

Влияние наночастиц кремния на проводимость полианилина

© Л.Н. Григорьева², А.С. Ильин^{1,2}, М.Н. Мартышов¹, К.А. Савин², П.А. Форш^{1,2}, П.К. Кашкаров¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: ln.grigorjeva@physics.msu.ru

Поступила в Редакцию 23 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 23 ноября 2022 г.

Принята к публикации 22 января 2023 г.

Исследованы электрические свойства комплекса полианилина с поли-2-акриламидо-2-метила-1-пропансульфоокислотой (ПАНИ-ПАМПСК) и композитов на его основе с добавлением кремниевых нанокристаллов (nc-Si) размером от 30 до 100 nm. Обнаружено, что при внедрении nc-Si проводимость ПАНИ-ПАМПСК на постоянном токе уменьшается. Исследования на переменном токе показали, что частотная зависимость проводимости полимера и композитов на его основе подчиняется закону Йоншера, что свидетельствует о значительной роли прыжкового механизма проводимости. Предложен механизм уменьшения проводимости ПАНИ-ПАМПСК при внедрении нанокристаллов кремния, связанный с изменением распределения локализованных состояний по энергии в запрещенной зоне полимера и не зависящий от метода синтеза nc-Si.

Ключевые слова: полианилин, наночастицы кремния, проводимость, нанокompозиты.

DOI: 10.21883/FTT.2023.04.55300.533

1. Введение

С каждым годом все большее внимание уделяется развитию альтернативной энергетики, способной в будущем прийти на смену традиционным источникам энергии [1]. Одним из важнейших направлений в этой области является солнечная энергетика. В связи с этим, в настоящее время ведется активный поиск новых материалов для солнечных элементов [2], и, среди прочего, особый интерес представляют композиционные материалы на основе полимеров с неорганическими наночастицами [3]. Солнечные модули на основе таких гибридных структур имеют большие перспективы ввиду низкой стоимости за счет использования полимеров [4] и применения технологии roll-to-roll, механической гибкости (возможности использовать гибкие подложки), возможности изменения функционала путем вариации состава и структуры полимера, добавления различных неорганических наночастиц [5].

Полианилин (ПАНИ) является одним из наиболее широко исследуемых проводящих полимеров [6]. Его популярность объясняется относительной простотой синтеза и устойчивостью к условиям внешней среды [7]. Комплексы ПАНИ, полученные в присутствии полисульфоокислот путем окислительной анилиновой полимеризации, представляют собой водно-дисперсионные комплексы, тонкие пленки которых обладают электропроводностью в диапазоне 10^{-3} – 10^{-1} S/cm [8,9]. В частности, комплекс ПАНИ и поли-2-акриламидо-2-метила-1-пропансульфоокислота (ПАМПСК) образует водную дисперсию с проявлением стабильности оптических и электрических свойств тонких пленок в течение 2 и более лет [10]. В пленках ПАНИ-ПАМПСК подвижность

дырок, которые являются основными носителями заряда, составляет порядка $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [11]. Прозрачные пленки ПАНИ-ПАМПСК в солнечных батареях используются, в первую очередь, для переноса носителей заряда [12].

Для модификации свойств полимера ПАНИ-ПАМПСК, в частности, для расширения спектрального диапазона поглощаемого света, используют наночастицы кремния [13]. Тем не менее, процесс переноса заряда в подобных композитах до сих пор мало изучен. Поэтому в настоящей работе были синтезированы композиты ПАНИ-ПАМПСК/nc-Si с кремниевыми нанокристаллами и изучено влияние кремниевых наночастиц на процессы переноса заряда в композитах. Определены параметры переноса носителей заряда методами исследования проводимости на постоянном и переменном токе.

2. Методика получения и исследования образцов

Используемый в работе полимер ПАНИ был синтезирован в присутствии ПАМПСК по методике, описанной в ряде других статей [1,2]. Соотношение концентрации анилина и ПАМПСК составляло 1:1.5 N сульфокислотных групп, а концентрации анилина и персульфата аммония в исходной реакционной среде — 0.01 M. По окончании полимеризации водный раствор комплекса ПАНИ-ПАМПСК очищали от остатков мономера, окислителя и других низкомолекулярных продуктов путем диализа (целлюлозная мембрана ZelluTrans, MWCO 8000–10000). Ранее было показано, что полученная дисперсия ПАНИ-ПАМПСК (далее, для краткости, просто

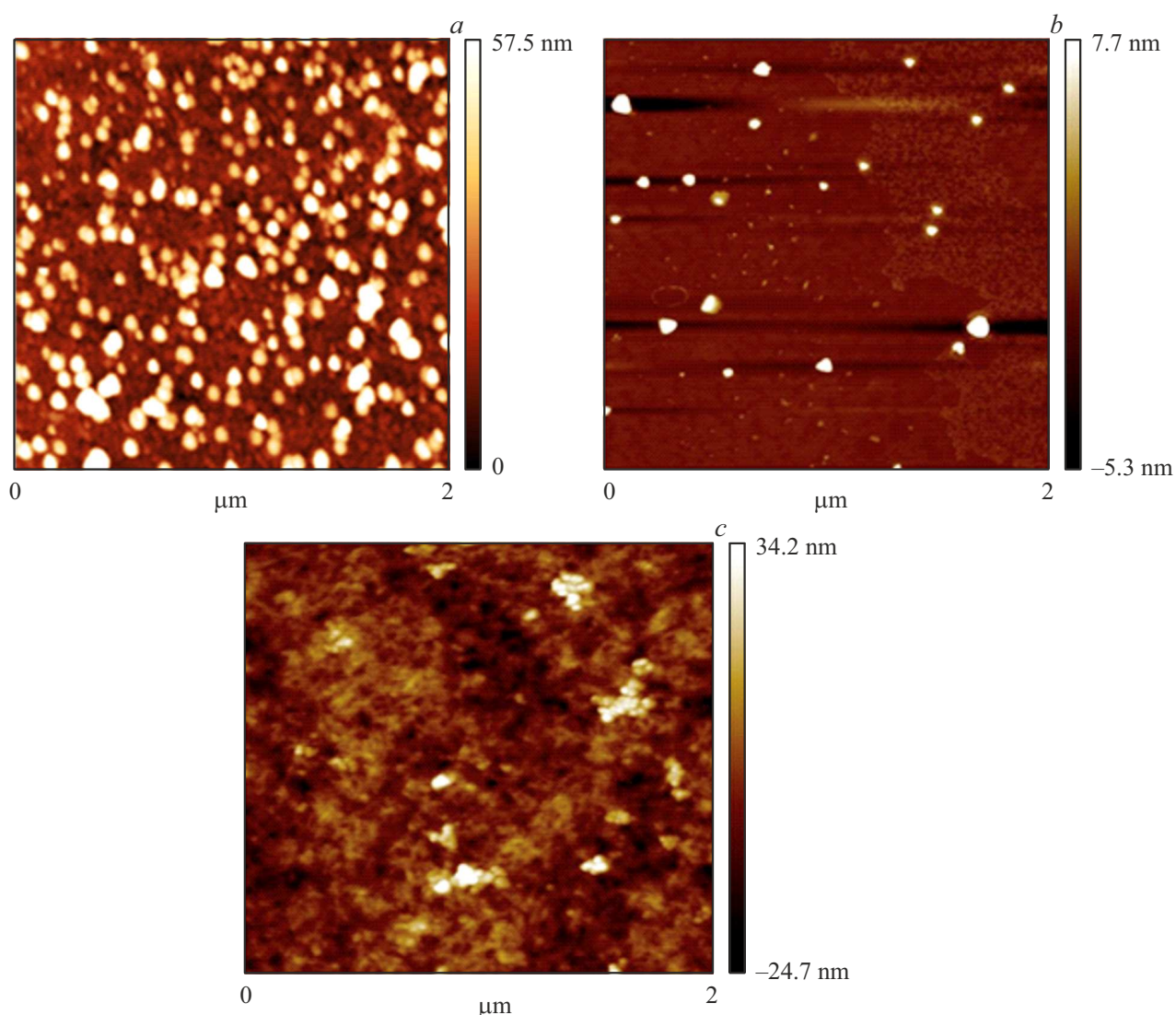


Рис. 1. Снимки атомно-силовой микроскопии: *a* — порошка nc-Si, полученного методом ФИЛА, *b* — порошка nc-Si, полученного методом ЭХТ, *c* — композита ПАНИ/nc-Si.

ПАНИ) остается стабильной в отношении фазового разделения и сохраняет электропроводность в течение нескольких лет [14].

Исследуемые в работе nc-Si были получены двумя методами: электрохимического травления (ЭХТ) и фемтосекундной импульсной лазерной абляции (ФИЛА). Для получения nc-Si методом ЭХТ кремниевые пластины, легированные бором, с удельным сопротивлением $0.01\text{--}0.02\ \Omega \cdot \text{cm}$ травилась в 50% спиртовом растворе плавиковой кислоты (HF) при плотности тока в $90\ \text{mA/cm}^2$. После травления раствор наночастиц высушивался и наночастицы помещались в этанол. Для получения nc-Si методом ФИЛА подложки монокристаллического кремния подвергались лазерной абляции в этаноле. Длительность лазерного импульса составляла $125\text{--}180\ \text{fs}$, длина волны лазера — $1250\ \text{nm}$, плотность энергии импульса — $1\ \text{mJ/cm}^2$, частота импульсов — $10\ \text{Hz}$.

После получения дисперсия nc-Si в этаноле подвергалась действию ультразвука в течение 2 h с последующим центрифугированием ($6000\ \text{rpm}$, 1.5 h) для отделения агрегатов частиц. Нанокompозиты ПАНИ/nc-Si были получены смешением дисперсий nc-Si в этаноле и ПАНИ в соответствующей концентрации (для получения весовых концентраций nc-Si 10, 30 и 50 wt%) под действием ультразвука в течение 10 min и последующим поливом на стеклянные подложки.

Экспериментальные образцы представляли собой нанесенную на стеклянную подложку полимерную или композитную пленку ПАНИ с различными весовыми концентрациями nc-Si (ПАНИ/nc-Si): 0, 10, 30 и 50 wt%. Толщина пленки составляла около $1\ \mu\text{m}$. На поверхность пленки в планарной конфигурации напылялись алюминиевые контакты с расстоянием между ними $0.5\ \text{mm}$.

Для определения размеров полученных нанокристаллов были сделаны снимки порошка nc-Si с помо-

щью атомно-силового микроскопа NanoscopeV (Veeco Instruments). Вольт-амперные характеристики измерялись на приборе Keithley 6487 в вакууме и на воздухе. Импедансная спектроскопия образцов проводилась на импеданс-анализаторе HP 4192A в вакууме при комнатной температуре. Амплитуда переменного сигнала при импедансной спектроскопии составляла 50 мВ, а частоты лежали в диапазоне 5 Hz–10 MHz.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 показаны снимки, полученные на атомно-силовом микроскопе, для порошка nc-Si, полученного методом ФИЛА (рис. 1, *a*), порошка nc-Si, полученного методом ЭХТ (рис. 1, *b*) и композита ПАНИ/nc-Si (рис. 1, *c*). Наночастицы кремния имеют вид белых вкраплений. Исследование порошка nc-Si с помощью атомно-силовой микроскопии показало, что диаметр большинства частиц, полученных методом ФИЛА, составляет 30–100 nm, а методом ЭХТ 70–100 nm. В обоих порошках встречаются и агломераты частиц диаметром 150–200 nm.

На рис. 2 приведены вольт-амперные характеристики (ВАХ) композита ПАНИ/nc-Si с концентрацией nc-Si 10%, полученные методом ЭХТ и измеренные в вакууме и на воздухе на постоянном токе. Аналогичные зависимости были получены и для других образцов. ВАХ как на воздухе, так и в вакууме демонстрируют линейный характер. В вакууме наблюдается уменьшение проводимости материала более чем в 2 раза. Данный факт может быть связан с модификацией поверхности образца на воздухе. Молекулы из воздуха, например, вода, оседают на поверхность полимера и образуют слой повышенной проводимости. В вакууме же они удаляются с поверхности. Данное предположение подтверждается тем, что

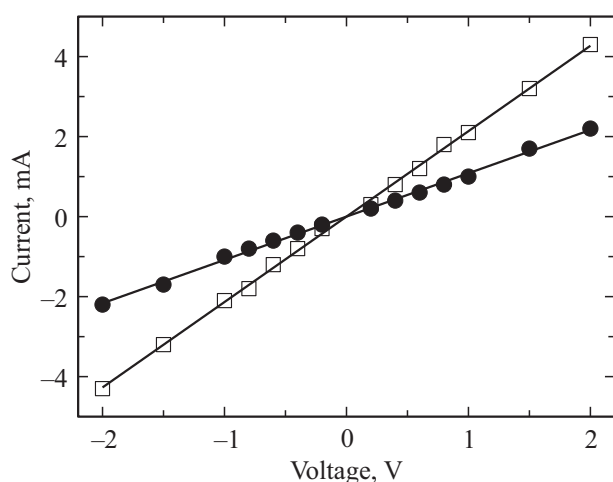


Рис. 2. ВАХ композита ПАНИ/nc-Si с концентрацией nc-Si 10%, полученных методом ЭХТ, на воздухе (квадраты) и в вакууме (кружки). Линии показывают аппроксимацию ВАХ линейной зависимостью.

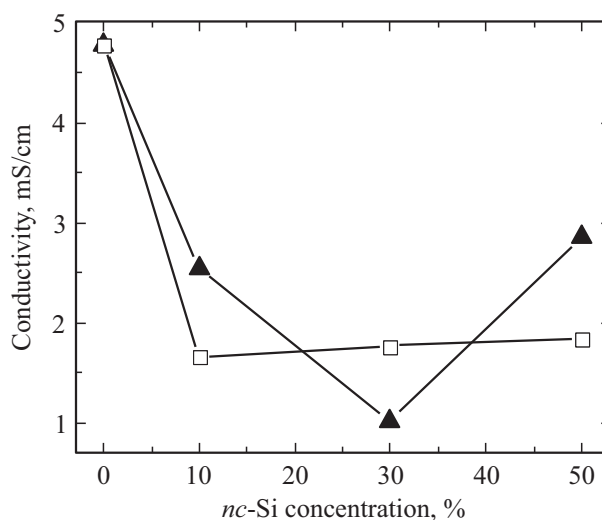


Рис. 3. Зависимость удельной проводимости композита ПАНИ/nc-Si от концентрации nc-Si, полученных методом ЭХТ (кружки) и методом ФИЛА (квадраты).

при перемещении образца из вакуума на воздух его проводимость увеличивается до прежнего уровня. Все представленные далее результаты были получены в вакууме.

На рис. 3 представлена зависимость удельной проводимости образцов от концентрации nc-Si, полученных разными способами. Из результатов следует, что добавление nc-Si значительно снижает проводимость материала в режиме постоянного тока. Ранее было показано, что добавление nc-Si в полимер РЗНТ приводит к изменению плотности распределения локализованных состояний, по которым осуществляется прыжковый механизм переноса носителей заряда [15]. Такое изменение происходит за счет изменения степени кристалличности полимера. Можно предположить, что добавление nc-Si в ПАНИ приводит к его разупорядочиванию, что отражается на увеличении разброса по энергии локализованных состояний, и, соответственно, на уменьшении подвижности носителей заряда, определяемой термически активированными прыжками.

На рис. 4 приведены частотные зависимости проводимости образцов. Можно заметить, что при низких частотах проводимость чистого ПАНИ значительно выше, чем у образцов, содержащих nc-Si, что соответствует результатам, полученным в режиме постоянного тока. Однако на высоких частотах проводимости всех образцов принимают близкие значения и практически не зависят от концентрации наночастиц. Вид частотных зависимостей проводимости схож для всех образцов. Частотную зависимость проводимости образца можно разделить на два участка, различающиеся по характеру зависимости. При низких частотах (5–400 Hz) проводимость образцов подчиняется закону Йоншера [16]:

$$\sigma = \sigma_0 + A(2\pi f)^s, \quad (1)$$

где f — частота переменного сигнала, σ_0 — проводимость при постоянном токе, A и s — некоторые

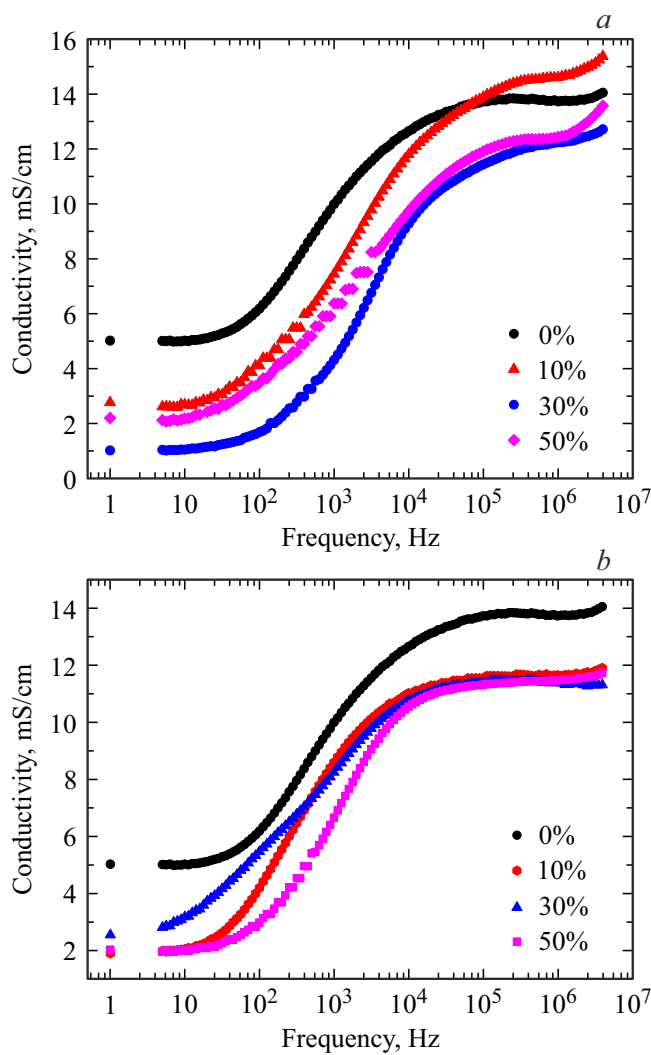


Рис. 4. Частотные зависимости проводимости образцов ПАНИ/nc-Si с различными концентрациями nc-Si, полученных методом ЭХТ (a); методом ФИЛА (b).

константы. При на высоких частотах 300–10000 Hz наблюдается плавный выход на плато, сохраняющийся вплоть до 4 МГц.

Значения аппроксимации экспериментальных частотных зависимостей проводимости законом Йоншера приведены в таблице. Способ изготовления наночастиц не влияет значительно на параметры аппроксимации. Видно, что добавление в полимер наночастиц кремния не приводит к значительному изменению параметров A . Показатель степени s для всех образцов лежит в пределах 0.46–0.9. Такой показатель степени характерен для прыжкового механизма проводимости [17].

При высоких частотах (выше 400 Hz) носитель заряда успевает совершить за полупериод внешнего поля только один прыжок на состояние ближайшего соседа. При этом разброс по энергии локализованных состояний, по которым осуществляются прыжки, перестает играть заметную роль, что приводит практически к одинаковой

Значения параметров σ_0 , A и s для композитов ПАНИ/nc-Si с различными концентрациями nc-Si

Концентрация nc-Si	Способ получения nc-Si	σ_0 , mS/cm	A , 10^5 S/cm	s
0	–	4.9 ± 0.4	2.6 ± 0.4	0.83 ± 0.03
10	ЭХТ	1.8 ± 0.2	3.6 ± 0.5	0.90 ± 0.03
30	ЭХТ	2.1 ± 0.2	3.9 ± 0.5	0.46 ± 0.03
50	ЭХТ	1.9 ± 0.2	2.7 ± 0.5	0.79 ± 0.03
10	ФИЛА	2.6 ± 0.2	3.4 ± 0.1	0.79 ± 0.06
30	ФИЛА	0.3 ± 0.2	3.3 ± 0.9	0.80 ± 0.06
50	ФИЛА	1.0 ± 0.2	1.6 ± 0.2	0.81 ± 0.03

проводимости для образцов с различным содержанием nc-Si.

Поскольку состав поверхности наночастиц, полученных двумя разными способами (ЭХТ и ФИЛА), может заметно отличаться, то наблюдаемые эффекты не зависят от состава поверхности, а определяются только концентрацией наночастиц.

4. Заключение

В работе были синтезированы композиты, состоящие из полимера ПАНИ-ПАМПСК и нанокристаллов Si размером от 30 nm до 100 nm в концентрации до 50% по массе композита. Нанокристаллы были изготовлены двумя разными методами — ФИЛА и ЭХТ — для исключения влияния состава их поверхности на исследуемые свойства нанокompозитов. Проводимость композитов на воздухе ниже проводимости в вакууме, что объясняется модификацией поверхности образца в воздухе и адсорбированием на его поверхность молекул воздуха. Показано, что добавление nc-Si в полимер ПАНИ значительно снижает его проводимость на постоянном токе. На переменном токе при низких частотах проводимость чистого ПАНИ значительно выше, чем у образцов, содержащих nc-Si, что соответствует результатам, полученным на постоянном токе. Однако при высоких частотах проводимости всех образцов принимают близкие значения и практически не зависят от концентрации наночастиц.

Определено, что в области частот до 400 Hz проводимость полимера ПАНИ и композитов ПАНИ/nc-Si описывается законом Йоншера. Показатель степени, полученный путем аппроксимации проводимости на переменном токе законом Йоншера, лежит в диапазоне 0.45–0.9, что соответствует прыжковому механизму переноса носителей заряда. Предложено объяснение, что снижение проводимости ПАНИ при добавлении нанокристаллов кремния может быть связано с разупорядочиванием структуры ПАНИ и увеличением разброса по энергии локализованных состояний в запрещенной зоне полимера. Увеличение разброса локализованных

состояний по энергии уменьшает подвижность электронов, осуществляющих термостимулированную прыжковую проводимость по запрещенной зоне композита.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-79-30086.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.И. Рац, М.А. Мординова. Изв. Иркутской гос. эконом. академии **2**, 82, 132 (2012).
- [2] И.И. Марончук, Д.Д. Санникович, В.И. Мирончук. Изв. вузов и энергетических объединений СНГ **62**, 2, 105 (2019).
- [3] D.H. Wang, J.K. Kim, G.-H. Lim, K.H. Park, O.O. Park, B. Lim, J.H. Park. R. Soc. Chem. Adv. **2**, 7268 (2012).
- [4] Т.Р. Салихов. Электрофизические свойства многослойных пленочных структур на основе полимерных материалов. Дис. канд. физ.-мат. наук. Башкирский гос. ун-т (2016).
- [5] G. Li, R. Zhu, Y. Yang. Polymer Solar Cells, Nature Photon **6**, 153 (2012).
- [6] И.А. Лобов, Н.А. Давлеткильдеев, Д.В. Соколов. Омский науч. вестн. **4**, 148 (2016).
- [7] S. Palaniappan, A. John. Prog. Polym. Sci. **33**, 7, 732 (2008).
- [8] O.L. Gribkova, A.A. Nekrasov, M. Trchova, V.F. Ivanov, V.I. Sazikov, A.B. Razova, V.A. Tverskoy, A.V. Vannikov. Polymer **52**, 2474 (2011).
- [9] O.D. Omelchenko, O.L. Gribkova, A.R. Tameev, S.V. Novikov, A.V. Vannikov. Prot. Met. Phys. Chem. Surf. **50**, 613 (2014).
- [10] O.D. Iakobson, O.L. Gribkova, A.A. Nekrasov, V.A. Tverskoi, V.F. Ivanov, P.V. Mel'nikov, E.A. Polenov, A.V. Vannikov. Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces **52**, 1005 (2016).
- [11] O.L. Gribkova, A.A. Nekrasov, V.A. Cabanova, T.V. Krivenko, N.V. Nekrasova, S.A. Yakovlev, E.I. Terukov, A.R. Tameev. Chem. Papers **72**, 1741 (2018).
- [12] O.D. Iakobson, O.L. Gribkova, A.R. Tameev, A.A. Nekrasov, D.S. Saranin, C.A. Di. J. Ind. Eng. Chem. **65**, 309 (2018).
- [13] Y. Maximenko, N. Elhalawany, K. Mantey, Z. Yamani, S.-T. Yau, Munir H. Nayfeh. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **1500** (2013).
- [14] О.Д. Якобсон, О.Л. Грибкова, А.А. Некрасов, В.А. Тверской, В.Ф. Иванов, П.В. Мельников, Е.А. Поленов, А.В. Ванников. Физикохимия поверхности и защита материалов **52**, 613 (2016).
- [15] K. Savin, P. Forsh, E. Forsh, A. Kazanskii. Appl. Phys. Lett. **118**, 183302 (2021).
- [16] A.K. Jonscher. Thin Solid Films **1**, 3, 213 (1967).
- [17] М. Бродски. Аморфные полупроводники. Мир, М. (1982).

Редактор Т.Н. Василевская