

НОВЫЕ
МАТЕРИАЛЫ

УДК 620.3

**1,2,3А. С. Воронин, 2,3Ф. С. Иванченко, 3,4М. М. Симунин,
3Ю. В. Фадеев, 2,3А. В. Шиверский, 1,3С. В. Хартов**

¹Отдел молекулярной электроники КНИЦ СО РАН, г. Красноярск, Россия

²Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия

³ООО «ФанНано», г. Красноярск, Россия

⁴Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,
г. Москва, Россия

МНОГОСТУПЕНЧАТОЕ ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ПЛЕНОК УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ – ПЭДОТ:ПСС

Продемонстрирована возможность многоступенчатого формирования композитных прозрачных покрытий с повышенной проводимостью на основе системы углеродные нанотрубки (УНТ)-проводящий полимер (ПЭДОТ:ПСС) при помощи spray-метода. Полученные покрытия характеризуются сочетанием низкого поверхностного сопротивления (89 Ом/кв.) и высокой оптической прозрачности (~81 %). Главным преимуществом полученных покрытий является механическая стабильность к изгибным деформациям.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, ПЭДОТ: ПСС, прозрачные проводящие покрытия, spray-метод.

**1,2,3A. S. Voronin, 2,3F. S. Ivanchenko, 3,4M. M. Simunin,
3Yu. V. Fadeev, 2,3A. V. Shiverskiy, 1,3S. V. Khartov**

¹Krasnoyarsk Scientific Center, Siberian Branch
of the Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia

²Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

³FunNano, Krasnoyarsk, Russia

⁴National Research University of Electronic Technology (MIET), Moscow, Russia,

MULTISTAGE FORM OF A COMPOSITE TRANSPARENT CONDUCTIVE COATINGS OF A CARBON NANOTUBE – PEDOT:PSS

The possibility of forming composite multistage transparent coatings having superior conductivity on the basis of carbon nanotubes (CNTs) – a conducting polymer (PEDOT: PSS) by spray method are presents. The coatings are characterized by a combination of low surface resistance (89 ohms/sq.) and high optical transparency (~ 81 %). The main advantage of the resulting coatings is the mechanical stability to bending deformation.

Key words: carbon nanotube, PEDOT:PSS, transparent conductive coatings, spray method.

Во многих типах современных электронных приложений, таких как дисплеи, сен-

© Воронин А. С., Иванченко Ф. С., Симунин М. М.,
Фадеев Ю. В., Шиверский А. В., Хартов С. В.,
2015

сорные панели, полимерные и фотоэлектродимические ячейки, органические светодиоды и т.п., используются тонкие гибкие прозрачные проводящие пленки [1]. Наиболее распространенным материалом для подобных си-

стем являются прозрачные электроды на основе оксида индия, легированного оловом (ITO), пленки которого на полимерной подложке обладают сочетанием высокой прозрачности (80–85 %) и низким поверхностным сопротивлением (15–25 Ом/кв.) [2]. Однако бурное развитие технологий, связанных с разработкой и использованием современных электронных приборов, приводит к исчерпанию природных запасов индия и, соответственно, к росту стоимости ITO. Это стимулирует исследования, направленные на поиск и создание новых материалов для прозрачных проводящих пленок. Одним из перспективных материалов подобного типа являются углеродные нанотрубки, пленки которых обладают удовлетворительными оптическими и электрическими параметрами, а также высокой механической и термической стабильностью [3]. В 2013 году российская компания «OCSiAl» [4] запустила уникальную установку синтеза ОУНТ, результатом стало значительное снижение стоимости ОУНТ относительно существующих методов: с 100–150 до 8–10 \$ за 1 грамм ОУНТ. Разработанная технология позволит осуществить внедрение высококачественных УНТ в качестве модифицирующей добавки в различные области материаловедения.

В настоящей работе предлагается последовательная многоступенчатая методика формирования композитных прозрачных электродов на основе композиции УНТ-ПЭДОТ:ПСС [7] посредством последовательного итерационного формирования слоёв spray-методом [5]. Добавка проводящего полимера в пленку УНТ позволяет в значительной степени снизить контактное сопротивление между отдельными нанотрубками и, как следствие, повысить соотношение прозрачность – поверхностное сопротивление.

Для формирования пленок УНТ использовались нанотрубные чернила «TUBALL INK» производства «OCSiAl» [4]. Чернила представляют собой 0,01 % водный коллоид карбоксилированных УНТ, стабилизированных додецилбензолсульфонатом натрия (SDBS). Для уменьшения контактных сопротивлений между УНТ использовался 0,3 % водный коллоид ПЭДОТ:ПСС производства Sigma Aldrich.

Композитные покрытия формировались согласно следующим этапам.

- Первый – на ПЭТ-подложку ($S \approx 10 \text{ см}^2$), при помощи аэрографа распыляется во-

дный коллоид УНТ, в процессе исследования формировались пленки УНТ трёх толщин (0,03; 0,06 и 0,09 мл/см²). Температура подложки 120 °С, давление на выходе компрессора 8 атм.

- Второй – промывка полученных пленок водой с целью удаления следов SDBS, операция позволяет увеличить проводимость пленки в 2–3 раза.
- Третий – допирование пленок в парах азотной кислоты в течение 90 мин, за счет окисления боковой поверхности УНТ происходит прививка функциональных групп (карбоксильных, карбонильных, гидроксильных) и, как следствие, дырочное допирование пленок. Операция допирования увеличивает проводимость пленок в 6–8 раз [6].
- Четвертый – распыление водного коллоида ПЭДОТ:ПСС (концентрация 0,1 мл/см²). Полимер формирует на поверхности агрегаты и никак не влияет на поверхностное сопротивление пленки.
- Пятый – для активации полимера пленку обрабатывают концентрированной муравьиной кислотой [7] в течение 10 сек, в результате чего происходит равномерное распределение ПЭДОТ:ПСС по всему объему пленки УНТ, что приводит к уменьшению контактных сопротивлений между нанотрубками. Данная операция позволяет понизить поверхностное сопротивление пленок в 2–4 раза.

На рис. 1 показана морфология пленок на различных технологических этапах.

Методика spray-осаждения формирует пленку УНТ в виде наложенных друг на друга колец, получающихся в результате высыхания капель коллоидного раствора на подложке (рис. 1, а). На рис. 1, б видно, что пленка УНТ сформирована из пучков нанотрубок диаметром 10–20 нм, каждый пучок состоит из малостенных нанотрубок радиусом 1,0–1,5 нм. После нанесения и обработки связующего слоя ПЭДОТ:ПСС пленка приобретает легкий синий оттенок, морфология поверхности сглаживается (рис. 1, в).

Спектральные зависимости оптического пропускания для пленок на основных стадиях показаны на рис. 2, а. Видно, что все пики поглощения соответствуют поглощению ПЭТ-подложки, в то время как пленки обладают равномерным пропусканием во всём рассматриваемом диапазоне. Этот результат

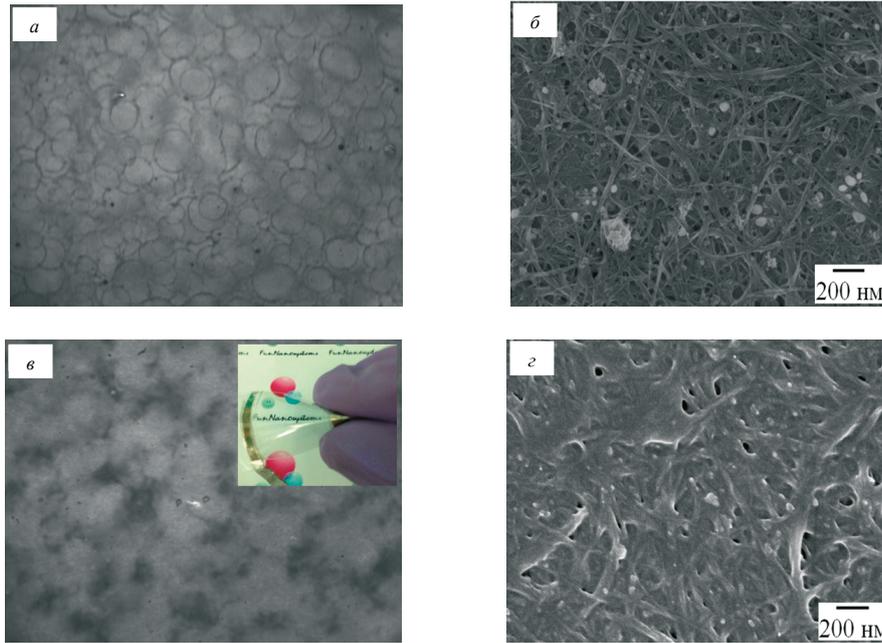


Рис. 1. Макроструктура пленки УНТ после третьего этапа (а); микроструктура пленки УНТ после третьего этапа (б); макроструктура композитной пленки после пятого этапа (на вставке показан внешний вид образца $R_s = 89 \text{ Ом/кв.}$) (в); микроструктура композитной пленки после пятого этапа (г)

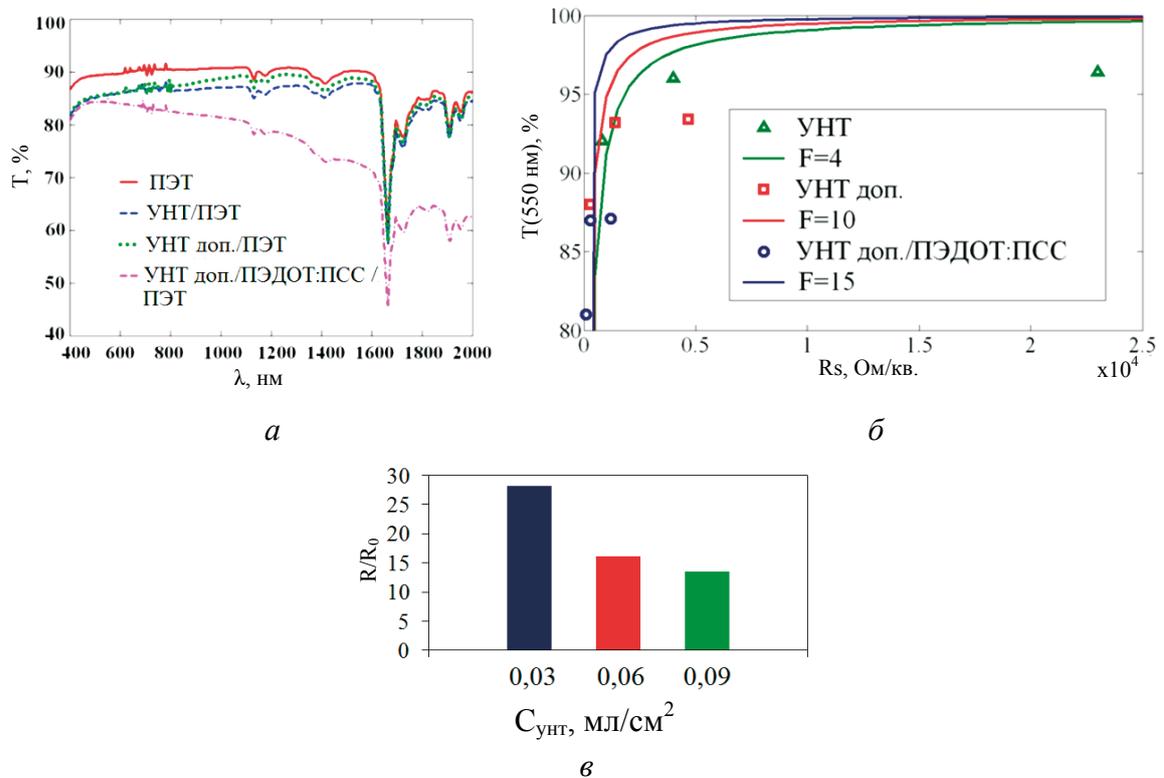


Рис. 2. Спектральные зависимости оптической прозрачности для пленок на основных этапах техпроцесса (а); аппроксимированные зависимости прозрачность – проводимость (б); абсолютное уменьшение поверхностного сопротивления для всех образцов (в)

подтверждает то, что нанотрубный материал состоит из нанотрубок с двумя и более слоями, так как одностенные нанотрубки имеют характеристические пики поглощения, связанные с одномерной электронной структурой нанотрубок (электронные переходы между особенностями ван Хофа) [8].

В рамках модели взаимодействия тонких проводящих пленок (при условии, что толщина пленки меньше длины волны падающего излучения) с электромагнитным излучением видимого диапазона коэффициент оптического пропускания связан с поверхностным сопротивлением пленки следующим соотношением [1]:

$$\Gamma = \left(1 + \frac{Z_0 \sigma_{\text{opt}}}{2R_s \sigma_{\text{dc}}}\right)^{-2} = \left(1 + \frac{188,5 \sigma_{\text{opt}}}{R_s \sigma_{\text{dc}}}\right)^{-2} = \left(1 + \frac{188,5}{R_s F}\right)^{-2}, \quad (1)$$

где $Z_0 = 377 \text{ Ом}$ – импеданс вакуума. Параметр аппроксимации F часто используется для определения качества прозрачного проводящего покрытия (рис. 2, б). В процессе многоступенчатого формирования композитного покрытия параметр F последовательно увеличивается с 4 до 15. Для углеродных нанотрубок максимальное значение коэффициента F достигнуто в работе [5] и составляет 13.

На рис. 2, в демонстрируется абсолютное увеличение поверхностной проводимости покрытий на всех этапах, для покрытия с концентрацией УНТ $0,03 \text{ мл/см}^2$ эта величина составляет 28, в случае более толстых пленок она снижается до 13 ($0,09 \text{ мл/см}^2$). Данный эффект может быть связан с тем, что ПЭДОТ:ПСС

в процессе распыления взаимодействует по большей части с поверхностными слоями УНТ, что в случае толстых пленок приводит к ослаблению эффекта модификации.

Для исследования влияния изгибных деформаций на поверхностное сопротивление образец (концентрация УНТ $0,09 \text{ мл/см}^2$) изгибался с различным радиусом кривизны (от 100 мм до 1 мм; рис. 3, а). При изгибе с радиусом кривизны от 100 до 10 мм серебряная микросетка оставалась стабильной, в то время как тонкая пленка ИТО на ПЭТ увеличивала свое сопротивление более чем в 500 раз при радиусе кривизны 10 мм. При дальнейшем изгибе сопротивление пленки начинало плавно расти и при радиусе кривизны 1 мм увеличивалось с 89 Ом/кв. до 152 Ом/кв., в то время как пленка ИТО на ПЭТ полностью теряла проводимость.

Для исследования стабильности сетчатого покрытия в условиях эксплуатации образец (концентрация УНТ $0,09 \text{ мл/см}^2$) изгибался в течение 500 циклов с радиусом изгиба 15 мм (рис. 3, б). За время испытаний образец увеличил своё поверхностное сопротивление с 89 Ом/кв. до 140 Ом/кв., в то время как ИТО на ПЭТ увеличил своё сопротивление с 15 Ом/кв. до 13,9 кОм/кв.

В заключение стоит отметить, что реализованная методика многоступенчатого синтеза прозрачных электродов на основе композиции УНТ-ПЭДОТ:ПСС позволяет получить покрытия, характеризующиеся повышенным соотношением между оптической прозрачностью и поверхностным сопротивлением и высокой стабильностью к механическим деформациям. Важным является тот факт, что данный метод продемонстрирован на нанотрубках, доступных на рынке в неограниченном объеме, что

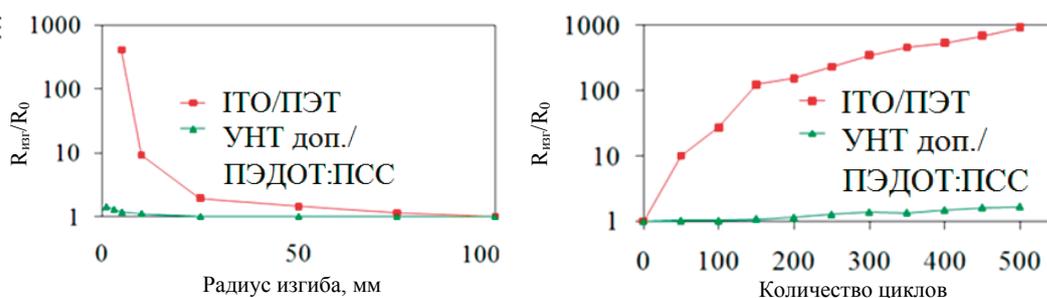


Рис. 3. Зависимость нормированного поверхностного сопротивления от радиуса изгиба (а); зависимость нормированного поверхностного сопротивления от количества актов изгиба (б)

в значительной степени приближает разработанные покрытия к внедрению.

Библиографические ссылки

1. Hecht D. S., Hu L. B., Irvin G. Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures. *Adv. Mater.*, 23, 1482–1513, 2013.
2. <http://www.solaronix.com/>
3. 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. Aerosol-synthesized SWCNT networks with tunable conductivity and transparency by a dry transfer technique. *Nano Lett.*, 10, 4349–4355, 2010.
4. <http://ocsial.com/ru/>
5. Scardaci V., Coull R., Coleman J. N. Very thin transparent, conductive carbon nanotube films on flexible substrates. *Appl. Phys. Lett.*, 97, 023114, 2010.
6. Jackson R., Domercq B., Jain R., Kippelen B., Graham S. Stability of doped transparent carbon nanotube electrodes. *Adv. Funct. Mater.*, 18, 2548–2554, 2008.
7. Mengistie D. A., Ibrahim M. A., Wang P.-C., Chu C.-W. Highly conductive PEDOT:PSS treated with formic acid for ITO-free polymer solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 2292–2299, 2014.
8. Воронин А. С., Иванченко Ф. С., Симунин М. М., Лямкин А. И., Фадеев Ю. В., Шиверский А. В., Хартов С. В. Модифицирование spray-метода для получения пленок однослойных углеродных нанотрубок и их свойства // *Журнал СФУ. Сер. Техника и технология*. 2015. № 8(2). С. 146–152.

*Статья поступила в редакцию
13.05.2015 г.*