

06

## **Характеристики гибких прозрачных проводящих пленок на основе композита полианилин—углеродные нанотрубки**

© А.В. Емельянов, К.Ф. Ахмадишина, А.В. Ромашкин,  
В.К. Неволин, И.И. Бобринецкий

Национальный исследовательский университет „МИЭТ“, Москва,  
Зеленоград  
E-mail: emmsowton@gmail.com

Поступило в Редакцию 8 июля 2014 г.

Предложена концепция формирования прозрачных проводящих пленок на основе однослойных углеродных нанотрубок и полианилина на гибкой подложке полиэтиленнафталата. Продемонстрировано уменьшение более чем в 2 раза сопротивления пленок на основе композита по сравнению с чистыми нанотрубками при сохранении прозрачности. Обсуждаются механизмы изменения проводимости в композитных молекулярных системах на основе различий в организации транспорта носителей заряда в нанотрубках и полимере с учетом их взаимодействия.

Гибкие прозрачные проводящие покрытия являются одним из основных компонентов новых электронных устройств, таких как органические транзисторы, дисплеи, солнечные элементы, светодиоды. На данный момент наиболее распространенным материалом для изготовления прозрачных электродов является оксид индия-олова (ITO) [1,2]. Альтернативой ITO рассматриваются покрытия на основе углеродных нанотрубок и графена [3,4].

Основным недостатком проводящих конструкций на основе углеродных наноматериалов является их кластерная природа, в результате чего невозможно сформировать сплошную пленку, обеспечивающую бездиссипативный транспорт свободных носителей заряда [5]. Одним из возможных путей обеспечения масштабирования процесса изготовления прозрачных проводящих покрытий может являться создание композитов из углеродных наноматериалов и проводящих полимеров [6,7]. Альтернативным методом, обеспечивающим адаптацию технологии интеграции

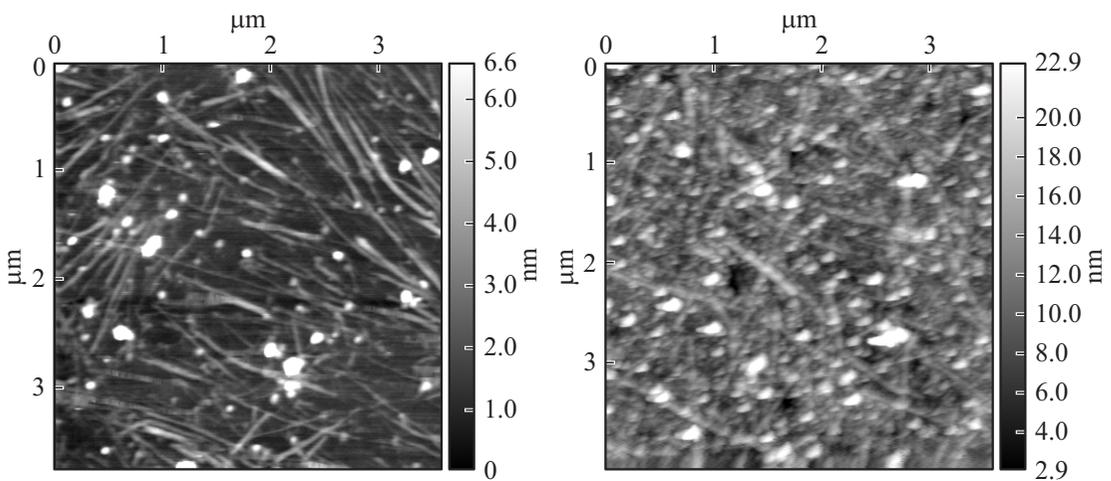
углеродных нанотрубок (УНТ) для создания электродов, может являться формирование молекулярных транспортных каналов в зазоре между нанотрубками за счет ориентации молекул при взаимодействии с УНТ даже в отсутствие легирования полимера [8].

Задачей данной работы являлись разработка методов формирования проводящих прозрачных пленок на основе УНТ и молекул полимеров на гибких носителях и исследование в них механизмов улучшения транспорта носителей заряда.

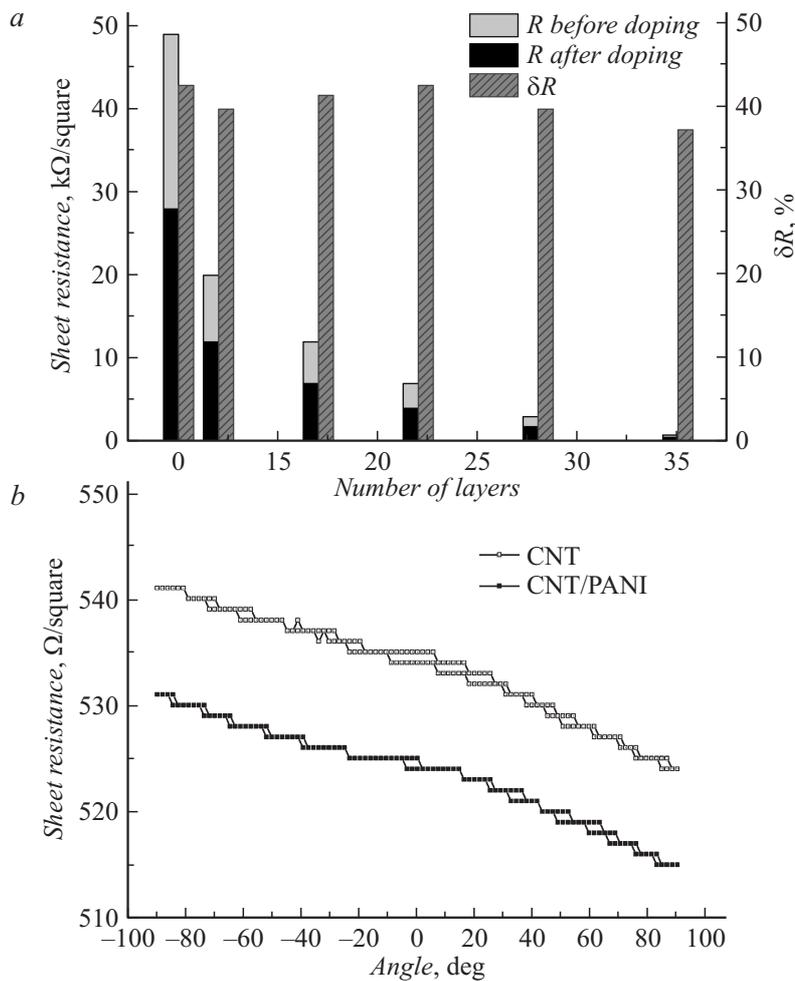
Были приготовлены стабилизированные коллоидные растворы карбоксилированных однослойных углеродных нанотрубок (к-ОСНТ) (Aldrich) и к-ОСНТ/полианилина (ПАНИ) в форме эмеральдинового основания в диметилацетамиде (ДМА). Концентрация к-ОСНТ составляла 1 mg/ml, концентрация ПАНИ — 0.01 mg/ml. Растворы наносились несколькими итерациями в виде капель объемом по 0.05 ml на поверхность полиэтиленафталата (ПЭН, Teijin DuPont Films) и распределялись по поверхности методом центрифугирования. После осаждения композита на основе к-ОСНТ/ПАНИ пленки помещались в пары HCl на 24 h, что приводило к легированию ПАНИ. Затем образец высушивался в течение 10 min при температуре 100–110°C. Далее операция нанесения повторялась для получения более перколированной сетки. На рис. 1 приведены изображения, полученные в атомно-силовом микроскопе (АСМ, Solver-P47, NT-MDT), сформированных покрытий после нанесения одного слоя нанотрубок и их композита. На основе АСМ-данных измерялась толщина полученных пористых пленок. Высота одиночных к-ОСНТ не превышает 1–2 nm, что характеризует высокую дисперсность получаемых растворов (рис. 1, *a*). Минимальный размер волокон в к-ОСНТ/ПАНИ пленке составляет 2–3 nm (рис. 1, *b*), что свидетельствует о том, что ПАНИ обволакивает нанотрубки, тем самым увеличивая их диаметр на изображении.

Далее на сформированные структуры осаждались палладиевые электроды толщиной 100 nm. После напыления электродов измерялись сопротивление и оптическая прозрачность пленок. С увеличением количества итераций нанесения сопротивление пленки уменьшалось с одновременным уменьшением прозрачности.

Были изучены эффект влияния легирования в парах HCl на сопротивление ( $R$ ) пленок к-ОСНТ/ПАНИ, а также зависимость сопротивления от количества итераций нанесения (рис. 2, *a*). Ранее было продемонстрировано, что абсолютное сопротивление пленок чистых



**Рис. 1.** АСМ-изображения одного слоя нанотрубок, высаженных из ДМА на поверхность ПЭН: *a* — чистые к-ОСНТ, *b* — композит к-ОСНТ/ПАНИ.



**Рис. 2.** Управление параметрами гибких прозрачных проводящих покрытий на основе к-ОСНТ/ПАНИ при химическом (до и после легирования) (а) и механическом (b) воздействии. b — для сравнения приведена зависимость чистой пленки к-ОСНТ с близким значением сопротивления.

нанотрубок изменяется нелинейно от количества итераций нанесения, что может быть связано с трехмерной организацией каналов проводимости в матрице нанотрубок [9]. Тем не менее эффект легирования во всех случаях изменяет сопротивление на  $\delta R \sim 41 \pm 2\%$ , что доказывает аддитивный характер организации проводимости в композите.

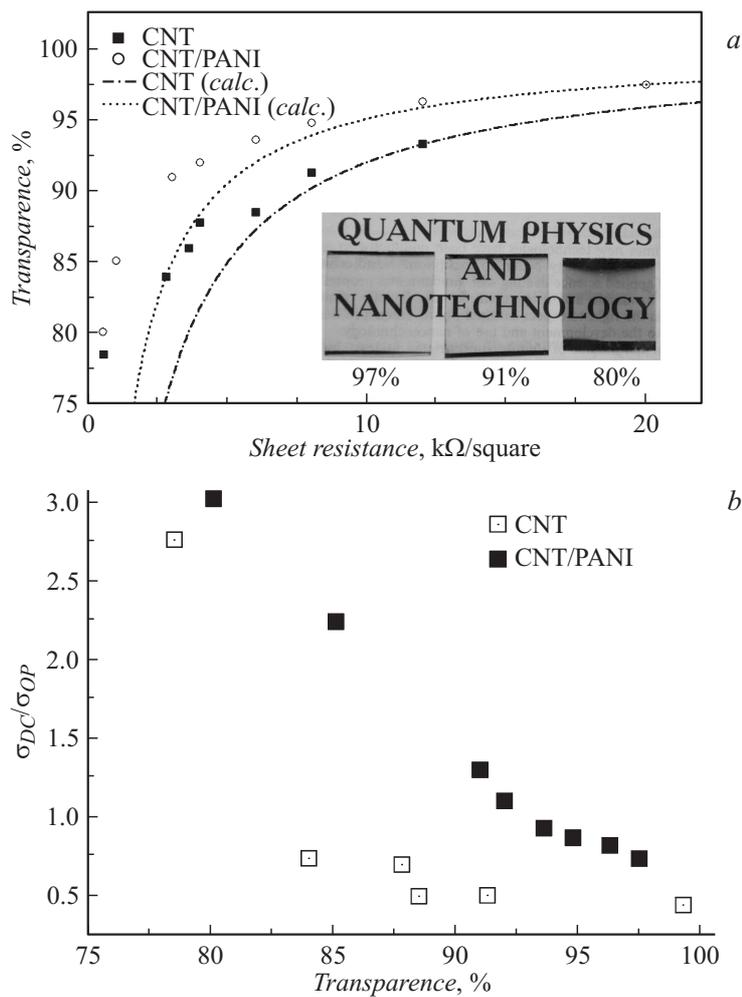
Для измерения электромеханических характеристик было проведено более 2000 циклов сгибания-разгибания образцов пленок к-ОСНТ и к-ОСНТ/ПАНИ на угол до  $90^\circ$  (сжатие и растяжение пленки). Минимальный радиус закругления при изгибе полученных структур составил  $\sim 3.5$  mm. В процессе изгиба значения сопротивления при  $0^\circ$  оставались постоянными. При сжатии-растяжении сопротивление пленок менялось на 3.5 и 3.3% для к-ОСНТ и к-ОСНТ/ПАНИ соответственно (рис. 2, b).

Прозрачность структур изменялась линейно с количеством итераций нанесения. На рис. 3, a приведены графики зависимости поверхностного сопротивления от прозрачности (на длине волны 550 nm). Минимально полученное сопротивление в случае пленок к-ОСНТ составило  $550 \Omega/\square$  при прозрачности 78.5%. Добавление ПАНИ к к-ОСНТ увеличивает проводимость пленок, практически не влияя на их прозрачность. Наименьшее значение по сопротивлению пленки к-ОСНТ/ПАНИ (ПАНИ в виде эмеральдиновой соли) составило  $525 \Omega/\square$ , а прозрачность пленки — 80.1%. При этом в диапазоне прозрачностей 85–100% сопротивление пленки композита ниже сопротивления пленки из чистых нанотрубок более чем в 2 раза.

В рамках модели взаимодействия тонких проводящих пленок (когда толщина пленки намного меньше длины волны падающего излучения) со светом известна связь коэффициента пропускания и проводимости пленки [10]:

$$T = \left( 1 + \frac{1}{2R_s} \sqrt{\frac{\mu_0}{\varepsilon_0}} \frac{\sigma_{op}}{\sigma_{dc}} \right)^{-2} = \left( 1 + \frac{188(\Omega)}{R_s} \frac{\sigma_{op}}{\sigma_{dc}} \right)^{-2},$$

где  $Z_0 = (\mu_0/\varepsilon_0)^{1/2}$  — импеданс вакуума ( $\sim 377 \Omega$ ),  $\sigma_{op}$  — оптическая проводимость,  $\sigma_{dc}$  — электропроводность при постоянном токе,  $R_s$  — поверхностное сопротивление. Коэффициент  $\sigma_{dc}/\sigma_{op}$  часто используется для определения качества прозрачной проводящей пленки. Следует отметить отклонение от данного закона (коэффициент  $\sigma_{dc}/\sigma_{op}$  перестает быть постоянной величиной) в случае толстых пленок к-ОНСТ и



**Рис. 3.** Соотношение оптических и электрических свойств пленок: *a* — зависимость поверхностного сопротивления для пленок чистых к-ОСНТ и композита к-ОСНТ/ПАНИ от прозрачности (на вставке: фотография пленок к-ОСНТ/ПАНИ с различным коэффициентом прозрачности), линиями показаны расчетные зависимости; *b* — зависимость отношения проводимости на постоянном токе к оптической проводимости от прозрачности пленок к-ОСНТ и к-ОСНТ/ПАНИ.

значительное отклонение для пленок к-ОСНТ/ПАНИ (рис. 3, *b*). Данное отклонение может быть связано с разницей в механизмах поглощения света и транспорта заряда в формируемых слоях в сравнении с обычными пленками. Рассчитанная максимальная величина  $\sigma_{dc}/\sigma_{op}$  при прозрачности 80.1% составила 3.02 для к-ОСНТ/ПАНИ. Полученная величина не является рекордной для пленок нанотрубок [11], но тем не менее предложенный в настоящей работе метод обеспечивает относительно дешевую и масштабируемую технологию, интегрируемую с процессами создания устройств гибкой электроники.

Наблюдаемый эффект падения сопротивления тонких пленок к-ОСНТ/ПАНИ при сохранении той же величины прозрачности может быть связан с несколькими факторами. Нефункционализированные ОСНТ, содержащиеся в исходном материале УНТ, не образуют стабильного коллоидного раствора в ДМА и могут диспергироваться при взаимодействии с молекулами ПАНИ [8], что повышает отношение прозрачности и проводимости пленок даже в отсутствие легирования ПАНИ. Однако вклад этого механизма незначителен ввиду отличия прозрачности не более 2% в предельном случае, что свидетельствует о малом количестве нефункционализированных УНТ.

Отсутствие ухудшения проводимости при использовании нелегированного ПАНИ, а также результаты АСМ-исследований пленок и других структур [8] указывают на возможность дополнительного транспорта с участием молекул ПАНИ, покрывающих УНТ еще в растворе. Молекулярная структура полианилина, имеющая сопряженные связи бензольных колец и незначительные потенциальные барьеры между ними в виде NH-групп, потенциально, будучи строго упорядоченной, способна обеспечить транспорт носителей вдоль молекулы [12]. Данное обстоятельство указывает на возможность дальнейшего увеличения проводимости за счет улучшения упорядоченности звеньев полимера в пространстве. Нелегированные молекулы способны к эффективному транспорту заряда, а ввиду ориентированности молекул и к предельной удельной проводимости при легировании с формированием проводящих структур ПАНИ на уровне не хуже, чем у материала УНТ [12,13]. Оценка поверхностного сопротивления ориентированных волокон ПАНИ (в форме эмеральдиновой соли) дает величину 1–2  $k\Omega/\square$ , и, учитывая, что сплошная пленка к-ОСНТ/ПАНИ формируется уже за 3–5 итераций нанесения, очевидно, что вклад ПАНИ в ее сопротивление меньше, чем в случае ориентации всех молекул ПАНИ в пленке вдоль отрезка,

соединяющего макроконтракты. С другой стороны, УНТ, как видно из топографии на рис. 1, имеют хаотичную ориентацию, что также не способствует формированию между ними ориентированных вдоль общего направления тока молекулярных каналов проводимости, аналогичных описанным в других работах [8,12]. Снижение сопротивления пленок при легировании на одну и ту же величину (около 40%) указывает на возникновение сходного по сопротивлению параллельного канала проводимости вдоль каждой покрытой УНТ, формирование которого, однако, существенно не улучшает контакт в области между УНТ. В противном случае при легировании ПАНИ должно было наблюдаться увеличение вклада полимера в проводимость с увеличением толщины пленок за счет формирования трехмерных структур. Таким образом, молекулы ПАНИ, расположенные между УНТ и ориентированные вдоль них, играют довольно небольшую роль в улучшении проводимости структур и организации трехмерных каналов как при использовании нелегированного, так и в случае легированного ПАНИ из-за разупорядоченной структуры пленки. Наблюдаемое поведение указывает на возможность существенного увеличения проводимости в одном из направлений за счет ориентированности УНТ, а вместе с тем и молекул ПАНИ вдоль УНТ и между ними при нанесении пленок.

Возможным механизмом улучшения проводимости является также влияние окружения УНТ молекулами ПАНИ на электронную структуру уровней в УНТ, что может приводить к существенному изменению и возможному улучшению транспорта в самой УНТ [14,15] наряду с формированием канала проводимости ПАНИ.

Таким образом, формирование гибких прозрачных проводящих пленок на основе молекулярных композитов, состоящих из углеродных нанотрубок и проводящих полимеров, обеспечивается за счет организации взаимосвязанных друг с другом проводящих каналов, проводимость в которых обусловлена тремя механизмами: по перколированным сеткам нанотрубок, по легированным полимерным участкам, а также по молекулярным каналам в зазорах между нанотрубками. Продемонстрировано управление параметрами проводимости пленок композита к-ОСНТ/ПАНИ, что дает предпосылки к формированию различных активных устройств электроники.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-19-01308, МИЭТ), гранта президента Россий-

ской Федерации для поддержки молодых ученых — докторов наук № МД-170.2014.8 и финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 14.575.21.0066).

## Список литературы

- [1] *Cao W., Zheng Y., Li Z., Wrzesniewski E., Hammond W.T., Xue J.* // *Org. Electr.* 2012. V. 13. N 11. P. 2221–2228.
- [2] *Galagan, Moet Date J.D., Herme D.C., Blom P.W.M., Andriessen R.* // *Org. Electr.* 2012. V. 13. N 12. P. 3310–3314.
- [3] *Zhang D., Ryu K., Liu X., Polikarpov E., Ly J., Tompson M.E., Zhou C.* // *Nano Lett.* 2006. V. 6. N 9. P. 1880–1886.
- [4] *Hu L., Hecht D.S., Gruner G.* // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. N 10. P. 5790–5844.
- [5] *Hu L., Hecht D.S., Gruner G.* // *Nano Lett.* 2004. V. 4. N 12. P. 2513–2517.
- [6] *Lin H., Li L., Ren J., Cai Z., Qiu L., Yang Z., Peng H.* // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 1353.
- [7] *Sim J.-B., Yang H.-H., Lee M.-J., Yoon J.-B., Choi S.-M.* // *Appl. Phys. A.* 2012. V. 108. P. 305–311.
- [8] *Bobrinetskii I.I., Nevolin V.K., Romashkin A.V.* // *Semicond.* 2012. V. 46. N 13. P. 1593–1597.
- [9] *Ахмадишина К.Ф., Бобринецкий И.И., Ибрагимов Р.А., Комаров И.А., Маловичко А.М., Неволин В.К., Петухов В.А.* // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 1. С. 28–34.
- [10] *Dressel M., Gruner G.* *Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter.* Cambridge: Cambridge University Press, 2002. Ch. 6. P. 474.
- [11] *Hecht D.S., Heintz A.M., Lee R., Hu L., Moore B., Cucksey C., Risser S.* // *Nanotechnol.* 2011. V. 22. P. 075 201.
- [12] *Pomfret S.J., Adams P.N., Comfort N.P., Monkman A.P.* // *Polymer.* 2000. V. 41. Iss. 6. P. 2265–2269.
- [13] *Liu J., Sun J., Gao L.* // *Nanoscale.* 2011. V. 3. P. 3616–3619.
- [14] *Klinke C., Chen J., Afzali A., Avouris P.* // *Nano Lett.* 2005. V. 5(3). P. 555–558.
- [15] *Бобринецкий И.И., Емельянов А.В., Неволин В.К., Ромашкин А.В.* // *Изв. вузов. Электроника.* 2013. № 4 (102). С. 51–60.