

## Управление СВЧ-характеристиками композитных материалов с наполнителем из углеродных нанотрубок воздействием ультрафиолетового излучения

© Д.А. Усанов, А.В. Скрипаль, А.В. Романов

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
410012 Саратов, Россия  
e-mail: UsanovDA@info.sgu.ru

(Поступило в Редакцию 26 апреля 2012 г.)

По спектрам пропускания электромагнитного излучения СВЧ-диапазона, взаимодействующего с исследуемым образцом, определены комплексные диэлектрические проницаемости композитов, созданных на основе эпоксидного двухкомпонентного связующего с различной объемной концентрацией включений в виде многослойных углеродных нанотрубок, подвергнутых воздействию ультрафиолетового излучения. Исследовано влияние длительности воздействия ультрафиолетового излучения на среднее значение удельной объемной электропроводности нанотрубок в составе композитного материала в СВЧ-диапазоне. Установлено, что ограничение рабочего объема камеры, в которой происходит обработка углеродных нанотрубок ультрафиолетовым излучением, существенно изменяет степень его воздействия на электрофизические характеристики нанотрубок.

### Введение

В СВЧ-технике углеродные нанотрубки (УНТ) в качестве наполнителя используются при изготовлении широкого класса композитных материалов, которые могут стать основой для создания широкополосных поглощающих покрытий [1–3]. Если в качестве наполнителя использовать модифицированные путем воздействия различными физическими факторами углеродные нанотрубки, то можно существенно изменить электрофизические характеристики таких композитных материалов, сделав их более привлекательными для применения в СВЧ-диапазоне. В качестве физического воздействия используются ультразвук, ультрафиолетовое излучение (УФ-излучение), электрическое, магнитное поля и т.д. [4–7].

Интерес исследователей к использованию УФ-излучения в качестве физического воздействия обусловлен тем, что оно позволяет эффективно управлять электрофизическими характеристиками углеродных нанотрубок, в частности, электропроводностью, варьируя мощность и время воздействия УФ-излучения [8]. Воздействие УФ-излучения может приводить к увеличению эффективности химического взаимодействия между поверхностью углеродной нанотрубки и полимерной матрицей композита. Результаты такого воздействия определялись в основном по изменению электропроводности нанотрубок на постоянном токе [9,10]. В СВЧ-диапазоне эффект воздействия УФ-излучения на углеродные нанотрубки может быть установлен по изменению комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала, содержащего модифицированные УФ-излучением углеродные нанотрубки.

Целью настоящей работы являлось исследование эффекта управления СВЧ-характеристиками композитных

материалов с наполнителем из углеродных нанотрубок воздействием УФ-излучения.

### 1. Композиты с наполнителем в виде углеродных нанотрубок

Исследуемые образцы, имеющие вид пластин с размерами  $23 \times 10 \times 1$  мм, были изготовлены из композитного материала, созданного на основе эпоксидного двухкомпонентного связующего (ЭД 20 + полиэтиленполиамин) с различной объемной концентрацией углеродных нанотрубок. Углеродные нанотрубки были получены газовой фазой химическим осаждением пропанобутановой смеси на металлическом катализаторе и имели следующие размеры: диаметр  $\sim 20$  нм, длина  $\sim 1 \mu\text{m}$  [11].

В настоящей работе исследовалось воздействие на углеродный наполнитель УФ-излучения с различной длительностью. В качестве источника УФ-излучения использовалась бактерицидная (газоразрядная ртутная низкого давления) лампа фирмы „Philips“ TUV 6W FAM мощностью 6 W (мощность УФ-излучения  $\sim 1.5$  W). Навеска из углеродных нанотрубок в кварцевой кювете помещалась в замкнутый сосуд с воздушной атмосферой объемом  $3 \text{ dm}^3$ .

Длительность воздействия УФ-излучения на углеродный наполнитель варьировала в диапазоне от 0 до 30 мин. Обработанный УФ-излучением наполнитель из углеродных нанотрубок смешивался с эпоксидной смолой. Затем добавлялся отвердитель (полиэтилполиамин) в соотношении 1:10, и полученный композитный материал заливался в формочки. Отверждение происходило при комнатной температуре. Объемная концентрация углеродного наполнителя  $\nu$  изменялась в пределах от 0 до 0.15 а.е.

## 2. Измерение комплексной диэлектрической проницаемости композитов с наполнителем в виде углеродных нанотрубок

Определение диэлектрической проницаемости и электропроводности входящих в состав композита углеродных нанотрубок основывается на последовательном решении двух обратных задач. В результате решения первой обратной задачи по спектрам пропускания электромагнитного излучения СВЧ-диапазона, взаимодействующего с исследуемым образцом композита, определяется комплексная диэлектрическая проницаемость композита как целого. В результате решения второй обратной задачи по зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композита от объемной доли входящих в состав композита углеродных нанотрубок определяется их диэлектрическая проницаемость и электропроводность.

Для определения электрофизических параметров композитного материала использовалась микрополосковая структура [12] в виде одномерного фотонного кристалла, состоящая из последовательно соединенных отрезков микрополосковой линии передачи с периодически изменяющейся диэлектрической проницаемостью подложки. Четные отрезки были реализованы на подложке из поликора ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), а нечетные в виде отрезков полосковой линии с воздушным заполнением, в которых между полоском и металлическим основанием образовывался воздушный зазор. С помощью анализатора цепей N5230A Agilent PNA-L Network Analyzer были измерены частотные зависимости коэффициента прохождения электромагнитного излучения СВЧ-диапазона через микрополосковую структуру, один из отрезков с воздушным заполнением которой содержал исследуемые образцы композитного материала с наполнителем в виде углеродных нанотрубок, подвергнутых воздействию УФ-излучения.

Для определения комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{comp}} = \epsilon'_{\text{comp}} - i\epsilon''_{\text{comp}}$  композитного материала, который заполнял один из воздушных отрезков микрополосковой линии передачи, необходимо решить первую обратную задачу. По спектрам пропускания электромагнитного излучения, взаимодействующего с микрополосковой структурой с исследуемым образцом, которая обладает резко выраженной частотной зависимостью, при известном теоретическом описании этой зависимости, такая задача решалась с использованием метода наименьших квадратов [13].

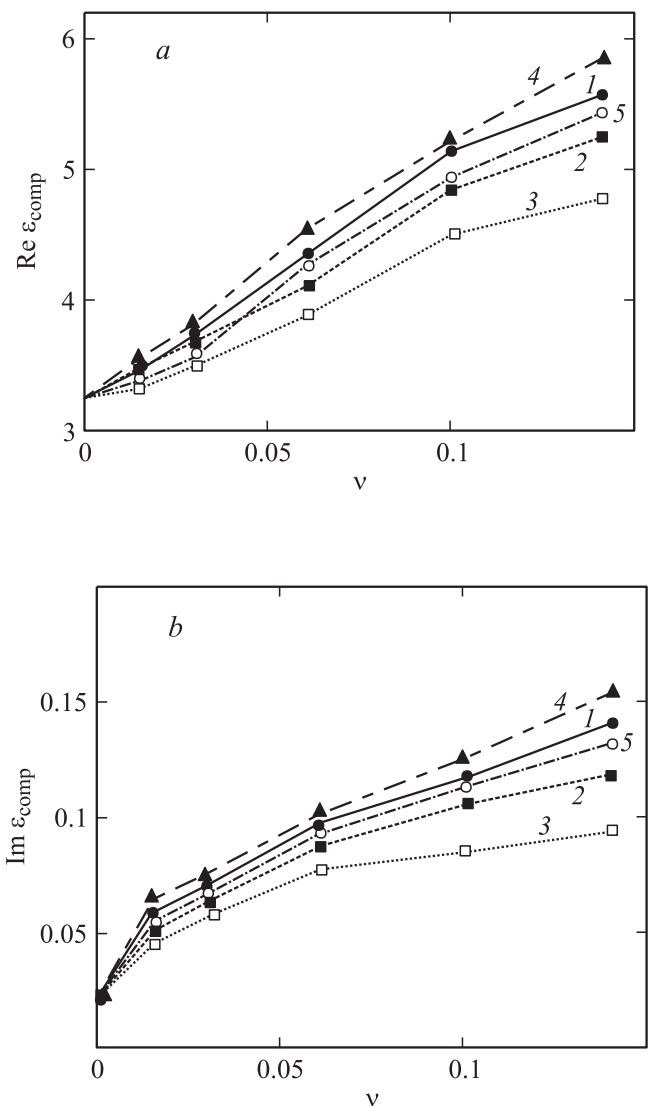
При реализации этого метода находится такое значение параметра  $\epsilon_{\text{comp}}$ , при котором функция невязок  $S(\epsilon_{\text{comp}})$ , равная сумме квадратов разностей экспериментальных  $D_{\text{exp}_n}$  и расчетных значений  $D(\epsilon_{\text{comp}}, f_{\text{exp}_n})$ ,

$$S(\epsilon_{\text{comp}}) = \sum_n (D_{\text{exp}_n} - D(\epsilon_{\text{comp}}, f_{\text{exp}_n}))^2,$$

становится минимальной. Искомое значение  $\epsilon_{\text{comp}}$  определялось численным методом с помощью ЭВМ в результате решения уравнения

$$\frac{\partial S(\epsilon_{\text{comp}})}{\partial \epsilon_{\text{comp}}} = 0.$$

В результате решения первой обратной задачи были получены зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала от объемной концентрации наполнителя из углеродных нанотрубок при различной длительности воздействия УФ-излучения, которые представлены на рис. 1.



**Рис. 1.** Зависимости действительной (а) и мнимой частей (б) комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала от объемной концентрации наполнителя в виде углеродных нанотрубок для различной длительности воздействия УФ-излучения: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 30 min.

### 3. Измерение комплексной диэлектрической проницаемости и электропроводности углеродных нанотрубок в составе композитов

Для математического описания зависимости комплексной диэлектрической проницаемости гетерогенной  $\epsilon_{\text{comp}}$ , представляющей собой углеродные нанотрубки с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_{\text{cnt}}$  в матрице из эпоксидной смолы с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_0$ , от объемной доли включений может быть применена формула Нильсена (Nielsen), которая использовалась авторами [14] для описания свойств полимеров с наполнителем:

$$\epsilon_{\text{comp}}(\epsilon_{\text{cnt}}, \nu) = \epsilon_0 \frac{1 + AB(\epsilon_{\text{cnt}})\nu}{1 - B(\epsilon_{\text{cnt}})\Psi(\nu)\nu},$$

где

$$B = \frac{\frac{\epsilon_{\text{cnt}}}{\epsilon_0} - 1}{\frac{\epsilon_{\text{cnt}}}{\epsilon_0} + A}, \quad \Psi(\nu) = 1 + \frac{1 - PF}{PF^2} \nu,$$

где  $PF$  — предельный объем, занимаемый наполнителем.

Коэффициент  $A$  позволяет учитывать влияние формы включений и может изменять свое значение от 1.5 до 4.

Используя экспериментально определенные зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{comp}}$  от объемной доли углеродных нанотрубок  $\nu$  и применяя формулу Нильсена, была решена вторая обратная задача по нахождению диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{cnt}}$  углеродных нанотрубок в матрице из эпоксидного связующего при различных значениях длительности воздействия УФ-излучения на углеродный наполнитель.

По величине мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости углеродных нанотрубок с использованием выражений  $\epsilon'_{\text{cnt}} = \sigma/\omega\epsilon_0$  и  $\omega = 2\pi f$  были определены средние значения удельной электропроводности нанотрубок  $\sigma$  (на частоте резонанса фотонной структуры с исследуемым композитным материалом  $f = 3.45$  GHz) после облучения их УФ-излучением в течение различного времени.

Полученные результаты, представленные на рис. 2, свидетельствует о существенном уменьшении удельной электропроводности углеродных нанотрубок  $\sigma$  после облучения их УФ-излучением в период времени  $t$  (0–10 минут). С увеличением длительности обработки углеродных нанотрубок УФ-излучением значение удельной электропроводности углеродных нанотрубок  $\sigma$  начинает возрастать и достигает максимума при  $t = 25$  min.

В основу интерпретации такого характера зависимости удельной электропроводности углеродных нанотрубок от длительности предварительной обработки их УФ-излучением может быть положено изменение

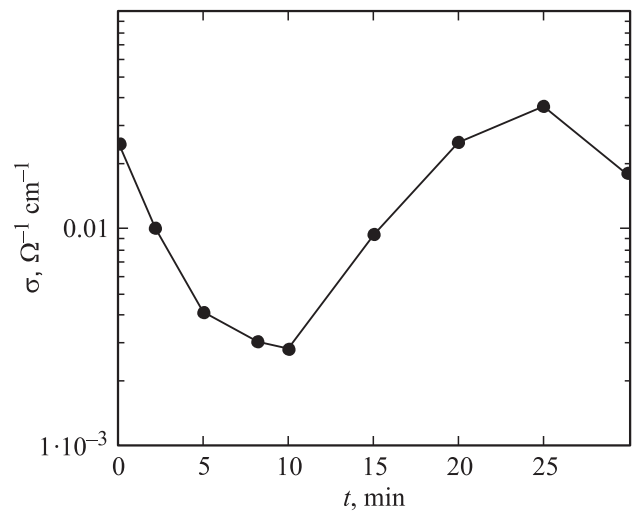


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности углеродных нанотрубок  $\sigma$ , входящих в состав композитного материала, от длительности воздействия УФ-излучения.

состояния поверхности нанотрубок. Известно, что электронные свойства углеродных нанотрубок в значительной степени определяются состоянием их поверхности. На воздухе при комнатной температуре поверхность УНТ адсорбирует молекулы  $\text{O}_2$ , с энергией адсорбции ( $\sim 0.25$  eV) [15]. Электропроводность углеродных нанотрубок при этом увеличивается на несколько порядков.

Наблюдаемое первоначальное уменьшение удельной электропроводности углеродных нанотрубок  $\sigma$  в составе композита (рис. 2) с увеличением длительности воздействия УФ-излучения может быть связано с процессом фотодесорбции молекул кислорода [15,16]. При длительном воздействии УФ-излучения начинают конкурировать 2 процесса: фотодесорбции молекул кислорода и его повторная адсорбция. Может наблюдаться также адсорбция молекул озона, образующихся в достаточном количестве при ионизации воздуха при длительном воздействии УФ-излучения [17]. Этим можно объяснить наблюдаемый рост удельной электропроводности углеродных нанотрубок при длительности УФ-воздействия более 10 min. Максимум электропроводности нанотрубок  $\sigma$  достигается при длительности воздействия УФ-излучения  $t \sim 20$ –25 min. Полученное значение  $t$  совпадает с результатами, изложенными в работе [18].

Характер изменения удельной электропроводности существенно зависит от условий, в которых проводилась обработка нанотрубок УФ-излучением. Так, облучение УФ-излучением в вакууме приводит к снижению электропроводности УНТ на несколько порядков, причем прекращение облучения не приводит к восстановлению исходной электропроводности, что связано с процессом фотодесорбции молекул кислорода с поверхности нанотрубок. С другой стороны, облучение углеродных нанотрубок УФ-излучением на воздухе тоже приводит к снижению их электропроводности, которая медленно

восстанавливается после прекращения действия облучения из-за повторной адсорбции молекул кислорода. В случае использования замкнутой системы в процессе длительной обработки нанотрубок УФ-излучением образуется озон, молекулы которого могут адсорбироваться на поверхности углеродных нанотрубок, существенно изменяя их электропроводность.

Для предотвращения накопления озона при работе кварцевой лампы в замкнутом сосуде, возникающего при ионизации молекул кислорода, проводилась дополнительная прокачка рабочего объема камеры воздухом с постоянной скоростью  $0.15 \text{ dm}^3/\text{s}$ .

Использование дополнительной прокачки рабочего объема камеры воздухом должно не только влиять на характер модификации наполнителя из углеродных нанотрубок УФ-излучением, но и управлять электрофизическими свойствами нанокompозитов на их основе.

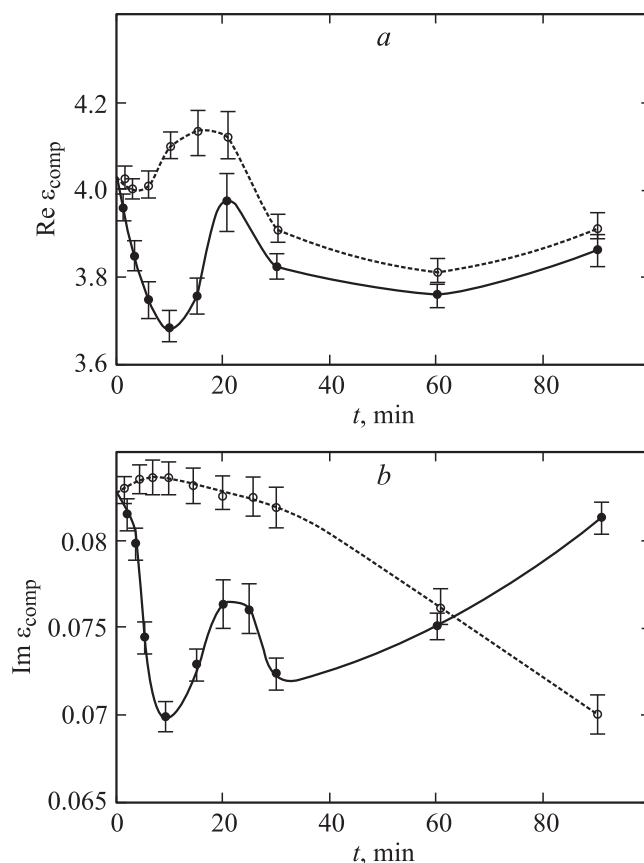
Для оценки такого влияния был проведен сравнительный анализ изменения величины комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала при фиксированной объемной концентрации наполнителя ( $\nu = 0.05 \text{ a.u.}$ ) как с использованием дополнительной прокачки воздухом, так и без нее.

При этом, как показывают результаты, представленные на рис. 3, наблюдаются существенные различия в изменении как действительной, так и мнимой частей диэлектрической проницаемости композитного материала.

При проведении дополнительной прокачки в первоначальный период времени обработки УФ-излучением (0–10 min) величина комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала практически не изменяется в отличие от случая, когда дополнительная прокачка не проводилась. Причины такого различия могут быть связаны, во-первых, с тем, что при прокачке в рабочий объем постоянно вносится новая порция кислорода, на ионизацию которого постоянно тратится часть энергии УФ-излучения. Данный факт можно трактовать как эффективное уменьшение его потока, что замедляет процесс фотодесорбции молекул кислорода с поверхности углеродных нанотрубок. Во-вторых, проведение прокачки препятствует накоплению молекул озона в рабочей камере, которые также могут адсорбироваться на поверхности углеродных нанотрубок и изменять их электропроводность.

При длительном, более 10 min, воздействии УФ-излучения на углеродные нанотрубки проведение дополнительной прокачки воздухом рабочего объема камеры приводит к монотонному уменьшению мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала, что соответствует монотонному уменьшению электропроводности входящих в состав композита углеродных нанотрубок.

Таким образом, показана возможность управления величиной комплексной диэлектрической проницаемости композитных материалов в СВЧ-диапазоне предварительным воздействием УФ-излучения на углеродные



**Рис. 3.** Зависимости действительной (а) и мнимой частей (б) комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала от длительности воздействия УФ-излучения на углеродные нанотрубки с проведением дополнительной прокачки воздухом объема рабочей камеры (штриховая линия) и без нее (сплошная линия).

нанотрубки, входящие в состав композита в качестве наполнителя.

В замкнутом объеме рабочей камеры с воздушной атмосферой наблюдается немонотонная зависимость удельной электропроводности углеродных нанотрубок  $\sigma$ , входящих в состав композитного материала, от времени воздействия УФ-излучения, вид которой может быть связан с конкурирующими между собой процессами фотодесорбции молекул кислорода с поверхности углеродных нанотрубок и адсорбции молекул озона, образующихся при ионизации воздуха УФ-излучением.

Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, грантом Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования 11.G34.31.0030, ФЦП „Научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. ГК № 16.740.11.0512 и РФФИ (проект 12–02–31–88).

## Список литературы

- [1] Saib A., Bednarz L., Daussin R., Bailly C., Lou X., Thomassin J.-M., Pagnouille C., Detrembleur C., Jerome R., Huynen I. // IEEE T. Microw. Theory. 2006. Vol. 54. N 6. P. 2745–2754.
- [2] Kim J.-B., Lee S.-K., Kim C.-G. // Compos. Sci. Technol. 2008. Vol. 68. P. 2909–2916.
- [3] Jou W.-Sh., Cheng H.-Z., Hsu Ch.-F. // J. Alloy Compd. 2007. Vol. 434–435. P. 641–645.
- [4] Song Y.S., Youn J.R. // Carbon. 2005. Vol. 43. P. 1378–1385.
- [5] Najafi E., Kim J.-Y., Han S.-H., Shin K. // Colloid Surface. A. 2006. Vol. 284–285. P. 373–378.
- [6] Ferrara M., Neitzert H.-C., Sarno M., Gorrasi G., Sannino D., Vittoria V., Ciambelli P. // Phys. E. 2007. Vol. 37. P. 66–71.
- [7] Camporeschi E., Vance R., Al-Haik M., Garmestani H., Tannenbaum R. // Carbon. 2007. Vol. 45. P. 2037–2046.
- [8] Dai H., Chen R.J. Photodesorption in carbon nanotubes. United States Patent. N US 7459312B2, 2008.
- [9] Елецкий А.В. // УФН. 2009. Т. 179. № 3. С. 225–242.
- [10] Simmons J.M., Nichols B.M., Baker S.E., Marcus Matthew S., Castellini O.M., Lee C.-S., Hamers R.J., Eriksson M.A. // J. Phys. Chem. B. 2006. Vol. 110. P. 7113–7118.
- [11] Качев А.Г., Мищенко С.В., Коновалов В.И. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 7–8. С. 100–108.
- [12] Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Абрамов А.В. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 8. С. 143–148.
- [13] Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Романов А.В. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 1. С. 106–110.
- [14] Наполнители для полимерных композиционных материалов. Спр. пособие / Под ред. Г.С. Каца и Д.В. Милевски. М.: Химия, 1981. 736 с.
- [15] Chen R.J., Franklin N.R., Cao J., Tomblor T.W., Zhang Y., Dai H. // Appl. Phys. Lett. 2001. Vol. 79. N 14. P. 2258–2260.
- [16] Shim M., Siddons G.P. // Appl. Phys. Lett. 2003. Vol. 83. P. 3564–3566.
- [17] Ma R., Yoon D., Chun K.-Y., Baik S. // Chem. Phys. Lett. 2009. Vol. 474. P. 158–161.
- [18] Trancik J.E., Calabrese Barton S., Hone J. // Nano Lett. 2008. Vol. 8. N 4. P. 982–987.