

Модель проводимости печатных графеновых пластин

А. Г. Черевко, И. В. Антонова, А. Г. Марьясов, А. А. Черевко

Разработана модель, объясняющая зависимость сопротивления проводящих графеновых пластин, полученных методом многослойной струйной печати, от поверхностного сопротивления слоя и числа слоёв. Печатная проводящая пластина графена является слоистой, что обусловлено методом изготовления пластины. Проведено сравнение результатов моделирования с экспериментальными результатами, полученными авторами. Пластины печатались двумя типами чернил: графеновыми чернилами (1) и графеновыми чернилами с полимерными добавками (2). Достоверность аппроксимации экспериментальных данных по поверхностной проводимости пластин, напечатанных первым и вторым типом не хуже 99.5 % и 98.5 % соответственно. Модель позволила оценить эффективную толщину печатных слоев графена, образующих проводящую графеновую пластину. Рассмотрен механизм проводимости слоев.

Ключевые слова: проводимость, графен, чернила, 2D-печать, слоистость, 5G.

1. Введение

Графеновые печатные проводящие пластины на подложках из ткани, бумаги отличаются экологичностью и гибкостью. Такие слои могут наноситься и на биологические объекты, в частности, на кожу человека. Понятен интерес, проявляемый к таким пластинам со стороны разработчиков гибкой экологичной носимой электроники для интернета [1–4] и телеметрии [5]. Электросопротивление графеновых пластин является одним из решающих факторов, определяющих его применимость в этих областях, в частности, в области создания СВЧ-тракта для 5G-интерфейса интернета вещей.

2. Типы разработанных чернил для проводящих слоев

Рассмотрена печать проводящих пластин двумя типами водных растворов чешуек графена:

1. Водный раствор чешуек графена, полученных электрохимическим расслоением высокоориентированного пиролитического графита (HOPG). Далее полученная суспензия с частицами подвергалась ультразвуковой обработке, центрифугированию и другим видам обработки для дополнительного расслоения частиц до графеновых чешуек с толщиной 0.4–1.5 нм [6]

2. Водный раствор чешуек графена с полимерными добавками (PEDOT:PSS (Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)) / poly(styrene sulfonate – 1.1 % по массе)). Добавление полимера PEDOT:PSS к частицам графена заметно увеличивает гибкость и растяжимость слоев.

Оптическое изображение и изображение, полученное атомно-силовым микроскопом (АСМ-изображение), напечатанных пластин первым и вторым способом не отличались (рис. 1), но характер зависимости поверхностного сопротивления слоев был различен [7] (рис. 2, 3). Такие чернила применялись нами для создания графеновых гибких антенн

диапазона 4G [8]. В работе [9] дан анализ применения подобных антенн в диапазоне сотовых операторов 5G и 6G.

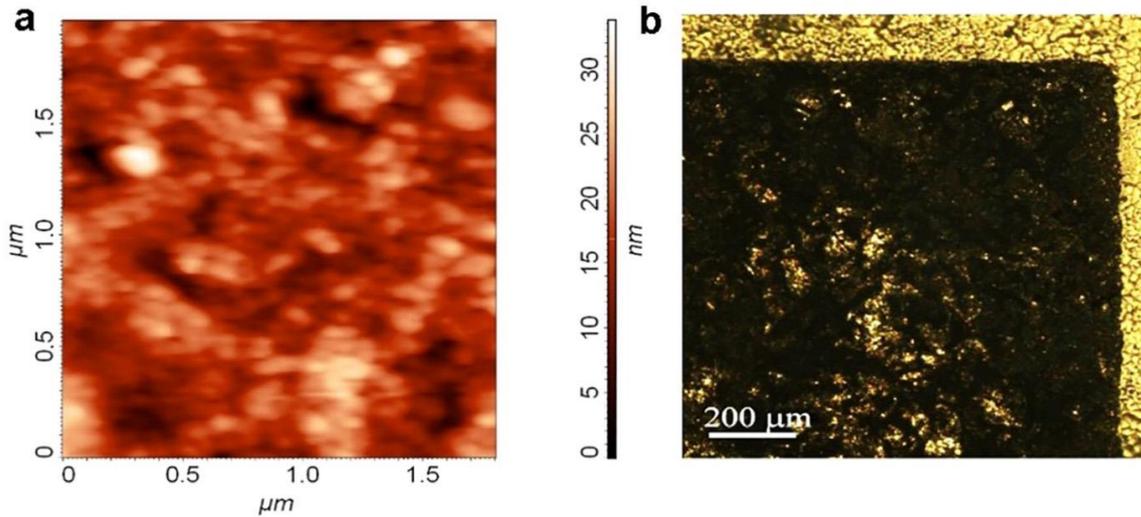


Рис. 1. АСМ-изображение (а) и оптическое изображение (б) графеновой проводящей пластины, напечатанной на фотобумаге

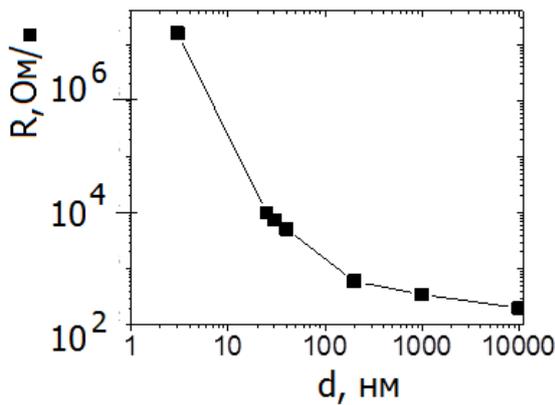


Рис. 2. Зависимость поверхностного сопротивления проводящей графеновой пластины от ее толщины. Печать водным раствором графеновых чешуек

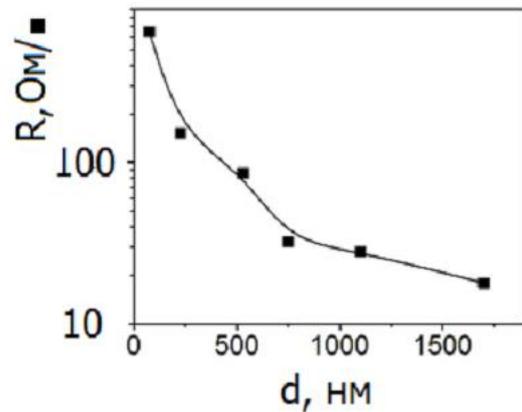


Рис. 3. Зависимость поверхностного сопротивления проводящей графеновой пластины от ее толщины. Печать водным раствором графеновых чешуек с полимерными добавками

3. Модель проводящей графеновой пластины, её эквивалентная схема

Как известно, печатные слои диэлектриков являются слоистыми [10]. Ожидаемо, что напечатанные проводящие графеновые пластины тоже могут иметь слоистую структуру [11]. Слоистость может привести к отличию поперечного сопротивления напечатанной пластины от продольного сопротивления и к нелинейности зависимости проводимости графеновой проводящей пластины от ее толщины.

Исходные характеристики модели проводящей графеновой пластины (ПГП):

- модель основана на экспериментальных данных по поверхностному сопротивлению ПГП;
- полагается, что пластина состоит из идентичных проводящих слоев с той же геометрией, что и пластина;
- существует одинаковое барьерное сопротивление R^* между слоями;

– полагается, что сопротивление между электродами при измерении поверхностного сопротивления пластины из одного слоя равно R_0 ;

– рассматривается случай тонких слоев, когда их толщина d много меньше расстояния между электродами для измерения поверхностного сопротивления b : $d \ll b$. При этих условиях собственное поперечное сопротивление слоя $R_L \ll R_0$. Рассматриваются слои, достаточно тонкие, чтобы их поперечное сопротивление было меньше барьерного сопротивления. Таким образом, в эквивалентной схеме принимается $R_L = 0$.

Эквивалентная схема модели ПГП и ее основное уравнение.

На рис. 4 представлено строение модели ПГП и ее эквивалентная схема.

Согласно эквивалентной схеме на рис. 4б, поверхностная проводимость между электродами cd равна:

$$G_{\square} = \frac{1}{R_0} \left(1 + \frac{1}{R_0 + 2R^*} + \frac{1}{R_0 + 4R^*} + \frac{1}{R_0 + 6R^*} + \dots \right) = \frac{1}{R_0} \left(1 + \frac{1}{R_0 + 2R^*} + \frac{1}{R_0 + 4R^*} + \frac{1}{R_0 + 6R^*} + \dots \right).$$

Не нарушая общности решения, можно положить $R_0 = 1$, тогда

$$G_{\square} = 1 + \frac{1}{1 + 2R^*/R_0} + \frac{1}{1 + 4R^*/R_0} + \frac{1}{1 + 6R^*/R_0} + \dots$$

Обозначая отношение $R^*/R_0 = r$, получаем основное уравнение модели ПГП, которое содержит два параметра – число слоев в пластине n и $r = R^*/R_0$, которые могут быть определены путем аппроксимации экспериментальных данных:

$$G_{\square n} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{1 + 2(i-1)r} \tag{1}$$

Сумму в формуле (1) для произвольного числа слоёв можно выразить через специальные функции:

$$G_{\square n}(r) = \frac{\psi\left(n + \frac{1}{2r}\right) - \psi\left(\frac{1}{2r}\right)}{2r}.$$

Здесь $\psi(z)$ – дигамма-функция (логарифмическая производная гамма-функции).

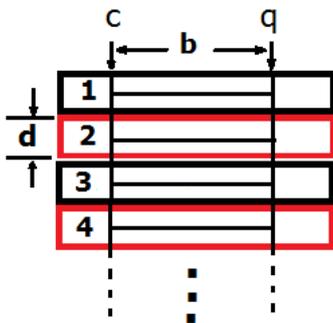


Рис. 4а. Строение модели ПГП: 1-4- ... слои.
Линии – линии тока

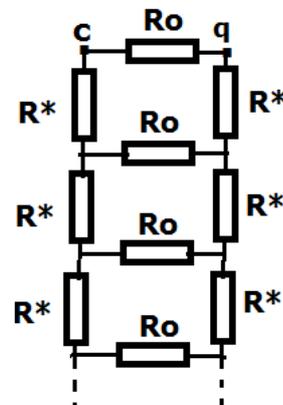


Рис. 4б. Эквивалентная схема модели ПГП

На рис. 5–8 представлены результаты измерения поверхностного сопротивления графеновых пластин, напечатанных чернилами двух типов, и их аппроксимации с помощью уравнения (1).

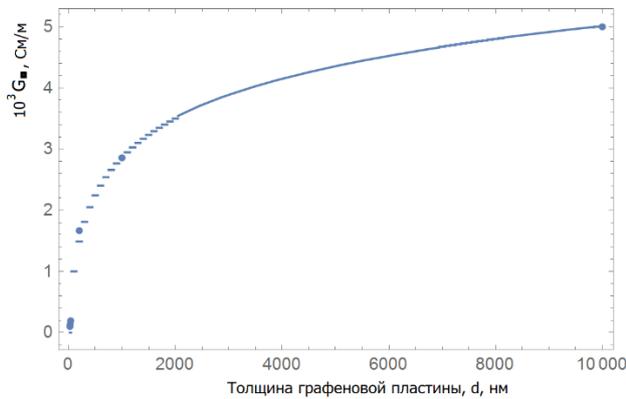


Рис. 5. Поверхностная проводимость графеновой пластины, напечатанной графеновыми чернилами, аппроксимация по (1)

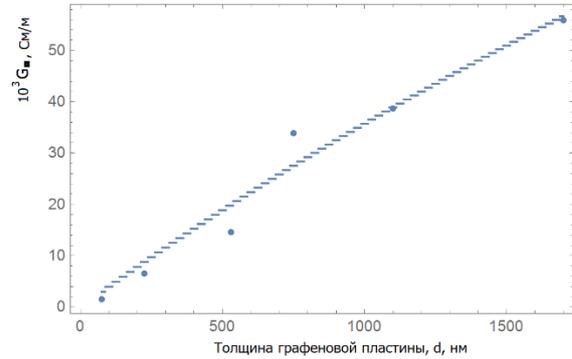


Рис. 6. Поверхностная проводимость графеновой пластины, напечатанной графеновыми чернилами с легирующими полимерными присадками, аппроксимация по (1)

Достоверность аппроксимации для рис. 5 составила 99 %. При этом толщина слоев была равной 100 нм, $r = R^* / R_0 = 0.53$.

Для рис. 6 достоверность аппроксимации составила 98 %. При этом толщина слоев была равной 25 нм, $r = R^* / R_0 = 3.18 \cdot 10^{-3}$.

Проверка зависимости достоверности аппроксимации от толщины слоев графена представлена на рис. 7 и рис. 8.

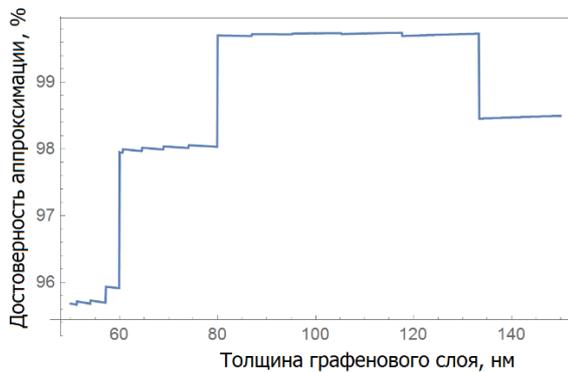


Рис. 7. Зависимость достоверности аппроксимации от толщины слоев графеновой пластины при печати графе новыми чернилами

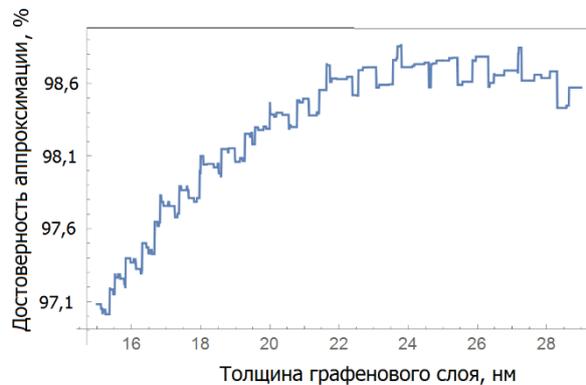


Рис. 8. Зависимость достоверности аппроксимации от толщины слоев графеновой пластины при печати графеновыми чернилами с легирующими полимерными присадками

Как видно из рис. 7 и 8, значения толщин слоев, получаемых в результате аппроксимации, соответствуют максимуму зависимости достоверности аппроксимации от толщины слоев графеновой проводящей пластины.

4. Модели проводимости слоя графеновой пластины

Проводящие чернила на основе графена представляют собой суспензию чешуек, полученных методом эксфолиации, в жидкости, которая может иметь сложный состав. В данной работе использовалась водная суспензия для состава 1, в случае состава 2 применялась

полимерная добавка. Проводящий слой наносился на подложку с помощью струйного принтера в несколько проходов. Струйный принтер создаёт поток микрокапель, которые попадают на подложку – фотобумагу, смачивают поверхность, вода испаряется, графеновые чешуйки и полимерные молекулы остаются на поверхности. Полимерные молекулы могут адсорбироваться также на поверхности графена, причём есть вероятность того, что одна молекула полимера будет взаимодействовать с парой чешуек графена в области их контакта, увеличивая за счёт этого проводимость композита при использовании проводящего полимера. Первый слой чернил взаимодействует с фотобумагой, последующие слои при печати покрывают предыдущие, если плотность потока капель в струе принтера достаточно велика. Поскольку даже один нанесённый слой обладает ненулевой проводимостью (см. рис. 2–3), это означает, что в эксперименте плотность чешуек в одном слое превышает перколяционный предел.

Нам не удалось в литературе найти теоретические модели проводимости систем, состоящих из плоских чешуек, случайным образом уложенных на плоскости в несколько слоёв. Наиболее близкой решённой задачей является проводимость системы случайным образом уложенных на плоскости нанопроволочек [12, 13]. В расчётах учитывалось сопротивление как собственно элементов, так и контактов проводников между собой. Работа [13] является дальнейшим развитием подхода [12], где помимо численного моделирования предложено описание с использованием среднего поля, характеристики которого оценены на основе численного моделирования процесса переноса заряда по системе случайно уложенных на плоскости отрезков проводников малой толщины по сравнению с их длиной, длина предполагается существенно меньшей, чем ширина напечатанного проводящего элемента. Полученные в модели результаты пригодны для расчёта проводимости при поверхностной плотности проволочек, превышающей перколяционный предел. В работе [14] численными методами исследован процесс перколяции в трёхмерной системе твёрдых шаров, которые имеют на поверхности несколько молекул-линкеров, которые могут переносить заряд между сферами при контакте. Применительно к графеновым чернилам можно считать, что линкеры представляют собой проводящие полимерные молекулы, однако сферические частицы являются плохим приближением для моделирования геометрических свойств плоских чешуек графена. В модели считается, что в отсутствие линкера сферические частицы не образуют проводящих кластеров. В нашей работе показано, что в отсутствие полимера один нанесённый слой чернил является проводящим, т.е. прямое использование модели [14] приведёт к неверным результатам в случае малой плотности линкеров на поверхности сфер.

В литературе широко представлены работы по экспериментальному исследованию проводимости полимерных нанокомпозитов, содержащих графен. В работе [15] использовался трёхкомпонентный композит с низким содержанием графена, некоторым количеством проводящего полимера и одним непроводящим связующим. Показано, что при весовом содержании графена 5 % в композите возникает перколяционный кластер и нанесённый рисунок становится проводящим. В работе [16] описаны чернила для трафаретной печати на основе композиции, содержащей графен и полимер, в которую добавлена сажа. Эта добавка приводит к увеличению проводимости и насыщенному черному цвету получаемых рисунков. В статье [17] изучена проводимость отдельных чешуек графена методом атомной силовой микроскопии. Следует особо упомянуть статью К. С. Новосёлова и др. [18], в которой подробно описан текстильный материал с высокой проводимостью, окрашенный проводящими чернилами на основе графена, стабильный при стирке в стиральной машине. Материал получен для использования при конструировании носимой электроники.

Анализ литературы показал, что моделирование проводимости чернил на основе графена возможно с использованием подходов, описанных в [13–15]. Однако прямое использование результатов невозможно из-за существенного отличия геометрии плоских чешуек графена как от линейных нанопроволочек [13, 14], так и от снабженных проводящими линкерами сферических частиц [15]. При моделировании проводимости чернил на основе графена представляется перспективным использовать подход среднего поля [14] в комбинации с моделью линкеров [15].

5. Заключение

Моделирование показало, что нелинейный характер зависимости поверхностной проводимости напечатанной графеновой пластины от ее толщины может быть связан со слоистым строением напечатанной пластины и наличием межслойного сопротивления, которое может определяться строением слоев и механизмами их проводимости. Проводимость композита увеличивается при добавлении проводящего полимера в чернила на основе графена.

Финансирование: Исследование выполнено при поддержке проекта № 071-03-2022-001.

Литература

1. *Cherevko A. G., Kriging A. S., Ivanov A. I., Soots R. A., Antonova I. V.* Benefits of Printed Graphene with Variable Resistance for Flexible and Ecological 5G Band Antennas // *Materials*. 2022. V. 15, 7267. <https://doi.org/10.3390/ma15207267>.
2. *Cherevko A. G., Morgachev, Y. V.* Ecological graphene antennas modeling for multi-channel systems for transferring atmospheric data and oceanological information in the range of cellular communications // *Proc. XXV International Symposium Atmospheric and Ocean Optics, Atmospheric Physics, Novosibirsk, Russia, 1–5 July 2019*. V. 1. P. 1208–1212.
3. *Sa'don S. N. H., Jamaluddin M. H., Kamarudin M. R., Ahmad F., Yamada Y., Kamarudin K., Idris I. H.* Analysis of Graphene Antenna Properties for 5G Applications // *Sensors*. 2019. V. 19. 4835.
4. *Xu Z, Xiao Z., Jiang S., Song R., He D.* A Dual-Band Conformal Antenna Based on Highly Conductive Graphene-Assembled Films for 5G WLAN Applications // *Materials*. 2021, V. 14. 5087.
5. *Antonova I. V., Shavelkina M. B., Ivanov A. I., Poteryaev D. A., Nebogatikova N. A., Buzmakova A. A., Soots R. A., Katarzhis V. A.* Graphene: Hexagonal Boron Nitride Composite Films with Low-Resistance for Flexible Electronics // *Nanomaterials*. 2022. V. 12. 1703.
6. Патент РФ №2665397, МПК G01S 17/00 Способ получения водной суспензии графена для проводящих чернил / Е. А. Якимчук, И. В. Антонова, Р. А. Соотс. Заявка № 2017145195, заявлено 06.07.2017, опубликовано 29.08.2018.
7. *Soots R. A., Yakimchuk E. A., Nebogatikova N. A., Kotin I. A., Antonova I. V.* Graphene Suspensions for 2D Printing // *Tech. Phys. Lett.* 2016. V. 42. P. 438–441.
8. *Cherevko A., Morgachev Y.* Analysis of the Radiation Pattern Stability of Flexible, Eco-Friendly Microstrip and Folded Dipole Antennas in Graphene Design // *Proc. International Russian Automation Conference (RusAutoCon)*. 2021. P. 945–949.
9. *Cherevko A., Morgachev Y.* Comparative Analysis of Graphene Deposition Technologies for Antennas of Millimeter and Submillimeter Parts of the Spectrum (5-6G) // *Proc. International Russian Automation Conference (RusAutoCon)*. 2021. P. 970–974.
10. *Yakimchuk E. A., Soots R. A., Kotin I. A., Antonova I. V.* 2D printed graphene conductive layers with high carrier mobility // *Current Appl. Phys.* 2017. № 17. P. 1655–1661.
11. *Lee K., Yoon Y., Cho Y., Lee S.M., Shin Y., Lee H., Lee H.* Tunable Sub-nanopores of Graphene Flake Interlayers with Conductive Molecular Linkers for Supercapacitors // *ACS Nano*. 2016. № 10. P. 6799–6807.
12. *Zezelj M., Stankovic I.* From percolating to dense random stick networks: Conductivity model investigation // *Physical Review B*. 2012. V. 86. 134202.
13. *Tarasevich Y. Y., Vodolazskaya I. V., Eserkepov A. V.* Electrical conductivity of random metallic nanowire networks: an analytical consideration along with computer simulation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. V. 24. P. 11812–11819.
14. *Gouveia M., Dias C. S., Tavares J. M.* Percolation in binary mixtures of linkers and particles: Chaining vs branching // *J. Chem. Phys.* 2022. V. 157. 164903.
15. *Nezakati T., Tan A., Seifalian A. M.* Enhancing the electrical conductivity of a hybrid POSS–PCL/graphene nanocomposite polymer // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014. V. 435. P. 145–155.

16. *Liu L., Shen Z., Zhang X., Ma H.* Highly conductive graphene/carbon black screen printing inks for flexible electronics // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021. V. 582. P. 12–21.
17. *Lim S., H. Park H., Yamamoto G., Lee C., Suk J. W.* Measurements of the Electrical Conductivity of Monolayer Graphene Flakes Using Conductive Atomic Force Microscopy // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. 2575.
18. *Afroj S., Tan S., Abdelkader A. M., Novoselov K. S., Karim N.* Highly Conductive, Scalable, and Machine Washable Graphene-Based E-Textiles for Multifunctional Wearable Electronic Applications // *Adv. Funct. Mater.* 2020. V. 30. 2000293.

Статья поступила в редакцию 01.11.2022.

Черевко Александр Григорьевич

к.ф.-м.н., доцент, заведующий кафедрой физики, заведующий лабораторией физических основ телекоммуникаций СибГУТИ (630102, Новосибирск, ул. Кирова, 86), e-mail: perspl4@mail.ru.

Антонова Ирина Вениаминовна

д.ф.-м.н., профессор, кафедра физики СибГУТИ (630102, Новосибирск, ул. Кирова, 86); Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН (630090, Новосибирск, просп. Лаврентьева, 13), тел. (383) 333-0699, e-mail: antonova@isp.nsc.ru.

Марьясов Александр Георгиевич

к.ф.-м.н., с.н.с., СибГУТИ, e-mail: alexander_maryasov@yahoo.com.

Черевко Александр Александрович

к.ф.-м.н., снс, Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН (630090, Новосибирск, просп. Лаврентьева, 15), e-mail: cherevko@mail.ru.

Conductivity model of graphene printed plates

Alexander G. Cherevko

Philosophy doctor, Associate Professor, Siberian State University of Telecommunications and Information Science (SibSUTIS, Novosibirsk, Russia), e-mail: perspl4@mail.ru.

Irina V. Antonova

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Siberian State University of Telecommunications and Information Science (SibSUTIS, Novosibirsk, Russia), Rzhanov Institute of Semiconductor Physics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia), e-mail: antonova@isp.nsc.ru.

Alexander G. Maryasov

Philosophy doctor, Siberian State University of Telecommunications and Information Science (SibSUTIS, Novosibirsk, Russia), e-mail: alexander_maryasov@yahoo.com.

Alexander A. Cherevko

Philosophy doctor Lavrentyev Institute of Hydrodynamics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia), e-mail: cherevko@mail.ru.

A model has been developed to explain the dependence of the surface resistance of printed conductive graphene plates on their surface resistance. The model assumes that the printed conductive graphene plate is layered. The simulation results are compared with the experimental results obtained by the authors. The plates were printed with two types of ink: 1-graphene ink. 2- graphene ink with polymer additives. The reliability of

the approximation of experimental data on the surface conductivity of plates printed by the first and the second types is no worse than 99.5% and 98.5%, respectively. The model made it possible to estimate the effective thickness of graphene printed layers forming a conductive graphene plate. The mechanism of layer conduction is considered.

Keywords: conductivity, graphene, ink, 2D printing, layering.

References

1. Cherevko A.G., Kriging A.S., Ivanov A.I., Soots R.A., Antonova I.V. Benefits of Printed Graphene with Variable Resistance for Flexible and Ecological 5G Band Antennas. *Materials* 2022, 15, 7267.
2. Cherevko A.G., Morgachev, Y.V. Ecological graphene antennas modeling for multi-channel systems for transferring atmospheric data and oceanological information in the range of cellular communications. *Proc. of the XXV International Symposium Atmospheric and Ocean Optics, Atmospheric Physics, Novosibirsk, Russia, 1–5 July 2019*. v. 1. pp. 1208-1212.
3. Sa'don S.N.H., Jamaluddin M.H., Kamarudin M.R., Ahmad F., Yamada Y., Kamardin K., Idris I.H. Analysis of Graphene Antenna Properties for 5G Applications. *Sensors*. 2019. v. 19. 4835.
4. Xu Z, Xiao Z., Jiang S., Song R., He D. A Dual-Band Conformal Antenna Based on Highly Conductive Graphene-Assembled Films for 5G WLAN Applications. *Materials*. 2021, v. 14. 5087.
5. Antonova I.V., Shavelkina M. B., Ivanov A. I., Poteryaev D.A., Nebogatikova N. A., Buzmakova A. A., Soots R. A., Katarzhis V. A. Graphene: Hexagonal Boron Nitride Composite Films with Low-Resistance for Flexible Electronics. *Nanomaterials*. 2022. v. 12. 1703.
6. E.A.Yakimchuk, I.V.Antonova, Soots R.A. *Sposob polucheniya vodnoy suspenzii grafena dlya provodnyashikh chernil*. Patent RF №2665397, IPC G01S 17/00, 2018.
7. Soots R.A., Yakimchuk E.A., Nebogatikova N.A., Kotin, I.A., Antonova, I.V. Graphene Suspensions for 2D Printing. *Tech. Phys. Lett.* 2016. v. 42. pp. 438–441.
8. Cherevko A., Morgachev Y. Analysis of the Radiation Pattern Stability of Flexible, Eco-Friendly Microstrip and Folded Dipole Antennas in Graphene Design. *Proceedings International Russian Automation Conference (RusAutoCon)*. 2021. pp. 945–949
9. Cherevko A., Morgachev Y. Comparative Analysis of Graphene Deposition Technologies for Antennas of Millimeter and Submillimeter Parts of the Spectrum (5-6G). *Proceedings International Russian Automation Conference (RusAutoCon)*. 2021. pp. 970-974.
10. Yakimchuk E.A., Soots R.A., Kotin I.A., Antonova I.V. 2D printed graphene conductive layers with high carrier mobility. *Current Appl. Phys.* 17 (2017) 1655-1661.
11. Lee K., Yoon Y., Cho Y., Lee S.M., Shin Y., Lee H., Lee H. Tunable Sub-nanopores of Graphene Flake Interlayers with Conductive Molecular Linkers for Supercapacitor. *ACS Nano* 2016, 10, 6799–6807.
12. Zezelj M., Stankovic I. From percolating to dense random stick networks: Conductivity model investigation. *Physical Review B*. 2012. v. 86. 134202.
13. Tarasevich Y.Y., Vodolazskaya I.V., Eserkepov A.V. Electrical conductivity of random metallic nanowire networks: an analytical consideration along with computer simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2022. v. 24. pp. 11812-11819.
14. Gouveia M., Dias C.S., Tavares J.M. Percolation in binary mixtures of linkers and particles: Chaining vs branching. *J. Chem. Phys.* 2022. v. 157. 164903.
15. Nezakati T., Tan A., Seifalian A.M. Enhancing the electrical conductivity of a hybrid POSS–PCL/graphene nanocomposite polymer. *J. Colloid and Interface Science*. 2014. v. 435. pp. 145–155.
16. Liu L., Shen Z., Zhang X., Ma H. Highly conductive graphene/carbon black screen printing inks for flexible electronics. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021. v. 582. pp.12–21.
17. Lim S., H. Park H., Yamamoto G., Lee C., Suk J.W. Measurements of the Electrical Conductivity of Monolayer Graphene Flakes Using Conductive Atomic Force Microscopy. *Nanomaterials*. 2021. v. 11. 2575.
18. Afroj S., Tan S., Abdelkader A.M., Novoselov K.S., Karim N. Highly Conductive, Scalable, and Machine Washable Graphene-Based E-Textiles for Multifunctional Wearable Electronic Applications. *Adv. Funct. Mater.* 2020. v. 30. 2000293.