

06

Формирование и исследование композитных прозрачных электродов поли(3, 4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат/одностенные углеродные нанотрубки

© А.С. Воронин¹, М.М. Симунин², Ф.С. Иванченко³,
А.В. Шиверский¹, Ю.В. Фадеев³, И.А. Тамбасов⁴,
И.В. Немцев¹, А.А. Мацынин⁴, С.В. Хартов¹

¹ Федеральное исследовательское учреждение «Красноярский научный центр СО РАН»

² Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Москва

³ Сибирский федеральный университет, Красноярск

⁴ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

E-mail: a.voronin1988@mail.ru

Поступило в Редакцию 9 января 2017 г.

Описано получение sputra-методом композитных прозрачных электродов поли(3, 4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат/одностенные углеродные нанотрубки. Рассмотрено влияние последовательной обработки каждого функционального слоя в кислых средах с различной активностью на оптические и электрические характеристики пленок. В рамках исследования получен композит с поверхностным сопротивлением $89 \Omega/\text{sq}$ при прозрачности 85.3% (550 nm) на полимерной подложке.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.17.44941.16702

Прозрачные электроды на основе тонких пленок одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT — single walled carbon nanotubes) перспективны в контексте разработки устройств гибкой и носимой электроники: органических солнечных элементов [1] и светодиодов [2], прозрачных ионисторов, емкостных и резистивных сенсоров. Однако эксплуатационные параметры пленок SWCNT ($110 \Omega/\text{sq}$ при прозрачности 90% [2]) и их стабильность во времени не отвечают критериям, выдвигаемым оптоэлектронной промышленностью к прозрачным элект-

тромам ($25\text{--}50\ \Omega/\text{sq}$ при прозрачности $> 85\%$), что объясняет интерес исследователей к данной проблеме.

Пленки SWCNT характеризуются прыжковой проводимостью, зависящей от величины потенциальных барьеров в местах контакта нанотрубок [3], тогда как единичные нанотрубки при определенных условиях характеризуются баллистическим транспортом. Таким образом, сопротивление пленок SWCNT зависит от следующих параметров: величины контактного сопротивления между нанотрубками ($\sim 0.2\text{--}2\ \text{M}\Omega$), средней длины нанотрубок (длина определяет плотность контактов) [2], проводимости нанотрубок [3]. Наиболее распространенным методом снижения сопротивления пленок SWCNT является допирование. Когда пленка SWCNT состоит из смеси полупроводниковых и металлических нанотрубок, наиболее эффективно дырочное допирование, осуществляемое при обработке пленок SWCNT сильными окислителями: HNO_3 [2], H_2SO_4 , ионами благородных металлов (Au^{3+} , Pt^{2+}) [4]. Механизм допирования основан на донорно-акцепторном взаимодействии делокализованных π -электронов с ионами, адсорбированными на боковой поверхности нанотрубок. Также допирование сопряжено с частичным окислением нанотрубок, сопровождаемым прививкой органических функциональных групп [3].

Другой перспективный метод снижения поверхностного сопротивления в пленках SWCNT — шунтирование контактного сопротивления между нанотрубками. Шунтирование может осуществляться полимерами с сопряженными связями, например полианилином [5] или поли(3,4-этилендиокситиофеном) полистиролсульфонатом (PEDOT:PSS) [6]. Адсорбируясь на боковой поверхности нанотрубок, полимерные цепочки формируют новые каналы проводимости, шунтирующие контактное сопротивление между нанотрубками [5].

Целью настоящей работы является получение прозрачных электродов с улучшенными оптоэлектронными характеристиками и стабильностью электрических свойств посредством объединения двух наиболее эффективных подходов повышения проводимости пленок SWCNT: дырочного допирования нанотрубок и шунтирования контактных сопротивлений макромолекулами PEDOT:PSS.

Пленки SWCNT формировались spray-методом. Водная дисперсия SWCNT („OCSiAl“, $C_{\text{SWCNT}} = 0.01\ \text{wt.}\%$, додецилбензосульфат натрия (SDBS) $C_{\text{SDBS}} = 0.1\ \text{wt.}\%$) распрылялась на подложки из полиэтилентерефталата ($50\ \mu\text{m}$) и щелочного стекла ($1\ \text{mm}$) размером

2.5 × 2.5 cm, нагретые до 130°C, с последующей сушкой на воздухе (110°C, 30 min). Толщина пленок SWCNT определялась объемом распыляемой дисперсии: 0.015 ml/cm² (transparent conductive film-1 (TCF-1)), 0.03 ml/cm² (TCF-2), 0.05 ml/cm² (TCF-3). Допирование производилось в HNO₃ (68%) в течение 60 s [2], затем пленки промывались водой и сушились на воздухе (60°C, 10 min). Серебряные контакты (150 nm) формировались методом магнетронного напыления.

Водный раствор PEDOT:PSS (0.3 wt.%, Sigma Aldrich) распылялся на пленки SWCNT при условиях, описанных выше. Оптимальный удельный объем распыляемой дисперсии составил 0.1 ml/cm². После этого композиты сушились на воздухе (60°C, 10 min) и обрабатывались муравьиной кислотой (CH₂O₂) в течение 15 s [7] с последующей сушкой (60°C, 10 min).

На рис. 1, *a* представлены изображения пленки SWCNT, полученные методами сканирующей электронной микроскопии (SEM) (Hitachi S-5500, Japan) и оптической микроскопии (после допирования) (на вставке). Изображение демонстрирует высокую чистоту и однородность пленки SWCNT. Параллельно с допированием нанотрубок происходит удаление адсорбированных молекул SDBS и органических загрязнений, за счет чего происходит снижение величины контактного сопротивления между нанотрубками (рис. 1, *a*).

PEDOT:PSS, распыленный поверх пленки SWCNT, демонстрирует специфическую морфологию (рис. 1, *b*, вставка), обусловленную выносом полимерной фазы на периферию высыхающей капли коллоидного раствора — эффект капли кофе. Обработка композита в муравьиной кислоте приводит к частичному вымыванию диэлектрической полимерной составляющей, солибилизирующей PEDOT, — полистиролсульфоната [7] — и набуханию PEDOT:PSS, сопровождающему сглаживанию рельефа композитной пленки (рис. 1, *b*).

Спектральное пропускание композитных пленок на подложках из щелочного стекла на всех ключевых этапах предлагаемой методики измерялось в диапазоне 400–2000 nm (спектрофотометр Shimadzu UV-3600, Japan). На рис. 2, *a* приведена спектральная зависимость пленки SWCNT (кривая 1). Пики поглощения связаны с квазиодномерной электронной структурой одностенных нанотрубок и обусловлены особенностями ван Хофа [3]. Пики на этой кривой принадлежат полупроводниковым ($S_{11} \approx 1743$ nm, S_{22} — слабо интенсивный пик, на более толстых пленках SWCNT $S_{22} \approx 1116$ nm) и металлическим ($M_{11} \approx 684$ nm)

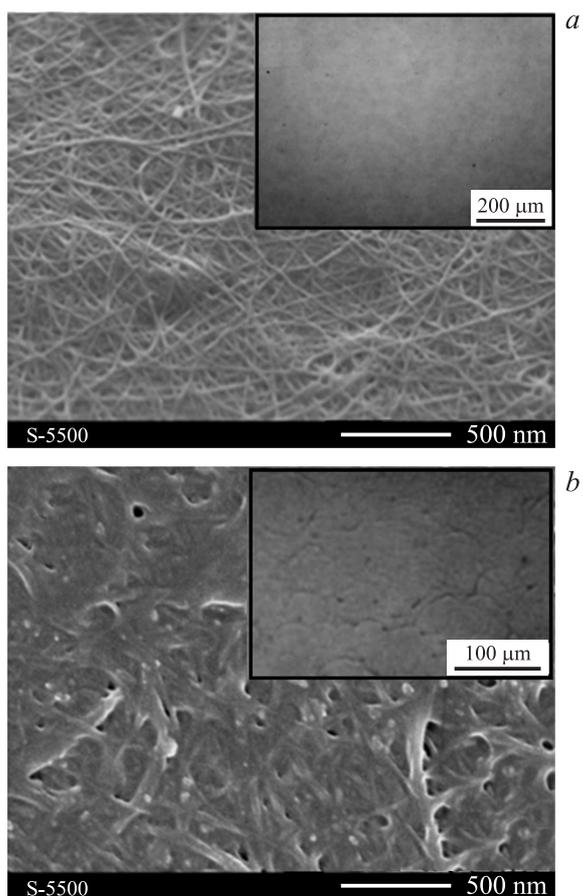


Рис. 1. SEM-изображения пленки SWCNT (*a*) и композита PEDOT:PSS/SWCNT после экспонирования CH_2O_2 (*b*). На вставках — оптическая микроскопия: *a* — пленки SWCNT после допирования, *b* — композита PEDOT:PSS/SWCNT до экспонирования CH_2O_2 .

нанотрубкам. Оптоэлектронные параметры пленок SWCNT определяются объемом распыляемой дисперсии. Его увеличение приводит к снижению поверхностного сопротивления и прозрачности пленок

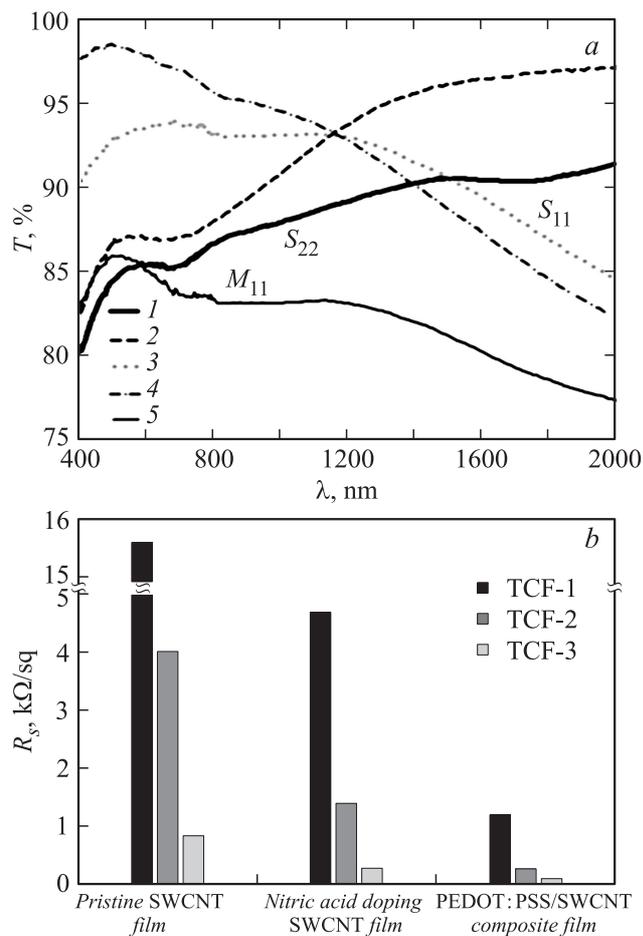


Рис. 2. *a* — спектральная прозрачность композита PEDOT:PSS/SWCNT (TCF-3) на подложке из щелочного стекла на всех этапах предлагаемого процесса: 1 — пленка SWCNT; 2 — пленка SWCNT после допирования HNO_3 ; 3 — пленка PEDOT:PSS; 4 — пленка PEDOT:PSS, обработанная CH_2O_2 ; 5 — композит PEDOT:PSS/SWCNT; *b* — изменение поверхностного сопротивления композитов PEDOT:PSS/SWCNT на ключевых этапах формирования.

(рис. 2, *b*): $15.64 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ при прозрачности на длине волны 550 nm 95.4% (TCF-1), $4.02 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ при 92.8% (TCF-2), $0.81 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ при 85.7% (TCF-3). Допирование пленок SWCNT способствует увеличению прозрачности во всем рассматриваемом диапазоне. В диапазоне $400\text{--}1000 \text{ nm}$ величина просветления составляет $\sim 1.5\text{--}2\%$ вследствие снижения рассеивающей способности нанотрубок за счет удаления адсорбированных слоев молекул SDBS (рис. 2, *a*, кривая 2). Просветление в диапазоне $1000\text{--}2000 \text{ nm}$ составляет $\sim 3\text{--}5\%$ и обусловлено помимо удаления адсорбированного SDBS сдвигом уровня Ферми [2]. Интенсивность пика поглощения M_{11} не изменяется ввиду недостаточной величины сдвига уровня Ферми [2]. После допирования пленки SWCNT имеют следующие параметры: $4.67 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ при 97.1% (TCF-1), $1.44 \text{ k}\Omega/\text{sq}$ при 94.3% (TCF-2), $277 \Omega/\text{sq}$ при 87.2% (TCF-3) (рис. 2, *b*).

Обработка PEDOT:PSS муравьиной кислотой ведет к увеличению прозрачности с 93.6 до 98.2% на длине волны 550 nm (рис. 2, *a*, кривые 3 и 4 соответственно) и снижению поверхностного сопротивления с $10.34 \text{ M}\Omega/\text{sq}$ до $1.19 \text{ k}\Omega/\text{sq}$. Просветление PEDOT:PSS в диапазоне $400\text{--}1150 \text{ nm}$ связано со снижением рассеивающей способности нанотрубок за счет частичного растворения PSS. В ближнем ИК-диапазоне ($1150\text{--}2000 \text{ nm}$), напротив, наблюдается снижение прозрачности пленки. Это может быть вызвано увеличением концентрации носителей, приводящим к сдвигу плазменной частоты в коротковолновую область спектра и уменьшению ширины окна прозрачности. Таким образом, помимо эффектов, связанных с удалением PSS, наблюдается также эффект допирования [7]. Похожие изменения в пленках PEDOT:PSS провоцируют и другие жидкости с высокой диэлектрической проницаемостью: метанол [7], диметилсульфоксид.

Спектральная прозрачность композитных пленок PEDOT:PSS/SWCNT (рис. 2, *a*, кривая 5) обусловлена наложением противоположных трендов, в диапазоне $1400\text{--}2000 \text{ nm}$ основной вклад в поглощение вносит PEDOT:PSS (нанотрубки поглощают на уровне $3\text{--}4\%$), с уменьшением длины волны этот вклад ослабляется. На длине волны 1158 nm наблюдается смена тенденции, в результате чего преобладающий вклад в поглощение композита в диапазоне $400\text{--}1100 \text{ nm}$ вносят углеродные нанотрубки. Композитные пленки имеют следующие характеристики: $886 \Omega/\text{sq}$ при 95.1% (TCF-1), $283 \Omega/\text{sq}$ при 91.9% (TCF-2), $89 \Omega/\text{sq}$ при 85.3% (TCF-3) (рис. 2, *b*). Увеличение толщины пленки SWCNT снижает эффективность композитного решения из-за низкой проница-

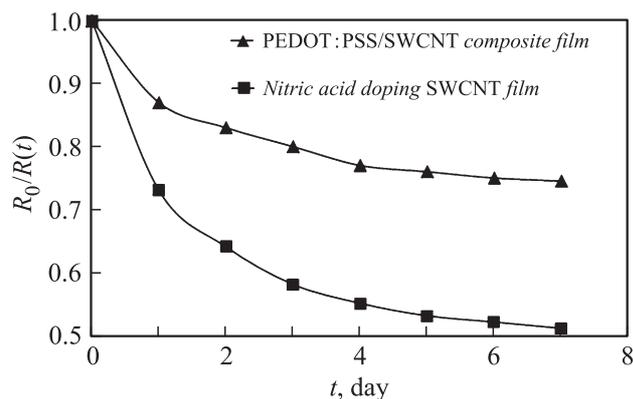


Рис. 3. Динамика изменения поверхностного сопротивления допированной пленки SWCNT и композита PEDOT:PSS/SWCNT.

ющей способности макромолекул в пористую пленку нанотрубок. Для композита TCF-1 суммарно поверхностное сопротивление снижается в 17.2 раза, в то время как для композита TCF-3 — в 9.2 раза.

Ключевым эксплуатационным параметром прозрачных электродов является стабильность электрических параметров при нормальных условиях. На рис. 3 показана динамика изменения абсолютного сопротивления композита и допированной пленки SWCNT в течение недели при температуре $21 \pm 1^\circ\text{C}$ и влажности $30 \pm 2\%$. За время наблюдений удельное поверхностное сопротивление композита увеличилось на 28%, сопротивление допированной пленки SWCNT увеличилось на 93%. Таким образом, слой PEDOT:PSS не только шунтирует контактные сопротивления между нанотрубками, но и выступает в качестве барьерного слоя, препятствующего десорбции допанта, что повышает стабильность системы.

Таким образом, в работе получены композитные прозрачные электроды PEDOT:PSS/SWCNT, характеризующиеся поверхностным сопротивлением $89 \Omega/\text{sq}$ при прозрачности 85.3%, что сопоставимо с альтернативными решениями. Следует отметить увеличение стабильности электрических характеристик композитов более чем на 65% по сравнению со стабильностью незащищенных полимером пленок SWCNT при тех же условиях. Оптимизация оптоэлектронных свойств компо-

зитов может быть осуществлена посредством минимизации количества PEDOT:PSS за счет самосборки мономолекулярного слоя на боковой поверхности SWCNT из раствора [5].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-32-00302 мол_а), РФФИ и Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности в рамках научных проектов № 16-42-243059 р_мол_а, 16-42-243006 р_мол_а и 16-48-242092 р_офи_м.

Список литературы

- [1] *Rowell M.V., Topinka M.A., McGehee M.D., Prall H.-J., Dennler G., Sariciftci N.S., Hu L., Grüner G.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. Iss. 23. P. 3506–3508.
- [2] *Kaskela A., Nasibulin A.G., Timmermans M.Y., Aitchison B., Papadimitratos A., Tian Y., Zhu Z., Jiang H., Brown D.P., Zakhidov A., Kauppinen E.I.* // *Nano Lett.* 2010. V. 10. Iss. 11. P. 4349–4355.
- [3] *Hecht D.S., Hu L.B., Irvin G.* // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. Iss. 13. P. 1482–1513.
- [4] *Choi H.C., Shim M., Bangsaruntip S., Dai H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. Iss. 31. P. 9058–9059.
- [5] *Емельянов А.В., Ахмадишина К.Ф., Ромашкин А.В., Неволин В.К., Бобринецкий И.И.* // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 2. С. 87–95.
- [6] *R. Jackson R., Domercq B., Jain R., Kippelen B., Graham S.* // *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. Iss. 17. P. 2548–2554.
- [7] *Mengistie D.A., Ibrahem M.A., Wang P.-C., Chu C.W.* // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2014. V. 6. Iss. 4. P. 2292–2299.