

на правах рукописи



Романов Андрей Вячеславович

**СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТРИЦ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ
В ВИДЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК,
ЧАСТИЦ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ГРАФИТА
И ФЕРРИТОВЫХ МИКРОЧАСТИЦ**

05.27.01 – Твердотельная электроника, радиоэлектронные компоненты, микро -
и наноэлектроника, приборы на квантовых эффектах

01.04.03 – Радиофизика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Саратов 2010

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела
ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет
имени Н. Г. Чернышевского»

Научные руководители: заслуженный деятель науки РФ,
доктор физико-математических наук, профессор
Усанов Дмитрий Александрович,
доктор физико-математических наук, профессор
Скрипаль Александр Владимирович

Официальные оппоненты: заслуженный деятель науки РФ,
доктор физико-математических наук, профессор,
Байбурин Вил Бариевич,
доктор физико-математических наук, профессор,
Попов Вячеслав Валентинович

Ведущая организация: ЗАО «НПЦ «Алмаз-Фазотрон», г. Саратов.

Защита диссертации состоится 30 декабря 2010 г. в 17 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.243.01 в Саратовском государственном университете имени Н.Г. Чернышевского по адресу: 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83, III корп., ауд. 34.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Саратовского государственного университета имени Н.Г. Чернышевского (Саратов, ул. Университетская, 42).

Автореферат разослан «30» ноября 2010 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Аникин В.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Интерес к исследованию электрофизических свойств композитных материалов в СВЧ - диапазоне приобретает с каждым годом все большее значение, что связано с потребностью создания новых материалов с уникальными свойствами, которые недостижимы для традиционных однородных материалов и с необходимостью решения насущных вопросов твердотельной электроники и радиофизики.

Дальнейшее развитие в области создания композитных материалов связано с применением в качестве наполнителя различных видов наноматериалов (наночастицы, нанопровода, квантовые точки и др.). Одним из перспективных объектов исследования для создания новых нанокompозитных материалов являются углеродные нанотрубки. Использование углеродных нанотрубок в качестве наполнителя позволяет существенно улучшить механические, электрические, термические характеристики композитных материалов.

Для проведения полноценного исследования электрофизических свойств композитных материалов с углеродными микро - и нановключениями необходимо определить влияние различных физических воздействий на их электрофизические свойства. Такое влияние на электрофизические свойства композитных материалов, содержащих углеродные нанотрубки, пока недостаточно изучено, что значительно ограничивает область их практического применения.

В СВЧ - диапазоне ферритовые микровключения в качестве наполнителя композитного материала широко используются при создании различных поглощающих покрытий. Ферритовые микровключения в объеме такого материала расположены случайным образом. С каждым годом возрастают требования к таким поглощающим покрытиям. Одним из возможных вариантов улучшения СВЧ - характеристик композитных материалов с ферритовыми микровключениями является их упорядочение в объеме связующей матрицы. Такая возможность практически не используется, а свойства композитных материалов с упорядоченными ферритовыми микровключениями в СВЧ - диапазоне недостаточно исследованы.

Актуальность измерений электрофизических параметров композитных материалов с микро - и нановключениями в СВЧ-диапазоне связана с возможностью их практического применения, например, в различных областях СВЧ техники, в системах связи и спутниковой навигации, для создания широкополосных поглощающих покрытий и для использований таких композитных покрытий в технологии «Stealth».

Актуальность и важность решения отмеченных выше проблем обусловили проведение данной работы по созданию композитов с включениями в виде углеродных нанотрубок, частиц мелкодисперсного графита, изготовленных как в нормальных условиях, так и под влиянием различных внешних физических воздействий, и исследованию электрофизических свойств таких композитов в СВЧ-диапазоне. В случае использования ферритовых микровключений представляет интерес

исследовать влияние их упорядочения на СВЧ - характеристики композитов с ферритовыми микровключениями.

Цель диссертационной работы: определение сверхвысокочастотных параметров композитов с различной объемной концентрацией включений в виде углеродных нанотрубок, частиц мелкодисперсного графита, ферритовых микрочастиц и влияния на них внешних физических воздействий.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработка модели взаимодействия электромагнитного излучения СВЧ-диапазона с композитным материалом, содержащим микро - и нановключения;
2. Разработка метода определения электрофизических параметров композитных материалов с различными видами включений путем решения обратной задачи по спектрам отражения и прохождения взаимодействующего с ними электромагнитного излучения и его экспериментальная реализация;
3. Определение влияния пространственной ориентации магнитных частиц ферритового наполнителя в объеме связующего на спектры отражения и прохождения электромагнитного излучения;
4. Определение влияния внешних физических воздействий в ходе изготовления композитного материала с углеродным наполнителем на его электрофизические свойства в СВЧ-диапазоне.

Научная новизна работы заключается в том, что:

1. Экспериментально реализованы методы измерения электропроводности и диэлектрической проницаемости композитных материалов с микро - и нановключениями по спектрам отражения и прохождения взаимодействующего с ними электромагнитного излучения СВЧ - диапазона;
2. Разработана методика изготовления композитного материала с различной пространственной ориентацией магнитных микрочастиц ферритового наполнителя в объеме эпоксидного связующего;
3. Установлена зависимость величины периода сформированной пространственной структуры из ферритового наполнителя в объеме связующего от величины индукции магнитного поля;
4. Показано, что использование внешних физических воздействий, таких как давление, ультразвук, ультрафиолетовое излучение, при создании композитного материала с различной объемной концентрацией включений в виде углеродных нанотрубок позволяет управлять его электрофизическими характеристиками.

Практическая значимость полученных результатов заключается в следующем:

1. Реализован метод компьютерного моделирования спектров отражения и прохождения в СВЧ-диапазоне композитных материалов, содержащих углеродные микро - и нановключения;
2. Реализована возможность направленного изменения электрофизических параметров композитного материала с помощью воздействия на него ультразвука и давления при отверждении связующей матрицы;

3. Разработана программная реализация метода измерения электропроводности и диэлектрической проницаемости углеродного наполнителя в составе композитного материала по концентрационной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала в широком диапазоне их изменения.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. По измеренным частотным зависимостям коэффициента отражения и прохождения электромагнитного излучения, взаимодействующего с композитным материалом в микрополосковой периодической структуре, в результате решения обратной задачи возможно определение диэлектрической проницаемости и электропроводности в широком диапазоне изменения их значений, как композитного материала в целом, так и входящих в состав композита углеродных нанотрубок;
2. Температурная зависимость электропроводности углеродных нанотрубок, входящих в состав композита в качестве наполнителя, характеризуется наличием двух участков с энергиями активации 1,5 эВ и 0,5 эВ.
3. Существует время диспергирования наполнителя в виде углеродных нанотрубок в объёме эпоксидного клея при воздействии ультразвука, при котором достигается максимальная электропроводность композитного материала, для заданной концентрации наполнителя;
4. Действие магнитного поля на композитный материал с ферритовыми микровключениями в процессе его застывания приводит к формированию чередующихся нитей из феррита и значительному сдвигу «окна» прозрачности фотонного кристалла, в состав которого входит образец из композитного материала. Величина этого сдвига зависит от пространственной ориентации ферритовых нитей.

Личный вклад автора выразился в участии в проведении всего объема экспериментальных работ, в создании теоретических моделей, описывающих результаты экспериментов, проведении компьютерного моделирования и анализе полученных результатов.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы были доложены и обсуждены на: XVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2010" 12 - 15 апреля 2010 г.; 18 th. International Conference on Microwaves, Radar & Wireless Communications (MIKON 2010), Vilnius, Lithuania, 14 - 16 June, 2010; IX Международной научно-технической конференции «Физика и технические приложения волновых процессов», Челябинск, 13 - 17 сентября 2010 г.; 20-ой международной Крымской конференции "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии" (КрыМиКо'2010). Севастополь, 13 - 17 сентября 2010 г., III Международном конкурсе научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech-2010», Москва, 1-3 ноября 2010 г.

Исследования выполнялись в рамках НИР «Технология формирования наноструктур и нанокомпозитов, разработка и создание новых технологий измерений параметров материалов, наноструктур и нанокомпозитов на основе низкоразмерных резонансных систем оптического и микроволнового диапазонов» ГК № 02.513.11.3058, ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы», НИР «Разработка новых высокочувствительных методов измерения электрических и магнитных свойств нанокомпозитных материалов и структур в СВЧ и оптическом диапазонах и создание компьютерного диагностического комплекса для их реализации» (грант Президента РФ для поддержки молодых ученых - докторов наук и кандидатов наук и их научных руководителей (МК-415.2009.8).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 7 работ, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК; 4 работы опубликованы в сборниках конференций.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, четырех разделов, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 125 страницах, содержит 34 рисунка, список использованной литературы включает 176 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулирована цель работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, описана структура и объем работы.

В первой главе проведен критический анализ современных исследований характеристик композитных материалов с проводящими включениями на сверхвысоких частотах.

Рассмотрены достоинства и недостатки основных методов исследования электрофизических свойств композитных материалов на основе диэлектрических матриц с углеродными, ферритовыми микро- и нановключениями. Приводится сравнительный анализ электрофизических свойств композитных материалов в СВЧ - диапазоне с различными видами углеродного наполнителя, имеющего различную структуру, форму и размеры составляющих его частиц. Особое внимание уделяется исследованию электрофизических свойств, в частности комплексной диэлектрической проницаемости (ДП), композитных материалов с включениями из углеродных нанотрубок (УНТ). Описываются основные механизмы, влияющие на зависимость комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала от температуры. Рассмотрено влияние различных физических воздействий, используемых для модификации углеродного наполнителя, на электрофизические свойства композитных материалов в СВЧ - диапазоне.

Во второй главе описаны структура, параметры связующего компонента на основе эпоксидного клея. Получена информация о геометрических размерах, структуре углеродного наполнителя с использованием атомной силовой микроскопии и метода комбинационного (Рамановского) рассеяния

света. Описаны возможные механизмы взаимодействия наполнителя из углеродных нанотрубок с материалом эпоксидного связующего. Экспериментально получены оптические спектры в ультрафиолетовом (УФ), видимом (рис. 1) и ближнем инфракрасном диапазонах, как материала самого наполнителя в виде углеродных нанотрубок, так и композитного материала.

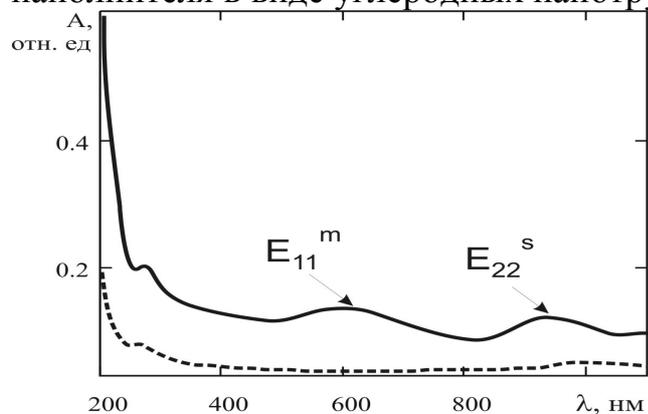


Рис. 1 Оптический спектр поглощения A в видимом и УФ - диапазонах 1% водного раствора углеродных нанотрубок с добавлением цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) (сплошная линия) и водного раствора ЦТАБ (пунктирная линия).

полупроводниковым характером проводимости.

Анализ полученных оптических спектров в ближнем ИК-диапазоне позволяет сделать вывод о наличии физико-химического взаимодействия между углеродными нанотрубками и материалом эпоксидной матрицы. Сделан вывод о том, что компоненты углеродного наполнителя являются хорошими комплексообразователями. Наблюдаемое уширение полосы валентных колебаний гидроксильных групп в области $3450-3550\text{см}^{-1}$ может быть объяснено за счет частичного образования межмолекулярных связей (водородных связей) с полярными соединениями, такими, как амины.

В третьей главе представлены теоретические основы метода измерения характеристик различных композитных материалов по спектрам отражения и прохождения электромагнитного излучения.

При проведении измерений использовался новый класс периодических структур, называемых «фотонными кристаллами». Такие структуры состоят из периодически расположенных составляющих, размеры которых сравнимы с длиной волны распространяющегося в них электромагнитного излучения. В спектре прохождения таких структур имеется частотная область, запрещенная для распространения электромагнитной волны – аналог запрещенной зоны в кристаллах. При нарушении периодичности в фотонном кристалле наблюдается возникновение окна прозрачности в запрещенной зоне фотонного кристалла. В СВЧ-диапазоне одномерный фотонный кристалл был реализован в виде микрополосковой линии передачи с периодически изменяющейся диэлектрической проницаемостью материала подложки (поликор - воздух).

В таких линиях передачи нарушение периодичности фотонного кристалла было создано путем изменения диэлектрической проницаемости подложки одного из чередующихся отрезков микрополосковой линии. При частичном

Введение углеродных нанотрубок в водный раствор увеличивает его оптическое поглощение во всем диапазоне длин волн. Наблюдается две характерные области поглощения с энергиями, отвечающими за переходы между сингулярностями Ван Хофа для металлических (E_{11}^m) и полупроводниковых (E_{22}^s) углеродных нанотрубок. Можно сделать вывод о смешанном составе углеродного наполнителя, в котором присутствуют углеродные нанотрубки с металлическим и с

заполнении материалом с комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ одного из воздушных участков полосковой линии (рис. 2) должно наблюдаться изменение положения и формы «окна» прозрачности в запрещенной зоне фотонного кристалла, что связано с изменением постоянной распространения электромагнитной волны.

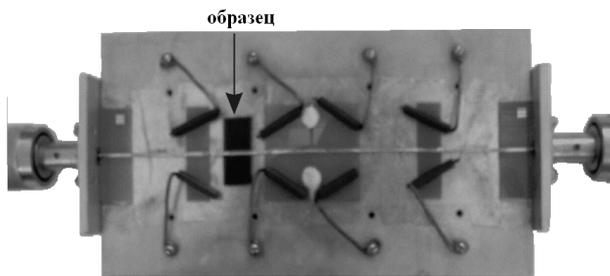


Рис. 2 Экспериментальная микрополосковая периодическая структура для измерения параметров композитных материалов.

Компьютерное моделирование частотной зависимости коэффициентов отражения R и прохождения D электромагнитной волны для различных значений комплексной диэлектрической проницаемости исследуемого композитного материала (рис. 3) проведено с использованием теоретической модели, разработанной в работе Усанова Д.А., Скрипаля А.В., Абрамова А.В., Боголюбова А.С.,

Куликова М.Ю., Пономарева Д.В. (ЖТФ. 2010. Т. 80, вып. 8, с. 143–148).

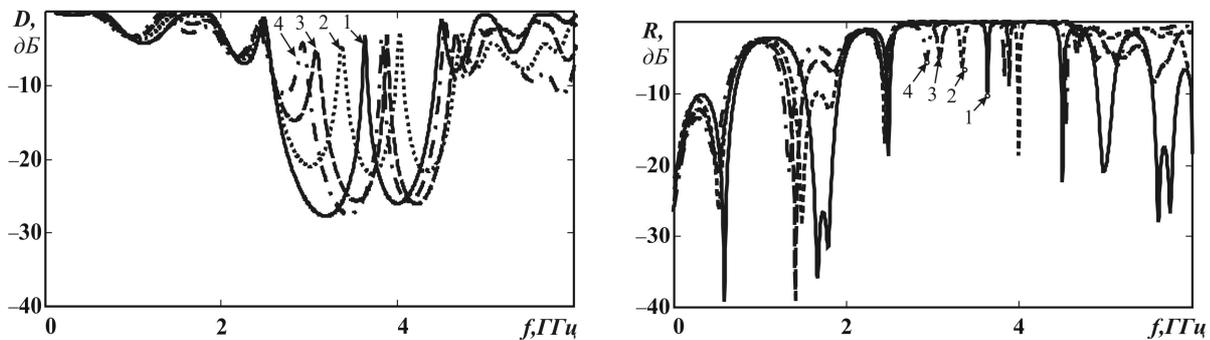


Рис. 3. Расчетные частотные зависимости коэффициентов прохождения D и отражения R электромагнитной волны по мощности через микрополосковую структуру при различных значениях диэлектрической проницаемости композитного материала: 1– $\varepsilon = 1$; 2– $\varepsilon = 5$; 3– $\varepsilon = 10$; 4– $\varepsilon = 15$.

Для определения комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{эф} = \varepsilon_{эф}' - i\varepsilon_{эф}''$ композитного материала, заполняющего частично один из воздушных участков полосковой линии, необходимо решить обратную задачу. По спектрам прохождения D и отражения R электромагнитного излучения, обладающим резко выраженной частотной зависимостью, при известном теоретическом описании этой зависимости, такая задача была решена с использованием метода наименьших квадратов. При реализации этого метода находится такое значение параметра $\varepsilon_{эф}$, при котором сумма $S(\varepsilon_{эф})$ квадратов разностей экспериментальных D_{exp_n} , R_{exp_n} и расчетных $D(\varepsilon_{эф}, f_{exp_n})$, $R(\varepsilon_{эф}, f_{exp_n})$ значений квадратов модулей коэффициента прохождения

$$S(\varepsilon_{эф}) = \sum_n \left(\left| D_{exp_n} \right| - \left| D(\varepsilon_{эф}, f_{exp_n}) \right| \right)^2 \text{ и } S(\varepsilon_{эф}) = \sum_n \left(\left| R_{exp_n} \right| - \left| R(\varepsilon_{эф}, f_{exp_n}) \right| \right)^2 \quad (1)$$

становится минимальной. Искомое значение диэлектрической проницаемости композитного образца определяется численным методом с помощью ЭВМ в результате решения уравнения

$$\frac{\partial S(\varepsilon_{эф})}{\partial \varepsilon_{эф}} = \frac{\partial \left(\sum_n \left(|D_{exp_n}| - |D(\varepsilon_{эф}, f_{exp_n})| \right) \right)^2}{\partial \varepsilon_{эф}} = 0; \quad \frac{\partial S(\varepsilon_{эф})}{\partial \varepsilon_{эф}} = \frac{\partial \left(\sum_n \left(|R_{exp_n}| - |R(\varepsilon_{эф}, f_{exp_n})| \right) \right)^2}{\partial \varepsilon_{эф}} = 0. \quad (2)$$

Для описания электрофизических свойств композитного материала использовалась модель эффективной среды, описывающая комплексную диэлектрическую проницаемость композитного материала при известных значениях диэлектрической проницаемости наполнителя и связующей матрицы. В диапазоне концентраций углеродных включений вплоть до 0.5 отн. ед. адекватно описывают зависимость диэлектрической проницаемости композитного материала от концентрации наполнителя модели Бруггемана и Нильсена, которые дают близкие значения комплексной проницаемости композитного материала практически во всем диапазоне концентраций углеродного наполнителя. Используемая при расчётах модель Нильсена позволяла дополнительно учитывать распределение частиц наполнителя по размерам в объеме диэлектрической матрицы.

В **четвертой** главе приведены результаты экспериментальных исследований особенностей взаимодействия электромагнитного излучения СВЧ - диапазона с образцами из композитного материала, содержащего углеродные нанотрубки (**рис. 4 а**) и мелкодисперсный графит (**рис. 4 б**), с целью сопоставления их с теоретически полученными зависимостями.

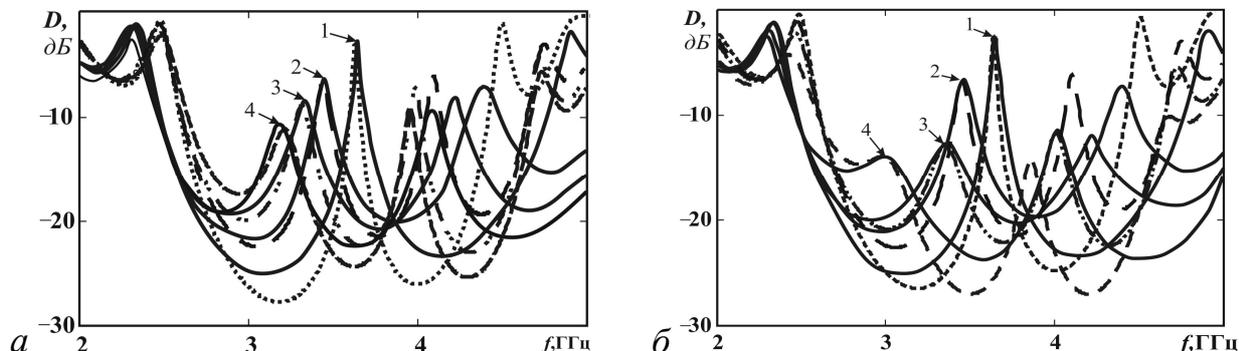


Рис. 4. Экспериментальные (прерывистые кривые) и расчетные (сплошные кривые) частотные зависимости коэффициента прохождения D электромагнитной волны по мощности через микрополосковую структуру с исследуемым образцом при различных значениях объемной концентрации углеродных нанотрубок (*а*), мелкодисперсного графита (*б*) x , отн. ед.: 1–0; 2–0.05; 3–0.15; 4–0.25.

С ростом объемной доли x углеродного наполнителя наблюдается сдвиг в низкочастотную область «окна» прозрачности и с одновременным уменьшением интенсивности. На **рис. 4** представлена первая запрещенная зона фотонного кристалла. В результате решения обратной задачи были получены зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала от концентрации наполнителя в виде углеродных нанотрубок и мелкодисперсного графита и сопоставлены с теоретическими зависимостями, полученными с использованием модели Нильсена (**рис. 5**).

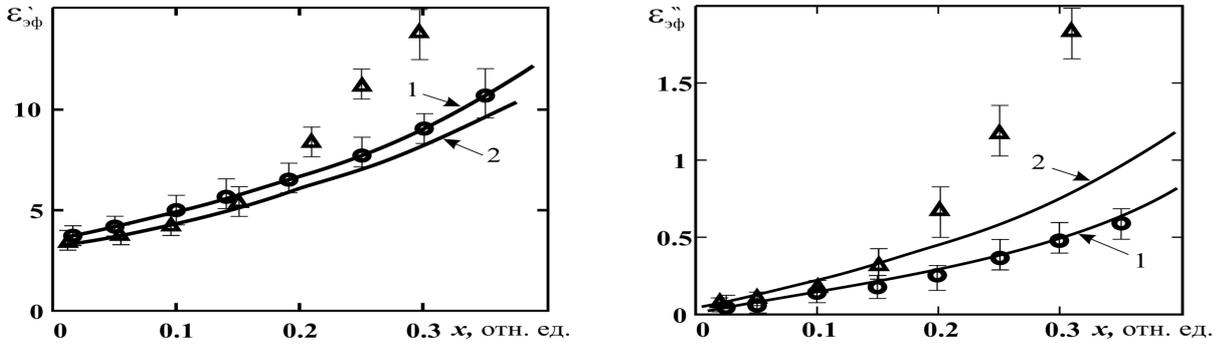


Рис. 5 Измеренные (точки) и расчетные (непрерывные кривые) зависимости действительной $\epsilon'_{эф}$ и мнимой $\epsilon''_{эф}$ частей комплексной диэлектрической проницаемости композита от объёмной доли проводящих включений: 1 – углеродные нанотрубки (круг), 2 – мелкодисперсный графит (треугольник).

Была решена обратная задача по определению комплексной диэлектрической проницаемости углеродных нанотрубок $\epsilon_{унт}$ и графита ϵ_c по концентрационной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала. Были получены следующие значения $\epsilon_{унт} = 62.2 - i12.4$ и $\epsilon_c = 34.3 - i13.4$, соответственно.

Определение температурной зависимости электропроводности углеродных нанотрубок в составе композитов

Экспериментально получены зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала с включениями из углеродных нанотрубок от температуры в диапазоне $293\text{ K} - 353\text{ K}$.

На представленных зависимостях (**рис. 6**) наблюдается рост действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала с увеличением температуры.

Характер изменения действительной части комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала практически не зависит от объёмной доли включений, в отличие от мнимой части, где наблюдается более сильная зависимость от объёмной доли включений при изменении температуры.

Частотные зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала с проводящими включениями могут быть описаны с использованием соотношений Дебая (3, 4):

$$\epsilon'_{эф}(T) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (3)$$

$$\epsilon''_{эф}(T) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau + \frac{\sigma(T)}{\omega\epsilon_0}, \quad (4)$$

где $\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E_a/2kT)$,

ϵ_s – стационарная диэлектрическая проницаемость;

ϵ_{∞} – оптическая диэлектрическая проницаемость;

ω – круговая частота; E_a – энергия активации; τ – время релаксации.

Увеличение мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости композита с ростом температуры связано в основном с увеличением электропроводности σ углеродного наполнителя (углеродных нанотрубок).

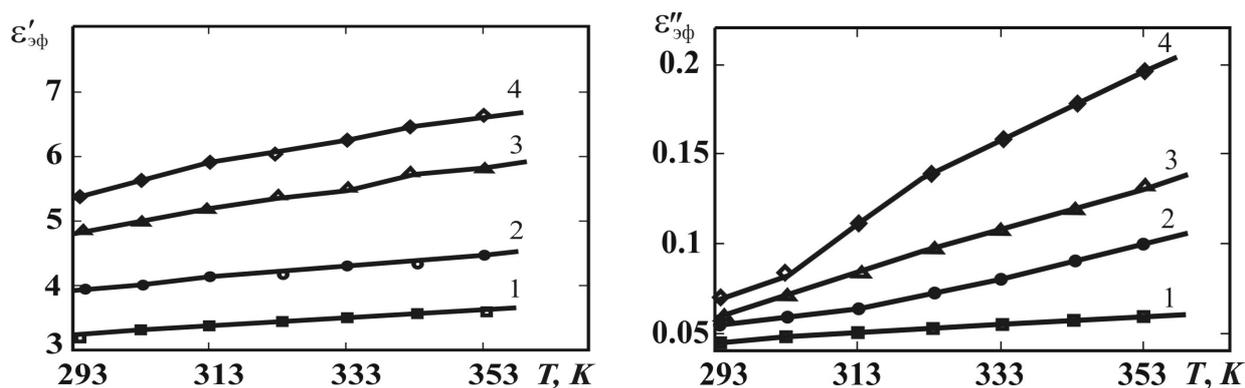


Рис. 6. Температурные зависимости действительной $\epsilon'_{эф}$ и мнимой частей $\epsilon''_{эф}$ комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала с различными значениями объемной доли углеродных нанотрубок x , отн. ед.: 1-0; 2-0.05; 3-0.1; 4-0.15.

Небольшое увеличение действительной части комплексной диэлектрической проницаемости композита с ростом температуры может быть связано с уменьшением времени релаксации τ .

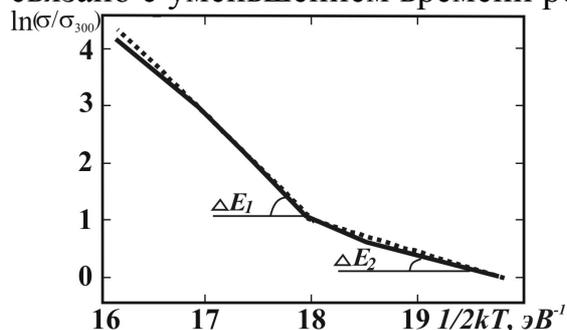


Рис. 7 Зависимость приведённой удельной электропроводности углеродных нанотрубок от температуры, $\sigma_{300} = 0,474 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ – удельная электропроводность углеродных нанотрубок при $T = 300 \text{ К}$.

С ростом объемной концентрации углеродных трубок вклад электропроводности в температурную зависимость мнимой части комплексной проницаемости резко увеличивается, что связано с образованием протяженных проводящих кластеров, состоящих из агломератов углеродных трубок в объеме композита.

Используя экспериментально определённые зависимости действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{эф}$ от объемной доли

углеродных нанотрубок x и применяя формулу Нильсена, была решена обратная задача по нахождению диэлектрической проницаемости $\epsilon_{унт}$ углеродных нанотрубок в матрице из эпоксидного клея для различных значений температуры образца композита.

По величине мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости углеродных нанотрубок, с использованием выражения $\epsilon''_{унт} = \sigma / \omega \epsilon_0$, были определены средние значения удельной электропроводности нанотрубок σ в диапазоне температур $293 \text{ К} - 353 \text{ К}$.

Результаты, представленные на **рис. 7**, свидетельствует о существовании двух механизмов, определяющих температурную зависимость

электропроводности углеродных нанотрубок с энергиями активации $\Delta E_1 = 1,5$ эВ и $\Delta E_2 = 0,5$ эВ.

Влияние ультразвука на электрофизические свойства композитного материала с углеродным наполнителем

Ультразвуковая обработка (УЗ - обработка) при создании композитных материалов широко используется для достижения равномерного распределения микро - и наночастиц наполнителя, а также для удаления воздушных включений из объема связующей матрицы. Было проведено исследование влияния длительности ультразвукового воздействия на связующую основу (без отвердителя) с различным наполнителем (углеродные нанотрубки и мелкодисперсный графит) и различной его концентрацией.

С помощью анализатора цепей *N5230A Agilent PNA-L Network Analyzer* были получены частотные зависимости коэффициента прохождения электромагнитного излучения СВЧ-диапазона через микрополосковую структуру, один из отрезков с воздушной полосковой линии был частично заполнен композитным материалом, характеризующимся различным временем ультразвуковой обработки. Значение диэлектрической проницаемости композитного образца определялось численным методом из решения уравнений (2).

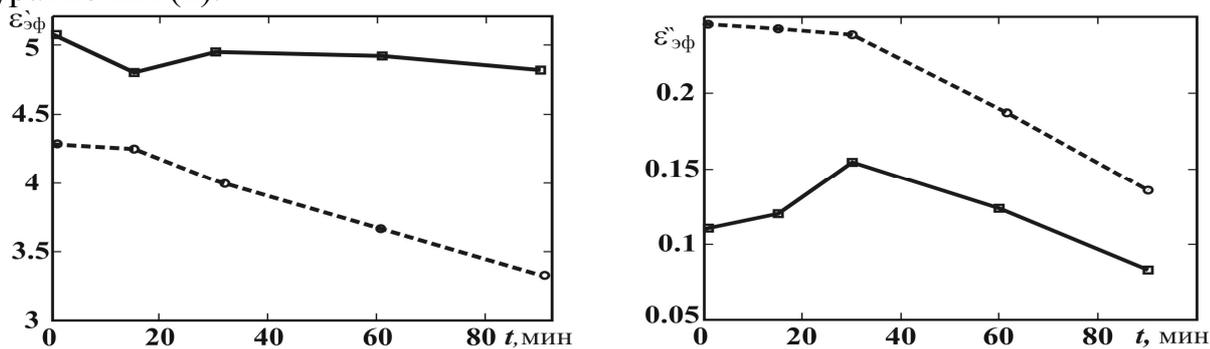


Рис. 8 Зависимости действительной $\epsilon'_{эф}$ и мнимой частей $\epsilon''_{эф}$ комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала от длительности ультразвукового воздействия на наполнитель (концентрация - 10%) из углеродных нанотрубок (сплошная линия) и графита (прерывистая линия).

Полученные значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости композитного материала на частоте ~ 3.45 ГГц представлены на **рис. 8**. При воздействии ультразвуковых колебаний на эпоксидную матрицу с различным типом углеродного наполнителя наблюдается изменение величины комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала. Характер такого изменения зависит от материала наполнителя. Для композитного материала, содержащего мелкодисперсный графит, наблюдается уменьшение как действительной, так и мнимой части диэлектрической проницаемости с увеличением длительности воздействия ультразвука. Такое поведение диэлектрической проницаемости может быть связано с разрушением структуры графита (графитовых слоев). Максимальное изменение величины диэлектрической проницаемости композитного материала с графитовыми

включениями при длительности воздействия 90 мин достигает 45% (для мнимой части ДП).

Для композитного материала с включениями из углеродных нанотрубок наблюдается немонотонное изменение диэлектрической проницаемости. При воздействии на композитный материал ультразвуковых колебаний наблюдается максимум мнимой части диэлектрической проницаемости композитного материала при длительности его воздействия $t = 30$ мин. Первоначальное увеличение ($t = 0 - 30$ мин) мнимой части диэлектрической проницаемости композитного материала может быть связано с разрушением микроскопических агломератов углеродного наполнителя, при котором жгутовая структура распадается на отдельные волокна из углеродных нанотрубок.

Уменьшение величины мнимой части ДП при дальнейшей УЗ-обработке приводит к возникновению дефектов на стенках УНТ и частичному разрушению структуры отдельной углеродной трубки с обламыванием её концов, что приводит к уменьшению ее длины. В некоторых случаях возможно образование аморфного углерода из каркаса углеродной нанотрубки. Максимальное изменение величины диэлектрической проницаемости композитного материала с включениями из углеродных нанотрубок при длительности воздействия 90 мин достигает лишь 25% (для мнимой части ДП). Косвенным подтверждением деградации структуры углеродных нанотрубок могут служить результаты, полученные другими исследователями, которые наблюдали ухудшение механических свойств композитного материала при длительной ультразвуковой обработке (>1.5 часов).

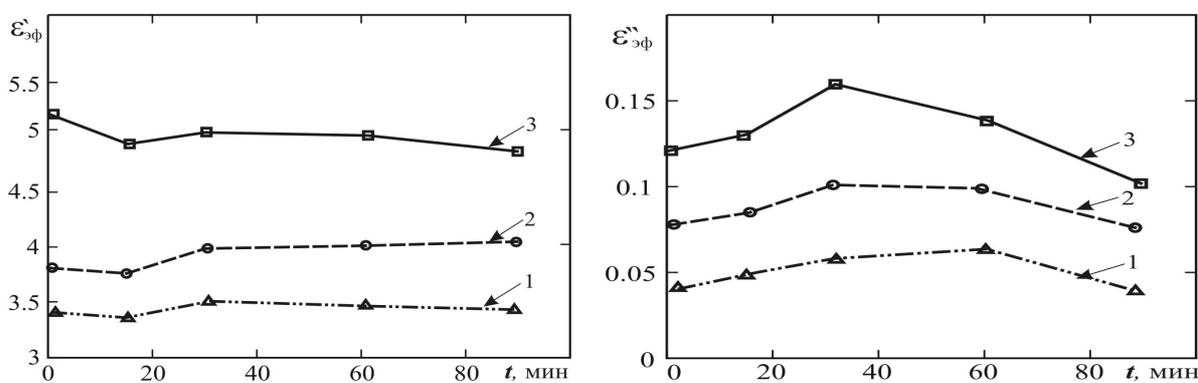


Рис. 9 Зависимости действительной $\epsilon'_{эф}$ и мнимой частей $\epsilon''_{эф}$ комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала от длительности ультразвукового воздействия при различной концентрации наполнителя из углеродных нанотрубок: 1 - 1%; 2 - 5%, 3-10%.

С ростом концентрации углеродных нанотрубок (рис. 9) наблюдается смещение максимума мнимой части ДП композитного материала. Стоит отметить, что при достаточно больших концентрациях ($\sim 10\%$) наблюдается более резкое уменьшение мнимой части ДП композита при длительном воздействии УЗ-колебаний, что связано с увеличением вероятности механического разрушения структуры углеродных нанотрубок при

взаимодействии их друг с другом. Дальнейшее увеличение концентрации малоэффективно из-за увеличения вязкости композитного материала.

Таким образом, электрофизические свойства композитного материала с добавлением наполнителя из углеродных нанотрубок медленнее деградируют при обработке ультразвуком, чем при использовании в качестве наполнителя графитовых микрочастиц, также установлено, что существует время УЗ-обработки, при котором достигается максимальная электропроводность композитного материала, зависящее от концентрации наполнителя в виде углеродных нанотрубок.

Влияние давления на электрофизические свойства композитного материала с наполнителем из углеродных нанотрубок

Исследовалось влияние давления на комплексную диэлектрическую проницаемость композитного материала на основе эпоксидного связующего с различной концентрацией углеродных нанотрубок в СВЧ – диапазоне. Выбор величины давления при воздействии на композитный материал ограничен механическим разрушением композитного образца. В ходе эксперимента использовалось давление, величина которого варьировалось в диапазоне ~ 0-150 кПа.

Для сравнительного анализа экспериментальных результатов использовались контрольные образцы (давление отсутствует) с различной объемной концентрацией углеродных нанотрубок (0 - 10%).

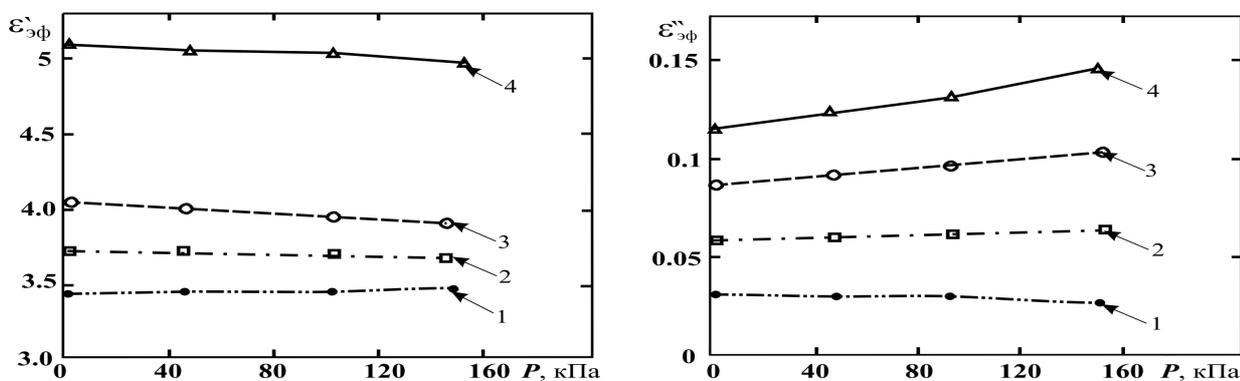


Рис. 10 Зависимости действительной $\epsilon'_{эф}$ и мнимой частей $\epsilon''_{эф}$ диэлектрической проницаемости композитного материала с различной концентрацией углеродных нанотрубок (1 - 0%; 2 - 3%; 3 - 5%; 4 - 10%) от величины приложенного давления.

Зависимости действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости композита на частоте ~ 3.45 ГГц от величины приложенного давления P представлены на **рис. 10**. Из представленных результатов видно, что для мнимой части диэлектрической проницаемости композитного материала при концентрации углеродных нанотрубок больше 3% наблюдается линейный рост её значения от величины приложенного давления. Данный факт говорит об увеличении электропроводности композитного материала в целом с ростом давления. Причем это увеличение связано лишь с

добавлением углеродных нанотрубок, так как мнимая часть ДП чистого эпоксидного связующего напротив уменьшается с ростом давления из-за уменьшения количества воздушных включений, которые образуются в процессе его отверждения.

С ростом давления действительная часть незначительно снижается, что связано с частичным объединением проводящих кластеров из УНТ, в результате чего уменьшается площадь поверхности на границе наполнитель – эпоксидная матрица, на которой может накапливаться электрический заряд, приводящий к уменьшению поляризации композитного материала в целом.

Полученная линейная зависимость электропроводности композитного материала от давления при малых концентрациях хорошо согласуется с результатами, полученными другими исследователями на постоянном токе.

Влияние УФ - излучения на электрофизические свойства композитного материала с наполнителем из углеродных нанотрубок

В работе исследовалось влияние длительности воздействия ультрафиолетового излучения на электрофизические свойства композитного материала. В качестве источника УФ - излучения использовалась бактерицидная (газоразрядная ртутная низкого давления) лампа фирмы «Philips» с мощностью 6 Вт. Длительность облучения УФ - излучением углеродных нанотрубок изменялась в диапазоне 0 – 30 минут.

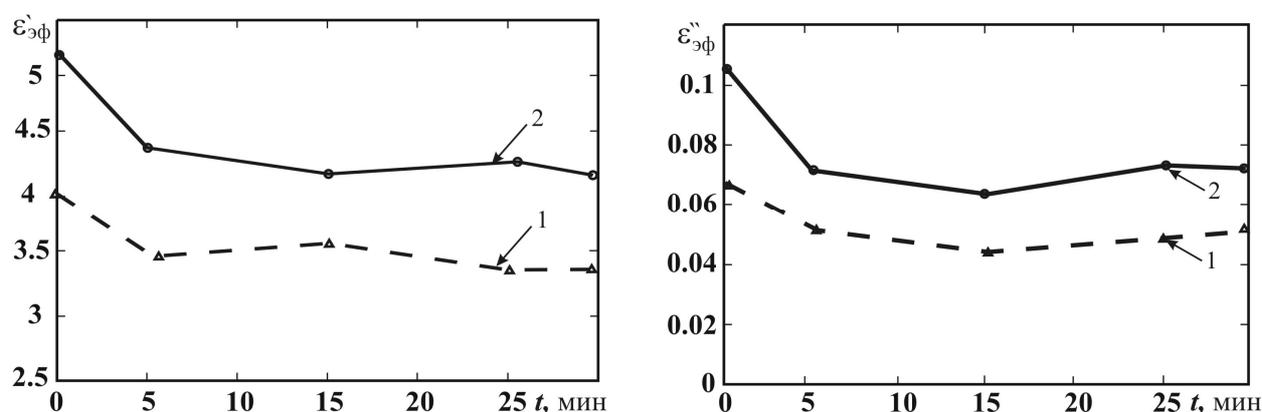


Рис. 11 Зависимости действительной $\epsilon'_{эф}$ и мнимой $\epsilon''_{эф}$ частей комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала с различной концентрацией углеродных нанотрубок (1 - 5%; 2 - 10%) от длительности воздействия УФ – излучения.

Экспериментальные данные в виде зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала на частоте ~ 3.45 ГГц от длительности УФ - излучения для наполнителя из углеродных нанотрубок представлены на **рис. 11**.

Наблюдаемое уменьшение действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости композитного материала (**рис. 11**) с увеличением длительности воздействия УФ - излучения на углеродные нанотрубки можно связывать с процессом фотодесорбции молекул кислорода.

Влияние комбинированного воздействия на электрофизические свойства композитного материала с наполнителем из углеродных нанотрубок

Достаточно часто используется комбинирование нескольких воздействий на композитный материал для достижения более равномерного распределения углеродного нанонаполнителя в объеме полимерной матрицы. Было проведено исследование влияния комбинированного внешнего физического воздействия на величину комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала. Для этого предварительно наполнитель в виде углеродных нанотрубок обрабатывался с помощью ультразвука (в течение 30 минут) или облучался ультрафиолетовым излучением (в течение 15 минут), полученный модифицированный наполнитель смешивался в эпоксидной смоле, а затем в полученную массу добавлялся отвердитель (полиэтилполиамин) в соотношении 1:10.

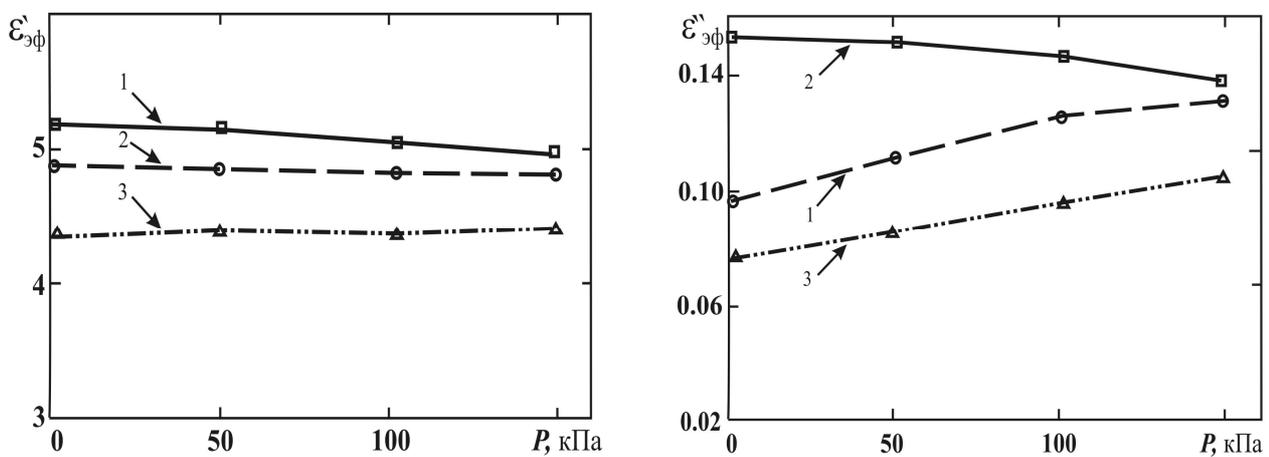


Рис. 12 Зависимости действительной $\epsilon'_{эф}$ и мнимой $\epsilon''_{эф}$ частей комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала от величины внешнего давления, при комбинированном воздействии: только одного давления (1), ультразвука и давления (2), ультрафиолетового излучения и давления (3).

Зависимости действительной и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала на частоте ~ 3.45 ГГц, содержащего углеродные нанотрубки, модифицированные, в результате их предварительной обработки ультразвуком или ультрафиолетовым излучением, от величины внешнего давления представлены на **рис. 12**.

Из приведенных на этом рисунке результатов следует, что предварительная обработка наполнителя из углеродных нанотрубок может существенно влиять на электрофизические свойства композитного материала, полученного при отверждении композита под давлением.

Исследование частотных зависимостей коэффициентов прохождения и отражения микрополосковых фотонных кристаллов на основе композитов с ферритовыми включениями

При исследованиях использовался композит с ферритовыми микровключениями, размер которых составлял ~ 3.5 мкм. Отверждение композита осуществлялось в магнитном поле с величиной индукции $\vec{B}=0.1$ Тл.

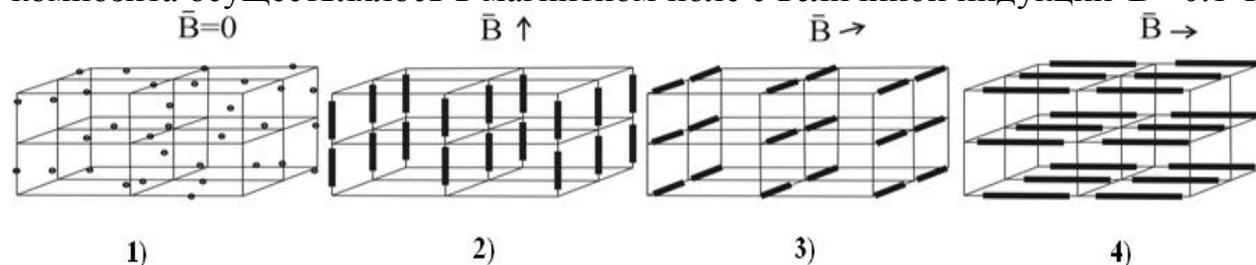


Рис. 13 Пространственное расположение ферритовых включений в образцах, полученных в процессе отверждения композита в магнитном поле с различной ориентацией вектора индукции \vec{B} .

Полученные образцы композитного материала для различной ориентации вектора индукции \vec{B} , обладали структурой, характеризующейся различным пространственным расположением ферритовых включений (ферритовых нитей) в объеме композита (**рис. 13**). Исследовалось влияние пространственного расположения ферритовых включений в объеме композита, заполняющего частично один из воздушных участков полосковой линии на частотные зависимости коэффициентов отражения R и прохождения D микрополоскового фотонного кристалла. Как следует из представленных на **рис. 14 а** и **б** результатов упорядочение в расположении ферритовых включений в объёме композита приводит к значительному до 100 МГц сдвигу «окна» прозрачности фотонного кристалла. При этом величины коэффициентов отражения R и прохождения D в «окне» прозрачности фотонного кристалла определяются пространственным расположением упорядоченных ферритовых включений (ферритовых нитей) относительно направления вектора электрического поля электромагнитной волны и её направления распространения в фотонном кристалле.

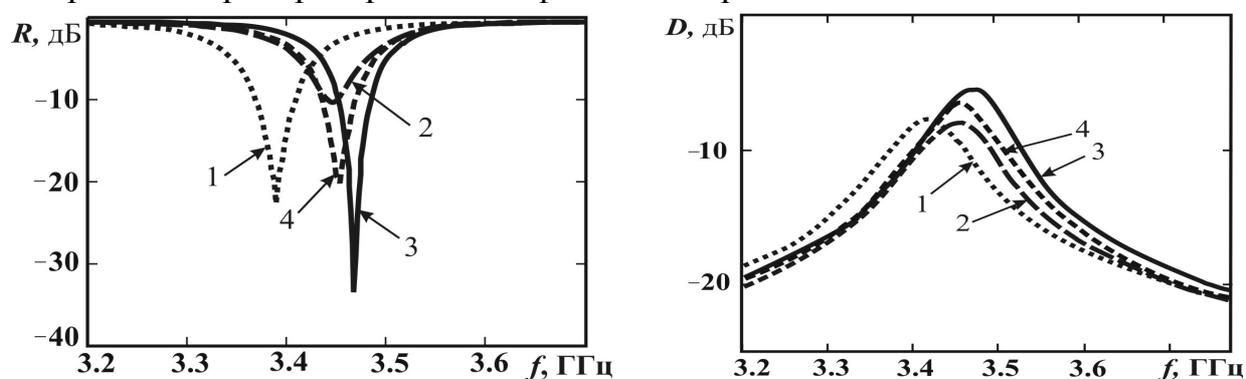


Рис. 14 Частотные зависимости коэффициентов отражения R и прохождения D фотонного кристалла, содержащего образцы из композита с различным пространственным расположением ферритовых включений в объеме композита. Кривые 1–4 соответствуют образцам, изображённым на **рис. 13**.

Отметим, что изменение направления упорядоченного расположения ферритовых включений относительно направления распространения электромагнитной волны в фотонном кристалле приводит к изменению величины коэффициента отражения в минимуме «окна» прозрачности на 25 дБ (кривые 2 и 3 **рис. 14**).

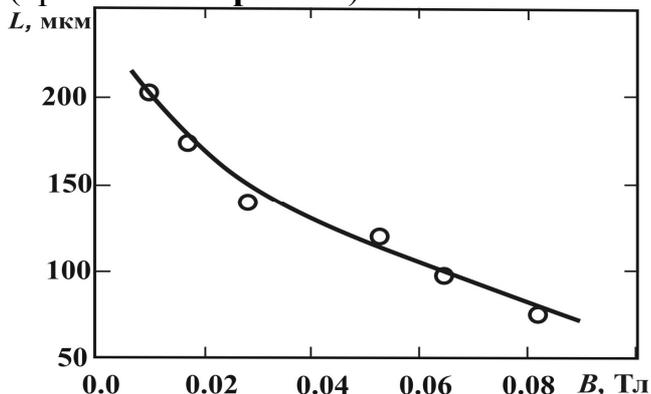


Рис. 15 Зависимость расстояния L между ферритовыми нитями от величины индукции магнитного поля B при отверждении композита ($x = 0.05$ отн. ед.).

В ходе проведённых исследований было обнаружено влияние величины приложенного ориентирующего магнитного поля при отверждении композита, содержащего ферритовые частицы, на изменение расстояния L между упорядоченно расположенными ферритовыми нитями (**рис. 15**).

С ростом величины индукции магнитного поля в пределах от 0.01 Тл до 0.1 Тл наблюдалось уменьшение расстояния между ферритовыми нитями с 220 мкм до 75 мкм в объеме композитного материала.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Разработана модель, позволяющая описывать взаимодействие электромагнитного излучения СВЧ-диапазона с композитным материалом с включениями в виде углеродных нанотрубок, частиц мелкодисперсного графита и ферритовых микрочастиц;
2. По концентрационной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала, в результате решения обратной задачи, определены диэлектрическая проницаемость и электропроводность углеродного наполнителя в составе композита;
3. Определена температурная зависимость электропроводности углеродных нанотрубок в составе композитного материала, которая характеризуется наличием двух участков, соответствующих энергиям активации 1.5 эВ и 0.5 эВ;
4. Показано, что существует время диспергирования наполнителя в виде углеродных нанотрубок в объёме эпоксидного клея при воздействии ультразвука, при котором достигается максимальная электропроводность композитного материала, для заданной концентрации наполнителя;
5. Показано, что наблюдается уменьшение периода пространственно упорядоченной структуры, состоящей из ферритовых микрочастиц в объёме эпоксидного связующего, от величины ориентирующего постоянного магнитного поля в процессе изготовления композитного материала;
6. Определено влияние пространственной ориентации магнитных частиц ферритового наполнителя в объёме эпоксидного связующего на спектры отражения и прохождения электромагнитного излучения, взаимодействующего с композитным материалом;

7. Показано, что обработка углеродных нанотрубок ультрафиолетовым излучением приводит к существенному уменьшению комплексной диэлектрической проницаемости композитного материала.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ

1. Романов А. В. Электрофизические свойства композитных материалов на основе эпоксидного клея с углеродными и ферритовыми включениями // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных "Ломоносов-2010" 12 — 15 апреля 2010 года / Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2010» / Отв. ред. И.А. Алешковский, П.Н. Костылев, А.И. Андреев, А.В. Андриянов. — М.: МАКС Пресс, 2010. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM), ISBN 978-5-317-03197-8.
2. Усанов Д.А., Скрипаль А. В., Абрамов А. В., Боголюбов А. С., Романов А. В., Куликов М. Ю., Пономарев Д. 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.
3. Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Романов А. В. Электрофизические свойства композитов с включениями в виде углеродных нанотрубок, частиц мелкодисперсного графита и ферритовых микрочастиц // Известия вузов. Электроника. 2010. № 5(85). С. 45-52.
4. Усанов Д. А., Скрипаль А. В., Романов А. В. Комплексная диэлектрическая проницаемость композитов на основе диэлектрических матриц и входящих в их состав углеродных нанотрубок // Журнал технической физики. 2011, том 81, №1, С. 106-110. (<http://journals.ioffe.ru/jtf/2011/01/>).
5. Д. А. Усанов, А. В. Скрипаль, А. В. Романов. Комплексная диэлектрическая проницаемость композитов на основе диэлектрических матриц с включениями из углеродных нанотрубок. // 20-ая международная Крымская конференция "СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии" (КрыМиКо'2010). Севастополь, 13-17 сентября 2010 г.: Материалы конференции. Севастополь: «Вебер», 2010, Т. 2, С. 1083-1084.
6. D.A. Usanov, A.V. Skripal, A.V. Romanov. Complex Dielectric Permittivity of Composites Based on Dielectric Matrixes with Inclusions of Carbon Nanotubes. Methods // Proc. of 18th International Conference on Microwaves, Radar and Wireless Communications MIKON-2010. Vilnius, Lithuania, June 14-16, 2010. — vol.1. pp. 94–97. ISBN 978-9955-690-20-7.
7. Д. А. Усанов, А. В. Скрипаль, А. В. Романов. Комплексная диэлектрическая проницаемость нанокompозитов на основе диэлектрических матриц с проводящими включениями. // Тезисы докладов III Международного конкурса научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Международный форум по нанотехнологиям «Rusnanotech-2010», Москва, 1-3 ноября 2010, С. 83-85.

Романов Андрей Вячеславович

**СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ
НА ОСНОВЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТРИЦ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ
В ВИДЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК,
ЧАСТИЦ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ГРАФИТА
И ФЕРРИТОВЫХ МИКРОЧАСТИЦ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Подписано в печать 26. 11. 2010г. Формат 60x84 1/20.

Бумага офсетная. Печать офсетная.

Гарнитура «Таймс». Усл. печ. л. 1.

Тираж 100 экз. Заказ № ____.

Отпечатано с оригинал-макета

в ООО «Принт-Клуб»

410026, г. Саратов, ул. Московская 160. Тел.: (845-2) 508-617