

Ilin Oleg Igorevich

E-mail: ru.saint@gmail.com.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Student.

Klimin Victor Sergeevich

E-mail: kliminv.s@mail.ru.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

Kolomiytsev Alexey Sergeevich

E-mail: alexey.kolomiytsev@gmail.com.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

Fedotov Alexandr Alexandrovich

E-mail: alexandr.a.fedotov@gmail.com.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Associate Professor.

УДК 001.89: 539.2 (621.382.132)

О.А. Агеев, Ю.Н. Варзарев, В.А. Смирнов, Ю.В. Сюрник, Н.И. Сербу
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА*

Экспериментально исследовано влияние концентрации графена на электрическую электропроводность пленок полимерного нанокompозита полистирол/графен на различных уровнях организации. Получен нанокompозит графен/полистирол с высокой электропроводностью и низким порогом перколяции, меньшим 1 масс. %. Выявлено, что наибольшим значением электропроводности 95,002 См/м обладал нанокompозит с концентрацией 30 масс.%. При концентрации графена 1 масс. % значение электропроводности, составляло 0,128 См/м. Показано, что наибольшей чувствительностью к температуре обладал образец с концентрацией графена 30 масс.%, температурам 20 и 100 °C соответствуют электропроводности 95,002 и 0,128 См/м.

Нанотехнологии; полимерные нанокompозиты; графен; перколяция; наносистемная техника.

O.A. Ageev, Yu.N. Varzarev, V.A. Smirnov, Yu.V. Syurik, N.I. Serbu
ELECTRICAL PROPERTIES OF GRAPHEN-BASED POLYMER
NANOCOMPOSITES

The investigation of electrical properties of graphene/polystyrene nanocomposites obtained by latex technology concept. Different amounts of aqueous graphene dispersions are mixed in polystyrene (PS) latex. Nanocomposites graphene/polystyrene with high conductivity and a low percolation threshold smaller 1 wt% is received. The greatest conductivity value 95,002 Sm-1 of nanocomposite with concentration of 30 wt% is revealed. At graphen concentration 1 wt% conductivity value was 0,128 Sm-1. The greatest temperature sensitivity of sample with graphene 30 wt%, to temperatures 20 °C and 100 °C correspond conductivity 95,002 Sm-1 and 0,128 Sm-1.

Nanotechnology; conductive polymeric nanocomposites; graphene; percolation.

Полимеры, применяемые для защиты от электромагнитного излучения, а также в системах снятия статического заряда, должны иметь определенный уровень электрической электропроводности. Так, для снятия статического заряда под-

* Работа выполнена при поддержке государственным контрактом № 02.740.11.5119 от 09.03. 2010 г., заключенным в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

ходят материалы с сопротивлением 10^5 – 10^7 Ом*см, для защиты от электромагнитного излучения сопротивление должно быть порядка 10^1 – 10^3 Ом*см. Синтез полимеров с внутренней (природной) электропроводностью является дорогим, но эффективным решением для описанных применений. С коммерческой точки зрения более перспективными являются проводящие полимерные системы, в которых проводящий наполнитель добавляет к сравнительно непроводящей матрице. Частицы проводящего наполнителя должны быть распределены в полимерной матрице, формируя перколяционную сеть [1].

В настоящее время коммерчески доступны несколько проводящих наполнителей, но большинство из них имеют большие объемы фракций, необходимые для достижения значительного увеличения электропроводности. Так, для часто используемой сажи (carbon black, СВ) с аспектным соотношением 1–20 для достижения требуемого уровня электропроводности необходимо 20–40 % наполнителя в полимерной матрице. Такие высокие концентрации очевидно уменьшают текучесть и технологичность нанокompозита. При помощи специальных технологий объем фракции СВ может быть доведен до 1 % в термопластиках [2].

Проводящие одностенные (УНТ) и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) имеют аспектное соотношение от нескольких сотен до 1000, что очень важно для формирования перколяционной сети при очень малых объемах фракции (менее 1 %) при условии хорошей дисперсии УНТ в полимерной матрице.

Использование графеновых листов в полимерных нанокompозитах [3, 4] является новым направлением, не описанным в литературе подробно. Графеновый лист – это 2-D-углеродный нанонаполнитель. По сравнению с 0-D- и 1-D-аллотропными формами углерода, 2-D-листы имеют аспектное соотношение и электрическую электропроводность, подобные УНТ (углеродные нанотрубки могут быть рассмотрены как скрученные графеновые листы), при этом обе стороны графенового листа могут участвовать в электронном транспорте. В случае графена носители заряда могут легко огибать дефекты графитового листа, что делает транспорт электронов менее чувствительным к химическим обработкам, необходимым при создании нанокompозитов. Подобный электронный транспорт позволяет увеличить путь диффундирующих молекул газов через полимерный нанокompозит по сравнению с композитами на основе 1-D-УНТ, что приводит к увеличению защитных и огнеупорных свойств.

Таким образом, 2-D-углеродные листы являются перспективными наполнителями для получения полимеров с требуемой комбинацией функциональных свойств, таких как электрическая электропроводность, высокие прочность и твердость, защитные и огнеупорные свойства. При этом графен может быть получен из дешевого графита путем простой химической обработки [5], а его цена ниже МУНТ и намного ниже цены ОУНТ.

Для приборного использования нанокompозитов с графеном необходимы дополнительные исследования дисперсии и организации в полимерной матрице.

Целью работы является экспериментальное исследование влияния концентрации графена на электропроводность пленок полимерного нанокompозита полистирол/графен на различных уровнях организации.

В работе нанокompозиты графен/полистирол (Gr/PS) были получены при использовании латексной технологии [5] и характеризованы с точки зрения морфологии и электрической электропроводности.

В работе использованы следующие материалы:

- ◆ стирол (99 %, Merck);
- ◆ поли(стирол сульфат) (PSS) (Aldrich, молекулярный вес 70 000 гмоль⁻¹);
- ◆ додецил сульфат натрия (SDS) (90 %, Merck);

- ◆ карбонат натрия (SC) (99 %, Aldrich);
- ◆ перекосульфат натрия (SPS), (90 %, Merck);
- ◆ SP-2 графит (Bay Carbon).

PS-латекс был синтезирован методом радикальной полимеризации эмульсии. Реакция проведена при температуре 70 °С при скорости вращения центрифуги 400 об/мин.

В работе использован графен, полученный методом Хамерра с последующей обработкой ультразвуком [4].

Пленки нанокompозита формировались центрифугированием.

При проведении исследований использовалось следующее оборудование:

- ◆ растровый электронный микроскоп Nova Nanolab 600 (FEI Company, Нидерланды);
- ◆ зондовая нанолаборатория Ntegra Vita (ЗАО «Нанотехнология - МДТ», Россия);
- ◆ установка для измерений четырехзондовым методом Ecoria HMS 3000 (Keithley Instruments, США).

Толщина пленок нанокompозита составила 400 нм. Концентрация графена для различных образцов составила 1, 10, 20, 30 масс. %.

Изучение процесса перколяции и электрической электропроводности в нанокompозите Gr/PS проведено на различных уровнях. Электропроводность на макроуровне измерялась стандартным четырехзондовым методом. Параллельные линии контакта длиной 1 см с интервалом в 1 см сформированы проводящей серебряной пастой (Fluka) на пленке композита. Измерения электропроводности проводились при температурах 20, 30, 50, 70, 100 °С. Для каждого образца данные электропроводности представляют собой среднее значение десяти последовательных измерений. ВАХ, полученные для образцов с концентрациями графена 1 масс. % и 30 масс. %, представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

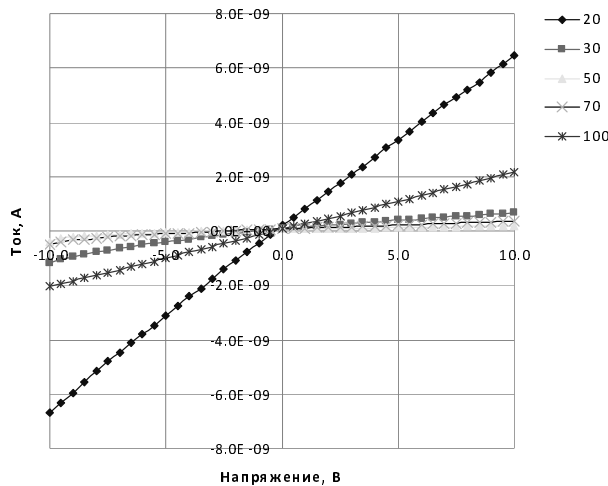


Рис. 1. ВАХ пленки нанокompозита Gr/PS при различных температурах. Концентрация графена 1 масс. %

Анализ ВАХ подтверждает омический характер контактов к структуре. Для образца с концентрацией графена 30 масс. % измерения ВАХ при температуре 100 °С провести не удалось. Зависимость удельной электропроводности нанокompозита Gr/PS представлена на рис. 3.

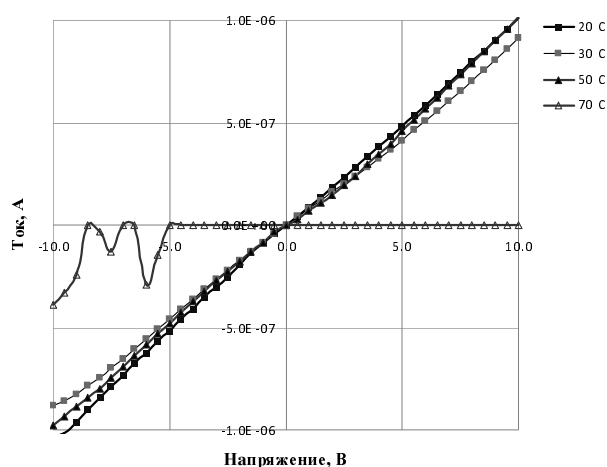


Рис. 2. ВАХ пленки нанокompозита Gr/PS при различных температурах.
Концентрация графена 1 масс.%

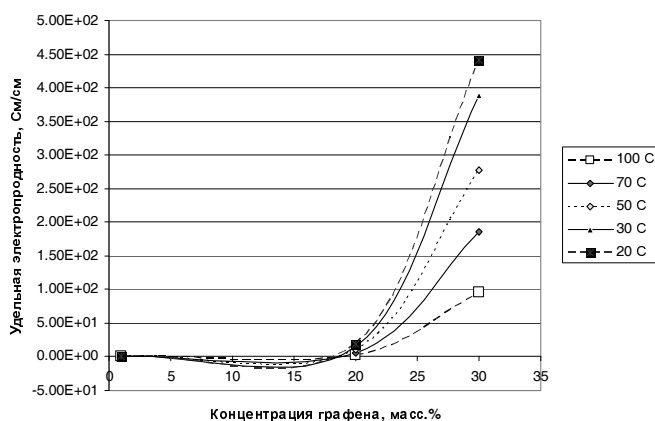


Рис. 3. Зависимость удельной электропроводности пленок нанокompозита Gr/PS от концентрации при различных температурах

Значения электропроводности, соответствующие концентрациям графена 1 масс.% и 30 масс.% (при температуре 20 °С), отличаются в 740 раз (0,128 См/м и 95,002 См/м соответственно), что объясняется большей концентрацией проводящих листов графена в нанокompозите. Данные для нанокompозита Gr/PS [5] свидетельствуют об изменении электропроводности системы на 8 порядков (с 10^{-8} до 10 См/м) при достижении порога перколяции.

При низких концентрациях графена в диэлектрической матрице PS формируется сеть проводящих частиц, при этом электропроводность нанокompозита остается очень близкой к значению электропроводности диэлектрической матрицы, вплоть до концентрации 0,8 масс.%. В [5] порог перколяции для системы Gr/PS лежит в диапазоне концентраций (0,9–1,2) масс.%, после которого электропроводность системы слабо зависит от концентрации. Полученные нами данные согласуются с [5], образец с концентрацией графена 1 масс.% имеет электропроводность, лежащую за порогом перколяции.

Анализ температурных зависимостей показывает, что после порога перколяции система Gr/PS для образцов с концентрацией графена 1, 20 масс.% слабо чувствительна к температуре, при изменении удельной электропроводности находятся в пределах одного порядка ($0,97 \cdot 10^{-2}$ – $1,28 \cdot 10^{-1}$ См/м). Наибольшую чувствительность к температуре показал образец с концентрацией графена 30 масс.%, температурам 20 °С и 100 °С соответствуют электропроводности 95,002 См/м и 0,128 См/м.

Таким образом, данные, описывающие наноккомпозит Gr/PS на макроуровне, свидетельствует о качестве композита и хорошей дисперсии графеновых листов в диэлектрической матрице полистирола, так как введение даже 1 масс.% графена приводит к образованию проводящей перколяционной сети.

Локальная организация листов графена в проводящих наноккомпозитах Gr/PS и распределение электропроводности была проанализирована с помощью атомно-силовой микроскопии. На рис. 4,а,б представлены АСМ-изображения поверхности пленок Gr/PS с концентрациями графена 1 масс.% и 30 масс.%. Анализ морфологии позволяет сделать вывод о наличии сплошной пленки наноккомпозита на всех исследуемых образцах. Шероховатость поверхности наноккомпозита составила $34,5 \pm 2,9$ нм, $115,6 \pm 17,9$ нм для концентраций графена 1 масс.% и 30 масс.% соответственно, что отражено на рис. 5. При этом максимальный перепад высот увеличился с 124,7 до 297,2 нм для концентраций УНТ 1 масс.% и 30 масс.% соответственно.

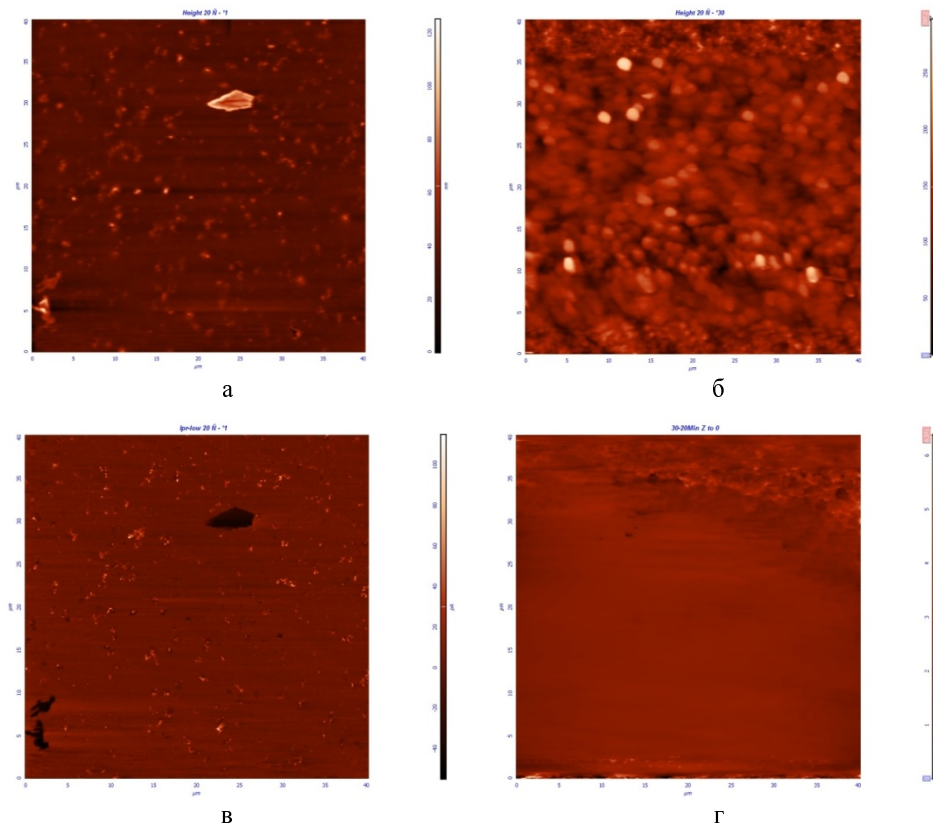


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности пленок Gr/PS: а, б – морфология; в, г – сопротивление растекания. Концентрация графена: а, в – 1 масс.%; б, г – 30 масс.%

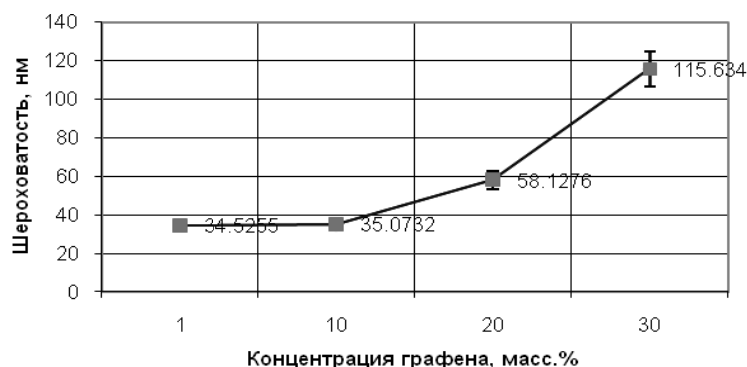


Рис. 5. Шероховатость поверхности пленок нанокompозита Gr/PS

На рис. 4,в,г представлены АСМ-изображения поверхностей пленок нанокompозита Gr/PS. Измерения проводились методом АСМ в режиме отображения сопротивления растекания [6]. Использование проводящего зонда АСМ позволяет измерить локальную электропроводность наряду с топографией и фазовым контрастом. При измерении на зонд подается заданное напряжение, позволяющее визуализировать только те участки сети графена, которые связаны с электродом. Напряжение смещения было одинаково на протяжении сканирования и составило 5 В, параметр Set point равнялся 3.

При концентрации графена, равной 1 масс.%, средний ток зонд-подложка равен $54,5 \pm 3,0$ нА при максимальном токе 169,4 нА. Для пленки Gr/PS с концентрацией графена, равной 30 масс.%, средний ток равен $2,49 \pm 0,12$ нА при максимальном токе 6,37 нА. Анализ данных показывает, что для представленных образцов Gr/PS соотношение максимальный/средний ток равно трём для всего набора образцов.

На основе метода АСМ в режиме сопротивления растекания, с использованием высокостабильной температурной головки MP6LCNTF ЗНЛ Ntegra Vita, были проведены исследования температурной зависимости электропроводности нанокompозита Gr/PS (рис. 6). Измерения проводились при температурах 20, 30, 50, 70 и 100 °С.

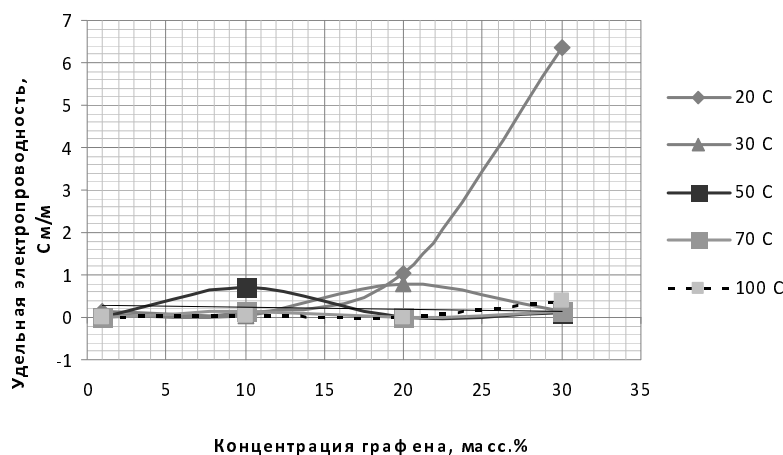


Рис. 6. Зависимость удельной электропроводности пленок нанокompозита Gr/PS от концентрации при различных температурах

Значения удельных электропроводностей, соответствующих концентрациям графена 1 масс.% и 30 масс.% (при температуре 20 °С), отличаются в 46 раз. Данные, полученные методом АСМ в режиме сопротивления растекания и четырехзондовым методом, хорошо коррелируют между собой и с литературными данными [5]. Подобная корреляция свидетельствует о совершенстве системы Gr/PS как на макро-, так и на микроуровне.

Анализ температурных зависимостей показывает, что после порога перколяции система Gr/PS для образцов с концентрацией графена 1, 10, 20 масс. % слабо чувствительна к температуре, при изменении удельной электропроводности находится в пределах одного порядка (0,139–0,013 См/м). Данные, описывающие электропроводность нанокомпозита на микроуровне Gr/PS, находятся в согласии с данными, полученными четырехзондовым методом, описывающими макроуровень системы Gr/PS. Наибольшую чувствительность к температуре показал образец с концентрацией графена 30 масс.%, температурам 20 и 100 °С соответствуют электропроводности 6,34 См/м и 0,39 См/м. Для всей группы образцов с увеличением температуры электропроводность системы уменьшалась. Возможным объяснением служит уменьшение вязкости полистирола с увеличением температуры, при этом, проводящие листы графена «тонули» в диэлектрической матрице. Это также затрудняло процесс сканирования.

Анализ организации композита Gr/PS на наноуровне проведен методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Изображения пленок нанокомпозита Gr/PS (рис. 7) были получены на РЭМ Nova Nanolab 600 (FEI Company). Дополнительная обработка образцов (травление поверхности, покрытие поверхности проводящим слоем и т.д.) при сканировании поверхности не применялась. Изображения получены с использованием стандартных условий для режима зарядового контраста (ускоряющее напряжение 20 кэВ, ток 0,62 нА) [7].

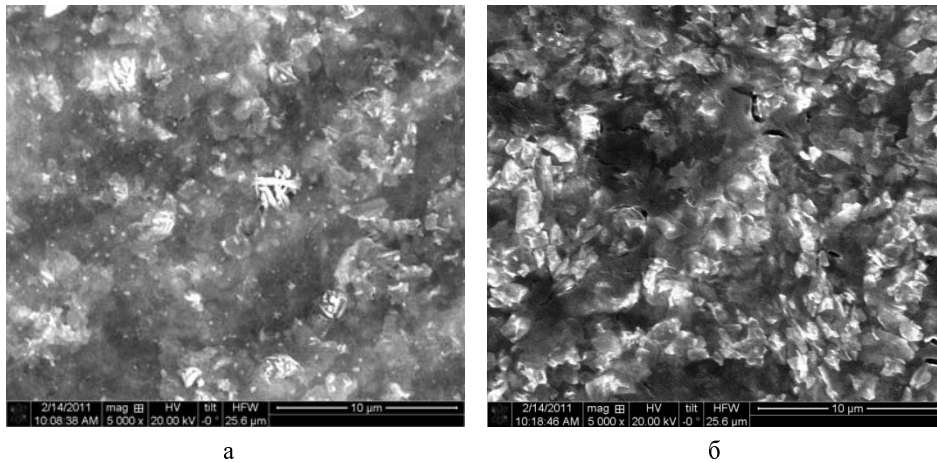


Рис. 7. РЭМ-изображения поверхности композита Gr/PS с различной концентрацией графена: а – 1 масс.%, б – 30 масс.%

На рис. 7 отражён контраст эмиссии вторичных электронов из пленки Gr/PS. Из-за различных возможностей для переноса заряда в проводящем графене и диэлектрической полимерной матрице, эмиссия вторичных электронов происходит из графена, в результате чего виден контраст между сетью графена и полимерной матрицей [7].

Используя изображение контраста заряда при высоком ускоряющем напряжении, мы можем получить информацию о трехмерной организации проводящей сети графеновых листов в полимерной матрице.

Оба образца (рис. 7) являются проводящими, т.е. на них не образуется статический заряд. Следовательно, существование перколяционной сети как при концентрации графена 30 масс.%, так уже и при 1 масс.% подтверждено также данными РЭМ.

Вариации яркости на РЭМ-изображениях могут быть связаны с положением листов графена: высокая яркость характеризует листы вблизи поверхности нанокompозита, низкая – листы в объеме пленки.

Вариации яркости видимого изображения в РЭМ заряда отличие может быть связано с положением графена в образце: высокая яркость означает положение листов или вблизи поверхности, тогда как листы находятся глубоко в нанокompозитных темнее.

В результате проведенной работы было экспериментально исследовано влияние концентрации графена на электрическую электропроводность пленок полимерного нанокompозита полистирол/графен на различных уровнях организации. Были исследованы пленки Gr/PS с концентрациями графена, равными 1, 20, 30 масс.%. Выявлено, что характер полученных зависимостей удельной электропроводности от концентрации графена и температуры одинаков на различных уровнях организации.

Разработана технология формирования многофункциональных нанокompозитов, содержащих изолированные, индивидуальные, наноразмерные графеновые области. Получен нанокompозит графен/полистирол с высокой электропроводностью и низким порогом перколяции, меньшим 1 масс.%. Наибольшее значение электропроводности соответствует нанокompозиту с концентрацией 30 масс.% 95,002 См/м. Электропроводность, равная 0,128 См/м, достигается при концентрации графена 1 масс. %.

Анализ температурных зависимостей показывает, что после порога перколяции система Gr/PS для образцов с концентрацией графена 1, 20 масс.% слабо чувствительна к температуре, при изменении удельной электропроводности находятся в пределах одного порядка ($0,97 \cdot 10^{-2}$ – $1,28 \cdot 10^{-1}$ См/м). Наибольшую чувствительность к температуре показал образец с концентрацией графена 30 масс.%, температурам 20 и 100 °С соответствуют электропроводности 95,002 и 0,128 См/м.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при разработке технологических процессов изготовления транзисторов, литий-ионных батарей и электродов высокой емкости, диэлектрических элементов микроэлектроники, а также инженерных пластиков и покрытий.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Li J., Kim J.-K.* Percolation threshold of conducting polymer composites containing 3D randomly distributed graphite nanoplatelets / J.Li, J.-K. Kim // *Composites Science and Technology*. – 2007. – № 67. – P. 2114-2120.
2. *Asriaanse L.J.* et al. High-dilution carbon-black/polymer composites: Hierarchical percolating network derived from Hz to Thz ac conductivity / L.J. Asriaanse et al // *Physical Review Letters*. – 1997. – № 78. – P. 1755-1758.
3. *Katsnelson M.I.* Graphene: carbon in two dimensions / M.I. Katsnelson // *Materials today*. – 2007. – № 10. – P. 20-27.
4. *Stankovich S.* et al. Graphene-based composites materials / S.Stankovich et all // *Nature*. – 2006. – № 442. – P. 282-286.
5. *Tkalya E.* et all. Latex-based concept for the preparation of graphene-based polymer nanocomposites / E. Tkalya et all // *J. Mater. Chem.* – 2010. – № 20. – P. 3035-3039.

6. *Агеев О.А.* и др. Исследование влияния концентрации углеродных нанотрубок на электрическое сопротивление пленок полимерного нанокompозита // Нано- и микросистемная техника. – 2010. – № 10. – С. 2-6.
7. *Loos J.* et al. Visualisation of Single-Wall Carbon Nanotube (SWNT) Networkes in Conductive Polyesterene Nanocomposites by Charge contrast Imaging / J. Loos et al // Ultramicroscopy. – 2005. – № 104. – P. 160-167.

Статью рекомендовал к опубликованию д.ф.-м. А.А. Лаврентьев.

Агеев Олег Алексеевич

Технологический институт федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Южный федеральный университет» в г. Таганроге.

E-mail: ageev@fep.tti.sfedu.ru.

347928, г. Таганрог, ул. Шевченко, 2.

Тел.: 88634371611.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; заведующий кафедрой; д.т.н; профессор.

Варзарев Юрий Николаевич

E-mail: yu_varzarev@fep.tti.sfedu.ru.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; к.т.н.; доцент.

Смирнов Владимир Александрович

E-mail: sva@fep.tti.sfedu.ru.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; к.т.н.; доцент.

Сюрик Юлия Витальевна

E-mail: IULa-la@rambler.ru,

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; аспирантка.

Сербу Наталья Ивановна

E-mail: mail_natik@list.ru.

Кафедра технологии микро- и нанoeлектронной аппаратуры; магистрант.

Ageev Oleg Alexeevich

Taganrog Institute of Technology – Federal State-Owned Autonomy Educational Establishment of Higher Vocational Education “Southern Federal University”.

E-mail: ageev@fep.tti.sfedu.ru.

2, Shevchenko Street, Taganrog, 347928, Russia.

Phone: +78634371611.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Head the Department; Dr. of Eng. Sc., Professor.

Varzarev Yury Nikolaevich

E-mail: yu_varzarev@fep.tti.sfedu.ru.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Associate Professor.

Smirnovr Vladimir Alexandrovich

E-mail: sva@fep.tti.sfedu.ru.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Associate Professor.

Syurik Julia Vital'evna

E-mail: IULa-la@rambler.ru.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Postgraduate Student.

Serbu Natalie Ivanovna

E-mail: mail_natik@list.ru.

The Department of Micro- and Nanoelectronics; Undergraduate.