

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В ГЕТЕРОПЕРЕХОДЕ ПОЛИАНИЛИН/ГРАФИТ МЕТОДОМ ПРОВОДЯЩЕЙ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Методом *in-situ* химической окислительной полимеризации анилина получены тонкие слои полианилина на поверхности высокоориентированного пироли- тического графита. Методом проводящей атомно-силовой микроскопии из- мерены вольт-амперные характеристики контакта зонд/полианилин/графит, имеющие вид, характерный для туннельных контактов. На основе моделиро- вания вольт-амперных характеристик с помощью модели Симмонса опреде- лена ширина потенциального барьера, которая для исследуемого гетеропе- рехода составила 0,5 нм.

Ключевые слова: полианилин, графит, гетеропереход, проводящая атомно- силовая микроскопия, ширина потенциального барьера.

Введение. Полианилин (ПАНИ) — наиболее из- вестный представитель класса электропроводящих полимеров, обладающих свойствами полупроводни- ков и имеющих широкую перспективу применения в электронике. ПАНИ может находиться в разных состояниях окисления и протонирования, что по- зволяет эффективно управлять его электрическими характеристиками. Так, его проводимость может изменяться более чем на 10 порядков при перехо- де из формы эмералдинового основания в форму эмералдиновой соли [1]. ПАНИ не токсичен, прост в получении и имеет низкую себестоимость.

Модификация свойств полианилина осущест- вляется следующими способами: изменение усло- вий синтеза, использование допантов различной природы (органических и неорганических кислот, ионов металлов), введение добавок (углеродных на- номатериалов, металлов и их оксидов, других по- лимеров) в матрицу ПАНИ [2]. В настоящее время наибольшее распространение получил последний способ — формирование композитов ПАНИ с неор- ганическими и органическими материалами. В част- ности, композиты ПАНИ с углеродными нанотруб- ками (УНТ) или графеном обладают улучшенными характеристиками, такими как электропроводность, прочность и термостабильность, по сравнению с чи- стым ПАНИ [3, 4].

При исследовании электрофизических свойств композитов на основе ПАНИ крайне важно пони- мание процессов переноса заряда на границе по- лимера и наполнителя [5, 6]. Для композита ПАНИ/ УНТ такое понимание осложняется тем, что на-

нотрубки могут сильно отличаться по диаметру, структурному совершенству, хиральности и типу проводимости [7]. При формировании компози- та ПАНИ/УНТ основным видом взаимодействия является π - π стеккинг между структурными ко- мпонентами полимера и внешней стенки нанотруб- ки, что способствует облегчению переноса заряда и росту электропроводности композита ПАНИ/УНТ по сравнению с чистым ПАНИ [8].

Атомная структура стенок УНТ и слоев высоко- ориентированного пироли- тического графита (ВОПГ) идентичны, поэтому ВОПГ часто используется в качестве модельного объекта для изучения свойств УНТ. Так, туннельные вольт-амперные ха- рактеристики (ВАХ) для УНТ и ВОПГ имеют одина- ковый вид [9]. Поэтому электрофизические процес- сы, протекающие на гетерогранице ПАНИ/ВОПГ, с некоторым приближением могут быть соотнесены с таковыми на границе ПАНИ/УНТ.

Метод проводящей атомно-силовой микроско- пии (П-АСМ) позволяет измерять ВАХ контакта зонда с наноразмерными образцами или локаль- ными участками поверхности массивных образцов, при моделировании которых могут быть вычислены некоторые электрофизические параметры, в част- ности, удельное сопротивление локального участка образца и высота и ширина потенциального ба- рьера в контакте «зонд-образец» [10]. С помощью метода П-АСМ для π -сопряженных полимерных пленок была рассчитана локальная подвижность носителей заряда [11], а для полупроводниковых полимерных композитов по форме ВАХ определено

поверхностное распределение доменов с различной молекулярной структурой [12]. В работе [13] были продемонстрированы ВАХ для отдельных доменов в π -сопряженных полимерных пленках, однако авторы статьи не описали механизмы токопротекания в исследуемых образцах. Полученные при П-АСМ измерениях ВАХ гетеропереходов «зонд/полупроводниковая органическая пленка/нижний электрод», как правило, имеют вид степенной зависимости и указывают на наличие неомического контакта в таких структурах [14].

Целью настоящей работы является исследование особенностей токопротекания в контакте ПАНИ/ВОПГ с помощью метода П-АСМ.

Материалы и методы. В работе использовался ВОПГ марки ZYB с углом разориентации плоскостей $0,8 \pm 0,2^\circ$ (NT-MDT SI). Исходный образец ВОПГ механически скалывался для образования плоских атомарно-гладких областей с шероховатостью порядка нескольких нанометров [15].

Композит ПАНИ/ВОПГ синтезировали методом in-situ химической окислительной полимеризации анилина. В смесь, содержащую 0,5 мл анилина, 4 мл 3М HCl и 6 мл изопропилового спирта, помещали пластину ВОПГ. По истечении 10 минут (время достаточное для формирования нековалентных связей между графеновой плоскостью и анилином) к этому раствору по каплям добавляли смесь 1,25 г персульфата аммония и 2,5 мл 3М HCl при постоянном перемешивании. Общее время реакции составило 60 минут. Полимеризация шла как в объеме реакционной колбы (происходит изменение цвета реакционной смеси от прозрачного до черно-зеленого), так и на поверхности ВОПГ (черный цвет пластины превращается в золотистый). Далее пластины со слоем полимера отмывались в дистиллированной воде, спирте и ацетоне для удаления с поверхности непрореагировавших компонентов и олигомеров ПАНИ. В результате были получены пластины ВОПГ со слоем ПАНИ в электропроводящей форме эмералдиновой соли соляной кислоты.

Морфология поверхности синтезированного слоя ПАНИ на ВОПГ исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JSM-6610LV (JEOL) в ОмЦКП СО РАН.

Измерение кривых «подвода-отвода» зонда методом контактной АСМ спектроскопии и вольт-амперных характеристик контакта зонд/ПАНИ/ВОПГ методом П-АСМ производилось с помощью атомно-силового микроскопа MFP-3D (Asylum Research) в условиях естественной атмосферы в ОмЦКП СО РАН. В работе использовались зонды с проводящим платиновым покрытием марки CSG01/Pt (NT-MDT SI) со средней жесткостью кантилевера $k = 0,05$ Н/м и радиусом закругления кончика зонда 35 нм. К очищенному от полимера участку поверхности ВОПГ прикладывался заземленный электрод, вторым электродом служил зонд АСМ, прижимаемый к поверхности ПАНИ. ВАХ были измерены в диапазоне прикладываемых к зонду напряжений от -1 до $+1$ В и при различных значениях силы прижатия зонда к ПАНИ.

Моделирование полученных ВАХ проводилось с помощью формулы Симмонса для туннельного тока через потенциальный барьер произвольной формы [16]:

$$J = \frac{\alpha}{\delta_z^2} \left(\begin{array}{c} \bar{\varphi} \exp(-A\delta_z\sqrt{\bar{\varphi}}) - \\ - (\bar{\varphi} + eU) \exp(-A\delta_z\sqrt{\bar{\varphi} + eU}) \end{array} \right), \quad (1)$$

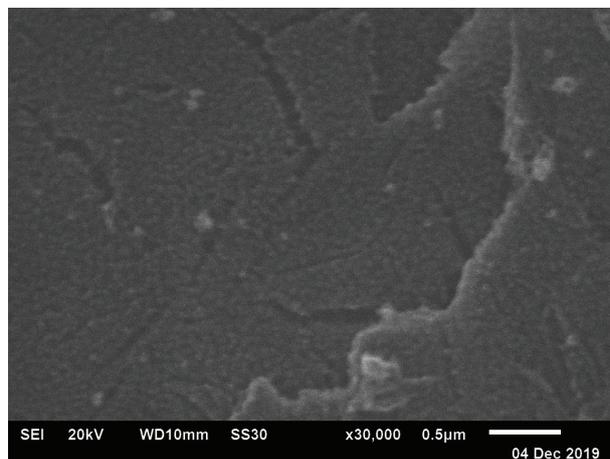


Рис. 1. СЭМ изображение поверхности композита ПАНИ/ВОПГ

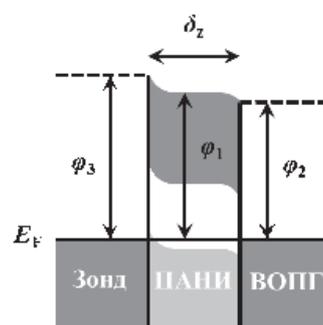


Рис. 2. Зонная диаграмма системы зонд/ПАНИ/ВОПГ в состоянии равновесия

где $\alpha = e/(4\pi^2\beta^2\hbar)$, δ_z — ширина потенциального барьера; $\bar{\varphi} = (\varphi_1 + \varphi_2 - eU)/2$, $A = 2\beta\sqrt{2m/\hbar}$; e — элементарный заряд; β — поправочный коэффициент (в заданном приближении примерно равный 1); \hbar — постоянная Планка; $\varphi_1 = 4,85$ эВ — работа выхода электрона из слоя ПАНИ [17]; $\varphi_2 = 4,6$ эВ — работа выхода из ВОПГ [18]; eU — работа сил приложенного электростатического поля; m — масса электрона.

Определение ширины потенциального барьера осуществлялось путем подгонки теоретических ВАХ, вычисляемых при использовании формулы (1), к измеренным ВАХ. Подгонка производилась методом наименьших квадратов в соответствии со следующим критерием:

$$U = \sum_{i=1}^n (I_i^*(U_i) - I_i(U_i))^2 \rightarrow \min, \quad (2)$$

где $I_i^*(U_i)$ и $I_i(U_i)$ — теоретическое и экспериментальное значение силы тока при напряжении U_i , n — количество узловых точек.

Результаты и обсуждения. Морфология поверхности композита ПАНИ/ВОПГ (рис. 1) представляет собой однородную по составу плёнку плотно упакованных макромолекул полимера. Наличие ступенек в слое ПАНИ обусловлено специфической морфологией поверхности графита, также имеющего ступеньки. Нарушение сплошности пленки ПАНИ в виде небольших трещин связано с ее разрывом

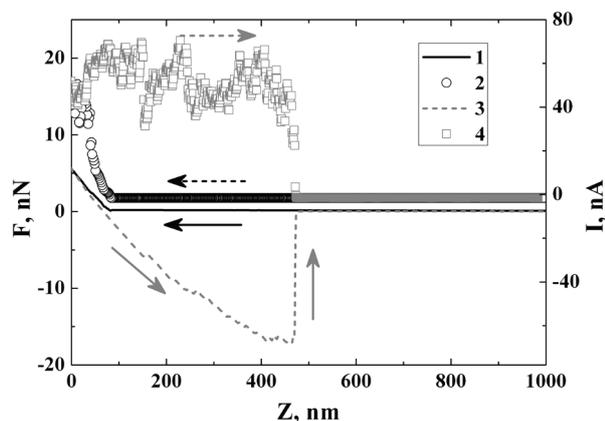


Рис. 3. Зависимости силы прижатия зонда к поверхности образца (левая ось) и тока в контакте зонд/ПАНИ/ВОПГ (правая ось) от положения z-оси сканера (кривые «подвода-отвода»):
1 — сила прижатия при подводе,
2 — ток при подводе, 3 — сила прижатия при отводе,
4 — ток при отводе

при высыхании. Присутствие на поверхности отдельных фрагментов полимера вызвано осаждением свободных частиц ПАНИ из раствора в процессе синтеза.

Рассмотрим зонную диаграмму системы зонд/ПАНИ/ВОПГ в состоянии равновесия (рис. 2). На границе зонд/ПАНИ формируется омический контакт за счет образования в приграничном слое

ПАНИ области, обогащенной основными носителями заряда — дырками. На гетеропереходе ПАНИ/ВОПГ формируется контакт с барьером Шоттки. Высота потенциального барьера соответствует разнице работ выхода контактирующих материалов и составляет в данном случае около 0,25 эВ. Принимая во внимание величину ширины запрещенной зоны (2,7 эВ) [19] и сродства к электрону (2,3 эВ) [20], расстояние между уровнем Ферми и краем валентной зоны ПАНИ составит 0,15 эВ, а концентрации дырок $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [20]. В этом случае ширина потенциального барьера должна быть достаточно маленькой.

Оценка по формуле для ширины области пространственного заряда в барьере Шоттки дает значение для ширины барьера порядка единиц нанометров.

На рис. 3 представлен пример кривой «подвода-отвода» для силы прижатия зонда к поверхности образца и протекающего в контакте зонд/ПАНИ/ВОПГ тока при напряжении на зонде +1 В. При подводе зонда к образцу на силовой кривой не наблюдается резкого скачка зонда в направлении образца, связанного, как правило, с взаимодействием адсорбированных слоев жидкости на их поверхностях. При соприкосновении зонда с поверхностью ПАНИ возникает ток, который быстро возрастает с увеличением силы прижатия за счет увеличения площади контакта зонд/ПАНИ при вдавливании твердого зонда в мягкий полимер. Отсутствие проявления капиллярных сил и токового шума на кривых подвода свидетельствует об отсутствии или не-

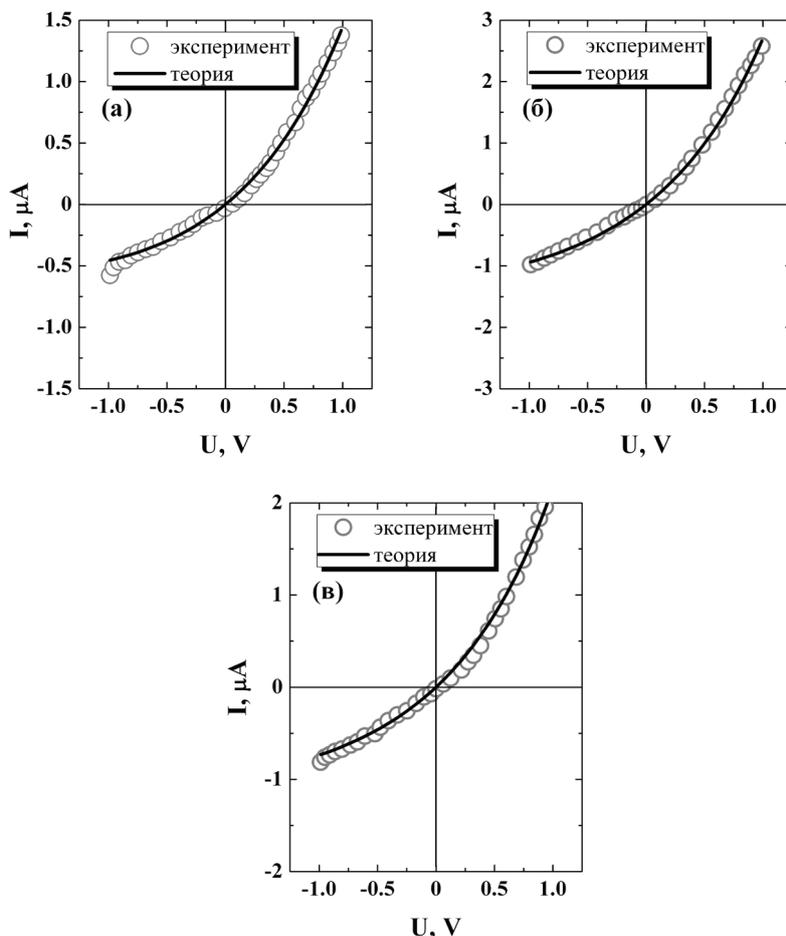


Рис. 4. Экспериментальные и модельные ВАХ контакта зонд/ПАНИ/ВОПГ, измеренные при различных силах прижатия зонда (а — 1 нН, б — 2,5 нН, в — 5 нН)

значительном количестве конденсированной влаги в контакте зонд/образец.

В процессе отвода зонда возникает значительная сила притяжения зонда к образцу (участок кривой с отрицательным значением силы), связанная с задержкой зонда в полимере за счет сил адгезии. При этом ток в контакте зонд/ПАНИ/ВОПГ становится нестабильным. В момент полного отрыва зонда от поверхности образца, когда силовая кривая с небольшого плато в области отрицательных значений силы резко падает до 0, ток также скачком уменьшается до нулевого значения.

На рис. 4 показаны экспериментальные и соответствующие им модельные ВАХ, полученные при следующих значениях силы прижатия зонда к образцу: 1, 2,5 и 5 нН. Видно, что модельные зависимости $I(U)$ хорошо согласуются с экспериментальными ВАХ. ВАХ имеют нелинейный и несимметричный вид, характерный для ВАХ туннельных контактов двух разнородных материалов, в данном случае полуметалла (ВОПГ) и полупроводника (ПАНИ), измеренных с помощью метода сканирующей туннельной микроскопии [21]. Полученная при подгонке ВАХ ширина потенциального барьера для всех значений силы прижатия зонда имеет одно и тоже значение равное 0,5 нм. Малая величина ширины потенциального барьера (как было показано выше на основе теоретической оценки) и независимость ее величины от силы прижатия зонда свидетельствует о том, что исследуемый барьер принадлежит гетеропереходу ПАНИ/ВОПГ.

Заключение. Методом проводящей атомно-силовой микроскопии выполнены измерения ВАХ контакта зонд/ПАНИ/ВОПГ при различных силах прижатия зонда к поверхности композита ПАНИ/ВОПГ. Полученные ВАХ имеют вид, характерный для туннельных контактов. Путем моделирования ВАХ на основе выражения Симмонса для туннельного тока была определена ширина потенциального барьера, которая составила 0,5 нм для любых величин силы прижатия зонда. Малая величина ширины барьера и ее независимость от силы прижатия зонда подтверждает принадлежность барьера гетеропереходу ПАНИ/ВОПГ.

Благодарности

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер государственной регистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Авторы статьи выражают благодарность студенту ОмГУ им. Ф. М. Достоевского Алтынбекову А. А. за помощь в подготовке статьи.

Библиографический список

1. Stejskal J. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer // *Pure Appl. Chem.* 2002. Vol. 74. P. 857–867. DOI: 10.1351/pac200274050857.
2. Bhadra J., Alkareem A., Al-Thani N. A review of advances in the preparation and application of polyaniline based thermoset blends and composites // *Journal of Polymer Research.* 2020. Vol. 27. P. 122. DOI: 10.1007/s10965-020-02052-1.
3. Kumar A. M., Gasem Z. M. Effect of functionalization of carbon nanotubes on mechanical and electrochemical behavior of polyaniline nanocomposite coatings // *Surf. Coat. Technol.* 2015. Vol. 276. P. 416–423. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2015.06.036.

4. Емельянов А. В., Ахмадишина К. Ф., Ромашкин А. В. [и др.]. Характеристики гибких прозрачных проводящих пленок на основе композита полианилин-углеродные нанотрубки // *Письма в ЖТФ.* 2015. Т. 41. С. 87–95.
5. Gajendran P., Saraswathi R. Polyaniline-carbon nanotube composites // *Pure and Applied Chemistry.* 2008. Vol. 80. P. 2377–2395. DOI: 10.1351/pac200880112377.
6. Емельянов А. В., Ромашкин А. В., Царик К. А. [и др.]. Высокая подвижность носителей заряда в молекулярных каналах полианилина в нанозазорах между углеродными нанотрубками // *Физика и техника полупроводников.* 2017. Т. 51. С. 512–516. DOI: 10.21883/FTP.2017.04.44344.8383.
7. Rafiee R., Moghadam R. M. On the modeling of carbon nanotubes: A critical review // *Composites Part B: Engineering.* 2014. Vol. 56. P. 435–449. DOI: 10.1016/j.compositesb.2013.08.037.
8. Cochet M., Maser W. K., Benito A. M. [et al.]. Synthesis of a new polyaniline/nanotube composite: "in-situ" polymerisation and charge transfer through site-selective interaction // *Chem. Commun.* 2001. No. 16. P. 1450–1451. DOI: 10.1039/B104009J.
9. Rivera W., Perez J. M., Ruoff R. S. [et al.]. Scanning tunneling microscopy current–voltage characteristics of carbon nanotubes // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures.* 1995. Vol. 13. P. 327. DOI: 10.1116/1.588374.
10. Kelley T. W., Frisbie C. D. J. Scanning tunneling microscopy current–voltage characteristics of carbon nanotubes // *Vac. Sci. Technol.* 2000. Vol. 18. P. 632–635. DOI: 10.1116/1.591251.
11. Farina M., Ye T., Lanzani G. [et al.]. Fast ultrahigh-density writing of low-conductivity patterns on semiconducting polymers // *Nature Communications.* 2013. Vol. 4. P. 1–8. DOI: 10.1038/ncomms3668.
12. Alexeev A., Loos J., Koetse M. M. Nanoscale electrical characterization of semiconducting polymer blends by conductive atomic force microscopy (C-AFM) // *Ultramicroscopy.* 2006. Vol. 106. P. 191–199. DOI: 10.1016/j.ultramicro.2005.07.003.
13. Lee L.-T., Ito S., Bente H. [et al.]. Current Mode Atomic Force Microscopy (C-AFM) Study for Local Electrical Characterization of Conjugated Polymer Blends // *AMBIO.* 2012. Vol. 41. P. 135–137. DOI: 10.1007/s13280-012-0269-2.
14. Musumeci C., Liscio A., Palermo V. [et al.]. Electronic characterization of supramolecular materials at the nanoscale by Conductive Atomic and Kelvin Probe Force microscopies // *Materials Today.* 2014. Vol. 17. P. 504–517. DOI: 10.1016/j.mattod.2014.05.010.
15. Lapshin R. V. STM observation of a box-shaped graphene nanostructure appeared after mechanical cleavage of pyrolytic graphite // *Applied Surface Science.* 2016. Vol. 360. P. 451–460. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.09.222.
16. Simmons J. G. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film // *J. Appl. Phys.* 1963. Vol. 34. P. 1793–1803. DOI: 10.1063/1.1702682.
17. Lobov I. A., Davletkildiev N. A., Sokolov D. V. Work function tuning of the individual polyaniline/carbon nanotube nanostructures // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering.* 2018. Vol. 443. 012021. DOI: 10.1088/1757-899X/443/1/012021.
18. Beerbom M. M., Lagel B., Cascio A. J. [et al.]. Direct comparison of photoemission spectroscopy and in situ Kelvin probe work function measurements on indium tin oxide films // *J. Electron Spectrosc.* 2006. Vol. 152. P. 12–17. DOI: 10.1016/j.elspec.2006.02.001.
19. Лобов И. А., Шулуc И. К. Влияние времени синтеза на морфологию и электронную структуру полианилина // *Омский научный вестник.* 2018. № 3 (159). С. 98–101. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-98-101.
20. Toušek J., Toušková J., Chomutová R. [et al.]. Mobility of holes and polarons in polyaniline films assessed by frequency-dependent impedance and charge extraction by linearly increasing

voltage // Synth. Met. 2017. Vol. 234. P. 161 – 165. DOI: 10.1016/j.synthmet.2017.10.015.

21. Васильев С. Ю., Денисов А. В. Особенности туннельно-спектроскопических измерений в конфигурации воздушного сканирующего туннельного микроскопа // Журнал технической физики. 2000. Т. 70. С. 100 – 106.

ДАВЛЕТКИЛЬДЕЕВ Надим Анварович, кандидат физико-математических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 6152-0060

ORCID: 0000-0002-5591-6118

AuthorID (SCOPUS): 6507151568

ResearcherID: J-4322-2013

МОСУР Евгений Юрьевич, кандидат физико-математических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

ORCID: 0000-0003-4890-0297

СОКОЛОВ Денис Витальевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 7611-7730

AuthorID (SCOPUS): 57193716614

ORCID: 0000-0002-8120-6638

ResearcherID: AAE-3053-2019

ЛОБОВ Иван Андреевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 4327-6797

ORCID: 0000-0003-2527-1715

Адрес для переписки: classicsub-zero@mail.ru

Для цитирования

Давлеткильдеев Н. А., Мосур Е. Ю., Соколов Д. В., Лобов И. А. Изучение процесса переноса заряда в гетеропереходе полианилин/графит методом проводящей атомно-силовой микроскопии // Омский научный вестник. 2020. № 5 (173). С. 94 – 98. DOI: 10.25206/1813-8225-2020-173-94-98.

Статья поступила в редакцию 08.09.2020 г.

© Н. А. Давлеткильдеев, Е. Ю. Мосур, Д. В. Соколов,
И. А. Лобов