

07

Влияние отжига на СВЧ-характеристики углеродных нанотрубок и нанокompозитных материалов, созданных на их основе

© 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 31 января 2013 г. В окончательной редакции 12 июля 2013 г.)

По спектрам пропускания и отражения электромагнитного излучения СВЧ-диапазона определены комплексная диэлектрическая проницаемость композитов на основе диэлектрических матриц и входящих в их состав многослойных углеродных нанотрубок, подвергнутых высокотемпературному отжигу в инертной среде. Установлена немонотонная зависимость удельной электропроводности многослойных углеродных нанотрубок от температуры проведения отжига в инертной среде.

Введение

Термическая обработка материала, содержащего углеродные нанотрубки, нашла широкое применение для очистки образцов от аморфного углерода, который вследствие наличия свободных связей гораздо больше подвержен окислению, чем нанотрубки. При этом отжиг нанотрубок может проводиться не только в среде кислорода, но и на воздухе, а также в инертной среде или в вакууме [1]. В работе [2] было показано, что отжиг на воздухе существенно влияет на структуру углеродных нанотрубок, причем кинетика их окисления различна для углеродных нанотрубок с металлическим и полупроводниковым характером проводимости. Кроме этого, отжиг уменьшает количество дефектов на поверхности углеродных нанотрубок и способствует образованию закрытых углеродных нанотрубок. Результаты воздействия высокотемпературной обработки определялись в основном по изменению величины электропроводности и оптических спектров поглощения углеродных нанотрубок [3,4], при этом их СВЧ-характеристики исследовались недостаточно.

Применение модифицированных путем отжига углеродных нанотрубок в качестве наполнителя при создании новых композитных материалов может позволить направленно изменять их электрофизические характеристики, что открывает возможность сделать их более привлекательными для применения в СВЧ-диапазоне. В СВЧ-диапазоне эффект воздействия отжига может быть установлен по изменению комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала, содержащего углеродные нанотрубки, подвергнутые отжигу при различной температуре.

Целью настоящей работы являлось исследование эффекта управления СВЧ-характеристиками многослойных углеродных нанотрубок и композитных материалов, созданных с применением наполнителя из углеродных нанотрубок, подвергнутых отжигу при различной температуре.

Влияние отжига на структуру и морфологию углеродных нанотрубок

Используемые при исследованиях углеродные нанотрубки были получены газофазным химическим осаждением пропанобутановой смеси на металлическом катализаторе и имели следующие размеры: диаметр $\sim 20\text{--}50\text{ nm}$, длина $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ [5].

Используемые при создании композита углеродные нанотрубки были исследованы методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и комбинационного (рамановского) рассеяния с помощью измерительного комплекса INTEGRA-SPECTRA.

В исходном состоянии углеродные нанотрубки представляли собой структуру в виде множества жгутов, на обломанных концах которых различимы пучки из углеродных трубок различной длины. На рис. 1 представлены изображения углеродных нанотрубок, полученные с помощью оптического (*a*) и атомно-силового микроскопов (*b*), входящих в состав измерительного комплекса INTEGRA-SPECTRA.

Спектры комбинационного (рамановского) рассеяния углеродных нанотрубок были измерены в диапазоне $300\text{--}6000\text{ cm}^{-1}$. В качестве подложки использовали

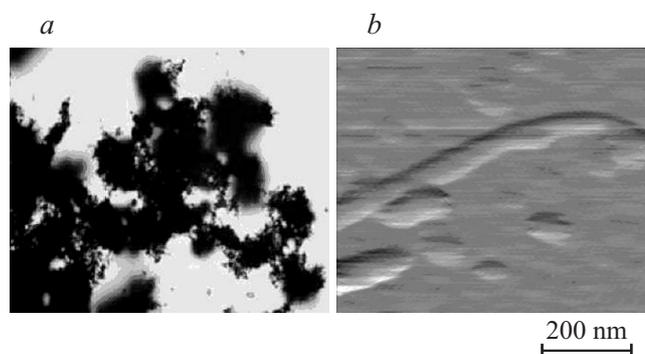


Рис. 1. Изображение структуры углеродных нанотрубок, полученное с помощью оптического (*a*) и атомно-силового микроскопов (*b*).

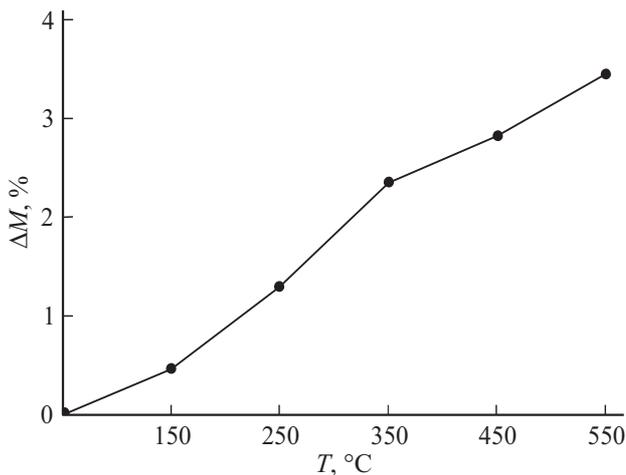


Рис. 2. Зависимость потери относительной массы ΔM углеродных нанотрубок от величины температуры в процессе отжига.

слюдяные пластинки толщиной $\sim 100 \mu\text{m}$, на которые наносилась тонкая пленка, содержащая углеродные нанотрубки.

Отжиг углеродных нанотрубок проводился в муфельной печи в течение 2 h в атмосфере аргона при различной температуре (до 550°C). В процессе отжига наблюдалось уменьшение массы навески из углеродных нанотрубок. Зависимость потери относительной массы ΔM (%) углеродных нанотрубок от температуры отжига представлена на рис. 2.

После проведения отжига углеродные нанотрубки добавлялись в эпоксидный клей, полученная смесь затем тщательно перемешивалась до получения однородной массы. Полученную смесь заливали в кюветы с раз-

мерами $23 \times 10 \times 1 \text{ mm}$. Отверждение клея происходило при комнатной температуре. Объемная концентрация углеродного наполнителя v изменялась в пределах от 0 до 0,1 а.у.

Для определения влияния отжига на структуру углеродных нанотрубок проводилась регистрация спектров рамановского рассеяния до и после отжига (рис. 3).

В коротковолновой спектральной области наблюдались два интенсивных пика люминесценции (длина волны лазера накачки $\lambda = 473 \text{ nm}$) в районе 1380 cm^{-1} (D -линия) и 1585 cm^{-1} (G -линия) (рис. 3), характерных для трубок с многослойной структурой [6]. Следует отметить, что присутствие в спектре комбинационного рассеяния частоты, характерной для D -линии, связывается с наличием в образцах аморфного или нанокристаллического углерода, а присутствие G -линии обусловлено оптической модой колебания в плоскости графита [7].

Отжиг углеродных нанотрубок в течение 2 h при температуре, большей 400°C , приводил к значительному уменьшению интенсивности D -линии (температура окисления аморфного графита составляла $\sim 380^\circ\text{C}$) [8].

Наблюдался также сдвиг положения D - и G -линии в сторону меньших волновых чисел, что может быть связано с уменьшением количества графитовых слоев в углеродной трубке [9].

Измерение комплексной диэлектрической проницаемости композитных материалов, содержащих углеродные нанотрубки

Определение диэлектрической проницаемости и электропроводности входящих в состав композита многослойных 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 [10] в виде одномерного фотонного кристалла, состоящая из последовательно соединенных отрезков микрополосковой линии передачи с периодически изменяющейся диэлектрической проницаемостью подложки.

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

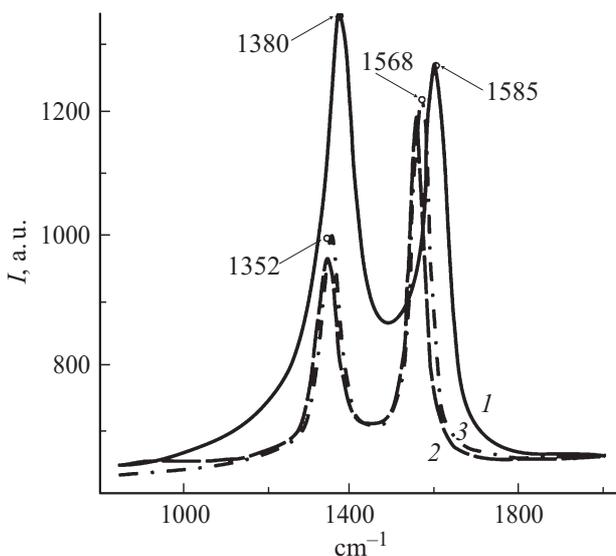


Рис. 3. Спектры рамановского рассеяния углеродных нанотрубок в диапазоне $800\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ (1 — до отжига, 2 — после отжига при $T = 450^\circ\text{C}$, 3 — после отжига при $T = 550^\circ\text{C}$).

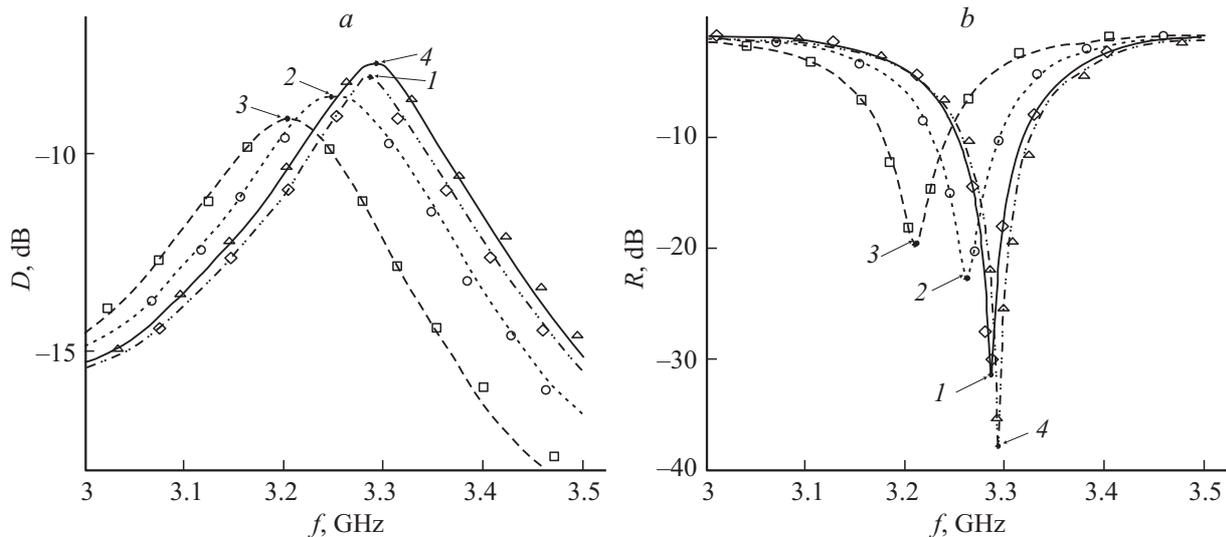


Рис. 4. Экспериментальные (дискретные точки) и расчетные (непрерывные кривые) частотные зависимости коэффициентов прохождения D (а) и отражения R (б) электромагнитной волны, взаимодействующей с микрополосковой структурой, содержащей образцы из композитного материала с фиксированной объемной долей наполнителя ($v = 0.07$) в виде углеродных нанотрубок при различной температуре отжига (1 — неотожженные нанотрубки, 2 — 350, 3 — 450, 4 — 550°C).

первую обратную задачу. По спектрам пропускания $D_{\text{exp}_n}(f)$ и отражения $R_{\text{exp}_n}(f)$ электромагнитного излучения, взаимодействующего с микрополосковой структурой с исследуемым образцом, которые обладают резко выраженной частотной зависимостью при известном теоретическом описании этой зависимости, такая задача решалась с использованием метода наименьших квадратов [11,12].

При реализации этого метода находится такое значение параметра ϵ_{comp} , при котором сумма $S(\epsilon_{\text{comp}})$ квадратов разностей экспериментальных D_{exp_n} , R_{exp_n} и расчетных $D(\epsilon_{\text{comp}}, f_{\text{exp}_n})$, $R(\epsilon_{\text{comp}}, f_{\text{exp}_n})$ значений коэффициентов прохождения и отражения электромагнитной волны по мощности

$$S(\epsilon_{\text{comp}}) = \sum_n (D_{\text{exp}_n} - D(\epsilon_{\text{comp}}, f_{\text{exp}_n}) + R_{\text{exp}_n} - R(\epsilon_{\text{comp}}, f_{\text{exp}_n}))^2, \quad (1)$$

называемая функцией невязки, становится минимальной. Искомое значение диэлектрической проницаемости композитного материала в виде $\epsilon_{\text{comp}} = \epsilon'_{\text{comp}} - i\epsilon''_{\text{comp}}$ определяется численным методом с помощью ЭВМ в результате решения системы уравнений

$$\frac{\partial S(\epsilon'_{\text{comp}}, \epsilon''_{\text{comp}})}{\partial \epsilon'_{\text{comp}}} = 0, \quad \frac{\partial S(\epsilon'_{\text{comp}}, \epsilon''_{\text{comp}})}{\partial \epsilon''_{\text{comp}}} = 0. \quad (2)$$

Следует отметить, что более высокая чувствительность частотной зависимости коэффициента отражения $R(f)$ в области резонанса по сравнению чувствительностью частотной зависимости коэффициента прохождения $D(f)$ к изменению характеристик композита

(рис. 4) позволяет повысить чувствительность применяемого метода измерений. Однако, с другой стороны, именно на зависимость $R(f)$ оказывают большее влияние факторы, связанные с техническими особенностями реализации методики измерений. Поэтому одновременное использование при решении обратной задачи в общем случае двух независимых характеристик: частотной зависимости коэффициента прохождения $D(f)$ и частотной зависимости коэффициента отражения $R(f)$ позволяет более точно фиксировать особенности взаимодействия электромагнитной волны с исследуемым образцом и построить функцию невязки $S(\epsilon_{\text{comp}})$, обладающую ярко выраженным глобальным минимумом в пространстве координат $(\epsilon'_{\text{comp}}, \epsilon''_{\text{comp}}, S(\epsilon'_{\text{comp}}, \epsilon''_{\text{comp}}))$ [12] и устойчивую к погрешностям экспериментально полученных зависимостей $D_{\text{exp}_n}(f)$ и R_{exp_n} . Такой подход обеспечивает однозначное определение действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости композита в широком диапазоне их изменения из решения системы уравнений (2).

На рис. 4 представлены экспериментальные частотные зависимости коэффициентов прохождения $D(f)$ и отражения $R(f)$ электромагнитной волны, взаимодействующей с микрополосковой структурой с исследуемым образцом в виде углеродных нанотрубок при различной температуре отжига нанотрубок.

В результате решения первой обратной задачи были получены зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала от объемной концентрации наполнителя из углеродных нанотрубок, отожженных при различной температуре. Полученные зависимости (на частоте резонанса $f \approx 3.2$ GHz) представлены на рис. 5.

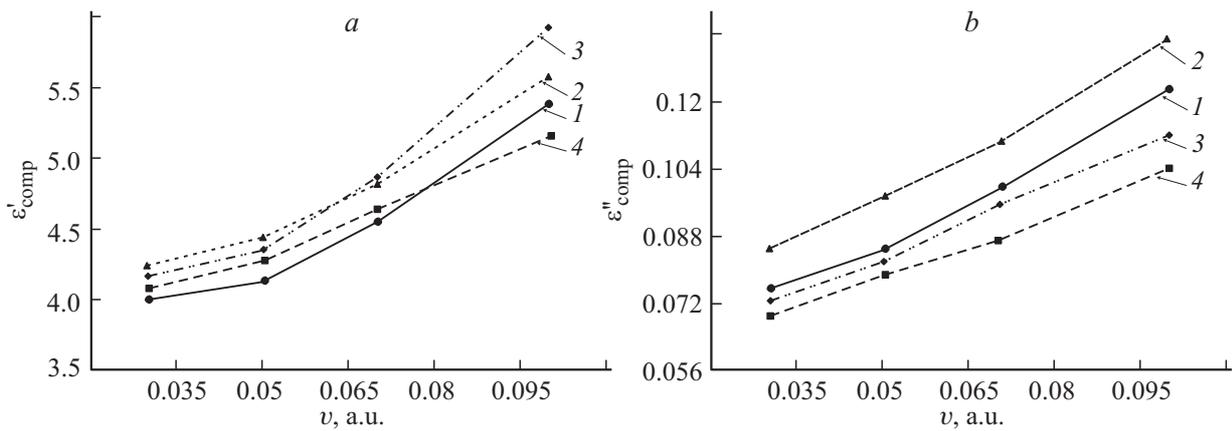


Рис. 5. Зависимости действительной (а) и мнимой частей (б) комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала от объемной концентрации наполнителя в виде углеродных нанотрубок при различной температуре отжига (1 — неотожженные нанотрубки, 2 — 350, 3 — 450, 4 — 550°C).

Измерение комплексной диэлектрической проницаемости и электропроводности углеродных нанотрубок в составе композитов

Для математического описания зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала ϵ_{comp} , представляющего собой многослойные углеродные нанотрубки с диэлектрической проницаемостью ϵ_{cnt} в матрице из эпоксидной смолы с диэлектрической проницаемостью ϵ_{ep} , от объемной доли включений может быть применена формула Нильсена (Nielsen), которая использовалась для описания свойств полимеров с наполнителем [13,14]:

$$\epsilon_{\text{comp}}(\epsilon_{\text{cnt}}, v) = \epsilon_{\text{ep}} \frac{1 + AB(\epsilon_{\text{cnt}})v}{1 - B(\epsilon_{\text{cnt}})\Psi(v)v}, \quad (3)$$

где

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

PF — предельный объем, занимаемый наполнителем, A — коэффициент, учитывающий эффект деполаризации частиц наполнителя и определяющийся их формой и ориентацией.

При моделировании диэлектрической матрицы с включениями в виде многослойных углеродных нанотрубок использовалось значение коэффициента A , равное 4, характерное для описания формы вытянутых включений, например, в виде вытянутых эллипсоидов вращения или цилиндров, расположенных в объеме матрицы случайным образом [13,14]. При этом величина предельного объема PF , занимаемого включениями, принималась равной 0.64, что характерно для описания упаковки включений в виде частиц с большим аспектным отношением [13,14]. Именно к такой конструкции близка форма исследуемых нанотрубок.

Используя экспериментально определенные зависимости действительной ϵ'_{comp} и мнимой ϵ''_{comp} частей комплексной диэлектрической проницаемости композита от объемной доли v углеродных нанотрубок и применяя формулу Нильсена, была решена вторая обратная задача по нахождению комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{cnt}} = \epsilon'_{\text{cnt}} - i\epsilon''_{\text{cnt}}$ углеродных нанотрубок, отожженных при различной температуре, в матрице из эпоксидного связующего.

Отметим, что использование формулы Нильсена (3) с коэффициентами $A = 4$ и $PF = 0.64$ позволяет адекватно описать экспериментально наблюдающиеся функциональные зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости композита от объемной доли включений в виде углеродных нанотрубок в диапазоне значений 0–30% и решить вторую обратную задачу по нахождению комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{\text{cnt}} = \epsilon'_{\text{cnt}} - i\epsilon''_{\text{cnt}}$ самих углеродных нанотрубок.

Рассчитанные зависимости действительной ϵ'_{cnt} и мнимой ϵ''_{cnt} частей комплексной диэлектрической проницаемости углеродных нанотрубок (на частоте $f \approx 3.2$ GHz) от температуры отжига представлены на рис. 6.

В модели Друде–Лоренца, описывающей электронные свойства проводников, величины действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости углеродных нанотрубок могут быть представлены в виде

$$\epsilon'_{\text{cnt}} = \epsilon_L - \frac{\sigma_{\text{cnt}}\mu_e m_e^*}{\epsilon_0 e} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (4)$$

$$\epsilon''_{\text{cnt}} = \frac{\sigma_{\text{cnt}}}{\epsilon_0 \omega} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (5)$$

где ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, ϵ_L — относительная диэлектрическая проницаемость углеродных нанотрубок, обусловленная связанными носителями заряда, σ_{cnt} — электропроводность углеродных нанотрубок, n_{cnt} , μ_e , m_e^* , τ — концентрация, подвижность,

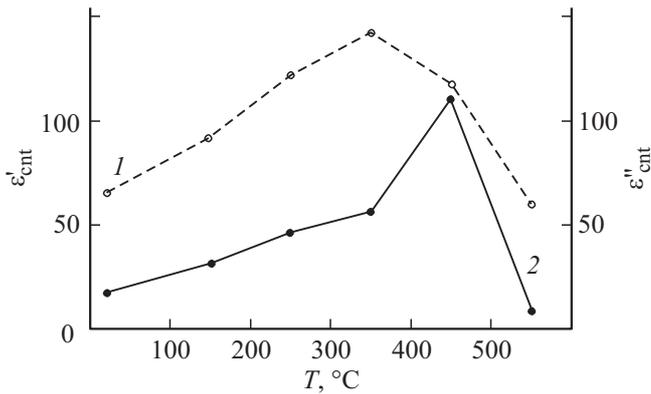


Рис. 6. Зависимости действительной (1) и мнимой частей (2) комплексной диэлектрической проницаемости углеродных нанотрубок в составе композитного материала от температуры проведения отжига.

эффективная масса и среднее время релаксации квазиимпульса электронов в углеродных нанотрубках соответственно, $\omega = 2\pi f$ — круговая частота.

Величина мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости углеродных нанотрубок определяется их удельной электропроводностью σ_{cnt} и частотой ω . С использованием выражения (5) были определены значения σ_{cnt} на частоте резонанса $f \approx 3.2 \text{ GHz}$ фотонной структуры с исследуемым композитным материалом после отжига нанотрубок в атмосфере аргона при различной температуре в течение 2 h.

Полученные результаты, представленные на рис. 7, свидетельствуют о немонотонной зависимости удельной электропроводности многослойных углеродных нанотрубок σ_{cnt} от температуры проведения отжига в инертной среде. При этом существует значение температуры отжига T , при которой достигается максимум среднего значения удельной электропроводности углеродных нанотрубок σ_{cnt} . Можно предположить, что первоначаль-

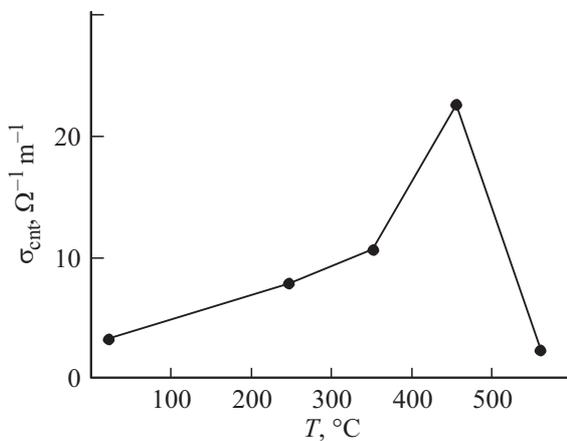


Рис. 7. Зависимость удельной электропроводности углеродных нанотрубок σ_{cnt} , входящих в состав композитного материала, от температуры отжига.

ное увеличение электропроводности углеродных нанотрубок в составе композитного материала при отжиге связано с выгоранием частиц аморфного углерода и уменьшением количества дефектов на поверхности углеродных нанотрубок, что подтверждается приведенными на рис. 3 спектрами рамановского рассеяния до и после проведения отжига. На поверхности углеродных нанотрубок всегда присутствуют адсорбируемые газы и функциональные группы, привитые в процессе химической очистки углеродных нанотрубок от частиц катализатора. В процессе проведения отжига в инертной среде в диапазоне температур 250–400°С происходит полное их удаление с поверхности углеродных нанотрубок [15]. При температуре выше 550°С наблюдается значительное уменьшение электропроводности исследуемых углеродных нанотрубок. Причиной этого может быть частичное выгорание углеродных нанотрубок (температура окисления углеродных нанотрубок составляет $\sim 471^\circ\text{C}$ [8]), а в структуре многослойных нанотрубок может наблюдаться уменьшение количества графитовых слоев, что фиксируется значительной убылью массы нанотрубок в процессе отжига [16].

Величина действительной части комплексной диэлектрической проницаемости углеродных нанотрубок определяется как величиной ϵ_L , так и наличием свободных носителей заряда. При этом из расчетов следует, что при значительной электропроводности нанотрубок и их высокой степени совершенства, приводящей к высоким значениям подвижности носителей заряда ($\mu_e \approx 10 \text{ m}^2/\text{Vs}$), как правило, в одностенных нанотрубках [17], величина ϵ'_{cnt} может принимать отрицательные значения [18]. Это свидетельствует о том, что измерения проводятся на частотах ниже частоты плазменного резонанса. В многослойных углеродных нанотрубках или в одностенных углеродных нанотрубках с большим числом дефектов на поверхности подвижность свободных носителей резко уменьшается, и их вклад в величину ϵ'_{cnt} также уменьшается, при этом явление плазменного резонанса не наблюдается и ϵ'_{cnt} во всем частотном диапазоне принимает только положительные значения, что и представлено на рис. 6 (кривая 1).

С использованием результатов измерений σ_{cnt} , представленных на рис. 7, можно оценить вклад свободных носителей заряда в величину действительной части комплексной диэлектрической проницаемости многослойных углеродных нанотрубок. В диапазоне частот 1–10 GHz и при подвижности $\mu_e \leq 1 \text{ m}^2/\text{Vs}$ величина $\frac{\sigma_{\text{cnt}} \mu_e m_e^*}{\epsilon_0 e} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}$, определяющая вклад свободных носителей заряда в ϵ'_{cnt} , не превышает единицы.

Заключение

Таким образом, по спектрам пропускания и отражения электромагнитного излучения СВЧ-диапазона определены комплексная диэлектрическая проницаемость композитов на основе диэлектрических матриц и входящих в

их состав многослойных углеродных нанотрубок, подвергнутых высокотемпературному отжигу в инертной среде.

Показано, что в зависимости от температуры отжига многослойных углеродных нанотрубок изменяются как среднее значение их удельной объемной электропроводности в СВЧ-диапазоне, так и комплексная диэлектрическая проницаемость композитов с включениями в виде углеродных нанотрубок.

Установлено, что вследствие незначительности вклада свободных носителей заряда величина действительной части комплексной диэлектрической проницаемости многослойных углеродных нанотрубок, подвергнутых высокотемпературному отжигу, остается положительной и увеличивается примерно в 2 раза, достигая максимума при температуре отжига $\sim 350^\circ\text{C}$.

При этом величины мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости и удельной объемной электропроводности входящих в состав композита многослойных углеродных нанотрубок, подвергнутых высокотемпературному отжигу, увеличиваются примерно в 5–6 раз и достигают максимума при температуре отжига $\sim 450^\circ\text{C}$.

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 12-02-31880).

Список литературы

- [1] Лобач А.С., Спицына Н.Г., Терехов С.В., Образцова Е.Д. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 3. С. 457–459.
- [2] Гневко П.Н., Окотруб А.В., Булушьева Л.Г., Юшина И.В., Dettlaff-Weglikowska U. // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 5. С. 947–951.
- [3] Castillejos E., Bachiller-Baeza B., Perez-Cadenas M., Gallegos-Suarez E., Rodriguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A., Tamargo-Martinez K., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. // J. Alloy. Compd. 2012. Vol. 536S. P. 460–463.
- [4] Zhao J., Zhang Y., Su Y., Huang X., Wei L., Kong E.S.-W., Zhang Y. // Diam. Relat. Mater. 2012. Vol. 25. P. 24–28.
- [5] Качев А.Г., Мищенко С.В., Коновалов В.И. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2, № 7–8. С. 100–108.
- [6] Lyu S.C., Kim H.W., Kim S.J., Park J.W., Lee C.J. // J. Appl. Phys.: Part A. 2004. Vol. 79. P. 697–700.
- [7] Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Carbon Nanotubes. San Diego: Academic Press, 1996. P. 129–142.
- [8] Елецкий А.В. // УФН. 2002. Т. 172. № 4. С. 401–438.
- [9] Meyer J.C., Ferrari A.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Heim A.K. // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 187 401–187 404.
- [10] Пономарев Д.В., Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Абрамов А.В., Боголюбов А.С., Куликов М.Ю., Романов А.В. // Физика волновых процессов и радиотехнические системы. 2010. Т. 13. № 3. С. 26–33.
- [11] Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Романов А.В. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 1. С. 106–110.
- [12] Никитов С.А., Гуляев Ю.В., Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Пономарев Д.В. // ДАН. 2013. Т. 448. № 1. С. 35–37.
- [13] Nielsen L.E. // J. Appl. Polym. Sci. 1973. Vol. 17. N 12. P. 3819–3820.
- [14] Наполнители для полимерных композиционных материалов. Спр. пособие / Под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски. М.: Химия, 1981. 736 с.
- [15] Mazov I., Kuznetsov V. L., Simonova I. A., Stadnichenko A.I., Ishchenko A.V., Romanenko A.I., Tkachev E.N., Anikeeva O.B. // Appl. Surf. Sci. 2012. Vol. 258. P. 6272–6280.
- [16] Kajiura H., Nandyala A., Bezryadin A. // Carbon. 2005. Vol. 43. P. 1317–1339.
- [17] Durkop T., Getty S.A., Cobas E., Fuhrer M.S. // Nano Letters. 2004. Vol. 4. N 1. P. 35–39.
- [18] Li Y.-H., Lue J.-T. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2007. Vol. 7. N 8. P. 1–4.