

ТЕХНОЛОГИЯ МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ MICRO- AND NANOELECTRONICS TECHNOLOGY

УДК 530.1: 537.226.33: 541.1: 536.413: 539.2

Электропроводность пленочных композитов на основе поливинилиденфторида с углеродными нанотрубками

*А.В. Солнышкин^{1,2}, И.Л. Кислова³, А.Н. Белов², А.В. Сыса², А.А. Строганов²,
В.И. Шевяков², М.В. Силибин², А.А. Михалчан⁴, А.А. Лысенко⁴*

¹*Тверской государственной университет*

²*Национальный исследовательский университет «МИЭТ»*

³*Тверской государственной технической университет*

⁴*Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна*

Electrical Conductivity of the Composite Films Based on Polyvinylidene Fluoride and Carbon Nanotubes

*A.V. Solnyshkin^{1,2}, I.L. Kislova³, A.N. Belov², A.V. Sysa², A.A. Stroganov²,
V.I. Shevjakov², M.V. Silibin², A.A. Mihalchan⁴, A.A. Lysenko⁴*

¹*Tver State University, Tver*

²*National Research University of Electronic Technology, Moscow*

³*Tver State Technical University*

⁴*Saint Petersburg State University of Industrial Technologies and Design*

Приведены результаты исследований пленочных композитов на основе поливинилиденфторида с углеродными нанотрубками (УНТ) методом диэлектрической релаксационной спектроскопии. Для композитных образцов с содержанием УНТ свыше 0,5 вес.% получены вольт-амперные характеристики, которые имеют нелинейный характер. Изучены концентрационные зависимости электропроводности композитов, определен порог перколяции для исследуемых образцов. Показано, что незначительное увеличение электропроводности композитов наблюдается уже при степени наполнения УНТ 0,2 вес.%, при введении 1 вес.% УНТ электропроводность возрастает на 3 порядка и при более 3 вес.% повышается на 7 порядков по сравнению с ненаполненным полимером. Подтверждена перспективность использования УНТ для создания электропроводящих композитов и пленочных материалов на основе поливинилиденфторида.

Ключевые слова: полимерный сегнетоэлектрик; композитные материалы; углеродные нанотрубки; пьезоэлектрический эффект; электроактивный полимер.

The results of studies on the film composites, based on polyvinylidene fluoride with the carbon nanotubes, by the dielectric relaxation spectroscopy have been presented. For the composite samples with the content of nanotubes exceeding 0.5 wt% the nonlinear current-voltage characteristics have been obtained. The concentration dependences of conductivity of the composites have been studied and, also, the percolation threshold for the samples being investigated has been determined. It has been shown that an insignificant increase of the composites electric conductivity is observed even at 0.2 wt%, while introducing 1 wt% of nanotubes the electrical conductivity becomes 3 orders higher and at more than 3 wt% it is 7 orders higher compared to the non-filled polymer. This verifies the perspectives of using the carbon nanotubes for creation of the electro-conducting composites and film materials based on polyvinylidene fluoride.

Keywords: ferroelectric polymer; composite materials; carbon nanotubes; piezoelectric effect; electroactive polymer.

Введение. Полимерные материалы характеризуются пьезоэлектрическими, пироэлектрическими и сегнетоэлектрическими свойствами и широко используются в современной электронике в качестве функциональных элементов акустических преобразователей, микроэлектромеханических устройств, устройств памяти, инфракрасных датчиков и сенсоров, тепловизоров и т.п. К полимерным материалам относятся монокристаллические сегнетоэлектрики, сегнетоэлектрические твердые растворы и керамика, некоторые полимеры типа поливинилиденфторида (ПВДФ) и сополимеры на его основе. Такие материалы имеют малую плотность, механическую эластичность, устойчивые электрофизические свойства, относительно низкую стоимость получения и переработки [1]. В то же время полимерные материалы уступают сегнетоэлектрическим материалам по значениям пироэлектрических коэффициентов, пьезоэлектрических модулей и спонтанной поляризации.

В последнее время внимание исследователей акцентируется на получении материалов со свойствами полимеров и классических сегнетоэлектриков. Такими объектами являются композитные материалы на основе полимеров с добавлением сегнетоэлектриков: цирконата-титаната свинца, цирконата-титаната бария-свинца [2–5]. Чтобы получить достаточно высокие значения диэлектрической постоянной, необходимо очень высокое содержание наполнителя в композите, которое может достигать 50 об.%. Такое высокое содержание керамических порошков значительно ухудшает механические свойства композитов. Пористость, вызванная высоким содержанием керамики, может резко уменьшить диэлектрические свойства композитов [6]. Альтернативой соединениям с высоким показателем диэлектрической проницаемости являются композитные материалы на основе ПВДФ и его сополимеров, содержащие такие проводящие или полупроводящие наполнители, как металлические частицы [7], углеродное волокно [8], углеродные нанотрубки (УНТ) [9], графитовые нанопластины [10].

Несмотря на высокие эксплуатационные свойства (гидрофобность, термическая, атмосферная, радиационная и химическая устойчивость), электропроводящие композиты на основе фторопластов мало исследованы. Цель настоящей работы – изучение электропроводности композитных пленок на основе ПВДФ и УНТ.

Эксперимент. В качестве полимерной матрицы использовали порошок ПВДФ марки Ф-2М (ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург), в качестве наполнителя – УНТ (ОДО «Технологии химической физики», г. Минск, Республика Беларусь). УНТ

многослойные, средний внешний диаметр составляет 45–55 нм, длина до 500 нм, удельная поверхность более 150 м²/г, содержание углерода более 98 % по данным производителя. Наблюдается некоторое включение углеродных нановолокон диаметром до 500 нм и длиной до 5,0 мкм.

Образцы композиционных материалов на основе ПВДФ с содержанием УНТ от 0,02 до 10 вес.% получены в виде пленок по растворной технологии в несколько этапов. Вначале получали устойчивую равномерную суспензию УНТ в растворителе (N, N-диметилформамид) с помощью ультразвуковой обработки в течение 30 мин на погружном диспергаторе марки UP200S фирмы Hielscher с рабочей частотой 24 кГц и мощностью 200 Вт. В суспензию вводили навеску полимера, который при перемешивании растворялся в течение 10 мин. Затем полимерный компаунд с концентрацией полимера 10–15 вес.% дополнительно обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин и оставляли на 10 мин для обезвоздушивания. Далее компаунд отливали на стеклянную подложку и сушили при температуре 80 °С не менее 2 ч. Толщина пленочных композитов составляла 30–70 мкм. В качестве объектов сравнения получены пленки на основе ненаполненного полимера путем отливки раствора полимера с концентрацией полимера 10–15 вес.% на стеклянную подложку с последующей сушкой при одинаковых условиях.

Для измерений на поверхность образцов наносили алюминиевые электроды толщиной ~50 нм. Металлизацию осуществляли методом вакуумного напыления через специальные маски для получения электродов круглой формы диаметром 7 мм.

Для исследования электропроводности композитных пленок и определения вольт-амперных характеристик (ВАХ) использовали следующую методику. Постоянное напряжение от источника, выполненного в виде батареи гальванических элементов, подавали на пленку и регулировали переменным резистором, используемым в качестве делителя. Напряжение на пленке измеряли вольтметром с входным сопротивлением 10 МОм. Ток, протекающий через пленку, регистрировали измерителем малых токов (У5-11) после приложения к ней постоянного напряжения определенного значения. Все узлы экранированы от внешних полей. Ток регистрировали через 1 мин после приложения внешнего электрического поля. Электропроводность на переменном токе определяли измерителем иммитанса Е7-20 в частотном интервале 25–106 Гц.

Пленочные образцы исследовали с помощью электростатической силовой микроскопии по двухпроходным методикам на базе платформы «ИНТЕГРА Прима» фирмы НТ-МДТ (г. Москва) для исключения влияния рельефа поверхности образца.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. На рис.1,*а* приведены ВАХ пленочных образцов чистого ПВДФ. Как видно из рисунка, зависимость тока от поля линейная в интервале измерительных полей от –10 до 10 В. На основе полученных данных вычислена удельная электропроводность пленок по формуле

$$\sigma = \frac{Id}{US},$$

где I – сила тока; d – толщина образца; U – приложенное напряжение; S – площадь электрода.

Удельная электропроводность для пленок чистого ПВДФ составила $(0,5 - 2) \cdot 10^{-10}$ Ом⁻¹·м⁻¹ в зависимости от условий изготовления пленок.

Наличие УНТ в полимерной матрице при концентрациях до 0,5 вес.% в незначительной степени влияет на электропроводность исследуемых структур: ВАХ практически линейные и симметричные, электропроводность возрастает в меньшей степени.

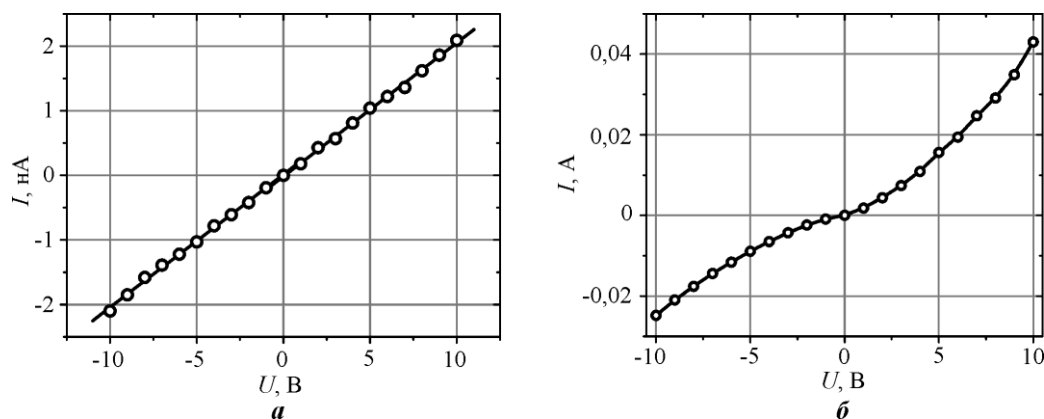


Рис.1. Зависимость тока от приложенного напряжения для пленочного образца полимера ПВДФ толщиной 40 мкм (а) и образца композита толщиной 60 мкм, содержащего 3 вес.% УНТ (б)

При увеличении процентного содержания углеродного наполнителя в композите более 1 вес.% происходит значительное увеличение электропроводности. На рис.1,б приведены ВАХ образца ПВДФ, содержащего 3 вес.% УНТ. Из данного графика следует, что ВАХ нелинейные и обнаруживается асимметрия зависимости $I(U)$.

Для объяснения наблюдаемого поведения ВАХ композитных пленочных материалов на основе ПВДФ с включениями УНТ рассмотрим несколько механизмов проводимости [11]: омический, Шоттки-эмиссия, Пула-Френкеля, Нордгейма-Фаулера, также ток может быть ограничен пространственным зарядом.

В большинстве случаев в области малых полей (приложенное напряжение до 1 В, $E < 250$ В/см), а иногда и в большем диапазоне измерений (до $E = \pm 1$ кВ/см) ВАХ имеют линейный характер ($I \sim U$), следовательно характер проводимости омический.

При приложении к исследуемым композитным пленкам больших по значению напряжений ВАХ становятся нелинейными и хорошо описываются в рамках модели токов, ограниченных пространственным зарядом. Известно [12], что эти токи определяются квадратичным законом Мотта:

$$j = \frac{9}{8} \tau_{\mu} \sigma_0 \mu \frac{U^2}{d^3},$$

где j – плотность тока; τ_{μ} – максвелловское время релаксации; σ_0 – удельная электропроводность в глубине материала в отсутствие инжекции; μ – подвижность носителей заряда.

На рис.2 представлена зависимость силы тока от квадрата приложенного напряжения для области малых полей. Как видно, в интервале от 2 до 9 В данная зависимость имеет линейный характер. Таким образом, механизм проводимости пленочных образцов композитов на основе ПВДФ с включениями УНТ на данном интервале полей обусловлен токами, ограниченными пространственным зарядом.

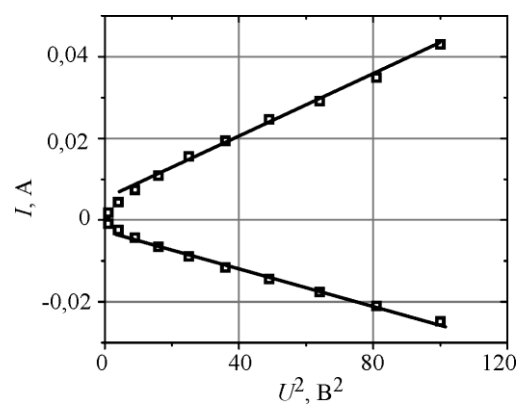


Рис.2. Зависимость тока, протекающего через образец ПВДФ, содержащий 3 вес.% УНТ, от квадрата приложенного напряжения

Проведен расчет удельной электропроводности композитных пленок на основе ПВДФ с различным содержанием УНТ. Исследования проводились на постоянном токе с помощью прибора В7-26, а также методом ВАХ. По полученным результатам построены концентрационные зависимости удельной электропроводности на постоянном токе и на частоте 1 кГц (рис.3).

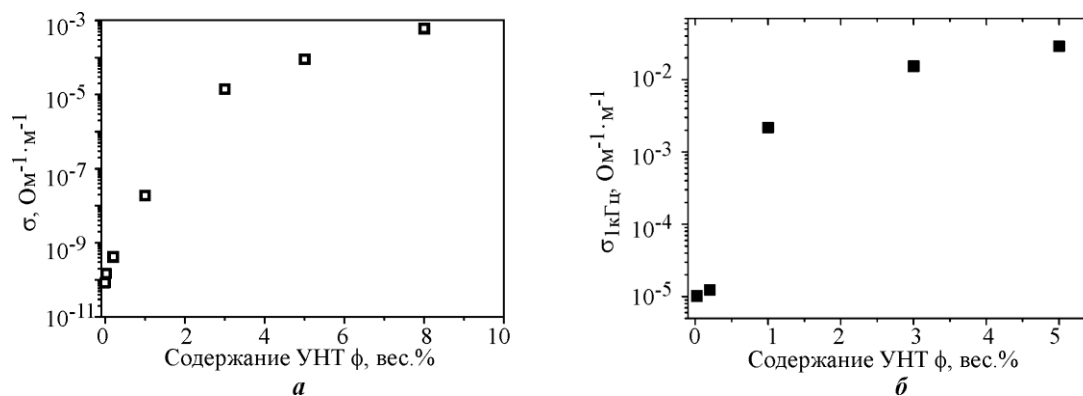


Рис.3. Концентрационные зависимости удельной электропроводности на постоянном токе (а) и на частоте измерительного сигнала 1 кГц (б) для композитных пленок на основе ПВДФ с УНТ

Исследована зависимость электропроводности композитов на переменном поле. На рис.4 представлены частотные зависимости электропроводности композитных материалов ПВДФ, содержащих УНТ, полученные при комнатной температуре. Видно, что электропроводность исследуемых структур увеличивается с ростом частоты измерительного сигнала, а также процентного содержания УНТ по параболическому закону.

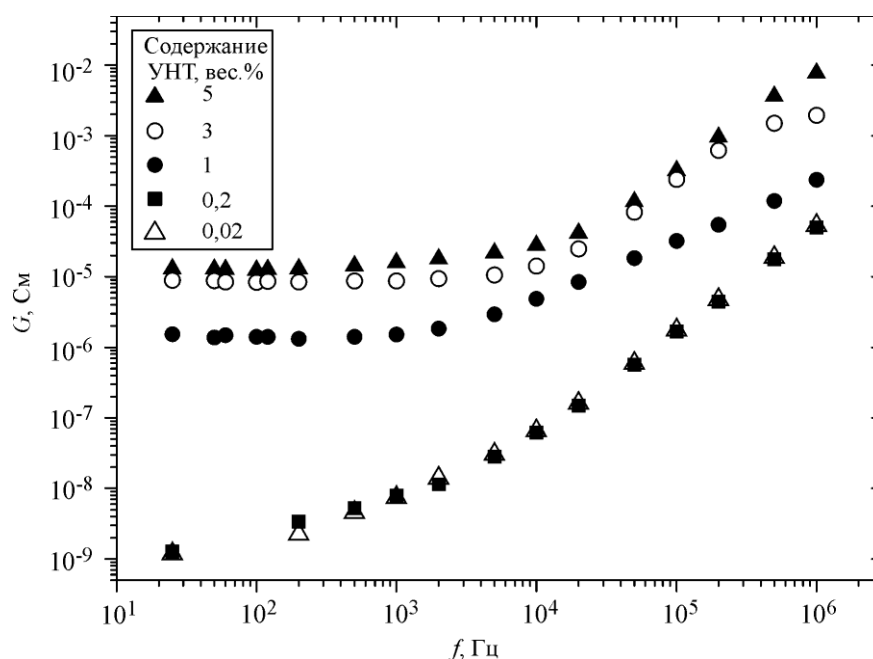


Рис.4. Частотные зависимости электропроводности ПВДФ с различным содержанием УНТ ($U_{\text{изм}}=1 \text{ В}$)

Для образцов с содержанием УНТ 0,02 и 0,2 вес.% наблюдается постоянное увеличение электропроводности на всем интервале частот, для образцов с содержанием наполнителя 1 вес.% и более можно выделить два практически линейных участка. На первом из них, примерно до 1 кГц, электропроводность практически не зависит от частоты измерительного сигнала, а на втором наблюдается ее увеличение. Коэффициент наклона K с ростом концентрации увеличивается. Для образца с содержанием УНТ 1; 3; 5 вес.% K равен соответственно 0,83; 1,30; 1,38.

Образцы имеют разную толщину. На основе экспериментальных данных рассчитана удельная электропроводность пленок (см. рис.3,б) по формуле

$$\sigma = \frac{Gd}{S},$$

где G – электропроводность.

Наиболее сильные изменения электропроводности исследуемых пленок происходят при содержании УНТ в композите 1 вес.% и более, что свидетельствует о появлении перколяционных явлений (см. рис.3). Для исследуемых образцов, наполненных УНТ, некоторое увеличение электропроводности наблюдается уже при степени наполнения 0,2 вес.%. С ростом процентного содержания наполнителя электропроводность достаточно плавно увеличивается. Между ненаполненным ПВДФ и содержащим 1 % УНТ различие в электропроводности составляет 3 порядка и достигает 10^{-8} См/м. Введение в полимер более 3 вес.% УНТ позволяет повысить электропроводность композиционных пленок на 7 порядков.

Задачи теории протекания (перколяции) состоят в описании корреляций между соответствующими физическими и геометрическими характеристиками анализируемых сред. Простейшими и, соответственно, наиболее изученными являются структуры, базирующиеся на регулярных решетках [13].

На основе полученных данных (см. рис.4) рассчитаны перколяционные пороги для образцов ПВДФ с наполнением УНТ. Известно, что выше порога протекания p_c гетерогенный материал, состоящий из смеси изолятора и проводника, имеет степенную зависимость электропроводности σ от концентрации p проводящей фазы: $\sigma \sim (p - p_c)^t$, где t – критический индекс, который зависит от размерности системы ($t = 1,2 \pm 0,1$ для двух измерений, $t = 1,7 \pm 0,1$ для трех).

Для образцов композита, содержащих УНТ, порог перколяции наблюдается при 1,1 вес.% (рис.5). Определен критический индекс, который составил 2,5. Это значение значительно выше теоретического критического индекса для трехмерных систем.

В случае анизотропных наполнителей проводящая фаза может состоять из случайно ориентированных анизометрических частиц (волокон, цилиндров). Электропроводность такого материала всегда изотропна. Проводящая фаза может состоять из случайно ориентированных частиц с анизотропной собственной электропроводностью. Порог протекания для таких наполнителей обычно гораздо ниже, чем для частиц сферической или сфероидной формы. Поэтому образцы композитов на основе ПВДФ с элек-

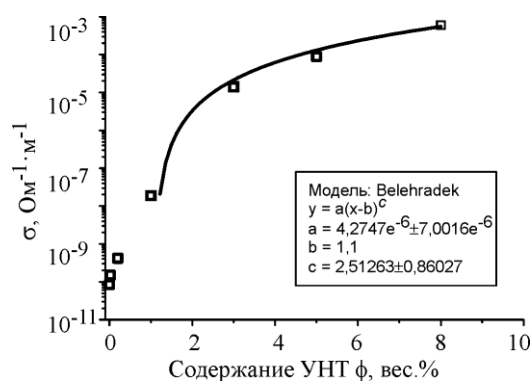


Рис.5. Определение порога перколяции для образцов ПВДФ, содержащих УНТ

тротехническим углеродом имеют более высокий порог перколяции и более низкий критический индекс.

Электропроводность исследуемых пленок может быть обусловлена образованием токопроводящей сети из частиц наполнителя. Формирование в композите токопроводящих цепочек из УНТ уже при содержании 1 вес.% удалось визуализировать с помощью электростатической силовой микроскопии (один из методов АСМ), применяемой для изучения распределения электрического поля и зарядов по поверхности образцов (рис.6).

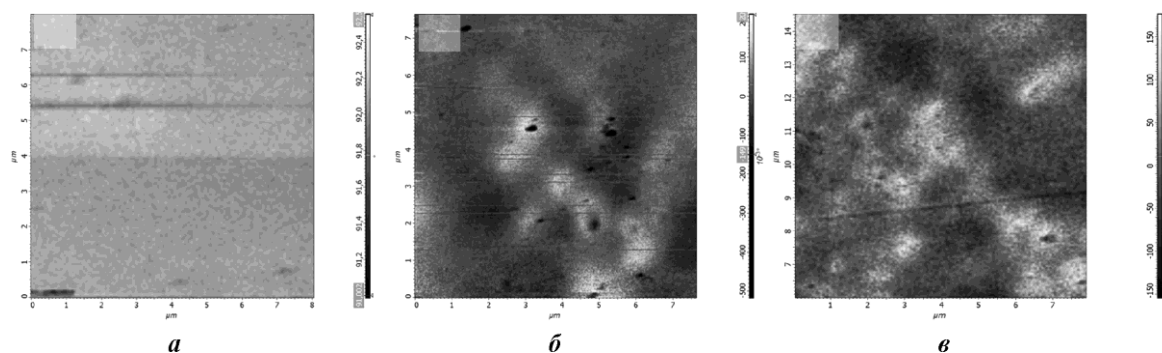


Рис.6. АСМ-изображение поверхности ненаполненного полимера (а) и композитов, содержащих 1 вес.% (б) и 5 вес.% (в) УНТ. Размер сканируемой области 8×8 мкм

Исходный полимер не содержит токопроводящих включений (рис.6,а). АСМ-изображения композитов с содержанием нанотрубок 1 и 5 вес.% приведены соответственно на рис.6,б,в. Видны участки распределения электрического поля, которое создается в месте наличия токопроводящих частиц (светлые ореолы характеризуют распределение наполнителя, находящегося близко к поверхности либо в поверхностных слоях композита). При содержании УНТ выше 5 вес.% процесс формирования токопроводящей сети завершается, последующий рост электропроводности незначителен.

На увеличение электропроводности композитов при малых степенях наполнения положительным образом сказывается наличие, помимо многослойных УНТ, включений углеродных нановолокон. Последние за счет своей длины способствуют переносу заряда на большие расстояния, а тонкие и более короткие нанотрубки играют роль своеобразных токопроводящих «соединительных мостиков» между ними. В то же время плавный рост электропроводности может свидетельствовать о возможном эффекте туннелирования через прослойки полимерной матрицы, толщина которых не превышает 10 нм [14], наряду с прямым контактом между наночастицами наполнителя.

Заключение. В настоящее время при установлении концентрационных зависимостей электропроводности композитов исследователи часто используют не массовую степень наполнения, а объемную. По данным производителя, плотность УНТ составляет $2,216 \text{ г/см}^3$, что хорошо соотносится с данными работ [15, 16]. Учитывая такую плотность УНТ, степени наполнения композитов 0,2 и 1 вес.% соответствуют 0,09 и 0,45 об.%. Таким образом, введение в полимерную матрицу УНТ позволяет получать электропроводящие композиты с порогом перколяции, наблюдаемым при объемной степени наполнителя ~0,45 об.%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 16-19-10112).

Литература

1. **Scherowsky G.** Ferroelectric polymers: chemistry, physics, and applications /Ed. by H.S.Nalwa Marcel Dekker. – N.Y, 1995. – 912 p.
2. **Poon Y.M., Shin F.G.** A simple explicit formula for the effective dielectric constant of binary 0-3 composites // J. Mat. Sci. – 2004. – Vol. 39. – P. 1277 – 1281.
3. **Ploss B., Crause M.** Dopped polymers as matrix materials for ferroelectric composites // Ferroelectrics. – 2007. – Vol. 358. – P. 77–84.
4. Atomic force microscopy study of ferroelectric films of P(VDF–TrFE) copolymer and composites based on it / **A.V. Solnyshkin, D.A. Kiselev, A.A. Bogomolov et al.** // J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2008. – Vol. 2. – N 5. – P. 692–695.
5. Polarization reversal in organic-inorganic ferroelectric composites: Modeling and experiment / **Silibin M.V., Belovickis J., Svirskas S. et al.** // Appl. Phys. Lett. – 2015. – Vol. 107. – № 14. – P. 142907-1–142907-5.
6. High dielectric permittivity and low percolation threshold in polymer composites based on SiC-carbon nanotubes micro/nano hybrid / **J.-K. Yuan, W.-L. Li, Sh.-H. Yao et al.** // Appl. Phys. Lett. – 2011. – Vol. 98. – P. 032901-1–032901-3.
7. **Huang X.Y., Jiang P. K., Xie L.Y.** Ferroelectric polymer/silver nanocomposites with high dielectric constant and high thermal conductivity // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 95. – P. 242901-1–242901-3.
8. Dielectric properties of upright carbon fiber filled poly(vinylidene fluoride) composite with low percolation threshold and weak temperature dependence / **Z.M. Dang, J.P. Wu, H.P. Xu et al.** // Appl. Phys. Lett. – 2007. – Vol. 91. – P. 072912-1–072912-3.
9. Low percolation transitions in carbon nanotube networks dispersed in a polymer matrix: dielectric properties, simulations and experiments / **R. Simoes, J. Silva, R. Vaia et al.** // Nanotechnology. – 2009. – Vol. 20. – P. 035703-1–035703-8.
10. **He F., Lau S., Chan H.L., Fan J.** High dielectric permittivity and low percolation threshold in nanocomposites based on poly(vinylidene fluoride) and exfoliated graphite nanoplates // Adv. Mater. – 2009. – Vol. 21. – P. 710–715.
12. **Brazis R., Pipinys P., Rimeika A., Lapeika V.** Electron transport in Ta₂O₅ films // J. Mater. Sci. Lett. – 1990. – Vol. 9. – P. 266 – 267.
13. **Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г.** Физика полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 672 с.
14. **Шевченко В.Г.** Основы физики полимерных композиционных материалов. – М.: МГУ, 2010. – 98 с.
15. **Al-Saleh M., Sundararaj U.** A review of vapor grown carbon nanofiber/polymer conductive composites // Carbon. – 2009. – Vol. 47. – P. 2–22.
16. **Laurent Ch., Flahaut E., Peigney A.** The weight and density of carbon nanotubes versus the number of walls and diameter // Carbon. – 2010. – Vol. 48. – P. 2989–2999.
17. **Kim S., Mulholland G., Zachariah M.** Density measurement of size selected multiwalled carbon nanotubes by mobility-mass characterization // Carbon. – 2009. – Vol. 47. – P. 1297–1302.

Статья поступила
24 мая 2016 г.

Солнышкин Александр Валентинович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного университета, старший научный сотрудник кафедры материалов функциональной электроники (МФЭ) МИЭТ. *Область научных интересов:* физика конденсированного состояния. **E-mail:** lostsleep@yandex.ru

Кислова Инна Леонидовна – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного состояния Тверского государственного технического университета. *Область научных интересов:* физика конденсированного состояния.

Белов Алексей Николаевич – доктор технических наук, доцент кафедры МФЭ МИЭТ. *Область научных интересов:* электрохимические процессы в технологии микро- и наноэлектроники, материалы функциональной и органической электроники.

ки, процессы формирования и изучение свойств наноструктур на основе пористых и кристаллических материалов.

Сыса Артем Владимирович – аспирант кафедры МФЭ МИЭТ. *Область научных интересов:* углеродные нанотрубки, пористый кремний, электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники.

Строганов Антон Александрович – кандидат технических наук, ведущий инженер Научно-образовательного центра «Нанотехнологии в электронике» МИЭТ. *Область научных интересов:* зондовая микроскопия, углеродные нанотрубки, электрохимические процессы в технологии микро- и нанoeлектроники.

Шевяков Василий Иванович – доктор технических наук, профессор кафедры интегральной электроники и микросистем МИЭТ. *Область научных интересов:* технология микро- и нанoeлектроники, сканирующая зондовая микроскопия.

Силибин Максим Викторович – кандидат технических наук, доцент кафедры МФЭ МИЭТ. *Область научных интересов:* сегнетоэлектрики и родственные им материалы, сканирующая зондовая микроскопия.

Михалчан Анастасия Андреевна – кандидат технических наук, ассистент кафедры наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов, младший научный сотрудник лаборатории полимерных, волокнистых и композиционных материалов Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна (СПГУПТД). *Область научных интересов:* углеродные материалы, углеродные нанотрубки и их ориентированные сборки (маты, волокна, 3D УНТ аэрогели), полимерные наноструктурные композиты с заданной функциональностью.

Лысенко Александр Александрович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой наноструктурных, волокнистых и композиционных материалов СПГУПТД. *Область научных интересов:* углеродные волокнистые и композиционные материалы, углеродные волокнистые сорбенты, наноструктурные полимерные композиционные материалы, водородная энергетика.

Информация для читателей журнала «Известия высших учебных заведений. Электроника»

Вы можете оформить подписку на 2017 г. в редакции с любого номера. Стоимость одного номера – 1000 руб. (с учетом всех налогов и почтовых расходов).

Адрес редакции: 124498, г. Москва, г. Зеленоград, пл. Шокина, д. 1, МИЭТ, комн. 7231.
Тел.: 8-499-734-62-05. E-mail: magazine@miee.ru
<http://www.miet.ru>