

PACS numbers: 07.57.Kp, 72.30.+q, 78.70.Gq, 81.05.ue, 81.07.De, 84.40.-x, 85.35.Kt

Особливості взаємодії мікрохвильового випромінення зі структурами вуглецевих нанорурок

І. В. Короташ, Е. М. Руденко, Г. П. Приходько*, Ю. М. Нікіфоров**,
О. І. Ржешевська**

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

**Інститут хімії поверхні НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17,
03164 Київ, Україна*

***Тернопільський державний технічний університет ім. Івана Пулюя,
вул. Руська, 56,
46001 Тернопіль, Україна*

В діапазоні частот 1,5–2 ГГц досліджено взаємодію електромагнетного випромінення мікрохвильового діапазону зі структурами вуглецевих нанорурок, допованими в діелектричні матриці (флюоропласт-4). Виявлено просторову анізотропію величини згасання A мікрохвильового сигналу, яка вказує на існування ефекту самоорганізації наноструктур зі зниженою просторовою вимірністю.

Interaction of electromagnetic microwave radiation with carbon nanotubes doped into dielectric matrix (thephnone-4) within the frequency range of 1.5–2 GHz is investigated. The spatial anisotropy of microwave attenuation, A , is observed and points to existence of the self-organizing effect of nanostructures with reduced spatial dimensionality.

В диапазоне частот 1,5–2 ГГц исследовано взаимодействие электромагнитного излучения микроволнового диапазона со структурами углеродных нанотрубок, допированными в диэлектрические матрицы (фторопласт-4). Обнаружена пространственная анизотропия величины затухания A микроволнового сигнала, которая указывает на существование эффекта самоорганизации наноструктур с пониженной пространственной размерностью.

Ключові слова: вуглецеві нанорурки, мікрохвильові дослідження, мікрохвильове вбирання, просторова анізотропія.

(Отримано 3 грудня 2007 р.)

1. ВСТУП

Вуглецеві нанорурки (ВНР) та їх структури перспективні для використання як елементи сучасних комп'ютерів, електромагнетні екрани чи як холодні катоди в термоємійних системах [1–5]. Тому актуальним є вивчення електрофізичних характеристик ВНР під дією зовнішніх чинників, зокрема, мікрохвильового (МХ) випромінення.

Важливим є дослідження взаємодії МХ-випромінення як з окремими ВНР, так і з їх структурами. Сьогодні експериментально дослідити взаємодію МХ-випромінення з окремою ВНР технічно складно. Але є можливість одержати інтегральні характеристики взаємодії МХ-випромінення зі структурами ВНР, якщо ввести ВНР у середовище, яке є нейтральним як до ВНР, так і до електромагнетного поля.

При дослідженні композитів ВНР–діелектрик на простому струмі при зростанні концентрації нанорурок в діелектричній матриці спостерігалось виникнення перколяційної провідності [5–7].

В роботі [8] ми за кімнатної температури дослідили взаємодію електромагнетного випромінення МХ-діапазону зі структурами з різною концентрацією багат шарових ВНР у діелектричних (флюоропласт-4) матрицях і виявили якісний перехід в електрофізичних властивостях досліджених зразків в діапазоні концентрацій ВНР 5–10% за масою (% мас.), для якого характерним є різке і гігантське зростання МХ-втрат — «ефект гігантського вбирання МХ-випромінення». Цей ефект пов'язаний, як ми гадаємо, з виникненням нових квантово-механічних зв'язків між структурами ВНР у діелектричній матриці. При подальшому збільшенні концентрацій ВНР за 15% мас. спостерігається суттєве зменшення рівня МХ-втрат за рахунок виникнення та зростання перколяційної провідності. Зауважимо, що неполярний органічний діелектрик флюоропласт-4 (політетрафлюоретилен) широко використовується в МХ-діапазоні як нейтральний наповнювач для хвилеводів та коаксіальних каблів.

Також в діапазоні температур від кімнатної (293 К) до температур рідкого азоту (70 К) були проведені МХ-дослідження ВНР-структур, що містили 15% мас. багат шарових вуглецевих нанорурок в флюоропластових матрицях [9]. При цьому було виявлено, що зі зниженням температури від 293 до 70 К величина згасання мікрохвильового сигналу зросла приблизно в 1,5 рази. Встановлено, що електричний опір цих ВНР-структур має від'ємний температурний коефіцієнт.

Відомо [1–3], що при синтезі ВНР одержують суміш, яка містить ВНР як з металічним, так і з напівпровідниковим типом провідності. Крім того, ВНР є суттєво анізотропними: це квазіодновимірні системи (квазі-1D-системи), по суті — квантові дроти. Електричні властивості багат шарових ВНР змінюються в широких межах.

Вздовж осі або по колу чи спіралі багат шарові ВНР повинні бути хорошими провідниками, а в радіальному напрямку існують періодичні бар'єри для переходу електронів на більш далекий, відносно вісі ВНР, радіальний графеновий шар [10]. Період розміщення графенових шарів складає 0,34 нм, а діаметер кожного зімкненого у циліндр графенового шару збільшується для сусіднього зовнішнього шару на постійну величину (0,68 нм).

Також зауважимо, що на мікрофотографіях тонкого зрізу флюоропластової матриці спостерігається певна неоднорідність розподілу ВНР у матриці, нанорурки утворюють скупчення (клубки чи жмути) [8]. Вірогідно, що особливості розподілу таких скупчень (кластерів) в досліджуваних зразках ВНР у діелектричних матрицях і самих ВНР у кластерах повинні впливати на їх електрофізичні властивості. Тому є актуальним їх дослідження методами, що дозволяють провести просторове відділення електрофізичних характеристик без ушкоджень та внесення змін у структуру зразків.

В даній роботі наведено результати мікрохвильових досліджень просторової анізотропії електрофізичних характеристик структур багат шарових ВНР у діелектричних (флюоропласт-4) матрицях.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ЗРАЗКИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Експериментальні зразки містили багат шарові ВНР, одержані матричною метою, описаною в [11]. Середній діаметер досліджуваних багат шарових ВНР складав 10–20 нм, їх довжина — 50–100 мкм, питома поверхня, визначена за десорбцією аргону — 200–400 м²/г. Максимального значення механічні характеристики досягли при концентрації ВНР 15% мас. Введення багат шарових ВНР у флюоропластову матрицю збільшує межу плинності та Юнгів модуль на стиск в 1,5–2 рази [7].

Для одержання експериментальних зразків на основі флюоропласту змішували порошки Ф-4ПН20 з багат шаровими ВНР у присутності поверхнево-активних речовин, здійснювали коагуляцію емульсії флюоропласту Ф-4Д на нанорурках та наступне гаряче пресування [7]. Виготовлені зразки циліндричної форми мали діаметер 20 і товщину 4 мм.

Експериментальні дослідження структур ВНР виконувалися на автоматичному вимірювачі згасання Р2-52/3 в діапазоні частот 1,5–2,0 ГГц за стандартною схемою вимірювання МХ-згасання в чотирополюсниках. Динамічний діапазон вимірювання згасання Р2-52/3 — 40 дБ. Робота Р2-52/3 базується на принципі рефлектометра — роздільного виділення та порівняння сигналів, пропорційних потужності, що падає (надходить) від генератора, та потужності, що пройшла через вимірюваний чотирополюсник. В процесі досліджень

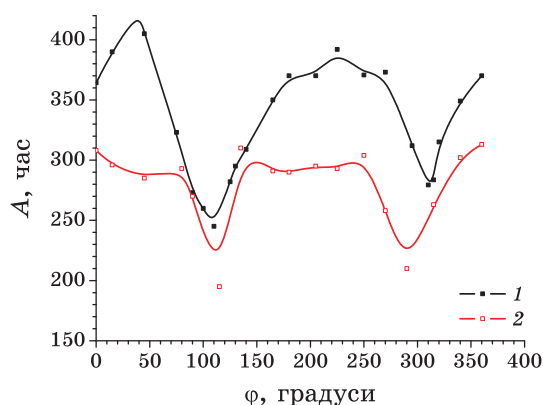


Рис. 1. Експериментальна залежність величини згасання A МХ-сигналу від кута обертання площини зразка ϕ відносно орієнтації магнетного вектора електромагнетного поля МХ-випромінення для флюоропластових матриць з концентрацією багат шарових ВНР 10% мас.

в МХ-тракт спочатку вмикався мідний еталон і вимірювалось МХ-згасання. Потім мідний еталон замінювали зразком флюоропластової матриці, що містила ВНР, і виконували наступні вимірювання МХ-згасання. Відмінності в електрофізичних характеристиках зразків, що досліджувалися, визначають відмінності в характеристиках МХ-сигналів, одержаних при взаємодії МХ-випромінення з цими зразками. Для мідного еталона приймали, що величина згасання $A = 1$.

Оскільки, як було зазначено вище, вуглецева нанорурка — сильно просторово анізотропна (квази-1D) структура, електричні характеристики її також мають бути суттєво анізотропними: провідність вздовж вісі ВНР (паралельно графеновим шарам — стінкам ВНР) має бути високою, а поперек вісі (перпендикулярно графеновим шарам — стінкам ВНР), де існують потенціальні бар'єри для переходу електронів між шарами, значно нижчою. Тому електрична (чи магнетна) складова (електричний чи магнетний вектор) електромагнетного випромінення буде по-різному взаємодіяти з носіями заряду, якщо його направити вздовж вісі ВНР або перпендикулярно до неї.

Виходячи із зазначеного, у вимірювальному пристрої експериментальної устави було забезпечено стабільність поляризації електромагнетного поля в площині поверхні досліджуваного зразка та можливість його обертання в цій площині.

Виходячи з результатів попередніх досліджень МХ-вбирання [8], дослідження в представленій роботі були виконані на зразках структур ВНР у флюоропластових матрицях з концентраціями багат шарових ВНР 10, 15, 20% мас. Дослідження проводилися в лабораторних умовах при кімнатній температурі.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 наведені експериментальні залежності величини згасання A МХ-сигналу від зміни орієнтації зразка (кута обертання площини зразка φ) відносно орієнтації магнетного вектора електромагнетного поля МХ-випромінення для флюоропластових матриць з концентрацією багат шарових ВНР 10% мас., на рис. 2 — для матриць з концентрацією багат шарових ВНР 15% мас., на рис. 3 — для матриць з концентрацією багат шарових ВНР 20% мас. Кут $\varphi = 0^\circ$ спочатку довільно фіксувався відносно маркера на поверхні досліджуваного зразка.

Як видно з експериментальних результатів, для всіх досліджених зразків (рис. 1–3) спостерігається періодична залежність (з періодом π) екстремумів величини МХ-згасання A від кута повороту φ з послідовним чергуванням (через $\pi/2$) максимумів і мінімумів A . Характер екстремумів та їх величина суттєво залежить від концентрації ВНР і простежується чітка закономірність в еволюції цих характеристик.

Плавна (майже гармонічна) залежність величини МХ-згасання A від кута повороту φ спостерігається для зразків з 15% мас. ВНР (рис. 2). Амплітуда максимумів A для зразка з 15% мас. ВНР досягає $A_{\max} \approx 380\text{--}400$ разів (для зразка 4 — $A_{\max} \approx 340\text{--}360$ разів), амплітуда мінімумів досягає $A_{\min} \approx 285\text{--}310$ (для зразка 4 $A_{\min} \approx 230$), тобто анізотропія МХ-згасання A лежить в межах $\Delta A = A_{\max} - A_{\min} \approx 30\text{--}35\%$ (для зразка 4 $\Delta A \approx 50\%$).

Особливістю зразка з 10% мас. ВНР (рис. 1) є те, що, на фоні високого значення МХ-згасання A у великому сегменті кутів повороту φ , для значно меншого сегменту кутів повороту φ спостерігається

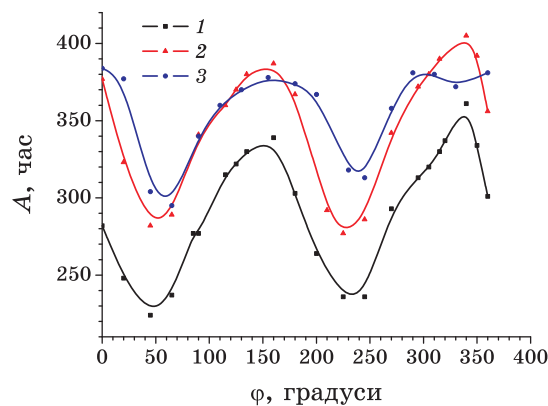


Рис. 2. Експериментальна залежність величини згасання A МХ-сигналу від кута обертання площини зразка φ відносно орієнтації магнетного вектора електромагнетного поля МХ-випромінення для флюоропластових матриць з концентрацією багат шарових ВНР 15% мас.

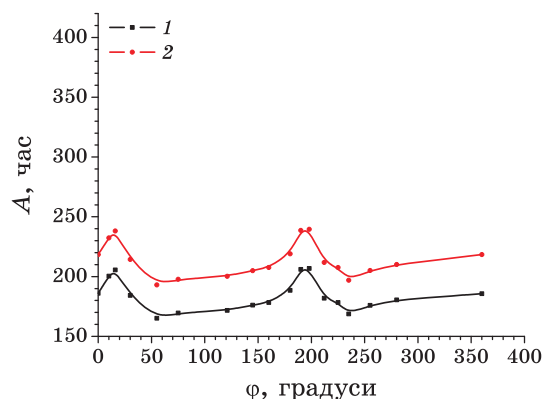


Рис. 3. Експериментальна залежність величини згасання A МХ-сигналу від кута обертання площини зразка φ відносно орієнтації магнетного вектора електромагнетного поля МХ-випромінення для флюоропластових матриць з концентрацією багатошарових ВНР 20% мас.

різке зменшення МХ-згасання A (приблизно в 1,5–1,6 рази), що повторюється з періодом π .

Для зразка з 20% мас. ВНР (рис. 3), навпаки, на фоні відносно постійного значення МХ-згасання A в великому сегменті кутів повороту φ , для меншого сегменту кутів повороту φ спостерігається різке (менш різке, порівняно з рис. 1) збільшення МХ-згасання A (приблизно в 1,2–1,3 рази), що також повторюється з періодом π .

Зауважимо, що величина згаданих мінімальних значень A_{\min} МХ-згасання для зразка з 20% мас. ВНР (рис. 3) практично співпадає з величиною мінімальних значень A_{\min} МХ-згасання для зразка з 10% мас. ВНР (рис. 1). Також відмітимо, що зростання A для зразка з 20% мас. ВНР (рис. 3) і, навпаки, зменшення A для зразка з 10% мас. ВНР (рис. 1) відбуваються в значно меншому сегменті кутів повороту φ .

Зауважимо, що в зразках реакторного графіту величина згасання МХ-сигналу $A \approx 30$ і просторової анізотропії не спостерігається.

Як ми вважаємо [8, 9], при збільшенні концентрації ВНР до певної межі ($\approx 5\%$ мас.), виникає квантово-механічний зв'язок між нанорурками і починають ляміно зорганізовуватися ансамблі ВНР в об'ємі діелектричної матриці, в яких ефективно вбирається МХ-випромінення. Як результат, виникає ефект гігантського вбирання електромагнетних хвиль.

З подальшим зростанням концентрацій ВНР (до значень, більших 10% мас.) починають виникати безпосередні зв'язки чи контакти між окремими ВНР і ансамблями ВНР, що призводить до виникнення перколяційних шляхів протікання МХ-струму і до руйнування квантово-механічних зв'язків, які обумовили ефект гіга-

нтського вбирання МХ-випромінення. Згадане руйнування квантово-механічних зв'язків призводить до досить стрімкого зменшення величини МХ-вбирання. Зростання кількості безпосередніх зв'язків надалі призводить до зростання кількості перколяційних каналів протікання струму між ВНР, що зумовлює зростання електропровідності досліджуваного зразка, і що, відповідно, зменшує величину вбирання МХ-випромінення.

Вказаний сценарій підтверджує виявлена нами анізотропія МХ-вбирання з періодичністю $\pi/2$ та періодичність π повторення максимумів (чи мінімумів) МХ-вбирання. Анізотропія МХ-вбирання з періодичністю $\pi/2$ нагадує просторову анізотропію структури ВНР і очікувану просторову анізотропію провідності відносно вісі окремої ВНР. Така анізотропія МХ-вбирання можлива при певній орієнтації ВНР у діелектричній матриці (наприклад, нанорурки частково шикуються по довжині вздовж своїх осей) при утворенні жмутів ВНР, де також буде анізотропія провідності вздовж і поперек жмута і, також, певна орієнтація цих жмутів. Тож, виходячи з експериментально виявленої анізотропії МХ-вбирання, можна припустити, що в діелектричній матриці в процесі її формування відбувається певна внутрішня самоорієнтація ВНР в кластерах (жмутах) та певна внутрішня самоорієнтація кластерів між собою.

Тобто можна стверджувати, що в процесі МХ-досліджень *виявлено ефект самоорганізації наноструктур* зі зниженою просторовою вимірністю (вуглецеві нанорурки — це квази-1D-структури) в діелектричній матриці. Для додаткового підтвердження цієї гіпотези необхідні додаткові мікроскопічні дослідження структури ВНР-кластерів.

Вірогідний наступний механізм виникнення просторової анізотропії МХ-вбирання (рис. 1–3). Виникнення в одному із напрямків незначної кількості шляхів перколяційної провідності призводить до виникнення в цьому напрямку струмових шнурів, стимульованих при певній орієнтації поляризації МХ-випроміненням, що, в свою чергу, призводить до зменшення вбирання МХ-випромінення. На рисунку 1 цьому випадку відповідає різке падіння вбирання МХ-випромінення у вузькому сегменті кутів орієнтації φ .

Збільшення концентрації ВНР призводить до вирівнювання величини сегментів кутів орієнтації φ з великим і малим рівнем вбирання МХ-випромінення (рис. 2).

При подальшому зростанні концентрації ВНР виникнення перколяційних шляхів протікання МХ-струму і, відповідно, зменшення величини МХ-вбирання відбувається все у більшому сегменті кутів орієнтації φ (рис. 3). МХ-вбирання мінімальне (для даної концентрації ВНР) і майже не залежить від орієнтації. І тільки для напрямку, гадаємо перпендикулярному вісі більшості орієнтованих ВНР, де ще зберігається певна анізотропія (можливо за рахунок ту-

нельного механізму провідності між графеновими шарами), ще спостерігається анізотропія, — збільшення МХ-вбирання, — в малому сегменті кутів орієнтації ϕ .

4. ВИСНОВКИ

При експериментальному дослідженні величини згасання A мікрохвильового випромінення від орієнтації зразків (кута обертання площини ϕ) флюоропластових матриць, що мали різну концентрацією багат шарових ВНР, відносно орієнтації магнетного вектора електромагнетного поля МХ-випромінення:

— виявлено просторову анізотропію МХ-вбирання з періодичністю $\pi/2$ послідовного чергування максимумів і мінімумів та періодичністю π повторення максимумів (чи мінімумів);

— виявлено, що характер екстремумів та їх величина суттєво залежать від концентрації ВНР.

Виявлена просторова анізотропія МХ-вбирання вказує на існування *ефекту самоорганізації наноструктур* зі зниженою просторовою вимірністю (вуглецеві нанорурки – це квази-1D-структури) в діелектричній матриці.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. І. В. Золотухин, *Соросовский образовательный журнал*, № 3: 111 (1999).
2. П. Н. Дьячков, *Природа*, № 11: 1 (2000).
3. І. В. Золотухин, І. М. Голев, А. Е. Маркова и др., *Письма в ЖТФ*, **31**, вып. 4: 54 (2005).
4. Shengdong Li, Zhen Yu, Sheng-Feng Yen et al., *Nano Lett.*, **4**, No. 4: 753 (2004).
5. С. А. Grimes, С. Mungle, D. Kouzoudis et al., *Chem. Phys. Lett.*, **319**: 460 (2000).
6. J. N. Coleman, S. Curran, A. B. Dalton et al., *Phys. Rev. B*, **58**, No. 12: R7492 (1998-II).
7. Ю. И. Семенцов, А. В. Мележик, М. Л. Пятковский и др., *Proc. IX Inter. Conf. of Hydrogen Mat. Science @ Chemistry of Carbon Nanomaterials—ICHMS'2005 (Sept. 5–11, 2005, Sevastopol', Ukraine)*, p. 566.
8. І. В. Короташ, М. М. Нищенко, Е. М. Руденко та ін., *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 4: 545 (2006).
9. І. В. Короташ, Е. М. Руденко, М. М. Нищенко та ін., *Металлофиз. новейшие технол.*, **29**, № 7: (2007).
10. М. М. Нищенко, С. П. Лихторович, *Наносистемы, наноматериали, нанотехнології*, **2**, № 3: 983 (2004).
11. А. В. Мележик, Ю. И. Семенцов, В. В. Янченко, *Журн. прикл. хим.*, **78**, вып. 6: 938 (2005).