

Особливості переносу зарядів у системі поліетиленгліколь / вуглецеві нанотрубки

Е.А. Лисенков^{1,*}, В.В. Клепко²

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

² Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Харківське шосе 48, 02160, Україна

(Одержано 17.06.2013; опубліковано online 17.10.2013)

Використовуючи метод імпедансної спектроскопії проведено дослідження електричних властивостей систем на основі поліетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок поблизу порогу перколяції. Встановлено, що поріг перколяції для даних систем становить 0,5 %, а критичний індекс $t = 1,17$. Виявлено, що між окремими нанотрубками утворюється непровідна полімерна плівка. Використовуючи теоретичні моделі було розраховано товщину плівки, яка становить 7-8 Å та її контактний опір, що складає $3 \cdot 10^5$ Ом. Це пояснює відмінність у провідності чистих нанотрубок та досліджуваної системи після порогу перколяції.

Ключові слова: Перколяційна поведінка, Полімерні наноккомпозити, Електропровідність, Тунелювання, Вуглецеві нанотрубки.

PACS numbers: 73.63.Fg, 74.50. + r

1. ВСТУП

Використання полімерних наноккомпозитів є важливим для тих областей застосування, де потрібні високі питомі значення електричних та механічних характеристик матеріалів. Дисперговані у непровідну полімерну матрицю вуглецеві нанотрубки (ВНТ) значно підвищують електропровідність таких наноккомпозитів. Електропровідність композиту значно залежить від вмісту нанотрубок, морфології провідної перколяційної сітки та числа контактів між ВНТ. Інші фактори, такі як розмір, геометрична форма і твердість електропровідних нанопоповнювачів, їх розподіл, властивості полімерної матриці та методи приготування наноккомпозитів також впливають на електропровідність та процес перколяції [1-6]. При деякому вмісті нанотрубок, завдяки утворенню перколяційної сітки з ВНТ, непровідна полімерна матриця починає проводити електричний струм. Такий процес називається перколяційним, а критична концентрація наповнювача – порогом перколяції.

Однак, утворення перколяційної сітки з нанотрубок ще не свідчить про високу електропровідність системи, завдяки існуванню контактного опору, тобто опору, який виникає в точці дотику двох ВНТ. Для вивчення і опису явища контактної опору для систем, які містили ВНТ, автори провели багато досліджень. Згідно з роботою [7], теоретичні розрахунки показали, що контактний опір між нанотрубками варіюється в межах від 100 кОм до 3,4 МОм і сильно залежить від атомної структури контактних областей та структурної релаксації нанотрубок. Описуючи теоретично експериментальні результати, отримані іншими дослідниками, автори роботи [8] встановили, що контактний опір між вуглецевими нанотрубками у наноккомпозитах становить порядку 10^{13} Ом. Вони також припустили, що такий високий опір виникає завдяки тунельному механізму переносу зарядів між нанотрубками, які утворюють перколяційний кластер. У роботі [9], автори, опираючись на власні ек-

периментальні дані, вивели просте співвідношення між електропровідністю наноккомпозиту, яку можна експериментально визначити, та вмістом наповнювача для області концентрацій вищої за перколяційну. За допомогою даного співвідношення можна розраховувати контактний опір між нанотрубками всередині полімерної матриці, кий не можна виміряти напряму через вплив комплексної електропровідності системи.

Контактний опір може виникати при утворенні непровідної полімерної плівки між точками контакту між двома нанотрубками, завдяки їх змочуванню полімером. Утворення такого непровідного полімерного шару припустили автори роботи [10] під час опису електричних властивостей системи поліамід-ВНТ. Полімерна плівка, якою покриті нанотрубки призводить до зниження провідності системи і заряди між ВНТ рухаються за механізмом тунелювання [11]. Отже, контактний опір у перколяційних системах є одним із визначальних факторів високої електропровідності, тому його вивчення є дуже актуальним. Дана робота присвячена вивченню особливостей переносу зарядів та контактної опору модельних нанопоповнених систем, на основі поліетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Характеристика матеріалів дослідження

Для дослідження використовували наноккомпозити на основі поліетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок.

Поліетиленгліколь $M_w = 400$, виробництва компанії Aldrich, був обраний полімерною матрицею. Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені методом CVD (хімічне осадження парів) при вмісті мінеральних домішок 0,1 %. Питома поверхня – 190 м²/г, зовнішній діаметр 20 нм, довжина (5 ÷ 10) мкм [12]. Питома провідність σ спресованих ВНТ (при тиску 15 ТПа) вздовж осі стиснення становить 10 См/см.

* ealisenkov@mail.ru

Перед використанням ПЕГ зневоднювали нагріванням у вакуумі на протязі 2-6 годин при 80-100 °С при залишковому тиску 300 Па. Наноккомпозити були виготовлені методом ультразвукового змішування при нормальних умовах за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Вміст наповнювача складав (0,1±1,5) мас. %. (далі %).

2.2 Методи дослідження

Дослідження електричних та діелектричних властивостей проводили використовуючи метод 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 при постійному струмі $\sigma_{dc} = d/SR_{dc}$, де: S – площа зразка; d – товщина зразка, використовуючи методику, описану в [13]. Виміри проводили при кімнатній температурі в частотному діапазоні 1 Гц-2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Полімерні системи наповнені ВНТ, що володіють властивостями електропровідності, 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 даних систем та їх фізичними властивостями [14-16]. Згідно з перколяційною теорією, у системах після порогу перколяції, співвідношення між провідністю та вмістом провідного нанонаповнювача, описується за допомогою наступного скейлінгового закону [15]:

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

де σ – провідність системи, p – масова частка провідного нанонаповнювача, p_c – критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (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.

З іншого боку, провідність систем до порогу перколяції можна описати за допомогою іншого скейлінгового закону, який записується як [16]:

$$\sigma \propto (p_c - p)^{-s} \text{ при } p < p_c, \quad (2)$$

де s – критичний індекс.

На рис. 1. зображена залежність електропровідності при постійному струмі від вмісту наповнювача для досліджуваних систем ПЕГ-ВНТ.

Сходинокоподібна зміна провідності, пов'язана з процесом перколяції, спостерігається в концентраційному діапазоні 0,4-0,7 %. При вмісті 0,8 % КНТ електропровідність системи більш ніж на порядок вища за провідність до порогу перколяції.

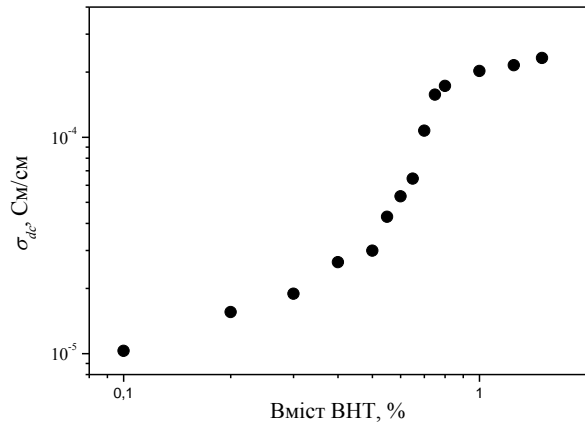


Рис. 1 – Залежність електропровідності при постійному струмі системи ПЕГ-ВНТ від вмісту нанотрубок при $T = 293$ К

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівн. (1) для опису експериментальних даних (рис. 1.) визначили значення порогу перколяції p_c та критичного індексу t , який характеризує структурну організацію нанонаповнювача в композиті та структуру кластерів. Значення порогу перколяції (p_c) для системи ПЕГ-ВНТ, становить 0,5 %, а $t = 1,17 \pm 0,08$, що свідчить про утворення тривимірної просторової перколяційної сітки з кластерів нанотрубок [14]. Низьке значення порогу перколяції для даної системи пояснюється великою анізотрією форми КНТ (відношення довжина/діаметр становить приблизно 100-200) [17].

Значення критичного індексу t значно нижче за теоретичне значення $t \approx 2$. Згідно з [14] значення $t \approx 2$ передбачає статичний розподіл провідних частинок у діелектричному середовищі. Такі низькі значення t дуже близькі до значень, отриманих для систем поліепоксид-КНТ ($t = 1,2$) [18] та поліпропіленгліколь-ВНТ ($t = 1,43$) [6]. У нашому випадку низьке значення критичного індексу t не вказує на зменшення розмірності системи, а, очевидно, пояснюється процесами агрегації ВНТ після приготування даних систем. На нашу думку, формування провідної сітки, завдяки сильному притягання (агрегації) між індивідуальними ВНТ, не є статистичним перколяційним процесом, який передбачає рівномірне розподілення частинок нанонаповнювача.

Згідно з теорією перколяції, використовуючи експериментальні дані для електропровідності до порогу перколяції та рівн. (2) можна визначити критичний індекс s . Методом найменших квадратів було отримано значення $s = 0,63 \pm 0,07$. Значення s дуже близьке до того, що було отримане для систем поліпропіленгліколь-ВНТ [6]. Згідно з [14] s характеризує середнє число ВНТ у будь-якому кластері. З цього порівняння можна зробити висновок, що процеси формування перколяційного кластера у системах на основі поліетерів різної топології, але однікової молекулярної маси, носять подібний характер.

Після досягнення порогу перколяції, провідність системи зростає до значення $2 \cdot 10^{-4}$ См/см (0,8 % ВНТ) та майже не змінюється з подальшим збільшенням вмісту ВНТ. Проте, досягнута провідність наноккомпозиту набагато нижча ніж провідність чистих ВНТ

($\sigma_{CNT} = 10 \text{ См/см}$). Така відмінність у провідностях пояснюється тим, що дисперговані у полімерну матрицю нанотрубки не утворюють прямих контактів між собою, завдяки змочуванню між сусідніми ВНТ утворюється тонка полімерна плівка, що і призводить до зниження провідності. У випадку, коли нанотрубки розділені полімерною плівкою і між ними немає прямих контактів, перенос зарядів може відбуватися згідно з двома механізмами: перескоків (*hopping mechanism*) та тунелюванням (*tunneling mechanism*). Перший полягає у перескоках електронів з однієї нанотрубки на іншу сусідню і по суті подібний до термоелектронної емісії. Такий механізм має місце лише при товщині полімерної плівки між ВНТ близько кількох нанометрів і реалізується при наявності у електронів значної кінетичної енергії, тобто при відносно високих температурах. Коли ж товщина непровідної плівки між ВНТ становить менше 5 нм, згідно із законами квантової механіки існує ненульова ймовірність виявити електрон з іншого боку плівки, тому електрони можуть проходити цей непровідний бар'єр навіть без набуття достатньої для цього енергії. Такий механізм переносу заряду називається тунелюванням.

При рівномірному розподілі наповнювача у непровідній полімерній матриці, провідність за даної температури здійснюється переважно за механізмом тунелювання, а ширина потенціального бар'єру визначається як $\omega \propto p^{-1/3}$. У роботі [19] було запропоновано метод ідентифікації механізму тунелювання у наповнених системах. Згідно з цим підходом при тунелюванні електропровідність системи після порогової перколяції в залежності від вмісту наповнювача змінюється як:

$$\log \sigma \propto p^{-1/3} \quad (3)$$

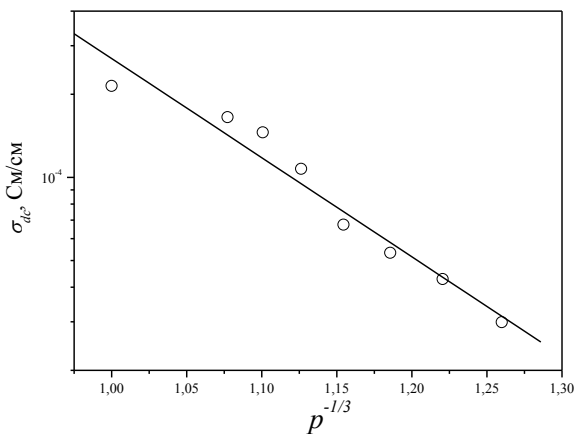


Рис. 2 – Залежність провідності при постійному струмі (у логарифмічному масштабі) від $p^{-1/3}$ для системи ПЕГ-ВНТ. Пряма лінія – лінійна апроксимація

На рис. 2. приведена залежність провідності досліджуваних систем від вмісту ВНТ у координатах рівняння (3). З рис. 2. видно, що експериментальні дані описуються у рамках залежності (3), що свідчить про наявність механізму тунелювання у даних системах.

Для опису процесу переносу заряду згідно з механізмом тунелювання та визначення товщини не-

провідної плівки між ВНТ, у роботах [20, 21] була запропонована наступна модель. Наноккомпозитна система представляється у вигляді сукупності шарів. Опір одного шару є сукупністю паралельно з'єднаних резисторів. Кожен резистор має деякий опір, який позначають $R_{contact}$, і відображає контактний опір між ВНТ та полімерною матрицею у напрямку вздовж деякого сегменту нанотрубки між двома контактами, як схематично показано на рис. 3.

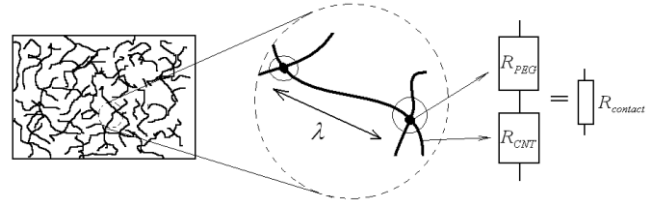


Рис. 3 – Схематичне зображення моделі, представленій у роботі [20]

Товщина одного шару λ рівна відстані між контактами (рис. 3). Досліджуваний зразок товщиною e є набором з e/λ шарів. Електричний опір системи визначається як

$$R = \frac{e}{\lambda} \frac{R_{contact}}{N}, \quad (4)$$

де N – кількість контактів в одному шарі. Приймаючи, що площа досліджуваного зразка рівна S , тоді електрична провідність визначатиметься за наступною формулою:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{e}{S} = \frac{\lambda}{e} \frac{n \lambda S}{R_{contact}} \frac{e}{S} = \frac{n \lambda^2}{R_{contact}}, \quad (5)$$

де n – кількість контактів в одиниці об'єму. Для тривимірної випадкової сітки з волокон n визначається як [20, 21]:

$$n = 4\phi^2 / \pi d^3, \quad (6)$$

де ϕ – об'ємна частка нанотрубок у системі, а d – їх діаметр.

Для тривимірної випадкової сітки з волокон відстань між контактами λ визначається як [20, 21]:

$$\lambda = \pi d / 8\phi. \quad (7)$$

Остаточно, електрична провідність нанонаповненої системи буде виражатися формулою:

$$\sigma = \frac{\pi}{16d} \frac{1}{R_{contact}}. \quad (8)$$

У даній моделі було зроблено два припущення: у кожному шарі сітка з нанотрубок є тривимірною і всі контакти і канали беруть участь у провідності (не враховується агрегація та обірвані канали); всі резистори мають однаковий опір (не враховується розподіл за радіусами ВНТ та зміну товщини полімерного шару) [20].

Контактний опір є сумою R_{PEG} – опору поліетиле-н-гліколевої плівки, товщиною s та площею поверхні

рівною площі контакту між двома нанотрубками, і R_{CNT} – опору ділянки ВНТ між двома контактами:

$$R_{contact} = R_{PEG} + R_{CNT} \quad (9)$$

У моделі також не враховується складність контактної поверхні, а також зроблене припущення, що площа контактної поверхні пропорційна квадрату діаметра нанотрубки: $S_{contact} = d^2$. Це означає, що всі нанотрубки перетинаються одна з одною під прямим кутом, а також товщина полімерної плівки вздовж ділянки ВНТ залишається сталою. Тоді

$$R_{PEG} = \rho_{tunnel} / d^2, \quad (10)$$

де ρ_{tunnel} – опір при тунелюванні для полімерної плівки.

Опір ділянки ВНТ між двома контактами визначається як:

$$R_{CNT} = \frac{1}{\sigma_{CNT}} \frac{4\lambda}{\pi d^2} = \frac{1}{\sigma_{CNT}} \frac{1}{2d\phi} \quad (11)$$

Враховуючи рівняння (8) – (11) можна вивести вираз для електричної провідності композиту

$$\sigma = \frac{\pi}{16d} \frac{1}{\rho_{tunnel}/d^2 + 1/2d\phi\sigma_{CNT}} = \frac{\pi d \phi \sigma_{CNT}}{16\phi\rho_{tunnel}\sigma_{CNT} + 8d} \quad (12)$$

Для визначення ρ_{tunnel} автори робіт [22, 23] використовували моделі, в основу яких покладено квантово-механічні уявлення.

Для систем, до яких прикладені невеликі напруги, тунельний опір можна розрахувати за допомогою моделі Холма [22]:

$$\rho_{tunnel} = \frac{10^{-22}}{2} \frac{X^2}{1+XY} e^{XY}, \quad (13)$$

$$\text{де } X = 7,32 \cdot 10^5 \left(s - \frac{7,2}{\psi_0} \right)$$

$$\text{та } Y = 1,265 \cdot 10^{-6} \left(\psi_0 - \frac{10}{s\epsilon_{PEG}} \right),$$

s – товщина полімерної плівки між ВНТ, ψ_0 – робоча функція для ВНТ, ϵ_{PEG} – діелектрична проникність полімеру.

У роботі [23] Сіммонс удосконалив модель Холма шляхом визначення дійсної форми потенціалу, на відміну від потенціалу параболічної форми у Холма, та отримав наступний вираз для розрахунку густини струму J при тунелюванні:

$$J = \frac{6,2 \cdot 10^{10}}{s^2} \left\{ \psi \cdot \exp \left(-1,025s\psi^{\frac{1}{2}} \right) - (\psi + U_i) \cdot \exp \left(-1,025s(\psi + U_i)^{\frac{1}{2}} \right) \right\}, \quad (14)$$

$$\text{де } \psi = \psi_0 - \left(\frac{U_i}{2s} \right) (s_1 + s_2) - \frac{5,75}{\epsilon_{PEG}\Delta s} \ln \left(\frac{s_2(s-s_1)}{s_1(s-s_2)} \right),$$

$$\Delta s = s_2 - s_1, \quad (15)$$

$$s_1 = \frac{6}{\psi_0 \epsilon_{PEG}}, \quad (16)$$

$$s_2 = s \left(1 - \frac{46}{3s\psi_0 \epsilon_{PEG} + 20 - 2U_i s \epsilon_{PEG}} \right) + \frac{6}{\psi_0 \epsilon_{PEG}} \quad (17)$$

де s – товщина шару тунелювання. Напруга U_i визначається, враховуючи одне перенесення елементарного заряду електрона e через потенціальний бар'єр товщиною s , площею поверхні $S_{contact}$ та електроємністю C :

$$U_i = \frac{e}{C} = \frac{es}{\epsilon_0 \epsilon_{PEG} S_{contact}} \quad (18)$$

Визначивши параметри рівнянь (13)-(18) можна отримати формулу для розрахунку тунельного опору:

$$\rho_{tunnel} = U_i / J \quad (19)$$

Для розрахунку тунельного опору за допомогою обох моделей використовували такі параметри: $\epsilon_{PEG} \approx 11$, $d = 40$ нм, $\psi_0 \approx 4,95$ [24].

Для визначення товщини шару тунелювання автори робіт [20, 21] припустили, що товщина полімерної плівки між ВНТ залежить від об'ємного вмісту нанотрубок за наступним степеневим законом:

$$s = K\phi^\beta, \quad (20)$$

де K та β підгоночні параметри.

На рис. 4. приведена залежність товщини непровідної полімерної плівки між нанотрубками від вмісту ВНТ. З рис. 4. видно, що товщина плівки знижується зі збільшенням концентрації ВНТ у системі. Значення товщини, отримані за допомогою моделі Сіммонса менші за значення, розраховані відповідно до моделі Холма. Різниця у товщині складає менше 1 Å. Ця відмінність пояснюється тим, що обидві моделі для розрахунків використовують різні форми потенціалів. Проте, незважаючи на відмінності, тенденція залежності товщини полімерної плівки від вмісту нанотрубок залишається подібною. Значення товщини непровідної плівки для системи ПЕГ-ВНТ становить 7-8 Å. За даними [25], персистентна довжина макромолекули ПЕГ становить 3,8 Å, а величина статистичного сегмента – 7,6 Å. Отже, відстань між двома нанотрубками, диспергованими у матрицю ПЕГ, рівна одному статистичному сегменту поліетиленгліколевої макромолекули.

Значення товщини плівки у 7-8 Å значно менше ніж значення, отримані у роботах [2] (≈ 18 Å) та [20] (12-20 Å). Така відмінність пояснюється тим, що нанотрубки були дисперговані у різні полімерні матриці з різними значеннями в'язкості, густини та коефіцієнта поверхневого натягу, що приводить до різного змочування ВНТ полімерами.

Для встановлення величини контактної опору між нанотрубками у системі ПЕГ-ВНТ можна використати модель, запропоновану у роботі [9]. Дана модель описує електричні властивості рівномірно диспергованих, нерухомих твердих частинок циліндричної форми. Ці частинки, при з'єднанні між

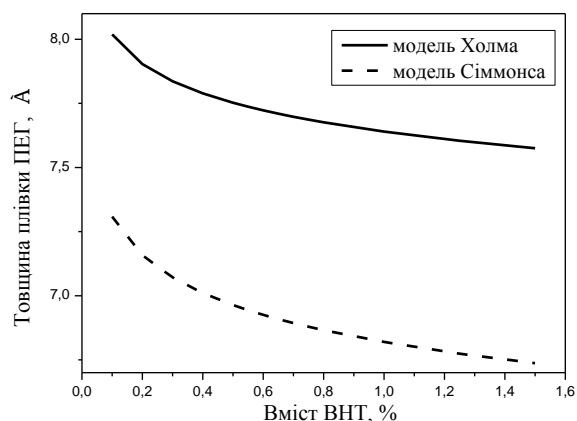


Рис. 4 – Залежність товщини полімерної плівки між нанотрубками від вмісту ВНТ для системи на основі ПЕГ

собою, утворюють сітку з n паралельних каналів, що проходять через зразок. Канали в свою чергу складаються з m стержнів та m контактів. Число паралельних каналів визначається наступним рівнянням:

$$n = \frac{\rho_{matrix} \cdot \varphi}{\rho_{all}} \cdot \frac{V_{sample}}{m \cdot V_{one}}, \quad (21)$$

де V_{sample} – об'єм зразка, V_{one} – об'єм частинки, φ – масова частка ВНТ у системі, ρ_{matrix} та ρ_{all} – густини полімерної матриці та частинки відповідно. Згідно з [9], для системи полімер-ВНТ відношення густини частинок та матриці становить 2 : 1. Число частинок та контактів між ними в одному каналі визначається як:

$$m = \frac{t}{l} \cdot \frac{1}{\varphi^x}, \quad (22)$$

де t – товщина зразка, l – довжина частинки. Вираз (22) описує випадок, коли всі частинки, які експериментально утворюють обірвані канали (окремі кластери), теоретично вбудовуються в перколяційні (неперервні) кластери, тим самим роблячи їх довшими і більш розгалуженими. Ймовірність утворення окремих кластерів велика для низьких концентрацій наповнювача, тому t зростає зі зменшенням вмісту ВНТ у системі. Використовуючи рівняння для паралельного (рівн. (21)) та послідовного (рівн. (22)) з'єднання частинок, які мають свій певний опір, автори роботи [9] запропонували наступний вираз:

$$\sigma \approx \frac{l}{2\pi r^2} \cdot \frac{\varphi^{2x+1}}{R + R_C}, \quad (23)$$

де r та R – радіус і опір окремої частинки відповідно, R_C – опір контакту між двома частинками.

Побудувавши залежність $\log(\sigma)$ від $\log(\varphi)$ після порогу перколяції, можна теоретично розрахувати значення контактної опору R_C . На рис. 5 представлено залежність електропровідності системи від концентрації ВНТ у координатах рівняння (23). Визначивши з рис. 5 такі параметри рівн. (23) як $2x + 1 = 3,9$; та беручи до уваги, що $r = 10$ нм, $l = 5$ мкм, а $R = 0,1$ Ом [12] можна розрахувати R_C . Для системи ПЕГ-ВНТ R_C становить $3 \cdot 10^5$ Ом. Отримане значення контактної опору належить до

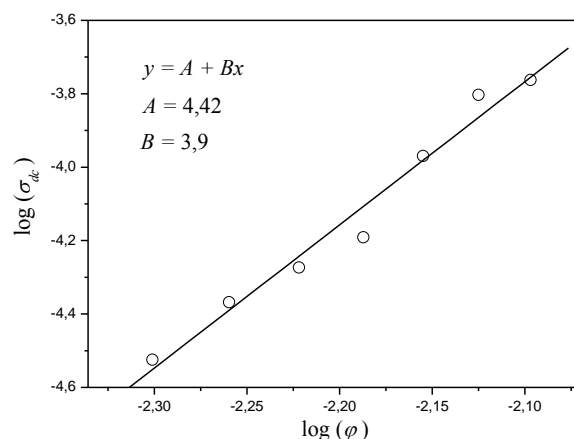


Рис. 5 – Залежність логарифма електропровідності від логарифма масової частки нанотрубок у системі ПЕГ-ВНТ. Прямая лінія – лінійна апроксимація, результати якої наведені на рисунку

діапазону опорів, які були теоретично розраховані у роботі [7]. Також величина, отриманого в даній роботі контактної опору добре корелює з даними, отриманими у роботі [26] для системи полікарбонат-ВНТ ($R_C = 10^5$ Ом) та роботі [9] для системи поліепоксид-ВНТ ($R_C = 10^5$ Ом).

Проте, запропонована у роботі [9] модель має ряд обмежень: не враховується величина агломерації частинок, ступінь змочування ВНТ та їх реальна форма. Тому значення R_C для системи ПЕГ-ВНТ потребує уточнення. Уточнення величин контактної опору та товщини полімерної плівки між нанотрубками стане темою наших подальших публікацій.

4. ВИСНОВКИ

В результаті проведеної роботи було досліджено перколяційні властивості систем на основі ППГ і КНТ та проаналізовано їх використовуючи перколяційну теорію та скейлінговий підхід. В результаті проведених досліджень провідності було визначено поріг перколяції для даних систем, який становить 0,5 %. Використовуючи скейлінговий підхід був визначений критичний індекс $t = 1,17 \pm 0,08$, що свідчить про утворення тривимірної просторової перколяційної сітки з кластерів нанотрубок та значну агрегацію КНТ після приготування зразків. Встановлено, що у системах ПЕГ-ВНТ, завдяки змочуванню, між індивідуальними нанотрубками утворюється непровідна полімерна плівка. В результаті цього, окрім транспорту зарядів через прямі контакти між нанотрубками, реалізується додатковий механізм тунелювання. Використовуючи теоретичні моделі Холма та Сіммонса розраховано товщину полімерної плівки між ВНТ. Відстань між двома нанотрубками, диспергованими у матрицю ПЕГ, рівна $7-8 \text{ \AA}$ та відповідає одному статистичному сегменту поліетиленгліколевої макромолекули. Використовуючи теоретичну модель, розраховано значення контактної опору між нанотрубками. Для системи ПЕГ-ВНТ контактний опір становить $3 \cdot 10^5$ Ом, що є більшим за опір ПЕГ. Наявність контактної опору та його відносно велике значення пояснює той факт, що провідність системи ПЕГ-ВНТ після порогу перколяції значно нижча за провідність нанотрубок у вільному стані.

Особенности переноса зарядов в системе полиэтиленгликоль / углеродные нанотрубкиЭ.А. Лысенков¹, В.В. Клепко²¹ Николаевский национальный университет им. В.А.Сухомлинского
ул. Никольская 24, 54030 Николаев, Украина² Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины,
Харьковское шоссе 48, 02160 Киев, Украина

Используя метод импедансной спектроскопии проведено исследование электрических свойств систем на основе полиэтиленгликоля и углеродных нанотрубок вблизи порога перколяции. Установлено, что порог перколяции для данных систем составляет 0,5 %, а критический индекс $t = 1,17$. Обнаружено, что между отдельными нанотрубками образуется непроводящая полимерная пленка. Используя теоретические модели была рассчитана толщина пленки, которая составляет 7-8 Å и ее контактное сопротивление, которое составляет $3 \cdot 10^5$ Ом. Это объясняет отличие в электропроводности чистых нанотрубок и исследуемой системы после порога перколяции.

Ключевые слова: Перколяционное поведение, Полимерные нанокомпозиты, Электропроводность, Туннелирование, Углеродные нанотрубки.

Features of Charges Transfer in the Polyethylene Glycol / Carbon Nanotubes SystemE.A. Lysenkov¹, V.V. Klepko²¹ Mykolayiv National University named after V.O.Sukhomlynskiy, 24, Nikolska Str., 54030 Mykolayiv, Ukraine² Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske Ave., 02160 Kyiv, Ukraine

The research of the electrical properties of the systems based on polyethylene glycol and carbon nanotubes near-by the percolation threshold is done using the method of impedance spectroscopy. It is established that the percolation threshold for these systems is 0,5%, and critical index $t = 1,17$. It is discovered that non-conducting polymeric film appears between separate nanotubes. The thickness of the film which is 7-8 Å and its contact resistance which is $3 \cdot 10^5$ Ohm were derived using theoretical models. This explains a difference in conductivity of pure nanotubes and probed system after the percolation threshold.

Keywords: Percolation behavior, Polymer nanocomposites, Conductivity, Tunneling, Carbon nanotubes.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- R. Strumpler, J. Glatz-Reichenbach, *J. Electroceram.* **3** No4, 329 (1999).
- Q. Li, Q. Xue, L. Hao, X. Gao, Q. Zheng, *Compos. Sci. Techn.* **68**, 2290 (2008).
- Z. Spitalsky, D. Tasis, K. Papagelis, C. Galiotisa, *Prog. Polym. Sci.* **35**, 357 (2010).
- N.I. Lebovka, E.A. Lysenkov, A.I. Goncharuk, Yu.P. Gomza, V.V. Klepko, Yu.P. Boiko, *J. Compos. Mater.* **45**, 2555 (2011).
- E.A. Lysenkov, N.I. Lebovka, Y.V. Yakovlev, V.V. Klepko, N.S. Pivovarova, *Compos. Sci. Techn.* **72**, 1191 (2012).
- E.A. Lysenkov, Y.V. Yakovlev, V.V. Klepko, *Ukr. Phys. J.* **58** No4, 378 (2013).
- A. Buldum, P.L. Jian, *Phys. Rev. B* **63**, 161403 (2001).
- M. Foygel, R.D. Morris, D. Anez, S. French, V.L. Sobolev, *Phys. Rev. B* **71**, 104201 (2005).
- J.Z. Kovacs, B.S. Velagala, K. Schulte, W. Bauhofer, *Compos. Sci. Techn.* **67**, 922 (2007).
- E. Logakis, C. Pandis, V. Peoglos, P. Pissis, et al., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **47**, 764 (2009).
- B.E. Kilbride, J.N. Coleman, J. Fraysse, *J. Appl. Phys.* **92**, 4024 (2002).
- E.A. Лисенков, Ю.П. Гомза, В.В. Клепко, Ю.А. Куницький, *ФХТТ* **11** №2, 361 (2010).
- A. Kyritsis, P. Pissis, J. Grammatikakis, *J. Polymer. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **33**, 1737 (1995).
- D. Stauffer, A. Aharony, *Introduction to percolation theory* (London: Taylor and Francis: 1994).
- S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1722 (1971).
- I. Webman, J. Jortner, M.H. Cohen, *Phys. Rev. B* **16**, 2593 (1977).
- J. Zhang, M. Mine, D. Zhu, M. Matsuo, *Carbon* **47**, 1311 (2009).
- J.K.W. Sandler, J.E. Kirk, I.A. Kinloch, M.S.P. Shaffer, A.H. Windle, *Polymer* **44**, 5893 (2003).
- M.T. Connor, S. Roy, T.A. Ezquerro, F.J. Balta Calleja, *Phys. Rev. B* **57**, 2286 (1998).
- A. Allaoui, S.V. Hoa, M.D. Pugh, *Compos. Sci. Techn.* **68**, 410 (2008).
- M. Mohiuddin, S.V. Hoa, *Compos. Sci. Techn.* **79**, 42 (2013).
- R. Holm, *Electric contacts: theory and application* (New York: Springer-Verlag: 1967).
- J.G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- M. Shiraishi, M. Ata, *Carbon* **39**, 1913 (2001).
- H. Lee, R.M. Venable, A.D. MacKerell, R.W. Pastor, *Biophys. J.* **95**, 1590 (2008).
- P. Poetschke, S.M. Dudkin, I. Alig, *Polymer* **44**, 5023 (2003).