

УДК 004.94

МЕТОДОЛОГІЯ ТА РЕЗУЛЬТАТИ КОМП'ЮТЕРНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ЕЛЕКТРИЧНОЇ ПРОВІДНОСТІ НАНОКОМПОЗИТІВ

А. Стельмашук, І. Карбовник

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Ген. Тарнавського, 107, 79017 Львів, Україна
steelandriv@gmail.com*

Проаналізовано електричні процеси у композитних системах, що складаються із хаотично розміщених провідних нанотрубок та діелектричного наповнювача. Описані етапи статистичного моделювання цієї системи з використанням підходів теорії перколяції. Проілюстровано вплив тунельної і власної провідності нанотрубок на загальну провідність композиту. Застосовано модель випадкових резисторів для обчислення загальної еквівалентної провідності композитної системи. Наведено результати проведених комп'ютерних експериментів щодо моделювання електричної провідності наноккомпозитів. Показані залежності електричної провідності наноккомпозита від геометричних параметрів нанотрубок і характеристик тунельної провідності між трубками.

Ключові слова: наноккомпозит, нанотрубка, тунельна провідність, комп'ютерне моделювання

Наноккомпозити, сформовані додаванням нанорозмірних наповнюючих елементів у діелектричну (наприклад, полімерну) матрицю володіють надзвичайними механічними та електричними властивостями [1-2]. Нанотрубки, хаотично розміщені у діелектричному середовищі, можуть формувати провідні мережі, які задають електричні властивості композитної системи. Зазвичай, потрібна дуже низька концентрація таких нанотрубок для того, щоб зробити таку систему провідною, оскільки трубки мають видовжену форму з великим співвідношенням довжини до діаметра.

Композит на основі нанотрубок може бути представлений як тривимірний паралелепіпед, заповнений хаотично розміщеними провідними нанотрубками, наприклад, вуглецевими. Зразок композиту вмикають у електричне коло, під'єднавши електроди до його двох протилежних граней. Модель не дозволяє перетин об'ємів нанотрубок, а електричний контакт між ними існує завдяки ефекту тунельної провідності, який відіграє важливу роль у електричних взаємодіях між нанорозмірними об'єктами.

Нанотрубка описується як пустотілий циліндр із півсферами на кінцях. Геометрична вісь такої трубки починається у точці A з координатами (x_1, y_1, z_1) і закінчується у точці $B(x_2, y_2, z_2)$. Процес генерування і розміщення нанотрубок у просторі складається з декількох фаз. Спочатку, координати початкової точки A визначаються як [3]:

$$x_1 = rand \times L_x \quad (1)$$

$$y_1 = rand \times L_y \quad (2)$$

$$z_1 = rand \times L_z \quad (3)$$

де $rand$ – випадкове число з проміжку $[0,1]$, L_x, L_y, L_z – розміри паралелепіпеда. Далі випадковим чином задається напрямок від точки A , який описується двома кутами α і β :

$$\alpha = 2\pi \times rand_1 \quad (4)$$

$$\beta = 2\pi \times rand_2 \quad (5)$$

Використовуючи цей напрямок і координати початкової точки нанотрубки, координати кінцевої точки B обчислюються як:

$$x_2 = x_1 + length \times \cos(\alpha) \cos(\beta) \quad (6)$$

$$y_2 = y_1 + length \times \sin(\alpha) \cos(\beta) \quad (7)$$

$$z_2 = z_1 + length \times \sin(\beta) \quad (8)$$

Якщо в результаті застосування формул (4)–(8) точка A знаходиться поза межами паралелепіпеда, то виступаюча частина нанотрубки відтинається однією з граней паралелепіпеда. Ця процедура виконується для того, щоб усі трубки повністю потрапляли усередину паралелепіпеда.

У моделі твердотілих трубок потрібно гарантувати, що трубки не перетинаються одна з одною. Для цього, відразу після генерування координат нової трубки, здійснюється перевірка мінімальних відстаней між центральними осями щойно згенерованої нанотрубки і трубками, що вже містяться у системі. Якщо ця відстань є меншою за діаметр нанотрубок у системі, то це означає, що трубки перетинаються. У цьому випадку щойно згенерована трубка відкидається і не буде додана до системи. Процес додавання нових трубок відбувається до тих пір, поки не досягнуто бажаної об'ємної концентрації трубок у системі.

Вважаємо, що електричний контакт між будь-якими двома трубками існує, якщо найкоротша відстань між ними є меншою за порогову відстань тунельного ефекту. Для того, щоб знайти провідний (перколяційний) кластер, що простягається між протилежними електродами, було використано алгоритм Union Find із зважуванням і стисканням шляху.

Для розрахунку еквівалентної електричної провідності системи нанотрубок ми використали модель випадкової мережі резисторів [4]. Для того, щоб конвертувати набір з'єднаних між собою нанотрубок, що формують провідний кластер системи, у випадкову мережу резисторів, потрібно попередньо визначити координати усіх точок контакту між трубками. Для опису контакту між трубками ми використали схему, зображену на рис. 1. Кожне місце контакту між двома з'єднаними трубками представлено як пара “точок перетину”: одна з них розміщена на центральній осі першої трубки, а інша – на осі другої трубки, відповідно. Водночас, пара “точок перетину”, розміщена на одній і тій ж трубці, обмежує сегмент нанотрубки з довжиною l_s (див. рис. 1), через який проходить струм між місцями з'єднань трубок.

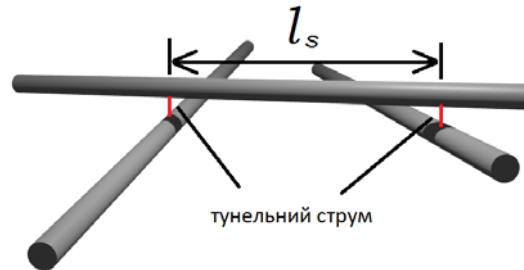


Рис 1. Приклад можливого контакту між трубками

Процес, який надає змогу одночасно як обчислити мінімальну відстань між трубками, так і знайти координати “точок перетину”, описується таким чином. Координати точки на центральній осі трубки можуть бути представлені як:

$$p + \alpha \vec{d}, \quad (9)$$

де p початкова точка нанотрубки, \vec{d} вектор напрямку трубки і α - деякий коефіцієнт ($\alpha \in [0,1]$), конкретні значення якого визначають точки, що лежать на центральній осі трубки.

Нехай $p_1 + \alpha \vec{d}_1$ і $p_2 + \beta \vec{d}_2$ - довільні точки на першій і другій трубках, відповідно, між якими потрібно знайти мінімальну відстань. Тоді $(p_1 + \alpha \vec{d}_1) - (p_2 + \beta \vec{d}_2)$ - вектор, що сполучає ці дві точки. Мінімальна відстань між ними визначається як:

$$D = \|(p_1 + \alpha \vec{d}_1) - (p_2 + \beta \vec{d}_2)\|^2. \quad (10)$$

Врахувавши властивість скалярного добутку $(\vec{a}, \vec{a}) = \|\vec{a}\|^2$, можна знайти конкретні значення коефіцієнтів α і β . Після деяких трансформацій отримаємо вирази для отримання значень коефіцієнтів α і β :

$$\alpha = \frac{(C_1 \cdot B_2 - B_1 \cdot C_2)}{D},$$

$$\beta = \frac{(C_2 \cdot A_1 - C_1 \cdot A_2)}{D}. \quad (11)$$

Тут використані такі додаткові позначення:

$$A_1 = (\vec{d}_1, \vec{d}_1), \quad A_2 = (\vec{d}_1, \vec{d}_2),$$

$$B_1 = (\vec{d}_2, \vec{d}_1), \quad B_2 = (\vec{d}_2, \vec{d}_2),$$

$$C_1 = \overline{(p_2 - p_1, \vec{d}_1)},$$

$$C_2 = \overline{(p_2 - p_1, \vec{d}_2)},$$

$$D = (A_1 \cdot B_2 - B_1 \cdot A_2). \quad (12)$$

Якщо значення знайдених коефіцієнтів α і β не належать інтервалу $[0,1]$, то їхні величини повинні бути приведені до найближчих значень із цього інтервалу. Тільки тоді ці коефіцієнти будуть представляти точки, що розміщені у межах нанотрубки.

У моделі ми розглядаємо два типи провідності: провідність між трубками у місцях їхнього контакту і власну провідність нанотрубок. Провідність з'єднання між трубками базуються на основі тунельного ефекту. Якщо найкоротша відстань між трубками становить d_{kp} , і d_{kp} є менше ніж деяке граничне значення d_{cutoff} , тоді опір контакту виражається формулами [5-9]:

$$R_{contact} = \frac{h}{2e^2} \frac{1}{NP}, \quad (13)$$

$$P = \begin{cases} \exp\left(-\frac{d_{vdw}}{d_{tunnel}}\right) & \text{for } 0 \leq d_{kp} \leq d + d_{vdw} \\ \exp\left(-\frac{d_{kp} - d}{d_{tunnel}}\right) & \text{for } d + d_{vdw} \leq d_{kp} \leq d + d_{cutoff} \end{cases}, \quad (14)$$

$$d_{tunnel} = \frac{h}{2\pi} \frac{1}{\sqrt{2m_e \Delta E}}, \quad (15)$$

де h - стала Планка; P - імовірність тунелювання електрона; N - кількість провідних каналів, яка пов'язана із діаметром нанотрубки [6]; e - заряд електрона; d_{vdw} - відстань ван дер Ваальса [7, 8], яка обмежує мінімально можливу відстань між нанотрубками; d_{tunnel} - характеристична тунельна відстань; m_e - маса електрона; ΔE - висота енергетичного бар'єра [9].

Розглянемо частину нанотрубки між двома точками на її осі. Припустимо, що довжина цього сегменту l_s . Тоді власна провідність нанотрубок обчислюється відповідно до формули [10, 11]:

$$R_{intrinsic} = \frac{4l_s}{\pi\sigma_{CNT}d^2}, \quad (16)$$

σ_{CNT} - питома провідність нанотрубок і d - діаметр нанотрубки.

На основі інформації про "точки перетину" між трубками і провідності цих з'єднань та самих трубок формується мережа резисторів. Приклад структури такої мережі показано на рис. 2. Згідно моделі, така мережа є еквівалентною, з точки зору електричних властивостей, до системи нанотрубок, тому знайшовши еквівалентну провідність цієї мережі резисторів, отримаємо значення загальної провідності системи нанотрубок.

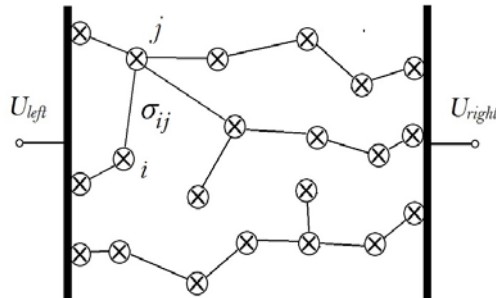


Рис 2. Приклад можливої структури випадкової мережі резисторів.

Для знаходження загальної еквівалентної провідності мережі резисторів застосовуємо комбінацію законів Кірхгофа та Ома. Система лінійних рівнянь для струмів для всіх точок з'єднань резисторів (вузлів) у мережі, відповідно до закону Кірхгофа:

$$\begin{pmatrix} K_{11} & \dots & K_{1N} \\ \dots & \dots & \dots \\ K_{i1} & \dots & K_{iN} \\ \dots & \dots & \dots \\ K_{N1} & \dots & K_{NN} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} V_1 \\ \dots \\ V_i \\ \dots \\ V_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I_1 \\ 0 \\ \dots \\ 0 \\ I_N \end{pmatrix} \quad (17)$$

Тут K представляє глобальну матрицю провідностей; V_i - невідомі значення потенціалів у вузлах мережі; I_1 і I_N - струми що входять і виходять з мережі відповідно.

Для побудови глобальної матриці K використаємо поелементні матриці провідностей K_{ij}^e . Початкова матриця K є нульовою і при ітеруванні по множині резисторів у її елементах накопичуються значення, як показано у формулі нижче:

$$K = \begin{pmatrix} \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & K_{ii} + \sigma_{ij} & \dots & K_{ij} - \sigma_{ij} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & K_{ji} - \sigma_{ij} & \dots & K_{jj} + \sigma_{ij} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} \quad (18)$$

Здебільшого значення I_1 і I_N є невідомими. Водночас, значення напруг, прикладених до електродів, є відомими:

$$V_1 = U_{left}, V_N = U_{right}. \quad (19)$$

Тому, можна виключити перше і останнє рівняння із системи (17), і сформувати нову систему розмірності $(N-2) \times (N-2)$.

Матриця коефіцієнтів K є розрідженою та симетричною, що надає змогу використовувати спеціальні алгоритми для розріджених матриць з метою більш оптимального розв'язування системи лінійних рівнянь.

Після отримання розв'язку системи (17), значення електричних струмів, які протікають через резистори, можуть бути обчислені як:

$$I^e = \sigma_{ij} (V_i - V_j), \quad (20)$$

де σ_{ij} - провідність резистора між вузлами i та j ; V_i, V_j - значення електричного потенціалу в цих точках. Значення всіх електричних струмів I_i можна використати для виділення провідного шляху між електродами у системі нанотрубок. Щоб обчислити величину загального струму, що протікає через мережу, обчислюємо суму всіх струмів через резистори, які безпосередньо під'єднані до електрода на виході (див рис. 2):

$$I_{total} = \sum_{j=1}^m I_j^e \quad (21)$$

де m - кількість резисторів, безпосередньо з'єднаних з одним із електродів. Загальна еквівалентна провідність обчислюється як:

$$\sigma_{total} = \frac{1}{R_{total}} = \frac{I_{total}}{U_{left} - U_{right}} \quad (22)$$

Було розроблене програмне забезпечення для комп'ютерного моделювання електричної провідності системи карбонових нанотрубок. Основною ціллю комп'ютерних експериментів було дослідити вплив геометричних параметрів нанотрубок на загальну провідність системи.

Першим завданням було перевірити правильність модель розрахунку провідності. Для цього було здійснено порівняння результатів симуляцій із експериментальними вимірюваннями провідності нанокompозиту на основі карбонових нанотрубок. Відповідні комп'ютерні експерименти проводилися для системи із параметрами, вказаними у таблиці 1.

Таблиця 1

Параметри системи, що моделюється

Параметр	Значення
Розмір елемента об'єму	1мкм 1мкм 100нм
Довжина нанотрубки	200нм
Діаметр нанотрубки	2нм
Співвідношення довжини трубки до її діаметра	100
Власна провідність нанотрубки	10^4 См/м
Максимально можлива відстань тунельного ефекту	1.9нм

Щоб отримати результати моделювання, для кожної конфігурації системи провели 100 симуляцій та шукали середнє значення електричної провідності.

На рис 3. наведено графіки залежностей питомої електричної провідності системи із зазначеними вище параметрами від об'ємної концентрації нанотрубок для різних співвідношень довжини трубки і її діаметра (l/d).

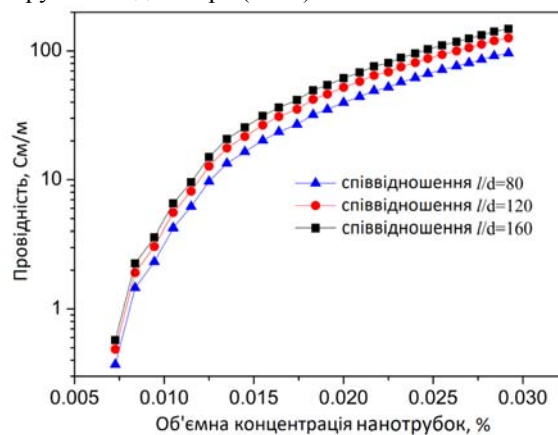


Рис 3. Залежність провідності нанокompозита від концентрації нанотрубок

Результати, приведені на Рис. 3 якісно і кількісно узгоджуються з експериментальними вимірюваннями, результати яких приведені у [3].

Наступним кроком були комп'ютерні експерименти для дослідження впливу максимально можливої відстані тунельного ефекту на загальну провідність системи нанотрубок. Графіки залежності електричної провідності нанокompозиту від об'ємної концентрації нанотрубок для декількох максимальних відстаней тунельної провідності представлені на рис. 4.

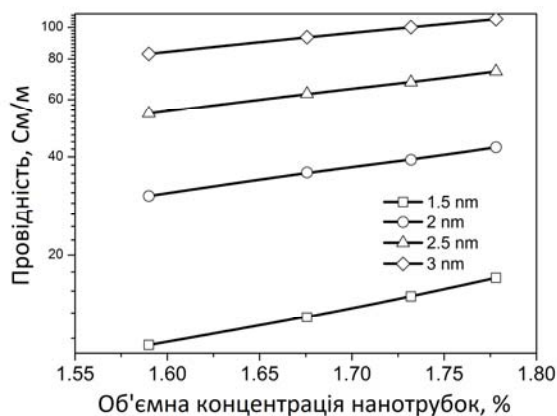


Рис 4. Залежність провідності нанокompозита від концентрації нанотрубок

З графіків на рис 4. можна зробити висновок, що зміна максимальної відстані на якій є тунельний ефект не змінює характер електропровідності системи залежить від концентрації нанотрубок. У свою чергу, ця відстань суттєво впливає на величину загальної електричної провідності нанокompозиту.

Підсумовуючи, можна зробити висновок, що запропонована модель складної системи, яка складається з твердотілих нанотрубок у діелектричному середовищі, адекватно описує реальний нанокompозит на основі вуглецевих нанотрубок. Зміна принципових параметрів моделі веде до фізично розумних змін властивостей системи в цілому, що відображають результати проведених комп'ютерних експериментів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Karbovnyk I.* Random nanostructured metallic films for environmental monitoring and optical sensing: experimental and computational studies / I. Karbovnyk, J. Collins, I. Bolesta, A. Stelmashchuk, A. Kolkevych, S. Velupillai, H. Klym, O. Fedyshyn, S. Tymoshuk, I. Kolych, // *Nanoscale Research Letters* – 2015. – Vol. 10: – P. 151.1-151.5.
2. *Seidel G.D.* A micromechanics model for the electrical conductivity of nanotube-polymer nanocomposites // G.D. Seidel, D.C. Lagoudas, / *Journal of Composite Materials* – 2009. – Vol. 43. – No. 9. – P. 917-941.
3. *Hu N.* The electrical properties of polymer nanocomposites with carbon nanotube fillers / N. Hu, Z. Masuda, C. Yan, G. Yamamoto // *Nanotechnology* – 2008. – Vol. 19. – No. 21: – 215701.

4. *Fang W.* Evaluation and modelling of electrically conductive polymer nanocomposites with carbon nanotube networks / W. Fang, H.J. Jang, S.N. Leung // *Composites Part B* – 2015 – Vol. 83 – P. 184-193.
5. *Büttiker M.* Generalized many-channel conductance formula with application to small rings / M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, S. Pinhas // *Phys Rev B*. – 1985 – Vol. 31:6207-15.
6. *Tamura R.* Electronic transport in carbon nanotube junctions / R. Tamura, M. Tsukada // *Solid State Commun* – 1997. – Vol. 101. – No.8: 601-5.
7. *Saito R.* Physical properties of carbon nanotubes. Volume 3 / R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus // London: Imperial College Press – 1998 – P. 137-145.
8. *Imry Y.* Conductance viewed as transmission / Y. Imry, R. Landauer // *Rev. Mod. Phys.* – 1999. – Vol. 71. – No. 2: 306-12.
9. *Buldum A.* Contact resistance between carbon nanotubes / A. Buldum, J.P. Lu // *Phys. Rev. B* – 2001. – Vol. 63: 161403-6.
10. *Fuhrer M.S.* Crossed Nanotube Junctions / M.S. Fuhrer et al.// *Science* – 2000. – Vol. 288, No. 494 – P. 494-497.
11. *Bao W.S* Modeling electrical conductivities of nanocomposites with aligned carbon nanotubes / W.S. Bao, S.A. Meguid, Z.H. Zhu, M.J. Meguid // *Nanotechnology* – 2011. – Vol. 22. – No. 48: 485704.

Стаття: надійшла до редакції 10.05.2017,
доопрацьована 19.05.2017,
прийнята до друку 22.05.2017.

METHODOLOGY AND RESULTS OF COMPUTER SIMULATIONS OF THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY IN NANOCOMPOSITES

A. Stelmaschuk, I. Karbovnyk

*Ivan Franko National University of Lviv,
107 Tarnavskogo Str., UA-79017 Lviv, Ukraine
steelandriv@gmail.com*

Paper discusses electrical processes in composite systems consisting of randomly placed conductive nanotubes and the dielectric filler. Stages of the statistical modeling of the system using percolation theory approaches are described. The influence of tunnel effect and intrinsic nanotubes conductivities on the total equivalent conductivity of the composite is analyzed. Random resistor model is applied to calculate the total equivalent conductivity of the composite system. The results of the computer experiments on simulation of electrical conductivity of nanocomposites are presented. The dependencies of the electrical conductivity of nanocomposite on geometric parameters of nanotubes and of tunneling distance are shown.

Key words: nanocomposites, nanotubes, tunneling conductance, computer simulation