

PACS numbers: 61.48.De, 61.72.Nh, 61.80.Fe, 71.60.+z, 78.70.Bj, 81.07.De, 82.30.Gg

## «Захоплення» позитронів вуглецевими нанорурками в композиті на основі поліпропілену

М. М. Нищенко, В. В. Анікеєв, Є. А. Цапко, Г. П. Приходько\*,  
Ю. І. Семенцов\*

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

*\*Інститут хімії поверхні ім. А. А. Чуйко НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17,  
03680, МСП, Київ-164, Україна*

Методом електронно-позитронної анігіляції вивчено електронні властивості поліпропілену (ПП), вуглецевих нанорурок (ВНР) і композитів на їх основі в інтервалі концентрацій від 0 до 5 ваг.% ВНР. Характерною особливістю спектрів кутової кореляції анігіляційного випромінювання (ККАВ) для композитів на основі ПП є наявність у них чотирьох компонент — вузького (ВГ), середнього (СГ) і широкого (ШГ) Гавсіянів і параболічного внеску (ПВ). ВГ обумовлений анігіляцією позитронів із зв'язаного воднеподібного стану — позитронію. У чистому ПП ПВ немає, і ККАВ є суперпозицією 3-х Гавсіянів. При 0,5 ваг.% ВНР у ПП з'являється ПВ у ККАВ. Внесок ВГ спостерігається в чистому ПП і композитах ПП–ВНР (до 3 ваг.% ВНР включно). Аналіза результатів показує, що в досліджених композитах переважна більшість позитронів (до 97%) анігілює у ВНР, електронні властивості яких істотно модифікуються оточенням ПП.

Electronic properties of polypropylene (PP), carbon nanotubes (CNT) and PP–CNT composites within the concentration interval from 0 to 5 wt.% CNT are studied by the method of electron–positron annihilation. Prominent feature of angle-correlation spectra of annihilation radiation (ACAR) for PP-based composites is the presence in them of four components—narrow (NG), medial (MG), wide (WG) Gaussians, and the parabolic contribution (PC). NG is caused by annihilation of positrons from the bound hydrogen-like state—positronium. In pure PP, PC is not present, and ACAR is represented by superposition of three Gaussians. At 0.5 wt.% CNT in PP, PC appears in ACAR. Contribution of NG is observed in pure PP and PP–CNT composites (up to 3 wt.% CNT inclusively). The analysis of these results shows that, in the composites under investigation, the most part of positrons (up to 97%)

annihilates in CNT; their electronic properties are essentially modified by PP surrounding.

Методом електронно-позитронної аннігіляції изучены електронные свойства полипропилена (ПП), углеродных нанотрубок (УНТ) и композитов на их основе в интервале концентраций от 0 до 5 вес.% УНТ. Характерной особенностью спектров угловой корреляции аннигиляционного излучения (УКАИ) для композитов на основе ПП является наличие в них четырёх компонент — узкого (УГ), среднего (СГ) и широкого (ШГ) гауссианов и параболического вклада (ПВ). УГ обусловлен аннигиляцией позитронов из связанного водородоподобного состояния — позитрония. В чистом ПП ПВ нет, и УКАИ представляет собой суперпозицию 3-х гауссианов. При 0,5 вес.% УНТ в ПП появляется ПВ в УКАИ. Вклад УГ наблюдается в чистом ПП и композитах ПП–УНТ (до 3 вес.% УНТ включительно). Анализ результатов показывает, что в исследованных композитах большинство позитронов (до 97%) аннигилирует в УНТ, электронные свойства которых существенно модифицируются окружением ПП.

**Ключові слова:** вуглецеві нанорурки, кутова кореляція анігіляційного випромінення, електронно-позитронна анігіляція, поліпропілен та композити на його основі, воднеподібний стан — позитроній.

*(Отримано 8 жовтня 2008 р.)*

## 1. ВСТУП

Нанокompозити полімер–вуглецеві нанорурки (ВНР) мають унікальні електронні і механічні властивості [1, 2]. Проте, вплив вмісту ВНР на електронні властивості композитів вивчені недостатньо. Для вивчення електронних властивостей поліпропілену (ПП), ВНР і композитів на їх основі в інтервалі концентрацій від 0 до 5 ваг.% ВНР у ПП була використана локально чутлива метода електронно-позитронної анігіляції (ЕПА).

## 2. МЕТОДА ДОСЛІДЖЕННЯ

Спектри кутової кореляції анігіляційного випромінення (ККАВ) були виміряні в інтервалах кутів від  $-35$  до  $25$  мрад за допомогою анігіляційного спектрометра з довгощільною геометрією і кутовим розділенням  $1,07$  мрад. Характерною особливістю спектрів ККАВ для композитів на основі ПП, на відміну від композитів на основі полівінілхлориду, є наявність в них четвертої компоненти — вузького Гавсіана (ВГ):

$$I(\Theta) = I_p(\Theta) + \sum_{j=1}^2 I_G^j(\Theta), \quad (1)$$

де  $\Theta$  — відмінність кута розльоту анігіляційних квантів від  $2\pi$ ;  $I(\Theta)$  — експериментальний спектер ККАВ;  $I_p(\Theta)$  — параболічний внесок (ПВ) у ККАВ:

$$I_p(\Theta) = I_{0p} \left[ \frac{\Theta_F^2 - \Theta^2}{2} + A_B T \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{\Theta^2 - \Theta_F^2}{2A_B T} \right) \right] \right], \quad (2)$$

де  $I_{0p}$ ,  $A_B$  — амплітудні коефіцієнти;  $\Theta_F$  — кут, відповідний Фермієвому імпульсу;  $T$  — температура зразка [К];  $I_G^j(\Theta)$  — Гавсові внески в ККАВ:

$$I_G^j(\Theta) = \frac{I_{0G}^j}{\sigma_j \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{\Theta^2}{2\sigma_j^2} \right], \quad (3)$$

де  $\sigma_j$  — дисперсії Гавсієнів;  $I_{0G}^j$  — амплітудні константи.

Дисперсії  $\sigma_k$ , де  $k = b$  або  $i$ , цих Гавсієнів пов'язані з віддаллю  $r_{mk}$  від центру комірки Вігнера–Зайтца, на якій перекриття хвильових функцій анігілюючих позитрона і електрона максимальне, співвідношенням [3]:

$$r_{mk} = \left( \frac{3}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \hbar \frac{1}{mc\sigma_k}, \quad (4)$$

де  $m$  — маса спокою електрона;  $c$  — швидкість світла;  $\hbar$  — Планкова стала.

ПВ в ККАВ, обумовлений анігіляцією позитронів з вільними електронами, характеризується параметром  $\Theta_F$ , пов'язаним з Фермієвим імпульсом  $p_F$  співвідношенням:

$$p_F = mc\Theta_F. \quad (5)$$

З розкладу спектрів ККАВ одержано ймовірність анігіляції позитронів з електронами: вільними ( $P_{\Theta_F}$ ), кістяковими ( $P_{rmi}$ ) і тими, що присутні у обірваних зв'язках у дефектах гексагонального шару  $P_{rmb}$ .

ВГ обумовлений анігіляцією позитронів із зв'язаного воднеподібного стану — позитронію, ефективний радіус якого дорівнює радіусу атома водню.

Радіус нанопор ( $R$ ), в яких відбувається анігіляція з позитронного стану, можна визначити зі співвідношення [4]:

$$R = \frac{0,7049}{\sigma_n} - 0,166, \quad (6)$$

де  $\sigma_n$  — дисперсія (ВГ).

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунку 1 наведено спектри ККАВ і їх розклад на складові для чистого ПП і композитів ПП + ВНР. З цих рисунків видно, що в чистому ПП ПВ немає і ККАВ є суперпозицією 3-х Гавсієнів. При 0,5 ваг.% ВНР у ПП з'являється ПВ в ККАВ, а при 5 ваг.% ВНР у ПП не спостерігається внеску ВГ.

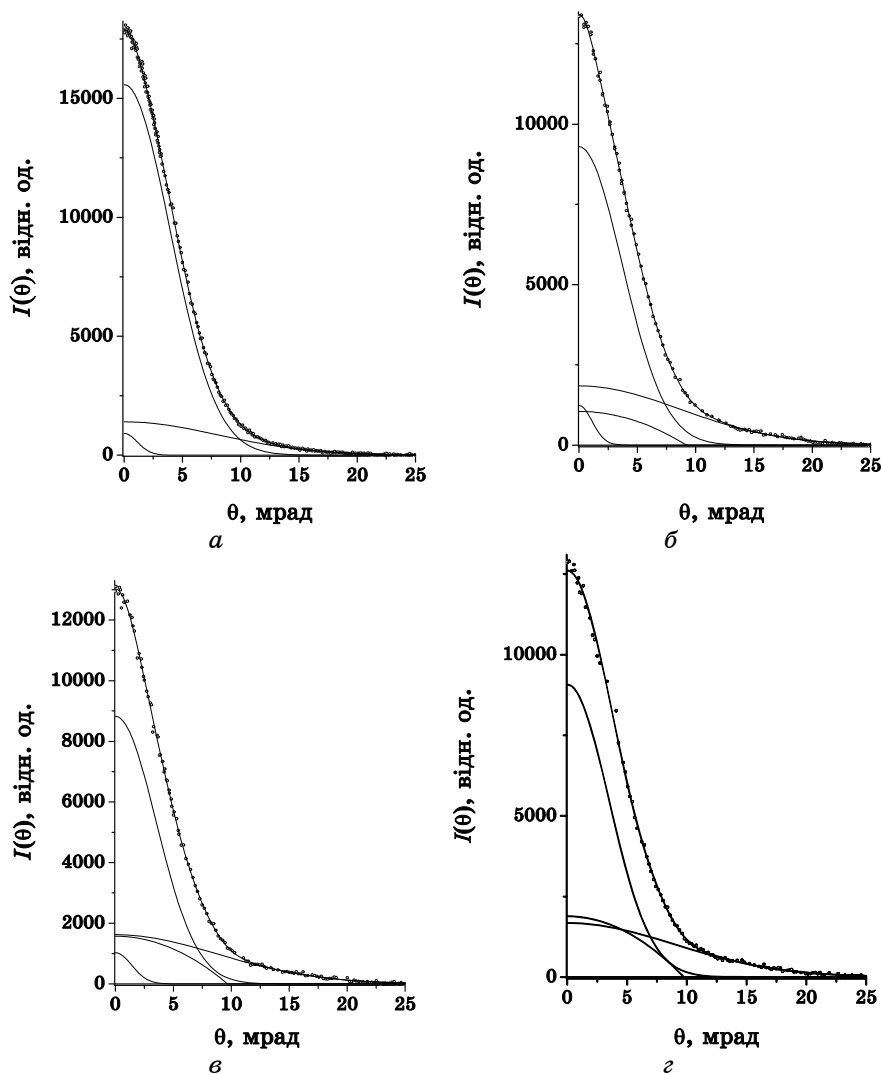


Рис. 1. Розклад спектру ККАВ на складові: *a* — для чистого ПП; *б* — для композиту ПП + 0,5 ваг.% ВНР; *в* — для композиту ПП + 3 ваг.% ВНР; *г* — для композиту ПП + 5 ваг.% ВНР.

З рисунку 1 видно, що ВГ присутній в чистому ПП і композитах ПП–ВНР до 3 ваг. % ВНР включно. Це свідчить про те, що в цих сполуках присутні нанопори — достатньо великі вільні об’єми, необхідні для утворення воднеподібного атому позитронію  $P_s$ . Ефективні розміри нанопор  $R$ , обчислені за формулою (6), при 0,5 ваг. % ВНР у ПП більші, ніж в чистому ПП. При подальшому підвищенні концентрації ВНР у ПП до 3 ваг. % нанопори в композитах зменшуються до розмірів, менших ніж в чистому ПП, і в композиті з 5 ваг. % ВНР позитроній, як і в чистих ВНР, не утворюється, тобто, розмір нанопор стає меншим, ніж необхідний для утворення атомів позитронію  $P_s$ . Слід зазначити, що ймовірність анігіляції позитронів із стану  $P_s$  для всіх досліджених сполук не перевищує 3,5%, що може свідчити або про малу швидкість захвату позитронів нанопорами, або (при високій швидкості захоплення) про низьку концентрацію нанопор і, згідно роботи [5], високий ступінь кристалічності зразків.

Характерною відмінністю спектрів ККАВ чистих ВНР від ПП є ПВ, обумовлений анігіляцією позитронів з вільними електронами і відсутність ВГ. З рисунку 2 видно, що ПВ спостерігається у спектрах ККАВ всіх досліджених композитів, крім ККАВ чистого ПП; крім того, вже при 0,5 ваг. % ВНР у ПП ймовірність анігіляції позитронів з вільними електронами — майже 10%, при 3 ваг. % ВНР сягає 14%, як і в чистих ВНР, а при більших концентраціях перевищує її (17%).

На рисунку 2 представлені концентраційні залежності анігіляційних параметрів для композитів системи ПП + ВНР.

Ширина ПВ та  $\Theta_F$  також нелінійно змінюється з концентрацією, залишаючись суттєво більшою, ніж в чистих ВНР. Це свідчить про те що в композитах ПП+ВНР спорідненість позитронів (відносна концентрація позитронів, які анігілюють з електронами даного типу) до квазивільних електронів вища, ніж в чистих ВНР. Тобто, якщо взяти до уваги, що ПВ у спектрах ККАВ ВНР обумовлений анігіляцією позитронів з часткою дельокалізованих  $\pi$ -електронів, то в композитах ПП+ВНР як ступінь дельокалізації, так і відносна частка анігілюючих  $\pi$ -електронів суттєво зростають.

В спектрах ККАВ чистих ВНР середній Гавсіян (СГ) обумовлений анігіляцією позитронів з  $\pi$ -електронами, широкий Гавсіян (ШГ) — з  $\sigma$ -електронами вуглецю.  $\sigma$ -електрони з йонними кістяками утворюють циліндричний шар-стінку ВНР,  $\pi$ -електрони дельокалізовані в напрямках, перпендикулярних стінкам, причому, в  $r$ -просторі область льюкалізації  $\pi$ -електронів перевищує товщину стінки ВНР. Тому, з точки зору псевдопотенціалу позитрона, стінки ВНР додатно заряджені і, в принципі,  $\sigma$ -електрони недосяжні для позитронів.

Однак в дефектних областях типу вакансій з «хвостів» хвильових функцій кістякових електронів вуглецю утворюються нецентровані на ядрах льюкальні електронні густини, які призводять до їх анігіляції з кістяковими  $\sigma$ -електронами в цих областях.

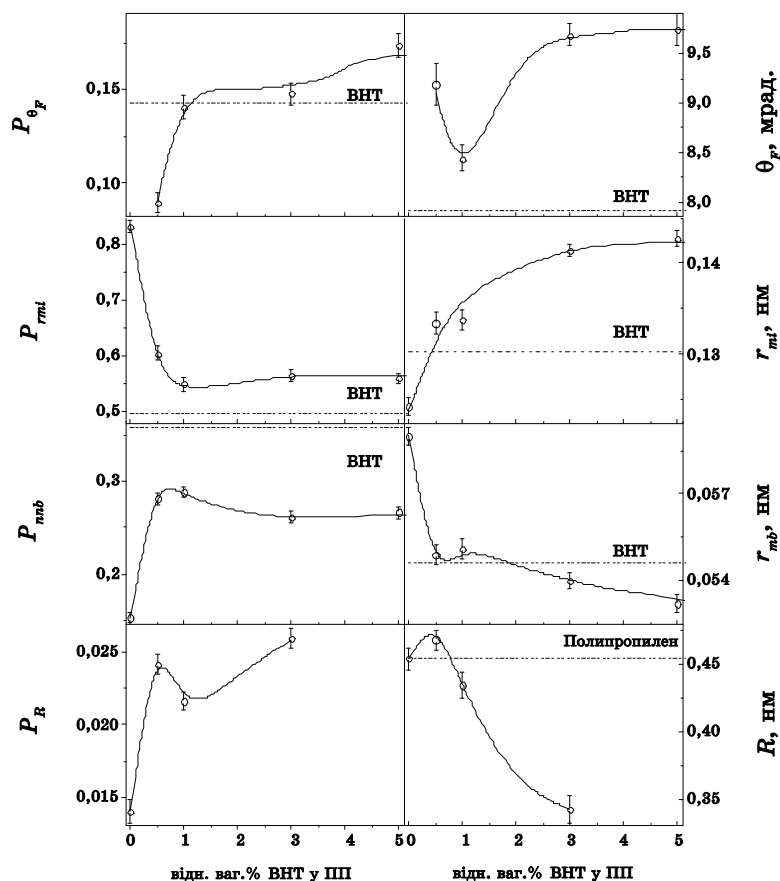


Рис. 2. Залежності параметрів електронної структури системи ПП + ВНР від концентрації ВНР.

В спектрах ККАВ композитів ПП + ВНР, крім ВГ, встановлені також СГ і ШГ. Відповідні  $r_{mi}$ , де  $i=b$  або  $t$ , наведено на рис. 2. Видно, що  $r_{mb}$  в чистому ПП суттєво менша, ніж в композитах ПП + ВНР, однак вже при 0,5 ваг.% ВНР стає навіть більшою, ніж в чистих ВНР, і при подальшому підвищенні концентрації ВНР осцилює навколо значення  $r_{mb}$  в чистих ВНР.

Якщо прийняти до уваги, що в роботах [6] оцінки товщини стінок ВНР близькі до  $2 r_{mb}$ , то можна вважати що в досліджених композитах позитрони мають підвищену спорідненість до дефектів типу вакансій у ВНР.

Тобто основний внесок у ШГ в композитах обумовлений анігіляцією позитронів з електронами в дефектних областях ВНР, однак у цих областях присутні «хвости» хвильових функцій не тільки кістякових  $\sigma$ -електронів вуглецю, а й поліпропіленового оточення,

тому  $r_{mb}$  у композитах має деяке відхилення від  $r_{mb}$  у чистих ВНР і суттєво відрізняється від  $r_{mb}$  у ПП.

З рисунку 2 видно, що ймовірність анігіляції позитронів з кістяковими електронами в композитах на 15 % менша, ніж в чистих ВНР, тобто, стінки ВНР в композитах мають в середньому більший додатній заряд, ніж в чистих ВНР, що призводить до підвищення ймовірності анігіляції позитронів з  $\pi$ -електронами — зростанню ПВ і СГ у повному спектрі ККАВ порівняно з відповідними внесками у чистих ВНР.

Найбільш цікавою є залежність ширини СГ, або  $r_{mm}$ , від концентрації ВНР у досліджених композитах. У чистих ВНР  $r_{mm}$  дорівнює 0,13 нм, що відповідає приблизно половині віддалі між стінками багатошарових ВНР [6]. В чистому ПП значення  $r_{mm}$  суттєво менше, тому її зростання до 0,133 нм при 0,5 ваг.% ВНР у ПП можна інтерпретувати, як високу спорідненість позитронів до  $\pi$ -електронів вуглецю. Тобто можна вважати, що в досліджених композитах позитрони анігілюють у ПП тільки в порах (до 3% від повної кількості проанігільованих позитронів) із зв'язаного воднеподібного стану — позитронію, а 97% позитронів анігілюють у ВНР. Тоді зростання  $r_{mm}$  до більше ніж 0,14 нм при 5 ваг.% ВНР у ПП свідчить про суттєве зростання електропозитивності стінок ВНР з точки зору псевдопотенціалу позитрона: область максимального перекриття хвильових функцій анігільюючих електрона і позитрона більше ніж на 0,01 нм віддаляється від внутрішньої поверхні ВНР.

В будь-якому випадку можна стверджувати, що в досліджених композитах більша частина позитронів (до 97%) анігільює на ВНР, електронні властивості яких суттєво модифікуються оточенням із ПП.

#### 4. ВИСНОВКИ

Виявлено, що в спектрах ККАВ непровідних композитів ПП + ВНР спостерігається параболічна компонента, обумовлена анігіляцією позитронів з  $\pi$ -електронами ВНР. Ймовірність анігіляції позитронів з  $\pi$ -електронами у композиті ПП + 5 ваг.% ВНР вища, ніж в чистих ВНР.

Встановлено, що в спектрах ККАВ для системи ПП + % ВНР до 3 ваг.% включно, спостерігається ВГ, що свідчить про захоплення позитронів нанопорами і анігіляцію зі стану позитронію. Радіуси нанопор при збільшенні концентрації зменшуються від 0,45 нм до 0,35 нм, а при 5 ваг.% ВНР в композиті нанопори методом ЕПА не виявляються. ВНР у ПП є найефективнішими центрами захоплення позитронів.

Зміна параметрів ЕПА з концентрацією ВНР у ПП свідчить про зміну електронних властивостей як матриці, так і ВНР.

**ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА**

1. М. М. Nischenko, E. A. Tsapko, G. P. Prikhod'ko et al., *X Intern. Conf. ICHMS'2007—Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials (Sept. 22–28, 2007, Sudak)*, p. 610.
2. L. I. Tkachenko, O. N. Efimov, I. V. Anoshkin et al., *X Intern. Conf. ICHMS'2007—Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials (Sept. 22–28, 2007, Sudak)*, p. 576.
3. И. Я. Дехтяр, Д. Г. Левина, В. С. Михаленков, *ДАН СССР*, **156**, № 4: 795 (1964).
4. Sh. Ishibashi, *J. Phys. Condens. Matter*, **14**: 9753 (2002).
5. D. P. Kerr, *J. Phys.*, **52**, No. 11: 935 (1974).
6. М. М. Нищенко, С. П. Лихторович, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, **1**, № 1: 193 (2003).