

ТЕНЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНОК

© 2024 г. А. Е. Варфоломеев^{1,*}

¹Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

*E-mail: varfolomeev_ae@nrcki.ru

Поступила в редакцию 07.06.2023 г.

После доработки 23.10.2023 г.

Принята к публикации 04.11.2023 г.

Получены наноккомпозиты на основе островкового слоя золота на поверхности эластомерных пленок и исследованы их тензорезистивные свойства в области прыжковой проводимости. Показано, что тензочувствительные свойства можно объяснить механизмом прыжковой проводимости островковой пленки с учетом широкой функции распределения зазоров между островками. Изучена временная релаксация тензосопротивления. Показано, что островковые проводящие пленки на подложках из эластомеров являются перспективными тензосопротивлениями с выдающимися свойствами.

DOI: 10.56304/S1992722323600241

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что полимерные композиты на основе диэлектрической матрицы с ведренными проводящими частицами могут обладать чрезвычайно сильной зависимостью сопротивления к внешнему давлению [1, 2]. Проводимость таких композитов зависит от концентрации проводящих частиц. При некотором значении объемного содержания металлического наполнителя в композите возникает перколяционный металлический кластер, простирающийся на весь образец. Проводимость такой системы носит металлический характер. Если концентрация наполнителя ниже перколяционного предела, бесконечный кластер не образуется, физический контакт между отдельными частицами отсутствует, но вблизи порога перколяции проводящие цепочки могут иметь зазоры, через которые электроны могут туннелировать. При этом внешнее воздействие, при котором происходит изменение расстояния между частицами, приводит к большому изменению сопротивления. Очевидно, что для туннелирования электронов необходимо, чтобы размер зазоров между проводящими частицами был не больше нескольких нанометров. Применение полимерных композитов на основе эластичной полимерной матрицы с ультрадисперсными металлическими частицами в принципе позволяет сильно повысить как чувствительность изготавливаемых на их основе контактных сенсоров деформации, так и значительно расширить диапазон измеряемых деформаций. Например, для

композитов на основе частиц углерода в силиконовой матрице наблюдалось приблизительно 1000-кратное изменение сопротивления композита при одноосном сжатии образца [1]. В полимерных композитах фирмы “Peratex” средний размер металлических частиц был много больше — несколько микрометров, но они имеют своеобразную форму с острыми шипами и выступами [2]. При механическом сжатии интервал между острыми выступами несферических металлических частиц наполнителя достигает нескольких нанометров и в перколяционном режиме становится возможным туннелирование электронов. При одноосном сжатии или растяжении образца наблюдалось изменение величины сопротивления на 10 порядков. Недостатком подобных композитов является большой порог перколяции ~50 об. %, что приводит к ухудшению упругих и пластических свойств композита по сравнению с матрицей. Известны также исследования тензочувствительных свойств композитов на основе углеродных нанотрубок [3]. В этом случае удается получить очень низкий порог перколяции (меньше 1 мас. %), что в свою очередь позволяет получать механические свойства композита, очень близкие к свойствам матрицы.

Таким образом, тензорезистивные сенсоры на основе полимерных композитов с электропроводящими частицами могут обладать высокой чувствительностью. Однако химическая технология получения композитов с проводящими наночастицами, равномерно распределенными в поли-

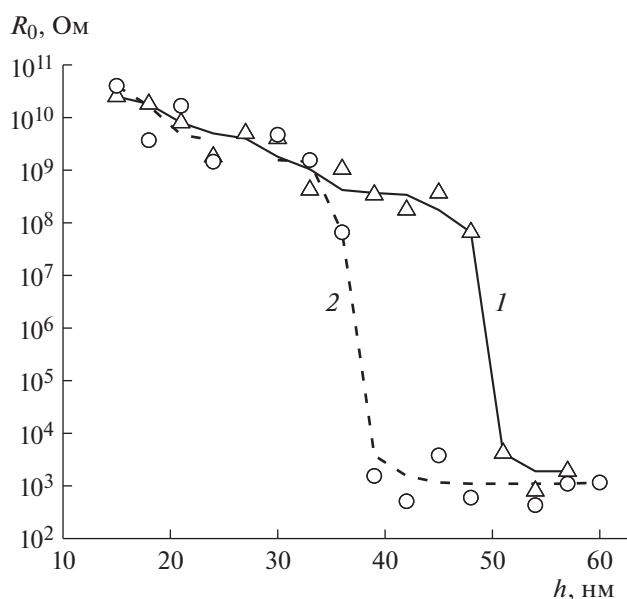


Рис. 1. Начальное сопротивление образцов R_0 на основе каучуковой (1) и полиуретановой (2) пленок в зависимости от толщины слоя золота h .

мерной матрице, довольно сложная. Высокие требования предъявляются к совместимости растворителей, размеру частиц, предотвращению образования агрегатов и т.д. Поэтому разработка более простых и экономически перспективных тензорезистивных материалов весьма актуальна.

Высокая чувствительность сопротивления к изменению расстояния для островковых пленок давно привлекала интерес исследователей с целью создания датчиков деформации [4–8]. Известно, что островковые пленки можно получить, подобрав соответствующий режим напыления металла на подложку. Таким путем при определенных условиях вместо сплошного проводящего слоя на подложке можно получить наноразмерные островки с нанометровыми расстояниями между ними, вследствие чего за счет механизма туннелирования становятся возможными прыжковая проводимость между островками и сильная зависимость проводимости от деформации. В настоящей работе представлены результаты исследований тензорезистивных свойств нанокompозитов на основе островковых пленок золота, нанесенных на подложки из эластомеров, которые отличаются большим диапазоном упругоэластичной деформации среди различных материалов. Важное потенциальное преимущество таких сенсоров заключается в том, что их механические свойства целиком определяются эластомерной подложкой, которая может иметь очень большой диапазон упругоэластичной деформации.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве упругоэластичной подложки использовали полиуретановую и каучуковую пленки толщиной 1 мм. На наклонную подложку методом импульсного термического вакуумного напыления наносили слой золота, толщина которого изменялась от 15 до 60 нм в зависимости от расстояния до источника. Одновременно с изготавливаемой структурой на гладкую стеклянную подложку пылились их свидетели. Поверхность эластомерных пленок обладала значительной шероховатостью, поэтому толщину напыленного слоя золота контролировали по свидетелям с помощью интерферометра МИИ-4 (Россия). Из полученной композитной пленки вырезали образцы с разной толщиной напыленного слоя. Размер образцов составлял $10 \times 4 \times 1$ мм. На заключительном этапе с целью стабилизации характеристик изготовленные образцы подвергали предварительной обработке — многократному растяжению на величину относительной деформации $\sim 30\%$. В результате на поверхности эластомерной пленки формировалась островковая пленка с прыжковой проводимостью и стабильными характеристиками. Исследование тензоуствительности полученных нанокompозитов проводили путем измерения сопротивления образцов с помощью омметра Е6-13А при их одноосном растяжении. Измерение деформации образца проводили с точностью 10 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости сопротивления образцов R_0 от толщины слоя золота, напыленного и измеренного на свидетелях. Эти зависимости носят выраженный перколяционный характер с резким порогом проводимости в области толщин слоя золота около 40 и 50 нм для полиуретановой и каучуковой пленок соответственно. В то же время ниже порога перколяции наблюдается постепенное экспоненциальное изменение проводимости. В этом случае проводимость возможна за счет механизма туннелирования электронов через нанометровые зазоры между металлическими островками и носит прыжковый характер [4, 8]. Зазоры между островками увеличиваются при уменьшении толщины слоя золота на свидетелях, при этом проводимость экспоненциально уменьшается. Также в этой области наблюдается отрицательный температурный коэффициент сопротивления, что подтверждает прыжковый характер проводимости в этой области.

Вольтамперная характеристика (ВАХ) композитов ниже порога перколяции носит нелинейный характер. В двойном логарифмическом масштабе на ВАХ можно выделить два участка с раз-

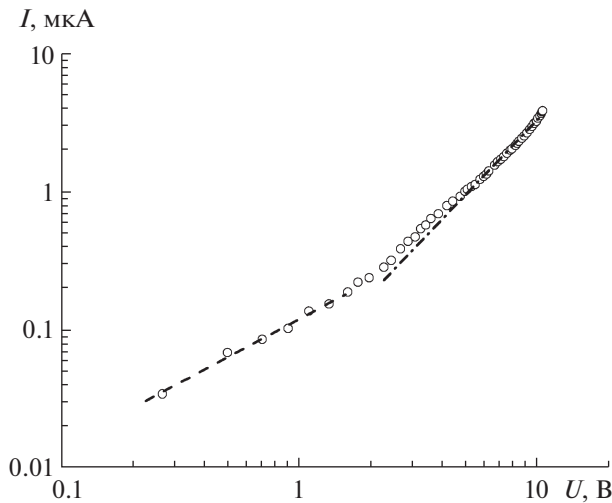


Рис. 2. Вольг-амперная характеристика образца на полиуретановой подложке с толщиной пленки золота 36 нм ниже порога перколяции.

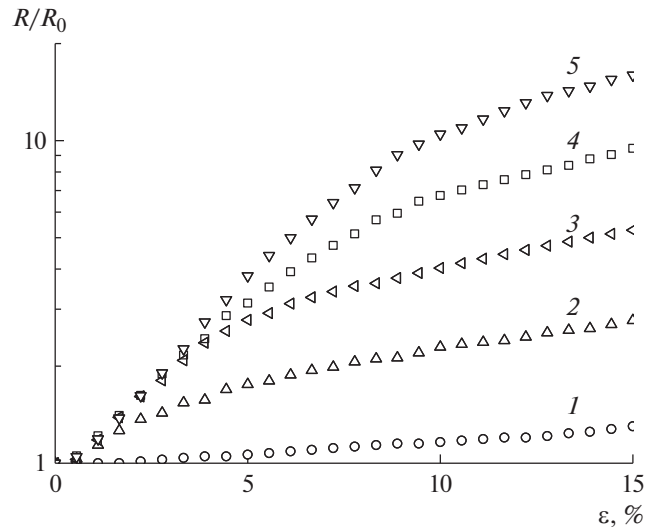


Рис. 3. Зависимость относительного сопротивления R/R_0 от относительного удлинения ε для образцов с разной толщиной пленки золота на каучуковой подложке: 1 – 51, 2 – 48, 3 – 45, 4 – 39, 5 – 33 нм.

ными наклонами (рис. 2). Первый соответствует линейной зависимости, второй – приблизительно квадратичной. Такое поведение ВАХ характерно для токов, ограниченных объемным зарядом, и ранее наблюдалось в случае прыжковой проводимости в полимерных нанокомпозитах [9–11].

Экспериментальные зависимости относительного сопротивления R/R_0 от относительного удлинения ε (т.е. деформационные характеристики) приведены на рис. 3, 4 для образцов на основе каучуковой и полиуретановой пленок с разной толщиной слоя золота. При малых относительных удлинениях $\varepsilon < \sim 0.05$ полученные зависимости можно аппроксимировать экспонентой

$$R/R_0 = \exp(b\varepsilon),$$

где $\varepsilon = \Delta L/L_0$ – относительное удлинение образца. Туннельную составляющую прыжковой проводимости между островками можно записать как

$$R_0 \propto \exp(2x/\lambda), \quad R/R_0 = \exp(2\Delta x/\lambda), \quad (1)$$

где $x + \Delta x$ – величина туннельного зазора между островками при удлинении образца, x – величина зазора до деформации, λ – длина спада волновой функции [8]. Тогда при выполнении условия $\Delta L/L_0 = \Delta x/x$ получим выражение для параметра b :

$$b = 2x/\lambda.$$

Величина b и, соответственно, величина туннельных зазоров между островками монотонно увеличиваются ниже порога перколяции при уменьшении толщины слоя напыления (рис. 5). При этом параметр x/λ изменяется в диапазоне от 5 до 20.

Такое поведение хорошо согласуется с образованием островковой пленки ниже порога перколяции. Выше порога перколяции деформационные характеристики соответствуют параметру $x/\lambda \sim 1$.

При условии $\varepsilon \rightarrow 0$, раскладывая в (1) экспоненту в ряд, получим

$$\Delta R/R_0 \approx b\varepsilon,$$

т.е. в этом случае параметр b совпадает с коэффициентом тензочувствительности $K = \Delta R/\varepsilon R_0$. Это

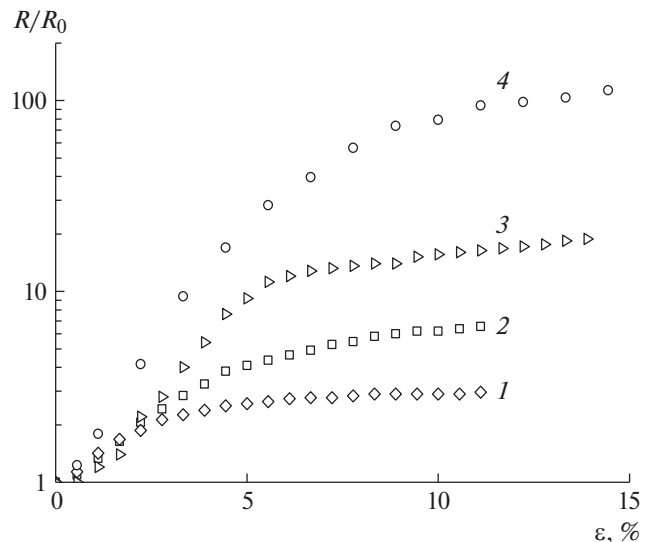


Рис. 4. Зависимость относительного сопротивления R/R_0 от относительного удлинения ε для образцов с разной толщиной пленки золота на полиуретановой подложке: 1 – 36, 2 – 33, 3 – 27, 4 – 24 нм.

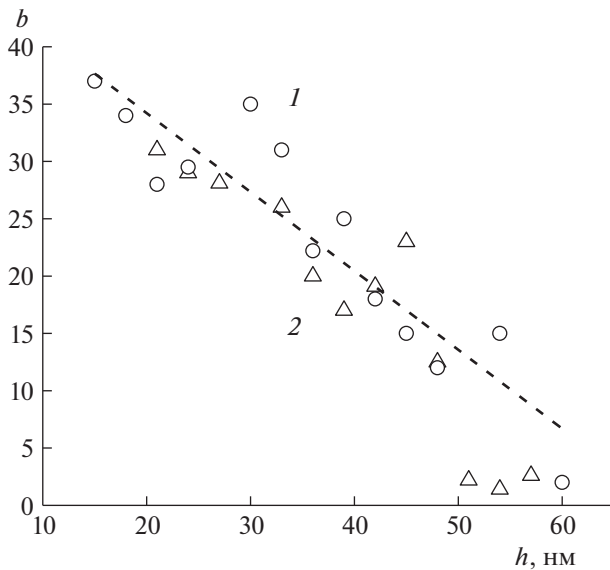


Рис. 5. Зависимость коэффициента b от толщины слоя золота h для образцов на основе полиуретановой (1) и каучуковой (2) пленок.

соотношение дает простой способ оценки параметра x/λ в нанокompозитах. Из-за нелинейности деформационных характеристик коэффициент тензочувствительности K увеличивается с ростом ϵ и может достигать значений $K \sim 100$, что сравнимо с лучшими полупроводниковыми тензорезисторами на основе монокристаллического кремния [12, 17].

При большом увеличении деформации $\epsilon > \sim 0.15$ на деформационной характеристике появляются нерегулярные скачки сопротивления. Эти скачки, вероятно, обусловлены уже макроскопическими разрывами островковой пленки.

При относительных удлинениях $\epsilon > \sim 0.05$ деформационные характеристики сильно отклоняются от экспоненциальной зависимости. Общий вид зависимости $R(\epsilon)/R_0$ и ее отклонение от экспоненты при больших удлинениях можно объяснить, если принять во внимание, что величина туннельных зазоров между островками x описывается функцией распределения $F(x)$ с большой дисперсией. Зависимость от ϵ проводимости такой системы $G(\epsilon)$ согласно (1) можно записать как

$$G(\epsilon)/G(\epsilon = 0) = \int_0^{\infty} \exp(-2x\epsilon/\lambda) F(x) dx. \quad (2)$$

Заметим, что уравнение (2) является преобразованием Лапласа функции $F(x)$ и, кроме того, сингулярным уравнением Фредгольма 1-го рода. Решая его, можно непосредственно воспроизвести плотность функции распределения $F(x)$ из экспериментальной зависимости. В случае нормальной

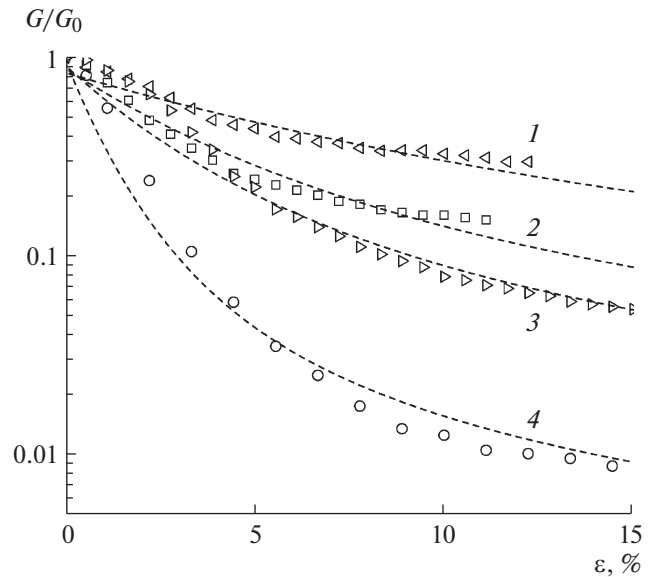


Рис. 6. Типичные экспериментальные и теоретические зависимости $G(\epsilon)/G(\epsilon = 0)$ от деформации ϵ для образцов с разной толщиной пленки золота: 1 – 39, 2 – 33, 3 – 30, 4 – 24 нм. Параметры нормальной функции распределения $F(x)$: 1 – $\mu = 0.5$, $\sigma = 0.5$; 2 – $\mu = 1.2$, $\sigma = 1$; 3 – $\mu = 1.8$, $\sigma = 1.3$; 4 – $\mu = 5.3$, $\sigma = 2.7$.

функции распределения $F(x)$ зависимость (2) после преобразования Лапласа можно также записать в виде

$$G(\epsilon)/G(\epsilon = 0) = (1/2) \exp[(2\epsilon/\lambda)(-\mu + (\epsilon/\lambda)\sigma^2)] \times \times \operatorname{erfc}[2^{-1/2}(-\mu/\sigma + (2\epsilon/\lambda)\sigma)], \quad (3)$$

где $\mu = \langle x \rangle$ – средняя величина, σ – дисперсия, $\operatorname{erfc}(\epsilon/\lambda, \mu, \sigma)$ – дополнительная функция ошибок. На рис. 6 для разных образцов приведены типичные экспериментальные зависимости $G(\epsilon)/G(\epsilon = 0)$ и зависимости, вычисленные с помощью (3), где плотность функции распределения $F(x)$ взята нормальной с подобранными параметрами μ , σ и $\lambda = 0.1$ нм. Наблюдается достаточно хорошее соответствие между экспериментальными и вычисленными зависимостями. Увеличение отклонения от экспоненциальной зависимости соответствует увеличению дисперсии σ . Полученные значения дисперсии $\sigma \sim \langle x \rangle$ дают интуитивно понятную количественную оценку разбросу расстояний между островками.

Заметим, что аналогичные рассуждения применимы при наблюдении неэкспоненциальных активационных температурных зависимостей. Например, в случае нанокompозитов на основе проводящих наночастиц в диэлектрической матрице зависимости прыжковой проводимости от обратной температуры обычно отличаются от экспоненциальной активационной зависимости

$G \propto \exp(-E/kT)$ и часто подгоняются степенной температурной зависимостью в показателе экспоненты вида $T^{-1/4}$ или $T^{-1/2}$ [13]. Однако подобные зависимости также можно объяснить тем, что функция распределения энергии активации прыжков имеет в этом случае большую дисперсию. В качестве примера на рис. 7 приведено сравнение теоретической зависимости, вычисленной с помощью (2)–(3), и типичной экспериментальной температурной зависимости проводимости ниже порога перколяции для гранулярных пленок (нанокомпозитов) Fe–SiO₂ [13]. Плотность функции распределения $F(x)$ в данном случае взята логнормальной с подогнанными параметрами $\langle E \rangle = 18$ мэВ и $\sigma = 1$. Логнормальный вид функции распределения обусловлен тем, что кулоновская энергия образования пары электрон–дырка обратно пропорциональна радиусу частиц, а размеры наночастиц обычно распределены по логнормальному закону. Наблюдается хорошее совпадение между экспериментальной и вычисленной зависимостями. Полученное значение дисперсии опять же дает интуитивно понятную количественную оценку разбросу энергии активации прыжковой проводимости. Физическая причина появления подобных неэкспоненциальных зависимостей очевидно связана с тем, что в таких случаях при экспоненциально большом разбросе значений проводимости работает только часть из всей широкой функции распределения.

Кинетические свойства полученных тензосопротивлений были изучены при релаксации заданного начального удлинения образца ϵ_0 к недеформированному состоянию. С этой целью задавали разные начальные удлинения образца ϵ_0 и после быстрого снятия нагрузки ($t = 0$) в процессе релаксации деформации регистрировалась временная зависимость тензосопротивления в диапазоне $t = 1–3000$ с. На рис. 8 в двойном логарифмическом масштабе приведены типичные релаксационные зависимости тензосопротивления для нескольких начальных деформаций образца на полиуретановой пленке. В измеренном диапазоне времени кривые релаксации хорошо описываются степенным законом $R(t)/R_0 = at^{-c}$. При этом показатель степенной зависимости c увеличивается при увеличении начальной деформации образца от $c = 0.008$ при $\epsilon_0 = 0.01$ до $c = 0.47$ при $\epsilon_0 = 0.2$ (рис. 9). Заметим, что согласно преобразованию Фурье степенная релаксация по времени t^{-c} соответствует степенной зависимости по частоте ω^{c-1} .

Степенная частотная зависимость характерна для переходных процессов в широком классе неупорядоченных материалов, которые обладают экстремально большим разбросом высот (дис-

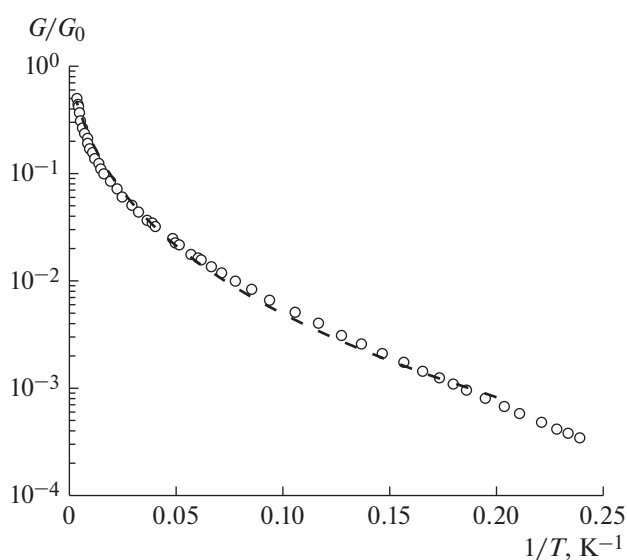


Рис. 7. Экспериментальная и теоретическая зависимости проводимости G/G_0 от обратной температуры для гранулярной пленки Fe–SiO₂ с объемной долей железа $x = 0.5$ [13].

персией) времен пролета носителей заряда и соответствующей функцией распределения с тяжелым хвостом [14]. Такие зависимости наблюдались, например, для релаксации проводимости при включении или выключении электрического поля, при оптическом возбуждении в аморфных стеклах и органических неупорядоченных полупроводниках, для импедансных спектров неупорядоченных сред [14, 15]. Временные характеристики тензосопротивления полученных композиций определяются механическими свойствами подложки. С учетом сказанного выше и того известного факта, что реальные вязкоупругие полимеры обладают целым спектром времени релаксации и запаздывания [16], степенной закон релаксации тензосопротивления в данном случае можно объяснить широким разбросом времен релаксации деформации и соответствующей функцией распределения с тяжелым хвостом.

Таким образом, изучение тензосопротивления островковых пленок позволяет более детально исследовать процессы деформации материалов, а также спектр их времен релаксации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены нанокompозиты на основе островкового слоя золота на пленках эластомеров и исследованы их тензорезистивные свойства.

Показано, что тензочувствительные свойства находятся в согласии с механизмом прыжковой проводимости островковой пленки. Общий неэкспоненциальный характер зависимостей от удлинения можно объяснить тем, что разброс

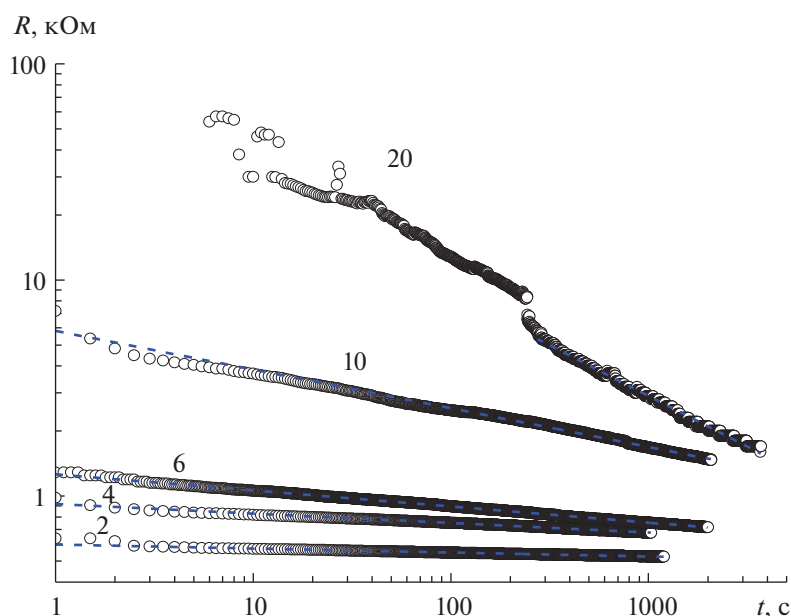


Рис. 8. Степенная релаксация тензосопротивления при различных начальных деформациях: $\varepsilon = 2, 4, 6, 10, 20\%$.

туннельных зазоров между островками описывается функцией распределения с большой дисперсией $\sigma \sim \langle x \rangle$. Подобное неэкспоненциальное поведение характерно также для температурных зависимостей проводимости нанокомпозитов из-за большого разброса энергий активации.

Коэффициент тензочувствительности достигает значений $K \sim 100$, что сравнимо с полупроводниковыми тензорезисторами.

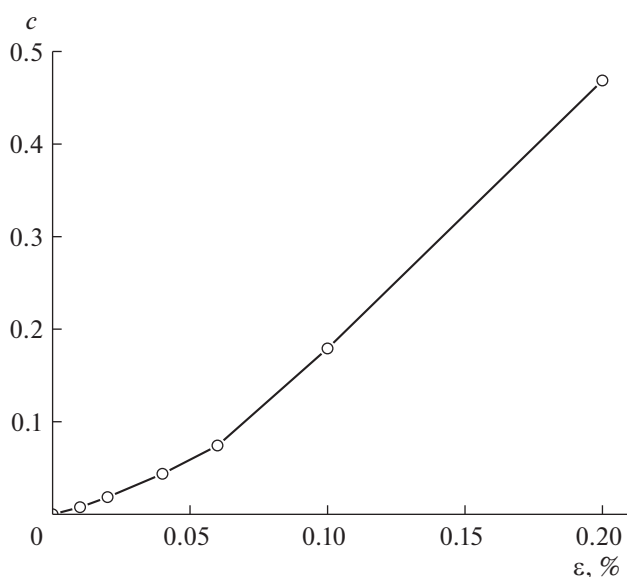


Рис. 9. Зависимость показателя степенной зависимости релаксации c от величины начальной деформации ε .

Временная релаксация тензосопротивления при возврате деформации к начальному значению при больших временах описывается степенной зависимостью, что согласуется с широким спектром времен релаксации для реальных вязкоупругих полимеров.

Островковые проводящие пленки на полимерных подложках представляют перспективными тензосопротивлениями с выдающимися свойствами. Кроме того, их изучение позволяет более детально исследовать как свойства самих островковых пленок, так и процессы деформации материалов.

Автор выражает благодарность Л.И. Меньшикову за ценные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beruto D.T., Capurro V., Marro G. // Sensors and Actuators A. 2005. V. 117. P. 301.
2. Bloor D., Donnelly K., Hands P.J. et al. // J. Phys. D. 2005. V. 38. P. 2851.
3. Selvana N.T., Eshwarana S.B., Dasa A. et al. // Sensors and Actuators A. 2016. V. 239. P. 102.
4. Борзяк П.Г., Кулюпин Ю.А. Электронные процессы в островковых металлических пленках. Киев: Наукова думка, 1980. 239 с.
5. Мейксин З.Г. // Физика тонких пленок. 1978. № 8. С. 106.
6. Chopra K.L. Thin films phenomena. New York: McGraw Hill, 1969. 844 p.
7. Hok H., Nyholm R., Groth O., Tove P. // Thin Solid Films. 1973. V. 17. № 1. P. 113.

8. Варфоломеев А.Е., Волков А.В., Волинский А.Л. и др. Пьезорезистивный композит и способ его изготовления. Патент 2337420 (Россия). 2007.
9. Lampert M., Mark P. Current injection in solids. New York: Academic Press, 1970. 416 p.
10. Varfolomeev A.E., Volkov A.V., Zaretski D.F. et al. // Technical Physics Letters. 2004. V. 30. № 8. P. 663.
11. Варфоломеев А.Е., Волков А.В., Годовский Д.Ю. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 57 (1). С. 37.
12. Пасынков В.В., Чиркин Л.К., Шинков А.Д. Полупроводниковые приборы. М.: Высшая школа, 1973. с. 380.
13. Aronzon B.A., Kovalev D.Yu., Varfolomeev A.E. et al. // Phys. Solid State. 1999. V. 41 (6). P. 857.
14. Звягин И.П. Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках. М.: Изд-во МГУ, 1984. 192 с.
15. Луцейкин Г.А. Методы исследования электрических свойств полимеров. М.: Химия, 1988. 160 с.
16. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973. 448 с.
17. Волков В.С. // Международный научно-исследовательский журнал. 2015. Т. 7 (38). С. 27.