

Влияние материала электродов на импедансные спектры структур металл–полиэтилен с углеродными нанотрубками

© Н.А. Дрокин^{1,2}, Г.А. Кокоуров³, Г.А. Глуценко¹, И.В. Осипова¹, А.Н. Масленников¹, Г.Н. Чурилов¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия

² Сибирский государственный аэрокосмический университет им. М.Ф. Решетнева,
Красноярск, Россия

³ Сибирский федеральный университет,
Красноярск, Россия

E-mail: drokin@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 10 октября 2011 г.)

Методом импедансной спектроскопии исследовано влияние материала электродов на электрофизические характеристики композитного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), наполненного углеродными нанотрубками. С помощью метода замещения образца эквивалентной электрической схемой установлено, что в зависимости от материала электрода в области интерфейса возникают блокирующий барьер с высоким активным сопротивлением и прилегающая к нему область объемного заряда. Показано, что высота барьера определяется поверхностными электронными состояниями СВМПЭ и мало зависит от величины работы выхода электронов из металлических электродов (барьер Бардина). Определены характерные времена электрической релаксации, характеризующие объемные и интерфейсные области исследуемого композита.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2011 гг. и интеграционного проекта № 27.1 президиума РАН.

1. Введение

Композиты на основе полимерной матрицы с углеродными нанотрубками (УНТ) относятся к особому классу материалов, сочетающих в себе легкость и гибкость полимеров с высокой прочностью, электропроводностью и теплопроводностью. Большая длина трубок и малый диаметр приводят к тому, что уже при минимальных концентрациях (1–2 wt.%) нанотрубок в матрице полимера они образуют единую сеть, которая делает материал проводящим. УНТ давно рассматриваются в качестве эффективного средства повышения потребительских характеристик полимерных материалов, однако на пути успешного решения этой задачи стоят некоторые трудности. Одна из них связана с получением хорошего сопряжения (связи) поверхности нанотрубок с молекулярными цепями полимера. В противном случае физико-механические свойства композита могут ухудшиться [1]. Другая трудность возникает из-за того, что однородность распределения нанотрубок в структуре полимера даже при хорошем перемешивании исходных компонентов обычно невысока. Вследствие этого в объекте возникают высокопроводящие участки, но они оказываются изолированными друг от друга и не образуют единой проводящей сети. В результате непредсказуемо или даже противоречиво ведет себя величина сквозной проводимости в зависимости от концентрации наполнителя, происходит изменение электропроводности при воздействии температуры или механических напряжений [2].

Следует отметить, что на пути повышения качества таких композитов уже достигнуты впечатляющие результаты, полученные с использованием методов химической активации нанотрубок путем присоединения к их поверхности различных функциональных групп [3,4]. В результате происходит связывание УНТ с молекулярными цепями полимера, что приводит к повышению механических и прочностных параметров композитного материала, а также к улучшению однородности и воспроизводимости электрофизических характеристик. Однако величина и характер проводимости даже таких композитов могут быть существенно искажены процессами, возникающими на границе электрода с образцом. Эта контактная область часто называется интерфейсом, и на нем может происходить нарушение целостности проводящей структуры из-за электродных зазоров с образцом и специфики изменения электронных состояний на поверхности полимера. Существует множество явлений, способных повлиять на электронную структуру контакта. Это и появление объемных зарядов на локализованных поверхностных уровнях, и формирование электростатического барьера, и сдвиг уровней заполненных и незаполненных электронных состояний в полимере и др. [5,6]. В настоящее время обсуждаемые механизмы переноса зарядов через интерфейс и по массиву композитного материала в значительной степени умозрительны, что затрудняет проведение расчетов электронной структуры реальных интерфейсов. В связи с этим на данном этапе преимущество отдается экспериментальным методам изучения особенностей интерфейсов и

электрических характеристик проводящих композитных материалов.

В настоящей работе методом импедансной спектроскопии исследуется влияние материала электродов на электрофизические характеристики структуры металл-полимерный композит на основе матрицы сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с многостенными УНТ в диапазоне частот от 100 Hz до 100 MHz. Использование этого метода обусловлено тем, что полимерный композит содержит не только резистивные фазы, состоящие из контактирующих трубок, но и емкостные элементы вблизи контактов и в виде проводящих кластеров в объеме, разделенных прослойкой полимера. В связи с этим появляется возможность измерить частотное поведение активных и реактивных компонент импеданса и определить характерные времена электрической релаксации, косвенно характеризующие интерфейс, объемные свойства и однородность материала. Если рассматривать возможности практического использования полимерных композитов, то сведения о характере распределения времен электрической релаксации просто необходимы для оценки быстродействия получаемого композита.

2. Образцы и результаты измерений

Выбор СВМПЭ в качестве матрицы для получения объекта исследований объясняется его использованием во многих областях промышленности как конструкционного материала с уникальными физико-механическими свойствами [7]. В частности, СВМПЭ обладает низким коэффициентом трения, повышенной жесткостью, способностью к волокнообразованию и эффективному взаимодействию макромолекул с УНТ. Нанотрубки выделялись из углеродного конденсата, полученного в углеродно-гелиевой плазме атмосферного давления высокочастотного дугового разряда при введении никеля в качестве катализатора [8]. Выделение и функционализация УНТ выполнялись путем кипячения конденсата в концентрированной азотной кислоте в течение 3 h. Нерастворимый в кислоте осадок промывали в дистиллированной воде и высушивали в обычных условиях, при этом на поверхности нанотрубок возникали дополнительные гидроксильные группы. Вес выделенных УНТ составлял 76 wt.% от исходного углеродного конденсата. В результате исследования выделенного продукта методом электронной микроскопии было установлено, что получены многостеночные УНТ, характеризующиеся диаметром 20–40 nm и средней длиной 5–15 μm . Порошки СВМПЭ с молекулярной массой $1.5 \cdot 10^6$ g/mol и УНТ смешивались в ультразвуковом диспергаторе в спиртовой среде. Затем высушенную смесь помещали в пресс-форму и нагревали до 140°C со скоростью 0.5°C в минуту под давлением 60 bar. В результате получали образцы в виде дисков диаметром 12 mm и толщиной 0.2–0.4 mm, содержащие 4 wt.% УНТ.

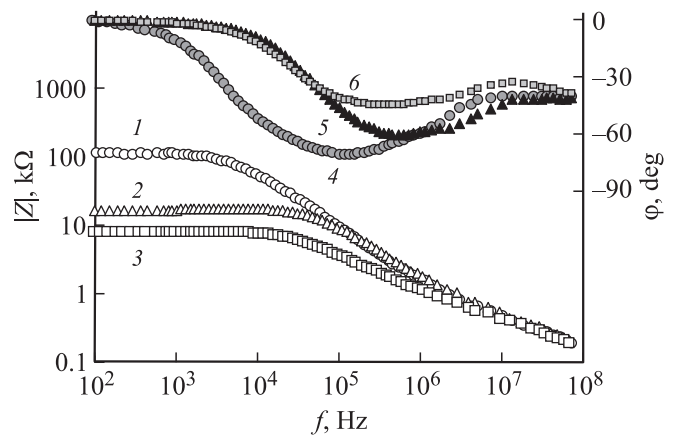


Рис. 1. Частотная зависимость $|Z|$ (1–3) и угла φ (4–6) для исследуемого композита с электродами из Al (1, 4), Cu (2, 5) и In (3, 6).

Для проведения импедансных измерений к торцевым поверхностям образца прижимались электроды, изготовленные из алюминиевой, медной или индиевой фольги толщиной 10 μm . Фольга прижималась к поверхности через мягкие силиконовые прокладки, что обеспечивало стабильность протекающего через образец постоянного электрического тока. Площадь металлического электрода составляла 1.13 cm^2 . Для проведения эксперимента использовались импеданс-спектрометры WK4270 и VM538 Tesla, позволяющие проводить измерения частотных зависимостей модуля импеданса и угла сдвига фаз между током и напряжением в диапазоне частот от 100 Hz до 100 MHz при комнатной температуре. Переменное напряжение на выходе приборов составляло величину $U_{\text{ac}} = 0.1$ V; кроме того, на образец можно было подавать и постоянное напряжение смещения от 0 до 10 V. Относительная погрешность измерений импеданса не превышала 5%.

Многие современные приборы измеряют модуль импеданса $|Z|$ и угол φ сдвига фазы между током и напряжением, а затем преобразуют их в желаемые электрофизические характеристики для параллельной или последовательной эквивалентной схемы замещения образца. На рис. 1 приведены экспериментально измеренные частотные зависимости $|Z|$ (кривые 1–3) и угла φ (кривые 4–6) исследуемого композита с электродами из Al, Cu и In. Как видно, самое высокое значение импеданса выявляется при использовании Al-электродов: $|Z| = 110$ k Ω при $f \rightarrow 0$ (1), а при измерениях с Cu- и In-электродами импеданс уменьшается до 17.8 и 7.8 k Ω соответственно (2, 3). Частотная зависимость импеданса обладает дисперсией, уменьшаясь с ростом частоты электрического поля. В области низких частот угол φ практически равен нулю, что указывает на преобладание активной проводимости, при которой ток по фазе совпадает с действующим напряжением. Однако с ростом частоты угол сдвига фаз принимает отрица-

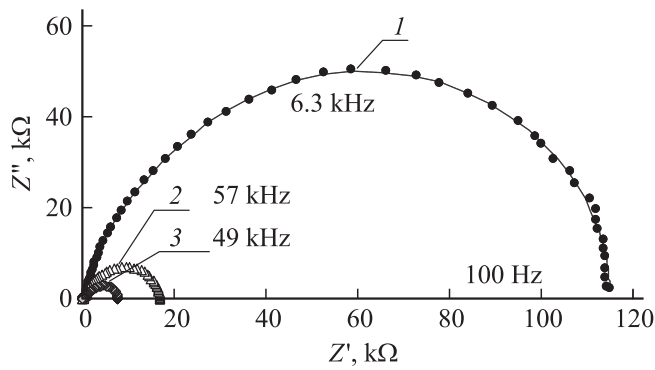


Рис. 2. Годографы импеданса для структур с Al- (1), Cu- (2) и In- (3) электродами. Указаны частоты положения максимумов годографа.

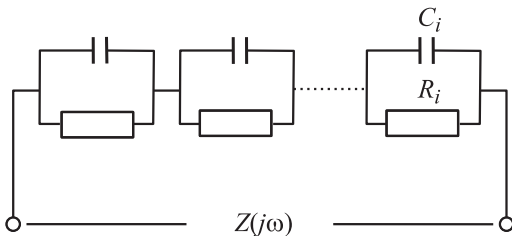


Рис. 3. Эквивалентная схема.

тельные значения, что характерно для изменяющегося с частотой тока смещения. Дисперсия импеданса характеризуется временем электрической релаксации, обычно определяемым графоаналитическим методом с помощью годографа Найквиста. Для этого строится зависимость мнимой компоненты импеданса $Z''(f) = |Z| \sin \varphi$ от действительной $Z'(f) = |Z| \cos \varphi$. Как видно из рис. 2, годографы импеданса с Al-, Cu- и In-электродами имеют форму полуокружностей, центр которых смещен вниз относительно оси абсцисс. Правая часть полуокружностей, упирающихся в ось Z' , отвечает статическому сопротивлению композита с соответствующими электродами. Левая часть полуокружностей указывает на высокочастотный импеданс, величина которого практически не зависит от материала электродов: $|Z| \approx 180 \Omega$ при $f = 100 \text{ MHz}$. Максимумы годографов соответствуют наибольшим значениям мнимой компоненты импеданса, достигаемым на характерных частотах f_{max} , указанных на рис. 2. Времена электрической релаксации, вычисленные из соотношения $\tau_0 = 1/2\pi f_{\text{max}}$, для Al-, Cu- и In-контактов составляют величину $\tau_0 = 2.52 \cdot 10^{-5}$, $2.79 \cdot 10^{-6}$ и $3.25 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ соответственно. Тот факт, что центр полуокружностей годографов смещен относительно оси $Z'(f)$, указывает на наличие в системе металл–полимерный композит нескольких времен релаксации. В связи с этим значения τ_0 следует рассматривать как некоторую усредненную величину. С физической точки зрения существование нескольких времен релаксации в данном материале может быть обусловлено сложной

электронной структурой интерфейса, а многочисленные релаксационные процессы в объеме вещества могут возникать из-за наличия структурных и электрических неоднородностей. Такие сложные гетерогенные среды, к которым относится исследуемый композит, могут анализироваться с помощью дисперсионных уравнений для импеданса, содержащих заданную аналитически или восстановленную из эксперимента численными методами функцию непрерывного или дискретного (с малым шагом) распределения времен релаксации [9,10]. Однако существуют большие трудности не только с выбором адекватной модели для аналитического описания образца, но и с выбором численного метода для нахождения функции распределения времен релаксации. В связи с этим в данной работе для анализа импедансных спектров использован метод замещения образца эквивалентной схемой (рис. 3), содержащей последовательно связанные RC-параллельные звенья, каждое из которых описывает взаимно обусловленные процессы релаксации участков образца с различной поляризацией и проводимостью. Индекс i указывает на количество используемых звеньев. Расчет и анализ таких самоподобных электрических схем для гетерогенных материалов проводятся в работах [11,12]. Однако из-за сложности и громоздкости вычислений в данной работе для анализа импедансных спектров мы ограничились шестизвенной цепью, параметры которой определялись с помощью специальной программы для симуляции импедансных спектров (EIS — Spectrum Analyzer). Такое число звеньев не вызывало затруднений при работе с данной программой и позволяло достаточно хорошо аппроксимировать экспериментально полученные частотные зависимости $|Z|$ и годографы импеданса в диапазоне частот от 100 Hz до 100 MHz. В итоге определялись значения R и C для каждого звена с точностью $\sim 5\%$.

На рис. 4, а–с для образца с электродами из Al, Cu и In показаны гистограммы, на которых черные и серые столбцы соответствуют найденным значениям R и C каждого звена цепи в зависимости от безразмерной величины $\lg(\tau/\tau_0)$. Здесь $\tau = RC$ — постоянная времени каждого звена, а τ_0 — определенное по частоте максимума годографов среднее время релаксации импеданса образца с электродами из Al, Cu и In. Представленные в таком виде результаты позволяют рассматривать найденные RC-характеристики материала относительно безразмерного времени электрической релаксации. Так, например, несколько левых столбцов гистограмм на рис. 4, а–с в области $\tau \ll \tau_0$ характеризуют, по-видимому, объемные участки материала, в которых найденные значения RC не зависят от материала электродов. Некоторое различие этих значений для разных столбцов гистограмм свидетельствует о существовании гетерогенности распределения УНТ в объеме композита. На основе усредненных значений емкости для последних трех левых столбцов (C_x) из соотношения $C_x = \epsilon C_0$

определена средняя величина относительной диэлектрической проницаемости композита $\varepsilon = 7.0 \pm 0.5$. Здесь C_0 — емкость измерительной ячейки без образца.

Два крайних правых столбца гистограмм, находящихся в области электрической релаксации $-0.2 \leq \lg(\tau/\tau_0) \leq 0.3$, вероятнее всего, описывают сопротивление и емкость интерфейса. Сравнение гистограмм на рис. 4 показывает, что в одном из этих столбцов для всех электродов фиксируется наличие значительной емкости $C \sim 8$ пФ и относительно небольшого сопротивления R , меняющегося для электродов из Al, Cu и In в пределах от 1.5 до 5 кΩ. В другом столбце, наоборот, для электродов из Al, Cu и In выявляются большие значения сопротивления $R = 70$ (a), 14 (b) и 4.3 кΩ (c), но емкость оказывается значительно меньшей и меняется в пределах от 150 до 700 пФ. С целью выяснения особенностей RC-характеристик интерфейса проведено исследование импедансных спектров при по-

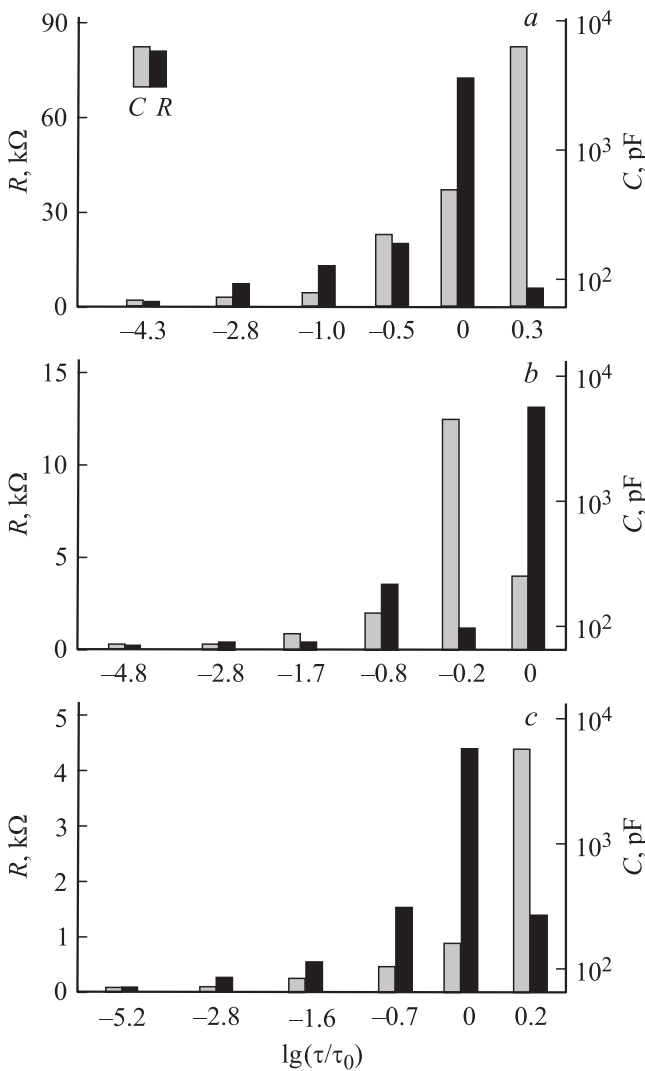


Рис. 4. Гистограммы зависимостей R и C каждого звена эквивалентной схемы (черные и серые столбцы) от $\lg(\tau/\tau_0)$ для композита с Al- (a), Cu- (b) и In- (c) электродами.

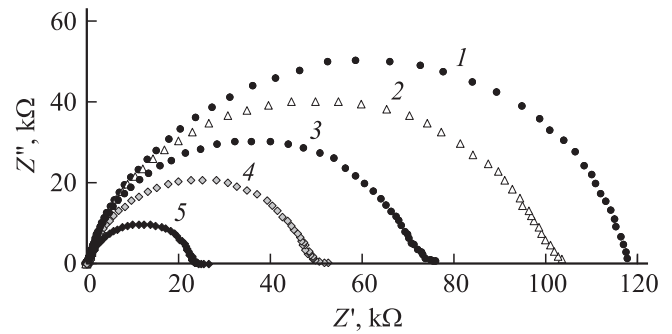


Рис. 5. Годографы импеданса для образца с Al-контактами в зависимости от напряжения смещения $U_{dc} = 0$ (1), 1 (2), 3 (3), 5 (4) и 6 В (5). Частота максимума годографов $f_{max} = 6.3$ (1), 7.2 (2), 12.5 (3), 14.4 (4) и 30 kHz (5).

даче на образец постоянного напряжения смещения U_{dc} . В качестве примера на рис. 5 показана модификация годографов импеданса в зависимости от напряжения смещения U_{dc} для образца с Al-контактом. Как видно, с ростом напряжения действительная и мнимая компоненты импеданса уменьшаются, а частота, на которой достигается максимум годографов, смещается в область более высоких частот. Построенные аналогичным способом гистограммы для разных напряжений смещения показывают, что с ростом U_{dc} происходит уменьшение величины активного сопротивления R в приконтактной области с 70 до 16 кΩ, а емкостные характеристики интерфейса почти не изменяются. При напряжении $U_{dc} = 6$ В гистограмма для образца с Al-контактами становится приблизительно такой же, как гистограмма, приведенная на рис. 4, b для образца с Cu-контактами. С ростом напряжения $U_{dc} > 6$ В возникают флуктуации тока и происходит переключение образца в высокопроводящее состояние. При снятии напряжения смещения исходные значения импеданса восстанавливаются.

3. Обсуждение результатов

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные указывают на существенное влияние материала электрода на поверхностные электрофизические характеристики, которые отличаются от объемных. Из эксперимента видно, что в зависимости от материала электрода в области интерфейса возникают блокирующий барьер и прилегающая к нему приконтактная область, обладающая большой емкостью и проводимостью. Согласно существующим физическим представлениям, высота барьера должна определяться разностью работы выхода электронов из металла и энергии электронного сродства полимера. Для полимеров как неупорядоченных материалов зонную структуру часто отождествляют с зонной структурой аморфных веществ, в которой края валентной зоны и зоны проводимости размываются, а уровень Ферми находится в центре

запрещенной зоны. Кроме того, в запрещенной зоне присутствуют поверхностные глубокие и мелкие состояния, возникающие из-за структурных дефектов поверхности, обрывов полимерных цепей и других причин. Вследствие значительной величины щели между валентной зоной и зоной проводимости (3 eV и более), обусловленной перекрытием σ - и π -электронных оболочек макромолекул, концентрация собственных носителей заряда в таких материалах невысока. Однако заряды могут инжектироваться из электродов под действием электрического поля и захватываться поверхностными ловушками. Дальнейший транспорт инжектированного заряда может осуществляться по краям валентной зоны или зоны проводимости путем многократного захвата носителей на распределенные по энергиям мелкие ловушки вплоть до достижения ими проводящих УНТ, отвечающих за проводимость образца в целом. В рамках такого представления в работе [13] было определено, что для образцов полимера из класса полиарилефталидов — полидифениленфталид (работа выхода 4.2 eV) — расчетная высота барьера с Cu-электродом (работа выхода 4.4 eV) составила величину 0.2 eV, а в случае Al-электрода (работа выхода Al с учетом окисла на поверхности 4.7 eV) барьер имеет величину 0.5 eV.

Для полимеров с насыщенными химическими связями, к которым относится полиэтилен, энергия σ -электронной связи молекул в цепи такова, что ширина запрещенной зоны оказывается сравнимой с лучшими твердотельными диэлектриками (алмазом, кварцем). В настоящее время в нахождении положения уровня Ферми и значения ширины запрещенной зоны полиэтилена (~ 7.6 – 9.1 eV) имеется некоторая неопределенность [14]. Тем не менее проведенные расчеты свидетельствуют о наличии и в полиэтилене поверхностных состояний, расположенных ниже уровня вакуума в запрещенной зоне [15]. К сожалению, вопрос о природе ловушек в полиэтилене практически не исследован. Имеющиеся в литературе данные сводятся лишь к перечислению и классификации возможных причин, способствующих образованию центров захвата электронов. Однако следует учитывать, что при большой плотности поверхностных состояний они могут компенсировать частично или полностью заряд, наводимый на поверхностных уровнях со стороны металла. В этом случае высота поверхностного барьера, обусловленного самими ловушками, может не зависеть или зависеть лишь частично от работы выхода электронов из металла (барьер Мотта–Бардина). Вполне вероятно, что именно такого типа барьер возникает в исследуемом материале. Это обстоятельство объясняет тот факт, что при переходе от Al- к Cu- и In-электродам достаточно сильное изменение работы выхода электронов (от 4.7 eV с учетом оксидного слоя для Al до 4.4 и 3.8 eV) лишь незначительно уменьшает поверхностное сопротивление (от 70 до 14 и 4.3 k Ω соответственно) и мало влияет на емкостную составляющую интерфейса.

Отметим, что в понятие интерфейса входит непосредственно граница раздела между полимером и металлом, а также примыкающий к этой границе внутренний слой материала, где происходит накопление объемного заряда. По-видимому, это и является причиной появления на гистограммах двух столбцов, один из которых характеризует граничный барьер с высоким активным сопротивлением, а второй — внутреннюю область объемного заряда с малым сопротивлением и большой емкостью. При подаче на образец постоянного напряжения смещения экспериментально наблюдаемое в работе изменение импеданса указывает на уменьшение активного сопротивления контакта из-за увеличения инжекции носителей заряда из электрода. Это приводит к увеличению степени заполнения глубоких ловушек. При достижении напряжения, соответствующего полному заполнению глубоких ловушек, инжектированные заряды не могут быть захвачены, и это объясняет экспериментально наблюдаемый эффект резкого возрастания и флуктуацию тока в образце из-за активизации проводимости по мелким ловушкам.

4. Заключение

В настоящее время исследованию электрических структур металл–полимер посвящено большое число работ, в которых немаловажная роль отводится поверхностным состояниям полимера и механизмам проводимости в объеме материала. Однако физические процессы переноса заряда через такие структуры по-прежнему являются дискуссионными. В настоящей работе показано, что граница металл–композит может рассматриваться как барьер Мотта–Бардина, формируемый объемным зарядом электронов, захваченных на ловушки в поверхностной области материала. Этот барьер лишь частично зависит от работы выхода электронов из металла. В методическом плане настоящую работу можно рассматривать как демонстрацию возможностей метода импедансной спектроскопии, который позволяет получать важную информацию об электрофизических свойствах интерфейса и вещества.

Список литературы

- [1] C. Min, X. Shen, Z. Shi, L. Chen, Z. Xu. *Polymer-Plastics Technol. and Eng.* **49**, 11 172 (2010).
- [2] H.D. Wagner, O. Lourie, Y. Feldman, R. Tenne. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 188 (1998).
- [3] D. Tasis, N. Tagmatarchis, A. Bianco, M. Prato. *Chem. Rev.* **106**, 1105 (2006).
- [4] G.M. Odegand, S.J.V. Frankland, T.S. Gates. *AIAA Journal* **43**, 1828 (2005).
- [5] D. Lamoen, P. Ballone, M. Parinello. *Phys. Rev. B.* **54**, 5097 (1996).

- [6] С.А. Комолов, Ю.Г. Аляев. ЖТФ **77**, 9, 61 (2007).
- [7] И.Н. Андреева, Е.В. Веселовская, Е.И. Наливайко, А.Д. Печенкин, В.И. Бухгалтер, А.В. Поляков. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Химия, Л. (1982). 80 с.
- [8] Г.Н. Чурилов, Н.В. Булина, А.С. Федоров. Фуллерены: синтез и теория образования. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2007). 227 с.
- [9] J.R. Macdonald. Ann. Biomed. Eng. **20**, 289 (1992).
- [10] Н.А. Дрокин, А.В. Федотова, Г.А. Глущенко, Г.Н. Чурилов. ФТТ **52**, 607 (2010).
- [11] А.А. Арбузов, Р.Р. Нигматуллин. Хим. физика и мезоскопия **11**, 59 (2009).
- [12] А.А. Арбузов, Р.Р. Нигматуллин. Нелинейный мир **6**, 8, 34 (2008).
- [13] А.Н. Лачинов, А.В. Мошелёв, А.Ф. Пономарев. ФТТ **51**, 590 (2009).
- [14] Э.Р. Блайт, Д. Блур. Электрические свойства полимеров. Физматлит, М. (2008). 376 с.
- [15] M.C. Righi, S. Scandolo, S. Iarloris, E. Tosatti, G. Santoro. Phys. Rev. Lett. **87**, 76 802 (2001).