

14,15

Влияние температуры на вольт-амперные характеристики композитных материалов, полученных на основе полипропиленовой матрицы и углеродных наполнителей

© А.С. Степашкина¹, А.Н. Алешин², П.П. Рымкевич³

¹ Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна, Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Военно-космическая академия им. А.Ф. Можайского, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Stepashkina.anna@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 5 ноября 2014 г.)

Получен композитный материал на основе полипропиленовой матрицы и углеродных наполнителей в форме пленок и блоков. Показано, что зависимость удельного электрического сопротивления композита от массовой доли наполнителя имеет пороговый характер. Измерены вольт-амперные характеристики композитных пленок при различных значениях температур в диапазоне 80–360 К. Найдена зависимость удельного электрического сопротивления композитов от температуры при разных значениях массовой доли наполнителей. Представлено теоретическое описание вольт-амперных характеристик при различных температурах.

1. Введение

Создание искусственных материалов с заданными физическими свойствами составляет одну из важнейших сторон технического прогресса. В связи с этим в последние годы усилия исследователей направлены на разработку веществ и материалов с заранее заданными электрическими характеристиками [1,2]. Композитные материалы (КМ) за счет уникальных сочетаний свойств составляющих их элементов позволяют добиться необходимых характеристик, что помогает решить многие практические задачи [3,4]. В качестве матрицы КМ часто используют термопласты из-за их хороших физико-механических свойств, доступности и простоты переработки [5]. Наиболее распространенным термопластом, используемым в качестве матрицы КМ, является полипропилен (ПП). Известно, что электропроводящие углеродные наполнители, помещенные в полимерную матрицу, при их определенной концентрации снижают электрическое сопротивление КМ по сравнению с сопротивлением исходного полимера-диэлектрика на несколько порядков. Было показано, что такая зависимость удельного электрического сопротивления от концентрации наполнителя носит пороговый характер [6–10]. Существует большое число работ, посвященных теоретическому описанию порогового поведения с точки зрения теории перколяции [11–13]. Согласно этому подходу, частицы наполнителей образуют в матрице полипропилена электропроводящие перколяционные цепочки. В случае образования бесконечных цепочек происходит значительное снижение электрического сопротивления рассматриваемого КМ.

При этом следует учитывать, что исследуемый КМ на основе полипропиленовой матрицы не является упорядоченной структурой, поэтому расположение узлов, в которых находятся проводящие частицы, является случайным. В такой системе образуются локализованные состояния (в материале отсутствует трансляционная симметрия), поэтому описание процесса электропроводности с точки зрения традиционной зонной теории и классической теории перколяции представляет собой довольно сложную задачу. Для объяснения явления проводимости в исследуемых структурах используют механизм прыжковой проводимости, согласно которому носители заряда туннелируют между локализованными состояниями хвоста плотности состояний в квазипрещенной зоне материала матрицы КМ [12]. Такая модель рассматривается в рамках задачи сфер теории перколяции [13]. Свойства композитов ПП с углеродными наполнителями исследовались в работах [6–10]. Однако влияние температуры на вольт-амперные характеристики (ВАХ) КМ, полученных на основе полипропиленовой матрицы и углеродных наполнителей, разной геометрической формы до сих пор изучено недостаточно полно.

В настоящей работе исследовались образцы КМ на основе ПП-матрицы и углеродных наполнителей. Установлено, что зависимость удельного электрического сопротивления от массовой доли наполнителя имеет пороговый характер. Измерены ВАХ образцов КМ в диапазоне температур 80–360 К. Найдена зависимость удельного электрического сопротивления от температуры при разных значениях массовой доли наполнителей.

Удельное электрическое сопротивление ($\Omega \cdot \text{m}$) элементов композитного материала

Полипропилен	Технический углерод	Углеродные нановолокна
10^{14}	$1.3 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}

2. Объекты и методы исследования

Исследовались образцы КМ на основе ПП-матрицы и углеродных наполнителей. В качестве матрицы в настоящей работе использовался изотактический полипропилен Бален марки 01270, выпускаемый в виде гранул. В качестве электропроводящих наполнителей использовались частицы технического углерода (ТУ) марки П-805Э и углеродные нановолокна (УНВ) газофазного синтеза VGCF-H (Showa Denko К.К., Япония). Значения удельного электрического сопротивления элементов композитного материала (ПП, ТУ и УНВ) при 300 К представлены в таблице. Изготовление образцов осуществлялось по расплавной технологии путем диспергирования заданного количества наполнителя в полипропиленовый расплав [5]. Образцы были получены в форме блоков и пленок. Измерение ВАХ образцов проводилось на постоянном токе двухзондовым методом в диапазоне напряжений от -50 до $+50$ В в интервале температур 80–360 К с использованием автоматизированной установки на основе пикоамперметра Keithley 6487 и программируемого источника питания АКПП-1124. Температурная зависимость проводимости композита исследовалась с использованием автоматизированной установки со стабилизацией температуры на основе оптического проточного азотного криостата OPTCRYO198.

3. Результаты и обсуждение

Были получены зависимости удельного электрического сопротивления от массовой доли наполнителя в КМ при 300 К (рис. 1). Как видно из этого рисунка, полученные зависимости имеют пороговый характер. Следует отметить, что пороговое значение массовой доли наполнителя и значение порогового удельного электрического сопротивления различаются для образцов с разными наполнителями и разной геометрической формой (пленки и блоки). Исследованы зависимости удельного электрического сопротивления от температуры для блочных и пленочных образцов выше порога протекания: 1) блоки ПП/ТУ, массовая доля наполнителя 30%; 2) блоки ПП/ТУ, массовая доля наполнителя 40%; 3) пленки ПП/ТУ, массовая доля наполнителя 40%; 4) блоки ПП/УНВ, массовая доля наполнителя 15%; 5) блоки ПП/УНВ, массовая доля наполнителя 20%; 6) пленки ПП/УНВ, массовая доля наполнителя 15%; 7) пленки ПП/УНВ, массовая доля наполнителя 20%.

Для этого были измерены ВАХ при различных температурах в диапазоне 80–360 К. Для всех изученных пленочных образцов ВАХ имеют линейный характер при любых температурах в рассматриваемом диапазоне, а для блочных зависимости ВАХ являются нелинейными. Гистерезис ВАХ не наблюдался для всех исследованных образцов во всем диапазоне температур. ВАХ некоторых рассматриваемых образцов приведены на рис. 2.

На наш взгляд, различие зависимостей ВАХ для блочных и пленочных образцов связано с различием диспергирования наполнителей и геометрической формой образца. В блочных образцах вероятность образования бесконечного проводящего кластера ниже, чем для пленочного. Перколяционные цепочки в блочных образцах имеют более сложный характер, что может приводить к образованию „ловушек“ и непрямых электропроводящих цепочек.

Для объяснения такого поведения ВАХ воспользуемся методами статистической физики. В качестве приближения рассмотрим исследуемый композитный материал в виде классического невырожденного газа, тем самым

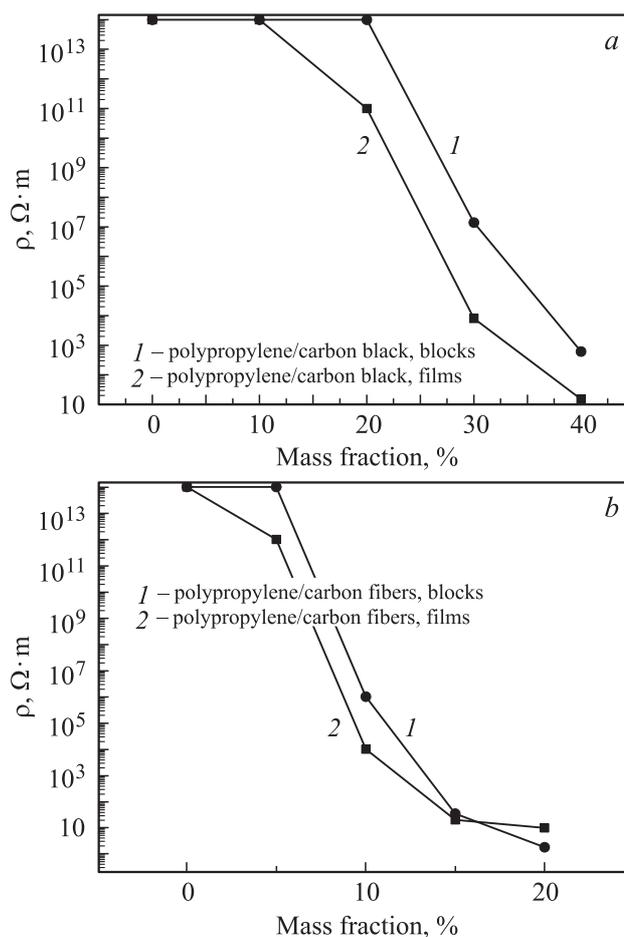


Рис. 1. Зависимость удельного электрического сопротивления КМ от массовой доли наполнителя. *a*) 1 — блочные образцы ПП/ТУ, 2 — пленочные образцы ПП/ТУ; *b*) 1 — блочные образцы ПП/УНВ, 2 — пленочные образцы ПП/УНВ.

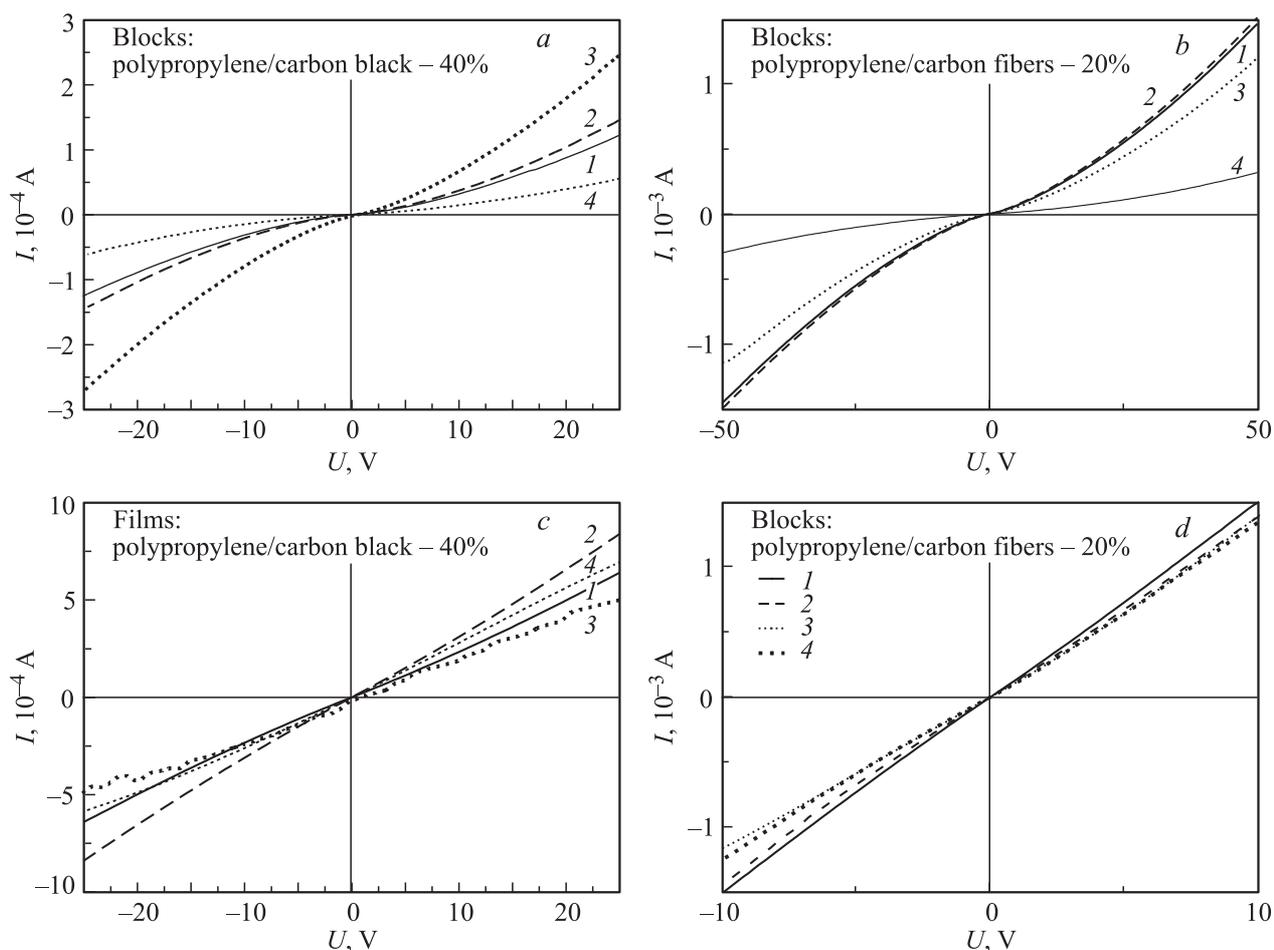


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики для некоторых образцов при температурах 85 (1), 170 (2), 290 (3) и 350 К (4). *a* — блоки ПП/ТУ, массовая доля наполнителя 40%; *b* — блоки ПП/УНВ, массовая доля наполнителя 20%; *c* — пленки ПП/ТУ, массовая доля наполнителя 40%; *d* — пленки ПП/УНВ, массовая доля наполнителя 20%.

учтем неупорядоченную структуру материала. Пусть газ находится в термодинамическом равновесии. Такая система подчиняется статистике Больцмана. Как уже отмечалось ранее, для того чтобы сопротивление композитного материала значительно снизилось по сравнению с исходным сопротивлением диэлектрической матрицы, частицам наполнителя необходимо образовать бесконечные проводящие цепочки. Перенос заряда от одной проводящей частицы к другой осуществляется за счет электрон-фононного взаимодействия. Носителю

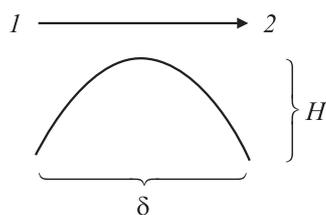


Рис. 3. Энергетический барьер, который необходимо преодолеть электрону.

заряда, электрону, под действием тепловых колебаний необходимо перейти из состояния 1 в состояние 2, преодолев некоторый энергетический барьер высотой H и шириной δ (рис. 3).

Вероятность такого события может быть записана в виде:

$$W_{12} = \omega \exp \left[-\frac{(H - eE)}{k_b T} \right], \quad (1)$$

где e — заряд электрона, E — напряженность поля, k_b — постоянная Больцмана, T — температура.

Такой процесс будем считать обратимым. Таким образом, возможен переход из состояния 2 в состояние 1

$$W_{21} = \omega \exp \left[-\frac{(H + eE)}{k_b T} \right]. \quad (2)$$

Отношение выражений (1) и (2) дает нам искомую зависимость силы тока от напряжения

$$i = i_0 \exp \left(-\frac{H}{k_b T} \right) \text{sh}(\gamma U), \quad (3)$$

где i — сила тока, U — напряжение, $\gamma = \gamma(T)$, i_0 — постоянные при определенном значении температуры.

На рис. 4 представлены полученные экспериментально ВАХ при различных температурах.

В целом, согласно выражению (3), экспериментальные данные описываются с достаточно хорошей точно-

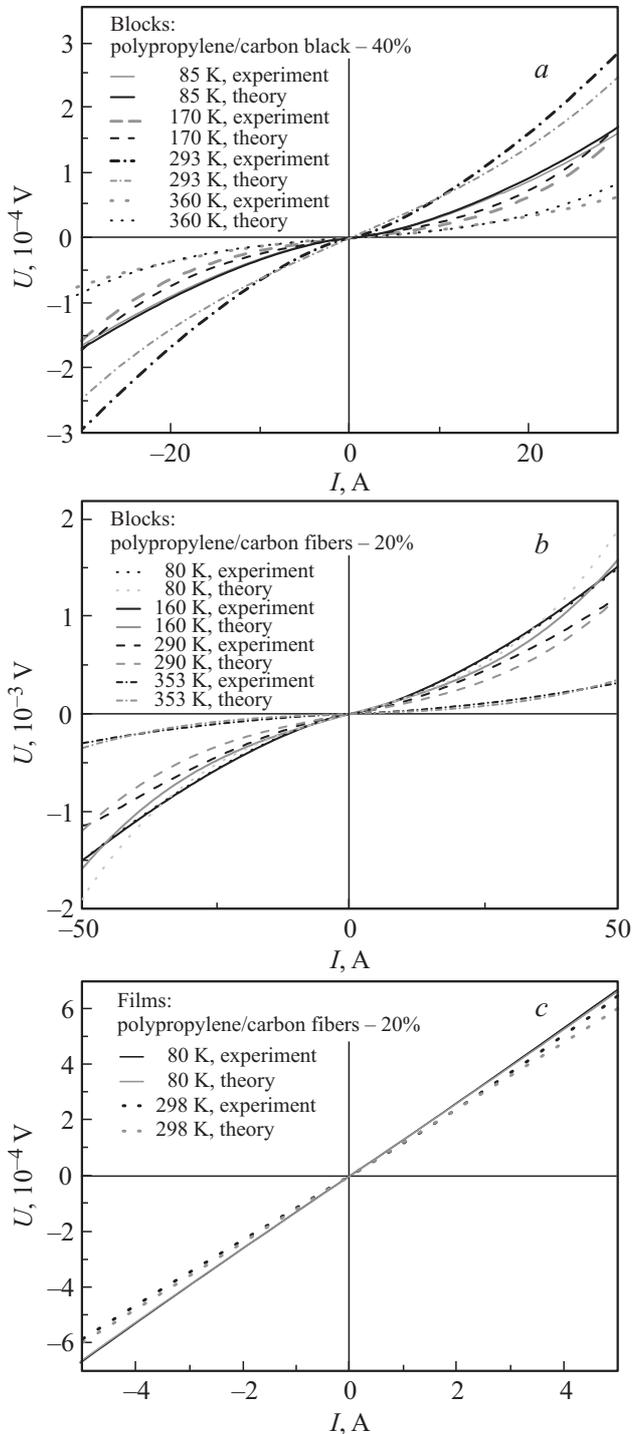


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики для некоторых образцов при различных температурах: экспериментальные, и теоретические результаты. *a* — блоки ПП/ТУ, массовая доля наполнителя 40%; *b* — блоки ПП/УНВ, массовая доля наполнителя 20%; *c* — пленки ПП/УНВ, массовая доля наполнителя 20%.

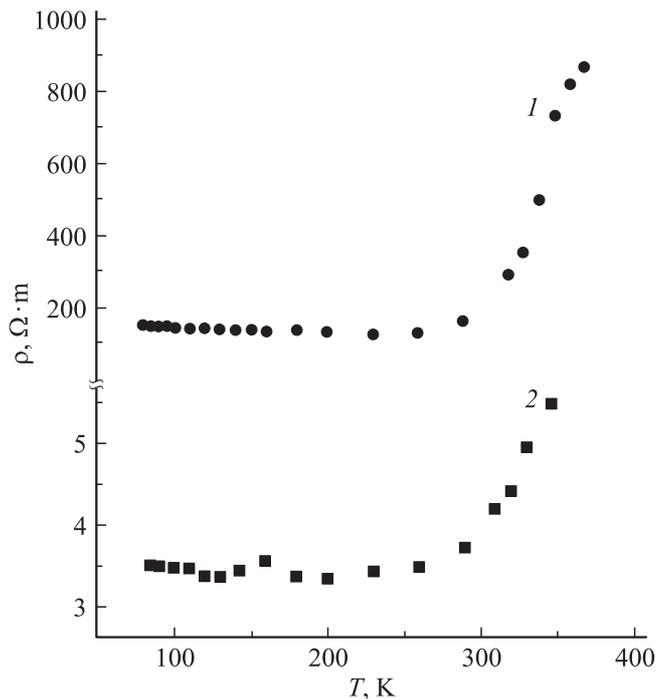


Рис. 5. Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры. 1 — блоки ПП/УНВ, массовая доля наполнителя 20%; 2 — пленки ПП/УНВ, массовая доля наполнителя 20%.

стью (~ 5%). Однако имеются некоторые отклонения экспериментальных зависимостей ВАХ от теоретических. Такие отклонения объясняются рядом причин. Во-первых, система неупорядоченная, за счет этого энергетические барьеры, которые необходимо преодолеть электронам, имеют разную высоту. Во-вторых, поскольку цепочки в блочных образцах могут иметь сложную форму, возможно образование ловушек за счет формирования непрямых цепочек.

На рис. 5 представлены зависимости удельного электрического сопротивления от температуры $\rho(T)$ для пленочных и блочных образцов ПП/УНВ с массовой долей наполнителя 20%. Для других образцов зависимости имеют сходный характер. Как видно из рис. 5, при низких температурах в диапазоне от 80 до 260 К для блочных образцов ПП/УНВ при повышении температуры наблюдается спад удельного электрического сопротивления по степенному закону $\rho(T) \sim -T^{-0.15}$, а далее (при повышении температуры до ~ 360 К) происходит резкое увеличение ρ . Для пленочных образцов ПП/УНВ поведение $\rho(T)$ в интервале температур 260–360 К аналогично поведению, наблюдаемому для блочных образцов, а при $T \sim 80$ –260 К зависимость $\rho(T)$ практически отсутствует.

Такое поведение зависимостей $\rho(T)$ связано, на наш взгляд, с неоднородностью проводимости компонентов КМ: матрицы и углеродных наполнителей. В работах [14–16] отмечается, что неоднородность электриче-

ских свойств КМ играет значительную роль в суммарной проводимости системы, что коррелирует с нашими результатами. Похожее поведение $\rho(T)$ демонстрируют аморфные металлы [17,18], а также примесные полупроводники, имеющие локальные энергетические уровни за счет замещения атомов [19,20]. При низких температурах ($\sim 10\text{--}30\text{ К}$) для таких веществ характерна малая концентрация свободных носителей, поэтому их сопротивление достаточно высокое. По мере роста температуры повышается концентрация носителей за счет ионизации примеси и, как следствие, наблюдается падение сопротивления. Когда примесь ионизирована, сопротивление достигает минимума, далее наблюдается рост сопротивления за счет тепловых колебаний решетки. В нашем случае критической точкой изменения поведения электрического сопротивления в зависимости от температуры является $T \approx 260\text{ К}$ (температура стеклования полипропилена). Полимеры при температурах выше температуры стеклования находятся в пластичном состоянии, а при температурах ниже температуры стеклования — в твердом и достаточно хрупком состоянии. При температурах в диапазоне $80\text{--}260\text{ К}$ образцы находятся вблизи перехода металл–диэлектрик. Основным механизмом будем считать механизм туннельного переноса заряда. Наблюдаемые нами при низких температурах зависимости $\rho(T)$ характерны для грязных металлов [21]. В интервале температур $260\text{--}360\text{ К}$ возрастание удельного электрического сопротивления может быть объяснено тепловыми колебаниями решетки — электрон-фононным механизмом.

4. Заключение

В работе получен композитный материал на основе полипропиленовой матрицы и углеродных наполнителей (технический углерод и углеродные нановолокна). Было исследовано поведение ВАХ при различных температурах в диапазоне $T = 80\text{--}360\text{ К}$. В рамках точки зрения статистики Больцмана и теории перколяции найдена теоретическая зависимость силы тока от напряжения, подходящая как для пленочных, так и для блочных образцов при различных температурах. Однако при построении теории не учтена возможность образования не прямых перколяционных цепочек (и за счет этого образование ловушек заряда и различие высоты энергетических барьеров).

Список литературы

- [1] A. Mdarhri, F. Carmona, C. Brossea, P.J. Delhaes. *J. Appl. Phys.* **103**, 054 303 (2008).
- [2] X. Luo, D.D.L. Chung. *Comp. Sci. Technol.* **61**, 317 (2001).
- [3] A. Malliaris, D.T. Turner. *J. Appl. Phys.* **42**, 614 (1971).
- [4] J.M. Keith, J.A. King, B.A. Johnson. *J. New Mater. Electrochem. Systems* **11**, 256 (2008).
- [5] А.Н. Левин. Полиэтилен и полипропилен. ГОСИНТИ, М. (1961) 190 с.
- [6] P.J. Mather, K.M. Thomas. *J. Mater. Sci.* **32**, 1711 (2011).
- [7] D.L. Chung, S. Wang. *Smart Mater. Struct.* **8**, 161 (1999).
- [8] J. Anelim, G. Zakov, O. Mukbaniani. *Chemistry Chem. Technol.* **5**, 75 (2011).
- [9] E. Bilotti, H. Zhang, H. Deng, R. Zhang. *Composit. Sci. Technol.* **74**, 85 (2013).
- [10] О.А. Москалюк, А.Н. Алешин, Е.С. Цобкалло, А.В. Крестьянин, В.Е. Юдин. *ФТТ* **54**, 10, 1994 (2012).
- [11] D. Stauffer, A. Aharony. *Introduction to percolation theory*. 2nd ed. Taylor and Francis Inc., Philadelphia (1994). 156 p.
- [12] Н. Мотт. *Электрон в неупорядоченных структурах*. Мир, М. (1969). 179 с.
- [13] А.Л. Эфрос. *Физика и геометрия беспорядка*. Наука, М. (1982). 120 с.
- [14] P. Sheng. *Phys. Rev. B* **21**, 2180 (1980).
- [15] Y.W. Park, A.J. Heeger, M.A. Druy, A.G. MacDiarmid. *J. Chem. Phys.* **73**, 946 (1980).
- [16] А.В. Kaiser. *Rep. Progr. Phys.* **64**, 1 (2001).
- [17] C.L. Chien, S.H. Lioh. *J. Non-Cryst. Solids.* **61–62**, 1119 (1984).
- [18] L.V. Meisel, P.J. Cote. *Phys. Rev. B* **30**, 1743 (1984).
- [19] P.Y. Yu, M. Cardona. *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*. Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y. (2002). 560 p.
- [20] Дж. Слэтер. *Диэлектрики, полупроводники, металлы*. М.: Мир, (1969). 350 с.
- [21] B.L. Altshuler, A.G. Aronov. In: *Electron-electron interaction in disordered system. Modern problems in condensed matter science*. North-Holland Physics Publ., (1985). V. 10. 690 p.