Att} = \alpha \cdot 8.68859 \text{ дБ/м}$$

На рис. 5 представлен частотный ход этого параметра. Здесь есть широкое плато в области низких частот, быстрый подъем на высоких и острый пик в резонансе. Высота и ширина плато определяются в основном тангенсом потерь в композите $\text{tg}\delta'$. Тогда как, подъем на высоких частотах обусловлен ростом потерь в изоляторе жил $\sim \omega\epsilon_0 \text{tg}\delta$.

Пусть допустимое затухание сигнала 17.5 дБ (норматив стандарта RS-485). Если игнорировать узкий резонанс, то на дистанциях 100 м и 1 км все композитные линии превосходят медные (тонкие линии), но на дистанции 10 км преимущество остается только у композитов на основе полиолефинов, и существенное: оно позволяет достичь передачи данных с частотой до 100 МГц на 10 км или 1 ГГц — на 1 км, или 10 ГГц — на 100 м, что на порядок лучше, чем у самых быстродействующих медных линий. Например, LAN-кабелей 8 категории (1.2 ГГц на 100 м). Так что по параметру затухания композиты могут открыть путь к разработке кабелей 10 и 11 категорий.

Причем, в отличие от медных, для композитных линий связи характерна полоса пропускания, практически как у волоконно-оптических линий связи (ВОЛС). В рассматриваемых примерах ≈ 1000 МГц·км. Что сопоставимо с полосой ВОЛС (100...500 МГц·км [8]), в локальных сетях длиной порядка 1...10 км.

Отметим, что на частотах меньше 10 МГц затухание в композитных линиях на порядок меньше, чем в ВОЛС: до ~ 0.02 дБ/км против $\sim 0.2...3$ дБ/км у ВОЛС (на частотах $\sim 2 \cdot 10^{14}$ Гц).

Впрочем, реализация и этого преимущества может оказаться проблематичной (см. ниже).

7. Скорость сигнала

Волновое число определяет фазовую скорость волн $V = \omega/k$. На рис.6 представлен частотный ход скорости линий из ППЭ композита. В отличие от медленно нарастающей скорости у медной пары, у композитов наблюдаются три качественно различные области: ниже резонанса, резонанс и выше его.

Ниже резонанса скорость мала. Видимо, это — признак того, что данный диапазон частот вообще мало благоприятен для работы емкостных линий связи, несмотря на привлекательно малый уровень затухания.

В резонансе же скорость резко увеличивается, что тоже признак неблагоприятного режима работы. Как из-за резкого возрастания затухания, так

Рис.5. Частотный ход затухания в линии 100 м (длина нанотрубок 1 мм, объемная доля $p = 10\%$). И затухания в линиях разной длины ($p = 1\%$, $D = 10$ мкм). Тонкие линии — графики затухания для медной пары с тем же сечением жил (1 мм^2) и изоляторами ПВХ, ПЭ и ППЭ (слева направо)

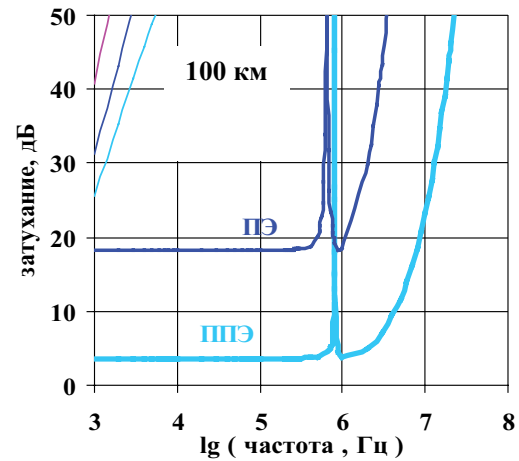
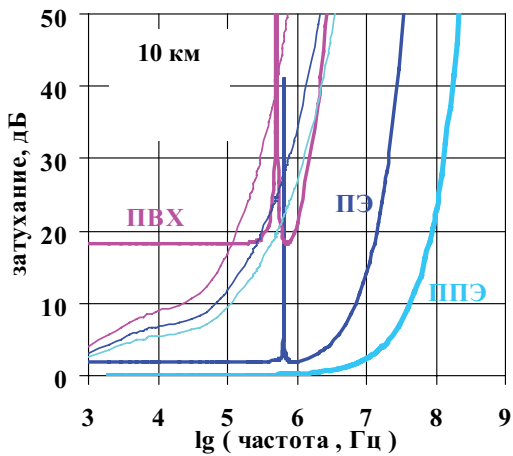
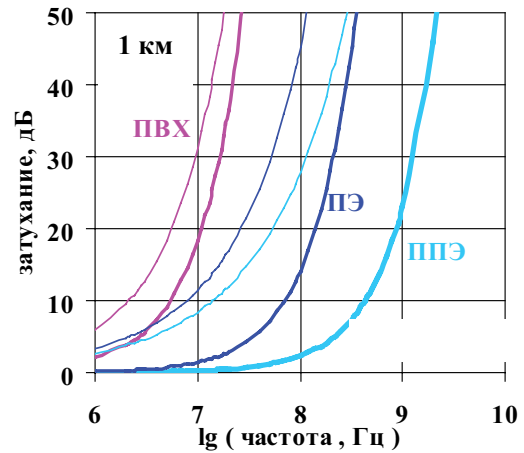
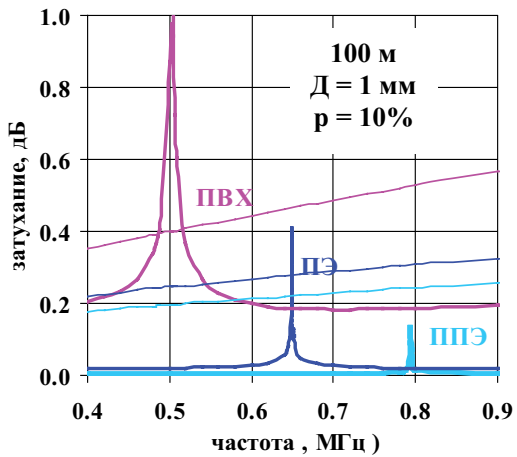
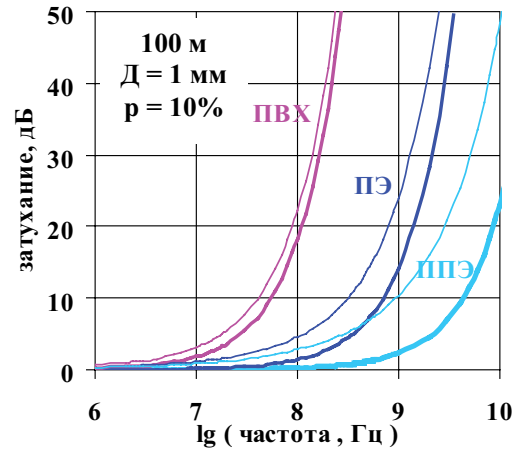
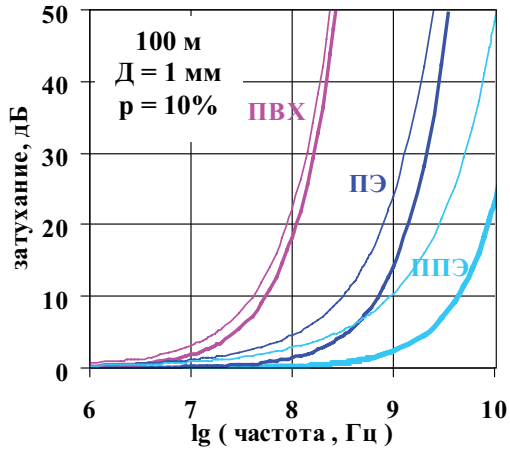
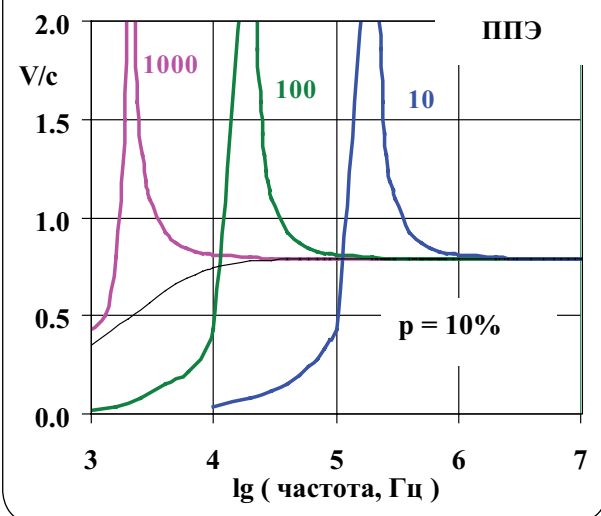


Рис.6. Частотная зависимость скорости распространения волн в парах на базе ППЭ композита ($p = 10\%$) с разной длиной углеродных нанотрубок (цифры около кривых — мкм). Для сравнения приведен ход скорости в медной паре (тонкая линия).



и резкого снижения групповой скорости ($\sim c^2/V$), которая, собственно, и играет роль скорости сигнала.

Наиболее перспективна область выше резонанса. Здесь композитные линии похожи на медные: в пределе высоких частот скорости выходят на одну горизонталь. Правда, у медных скорость поднимается (аномальная дисперсия), а у композитов падает. Но эта особенность перестает иметь значение даже при небольшом удалении от резонанса.

8. Взрывобезопасность линий

Как известно, с точки зрения взрыво- и искроопасности проводных линий связи определяющими факторами являются погонные емкость и индуктивность (чем больше — тем хуже) и сопротивление постоянному току (чем меньше — тем хуже), так как полагают, что они увеличивают вероятность взрыва в результате пробоев изоляции (в том числе электростатическими разрядами), коротких замыканий жил и их обрывов, в основном в результате освобождения в местах аварии собственной электрической и магнитной энергии кабелей.

Так как рассматриваемые жилы — изоляторы, в них нет постоянного тока и связанных с ним запасов магнитной энергии. Нет на линиях и постоянного напряжения, заряжающего их емкость. А статические заряды, которые могут накапливаться, не

смогут пройти по линии в место ее пробоя, обрывая или КЗ. Таким образом, с точки зрения взрывоопасности оказываются выключенными все основные факторы риска.

Но ценой отказа от такой дополнительной функций жил, как передача по ним энергии для работы полевых измерительных и/или исполнительных устройств. Хотя это же касается и ВОЛС.

Выводы

В целом расчеты показывают, что на высоких частотах непроводящий композитный материал с углеродными нанотрубками весьма перспективен для изготовления жил для кабелей связи типа витых пар и других и способен заменить дефицитную медь. Особенно при построении линий связи с частотами выше 100 МГц и/или длиной больше 1 км.

А на дистанции до 100 м — реализовать передачу данных с частотой до 10 ГГц. Что на порядок выше, чем у LAN-кабелей 8-й категории.

Низкий уровень затухания обеспечит построение линий связи с полосой пропускания до 1000 МГц км. И заменить ими ВОЛС при построении локальных информационных сетей с размерами порядка 1...10 км.

Линии с емкостными проводниками вполне сравнимы с ВОЛС по уровню искро- и взрывобезопасности. При сохранении ряда преимуществ, характерных для проводных линий.

Е.М. Вишняков, Д.В. Хвостов

Список использованной литературы

1. Грачев Н.Н., Мырова Л.О. Защита человека от опасных излучений. — М: Бином, 2005.
2. Физическая энциклопедия. — М: БРЭ, 1994-1998
3. Химическая энциклопедия. — М: БРЭ, 1994-1998.
4. Лозовский В., Константинова Г., Лозовский С. Нанотехнология в электронике. Введение в специальность. — М: Лань, 2008
5. Фирсов А.А. Тонкие и ультратонкие пленки графита и их гальваномагнитные свойства. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кфмн. — Черноголовка: ИПТМ РАН, 2006.
6. Цебро В.И., Омеляновский О.Е. Незатухающие токи и захват магнитного потока в многосвязной углеродной нанотрубной структуре. УФН, 2000, 170, № 8, с. 906–912.
7. Бессонов Л.А. Теоретические основы электротехники. — М: ВШ, 1967.
8. Григорьев А.Д. Электродинамика и микроволновая техника. — М: Лань, 2007.
9. Гук М. Аппаратные средства локальных сетей. — СПб: Питер, 2001.