

07;08.1

*Посвящается памяти
Евгения Ивановича Григорьева*

Прыжковая проводимость в нанокompозитах поли-*n*-ксилилен—Fe

© А.Ю. Вдовиченко^{1,2}, Л.Н. Овешников^{1,3}, А.С. Орехов^{1,4},
С.А. Завьялов¹, Б.А. Аронзон^{1,3}, С.Н. Чвалун^{1,2}

¹ НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

² Институт синтетических полимерных материалов
им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва, Россия

³ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

⁴ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ
„Кристаллография и фотоника“ РАН, Москва, Россия
Email: VdArtem@ya.ru

Поступило в Редакцию 18 мая 2018 г.

Исследованы структура и проводимость гибридных нанокompозитных пленок поли-*n*-ксилилена с наночастицами железа, полученных методом полимеризации из газовой фазы на поверхности, с концентрацией наполнителя 4 и 11 vol.%. Анализ микрофотографий наноструктур, полученных с помощью просвечивающей электронной микроскопии, демонстрирует, что частицы распределены равномерно (с размерами в нанометровом диапазоне и достаточно узким распределением). Исследования частотной зависимости проводимости показали, что транспорт носителей заряда осуществляется по прыжковому механизму с длиной прыжка около 3.5 nm.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.19.46686.17396

Гибридные нанокompозиты, в частности системы на основе полимерной матрицы с неорганическими наночастицами, представляются весьма перспективными для решения многих практических задач, связанных с использованием их электрических и магнитных свойств. Электрофизические свойства таких материалов могут быть чувствительны

к составу окружающей атмосферы, внешним полям и механическим напряжениям [1–4].

Целью настоящей работы является исследование структуры и механизма проводимости на переменном токе в области частот до 2 МГц для образцов поли-*n*-ксилилена (ППК) с различными концентрациями наночастиц железа как вдали, так и вблизи порога протекания. Полученные результаты могут быть использованы при создании сенсорных устройств на основе подобных нанокompозитов.

Методика синтеза нанокompозитов была описана ранее [3]. Исследуемые образцы синтезировались на ситалловых подложках с контактными площадками для измерения электрофизических свойств и на стандартных подложках для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) — медных сетках диаметром 3 мм, покрытых ультратонким слоем аморфного углерода. Микроструктурный анализ был проведен на просвечивающем электронном микроскопе Titan 80-300 TEM/STEM (FEI, USA). Частотные зависимости проводимости композитов измерялись при помощи диэлектрического спектрометра Novocontrol Concept 40 по планарной схеме, а для образца чистого полимера — по сэндвич-схеме, между двумя плоскопараллельными электродами.

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения для образцов с концентрациями наполнителя (Fe) 4 (а) и 11 vol.% (б). Видно, что наночастицы распределены по матрице равномерно и имеют форму, близкую к сферической. На рис. 1, с представлены гистограммы и дифференциальные кривые распределения частиц по размерам. Данные для образца с 4 vol.% Fe описываются лучше всего нормальным распределением со средним размером частиц 4.0 nm и полушириной распределения 3.2 nm. При увеличении доли железа частицы начинают коалесцировать и в образце с 11 vol.% распределение становится логнормальным с модой 4.4 nm, средним размером частиц 6.3 nm и полушириной распределения 6.8 nm.

Данные энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии указывают на атомарное содержание в композитах кислорода, по порядку равное содержанию железа. Поскольку сам по себе полимер содержит незначительное количество кислорода (до 5000 ppm [5]), можно сделать вывод, что после синтеза и извлечения образцов из вакуума наночастицы окисляются. Структура окисленных наночастиц железа является предметом дальнейших исследований, но исходя из литературных

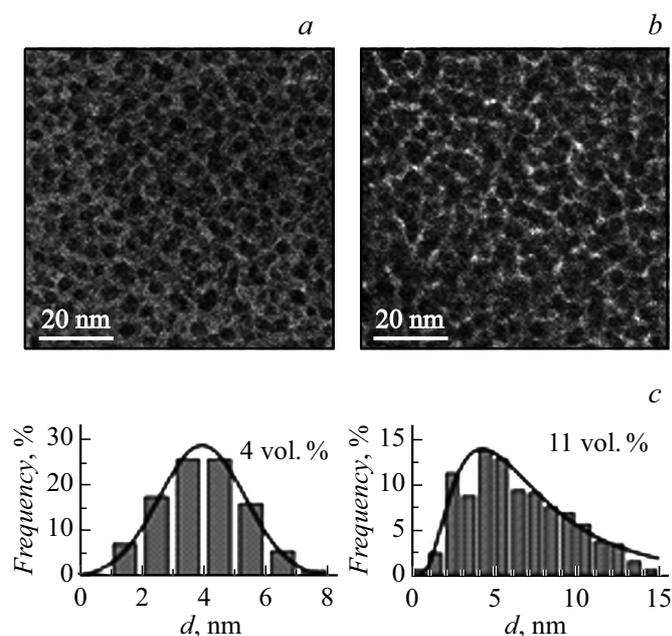


Рис. 1. ПЭМ-изображения нанокompозита с концентрацией Fe 4 (a), и 11 vol.% (b). c — гистограммы распределения частиц по размерам.

данных [6] можно предположить, что наиболее вероятным является формирование наночастиц α -Fe₂O₃.

Пользуясь данными структурных исследований, можно оценить расстояние между частицами. В первом приближении можно рассмотреть структуру нанокompозитов как полимерную матрицу с равномерно распределенными по объему сферическими частицами с характерными размерами 4.0 и 6.3 nm для 4 и 11 vol.% соответственно. Тогда число частиц в единичном объеме равно $C/(\pi d^3/6)$, где C — концентрация, а d — диаметр наночастиц. Отсюда расстояние между центрами наночастиц $l = d\sqrt[3]{\pi/6C}$. Используя средние значения размеров частиц, получаем, что l равно 9.4 и 10.6 nm для образцов с содержанием наночастиц железа 4 и 11 vol.% соответственно, а расстояние между поверхностями частиц приблизительно равно 5.4 nm для 4 vol.% и

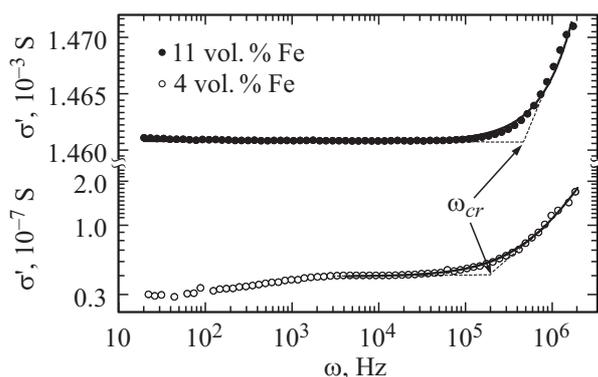


Рис. 2. Частотные зависимости проводимости образцов с концентрациями Fe 4 vol.% (светлые точки) и 11 vol.% (темные точки). Сплошные линии — аппроксимация законом Джоншера (1).

4.3 nm для 11 vol.%, что находится в согласии с ПЭМ-изображениями, представленными на рис. 1.

Проводимость неупорядоченных материалов на переменном токе может быть рассмотрена в модели Джоншера (Jonscher) [7], согласно которой действительная часть комплексной проводимости является степенной функцией частоты электрического поля

$$\sigma'(\omega) \propto \omega^s. \quad (1)$$

Показатель s связан с морфологией проводящих путей, является функцией их длин и соединений и обычно принимает значения от нуля до единицы.

Зависимость проводимости от частоты обычно демонстрирует плато на низких частотах и частотно-зависимую область выше переходной ω_{cr} (рис. 2). На низких частотах носители заряда перемещаются от электрода к электроду по проводящим путям, которые простираются сквозь весь объем. Изменение частоты не приводит к существенному увеличению проводимости до тех пор, пока она не достигает критического значения, при котором в транспорт заряда включаются изолированные проводящие кластеры. В композитах полимер–полупроводящий оксид ожидается, что проводимость осуществляется по прыжковому механизму: прыжками между полупроводящими частицами и по дефектам

полимерной матрицы. Поскольку наночастицы не являются строго монодисперсными и расположены неупорядоченно, а полимерная матрица частично кристаллическая (что вызывает межфазные релаксации), изолированные проводящие пути имеют широкое распределение по размерам, что ведет к дисперсии проводимости выше переходной частоты.

На рис. 2 представлены частотные зависимости проводимости образцов с 4 и 11 vol.% железа. В области низких частот наблюдаются упомянутые выше плато, а в области высоких — участки частотно-зависимой проводимости. Аппроксимация уравнением (1) дает для образца с 4 vol.% Fe величину показателя $s = 1.05$, а для образца с 11 vol.% Fe $s = 1.20$. Значения коэффициента s обуславливаются длиной и морфологией проводящих путей. Они превышают единицу, что противоречит модели Джоншера, однако такое значение уже наблюдалось в ряде полимерных композитов, сопряженных полимерах, кристаллических проводниках, стеклах и других системах [8,9] и было объяснено структурными особенностями системы: подвижностью носителей заряда, проводимостью кластеров и их распределением по длинам [9]. Увеличение показателя s от 1.05 до 1.20 с ростом концентрации железа коррелирует с увеличением проводящих путей и увеличением проводимости на плато от $4.3 \cdot 10^{-8}$ до $1.5 \cdot 10^{-3}$ S.

В работах Герхарда (Gerhardt) [10] описана методика анализа поведения зависимостей мнимой части импеданса Z'' и электрического модуля M'' :

$$Z'' = \frac{-\sigma''}{\sigma'^2 + \sigma''^2}, \quad (2)$$

$$M'' = \frac{\omega C_0 \sigma'}{\sigma'^2 + \sigma''^2}, \quad (3)$$

где C_0 — геометрическая емкость подложки с контактами, σ' и σ'' — действительная и мнимая части комплексной проводимости. В рамках этого анализа можно сделать вывод о преобладающем механизме проводимости на переменном токе: наличии протяженных проводящих путей сквозь весь образец или проводимости только за счет локальных релаксационных эффектов. Согласно этой методике, у систем с доминирующей локальной проводимостью функции Z'' и M'' должны иметь максимумы на значительно различающихся частотах, а системы с проводимостью по протяженным путям — перекрывающиеся пики.

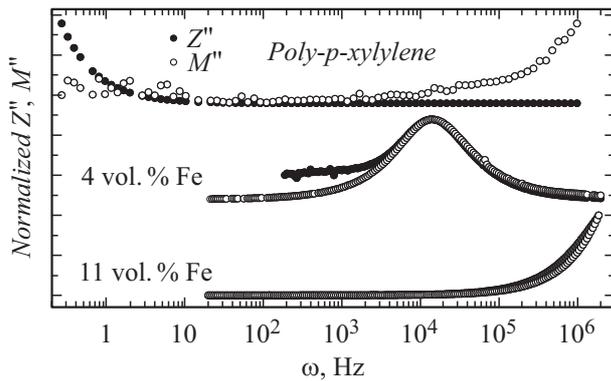


Рис. 3. Частотные зависимости Z'' (темные точки) и M'' (светлые точки) для различных образцов (сверху вниз): чистый ППК, с 4 и 11 vol.% Fe.

На рис. 3 показаны частотные зависимости Z'' и M'' для тех же двух образцов, а также для полимерной пленки без наполнителя. Видно, что максимумы этих функций перекрываются в композите с 4 vol.% Fe. В образце с 11 vol.% Fe пики находятся за пределами измеренного диапазона частот, однако начало роста этих функций приходится на 10^4 Hz, что предполагает их близость. У чистого ППК максимум Z'' расположен в низкочастотной области спектра, а M'' — в высокочастотной. На основании этого можно сделать вывод, что в чистом полимере проводимость, как и следовало ожидать, осуществляется за счет локальных релаксационных эффектов, а в композитах уже при содержании железа 4 vol.% формируются проводящие пути, простирающиеся сквозь весь образец (от электрода к электроду).

Основываясь на полученных экспериментальных данных, можно попробовать оценить характерную длину прыжка. Следует отметить, что это будет весьма грубая оценка, поскольку теории, рассматривающей частотную зависимость проводимости в нанокompозитах, т.е. двухкомпонентной среде, и учитывающей параметры как полимера, так и внедренных в него частиц, нам неизвестно. Поэтому для оценки мы используем следующее выражение для длины прыжка r_ω [7]:

$$r_\omega = \frac{\alpha}{2} \ln \frac{\omega_{ph}}{\omega_{cr}}, \quad (4)$$

где ω_{ph} — характерная частота фонона, ω_{cr} — переходная частота, α — радиус локализации. В свою очередь эту величину оценивают как половину эффективного борковского радиуса a^* , а сам эффективный борковский радиус равен

$$a^* = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar}{m^*e^2}, \quad (5)$$

где ϵ — диэлектрическая проницаемость, а m^* — эффективная масса электрона. Ниже температуры Дебая можно грубо оценить частоту фононов как $\omega_{ph} \cong k_B T / \hbar \cong 6.2$ THz. Тогда, при использовании характерных для Fe_2O_3 параметров ($m^* = 1.5m_e$ и $\epsilon = 23.5$ [11]) для полученных значений ω_{cr} , равных 200 и 470 kHz, оценка дает $r_\omega = 3.6$ и 3.4 nm для пленок с 4 и 11 vol.% железа соответственно, что несколько меньше средних расстояний, полученных из данных структурных исследований. Такое несоответствие может быть объяснено тем, что при полимеризации матрицы происходит выталкивание наночастиц в области между глобулами ППК [3]. В этом случае среднее расстояние между ближайшими наночастицами уменьшается (по сравнению с их случайным пространственным распределением).

Таким образом, установлено, что структура нанокompозитов ППК–Fe представляет собой полимерную матрицу с равномерно распределенными на расстоянии нескольких нанометров наночастицами оксида железа, а проводимость осуществляется по прыжковому механизму с длиной прыжка, соответствующей расстоянию между частицами.

Авторы выражают благодарность И.П. Звягину за плодотворные дискуссии.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 15-29-01267) на оборудовании ресурсных центров „Нанозонд“ и „Электrofизика“ НИЦ „Курчатовский институт“.

Список литературы

- [1] Grigoriev E.I., Zavyalov S.A., Chvalun S.N. // Polym. Sci. A. 2003. V. 45. N 8. P. 1308–1313.
- [2] Хныков А.Ю., Завьялов С.А., Григорьев Е.И., Лотонов А.М., Воронцов П.С., Чвалун С.Н. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 20. С. 15–22.
- [3] Gerasimov G.N., Sochilin V.A., Chvalun S.N., Volkova L.V., Kardash I.Ye. // Macromol. Chem. Phys. 1996. V. 197. N 4. P. 1387–1393.

- [4] *Мейлихов Е.З.* // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 7. С. 1181–1184.
- [5] *Nowlin T.E., Smith D.F., Cieloszyk G.S.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 1980. V. 18. N 7. P. 2103–2119.
- [6] *Cornell R.M., Schwertmann U.* The iron oxides. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2003. 6573 p.
- [7] Charge transport in disordered solids with applications in electronics/ Ed. S. Baranovski. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 479 p.
- [8] *Choudhary S.* // Ind. J. Chem. Technol. 2017. V. 24. N 5. P. 311–318.
- [9] *Papathanassiou A.N., Sakellis I., Grammatikakis J.* // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. N 12. P. 122911.
- [10] *Gerhardt R.* // J. Phys. Chem. Solids. 1994. V. 55. N 12. P. 1491–1506.
- [11] *Garoufalisa C.S., Pouloupoulos P., Bouropoulos N., Barnasas A., Baskoutas S.* // Physica E. 2017. V. 89. P. 67–71.