

УДК 539.2:537.31

# Електрична і оптична перколяція в системах на основі поліпропіленгліколю та вуглецевих нанотрубок

Е.А. Лисенков<sup>1</sup>, Ю.В. Яковлев<sup>2</sup>, В.В. Клепко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського  
24, вул. Нікольська, Миколаїв, 54030, Україна

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Методами імпедансної спектроскопії і спектрофотометрії проведено дослідження електричних та оптичних властивостей систем на основі поліпропіленгліколю і карбонанотрубок. Виявлено, що електропровідність зростає, а оптична проникність спадає зі збільшенням вмісту нанотрубок у системі, проявляючи перколяційну поведінку. У рамках скейлінгового підходу були проаналізовані концентраційні залежності електропровідності та оптичної проникності. Показано, що для цієї системи поріг оптичної перколяції становить 0,01 %. Результати досліджень описані в рамках моделі критичної перколяції.*

**Ключові слова:** перколяція, поліпропіленгліколь, карбонанотрубки, скейлінг.

## Вступ.

На сьогодні велика увага приділяється дослідженню властивостей конденсованих середовищ, розміри структурних складових яких співрозмірні з міжатомними відстанями. До таких середовищ належать нанокристалічні фрактальні агрегати, нанокомпозити, властивості яких багато в чому визначаються не тільки властивостями матриці та наповнювача, з яких вони складаються, але більшою мірою поверхнею розподілу і розмірами агрегатів, що формують структуру [1, 2].

Більшість аномалій фізичних властивостей (магнітних, оптичних, електричних, механічних та інших) спостерігаються в нанонаповнених композитах з концентрацією наповнювача поблизу порога перколяції ( $p_c$ ), коли наночастки формують провідну кластерну структуру в діелектричній матриці [3, 4]. Точність визначення порога перколяції і визначає, зрештою, можливість отримання комплексу унікальних фізичних властивостей нанокомпозитів і стає найважливішим елементом прогресу цього наукового напрямку.

Полімерні нанонаповнені системи з покращеними фізичними властивостями дуже широко застосовуються у промисловості для виготовлення тонкоплівкових транзисторів [5], діодів [6], електричних фільтрів [7], хімічних датчиків [8] та емісійних пристроїв [9], тому їх дослідження дуже актуальне.

У цій роботі основна увага була зосереджена на двох фундаментальних фізичних властивостях нанонаповнених систем: електропровідність і оптична прозорість. Дослідження саме цих властивостей не тільки

викликає фундаментальний інтерес, а й важливе з прикладної точки зору завдяки застосуванню таких систем для створення прозорих електропровідних покриттів [10] і нанокомпозитних оптичних сенсорів, які здатні реєструвати хімічні речовини у водному середовищі [11].

## Експериментальна частина.

Для дослідження використовували модельні системи на основі поліпропіленгліколю (ППГ) та вуглецевих нанотрубок (ВНТ).

Поліпропіленгліколь  $M_w = 400$ , виробництва компанії Aldrich використано як полімерну матрицю. Багатошарові КНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені методом CVD за вмісту мінеральних домішок 0,1 %. Пітома поверхня 190 м<sup>2</sup>/г, зовнішній діаметр 20 нм, довжина 5÷10 мкм [12]. Пітома електропровідність ( $\sigma$ ) спресованих КНТ (за тиску 15 ТПа) вздовж осі стиснення становить 10 См/см.

Перед використанням ППГ зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 2–6 год. за температури 80–100 °С і залишкового тиску 300 Па. Зразки були виготовлені методом ультразвукового змішування за нормальних умов ультразвуковим диспергатором УЗН 22/44. Вміст наповнювача становив 0,1±2,0 % мас. (далі %).

Дослідження електричних властивостей проводили за методом імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000 (Росія). Зразок поміщали між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну ( $Z'$ ) та уявну ( $Z''$ ) частини імпедансу.

Із залежностей комплексного імпедансу була визначена електропровідність за постійного струму за методикою, описаною в [13]:  $\sigma_{dc} = \frac{d}{SR_{dc}}$ , де:  $S$  – площа зразка;  $d$  – товщина зразка. Виміри проводили за кімнатної температури в частотному діапазоні 1 Гц – 2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм.

Оптичні властивості досліджуваних систем визначали за допомогою спектрофотометра SPECORD UV VIS (Німеччина) у видимій області в діапазоні 30500–12500  $\text{см}^{-1}$  (330–800 нм). Джерелом випромінювання у зазначеній області є лампа накаливання 6В. Спектри записані в режимі оптичного пропускання (від 0 до 100 %). Інтенсивність прохідного та розсіяного світлового потоку визначали на довжині хвилі  $\lambda = 550$  нм.

**Результати дослідження та їх обговорення.**  
**Електрична перколяція.**

Наповнені КНТ полімерні системи, що мають провідні властивості, завдяки гнучкості та нанорозмірам нанотрубок характеризуються дуже низькою критичною перколяційною концентрацією (порогом перколяції). Перехід діелектрик-провідник частково описується перколяційною теорією, яка, зазвичай, використовується для встановлення відношення між мікроструктурою цих систем та їхніми фізичними властивостями [14–16]. Згідно з перколяційною теорією, у системах після порога перколяції співвідношення між провідністю та вмістом провідного нанонаповнювача описується за допомогою скейлінгового закону [15]:

$$\sigma \propto (p - p_c)^t \text{ при } p > p_c, \quad (1)$$

де:  $\sigma$  – провідність системи;  $p$  – масова частка провідного нанонаповнювача;  $p_c$  – критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході

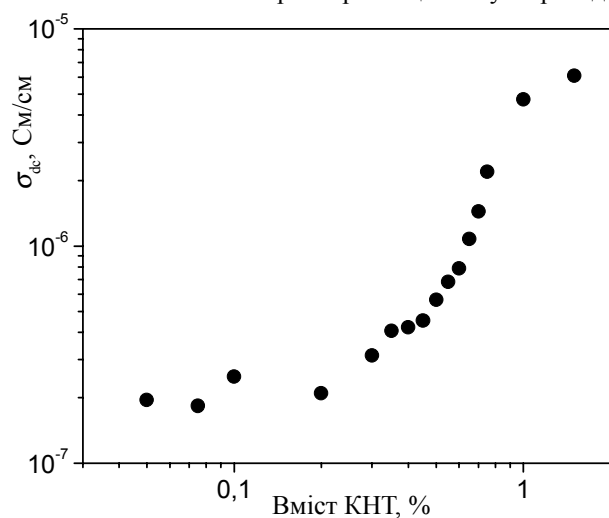


Рис. 1. Залежність провідності за постійного струму системи ППГ–КНТ від вмісту нанотрубок за  $T = 293$  К

(порог перколяції);  $t$  – показник степеня, критичний індекс провідності, який в основному залежить від топологічної розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери, та від їх взаємодії.

На рис. 1. зображена залежність провідності за постійного струму від вмісту наповнювача для досліджуваних систем ППГ–КНТ. Стрибокподібна зміна провідності пов’язана з явищем перколяції і спостерігається в концентраційному діапазоні 0,4–0,6 %. За вмісту 0,7 % КНТ провідність системи майже на півтора порядку вища за провідність до перколяції.

Застосовуючи метод найменших квадратів і рівняння (1) для опису експериментальних даних (рис. 1) визначили значення  $p_c$  і  $t$ , який характеризує структурну організацію нанонаповнювача в композиті та структуру кластерів. Результати апроксимації подані на рис. 2. Значення  $p_c$  для системи ППГ–КНТ, становить 0,45 %, а  $t = 1,43 \pm 0,07$ , що свідчить про утворення тривимірної просторової перколяційної сітки з кластерів нанотрубок [17, 18]. Низьке значення  $p_c$  для цієї системи пояснюється великою анізотрією форми КНТ (відношення довжина/діаметр становить приблизно 100–200).

Значення  $t$  значно нижче за теоретичне значення  $t \approx 2$ . Згідно з [17], значення  $t \approx 2$  передбачає статистичний розподіл провідних частинок у діелектричному середовищі. Такі низькі значення  $t$  дуже близькі до значень, отриманих для систем поліепоксид–КНТ ( $t = 1,2$ ) [14] і полівініловий спирт–КНТ ( $t = 1,36$ ) [19]. У нашому випадку низьке значення  $t$  не вказує на зменшення розмірності системи, а, очевидно, пояснюється процесами агрегації КНТ після приготування цих систем. На нашу думку, формування провідної сітки завдяки сильному притягання між індивідуальними КНТ не є статистичним перколяційним процесом, який

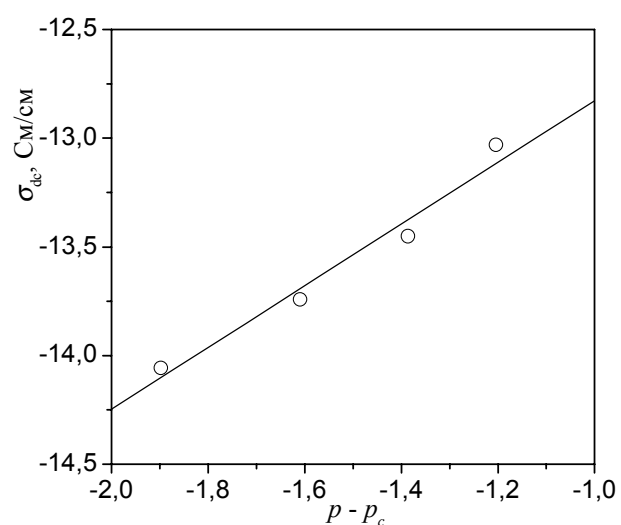


Рис. 2. Залежність провідності системи ППГ–КНТ у координатах рівняння (1). Суцільна лінія – апроксимація рівняння (1)

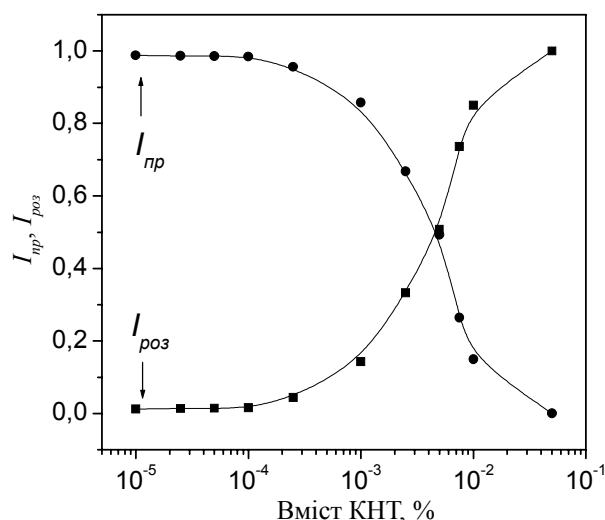


Рис. 3. Концентраційна залежність інтенсивності прохідного ( $I_{пр}$ ) і розсіяного ( $I_{роз}$ ) світла для системи ППГ-ВНТ

передбачає рівномірне розподілення частинок нанонаповнювача.

#### Оптична перколяція.

Залежність інтенсивності прохідного ( $I_{пр}$ ) та розсіяного ( $I_{роз}$ ) світлового потоку від вмісту нанотрубок подана на рис. 3, з якого видно, що інтенсивність прохідного світла через нанокомпозит спадає зі збільшенням вмісту ВНТ у системі. За вмісту ВНТ приблизно 0,01 % інтенсивність прохідного світла майже дорівнює нулю.

Таке різке зниження  $I_{пр}$  можна пояснити проникненням ВНТ між рівномірно розподіленими ланцюгами ППГ, тобто у нанокомпозитній системі формуються дві фази з різною відбиваючою здатністю. Зі збільшенням вмісту нанотрубок у системі збільшується кількість центрів розсіяння. Отже, більше світла розсіюється, і як результат, оптична проникність середовища знижується.

Отримані результати оптичної проникності системи ППГ-ВНТ можна описати у рамках решіткової перколяційної теорії, згідно з якою, комірки в решітці можуть бути або заповнені або порожні. Згідно з теоретичними роботами, відомо, що ймовірність перколяційного переходу визначається як [17, 20]:

$$P_{\infty}(x) \propto (x - x_c)^b. \quad (2)$$

Якщо припустити, що величина  $p$  на рис. 3. ідентична ймовірності зайняття комірки решітки ( $x$ ), тоді значення порога перколяції ( $x_c$ ), буде еквівалентне  $p_{он}$ . Згідно з цими уявленнями, для оптичних досліджень перколяційне рівняння (2) можна переписати як [21]:

$$I_{роз}(p) = I_0(p - p_{он})^{b_{оп}} \quad (3)$$

вважаючи, що перколяційна ймовірність ( $P_{\infty}(x)$ ) пропорційна інтенсивності розсіяного світла  $I_{роз} = 1 - I_{пр}$ . Рівняння (3) представляє собою оптичну перколяційну модель, яка описує розподіл ВНТ у полімерній матриці. У цьому рівнянні:  $p$  – вміст ВНТ у матриці ППГ;

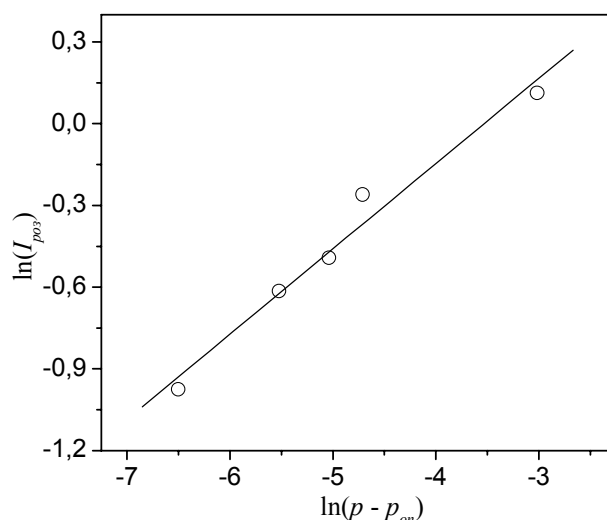


Рис. 4. Залежність інтенсивності розсіяного світла для системи ППГ-КНТ у координатах рівняння (3). Суцільна лінія – апроксимація рівняння (3)

$p_{он}$  – поріг оптичної перколяції, а  $\beta_{он}$  – критичний індекс. При зростанні  $p$  інтенсивність розсіяного світла також зростає, що пов'язано з виникненням флуктуацій густини. З рис. 3. видно, що інтенсивність розсіяного світла різко зростає в інтервалі концентрацій ВНТ  $10^{-3}$ – $10^{-2}$  %. Побудувавши залежність  $I_{роз}(p)$  з рис. 3, у координатах рівняння (2) можна визначити  $\beta_{он}$  оптичної перколяції (рис. 4).

Критичний індекс ( $\beta_{он}$ ), який був визначений із нахилу прямої на рис. 2, становить  $0,31 \pm 0,02$ . Це значення дуже близьке до значення  $\beta_{он} = 0,32$ , отриманого в роботі [21], але відрізняється від теоретично розрахованого  $\beta_{он} = 0,42$  [17]. Відмінності між теоретичним та експериментальним значеннями  $\beta_{он}$ , ймовірно, пов'язані з умовами приготування та дослідження зразків. Рівняння (2) дає можливість точно визначити поріг оптичної перколяції, який для системи ППГ-КНТ становить 0,01 %. Таке значення  $p_c$  на порядок менше ніж значення, отримане для систем ПС-ВНТ у роботі [21]. Така відмінність, на нашу думку, пояснюється використанням нанотрубок різного діаметра (110 нм у роботі [21]), а також різними умовами приготування нанокомпозитних систем.

З аналізу значень порогів перколяції, отриманих за різними методами дослідження, видно, що  $p_{он}$  значно менше такого для електропровідності систем. Згідно з літературними даними, пороги перколяції для одних і тих же систем значно відрізняються залежно від властивості, яка проявляє перколяційну поведінку. Так, наприклад, у роботі [22] було досліджено перколяційну поведінку системи ПЕТ-ВНТ на прикладі електропровідності, в'язкості та модуля пружності. Пороги перколяції, встановлені з концентраційних залежностей електропровідності, в'язкості та модуля пружності, становили:  $p_{c,\sigma} = 0,9$  %;  $p_{c,\eta} = 0,6$  % і  $p_{c,G} = 0,5$  % відповідно.


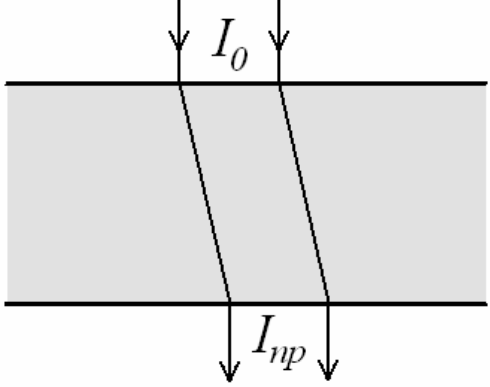
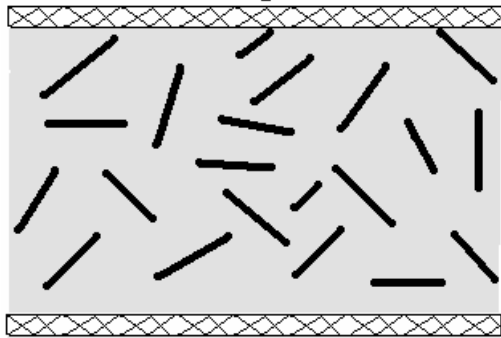
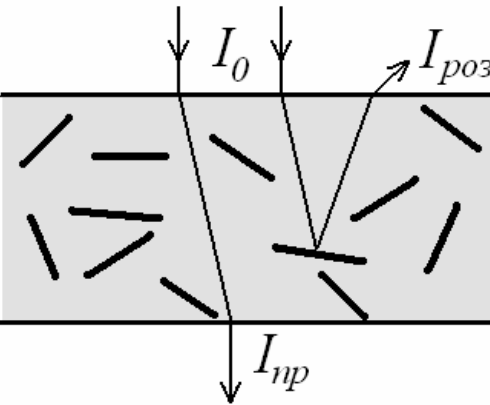
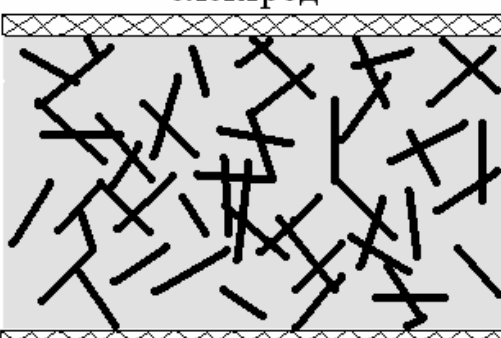
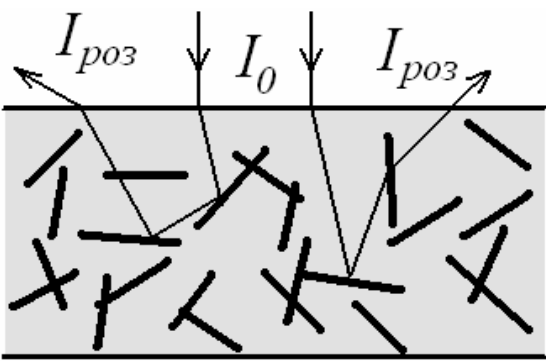
Електрична поведінка		Оптична поведінка
<p>електрод</p>  <p>електрод</p> <p>Ненаповнений ППГ – діелектрик</p>	а	 <p>Оптично проникна система</p>
<p>електрод</p>  <p>електрод</p> <p>Низький вміст ВНТ у системі – діелектрик</p>	б	 <p>Напівпроникна система</p>
<p>електрод</p>  <p>електрод</p> <p>ППГ-ВНТ після порога перколяції – провідник</p>	в	 <p>Непроникна система</p>

Рис. 5. Схематичне зображення відмінності між процесами оптичної та електричної перколяції для: ненаповненого ППГ (а); ППГ з низьким вмістом ВНТ (б); ППГ з вмістом ВНТ, достатнім для утворення нескінченного кластера (в) [21]

Відмінність між оптичною та електричною перколяцією можна прослідкувати на рис. 5 [21], де схематично зображені різні стадії утворення перколяційного кластера. На рис. 5а. показана оптична та електрична поведінка ненаповненої матриці ППГ. На цій стадії провідність дуже мала, а оптична проникність дуже висока. На рис. 5б показано оптичну і електричну поведінку для зразків ППГ-ВНТ за низького вмісту

нанотрубок. У той час як оптична проникність знижується через введення ВНТ (завдяки утворенню двох фаз з різною відбиваючою здатністю), інтенсивність розсіяного світла зростає. Електрична провідність зростає, оскільки починає формуватися провідний канал, в якому до порога перколяції прямих контактів між ВНТ не існує, а перенос заряду відбувається тільки завдяки тунельному ефекту. Згідно з [23], для виникнення

тунельного переносу електронів відстань між нанотрубками повинна становити не менше 5 нм. Після досягнення порога перколяції система ППГ–ВНТ поводить себе так, як показано на рис. 5в. ВНТ утворюють нескінченний провідний кластер, що приводить до різкого зростання електропровідності системи. Однак, при цьому нанокомпозит ППГ–ВНТ розсіює велику кількість фотонів, що відбувається завдяки зростанню рівня гетерогенності системи.

#### Висновки.

У результаті проведених досліджень було показано, що в системі ППГ–ВНТ при невеликому додаванні нанотрубок відбуваються два процеси перколяції: електрична та оптична. Було показано, що явища оптичної та електричної перколяції значно відрізняються як за механізмами, так і за отриманими параметрами. Перколяційні параметри для електричної та оптичної перколяції, такі як пороги перколяції та критичні індекси,

були отримані відповідно до класичної та решіткової перколяційних теорій. Поріг електричної перколяції становить 0,45 %, а поріг оптичної перколяції – 0,01 %.

Аналіз величин порогів перколяції показав, що для системи ППГ–ВНТ поріг оптичної перколяції на порядок нижчий за такі, отримані для інших систем. Завдяки цьому отриманий матеріал дуже перспективний для використання у виробництві полімерних покриттів з контрольованою прозорістю та оптичних сенсорів.

Було встановлено, що поріг електричної перколяції лежить у концентраційному діапазоні, в якому повністю зникає прозорість системи. Цей ефект робить систему ППГ–ВНТ перспективною для використання у оптичних електропровідних матеріалах, тобто візуально спостерігаючи за прозорістю матеріалу можна контролювати його електропровідність.

## Література

1. Калинин Ю.Е., Куцев С.Б., Неретин П.В. и др. // Журнал прикладной химии. – 2000. – **73**, № 3. – С. 439-443.
2. Золотухин И.В., Суходолов Б.Г., Андреевко А.С. и др. // Письма в Журн. эксперим. и теор. физики. – 1997. – **66**, № 8. – С. 556-558.
3. Bykov I.V., Ganhina E.A., Granovsky A.B. et al. // Physics of Solid State. – 2000. – **42**. – P. 487-492.
4. Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V., Stognei O.V. et al // Material Sci. and Engineering. – 2001. – **304-306**. – P. 941-945.
5. Meitl M., Zhou Y., Gaur A. et al. // J. Nano Lett. – 2004. – **4**. – P. 1643-1649.
6. Shiraishi M., Takenobu T., Iwai T. et al. // Chem. Phys. Lett. – 2004. – **394**. – P. 110-119.
7. Li Z., Dharap P., Nagarajaiah S., Barrera E., Kim J. // Adv. Mater. – 2004. – **16**. – P. 640-645.
8. Abraham J., Philip B., Wüchrich A. et al. // Smart Mater. Struct. – 2004. – **13**. – P. 1045-150.
9. Kuttel O., Groening O., Emmenegger C., Schlappbach L. // Appl. Phys. Lett. – 1998. – **73**. – P. 2113-1216.
10. Wu Z., Chen Z., Du X. et al. // Sci. – 2004. – **305**. – P. 1273-1279.
11. Cusano A., Ignacio R., Culshaw M.B. // IEEE Sensors J. – 2008. – **8**, 7. – P. 1052-1054.
12. Лисенков Е.А., Гомза Ю.П., Клепко В.В., Куницький Ю.А. // Фіз. і хімія тверд. тіла. – 2010. – **11**, № 2. – С. 361–366.
13. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. // J. of Polymer Sci. Part B. – Polymer Physics. – 1995. – **33**. – P. 1737-1750.
14. Sandler J.K.W., Kirk J.E., Kinloch I.A., Shaffer M.S.P., Windle A.H. // Polymer. – 2003. – **44**. – P. 5893-5899.
15. Kirkpatrick S. // Phys. Rev. Lett. – 1971. – **27(25)**. – P. 1722-1725.
16. Webman I., Jortner J., Cohen M.H. // Phys. Rev. Part B. – 1977. – **16**, № 6. – P. 2593-2596.
17. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. – London: Taylor and Francis, 1994. – 318 p.
18. Zhang J., Mine M., Zhu D., Matsuo M. // Carbon. – 2009. – № ?. – P. 1311-1320.
19. Kilbride B.E., Coleman J.N., Fraysse J., Fournet P., Cadek M., Drury A., Hutzler S., Roth S., Blau W.J. // J. Appl. Phys. – 2002. – **92**, № 7. – P. 4024-4030.
20. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
21. Kara S., Arda E., Dolastir F., Pekca O. // J. of Colloid and Interface Sci. – 2010. – **344**. – P. 395-401.
22. Hu G., Zhao C., Zhang S., Yang M., Wang Z. // Polymer. – 2006. – **47**. – P. 480-486.
23. Du F., Scogna R.C., Zhou W. et al // Macromolecules. – 2004. – **37**. – P. 9048-9056.

Надійшла до редакції 23 березня 2013 р.

## Электрическая и оптическая перколяция в системах на основе полипропиленгликоля и карбонанотрубок

Э.А. Лысенков, Ю.В. Яковлев, В.В. Клепко

<sup>1</sup>Николаевский национальный университет имени В.А. Сухомлинского  
24, ул. Никольская, Николаев, 54030, Украина

<sup>2</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Методами импедансной спектроскопии и спектрофотометрии проведены исследования электрических и оптических свойств систем на основе полипропиленгликоля и карбонанотрубок. Показано, что электропроводность увеличивается, а оптическая проницаемость падает с увеличением содержания нанотрубок в системе, проявляя перколяционное поведение. В рамках скейлингового подхода были проанализированы концентрационные зависимости электропроводности и оптической проницаемости. Показано, что для данной системы порог оптической перколяции равен 0,01 %. Результаты исследований описаны в рамках модели критической перколяции.*

**Ключевые слова:** перколяция, полипропиленгликоль, карбонанотрубки, скейлинг.

### Electric and optical percolation of systems based on polypropylenglicol and carbon nanotubes

E.A. Lysenkov, Yu.V.Yakovlev, V.V. Klepko

Mykolaiyv National University named after V.O. Sukhomlynskiy  
24, Nikolska St., Mykolayiv, 54030, Ukraine

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine  
48 Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

*It has been studied electrical and optical properties of the systems based on the polypropylene glycol and carbon nanotubes by impedance spectroscopy and spectrophotometry methods. It is shown that conductivity grows and optical permeability decreases with nanotubes content at the system according to the percolation behavior. The concentration dependences of the conductivity and optical permeability have been analyzed within scaling approach. It is shown that optical percolation threshold for this system equals 0,01%. The experimental results have described within critical percolation model.*

**Key words:** percolation, polypropylene glycol, carbon nanotubes, scaling.