

УДК 538.9

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.1.6

## ПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНЫЙ КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ГИБКОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

© А. Ф. Галиев<sup>1,2\*</sup>, М. С. Ишмухаметов<sup>1</sup>, Н. С. Буланкин<sup>1</sup>,  
Р. В. Шарафеев<sup>1</sup>, В. Р. Каримов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы  
Россия, Республика Башкортостан, 450008 г. Уфа, ул. Октябрьской революции, 3 А.

<sup>2</sup>Институт физики молекул и кристаллов УФИЦ РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 71.

\*Email: azat-red@ya.ru

*Рассмотрен технологически простой метод создания и управления электропроводностью полимер-углеродного композита на основе коммерческих полиарилефталидов и графена. Показана возможность настройки электропроводности композитных пленок в широких пределах методом вибрации подложки в процессе формования. Получены электропроводящие пленки из композитного материала, перспективные для создания электронной компонентной базы и элементов для мягкой робототехники и сенсорных матриц типа электронная кожа.*

**Ключевые слова:** органическая электроника, полимер-углеродный композит, тонкие пленки, гибкая электроника, вибрация подложки, мягкая робототехника, электронная кожа.

### Введение

Сочетание электронных и механических свойств, которое присуще органическим материалам, делает их перспективными для разработки устройств и механизмов нового поколения [1]. Направления развития охватывают широкий диапазон применений: это могут быть элементы и детали для мягкой робототехники [2], гибких носимых устройств и интернета вещей [3], инвазивных и неинвазивных биологических и медицинских приложений [4], систем вида «электронная кожа» [5], источников и накопителей энергии [6–7]. Все это актуализирует поиск новых материалов, отвечающих одновременно нескольким высоким требованиям: хемо- и термостойкость, временная стабильность, биологическая совместимость, электропроводность, механическая прочность, гибкость и т.д. Очевидно, что разработка универсального материала, удовлетворяющего спрос на физически разные показатели, весьма затруднительна. К примеру, повышение электропроводности сопряженных полимеров может приводить к ухудшению временной стабильности параметров, что требует разработки дополнительных мер [8]. В то же время существуют относительно простые методы получения материалов с широким диапазоном определенного параметра [9–10]. Это относится и к полимер-углеродным композитам, весь принцип получения требуемых свойств у которых может быть сведен к вариации массовой доли составных частей, размеров частиц и способов формования. Относительная технологическая простота подобных методов позволяет вести поиск и разработку новых композитных материалов с возможностью управления и тонкой настройки требуемых параметров, например, электропроводности.

В связи с этим целью данной работы было исследование возможности получения композитного материала (тонких пленок) из коммерческих полиарилефталидов и графена с настраиваемыми электрофизическими свойствами.

### Описание методики и техники эксперимента

Выбор материала был обоснован тем обстоятельством, что полиарилефталиды были синтезированы как температурно и химически стойкие материалы [11]. Меняя химическую структуру этих полимеров, можно добиться относительно большой разности между температурой стеклования и температурой размягчения (или начала разложения) [12]. Несмотря на изначальное потенциальное применение в жестких условиях окружающей среды, последние характеристики чрезвычайно важны для печатной электроники, в частности производимой по технологии послойного осаждения, т.е. 3D-печати. В этом направлении могут быть перспективны полимеры с более низкой температурой стеклования, такие как сополиарилефталиды [13]. В качестве объекта исследования был выбран наиболее изученный и коммерчески доступный полимер из класса полиарилефталидов – полидифенилефталид (ПДФ) [11–12]. Температура стеклования на воздухе около 420 °С, а температура начала разложения  $\geq 440$  °С. Этот полимер хорошо растворим в традиционных органических растворителях: циклогексаноне, хлороформе и других. Особенностью данного полимера также являются исключительные пленкообразующие свойства, что является несомненным преимуществом для систем гибкой электроники и мягкой робототехники, где требуется возможность получения сплошных однородных пленок субмикронной толщины технологически простыми методами.

В раствор полимера в циклогексаноне добавлялся графен RG-S1 (Производитель ООО «РусГрафен»), характеризующийся толщиной микрочастиц от 3 до 10 нм, диаметром микрочастиц от 0.5 до 10 мкм, удельной проводимостью 93 000 См/м.

В раствор с 10 вес.% полимера добавлялось 10 вес.% графена. Для достижения однородности, пробирка с раствором помещалась в ультразвуковую ванну на 15 мин непосредственно перед нанесением на стеклянные подложки размером  $10 \times 10 \times 2$  мм. Нанесение осуществлялось тремя методами: центрифугированием без вибрации, центрифугированием и последующей горизонтальной и вертикальной вибрацией подложки [16].

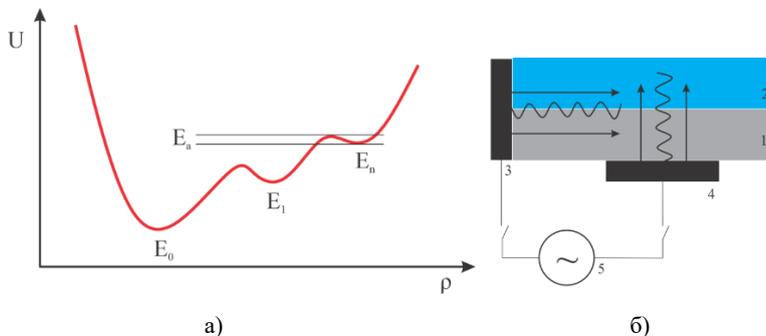


Рис. 1: а) зависимость потенциальной энергии взаимодействия частиц  $U$  от плотности упаковки  $\rho$ ,  $E_0$  – энергетический минимум,  $E_1, E_n$  – локальный энергетический минимум,  $E_a$  – энергия активации; б) схематическое изображение процесса акустического формирования пленок: подложка 1, полимер-углеродный раствор 2, пьезоизлучатель продольной и поперечной акустической волны 3 и 4 соответственно, звуковой генератор 5.

На *рис. 1а* представлено схематическое изображение зависимости суммарной потенциальной энергии взаимодействия частиц от плотности упаковки. Так как раствор не гомогенизированный, а также частицы графена и макромолекулы полимера могут образовывать связанные и отдельные агломераты, такая зависимость будет не монотонной и может содержать множество локальных энергетических минимумов  $E_n$  [14]. Достижение любого из этих уровней, близкого к  $E_0$ , означает реализацию энергетически выгодного, относительно плотного и однородного распределения частиц. Если для однокомпонентного гомогенизированного раствора это состояние может быть достигнуто и максимально приближено к  $E_0$  даже в процессе самоорганизации частиц, то для композиций требуется внешняя энергия активации  $E_a$ , которая может как уменьшить, так и увеличить потенциальную энергию взаимодействия частиц. Гипотеза данной работы состояла в том, что энергия активации  $E_a$  может быть передана раствору посредством акустических волн, достижение локального энергетического минимума отразится на структурных, а, следовательно, и на электрофизических характеристиках композитных пленок. Для этого к подложке (1) с раствором, нанесенным методом центрифугирования при 3 000 об/мин в течение 1 мин (2), вертикально (3) или горизонтально (4) прикреплялся пьезоизлучатель (*рис. 1б*), на который подавался сигнал с генератора (5) частотой 3 кГц. Вибрация осуществлялась в течение 15 мин. Далее образцы высушивались при нормальных условиях в вытяжном шкафу 60 мин. Окончательное формование и удаление растворителя производилось в течение 60 мин при температуре 150 °С.

Для измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) образцов был использован прецизионный источник-измеритель Keysight B2902A, который подключался к образцу микрозондами через цилиндрические индиевые пластины площадью  $\sim 4$  мм<sup>2</sup> по схеме 4-проводного соединения на ручной зондовой станции MPI ETS50, оснащенной системой позиционирования MP40 и микроскопом для оптического контроля. Толщина образцов, определенная с помощью интерферометра МИИ-4, независимо от метода изготовления находилась в пределах  $900 \pm 50$  нм,

### Результаты и их обсуждение

На *рис. 2* представлены фотографии поверхности образцов, полученные оптическим микроскопом. Видно, что во всех случаях поверхность шероховатая с ярко выраженными структурными неоднородностями.

При этом поверхность образца, сформированная методом центрифугирования без вибрации подложки, имеет однородное распределение частиц (*рис. 2а*). При использовании продольного воздействия наблюдается образование вторичных волнообразных структур (*рис. 2б*). Наименее шероховатая поверхность в локальной области наблюдается в случае поперечного воздействия (*рис. 2в*), однако в этом случае также наблюдаются дефектные области, наибольшую концентрацию которых можно увидеть в левой части рисунка.

На *рис. 3* представлены сравнительные ВАХ образцов в двойных логарифмических координатах. Для всех образцов вид зависимости соответствует формированию омического контакта и близок к линейному. Небольшие отклонения от линейности наблюдаются для образца, изготовленного при вертикальной вибрации. При фикси-

рованном напряжении наибольшее сопротивление, которое определяется контактной и поверхностной составляющими, наблюдается для пленки, сформированной методом вертикальной вибрации подложки, среднее значение – для образца без вибрации и наименьшее – при горизонтальной вибрации.

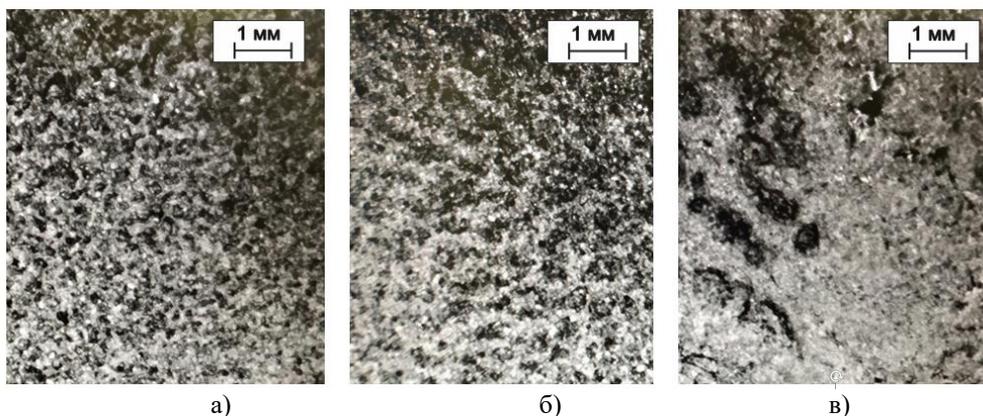


Рис. 2. Морфология поверхности образцов, полученных разными методами: а) без вибрации подложки, б) с вертикальной вибрацией, в) с горизонтальной вибрацией.

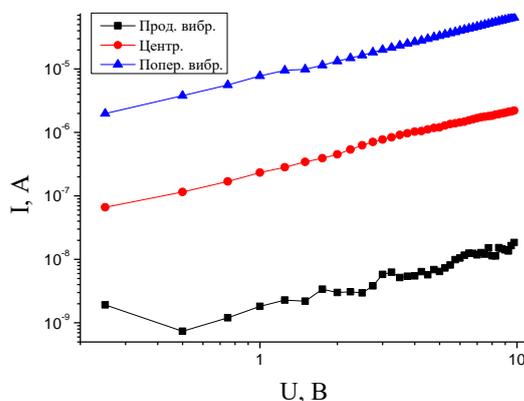


Рис. 3. ВАХ тонких пленок, сформированных разными методами, в двойных логарифмических координатах.

Анализируя ВАХ образцов, изготовленных разными способами, можно выделить корреляцию с морфологией поверхностей, а именно – тенденцию к уменьшению сопротивления при уменьшении шероховатости поверхности. Возникновение волнообразных структур на поверхности образцов, изготовленных при вертикальной вибрации подложки, может быть связано с образованием областей с повышенной агрегацией частиц графена, что, скорее всего, и приводит к значительному росту сопротивления. Напротив, горизонтальная вибрация приводит к более равномерному распределению частиц, но повышает дефектность пленки. Тем не менее, ввиду формирования областей с однородным распределением частиц и с высокой проводимостью, общее сопротивление пленки значительно снижается. Очевидно, что можно подобрать такие условия, изменяя интенсивность и частоту вибрации, а также применяя более однородный по размеру частиц углеродный наполнитель, что сопротивление пленки будет еще ниже. Согласно схеме, представленной на рис. 1а, также полученные результаты можно интерпретировать как достижение разных уровней плотной упаковки, то есть минимизации потенциальной энергии распределения частиц [14]. Однако в рамках данной работы основной задачей было выявление принципиальной возможности управления сопротивлением полимер-углеродного композита простым акустическим воздействием, что и было продемонстрировано. При этом изменение сопротивления полимер-углеродного композита на основе ПДФ и графена превысило 4 порядка, что может быть использовано при разработке устройств гибкой электроники, таких как нагреватели, подводящие провода и электроды, экранирующие и антистатические покрытия и т.д. Также метод может быть апробирован для улучшения характеристик других композитных материалов [15], а также полимеров без наполнителей и добавок, в особенности при формировании интерфейсов [16].

### Заключение

В работе исследованы тонкие пленки из полимер-углеродного композитного материала на основе термо- и хемостойкого полимера из класса полиариленфталидов и коммерческого графена RG-S1. Показано, что технологически простым методом акустического воздействия на раствор композита в процессе формирования пленок можно управлять морфологическими и электрофизическими характеристиками пленок в широких пределах. В частности, изменение поверхностного сопротивления пленок превысило 4 порядка. Сочетание температурной и химической стойкости использованного полимера, а также его пленкообразующие характеристики также являются немаловажными для разработки новых полимер-углеродных композитов, так как это открывает возможность создания материала, не содержащего металлы и растворители, перспективного, например, для печатной электроники методом послойного осаждения или изготовления нагревательных элементов с высокой рабочей температурой и эффективностью.

*Исследование выполнено с использованием оборудования РЦКП «Азидель».*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Sun T., Feng B., Huo J. et al. Artificial intelligence meets flexible sensors: emerging smart flexible sensing systems driven by machine learning and artificial synapses // Nano-Micro Letters. 2024. Vol. 16. No. 1. P. 14.
2. Zhang L., Li S., Zhu Z. et al. Recent Progress on Structure Manipulation of Poly (vinylidene fluoride)-Based Ferroelectric Polymers for Enhanced Piezoelectricity and Applications // Advanced Functional Materials. 2023. Vol. 33. P. 2301302.
3. Xu X., Zhao Y., Liu Y. Wearable electronics based on stretchable organic semiconductors // Small. 2023. Vol. 19. No. 20. P. 2206309.
4. Kaushal J. B., Raut P., Kumar S. Organic Electronics in Biosensing: A Promising Frontier for Medical and Environmental Applications // Biosensors. 2023. Vol. 13. No. 11. P. 976.
5. Yang J., Zhang Z., Zhou P. et al. Toward a new generation of permeable skin electronics // Nanoscale. 2023. Vol. 15. No. 7. P. 3051–3078.
6. Biswas S., Chowdhury A. Organic Supercapacitors as the Next Generation Energy Storage Device: Emergence, Opportunity, and Challenges // ChemPhysChem. 2023. Vol. 24. No. 3. P. 202200567.
7. Chen G., Li Y., Bick M., Chen J. Smart textiles for electricity generation // Chemical Reviews. 2020. Vol. 120. No. 8. P. 3668–3720.
8. Kim J., Ju D., Kim S., Cho K. Disorder-Controlled Efficient Doping of Conjugated Polymers for High-Performance Organic Thermoelectrics // Advanced Functional Materials. 2024. Vol. 34. No. 6. P. 2309156.
9. Yao Z. F., Wang J. Y., Pei J. Controlling morphology and microstructure of conjugated polymers via solution-state aggregation // Progress in Polymer Science. 2023. Vol. 136. P. 101626.
10. Eslamian M. Excitation by acoustic vibration as an effective tool for improving the characteristics of the solution-processed coatings and thin films // Progress in Organic Coatings. 2017. Vol. 113. P. 60–73.
11. Salazkin S. N. Aromatic polymers based on pseudoacid chlorides // Polym. Sci. Ser. B. 2004. Vol. 46. P. 203–223.
12. Salazkin S. N., Shaposhnikova V. V. Synthesis and behavior of phthalide-containing polymers // Polymers for Advanced Technologies. 2013. P. 155–174.
13. Шапошникова В. В., Салазкин С. Н. Направленный синтез термо- и теплостойких полиариленэфиркетонов, обладающих комплексом ценных функциональных свойств // Российский химический журнал. 2023. Т. 67. №4. С. 37–42.
14. Diemer P. J., Lyle C. R., Mei Y. et al. Vibration-Assisted Crystallization Improves Organic/Dielectric Interface in Organic Thin-Film Transistors // Advanced Materials. 2013. Vol. 25. No. 48. P. 6956–6962.
15. Юсупов А. Р., Гадиев Р. М., Лачинов А. Н., Халилов Л. М. Фотопроводимость тонких пленок полидифениленфталиды, допированных производными фуллерена // Известия РАН. Серия физическая. 2020. Т. 84. №5. С. 682–684.
16. Арутюнов К. Ю., Беляев К. А., Артемов В. В. и др. Транспортные свойства слоистых гетероструктур на базе проводящего полимера // Физика твердого тела. 2023. Т. 65. №1.

*Поступила в редакцию 03.03.2024 г.*

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2024.1.6

## POLYMER-CARBON COMPOSITE MATERIAL FOR FLEXIBLE ORGANIC ELECTRONICS

© A. F. Galiev<sup>1,2\*</sup>, M. S. Ishmukhametov<sup>1</sup>, N. S. Bulankin<sup>1</sup>,  
R. V. Sharafiev<sup>1</sup>, V. R. Karimov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Bashkir State Pedagogical University n. a. M. Akmulla  
3 A Oktyabrskoi Revolutsii St., 450008 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

<sup>2</sup>*Institute of Physics of Molecules and Crystals, Ufa Federal Research Center of RAS  
71 Oktyabrya Ave., 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

\*Email: azat-red@ya.ru

A technologically simple method for creating and controlling the electrical conductivity of a polymer-carbon composite based on commercial polymer (arylene phthalides) and graphene is demonstrated. The possibility of tuning the electrical conductivity of composite films by vibration of the substrate has been studied. Electrically conductive films from a composite material have been obtained, which are promising for creating electronic component bases and elements for soft robotics and sensor matrices such as electronic skin.

**Keywords:** organic electronics, polymer-carbon composite, thin films, flexible electronics, substrate vibration, soft robotics, electronic skin.

*Received 03.03.2024.*