JOURNAL OF APPLIED SPECTROSCOPY

SEPTEMBER — OCTOBER 2009

РАССЕЯНИЕ СВЕТА ПЛЕНКАМИ ПОЛИСТИРОЛА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

В. А. Длугунович a , А. Ю. Жумарь $^{a^*}$, О. В. Царюк a , Э. М. Шпилевский 6 , Г. Б. Лисовская 6

УДК 535.361

^a Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, 220072, Минск, просп. Назависимости, 68; e-mail: zhumar@dragon.bas-net.by ^б Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск; e-mail: eshpilevsky@rambler.ru

(Поступила 17 апреля 2009)

При разных углах падения и наблюдения методом лазерной ($\lambda=0.63$ мкм) мюллер-поляриметрии измерены элементы матриц Мюллера пленок полистирола, а также пленок полистирола, модифицированных углеродными наночастицами (фуллеренами или нанотрубками). Определены комплексный показатель преломления, индекс деполяризации и поляризующая способность исследованных образцов. Показано, что введение даже небольшого количества (1.0-3.5 мас. %) фуллеренов или углеродных нанотрубок изменяет деполяризующие свойства модифицированных пленок полистирола. Установлено, что в зависимости от геометрии освещения и наблюдения исследованные пленки обладают свойствами деполяризаторов разного типа.

Ключевые слова: пленка полистирола, углеродные наночастицы, He—Ne-лазер, матрица Мюллера, комплексный показатель преломления, индекс деполяризации, поляризующая способность.

Elements of Mueller matrixes of both polystyrene (PS) films and those modified with carbon nanoparticles (fullerenes and nanotubes) were studied with a laser Mueller polarimetry method (λ = 0.63 µm) at different angles of incidence and observation. Complex refractive index, depolarization index, and polarizance of the investigated samples were determined. It was shown that doping of PS even with small amounts (1.0—3.5 mas. %) of fullerenes or carbon nanotubes changed depolarizing properties of modified PS films. Depending on the illumination and observation arrangement, the investigated films were found to behave like different types of depolarizers.

Keywords: polystyrene film, carbon nanoparticles, He—Ne laser, Mueller matrix, complex refractive index, depolarization index, polarizance.

Введение. Включение фуллеренов и углеродных нанотрубок в состав полимеров расширяет возможность модификации их свойств [1]. Полимерные углеродные нанокомпозиты могут найти применение в авиакосмической, радио- и оптоэлектронной промышленности в качестве электропроводящих красок, покрытий, герметиков, связующих материалов, волокон, пленок, пластин и элементов конструкций [2]. В связи с этим всестороннее исследование оптических свойств полимеров, модифицированных углеродными наночастицами, использование для этих целей оптических методов лазерной стокс- и мюллер-поляриметрии являются не только актуальной фундаментальной, но и прикладной задачей современного материаловедения. Решение

LIGHT SCATTERING BY POLYSTYRENE FILMS MODIFIED WITH CARBON NANOPARTICLES V. A. Dlugunovich^a, A. Yu. Zhumar^{a*}, O. V. Tsaruk^a, E. M. Shpilevsky^b, and G. B. Lisovskaya^b (^a B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, 68 Nezavisimosti Ave., Minsk, 220072, Belarus; e-mail: zhumar@dragon.bas-net.by; ^b A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk; e-mail: eshpilevsky@rambler.ru)

данной задачи позволит сформулировать физические основы новых методов дистанционного контроля оптических характеристик рассеивающих структурно-неоднородных материалов, выявить наиболее информативные и достоверные способы поляризационной диагностики новых полимерных материалов на основе углеродных наночастиц.

Цель работы — определение оптических свойств пленок полистирола (ПС), модифицированного углеродными наночастицами, методом лазерной гониофотометрической мюллерполяриметрии.

Методика эксперимента. Отраженное (рассеянное) и прошедшее через вещество излучение может быть представлено совокупным некогерентным пучком, описываемым четырьмя параметрами, образующими четырехмерный вектор-параметр Стокса S [3—8], который записывается в строку $\{I, P_1, P_2, P_3\}$. Все параметры Стокса I, P_1, P_2, P_3 имеют размерность интенсивности и полностью характеризуют состояние поляризации излучения: I — полная интенсивность излучения; P_1, P_2 и P_3 — параметры, характеризующие преимущество горизонтальной поляризации, поляризации под углом 45° и правоциркулярной поляризации. Удобно вектор Стокса записывать в нормированном виде [3—8]:

$$\mathbf{S} = I\{1, p_1, p_2, p_3\},\tag{1}$$

где $p_1 = P_1/I$, $p_2 = P_2/I$ и $p_3 = P_3/I$ — нормированные параметры Стокса. Параметры Стокса p_1 , p_2 и p_3 могут принимать любое значение от -1 до 1. Если какой-либо из них не равен нулю, то это означает, что в исследуемом излучении присутствует поляризованная компонента, если параметр отрицателен — преимущественна ортогональная форма поляризации.

Изменение поляризационных характеристик излучения, которое взаимодействует с оптической средой, описывается матричным преобразованием. Оптическая среда характеризуется квадратной матрицей \mathbf{M} из 16 элементов (4×4), называемой матрицей Мюллера [3—7]. В матрице \mathbf{M} содержится наиболее полная информация об оптических характеристиках исследуемого объекта. Значения элементов матрицы зависят от оптических свойств объекта с учетом условий освещения и наблюдения. Матрица Мюллера преобразует вектор Стокса \mathbf{S}_0 излучения, падающего на объект, в вектор Стокса \mathbf{S} рассеянного им (отраженного либо прошедшего через материал) излучения [3—8]:

$$S = MS_0 \tag{2}$$

или

$$\mathbf{S} = \begin{bmatrix} I \\ P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{bmatrix} = \mathbf{MS_0} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & m_{14} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & m_{24} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & m_{34} \\ m_{41} & m_{42} & m_{43} & m_{44} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I^0 \\ P_1^0 \\ P_2^0 \\ P_3^0 \end{bmatrix}.$$
(3)

Как и для вектора Стокса, удобно использовать нормированную матрицу Мюллера, разделив все элементы матрицы на m_{11} . Диагональные элементы матрицы m_{22} , m_{33} , m_{44} характеризуют эффективность сохранения в рассеянном излучении состояния поляризации излучения, падающего на объект. Если $m_{11} = m_{22} = 1$ и $m_{33} = m_{44} = -1$, а остальные элементы равны нулю, то такая матрица свойственна идеальному оптически изотропному непоглощающему отражателю [3—8].

Матрица, у которой $m_{11} = 1$, а все остальные элементы равны нулю, является матрицей идеального деполяризатора, так как при любой форме поляризации падающего на объект излучения на выходе из объекта излучение деполяризовано и имеет вектор Стокса $S = I_0\{1,0,0,0\}$. Диффузно отражающий однородный деполяризатор, который одинаково частично деполяризует все состояния поляризации излучения, описывается матрицей с $m_{11} = 1$, $m_{22} = a$, $m_{33} = m_{44} = -a$ и остальными элементами, равными нулю [5, 9]. Имеется два вида неоднородных деполяризаторов [9]. Неоднородный деполяризатор, который одинаково частично деполяризует горизонтально или вертикально полностью поляризованное излучение до линейно поляризованного излучения со степенью поляризованное с азимутами 45 или 135° — до линейно поляризованного излучения со степенью поляризации, равной b; из-

лучение, полностью право- или левоциркулярно поляризованное — до циркулярно поляризованного излучения со степенью поляризации c, описывается матрицей с $m_{11} = 1$, $m_{22} = a$, $m_{33} = -b$, $m_{44} = -c$ и остальными элементами, равными нулю. Неоднородный деполяризатор другого вида по-разному частично деполяризует как горизонтально или вертикально полностью поляризованное излучение, так и полностью линейно поляризованное с азимутами 45 или 135° и полностью право- или левоциркулярно поляризованное излучение. В этом случае $m_{11} = 1$, а элементы m_{22} , m_{33} , m_{44} , m_{21} , m_{31} и m_{41} отличны от нуля [9].

Для описания деполяризующих свойств объекта на основании измерения его матрицы Мюллера используют индекс деполяризации P_d [4, 5, 9]:

$$P_{\rm d}(\alpha,\beta) = 1 - \left(\frac{\sum_{i,j=1}^{4} m_{i,j}^2 - m_{11}^2}{3m_{11}^2}\right)^{1/2},\tag{4}$$

где $m_{i,j}$ — элементы матрицы Мюллера исследуемого образца, зависящие от оптических констант материала и углов освещения и наблюдения. Значения $P_{\rm d}$ изменяются от нуля для идеального отражателя до единицы для идеального деполяризатора [4, 5, 9].

Поляризующая способность образцов, которая характеризует степень поляризации излучения, прошедшего исследуемый объект, освещаемый неполяризованным излучением, рассчитывается как [5]:

$$q = \frac{\sqrt{m_{21}^2 + m_{31}^2 + m_{41}^2}}{m_{11}}. (5)$$

Пленочные структуры на основе ПС: ПС-фуллерены (ПС- C_{60}), ПС-углеродные нанотрубки (ПС-УНТ), получали методом полива растворов на горизонтальную стеклянную поверхность с последующей сушкой на воздухе. В качестве исходных компонентов использовались фуллеритовый порошок C_{60} чистоты 99.9 %, УНТ длиной 15—17 нм, гранулы ПС марки ВПСО-Г и химически чистый толуол.

Для получения композиционного состава растворяли гранулы ПС марки ВПСО- Γ в толуоле (30 мас. % ПС) и добавляли порошок фуллерита или УНТ в количестве 1—7 мас. % раствора. Раствор перемешивали в ультразвуковой ванне до получения гомогенного раствора фуллеренов и гомогенной взвеси УНТ, затем однородные растворы ПС, ПС- C_{60} , а также взвесь ПС-УНТ равномерно распределяли на подложке и сушили на воздухе при комнатной температуре до образования пленки.

Элементы матриц Мюллера пленок, полученных по описанной методике, измеряли с помощью лазерного мюллер-поляриметра, в котором в качестве источника излучения при длине волны 0.63 мкм использовался He—Ne-лазер [10, 11]. Измеряемые элементы матриц Мюллера исследуемых полимерных пленок нормировались на значение элемента m_{11} . Установлено, что абсолютная погрешность определения элементов матриц Мюллера находится в пределах ± 0.05 . Такая погрешность измерений относительно мала и связана с неидеальностью элементов, входящих в состав мюллер-поляриметра, с неустранимой неточностью установок положений его оптических элементов и флуктуациями измеряемой интенсивности излучения.

Использовались три варианта облучения образцов и регистрации отраженного потока. В первом варианте измерялись характеристики излучения, отраженного пленками при неизменном угле падания ($\alpha=0^\circ$) и переменном угле регистрации (β от 5° до 70°). Во втором измерялись характеристики излучения, отраженного в зеркальном направлении, при одновременном изменении угла падения и угла регистрации от 5 до 70° ($\alpha=\beta$). В третьем варианте образцы освещались под углом $\alpha=55^\circ$ (вблизи главного угла падения для исследуемых пленок) и регистрировалось излучение, рассеянное вперед в диапазоне углов β от 125° (излучение, прошедшее через пленку в направлении зондирующего луча) до 180° . Телесный угол регистрирующей системы, в котором принималось рассеянное излучение, составлял $7.2 \cdot 10^{-3}$ ср, что соответствовало угловому разрешению в плоскости наблюдения $\sim 5^\circ$.

Если рассматривать исследуемые пленки в виде полупрозрачного слоя с гладкой поверхностью, шероховатость которой много меньше длины волны освещающего излучения, то их комплексный показатель преломления n можно оценить по формуле [12]:

$$n = n_0 - i\kappa = \sin \alpha_i \left[1 + \left(\frac{1 - \rho}{1 + \rho} \right)^2 \operatorname{tg}^2 \alpha_i \right]^{1/2}, \tag{6}$$

где n_0 и к — показатель преломления и главный показатель поглощения среды; α_i — угол падения излучения на образец, равный углу наблюдения отраженного излучения; $\rho = r_p/r_s = \exp[i\Delta]$ $tg\phi$, r_p и r_s — амплитудные коэффициенты отражения Френеля для p- и s-поляризации падающей волны; ϕ и Δ — эллипсометрические параметры [13], которые можно найти через соответствующие элементы $m_{i,j}$ матрицы Мюллера исследуемого образца [14]:

$$\varphi = \frac{1}{2}\arccos\left(\frac{-(m_{12} + m_{21})}{(m_{11} + m_{22})}\right), \quad \Delta = \arctan\left[\frac{1}{2}\left(\frac{m_{43}}{m_{33}} - \frac{m_{34}}{m_{44}}\right)\right]. \tag{7}$$

Определив элементы матрицы Мюллера образцов при $\alpha = \beta = 70^{\circ}$, когда значения элементов m_{34} и m_{43} становятся существенно отличными от нуля, можно рассчитать эллипсометрические параметры φ и Δ , подставить их в выражение для φ и с помощью формулы (6) оценить n_0 и к исследуемых пленок Π С.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. С использованием результатов измерений элементов матриц Мюллера $m_{i,j}$ исследуемых образцов при $\alpha=\beta=70^\circ$ выполнены расчеты комплексного показателя преломления пленок ПС. Установлено, что показатель преломления пленки исходного ПС и ПС, модернизированного углеродными наночастицами, практически одинаков: $n_0 \sim 1.69 \pm 0.06$. Увеличение содержания наночастиц в пленках ПС от 1 до 7 % приводит к росту к от 0.04 ± 0.02 до 0.29 ± 0.06 . При равных массовых долях C_{60} и УНТ в пленке ПС главный показатель поглощения пленок с внедренными УНТ ($\kappa=0.29 \pm 0.06$) выше, чем пленок, модифицированных C_{60} ($\kappa=0.20 \pm 0.06$).

Аналогичные результаты получены ранее при исследовании пленок исходного ПС и фуллеренсодержащих пленок ПС, структурным элементом которых является макромолекула с ядром в виде молекулы C_{60} с числом присоединенных цепей полимера вплоть до шести [15]. Установлено, что при $\lambda = 0.63$ мкм комплексный показатель преломления фуллеренсодержащих пленок с молярной долей C_{60} 0.7—7.0 % составляет 1.7 – i(0.05—0.10). Таким образом, как результаты наших исследований, так и данные [15] показывают, что включение углеродных наночастиц в пленку ПС не изменяет значений показателя преломления n_0 и приводит к увеличению главного показателя поглощения к модифицированных пленок ПС.

Исследования деполяризующих свойств образцов показали, что при падении излучения He—Ne-лазера по нормали к поверхности пленок ($\alpha=0^\circ$) и увеличении угла наблюдения от 20 до 70° отмечается увеличение их индекса деполяризации P_d . При этом чем выше концентрация наночастиц в пленках, тем выше индекс P_d . Так, если для пленки исходного $\Pi C P_d = 0.03$, то введение в нее C_{60} и увеличение концентрации C_{60} от 1 до 2% приводит к увеличению P_d от 0.09 до 0.18. Если ввести УНТ в исходную ΠC -матрицу, то при увеличении концентрации УНТ от 1 до 3.5% значение P_d образцов возрастает от 0.07 до 0.16 (табл. 1). Для такой геометрии измерений основной вклад в индекс P_d образцов дают диагональные элементы их матриц Мюллера. При углах наблюдения $<20^\circ$ исследуемые пленки ΠC деполяризуют падающее излучение почти как однородные деполяризаторы, а при углах наблюдения в диапазоне 20— 70° — как неоднородные деполяризаторы (значения m_{44} меньше, чем значения m_{22} и m_{33} , табл. 1) [9]. Следовательно, при освещении образцов по нормали излучением, поляризованным по кругу, излучение, рассеянное пленками в диапазоне 20— 70° , будет деполяризовано больше, чем при освещении пленок линейно поляризованным излучением.

Увеличение угла падения в случае освещения исследуемых материалов под разными углами и наблюдения отраженного излучения в зеркальном направлении приводит к увеличению значений элементов матрицы m_{21} и m_{12} и уменьшению m_{33} и m_{44} . В этих условиях пленки деполяризуют падающее излучение как неоднородные деполяризаторы, т. е. по-разному деполяризуют

горизонтально и вертикально поляризованное падающее излучение [9]. При такой геометрии эксперимента индекс $P_{\rm d}$ мало информативен, поскольку его значение близко к нулю при всех углах падения излучения, зондирующего пленки, независимо от содержания наночастиц в пленках (табл. 1).

При падении излучения Не—Ne-лазера под углами 55—60° к поверхности образцов и наблюдении прошедшего через них излучения под углами 125—130° минимальной поляризующей способностью q характеризуется пленка исходного ПС (q=0.15), а максимальной — пленка ПС, модифицированного 3.5 % УНТ (q=0.23). При этом индекс деполяризации $P_{\rm d}$ исходного ПС близок к нулю, в то время как для пленок, модифицированных УНТ, $P_{\rm d}=0.02$ —0.33 в зависимости от концентрации УНТ в пленке ПС (табл. 1). Отличие элементов матриц Мюллера m_{12} , m_{21} ,

Таблица 1. Матрицы Мюллера некоторых исследованных пленок, зондируемых излучением He—Ne-лазера при $\lambda = 0.63$ мкм

Материал	$\alpha = 0^{\circ}, \beta = 20^{\circ}$				α = 0°, β = 60°			
Исходный ПС	1.00	0	0	0	1.00	0	0	0
	0	1.00	0	0	0	0.88	0	0
	0	0	-0.97	0	0	0	-0.79	0
	0	0	0	-0.93	0	0	0	0.70
	$P_{\rm d} = 0.03$ 1.00 0 0 0			$P_{\rm d} = 0.21$ 1.00 0 0 0				
ПС+УНТ	1.00			0	1.00			0
(3.5 мас. %)	0	0.90	0	0	0	0.79		0
	0	0	-0.88	0	0	0	-0.76	0
	0	0	0	-0.73	0		0	-0.60
	$P_{\rm d} = 0.16$				$P_{\rm d} = 0.28$			
	$\alpha = -20^{\circ}, \beta = 20^{\circ}$				$\alpha = -55^{\circ}, \ \beta = 55^{\circ}$			
Исходный ПС	1.00	-0.10	0	0	1.00			0
	-0.10	1.00	0	0	-0.95	0.98	0	0
	0	0	-0.98	0	0	0	-0.30	0
	0	0	0	-0.98	0		0	-0.25
	$P_{\rm d} = 0.01$				$P_{\rm d} = 0.01$			
ПС+УНТ	1.00	-0.19	0	0	1.00	-0.98	0	0
(3.5 мас. %)	-0.19		0	0	-0.97	1.00	0	0
	0	0	-0.98	0	0	0	-0.12	0
	0		0	-0.95	0		0	-0.11
	$P_{\rm d} = 0$				$P_{\rm d} = 0.01$			
	$\alpha = -55^{\circ}, \beta = 125^{\circ}$				$\alpha = -55^{\circ}, \ \beta = 180^{\circ}$			
Исходный ПС	1.00	0.15		0	1.00			0
	0.15	0.95	0	0	0	0.66	0	0
	0	0	0.95	0.22	0		0.63	0
	0	0	-0.19	0.96	0	0	0	0.60
	0 0 -0.19 0.96 $P_{\rm d} = 0.02, q = 0.15$			$P_{\rm d} = 0.37, q = 0$				
ПС+УНТ	1.00	0.23	0	0	1.00	0		0
(3.5 мас. %)	0.23	1.00	0	0	0	0.80	0	0
	0	0	0.17	0.29	0		0.56	0
	0		-0.25	0.10	0	0	0	0.48
	$P_{\rm d} = 0.34, q = 0.23$				$P_{\rm d} = 0.37, q = 0$ 1.00 0 0 0			
$\Pi C + C_{60}$	1.00		0	0	1.00			0
(2 мас. %)	0.17		0	0	0	0.91		0
	0		0.94	0.18	0		0.91	0
	0	0	-0.19	0.95	0	0		0.85
	$P_{\rm d} = 0.05, q = 0.17$				$P_{\rm d} = 0.11, q = 0$			

 m_{34} , m_{43} от нуля указывает на то, что исследуемые образцы в данных условиях измерений обладают как амплитудной, так и фазовой анизотропией, т. е. в излучении, прошедшем пленки в направлении лазерного зондирования, они проявляют свойства неоднородного деполяризатора [9].

Увеличение угла наблюдения до 180° приводит к увеличению значений $P_{\rm d}$ пленок как исходного ПС, так и ПС, модифицированного УНТ. В этих условиях индекс деполяризации $P_{\rm d}$ пленок ПС, модифицированного C_{60} , слабо зависит от углов наблюдения и составляет 0.05— 0.10. Поляризующая способность q всех исследуемых пленок в этих условиях близка к нулю.

Заключение. Измерены элементы матриц Мюллера пленок полистирола, а также пленок полистирола, модифицированных углеродными наночастицами (фуллеренами или углеродными нанотрубками), при разных углах падения излучения He—Ne-лазера ($\lambda = 0.63$ мкм) и разных углах наблюдения. Показано, что включение углеродных наночастиц в пленку полистирола приводит к увеличению главного показателя поглощения модифицированных пленок полистирола, в то время как их показатель преломления остается практически постоянным.

Введение даже небольшого количества (1.0—3.5 мас. %) фуллеренов или углеродных нанотрубок изменяет деполяризующие свойства модифицированных пленок полистирола. Наиболее сильное воздействие оказывают углеродные нанотрубки, введение которых существенно изменяет индекс деполяризации полученной композиции. Предположительно это обусловлено большим рассеянием излучения на неоднородностях материала, вызванных внедрением углеродных нанотрубок, чем на неоднородностях, образованных включением намного более малых по размеру фуллеренов. В зависимости от геометрии освещения и наблюдения исследованных пленок они проявляют свойства однородного или неоднородного деполяризаторов, в различной степени деполяризуя падающее на них излучение разных форм поляризации.

- [1] **T.E.Twardowski.** Introduction to Nanocomposite Materials: Properties, Processing, Characterization, Lancaster, DEStech Publications (2007)
- [2] http://www.afrlhorizons.com/Briefs/Aug06/ML_H_05_10.html
- [3] **D.H.Goldstein.** Polarized Light, New York, Marcel Dekker (2003)
- [4] F.Le Roy-Brehonnet, B.Le Jeune. Prog. Quant. Electr., 21 (1997) 109—151
- [5] R.A.Chipman. In "Handbook of Optics", Washington, D.C., Opt. Soc. of Am. (1995) 22.1—22.36
- [6] **B.J.DeBoo.** Investigation of Polarization Properties Using Active Imaging Polarimetry, PhD dissertation, Un-ty Arizona (2004) 85
- [7] В.Н.Снопко. Поляризационные характеристики оптического излучения, Минск, Навука і тэхніка (1992)
- [8] А.Джеррард, Дж.М.Берч. Введение в матричную оптику, Москва, Мир (1978)
- [9] **B.J.DeBoo, J.M.Sasian, R.A.Chipman.** Appl. Opt., **44** (2005) 5434—5445
- [10] В.А.Длугунович, Л.Н.Насенник, В.Н.Снопко, О.В.Царюк. Измерит. техн., № 12 (2003) 18—21
- [11] V.A.Dlugunovich, L.N.Nasennik, V.N.Snopko, A.V.Tsaruk. Proc. SPIE, 5064 (2003) 132—137
- [12] S.-M.F.Nee. In "Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook", CRC Press LLC (1999) 60.1—60.24
- [13] Р.Аззам, Н.Башара. Эллипсометрия и поляризованный свет, Москва, Мир (1981)
- [14] **R.D.Kubik, E.Bahar.** Proc. IEEE Topical Symp. Combined Optical, Microwave, Earth and Atmosphere Sensing (1993) 173—176
- [15] Ю.Ф.Бирюлин, В.М.Лебедев, С.Н.Миков, С.Е.Орлов, Д.А.Сыкманов, Л.В.Шаронов, В.Н.Згонник. ФТТ, **42** (2000) 1904—1910