

PACS numbers: 61.30.Gd, 62.23.Pq, 64.75.Xc, 72.80.Nh, 78.30.Jw, 81.70.Pg, 82.70.Dd

## Міжфазові взаємодії та електрична провідність в композитах вуглецеві нанорурки/рідкий кристал

М. Лебовка, А. Гончарук, Ю. Бойко, Л. Лисецький\*, Г. Пучковська\*\*,  
Т. Гаврилко\*\*, Я. Баран\*\*\*, М. Дрозд\*\*\*

*Інститут біологічної хімії НАН України,  
бульв. Акад. Вернадського, 42,  
03680, МСП, Київ-142, Україна*

*\*Інститут сцинтиляційних матеріалів,  
НТК «Інститут монокристалів» НАН України,  
просп. Леніна, 60,  
61001 Харків, Україна*

*\*\*Інститут фізики НАН України,  
просп. Науки, 46,  
03028 Київ, Україна*

*\*\*\*Institute of Low Temperature and Structure Research,  
Polish Academy of Sciences,  
50-950 Wroclaw, Poland*

Методами ДСК, ІЧ-спектроскопії та мірювання електропровідності досліджено поведінку багатошарових вуглецевих нанорурок (НР), диспергованих у мезогенній матриці (ЕББА). Результати свідчать про наявність сильної інтеграції між НР і ЕББА в інтервалі концентрацій НР між 0,05 і 1% мас. Втілення НР в ЕББА призводить до підвищення температур фазових переходів як з нематичної до ізотропної, так і з кристалічної до нематичної фази. Дані ІЧ-спектроскопії свідчать про підвищення енергії міжфазової взаємодії при підвищенні концентрації НР. Дані з електричної провідності підтверджують присутність перколяційного переходу за концентрацій НР, вищих за 0,05–0,1% мас. Нелінійні залежності електричної провідності від прикладеної напруги свідчать про важливість стрибкового механізму транспорту заряду та наявність широкого розподілу значень висоти стрибкових бар'єрів.

Behaviour of the multiwall carbon nanotubes (NT) dispersed inside the mesogene matrix (EBBA) is studied by DSC, IR spectroscopy, and electrical conductivity measurements. The results show the presence of strong integration of NTs in EBBA within the range of NT concentrations from 0.05 to 1 wt.%. Incorporation of NTs into EBBA increases the temperature of both nematic–isotropic and crystal–nematic transitions. IR data point to the in-

crease of the energy of interface interaction with NTs concentration. Electrical-conductivity data demonstrate existence of the percolation threshold at NT concentrations exceeding 0.05–0.1 wt.%. The observed nonlinear dependences of electrical conductivity on the applied voltage and frequency bear witness to importance of the hopping mechanism of carrier transport and presence of wide distribution of the hopping-barriers heights.

Методами ДСК, ІК-спектроскопії та вимірювання електропровідності досліджено поведінку багаторівневих вуглецевих нанотрубок (НТ), диспергованих в мезогенній матриці (ЕББА). Результати свідчать про наявність сильної інтеграції між НТ та ЕББА в інтервалі концентрацій НТ між 0,05 і 1% мас. Введення НТ в ЕББА призводить до підвищення температур фазових переходів як із нематическої в ізотропну, так і з кристаліческої в нематическу фазу. Дані ІК-спектроскопії свідчать про збільшення енергії міжфазових взаємодій при підвищенні концентрації НТ. Дані про електричну провідність підтверджують наявність перколяційного переходу при концентраціях НТ вище 0,05–0,1% мас. Наблюдаємі нелінійні залежності електричної провідності від прикладеного напруги та частоти свідчать про важливість стрибкового механізму транспорту заряду та наявності широкого розподілу значень висоти стрибкових бар'єрів.

**Ключові слова:** вуглецеві нанотрубки, рідкий кристал, міжмолекулярні взаємодії, фазові переходи, електрична провідність, перколяція.

*(Отримано 25 квітня 2008 р.)*

## 1. ВСТУП

Протягом останніх років композитні матеріали на основі вуглецевих нанотрубок (НТ) привертають до себе велику увагу дослідників. Такі композити можуть виявляти унікальні властивості, а також існують широкі перспективи їх практичного застосування для створення нових електронних перемикачів, дихроїчних плівок для оптичних поляризаторів, анізотропних твердих композитних плівок з керованою провідністю та фотопровідністю для електронних застосувань (тонкоплівкові діоди та транзистори, провідні шари) [1–3]. Було встановлено, що покращення термодинамічних та електричних властивостей цих матеріалів пов'язане з утворенням перколяційних ланцюжків з НТ у діелектричному середовищі, причому у деяких випадках зростання електропровідності (поріг перколяції) спостерігалось вже при надзвичайно малих концентраціях НТ [4, 5].

Перколяційними властивостями композиційних матеріалів, що містять НТ, можна керувати шляхом орієнтування НТ та маніпулювання їх просторовим розподілом [5, 6]. У роботі [6] було показано, що існування переважної орієнтації НТ руйнує деякі струмопровідні з'єднання, що призводить до збільшення порогу перколяції.

Сегрегація струмопровідних НР-частинок може призводити до зменшення порогу перколяції [5, 7]. Ступенем орієнтаційного впорядкування НР можна ефективно керувати, якщо їх ввести у рідкокристалічну (РК) матрицю. Про покращення впорядкування НР у РК-матрицях повідомлялося у [8, 9]. У роботі [10] термотропні РК було застосовано для створення впорядкованих НР структур на різних підкладках. Орієнтовані шари з НР були також застосовані для орієнтування нематичних РК [11]. Наприклад, було зареєстровано значний вплив концентрації НР на температуру фазового переходу з нематичної до ізотропної фази [12]. Крім цього, структурною впорядкованістю НР у нематичній РК-матриці можна керувати за допомогою зовнішнього електричного поля [13, 14, 15]. Таким чином електричне поле може впливати на електрофізичні, термічні та реологічні властивості НР/РК-композиту поблизу порогу перколяції, але такі ефекти досі детально не вивчалися [16].

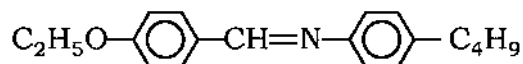
Метою даної роботи було дослідження фазових переходів та молекулярної взаємодії в нанокompозитах, що складаються з багатошарових вуглецевих нанорурок (НР) та нематичного РК (*p*-етоксibenзиліден-*p*'-бутіланілін, ЕББА) методами диференційної сканівної калориметрії та ІЧ-спектроскопії. Для вивчення залежності перколяційного порогу композиту від вмісту НР проведено дослідження електропровідності зазначених нанокompозитів.

## 2. МАТЕРІЯЛИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ

### 1.2.1. Приготування НР/ЕББА-композитів

В цій роботі використовували багатошарові вуглецеві НР («Спец-Маш», Україна), що одержувалися хемічним осадженням з газової фази етилену за методикою, наведеною у [17]. НР мали зовнішній діаметер  $d_e \sim 10\text{--}20$  нм та довжину 5–10 мкм [18]. Питома поверхня  $S$  становила  $190 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $\pm 10\%$ ). Питома електропровідність  $\sigma$  зразку пресованих НР становила  $10,0 \text{ Ом/см}$  вздовж осі пресування, і є набагато нижчою за провідність графіту ( $\sigma = 10^3\text{--}10^6 \text{ Ом/см}$  [19]).

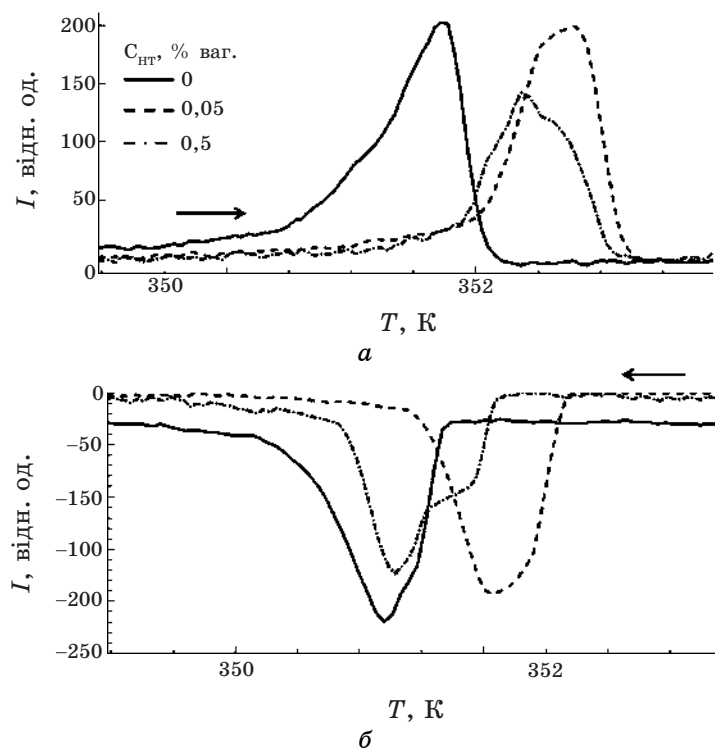
Як РК застосовували *p*-етоксibenзиліден-*p*'-бутіланілін (ЕББА, «НІОПІК», Росія)



з інтервалом існування нематичної фази 308,9–351,7 К. Нанокompозити НР/РК одержували шляхом додавання відповідної кількості НР (0,05–1% ваг.) до ЕББА, нагрітого до ізотропного стану ( $T = 360 \text{ К}$ ), з наступним ультразвуковим диспергуванням (УЗДН-2Т, Росія) одержаної суспензії протягом 20–30 хв. при частоті 22 кГц і потужності 150 Вт.

Термодинамічні характеристики (температури та ентальпії фазових переходів) НР/ЕББА-композитів досліджували за допомогою диференційного сканівного калориметру фірми 'Perkin-Elmer' (model DSC7). Вимірювання виконували у температурному інтервалі 278–363 К в режимі нагрівання і охолодження зразку зі швидкістю 2 К/хв. Зразки вагою 1–2 мг вміщували у мініятурну герметичну алюмінієву капсулу. З метою уникнення впливу термічної передісторії, зразки спочатку витримували протягом 10 хв. у ізотропному стані (при температурі  $T = 360$  К), потім охолоджували до  $T = 278$  К, після чого починали цикл ДСК-міряннь у режимі нагріву–охолодження.

Міжфазову взаємодію та структуроутворення у НР/РК-композитах досліджували методом ІЧ-спектроскопії при кімнатній температурі за допомогою спектрометру 'Bruker IFS-88' в спектральному діапазоні 380–4000  $\text{cm}^{-1}$  з роздільною здатністю 2  $\text{cm}^{-1}$  та з накопичуванням сигналу від 64 сканувань. Неорієнтовані зразки чистого ЕББА та НР/ЕББА-композитів (з концентрацією НР 0,05 або 0,5%



**Рис. 1.** Термограми чистого РК (суцільна крива) та НР/РК-композитів з різною концентрацією НР, одержані при нагріванні (а) та охолодженні (б) зразка: 0,05% ваг. (пунктирна крива) та 0,5% ваг. (штрих-пунктирна крива).

ваг.) розміщали між двома скельцями з KBr. Товщина зразків становила 10–15 мкм. Оброблення одержаних спектральних даних (таких як коректування базової лінії, нормування, визначення положення максимумів) виконували за допомогою стандартного програмного пакету ‘OPUS™’ фірми ‘Bruker Optics’ (Німеччина).

Електропровідність  $\sigma$  нанокompatитів вимірювали за допомогою LCR-вимірювача ‘819 Instek’ на неорієнтованих зразках, вміщених у комірку товщиною 1 мм, при зміні частоти вимірювального поля в інтервалі 12 Гц–100 кГц з амплітудою 0,1–1,2 В [20]. Температуру зразків міряли за допомогою термоелектричного вимірювального приладу 305/306 (‘JDC Electronic SA’, Швейцарія) з точністю  $\pm 0,1$  К. Схему комірки для вимірювання електропровідності наведено на рис. 1. Максимальне значення прикладеної напруги  $u = 1,2$  В відповідає значенню напруженості електричного  $E = 24$  В/см. Електричну провідність зразка обчислювали за формулою:

$$\sigma = 4h/R\pi d^2, \quad (1)$$

де  $R$  — електричний опір зразка,  $h$  — товщина комірки.

Температуру зразків стабілізували за допомогою водяного термостату 100/45 (‘Mechanik Pruefgeraete Medingen’, Німеччина) і реєстрували за допомогою константаної термопари з точністю  $\pm 0,1$  К.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження методом ДСК показали, що температури фазових переходів з кристалічної до нематичної фази ( $T_{SN}$ ) та з нематичної до ізотропної фази ( $T_{NI}$ ) композитів є досить чутливі до вмісту нанорурок в композитах. Наприклад, для композитів з вмістом НР 0,05% ваг. вони становлять відповідно 309,7 та 352,7 К, і є вищими за відповідні температури фазових переходів, що спостерігаються у чистому ЕББА (відповідні значення становлять 308,9 та 351,7 К). Приклади термограм чистого РК та НР/РК-композитів в околі фазового переходу нематичний рідкий кристал–ізотропна рідина наведено на рис. 1 для режимів нагріву (а) і охолодження (б).

Вплив вмісту НР на температури фазових переходів може бути обумовленим зчепленням частини молекул ЕББА у нанокompatиті з поверхнею НР, що призводить до формування у РК-матриці областей з різною впорядкованістю. При підвищенні концентрації НР до 0,5% ваг. температура  $T_{NI}$  дещо знижується (приблизно на 0,5 К), що ймовірно може бути обумовлено процесом агломерації НР і зменшенням площі їх зовнішньої поверхні, що контактує з молекулами ЕББА.

Наявність на термограмах композитів гістерези нагрівання–

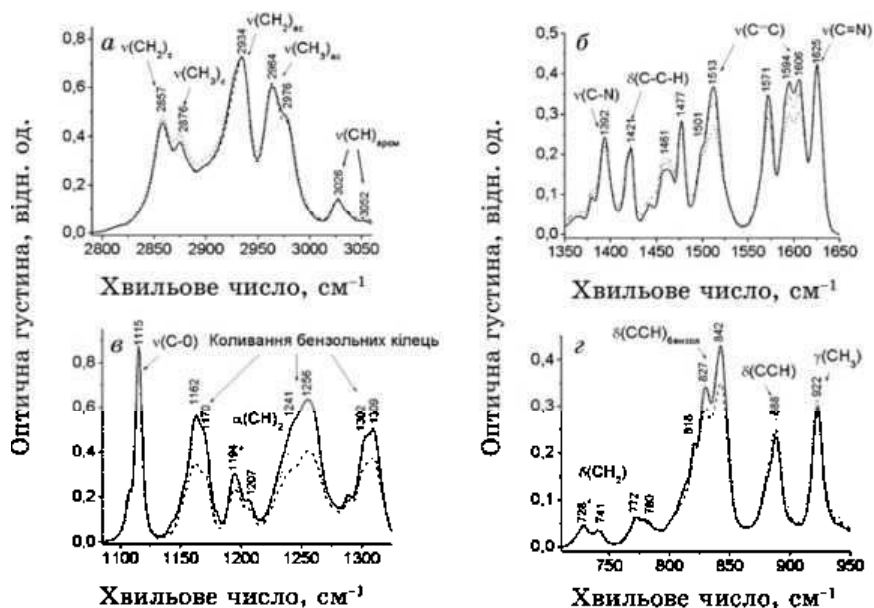


Рис. 2. Фрагменти спектрів ІЧ-вбирання чистого РК (суцільна крива) та НР/РК композитів на ділянках валентних коливань СН (а); коливань  $\nu(\text{C}=\text{C})$  та  $\nu(\text{C}=\text{N})$  (б); площинних деформаційних коливань фенільних кілець та деформаційних коливань  $\text{CH}_2$  у бутильному радикалі (в); позаплощинних деформаційних коливань  $\text{CCH}$ , крутильних коливань групи  $\text{CH}_3$  та деформаційних коливань  $\text{CCH}$  (г) залежно від концентрації НР: 0,5% ваг. (пунктирна крива) та 0,05% ваг. (штрихова крива). Всі спектри нормовані по смузї асиметричних валентних коливань СН груп ( $\nu = 2034 \text{ cm}^{-1}$ ).

охладження свідчить про те, що ділянки з різною впорядкованістю молекул РК повністю не зникають при температурі фазового переходу  $T_{NI}$ . Крім цього, складна форма піків на термограмах, що відповідають фазовому переходу нематичний рідкий кристал – ізотропна рідина у НР/РК-композитах, також підтверджує висновок про структурну неоднорідність НР/РК-композитів.

Фрагменти спектрів ІЧ-вбирання чистого РК та НР/РК-композитів з різним вмістом НР наведені на рис. 2. З метою дослідження механізмів структуроутворення та міжфазової взаємодії аналізували спектри вбирання окремих компонент та порівнювали їх зі спектром композиту. Спектри ІЧ-вбирання детально розглядали на окремих спектральних ділянках, що відповідають вбиранню основних функціональних груп ЕББА, чутливих до молекулярної взаємодії. Внаслідок надзвичайно малої концентрації НР, внеском коливань нанорурок до загального ІЧ-спектру можна знехтувати. Інтерпретацію спектрів ІЧ-вбирання ЕББА проводили на основі даних квантово-механічного розрахунку нормальних коливань бензиліденанілінової групи [21] та

бічних аліфатичних ланцюжків [22, 23].

Згідно розрахунків, високочастотна ділянка спектру (2800–3100  $\text{см}^{-1}$ ) обумовлена вбиранням валентних коливань СН-груп бензольних кілець та аліфатичних ланцюжків (рис. 2, *a*). Смуги вбирання з максимумами на частотах 3062 та 3028  $\text{см}^{-1}$  відносять до валентних коливань СН-бензольних кілець бензиліденанілінової групи. Дві смуги з максимумами 2964 та 2876  $\text{см}^{-1}$  обумовлені симетричними та асиметричними валентними коливаннями СН-метильної групи ЕББА, відповідно. Смуги з максимумами на частотах 2934 та 2857  $\text{см}^{-1}$  відповідають асиметричним  $\nu_s(\text{CH}_2)$  та симетричним  $\nu_{ss}(\text{CH}_2)$  валентним коливанням аліфатичних  $\text{CH}_2$ -груп молекулі.

При введенні НР до ЕББА положення максимумів смуг вбирання на цій ділянці спектру та співвідношення їх інтенсивностей не змінюються, що свідчить про відсутність специфічної молекулярної взаємодії (типу утворення водневих або координаційних зв'язків) у досліджуваних композитах. З попередніх численних досліджень [24, 25] відомо, що частоти асиметричних та симетричних валентних коливань  $\text{CH}_2$ -груп аліфатичних ланцюжків є надзвичайно чутливими до конформаційного стану аліфатичного ланцюжка, причому їх частота зменшується зі збільшенням числа впорядкованих транс-конформерів, сягаючи відповідно величин 2916 (для  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ ) та 2848  $\text{см}^{-1}$  (для  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ) для повністю витягнутих транс-конформерів [26]. Положення максимумів відповідних смуг вбирання в спектрах як чистого РК, так і НР/РК-композитів свідчить про те, що конформація бутилового фрагменту ЕББА при взаємодії з поверхнею НР залишається розупорядкованою. З рисунку 2, *a* можна також бачити, що, на відміну від положення смуг вбирання, що лишаються незмінними, півширина смуги симетричного валентного коливання СН дещо збільшується в спектрі композиту з меншою концентрацією НР у порівнянні з чистим ЕББА, що вказує на більшу конформаційну рухливість цих фрагментів при контакті з НР.

Смуги вбирання, що спостерігаються на ділянці 1350–1650  $\text{см}^{-1}$  (рис. 2, *b*), обумовлені коливаннями бензиліденанілінового ядра молекулі ЕББА. Смугу з максимумом на частоті 1625  $\text{см}^{-1}$  відносять до валентних коливань  $\text{C}=\text{N}$  групи, а смуги з максимумами 1606, 1594, 1571 та 1513  $\text{см}^{-1}$  відносять до валентних коливань  $\nu(\text{C}=\text{C})$  бензольних кілець. Дві смуги з максимумами 1421 та 1392  $\text{см}^{-1}$  походять від деформаційних коливань  $\text{C}-\text{C}-\text{H}$ -фрагменту та валентних  $\text{C}-\text{N}$ -коливань, відповідно. Аналогічно картині змін спектру ЕББА, що спостерігалася на ділянці валентних коливань СН, частоти та півширини смуг вбирання, обумовлених валентними коливаннями  $\text{C}=\text{N}$  та  $\text{C}-\text{N}$ , а також деформаційними коливаннями  $\text{C}-\text{C}-\text{H}$  центрального ядра, не змінюються після введення наночастинок НР до ЕББА. У той же час для смуг вбирання, обумовлених валентними коливаннями  $Q(\text{C}=\text{C})$  бензольних кілець, у спектрах вбирання композитів НР/РК спостерігається значне зменшення інтенсивності

при збільшенні концентрації НР.

Важливість цього експериментального факту полягає у тому, що він свідчить про ефективну взаємодію між молекулами ЕББА та поверхнею НР, яка головним чином відбувається через взаємодію  $\pi$ -електронної системи ЕББА з  $\pi$ -електронами НР. При збільшенні концентрації НР, кількість  $\pi$ -електронів, що здатні взаємодіяти з молекулами ЕББА, а тому й загальна енергія молекулярної взаємодії у системі, збільшується. Ще яскравіше така взаємодія виявляється в спектрах ІЧ-вбирання НР/РК-композитів на спектральній ділянці  $1250\text{--}350\text{ см}^{-1}$ , де розташовані позаплощинні коливання бензольних кілець та деформаційні коливання  $\text{CH}_2$ -груп бутилового фрагменту (рис. 2, в).

При взаємодії молекул ЕББА з наночастинками НР на цій ділянці також спостерігається перерозподіл інтенсивностей смуг вбирання, що стосуються коливань фенільних кілець (смуги з максимумами  $1309, 1302, 1256, 1241, 1170$  та  $1162\text{ см}^{-1}$ ), тоді як інші смуги вбирання (валентні коливання  $\nu(\text{C-N})$  з максимумами на частоті  $1194\text{ см}^{-1}$  та  $\nu(\text{C-O})$  на  $1115\text{ см}^{-1}$ ) залишаються незмінними. Цей факт також підтверджує існування ефективної  $\pi$ - $\pi$ -взаємодії між бензольними кільцями молекул ЕББА та поверхнею НР. Аналогічні висновки можна також зробити з аналізу спектрів вбирання композитів на інших ділянках спектру, наприклад, на ділянці позаплощинних деформаційних коливань ( $600\text{--}950\text{ см}^{-1}$ , рис. 2, г), де зі збільшенням вмісту нанорірок у композиті спостерігається зменшення інтенсивностей смуг вбирання з максимумами на частотах  $842, 827$  та  $818\text{ см}^{-1}$ , віднесених до коливань фенільного кільця. При цьому інтенсивність та положення інших смуг (крутильних коливань  $\text{CH}_3$  груп з максимумом на частоті  $922\text{ см}^{-1}$ , деформаційних коливань  $\text{CCH}$  на  $888\text{ см}^{-1}$  та хитувових коливань  $\text{CH}_2$  груп бутилового радикалу з максимумом на частотах  $741$  та  $728\text{ см}^{-1}$ ) залишається незмінною. Це свідчить про те, що взаємодія між ЕББА та НР головним чином відбувається за участі центрального ядра молекулі ЕББА, тоді як її периферійні фрагменти залишаються незмінними. Розширення смуг вбирання, обумовлених деформаційними коливаннями  $\text{CH}_2$  та  $\text{CH}_3$ , після введення до ЕББА  $0,05\text{ ваг.}\%$  НР свідчить про збільшення конформаційного розупорядкування кінцевих груп ЕББА у нанокompозитах у порівнянні до чистого ЕББА, що може грати важливу роль у динамічних властивостях нанокompозитів.

З аналізу одержаних даних ІЧ-спектроскопії можна зробити висновки про наявність у досліджуваних композитах сильної взаємодії між молекулами РК та НР, енергія якої зростає зі збільшенням концентрації НР у діапазоні  $0,05\text{--}0,5\%$ . Варто відзначити, що одержані спектроскопічні дані добре узгоджуються з результатами квантово-хімічних розрахунків потенціалу молекулярної взаємодії між вуглецевими НР та молекулами РК [27]. В цій теоретичній роботі повідомляється, що  $\pi$ - $\pi$ -взаємодія між центральною групою

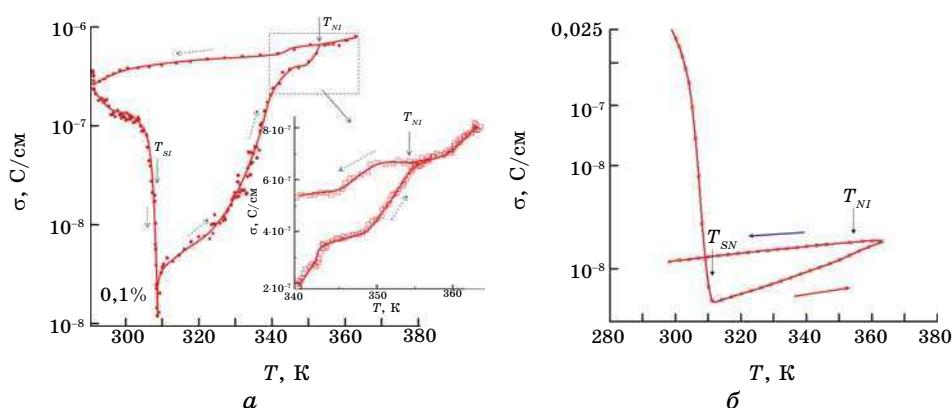


молекулі РК та стінкою НР призводить до зчеплення РК-молекул з поверхнею НР, тоді як кінцеві групи молекулі РК відштовхуються від поверхні. Було встановлено, що енергія зв'язку між поверхнею багатошарової вуглецевої НР та РК-молекулою становить порядку  $-2$  еВ, що означає, що ця взаємодія є сильнішою за звичайну Ван дер Ваальсову взаємодію. Ця сильна енергія зчеплення може бути результатом електростатичного переносу заряду від молекулі РК до НР. Ці теоретичні дослідження можуть бути корисними для пояснення нещодавно одержаних експериментальних результатів щодо динаміки НР у РК-середовищі під дією зовнішніх полів.

Експериментальні дослідження виявили досить складну залежність електропровідності  $\sigma$  НР/РК-композитів від концентрації НР, фазового стану РК-матриці та температури. При зростанні концентрації НР вже при досить малих концентраціях ( $C \approx 0,05-1\%$  мас.) спостерігається значне підвищення (на декілька порядків) електропровідності композитів. Така поведінка перколяційного типу є типовою для нанокомпозитів на основі нанорурок, а значення концентрації частинок наповнювача, яка необхідна для утворення в середині діелектричного середовища неперервних електропровідних ланцюжків, прийнято називати порогом перколяції [28]. Коли вміст наповнювача перевищує цю порогову концентрацію, електропровідність композиту стрибкоподібно збільшується на декілька порядків. Для НР/РК-композитів перехід з непровідного до провідного стану спостерігається при досить малій концентрації електропровідних частинок НР —  $C < 0,1\%$ . Такі малі значення порогової концентрації НР є також типовими для композитів НР/полімер [4, 5], що може бути пояснено надзвичайно високим аспектним відношенням (відношення довжини НР до їх діаметру), яке для досліджених НР сягає значень порядку  $100-1000$  [18].

Температурні залежності електропровідності НР/РК-композитів, зображені на рис. 3, характеризуються яскравим РТС-ефектом (явище додатного температурного коефіцієнту опору) та наявністю теплової гістерези при нагріванні та охолодженні зразка. РТС-ефект у НР/РК-композитах супроводжується значним зменшенням електропровідності при нагріванні в околі температури топлення (переходу з кристалічної до нематичної фази,  $T_{SN} = 308,5-310$  К). Подібний РТС-ефект (незображений на рисунку) спостерігався також при охолодженні зразка в околі температури кристалізації НР/РК-композитів ( $284-287$  К).

Слід зазначити, що РТС-ефект є типовим явищем для композитів, що характеризуються перколяційною поведінкою, і раніше він спостерігався для різних композитів на основі вуглецевої сажі, вуглецевих волокон або НР та полімерів [5, 29, 30]. Цей ефект може бути пояснений впливом на електропровідність термічного розширення неперервної матриці ізолятора. Термічне розширення руйнує електричні контакти між провідними частинками, що призводить до змен-



**Рис. 3.** Залежності електропровідності  $\sigma$  від температури  $T$  при  $C = 0,1\%$  мас. (а) і  $C = 1\%$  ваг. (б),  $f = 1$  кГц,  $U = 1$  В.

шення величини електропровідності. В принципі, такий ефект становить практичний інтерес і є бажаним при створенні РТС-резисторів [30].

При температурах, вищих за температуру переходу з кристалічної до нематичної фази  $T_{SN}$ , електропровідність  $\sigma$  зростає з температурою  $T$ , і демонструє гістерезний характер при нагріванні та охолодженні зразків (рис. 3). В наших експериментах зразки композитів спочатку нагрівали від кімнатної температури до максимальної температури 363 К, після чого охолоджували, причому загальна тривалість циклу нагрівання–охолодження становила приблизно 1 годину. Цікаво відзначити, що для концентрації  $C \approx 0,1\%$  мас. гістерезна поведінка для даного режиму нагрівання–охолодження спостерігається тільки при температурах нижчих за температуру фазового переходу з нематичної до ізотропної фази,  $T < T_{NI} \approx 351\text{–}353$  К (див. вставку на рис. 3, а). Для більш високих концентрацій ( $C \approx 0,5\%$  і  $C \approx 1,0\%$  мас.) розділення кривих спостерігається починаючи з максимальної температури нагрівання,  $T_{NI} \approx 363$  К. Таким чином, експериментальні результати вимірювань електропровідності композитів свідчать про вплив температури на структурне впорядкування НР у РК-матриці ЕББА. В циклі нагрівання НР-композитів у РК матриці посилюються контакти між окремими нанорурками і утворюються агрегати НР (перколяційні структури), що супроводжується збільшенням електропровідності. Підсилення Броунівського руху при підвищенні температури призводить до збільшення числа випадкових контактів між різними нанорурками та підвищення електропровідності [20]. Гістерезний характер електропровідності є найбільш помітним при концентраціях НР, близьких до порогу перколяції ( $C \approx 0,1\%$  мас.). В околі цієї точки структура агрегатів НР, можливо, визначається фазовим станом РК-матриці,

про що свідчить прояв гістерези тільки при  $T < T_{NI}$ . При більш високих концентраціях НР утворюються дублюючі перколяційні кластери, структура яких меншою мірою залежить від агрегатного стану РК-матриці. При високих концентраціях НР перколяційна структура стає многозв'язною, і вплив температури на електропровідність слабшає. В цьому випадку гістерезний характер зміни електропровідності послаблюється, і зміна агрегатного стану РК майже не впливає на температуру початку гістерези (рис. 3, б).

Дослідження показали, що температурна залежність електропровідності в циклі охолодження задовільно описується моделлю термічної Арреніусової активації

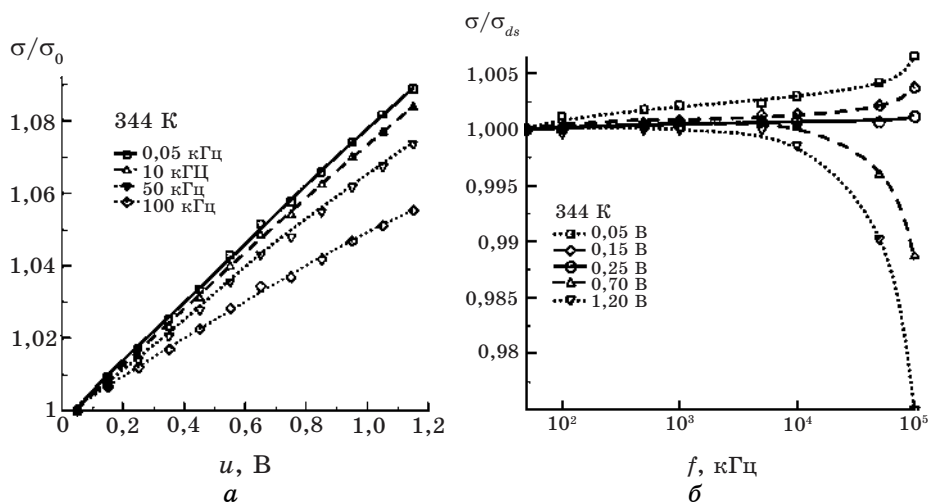
$$\sigma \propto \exp\{-W/(kT)\}, \quad (2)$$

де  $W$  — енергія активації.

Подібна залежність електропровідності від температури спостерігалася раніше для композитів на основі НР в епоксидній смолі [31], а також для суспензій НР у хлороформі та толуолі [20]. Електропровідність таких систем може визначатися різними механізмами транспорту електронів, що включають покращення слабких контактів між НР внаслідок Бровнового руху [31], наявності тунельних або стрибкоподібних переходів [32], трансляційного та орієнтаційного впорядкування НР під дією прикладеного електричного поля [33] та зміною локальних електричних характеристик діелектричної матриці [20].

Додаткову інформацію про механізм електропровідності у досліджуваних НР/РК-композитах можна одержати з залежності електропровідності від прикладеної напруги (рис. 4, а) та частоти (рис. 4, б). В цих експериментах дослідження проводили в околі перколяційного переходу ( $C \approx 0,1\%$ ) і для уникнення можливого впливу термічної передісторії зразки попередньо витримували протягом 5 годин в ізотропному стані ( $T = 360$  К), після чого охолоджували до температури  $T = 344$  К, що відповідало нематичній фазі.

Як можна бачити з рис. 4, а електропровідність  $\sigma$  композитів не є сталою і залежить від прикладеної напруги. Природа такої залежності може бути досить складною і містити внески від орієнтування провідних наночастинок в електричному полі, наявності електрохімічних реакцій поблизу електрод, присутності макроскопічного заряду в об'ємі композиту, що генерований зовнішнім електричним полем тощо [34, 35]. Зовнішнє поле може безпосередньо орієнтувати НР (пряме орієнтування) або викликати переорієнтацію НР непрямим чином через зміну орієнтації поля директора РК (так званий Фредеріксів перехід). Пряму дію електричного поля на орієнтацію НР раніше спостерігали для композитів на основі епоксидних полімерів та вуглецевих НР [33]. Проте процес утворення впоряд-



**Рис. 4.** Відносна електропровідність  $\sigma/\sigma_0$  як функція прикладеної напруги  $u$  при різних частотах  $f$  (а) і відносна електропровідність  $\sigma/\sigma_{dc}$  як функція прикладеної частоти  $f$  при різних напругах  $u$  (б). Вимірювання проводили в нематичній фазі при температурі  $T = 344$  К, концентрація НР становила  $C \approx 0,1\%$  ваг. Символи  $\sigma_0$ ,  $\sigma_{dc}$  відповідають значенням електропровідності у наближенні  $u \rightarrow 0$  В і  $f \rightarrow 0$  Гц відповідно.

кованої сітки був досить повільним ( $> 10$  хвилин) і потребував сильних полів з напруженістю  $E \geq 50$  В/см.

Зростання  $\sigma$  при збільшенні прикладеної напруги  $u$  раніше спостерігали також для суспензій НР у РК(Е7) [13]. Проте будь-яке впорядкування НР має підсилюватись при збільшенні напруженості зовнішнього поля і зростанні порогу перколяції. Тому таке впорядкування НР має супроводжуватись зменшенням контактів між окремими НР та зниженням електропровідності. Але електропровідність НР/РК-композитів зростає зі збільшенням прикладеної напруги, що не відповідає очікуваному впливу орієнтування НР у зовнішньому полі. Одержані дані свідчать про незначний вплив впорядкування НР (прямого або непрямого) на характер зміни електропровідності системи при збільшенні прикладеної напруги. Відзначимо, що зростання електропровідності при підвищенні напруги спостерігається в широкому інтервалі частот ( $f = 0-105$  Гц), хоча з підвищенням частоти вплив напруги на електропровідність зменшується (рис. 4, а).

Одним з можливих механізмів, що обумовлює спостережувану залежність  $\sigma(u)$  може бути транспорт носіїв заряду через стрибкові бар'єри, що викликаний дією зовнішнього поля. В композитах з НР розподіл електричного поля є дуже нерівномірним, тому напруженість зовнішнього поля значно зростає у діелектричних проміжках

між різними НР [20]. В принципі, сильне поле здатне підсилити стрибковий транспорт через такі ділянки РК-матриці.

Електропровідність  $\sigma$  композитів також складним чином залежить від частоти, причому при підвищенні частоти  $f$  в залежності від прикладеної напруги може спостерігатися як зростання так і спадання  $\sigma$  (рис. 4, б). В даній роботі дослідження проводили у низькочастотному інтервалі, для якого частотна залежність електропровідності може відповідати особливостям розподілу стрибкових бар'єрів між провідними областями. Сильна частотна залежність та наявність місткісної компоненти може відображати існування істотного розподілу стрибкових бар'єрів, що характерно для низьких прикладених напруг ( $u < 0,25$  В).

Відсутність частотної залежності (повністю омічна поведінка) може очікуватись при наявності електропровідних сіток з дублюючими ланцюжками фізично зв'язаних частинок. Наприклад, для композитів на основі включень провідних частинок графіту, вуглецевої сажі, і неупорядкованої сітки нанорурок спостерігалось значне збільшення електропровідності при підвищенні частоти, причому частотні залежності послаблювалися при збільшенні концентрації частинок [36, 37, 38]. Однак частотної залежності практично не спостерігалось для композитів на основі орієнтаційно упорядкованих вуглецевих волокон, для яких стрибкові бар'єри значно послаблені [36]. Для досліджуваної системи практична відсутність частотної залежності при  $u \approx 0,25$  В може бути пов'язана з наявністю впливу електричного поля на структуру рідкокристалічної матриці. Відзначимо, що в дослідженому РК внаслідок негативності анізотропії діелектричної сталої очікується орієнтація директора в напрямку перпендикулярному до напрямку поля. Це може призводити до специфічних ефектів, пов'язаних з впливом орієнтації РК на орієнтацію НР і розподіл стрибкових бар'єрів. При більш високих напругах спостерігається зменшення електропровідності  $\sigma$  при підвищенні частоти  $f$ . Ця аномальна частотна залежність  $\sigma(f)$  у нематичній фазі поки що залишається незрозумілою і це питання потребує більш детального подальшого вивчення.

#### 4. ВИСНОВКИ

Експериментальні дослідження (ДСК, ІЧ-спектроскопія та вимірювання електропровідності) композитів НР/РК свідчать про наявність сильної взаємодії між НР та молекулами ЕББА при зміні концентрації НР від 0,05 до 1% ваг. Це підтверджується спостережуваним збільшенням температур фазових переходів НР/РК-композитів як з ізотропної до нематичної фази (на 0,5–1 К), так і з нематичної до кристалічної фази (на 1,5–3 К). Дані ІЧ-спектроскопії вказують на збільшення енергії взаємодії із зростанням концентра-

ції НР. Взаємодія між НР та РК-матрицею значно впливає на електропровідність НР/РК композитів. Перколяційний перехід з непровідного до високопровідного стану композиту спостерігається при концентраціях НР, вищих за 0,05–0,1% ваг. В околі перколяційного переходу для НР/РК-композитів спостерігається ефект додатного температурного коефіцієнту (РТС-ефект), який пов'язаний з термічним розширенням РК-матриці при її топленні. Наявність гістерезного характеру температурної залежності електропровідності підтверджує висновок, зроблений на основі результатів ДСК досліджень, про суттєву неоднорідність просторового впорядкування НР у РК-матриці. Арреніусова температурна поведінка електропровідності свідчить на користь термоактиваційного механізму електропровідності. Нелінійна залежність електропровідності від величини та частоти прикладеної напруги та частоти при різних температурах може бути пояснена наявністю розподілу висоти стрибкових бар'єрів для транспорту заряду. Проте загальний механізм транспорту носіїв у НР/РК-композитах ще не повністю зрозумілий і потребує більш детального дослідження у майбутньому.

## 5. ПОДЯКИ

Дослідження виконано у рамках проєктів 10-07-Н і 2.16.1.7 НАН України. Автори висловлюють подяку О. Мележику за надані зразки НР («СпецМаш», Київ, Україна), а також Т. Дадаковій, О. Павленко та О. Семенюк за поміч у приготуванні зразків та проведенні експериментальних досліджень.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. E. T. Thostenson, Z. Ren, and T.-W. Chou, *Comp. Sci. & Technol.*, **61**: 1899 (2001).
2. M. J. Biercuk, M. C. Llaguno, M. Radosavljevic, J. K. Hyun, A. T. Johnson, and J. E. Fischer, *Appl. Phys. Lett.*, **80**: 2767 (2002).
3. A. Moisala, Q. Li, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, *Compos. Sci. & Technol.*, **66**: 1285 (2006).
4. J. K. W. Sandler, J. E. Kirk, I. A. Kinloch, M. S. P. Shaffer, and A. H. Windle, *Polymer*, **44**: 5893 (2003).
5. M. O. Lisunova, Ye. P. Mamunya, N. I. Lebovka, and A. B. Melezhyk, *Eur. Pol. J.*, **43**: 949 (2007).
6. F. Du, J. E. Fischer, and K. I. Winey, *Phys. Rev. B*, **72**: R121404 (2005).
7. N. Lebovka, M. Lisunova, Y. P. Mamunya, and N. Vygornitskii, *J. Phys. D*, **39**: 2264 (2006).
8. M. D. Lynch and D. L. Patrick, *Nano Letters*, **2**: 1197 (2002).
9. W. Song and A. H. Windle, *Macromolecules*, **38**: 6181 (2005).
10. D. L. Patrick, F. S. Wilkinson, and T. L. Fergurgur, *Proc. SPIE*, **5936**: 59360A (2005).

11. J. M. Russel, S. Oh, I. LaRue, O. Zhou, and E. T. Samulski, *Thin Solid Films*, **509**: 53 (2006).
12. H. Duran, B. Gazdecki, A. Yamashita, and T. Kyu, *Liq. Cryst.*, **32**: 815 (2005).
13. I. Dierking, G. Scalia, P. Morales, and D. LeClere, *Advanced Materials*, **16**: 865 (2004).
14. I. Dierking, G. Scalia, and P. Morales, *J. Appl. Phys.*, **97**: 044309 (2005).
15. I. Dierking and S. E. San, *Appl. Phys. Lett.*, **87**: 233507 (2005).
16. L. N. Lisetski, N. I. Lebovka, O. Ts. Sidletskiy, B. D. Panikarskaya, N. A. Kasian, S. S. Kositsyn, M. O. Lisunova, and O. B. Melezhyk, *Functional Materials*, **14**: 233 (2007).
17. A. B. Melezhyk, Yu. I. Sementsov, and B. B. Yanchenko, *Appl. Chem.*, **78**: 938 (2005).
18. M. O. Lisunova, N. I. Lebovka, O. B. Melezhyk, and Y. P. Boiko, *J. Colloid & Interface Sci.*, **299**: 740 (2006).
19. R. C. Weast, *Handbook of Chemistry and Physics* (Boca Raton, FL: CRC Press: 1986).
20. L. Liu, Y. Yang, and Y. Zhang, *Physica E*, **24**: 343 (2004).
21. G. Vergoten and G. Fleury, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **30**: 223 (1975).
22. A. Ulman, *Adv. Mater.*, **3**: 298 (1991).
23. R. G. Snyder, S. L. Hsu, and S. Krimm, *Spectrochim. Acta*, **A34**: 395 (1978).
24. M. A. Osman, G. Seyfang, and U. W. Suter, *J. Phys. Chem.*, **B104**: 4433 (2000).
25. J. F. Bardeau, A. N. Parikh, J. D. Beers, and B. I. Swanson, *J. Chem. Phys.*, **104**: 62 (2000).
26. R. G. Snyder, H. L. Strauss, and C. A. Elliger, *J. Phys. Chem.*, **86**: 5145 (1982).
27. K. A. Park, S. M. Lee, S. H. Lee, and Y. H. Lee, *J. Phys. Chem.*, **C111**: 1620 (2007).
28. D. Stauffer and A. Aharony, *Introduction to Percolation Theory* (London: Taylor and Francis: 1992).
29. Y. Xi, H. Ishikawa, Y. Bin, and M. Matsuo, *Carbon*, **42**: 1699 (2004).
30. J. Shaojin, J. Pingkai, Z. Zhicheng, and W. Zhongguang, *Radiat. Phys. Chem.*, **75**: 524 (2006).
31. Y. J. Kim, T. S. Shin, H. D. Choi, J. H. Kwon, Y.-C. Chung, and H. G. Yoon, *Carbon*, **43**: 23 (2005).
32. P. Sheng, *Phys. Rev. B*, **21**: 2180 (1980).
33. C. A. Martin, J. K. W. Sandler, A. H. Windle, M.-K. Schwarz, W. Bauhofer, K. Schulte, and M. S. P. Shaffer, *Polymer*, **46**: 877 (2005).
34. А. П. Капустин, *Экспериментальное исследование жидких кристаллов* (Москва: Наука: 1978).
35. Л. М. Блинов, *Электро- и магнитооптика жидких кристаллов* (Москва: Наука: 1978).
36. T. A. Ezquerra, M. T. Connor, S. Roy, M. Kulesza, J. Fernandes-Nascimento, and F. J. Balta-Calleja, *Composites Science and Technology*, **61**: 903 (2001).
37. J. Sandler, M. S. P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A. H. Windle, *Polymer*, **40**: 5967 (1999).
38. P. Potschke, S. M. Dudkin, and I. Alig, *Polymer*, **44**: 5023 (2003).