

Нелинейное сопротивление полимерных нанокомпозитов с присадкой углеродных нанотрубок в условиях перколяции

© Г.С. Бочаров,¹ А.В. Елецкий,¹ А.А. Книжник^{2,3}

¹ Национальный исследовательский университет „МЭИ“,
111250 Москва, Россия

² Национальный исследовательский центр „Курчатовский институт“,
123182 Москва, Россия

³ ООО КИНТЕХЛАБ,
123182 Москва, Россия
e-mail: Eletsii@mail.ru

(Поступило в Редакцию 7 октября 2015 г. В окончательной редакции 13 января 2016 г.)

Проанализированы электрические свойства полимерного нанокомпозита с присадкой углеродных нанотрубок. Рассмотрено состояние системы, близкое к перколяционному порогу, когда перенос заряда осуществляется по единственному перколяционному пути. Для этого состояния вычислена вольт-амперная характеристика перколяционной цепи углеродных нанотрубок в предположении, что сопротивление контактов между соседними нанотрубками много больше сопротивления самих нанотрубок. В соответствии с выводами недавних работ расстояние между соседними нанотрубками, находящимися в контакте, предполагается распределенным по случайному закону. Показано, что в рассматриваемых условиях вольт-амперная характеристика существенно отличается от линейной, что указывает на неомический характер проводимости нанокомпозитов рассматриваемого типа. Обсуждена зависимость вольт-амперной характеристики от дисперсии функции распределения контактов по расстояниям.

Введение

Полимерные композиты с присадкой углеродных нанотрубок (УНТ) (см., например, [1–6] и цитированные там работы) сочетают в себе привлекательные качества полимерных материалов (гибкость, упругость, пластичность, прозрачность, низкий удельный вес, невысокая стоимость и др.) с проводящими свойствами, которые обусловлены электрическими характеристиками УНТ. Проводимость таких композитов имеет перколяционную природу, в соответствии с которой перенос заряда происходит по проводящим каналам, образующимся в полимерной матрице в результате контакта соседних нанотрубок. Перколяционная проводимость имеет пороговый характер, так что при превышении некоторого критического порогового значения концентрации проводящей присадки проводимость композита возрастает на 10–12 порядков величины, а материал переходит из класса диэлектриков в разряд проводников.

Интерес к использованию УНТ в качестве проводящей присадки к полимерным материалам продиктован двумя основными свойствами нанотрубок — их достаточно высокой электропроводностью и чрезвычайно высоким аспектным отношением (отношение длины к диаметру), которое может достигать значений 10^3 – 10^4 . Поскольку, как следует из выводов классической теории перколяции [7–11], положение перколяционного порога обратно пропорционально аспектному отношению частиц проводящей присадки, добавления уже небольшого количества УНТ (порядка 0.01–0.1%) достаточно для получения проводящего композита на основе полимера.

В настоящее время опубликовано значительное количество экспериментальных и теоретических работ,

направленных на установление электрических характеристик полимерных нанокомпозитов с присадкой УНТ (многие из этих работ процитированы в обзорах [2,3]). Моделирование электрических характеристик таких композитов производится обычно с использованием метода Монте-Карло, в соответствии с которым перколяционная цепь формируется в результате случайного распределения нанотрубок по объему полимерной матрицы. При этом сравнение результатов модельных расчетов с соответствующими экспериментальными данными указывает на близкое совпадение вычисленного и измеренного положения перколяционного порога проводимости для таких композитов. Что же касается абсолютного значения проводимости композита в окрестности перколяционного порога, то результаты расчета этого параметра с использованием метода Монте-Карло, как правило, на 2–4 порядка превышают соответствующие экспериментальные значения [3,6]. Как показывает анализ, выполненный в [3,6], причиной такого несоответствия является несовершенство контакта между нанотрубками, составляющими перколяционную цепь. Электрическое сопротивление контакта между нанотрубками обычно на несколько порядков превышает сопротивление самих нанотрубок, поэтому проводимость полимерного нанокомпозита с присадкой УНТ практически полностью определяется сопротивлением контактов между нанотрубками. При этом характер переноса заряда через контакт определяется явлением туннелирования электрона через потенциальный барьер, разделяющий соседние нанотрубки. Вероятность туннелирования весьма резко, экспоненциальным образом, зависит от расстояния между соседними нанотрубками.

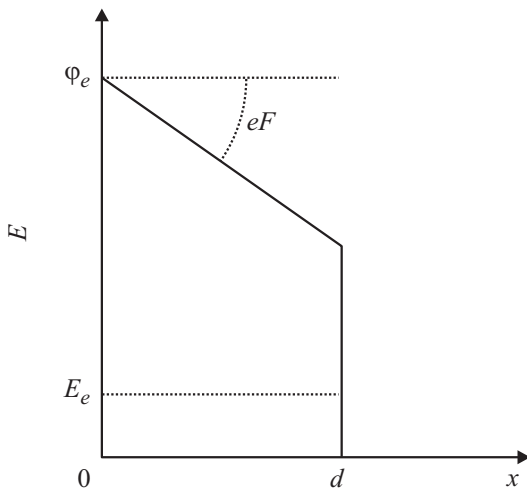


Рис. 1. Форма потенциального барьера, который разделяет электроны, принадлежащие нанотрубкам, находящимся в контакте.

К тому же в области контакта может находиться одна или несколько молекул полимера, затрудняющих процесс переноса заряда [3,12]. При приложении внешнего электрического поля форма барьера изменяется, так что вероятность преодоления барьера возрастает с ростом напряженности электрического поля. Тем самым проводимость полимерных композитов с присадкой УНТ оказывается зависящей от напряженности электрического поля, а сами композиты проявляют себя как неомические проводники. Указанная зависимость сопротивления нанокомпозитов с присадкой УНТ от приложенного напряжения является предметом исследования настоящей работы. Задача определения проводимости перколяционной сети с учетом эффекта туннелирования электронов через контакты, обладающие различными характеристиками, представляется достаточно сложной в техническом отношении. Однако некоторые заключения об электрических свойствах такой сети в окрестности перколяционного порога могут быть сделаны в рамках относительно простого модельного подхода, в соответствии с которым в системе имеется один перколяционный канал, составленный большим количеством нанотрубок, находящихся в неидеальном контакте.

Сопротивление единичного контакта

Анализируя зависимость сопротивления контакта между двумя близкорасположенными нанотрубками от расстояния между соседними УНТ и разности потенциалов между ними, будем считать, что электроны проводимости индивидуальной нанотрубки находятся в одномерной прямоугольной потенциальной яме, глубина которой определяется величиной работы выхода электрона ϕ_e . Значение этого параметра составляет примерно 5 eV, что более чем на два порядка превышает характерное значение кинетической энергии электронов

проводимости ($E_e \sim 300$ К). Тем самым переход электрона от одной УНТ к другой происходит в результате туннелирования через прямоугольный барьер высотой $\phi_e - E_e$. При наложении электрического поля напряженностью F форма барьера изменяется (рис. 1), так что вероятность туннелирования электрона с энергией E_e , согласно известному результату квазиклассического приближения [13], выражается через параметры барьера и напряженность электрического поля следующим соотношением:

$$W \approx \exp \left(-\frac{2}{\hbar} \int_0^d \sqrt{2m_e(U(x) - E_e)} dx \right). \quad (1)$$

Здесь $U(x) = \phi_e - eFx$, m_e , e — масса и заряд электрона, d — ширина барьера, определяемая расстоянием между нанотрубками.

Интегрирование (1) приводит к следующему выражению:

$$W \approx \exp \left[-\frac{4\sqrt{2m_e}}{3\hbar eF} (\phi_e - E_e)^{3/2} \left(1 - \left(1 - \frac{eF}{\phi_e - E_e} d \right)^{3/2} \right) \right]. \quad (2)$$

Отсюда следует, что сопротивление контакта следующим образом зависит от напряженности электрического поля и расстояния между нанотрубками d :

$$R_c = R_0 \exp \left[\frac{4\sqrt{2m_e}}{3\hbar eF} (\phi_e - E_e)^{3/2} \left(1 - \left(1 - \frac{eF}{\phi_e - E_e} d \right)^{3/2} \right) \right], \quad (3)$$

где R_0 — сопротивление контакта при нулевом расстоянии. Величина R_0 , вообще говоря, сложным образом зависит от соотношения между хиральностями и диаметрами нанотрубок, находящихся в контакте [3], однако здесь для определенности мы будем полагать это значение единым для всех контактов и равным баллистическому сопротивлению $R_0 = \hbar/2e^2 = 12.94$ kΩ.

При таком предположении разброс в значениях контактного сопротивления определяется лишь разбросом расстояний между соседними нанотрубками. При этом, поскольку показатель экспоненты в соотношениях (2), (3) по абсолютному значению много больше единицы, значение сопротивления контакта весьма чувствительно к расстоянию между нанотрубками.

Сопротивление перколяционной цепи

При малом превышении перколяционного порога в системе имеется единственная последовательно соединенная цепь, составленная из близкорасположенных друг к другу нанотрубок. В этом случае электрическое сопротивление композита R представляет собой сумму

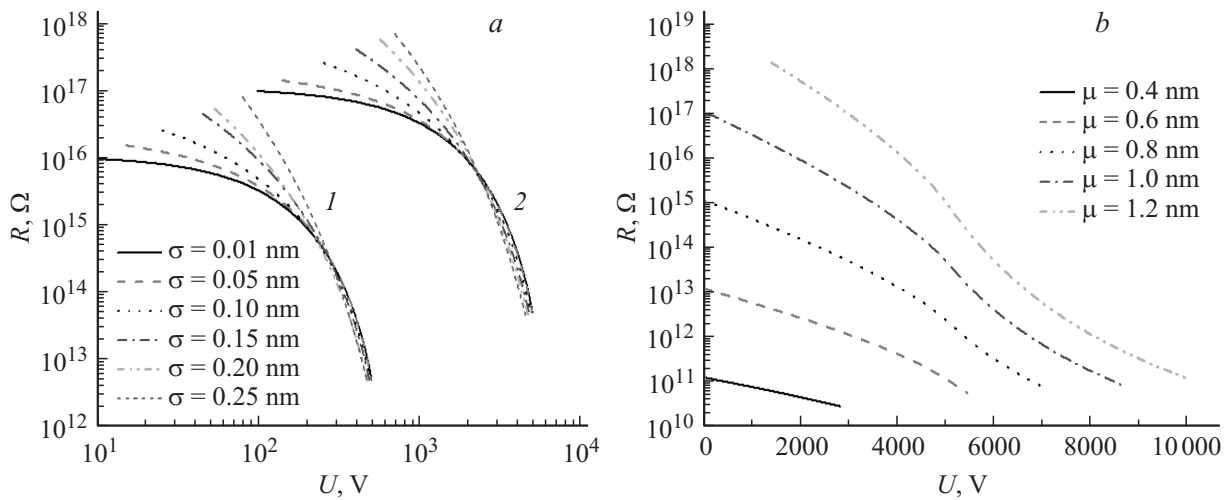


Рис. 2. Зависимости сопротивления перколяционной цепи от приложенного напряжения, вычисленные для различных параметров цепи: *a* — $\mu = 1$ nm, количество контактов $n = 100$ (1) и 1000 (2); *b* — $\sigma = 0.01$ nm, количество контактов $n = 1000$.

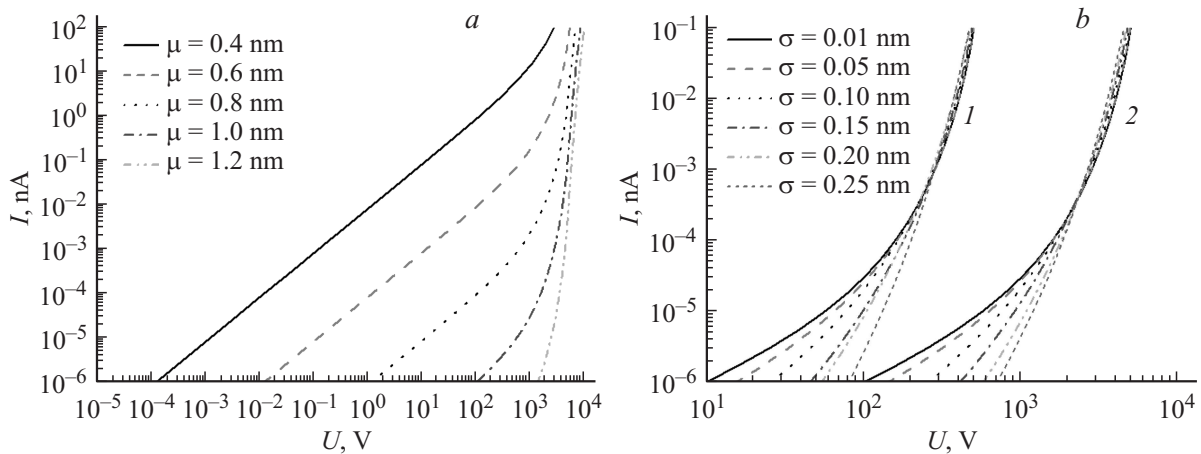


Рис. 3. ВАХ перколяционных цепей, вычисленные для различных значений параметров σ , μ и n : *a* — $\sigma = 0.01$ nm, количество контактов $n = 1000$; *b* — $\mu = 1$ nm, $n = 100$ (1) и 1000 (2).

сопротивлений нанотрубок R_i , составляющих перколяционный путь, и соответствующих контактов между ними R_{ci} :

$$R = \sum_{i=1}^n (R_i + R_{ci}). \quad (4)$$

При этом, исходя из предположения, что сопротивление нанотрубок много меньше сопротивления контактов $R_i \ll R_{ci}$, будем пренебрегать сопротивлением нанотрубок в соотношении (4). В случае, если для какого-нибудь контакта это предположение нарушается, две нанотрубки, находящиеся в контакте, должны рассматриваться как одна. Тем самым соотношение (4) с учетом (3) принимает форму

$$R = R_0 \sum_{i=1}^n \exp \left[\frac{4\sqrt{2m_e}}{3\hbar e F_i} (\varphi_e - E_e)^{3/2} \times \left(1 - \left(1 - \frac{eF_i}{\varphi_e - E_e} d_i \right)^{3/2} \right) \right], \quad (5)$$

где d_i — толщина i -го контакта, $F_i = U_i/R_{ci}$ — напряженность электрического поля i -го контакта, U_i — напряжение на i -м контакте.

В условиях постоянного тока I через перколяционную цепь напряжение на каждом из контактов U_i связано с сопротивлением контакта очевидным соотношением

$$U_i = IR_{ci}, \quad (6)$$

поэтому при заданных значениях тока через перколяционную цепь и расстояний между нанотрубками d_i зависимость сопротивления цепи от приложенного напряжения $U = \sum_{i=1}^n U_i$ позволяет определить вольт-амперную характеристику (ВАХ) нанокомпозита. При этом, как видно из представленных выше соотношений, сопротивление перколяционной цепи существенным образом зависит от приложенного напряжения и соответственно от тока, т.е. проводимость нанокомпозитов с присадкой

УНТ имеет существенно нелинейный, неомический характер.

С целью учета статистического разброса расстояний между нанотрубками, находящимися в контакте, при расчете электрического сопротивления нанокомпозитов в состоянии перколяции предполагалось, что расстояние d между нанотрубками, находящимися в контакте, характеризуется нормальным распределением

$$P(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(d-\mu)^2}{2\sigma^2}\right]. \quad (7)$$

Здесь $P(d)$ — нормированная на единицу плотность вероятности данного расстояния, μ — среднее значение этого параметра, σ — среднеквадратичный разброс. Мы предполагаем, что разброс расстояний много меньше соответствующего среднего значения $\sigma \ll \mu$, так что нормировочный множитель в распределении (7) соответствует интегрированию в бесконечных пределах (от 0 до ∞). При проведении расчетов выборка расстояний d_1, d_2, \dots, d_n производилась случайным образом с помощью генератора случайных чисел с учетом распределения вероятности (7). Расчеты проводились для различных значений μ и σ , а также для различного количества n нанотрубок, составляющих перколяционную цепь. При этом для каждой выбранной пары значений μ и σ сопротивление рассчитывалось многократно, с различными выборками d_1, d_2, \dots, d_n .

Результаты расчетов зависимостей сопротивления перколяционных цепей различной длины от приложенного напряжения, проведенных для различных значений μ и σ , а также для различного количества n нанотрубок, составляющих перколяционную цепь, представлены на рис. 2. Существенное снижение сопротивления цепи с ростом приложенного напряжения указывает на нелинейный, неомический характер проводимости нанокомпозитов. Следует отметить, что степень зависимости сопротивления перколяционной сети от приложенного напряжения возрастает по мере увеличения дисперсии распределения расстояний между нанотрубками в контакте σ при малых значениях $\sigma \approx 0.01\mu$, указанная зависимость проявляется в области существенно более высоких значений приложенного напряжения. Отметим также, что рассматриваемый эффект более ярко выражен при большем числе нанотрубок, составляющих перколяционную цепь.

ВАХ нанокомпозитов в условии перколяции

Установленная выше зависимость сопротивления перколяционной цепи от приложенного напряжения естественным образом отражается на характере ВАХ нанокомпозита с присадкой УНТ в условии перколяции. Результаты расчетов ВАХ, проведенных для различных значений среднего расстояния между УНТ в контакте μ и дисперсии распределения этого параметра σ , показаны на рис. 3. Как видно из представленных данных,

степень отклонения ВАХ от линейной возрастает по мере увеличения среднего расстояния μ между УНТ и по мере уменьшения дисперсии распределения этого параметра σ .

Рассматриваемая здесь зависимость проводимости нанокомпозитов с присадкой УНТ от приложенного напряжения наблюдалась экспериментально в работах [4,5]. Однако прямое сравнение измеренных в работах [4,5] ВАХ с соответствующими теоретическими зависимостями, полученными в настоящей работе, затруднено, поскольку, во-первых, в цитированных работах не приводятся характеристики УНТ, а во-вторых, в этих экспериментах содержание УНТ существенно превышает перколяционный порог, так что перенос заряда осуществляется не по одномерной цепи, а по разветвленному перколяционному кластеру. Отсутствие данных о длине и диаметре УНТ, входящих в состав такого кластера, не позволяет сделать правильное заключение о числе контактов между нанотрубками при заданном массовом содержании УНТ, а следовательно, не позволяет рассчитать электрическое сопротивление кластера даже в рамках простой модели. Тем не менее отметим качественное совпадение полученных нами зависимостей сопротивления нанокомпозита с присадкой УНТ от приложенного напряжения. Так, на рис. 4 вычисленные в настоящей работе зависимости сопротивления нанокомпозита с присадкой УНТ от приложенного напряжения сравниваются (в относительных единицах, $R/R_m(U_m)$ — максимальное значение сопротивления) с результатами измерений [4,5]. Отметим близкое совпадение экспериментальных зависимостей [4], полученных при различных температурах для композитов на основе

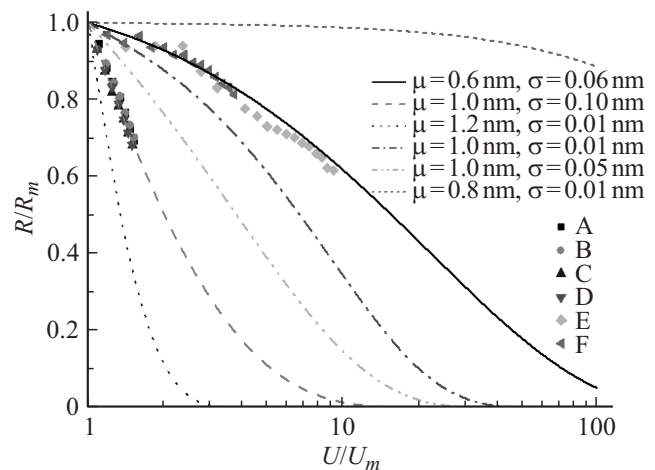


Рис. 4. Сравнение зависимостей сопротивления нанокомпозитов с присадкой УНТ от приложенного напряжения, выраженных в относительных единицах, с результатами измерений [4,5]. Расчеты: количество контактов $n = 1000$, значения μ , σ указаны на рисунке. Экспериментальные точки: А — полиэтилен высокого давления (ПЭВД) + 7% (по массе) многослойных УНТ, $T = 300$ К; В — (ПЭВД) + 5% УНТ, $T = 300$ К; С — (ПЭВД) + 7% УНТ, $T = 200$ К; D — (ПЭВД) + 5% УНТ, $T = 200$ К [4]; E — поливинилбутирал (PVB) + 3% УНТ; F — полидиметилсилоксан (PDMS) + 1% УНТ [5].

полимеров различного типа. Указанные зависимости хорошо описываются в рамках предложенной здесь модели в предположении $\mu = 1 \text{ nm}$ и $\sigma = 0.1 \text{ nm}$. Экспериментальные зависимости [5] соответствуют результатам наших расчетов в предположении $\mu = 0.6 \text{ nm}$ и $\sigma = 0.06 \text{ nm}$. Близкое соответствие измеренных и рассчитанных зависимостей свидетельствует в пользу примененной здесь модели.

Заключение

Как следует из результатов представленного выше качественного анализа и проведенных модельных расчетов, нанокompозиты с присадкой УНТ в условиях перколяционного порога характеризуются нелинейным сопротивлением, величина которого существенно зависит от приложенного напряжения. Это обусловлено тем обстоятельством, что основной вклад в сопротивление перколяционной цепи, образованной УНТ в полимерной матрице, вносит сопротивление контактов между соседними УНТ, так что вклад сопротивления самих УНТ может считаться пренебрежимо малым. Сопротивление контакта критическим образом зависит от приложенного напряжения, поскольку расстояние между соседними УНТ, находящимися в контакте, может быть достаточно большим. Этому способствует возможность попадания в область контакта молекул полимерной матрицы, наличие которых затрудняет процесс туннелирования электронов через контактный промежуток [3,14].

Отмеченная в настоящем сообщении зависимость сопротивления нанокompозитов с присадкой УНТ от приложенного напряжения заставляет с вниманием относиться к справочным данным о сопротивлении таких нанокompозитов. Подобные данные содержатся, в частности, в обзорах [2,3], где, однако, не указано, к каким значениям напряжения относятся приводимые значения проводимости. По-видимому, при измерении проводимости (сопротивления) нанокompозитов уделяется недостаточное внимание возможной зависимости этих параметров от приложенного напряжения, что не позволяет сделать правильный вывод о характере контактного сопротивления.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Мегагранта № 14.Z50.31.0002, в рамках государственной программы „Организация проведения научных исследований“ 2014/123 (№ 1154), в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности 2014/123 (№ 2300) и при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-29-04071.

Список литературы

- [1] Coleman J.N., Curran S., Dalton A.B., Davey A.P., McCarthy B., Blau W., Barklie R.C. // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58. N 12. P. R7492.
- [2] Bauhofer W., Kovas J. // Compos. Sci. Technol. 2009. Vol. 69. N 10. P. 1486–1498.
- [3] Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В., Kenny J.M. // УФН. 2015. Т. 185. Вып. 3. С. 225–270.
- [4] Barone C., Pagano S., Neitzert H.C. // J. Appl. Phys. 2011. Vol. 110. P. 113 716 (2011).
- [5] Chiolerio A., Castellino M., Jagdale P., Giorcelli M., Bianco S., Tagliaferro A. Carbon nanotubes–polymer nanocomposites / Ed. by S. Yellampalli. Rijeka, Croatia: InTech. 2011. P. 215.
- [6] Terenzi A., Natali M., Petrucci R., Rallini M., Peponi L., Eletsii A., Knizhnik A., Popov P., Potapkin B., Kenny J.M. // Polym. Composit. 2015. DOI: 10.1002/pc.23565.
- [7] Сарычев А.К., Шалаев В.М. Электродинамика метаматериалов. М.: Научный мир, 2011. 224 с.
- [8] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. // УФН. 1975. Т. 117. Вып. 11. С. 401–435.
- [9] Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. London: Taylor & Francis, 1992. 179 p.
- [10] Sahimi M. Applications of percolation theory. London: Taylor & Francis, 1994. 258 p.
- [11] Kirkpatrick S. // Rev. Mod. Phys. 1973. Vol. 45. N 4. P. 574–588.
- [12] Grimaldi C., Mionic M., Gaal R., Forro L., Magrez A. // Appl. Phys. Lett. 2013. Vol. 102. N 22. P. 223 114.
- [13] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. М.: Наука, 1989. 768 с.
- [14] Yu Y., Song G., Sun L. // J. Appl. Phys. 2010. Vol. 108. N 8. P. 084 319.