

Л.О. МАЗУР,¹ Л.А. БУЛАВІН,¹ М.В. ВИГОРНИЦЬКИЙ,² М.І. ЛЕБОВКА^{2,1}

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Просп. Глушкова, 4, Київ 03022; e-mail: liliamazur@outlook.com)

² Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України
(Вул. Вернадського, 42, Київ 03142)

ВПЛИВ БРОУНІВСЬКОГО РУХУ НА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ТА ПРОЗОРИСТЬ ДВОВИМІРНИХ ПЛІВОК, НАПОВНЕНИХ ГОЛКОПОДІБНИМИ ЧАСТИНКАМИ

УДК 538.975

За допомогою методу Монте-Карло (МС) досліджено вплив броунівського руху на електропровідність та оптичну прозорість двовимірних плівок, наповнених голкоподібними частинками (голками). Початковий стан системи одержували при використанні процесу випадкової послідовної адсорбції (RSA). При подальшій еволюції (старінні) системи були враховані трансляційні і обертальні дифузійні рухи. Перетин між голками було заборонено. Потенціал взаємодії між голками був короткосяжним (був ненульовим при відстані між голками менше, ніж R_c) і залежав від кута між голками $\phi(\propto \cos^2 \phi)$. В залежності від параметрів потенціалу взаємодії старіння призводило до утворення острівкових, сіткоподібних та діркоподібних структур. Аналізується залежність між електропровідністю та оптичною прозорістю при старінні.

Ключові слова: метод Монте-Карло, двовимірні плівки, старіння, броунівський рух, електропровідність, оптичне пропускання.

1. Вступ

Електропровідні плівки з високою оптичною прозорістю можуть мати важливі застосування в пристроях сонячних батарей, лазерів, фото- та відеокамер, сенсорних екранів, датчиків тиску та деформації та гнучких оптичних пристроїв [1–3]. Для виготовлення прозорих та провідних плівок традиційно використовуються оксиди металів (наприклад, оксид індію-олова). Однак такі матеріали є крихкими, тому можуть деградувати при появі мікротріщин, і мають високу вартість, що обмежує їх застосування [4, 5]. Останнім часом для виготовлення електропровідних плівок з високою прозорістю почали використовувати матеріали, що наповнені провідними наночастинками [6, 7], зокрема, на основі пластинок графену [8, 9] або вуглецевих нанотрубок [10]. При цьому головною проблемою, яка пов'язана з використанням вуглецевих нанотрубок, є висока схильність їх до агрегації та наявність процесів старіння, що викликані внаслідок броунівської дифузії частинок. Це може істотно впливати на поведінку електропро-

відності та прозорості плівок, які вміщують вуглецеві нанотрубки. З метою уникнення агрегації і покращення диспергування нанотрубок можна використовувати поверхнево-активні речовини [11, 12], добавки нанопластинок, що покращують диспергування (наприклад, Лапоніту [13–15]), хімічну функціоналізацію поверхні нанотрубок [16, 17]. Ці методи дозволяють регулювати взаємодію між нанотрубками і впливати на процеси часової еволюції властивостей систем.

Останнім часом для прогнозування електрофізичних властивостей тонких плівок, наповнених анізотропними, або голкоподібними частинками, почали використовуватися методи комп'ютерних досліджень. Проведений аналіз включав дискретну (ґраткову) [18] і неперервну моделі [19, 20], неупорядковані і частково упорядковані системи, ефекти полідисперсності довжини голок [21], а також ефекти, пов'язані з наявністю дефектів [18]. Досліджено анізотропію електропровідності в моношарах [19, 20], а також ефекти самоорганізації/старіння, що виникають при наявності броунівської дифузії [22–24], або за наявності вертикальної сушки [25]. Проведено аналіз поведінки оптичної густини в системах, наповнених упорядко-

© Л.О. МАЗУР, Л.А. БУЛАВІН,
М.В. ВИГОРНИЦЬКИЙ, М.І. ЛЕБОВКА, 2019

352

ISSN 0372-400X. Укр. фіз. журн. 2019. Т. 64, № 4

ваними частинками анізотропної форми (дисками або циліндрами) [26]. Виконані дослідження включали розгляд лише систем, в яких частинки не взаємодіють, а також можуть [20], або не можуть [19] перетинатися. Значний інтерес становить виявлення впливу характеру анізотропних взаємодій між частинками на процеси старіння плівок і зміни їх фізичних характеристик, зокрема електропровідності і оптичного пропускання.

Тому метою даної роботи було вивчення поведінки електропровідності і оптичної густини двовимірних плівок, наповнених голкоподібними провідними частинками, між якими існує анізотропна взаємодія. Методом Монте-Карло проаналізовано процеси старіння внаслідок броунівського руху при зміні параметрів анізотропної взаємодії.

2. Комп'ютерна модель та методика розрахунків

Частинки мали форму голок і були представлені лінійними відрізками одиничної довжини ($l = 1$) та нульової товщини ($d = 0$), тобто мали нескінченне аспектно відношення $k = l/d = \infty$. В початковий момент часу голки послідовно (одна за одною) адсорбувалися на площину розміром $L \times L$ при використанні алгоритму RSA, в якому перетин з раніше розміщеними частинками був заборонений [27]. При адсорбції голок випадковим чином вибиралися їх координати і орієнтації, а також використовувалися періодичні граничні умови. Чисельна концентрація голок визначалася як $n = N/L^2$, де N це є повна кількість частинок на площині.

Після формування початкової конфігурації подальша еволюція структури плівки (тобто її старіння) була змодельована врахуванням броунівської дифузії з використанням кінетичної моделі Монте-Карло. Броунівський рух випадково вибраної голки задавався спробами поворотів на кут $\Delta\theta$ і зміщень на відстань Δl , з врахуванням наступного граничного співвідношення між їх середньоквадратичними величинами

$$\lim_{k \rightarrow \infty} \langle \Delta\theta^2 \rangle / \langle \Delta l^2 \rangle = D_r / 2D_t = 4/l^2,$$

$$\text{де} \quad D_t = \frac{3k_B T [\ln k + \gamma_t]}{8\pi\eta l}, \quad D_r = \frac{3k_B T [\ln k + \gamma_r]}{\pi\eta l^3}$$

є коефіцієнти дифузії поступального D_t та обертального D_r рухів [28], $k_B T$ – теплова енергія, η –

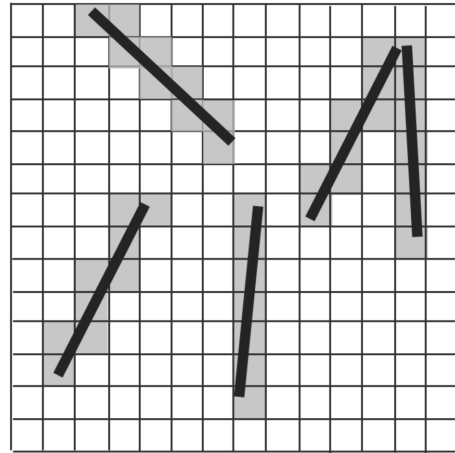


Рис. 1. Підгратка, що використовується для оцінки електропровідності σ і оптичного пропускання T_r . Голки покривають деякі комірки (позначені темним кольором), і ці комірки мають ефективну електропровідність σ_p . Незаповнені (білі) комірки мають ефективну електропровідність $\sigma_m \ll \sigma_p$

в'язкість середовища, а $\gamma_t \approx 0,219$ і $\gamma_r \approx -0,447$ – це поправочні коефіцієнти, які пов'язані з врахуванням гідродинамічних ефектів при обтіканні кінців голкоподібної частинки [29–31].

Для врахування ефектів взаємодії між частинками імовірність їх зсуву або повороту обчислювалась як $W = \exp(-\Delta u)$, де Δu є зміна енергії системи в одиницях $k_B T$. Припускалося, що голки взаємодіють лише у випадку, коли відстань між ними r не перевищує деяку критичну довжину R_c , а кутова залежність потенціалу взаємодії описувалась функцією типу

$$u = u_0 \cos^2 \phi,$$

де ϕ це кут між голками, а u_0 – енергетичний фактор. Зокрема $u_0 < 0$ відповідає притяганням між частинками, яке є максимальним при паралельному розташуванні голок.

Один часовий крок МС відповідав N спробам переміщення і обертання. Загальна тривалість моделювання досягала 10^6 кроків МС.

Для обчислення електропровідності і оптичного пропускання використовувалась допоміжна сітка розміром $m \times m$ комірок (див. рис. 1). Використання цієї допоміжної сітки фактично відповідає заміні голкоподібної частинки на частинку зі скінченим аспектно відношенням a , яке слід оцінити як

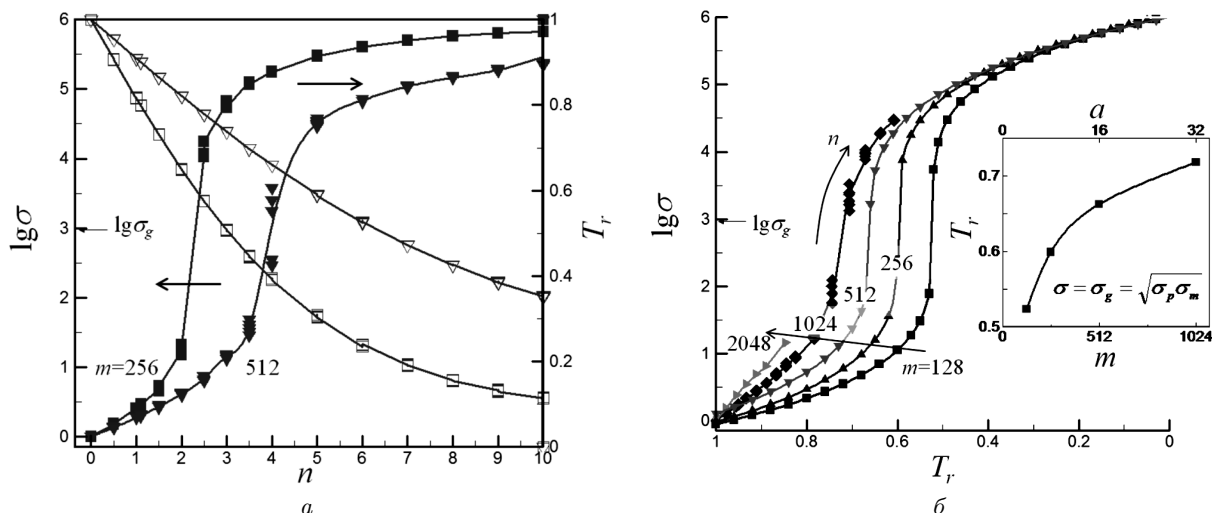


Рис. 2. Залежності електропровідності σ та оптичного пропускання T_r від чисельної концентрації голок n при $m = 256, 512$ (а) та залежність електропровідності σ від оптичного пропускання T_r за різних m (б). Дані відповідають початковому моменту часу одразу після формування системи з використанням механізму осадження RSA

$a = m/L$. Випадок $m \rightarrow \infty$ відповідає голкоподібній частинці.

Для розрахунку електропровідності незаповнені комірки сітки (що не мали перетину з голкою) мали ефективну електропровідність $\sigma_m = 1$ (електропровідність середовища в довільних одиницях), а заповнені – мали ефективну електропровідність $\sigma_p \gg \sigma_m$. Електропровідність утвореної сітки опорів розраховувалася за допомогою алгоритму Франка–Лоба [32]. Коефіцієнт оптичного пропускання T_r розраховувався, як відношення кількості незаповнених (прозорих) комірок до загальної кількості комірок у сітці ($m \times m$). Більш детальний опис алгоритмів розрахунків наведено в роботах [19, 20]. Всі розрахунки в даній роботі виконані для таких значень параметрів: $L = 32l$, $m = 128-1024$ і $\sigma_p/\sigma_m = 10^6$. При обчисленнях результати усереднювались щонайменше по 10 різним МС експериментам.

3. Результати та їх обговорення

На рис. 2, а наведено залежності електропровідності σ та оптичного пропускання T_r від чисельної концентрації голок n для початкового моменту часу, тобто одразу після формування системи з використання механізму осадження RSA.

Як бачимо, при збільшенні n спостерігається збільшення σ та зменшення оптичного пропускання T_r . За певних порогових значеннях n_p спосте-

рігається суттєве збільшення електропровідності, що відповідає перколяційному переходу системи до провідного стану. Цей перехід відповідає досягненню середньгеометричного значення провідності ($\lg \sigma_g = 3$) і залежить від величини m . Наприклад, $n_p = 2,3$ при $m = 256$ ($a = 8$) і $n_p = 3,98$ при $m = 512$ ($a = 16$).

На рис. 2, б наведено залежності електропровідності σ від оптичного пропускання T_r за різних значень m . Як бачимо, на цих залежностях спостерігаються перколяційні переходи за певного критичного значення оптичного пропускання. На вставці до рис. 2, б наведена залежність величини T_r в момент середньгеометричного значення провідності ($\lg \sigma_g = 3$). Ця величина зростає при збільшенні величини m або ефективного аспектного відношення a . Це вказує на можливість отримання високопрозорих і електропровідних плівок при використанні голок з великим аспектним відношенням.

На рис. 3, а наведено характерні приклади картини розподілу голок у процесі старіння при $t = 10^3$ і $t = 10^6$ для фіксованих значень густини $n = 3$, енергії $u_o = -1$ і значень ефективного радіуса $R_c = 0,5, 1,0, 2,0$. В процесі старіння зміни морфології суттєво залежать від значень R_c . Зокрема, для відносно короткосяжних потенціалів ($R_c = 0,5, 1,0$) в результаті старіння утворювались острівкові структури, які включали агрегати па-

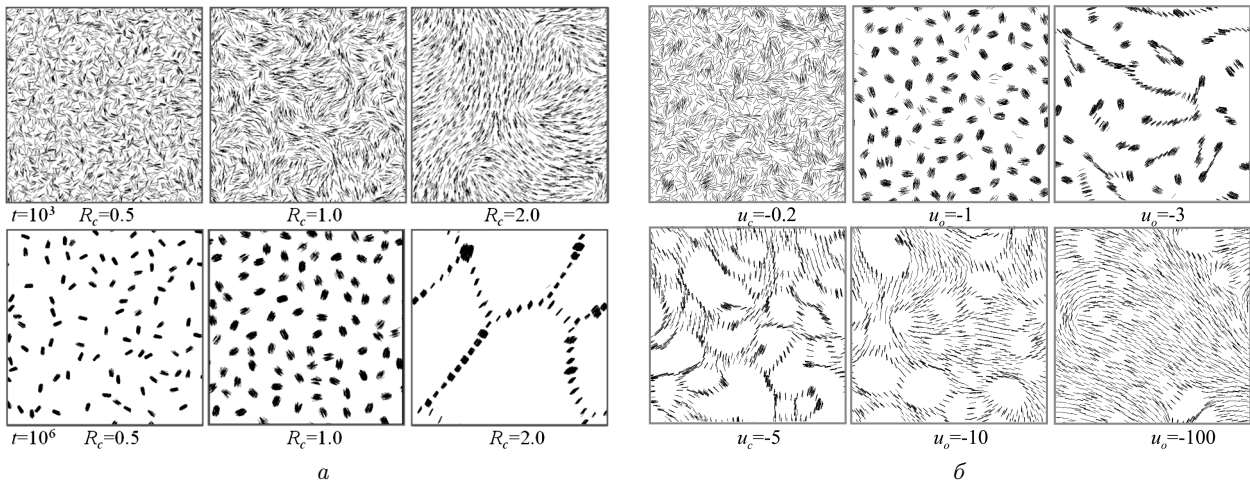


Рис. 3. Характерні картини розподілу голок у процесі старіння: *a* – при $t = 10^3$ і $t = 10^6$ для фіксованих значень густини $n = 3$, енергії $u_o = -1$ (притягання) і трьох значень ефективного радіуса обмеження взаємодії $R_c = 0,5, 1,0, 2,0$; *б* – при $t = 2 \cdot 10^4$ для фіксованих значень $n = 3$, $R_c = 1,0$ і декількох значень u_o

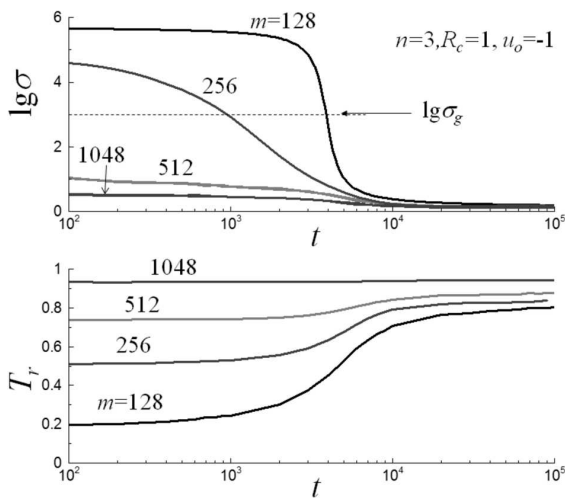


Рис. 4. Часові залежності електропровідності σ і оптичного пропускання T_r при чисельній густині $n = 3$, радіусі обмеження взаємодії $R_c = 1,0$ і енергії $u_o = -1$ за різних значень m

рально орієнтованих частинок. Для більш далекосяжних потенціалів ($R_c = 2,0$) спостерігалося утворення вихороподібних структур на проміжному етапі старіння ($t = 10^3$), а на великих часах ($t = 10^6$) остаточно утворювались сіткоподібні структури, що об'єднували агрегати паралельно орієнтованих частинок. Таким чином, посилення дальності між частинками приводить до виникнення більш масштабного рівня самоорганізації частинок.

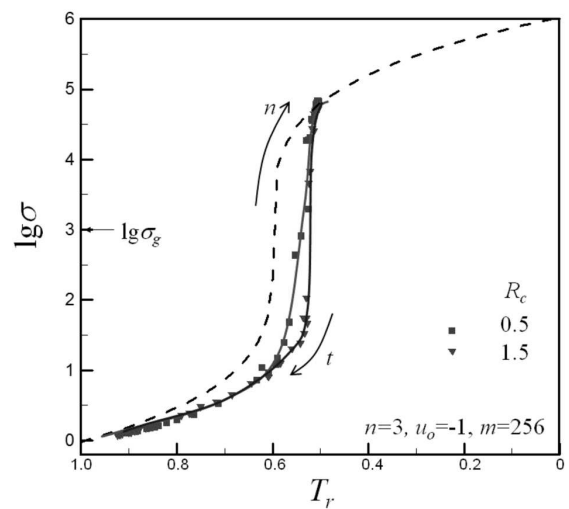


Рис. 5. Залежність електропровідності σ від оптичного пропускання T_r в процесі старіння при $m = 256$, чисельній концентрації $n = 3$, енергії $u_o = -1$, і різних значеннях радіуса обмеження взаємодії $R_c = 0,5, 1,5$. Пунктирна лінія відповідає початковому RSA стану при різних значеннях n

На рис. 3, *б* наведено характерні приклади картини розподілу голок у процесі старіння при $t = 2 \cdot 10^4$ для фіксованих значень густини $n = 3$, ефективного радіуса $R_c = 1,0$ і декількох значень енергії u_o . Для короткосяжного потенціалу ($R_c = 1,0$) острівкові структури, які включали агрегати паралельно орієнтованих частинок, у результаті старіння утворювались лише за відносно

невеликих значень $|u_o| = 1-2$. При малих значеннях $|u_o| = 0,2$ сегрегації практично не спостерігалось. За великих значень u_o ($|u_o| \geq 3$) спостерігалось утворення зв'язних структур зі значними порожнинами.

На рис. 4 наведено приклад часових залежностей електропровідності σ і оптичного пропускання T_r при $n = 3$, $R_c = 1,0$ і $u_o = -1$ та різних значеннях m . Даний випадок відповідає процесу старіння з утворенням острівкових структур, які включають агрегати паралельно орієнтованих частинок (рис. 3, а). Електропровідність σ зменшується з плином часу, а коефіцієнт оптичного пропускання T_r навпаки збільшується. Процеси старіння призводять до руйнування перколяційного кластера і тим самим відбувається просвітлення плівки. Аналогічні залежності спостерігалися і для інших значень параметрів n , R_c і u_o .

На рис. 5 порівняно залежності електропровідності σ від оптичного пропускання T_r при $m = 256$ для стану в початковий момент часу (пунктирна лінія) і часової еволюції в процесі старіння при $n = 3$, $u_o = -1$, $R_c = 0,5, 1,5$. Отримані залежності $\sigma(T_r)$ для інших значень параметрів були досить подібними до залежності, яка була отримана для стану в початковий момент часу. Критичне значення оптичного пропускання, що відповідало досягненню середньгеометричного значення електропровідності ($\lg \sigma_g = 3$), зменшувалось при збільшенні R_c і $|u_o|$. Це відповідає посиленню зв'язності структур при формуванні сіткових, або порожнинних структур, які показано на рис. 3.

4. Висновки

З використанням методу Монте-Карло проведено дослідження зміни електропровідності і оптичного пропускання двовимірних плівок, наповнених голкоподібними частинками. Проаналізовано процеси старіння системи внаслідок броунівської дифузії голок при наявності анізотропної взаємодії між частинками. Показано, що анізотропна взаємодія може призводити до суттєвої зміни структури, електропровідності і оптичного пропускання плівок. В залежності від енергії u_o і радіуса дії R_c взаємодії спостерігалось формування острівкових, сіткоподібних і зв'язних структур зі значними порожнинами. Показано, що при збільшенні $|u_o|$ і R_c спостерігалось посилення зв'язності структур.

Дані результати дозволяють прогнозувати умови отримання провідних плівок з високим оптичним пропусканням.

Автори висловлюють щире подяку д. ф.-м. н., проф. Ю.Ю. Тарасевичу за корисні поради і допомогу в виконанні розрахунків. Робота виконана при частковій фінансовій підтримці Державної організації "Відділення цільової підготовки Київського національного університету імені Тараса Шевченка при Національній академії наук України" (ДО "ВЦП КНУ ім. Т. Шевченка при НАН України"), проект №15Ф ВЦП, а також проекту N 43/18-Н програми фундаментальних досліджень НАН України "Фундаментальні проблеми створення нових наноматеріалів і нанотехнологій".

1. D.J. Lipomi, M. Vosgueritchian, B.C.K. Tee, S.L. Hellstrom, J.A. Lee, C.H. Fox, Z. Bao. Skin-like pressure and strain sensors based on transparent elastic films of carbon nanotubes. *Nat. Nanotechnol.* **6**, 788 (2011).
2. L. Hu, D.S. Hecht, G. Grüner. Percolation in transparent and conducting carbon nanotube networks. *Nano Lett.* **4**, 2513 (2004).
3. K.-Y. Chun, Y. Oh, J. Rho, J.-H. Ahn, Y.-J. Kim, H.R. Choi, S. Baik. Highly conductive, printable and stretchable composite films of carbon nanotubes and silver. *Nat. Nanotechnol.* **5**, 853 (2010).
4. D.S. Hecht, L. Hu, G. Irvin. Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures. *Adv. Mater.* **23**, 1482 (2011).
5. Y. Leterrier, L. Medico, F. Demarco, J.-A. Manson, U. Betz, M.F. Escola, M.K. Olsson, F. Atamny. Mechanical integrity of transparent conductive oxide films for flexible polymer-based displays. *Thin Solid Films.* **460**, 156 (2004).
6. J.S. Moon, J.H. Park, T.Y. Lee, Y.W. Kim, J.B. Yoo, C.Y. Park, J.M. Kim, K.W. Jin. Transparent conductive film based on carbon nanotubes and PEDOT composites. *Diam. Relat. Mater.* **14**, 1882 (2005).
7. M.-J. Yim, K.-W. Paik. Design and understanding of anisotropic conductive films (ACFs) for LCD packaging. In: *Proceedings of the First IEEE International Symposium on Polymeric Electronics Packaging* (IEEE, 1997), p. 233.
8. X. Li, Y. Zhu, W. Cai, M. Borysiak, B. Han, D. Chen, R.D. Piner, L. Colombo, R.S. Ruoff. Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano Lett.* **9**, 4359 (2009).
9. X. Wang, L. Zhi, K. Müllen. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett.* **8**, 323 (2008).
10. L. Lisetski, M. Soskin, N. Lebovka. Carbon nanotubes in liquid crystals: Fundamental properties and applications. *Phys. Liq. Matter Mod. Probl.* (Springer, 2015).

11. L. Jiang, L. Gao, J. Sun. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.* **260**, 89 (2003).
12. S.D. Bergin, V. Nicolosi, H. Cathcart, M. Lotya, D. Rickard, Z. Sun, W.J. Blau, J.N. Coleman. Large Populations of Individual Nanotubes in Surfactant-Based Dispersions without the Need for Ultracentrifugation. *J. Phys. Chem. C* **112**, 972 (2008).
13. M. Loginov, N. Lebovka, E. Vorobiev. Laponite assisted dispersion of carbon nanotubes in water. *J. Colloid Interface Sci.* **365**, 127 (2012).
14. V. Tohver, J.E. Smay, A. Braem, P. V Braun, J.A. Lewis. Nanoparticle halos: A new colloid stabilization mechanism. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **98**, 8950 (2001).
15. O. Yaroshchuk, S. Tomylo, O. Kovalchuk, N. Lebovka. Liquid crystal suspensions of carbon nanotubes assisted by organically modified Laponite nanoplatelets. *Carbon* **68**, 389 (2014).
16. B. Smith, K. Wepasnick, K.E. Schrote, H.-H. Cho, W.P. Ball, D.H. Fairbrother. Influence of surface oxides on the colloidal stability of multi-walled carbon nanotubes: A structure-property relationship. *Langmuir* **25**, 9767 (2009).
17. M. Farbod, S.K. Tadavani, A. Kiasat. Surface oxidation and effect of electric field on dispersion and colloids stability of multiwalled carbon nanotubes. *Colloids Surfaces A* **384**, 685 (2011).
18. Y.Y. Tarasevich, V.V. Laptev, V.A. Goltseva, N.I. Lebovka. Influence of defects on the effective electrical conductivity of a monolayer produced by random sequential adsorption of linear k -mers onto a square lattice. *Phys. A. Stat. Mech. Its Appl.* **477**, 195 (2017).
19. Y.Y. Tarasevich, N.I. Lebovka, I.V. Vodolazskaya, A.V. Eserkepov, V.A. Goltseva, V.V. Chirkova. Anisotropy in electrical conductivity of two-dimensional films containing aligned nonintersecting rodlike particles: Continuous and lattice. *Phys. Rev. E* **98**, 12105 (2018).
20. N.I. Lebovka, Y.Y. Tarasevich, N.V. Vygornitskii, A.V. Eserkepov, R.K. Akhunzhanov. Anisotropy in electrical conductivity of films of aligned intersecting conducting rods. *Phys. Rev. E* **98**, 12104 (2018).
21. Y.Y. Tarasevich, I.V. Vodolazskaya, A.V. Eserkepov, V.A. Goltseva, P.G. Selin, N.I. Lebovka. Simulation of the electrical conductivity of two-dimensional films with aligned rod-like conductive fillers: Effect of the filler length dispersity. *J. Appl. Phys.* **124**, 145106 (2018).
22. N.I. Lebovka, Y.Y. Tarasevich, V.A. Gigiberiya, N.V. Vygornitskii, Diffusion-driven self-assembly of rod-like particles: Monte-Carlo simulation on a square lattice. *Phys. Rev. E* **95**, 52130 (2017).
23. Y.Y. Tarasevich, V.V. Laptev, A.S. Burmistrov, N.I. Lebovka. Pattern formation in a two-dimensional two-species diffusion model with anisotropic nonlinear diffusivities: a lattice approach. *J. Stat. Mech. Theory Exp.* **2017**, 093203 (2017).
24. Y.Y. Tarasevich, V.V. Laptev, A.S. Burmistrov, N.I. Lebovka. Effect of aging on electrical conductivity of two-dimensional composite with rod-like fillers. *J. Phys. Conf. Ser.* **955**, 12006 (2018).
25. N.I. Lebovka, Y.Y. Tarasevich, N.V. Vygornitskii. Vertical drying of a suspension of sticks: Monte Carlo simulation for continuous two-dimensional problem. *Phys. Rev. E* **97**, 22136 (2018).
26. N.I. Lebovka, N.V. Vygornitskii, L.A. Bulavin, L.O. Mazur, L.N. Lisetski, Monte Carlo studies of optical transmission of anisotropic suspensions, *J. Mol. Liq.* **272**, 1025 (2018).
27. J.W. Evans. Random and cooperative sequential adsorption. *Rev. Mod. Phys.* **65**, 1281 (1993).
28. G. Li, J.X. Tang. Diffusion of actin filaments within a thin layer between two walls. *Phys. Rev. E* **69**, 61921 (2004).
29. S. Broersma. Rotational diffusion constant of a cylindrical particle. *J. Chem. Phys.* **32**, 1626 (1960).
30. S. Broersma. Viscous force constant for a closed cylinder. *J. Chem. Phys.* **32**, 1632 (1960).
31. S. Broersma. Viscous force and torque constants for a cylinder. *J. Chem. Phys.* **74**, 6989 (1981).
32. D.J. Frank, C.J. Lobb. Highly efficient algorithm for percolative transport studies in two dimensions. *Phys. Rev. B* **37**, 302 (1988).

Одержано 06.02.19

L.O. Mazur, L.A. Bulavin, N.V. Vygornitskii, N.I. Lebovka

EFFECTS OF BROWNIAN MOTIONS ON ELECTRICAL CONDUCTIVITY AND OPTICAL TRANSPARENCY OF TWO-DIMENSIONAL FILMS FILLED BY NEEDLE-LIKE PARTICLES

Резюме

The effects of Brownian motions on the electrical conductivity and optical transparency of two-dimensional films filled with needle-like particles (needles) have been investigated, using the Monte-Carlo method. The initial state of the system was produced with the use of the random-sequential adsorption process. In the subsequent evolution (aging) of the system, the translation and rotation diffusion motions are taken into account. The intersections between needles are forbidden. The interaction potential between needles is short-range (i.e., it is nonzero at distances less than R_c) and is dependent on the angle between needles ϕ ($\propto \cos^2 \phi$). The aging results in the formation of island, net-like, and hole-like (with significant cavities) structures depending on parameters of the interaction potential. The relations between the electrical conductivity and the optical transparency during the aging are discussed.