

**Д. А. Усанов, А. В. Скрипаль, А. В. Романов,  
В. О. Романова, М. Ю. Куликов**

**ФГБОУ ВПО Саратовский государственный университет  
имени Н.Г. Чернышевского**

## **СВЧ-характеристики нанокompозитных материалов, созданных на основе подвергнутых отжигу углеродных нанотрубок**

*По спектрам пропускания и отражения электромагнитного излучения СВЧ-диапазона определены комплексная диэлектрическая проницаемость композитов на основе диэлектрических матриц и входящих в их состав углеродных нанотрубок, подвергнутых высокотемпературному отжигу в инертной среде. Показано, что величины мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости композитов и удельной объемной электропроводности входящих в их состав углеродных нанотрубок, подвергнутых высокотемпературному отжигу, увеличиваются примерно в 5÷6 раз и достигают максимума при температуре отжига ~ 450°С.*

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, комплексная диэлектрическая проницаемость, отжиг.

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, при этом их сверхвысокочастотные характеристики практически не исследовались [3, 4].

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

Отжиг углеродных нанотрубок проводился в муфельной печи в течение 2 часов в атмосфере аргона при различной температуре (от 20<sup>0</sup>С до 550<sup>0</sup>С). После проведения отжига углеродные нанотрубки добавлялись в эпоксидный клей, полученная смесь затем тщательно перемешивалась до получения однородной массы. Полученную смесь заливали

в кюветы с размерами 23×10×1 мм. Отверждение клея происходило при комнатной температуре. Объемная концентрация углеродного наполнителя  $V$  изменялась в пределах от 0 до 0.1 отн. ед.

Для определения влияния отжига на структуру УНТ проводилась регистрация спектров Рамановского рассеяния до и после отжига. В коротковолновой спектральной области наблюдались два интенсивных пика люминесценции (длина волны лазера накачки  $\lambda = 473$  нм) в районе 1380 см<sup>-1</sup> (**D**-линия) и 1585 см<sup>-1</sup> (**G**-линия), характерных для трубок с многослойной структурой [5]. Отжиг углеродных нанотрубок в течение 2 часов при температуре большей 400<sup>0</sup>С приводил к значительному уменьшению интенсивности **D**-линии (температура окисления аморфного графита составляла ~ 380<sup>0</sup>С) [6]. 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 [7].

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 [8,9].

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 отжига при различной температуре.

В результате решения первой обратной задачи были получены зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала от объемной концентрации наполнителя из углеродных нанотрубок при различной температуре отжига (20<sup>0</sup>С – 550<sup>0</sup>С).

Для математического описания зависимости комплексной диэлектрической проницаемости гетерогенной смеси  $\epsilon_{\text{комп}}$ , представляющей собой углеродные нанотрубки с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_{\text{УНТ}}$  в матрице из эпоксидной смолы с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_0$ , от объёмной доли включений может быть применена формула Нильсена (Nielsen)[10].

$$\epsilon_{\text{комп}}(\epsilon_{\text{УНТ}}, V) = \epsilon_0 \frac{1 + A \cdot B(\epsilon_{\text{УНТ}}) \cdot V}{1 - B(\epsilon_{\text{УНТ}}) \cdot \Psi(V) \cdot V},$$

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

$PF$  – предельный объем, занимаемый наполнителем.

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

Используя экспериментально определённые зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{ком}}$  от объемной доли углеродных нанотрубок  $V$  и применяя формулу Нильсена, была решена вторая обратная задача по нахождению диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{унт}}$  углеродных нанотрубок в матрице из эпоксидного связующего при различной температуре отжига углеродного наполнителя.

Полученные зависимости действительной (1) и мнимой частей (2) комплексной диэлектрической проницаемости углеродных нанотрубок в составе композитного материала от температуры проведения отжига представлены на рисунке 1.

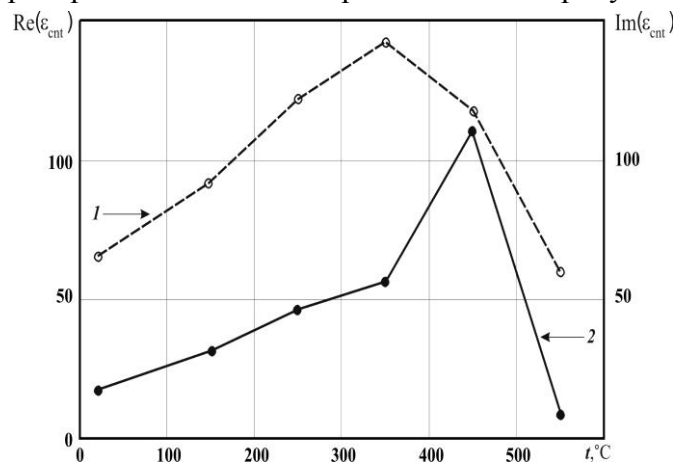


Рис. 1

По величине мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости углеродных нанотрубок, с использованием выражения  $\epsilon_{\text{унт}}'' = \sigma / \omega \epsilon_0$  и  $\omega = 2\pi f$  были определены средние значения удельной электропроводности нанотрубок  $\sigma$  (на частоте резонанса фотонной структуры с исследуемым композитным материалом  $f = 3.42$  ГГц) после отжига их в среде аргона в течение 2 часов.

Полученные результаты свидетельствует о немонотонной зависимости удельной электропроводности углеродных нанотрубок  $\sigma$  от температуры проведения отжига в инертной среде. При этом существует температура отжига  $t$ , при которой достигается максимум среднего значения удельной электропроводности углеродных нанотрубок  $\sigma$ . Можно предположить, что первоначальное 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 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<sup>0</sup> С происходит полное их удаление с поверхности углеродных нанотрубок [11]. При температуре свыше 550<sup>0</sup> С наблюдается значительное уменьшение электропроводности исследуемых углеродных нанотрубок. Причиной этого может быть частичное выгорание однослойных углеродных нанотрубок (температура окисления однослойных углеродных нанотрубок составляет ~ 471<sup>0</sup>С [6]), а в структуре многослойных нанотрубок может наблюдаться уменьшение количества графитовых слоев, что фиксируется значительной убылью массы нанотрубок в процессе отжига[12].

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 углеродных нанотрубок, подвергнутых высокотемпературному отжигу в инертной среде.

Показано, что в зависимости от температуры отжига 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. При этом величины мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости композитов и удельной объемной электропроводности входящих в их состав углеродных нанотрубок, подвергнутых высокотемпературному отжигу, увеличиваются примерно в 5÷6 раз и достигают максимума при температуре отжига ~ 450<sup>0</sup>С.

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 годы ГК № 16.740.11.0512 и РФФИ (проект 12-02-31880).

#### Библиографический список

1. Лобач А.С., Спицына Н.Г., Терехов С.В., Образцова Е.Д. "Сравнительное изучение различных способов очистки одностенных углеродных нанотрубок" // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 3. С. 457-459.
2. Гневко П.Н., Окотруб А.В., Булушуева Л.Г., Юшина И.В., Dettlaff-Weglikowska U. "Влияние отжига на оптические спектры поглощения одностенных углеродных нанотрубок" //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. "Structural and surface modifications of carbon nanotubes when submitted to high temperature annealing treatments" // J. Alloys Compd. 536S. 2012. P. 460– 463.
4. Jiang Zhao, Yaozhong Zhang, Yanjie Su, Xiaolu Huang, Liangming Wei, Eric Siu-Wai Kong, Yafei Zhang "Structural improvement of CVD multi-walled carbon nanotubes by a rapid annealing process" // Diamond & Related Materials. 2012. Vol.25. P. 24-28.
5. Lyu S.C., Kim H.W., Kim S.J., Park J.W., Lee C.J. "Synthesis and crystallinity of carbon nanotubes produced by a vapor-phase growth method" //J. Appl. Phys.: Part A. 2004. Vol. 79. P. 697-700.

6. Елецкий А.В. "Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства" //УФН. 2002. Т. 172. № 4. С. 401 – 438.
7. Meyer J.C, Ferrari A.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., and Geim A.K. "Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers" //Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. P. 187401-187404.
8. Пономарев Д.В., Усанов Д.А., Скрипаль А.В., Абрамов А.В., Боголюбов А.С., Куликов М.Ю., Романов А.В. "Фотонные структуры в СВЧ-диапазоне и их применение для измерения параметров композитов с включениями из углеродных нанотрубок и жидких диэлектриков"// Физика волновых процессов и радиотехнические системы, 2010, Т. 13. №3. С. 26-33.
9. Усанов Д.А., Скрипаль А.В. Романов А.В. "Комплексная диэлектрическая проницаемость композитов на основе диэлектрических матриц и входящих в их состав углеродных нанотрубок"//ЖТФ. 2011. №1. С. 106-110.
10. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Спр. пособие /Под ред. Г.С. Каца и Д.В.Милевски. М.: Химия, 1981. 736 с.
11. Mazov Ilya, Kuznetsov Vladimir L., Simonova Irina A., Stadnichenko Andrey I., Ishchenko Arkady V., Romanenko Anatoly I., Tkachev Evgeniy N., Anikeeva Olga B. "Oxidation behavior of multiwall carbon nanotubes with different diameters and morphology"//Appl. Surf. Sci. 2012. Vol. 258. P. 6272– 6280.
12. Hisashi Kajiura, Anil Nandyala, Alexey Bezryadin "Quasi-ballistic electron transport in as-produced and annealed multiwall carbon nanotubes"// Carbon. 2005. Vol.43. P. 1317–1339.