

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЛОЁВ НА ОСНОВЕ
ПРОВОДЯЩИХ ПОЛИМЕРОВ**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки магистратуры 2 курса 2291 группы
направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»,
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
института физики

Каратышовой Татьяны Яковлевны

Научный руководитель,
доцент, к.ф.-м.н., доцент

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Е.Г. Глуховской

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2023

Введение. Проводящие полимеры быстро набирают популярность в новых областях применения, таких как электроника, термоэлектроника, электромеханика, электролюминесценция и др. благодаря всё более пригодным для вторичной переработки материалам с лучшими электрическими и физическими свойствами и более низкими затратами [1-23]. Новые наноструктурированные формы проводящих полимеров, в частности, увеличивают рабочую площадь за счёт их большей площади поверхности и лучшей диспергируемости.

Технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) базируется на принципах самоорганизации молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раздела фаз «вода-воздух». Данная технология предназначена для решения важных задач формирования структур на межфазных границах на основе наноразмерных или молекулярных компонентов [4].

Изготовление ленгмюровских монослоёв представляет собой организацию самосборных монослоёв на различных поверхностях, включая электроды и приборы. Формирование многослойной матрицы отвечает сборке по слоям, что является универсальным методом подготовки многослойных структур благодаря большому выбору в использовании различных слоистых структур и компонентов. Несмотря на то, что эти две методологии являются достаточно многообещающими, учёные [5, 6] признают важный вклад метода ЛБ в изучение функциональных тонких плёнок, а также важную роль, которую сыграл данный метод в их развитии.

Актуальность работы состоит в уникальности и простоте способа получения тонких проводящих плёнок с необходимыми свойствами, которые можно перенести на твёрдую подложку в виде моно- или многослойной (за несколько циклов переноса) структуры. Исследование свойств Ленгмюровских монослоёв важно для расширения областей их применения.

Целью выпускной квалификационной работы является исследование возможности формирования проводящих слоёв на основе органических проводящих полимеров.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- анализ литературы на заданную тему;
- подготовка рабочих растворов;
- исследование возможности формирования проводящих слоёв;
- обсуждение результатов и составление вывода о возможности формирования слоёв на основе органических проводящих полимеров.

Научная новизна данной работы заключается в отличительных свойствах используемого проводящего полимера и плёнок, получаемых на его основе. Плёнки на основе полианилина могут использоваться в качестве материалов для создания имплантов в медицине, таких как стенты, кардиоверсеры и т.д.; электропроводящие свойства полианилина позволяют использовать плёнки Ленгмюра-Блоджетт на его основе для создания электронных устройств, таких как датчики или транзисторы; гибкость ленгмюровских плёнок позволяет использовать их для различных приложений в промышленности; структура полианилина может быть легко изменена путём введения различных физических и химических воздействий, что позволяет создавать плёнки Ленгмюра-Блоджетт на основе полианилина с различными свойствами и функциональными возможностями.

Положения выносимые на защиту:

- Апробировано использование арахиновой кислоты в качестве ПАВ-матрицы для формирования плавающих ленгмюровских слоёв проводящего полимера - ПАНИ, не имеющего амфифильных свойств.

- Для формирования плавающих ленгмюровских слоёв ПАНИ на границе раздела воздух-вода могут быть использованы растворы с широким диапазоном соотношений мольных долей ПАНИ:АК 7:3, 1:1, 3:7 и 1:9. На изотермах сжатия плавающих слоёв, сформированных на основе этих растворов, имеются участки с типичными признаками формирования различных фазовых состояний: разреженных (с нелинейной зависимостью π от A), плотноупакованных (с линейной зависимостью π от A , наличием точки перегиба), участки коллапса

(где поверхностное давление после локального максимума начинает снижаться).

- При увеличении количества слоёв в плёнке (толщины плёнки) проводимость плёнок на основе ПАНИ:АК экспоненциально увеличивается, что связывается, главным образом, с достижением высокой однородности толщины получаемых плёнок.

- Установлено оптимальное количество - пятьдесят процентов арахидиновой кислоты в растворе ПАНИ:АК. При таком количестве состояние плавающего слоя на поверхности водной субфазы легко контролируется, а проводимость плёнок после переноса остаётся достаточно высокой.

Дипломная работа занимает 51 страницу, имеет 34 рисунка и 2 таблицы.

Обзор составлен по 57 информационным источникам.

В введении рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел работы посвящён литературному обзору по теме магистерской работы. Литературный обзор включает в себя теоретические особенности технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), а также проводящие полимеры в технологии ЛБ. Рассмотрены наиболее используемые методы для формирования плёнок на основе проводящих полимеров. Описаны основные модели и некоторые из наиболее распространённых методов исследования моно- и мультимолекулярных плёнок на границе раздела фаз жидкость/газ. Приводятся основные расчётные формулы, схемы измерительных установок и аспекты измерения.

Во втором разделе работы описана методика исследования ленгмюровских монослоёв на границе раздела фаз вода/воздух и на твёрдых подложках. Представлены основные результаты исследования и их анализ.

Основное содержание работы

В рамках настоящей работы были сформированы монослои из растворов со следующими мольными соотношениями ПАНИ:АК – 1:9, 3:7, 1:1, 7:3 и 9:1 для построения изотерм сжатия на жидкой субфазе, а так же осуществлён

горизонтальный перенос плавающих слоёв методом Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) с помощью ванны KSV NIMA 2002 KN LB (Biolin Scientific, Финляндия).

Для получения дополнительной информации о формировании монослоя (МС) использовался метод скачка поверхностного потенциала – зависимости изменения поверхностного потенциала от площади, занимаемой плавающим ленгмюровским слоем. Перенос плавающих слоёв смеси ПАНИ:АК с поверхности жидкой субфазы на поверхность твёрдых подложек осуществляли по методу ЛШ с горизонтальной ориентацией подложек.

Исследование происходило на твёрдых подложках, которые представляли собой стеклянные пластины с системой встречно-штыревых электродов ИТО (индий-оловянный оксид). Таким образом было получено 4 образца с различным количеством нанесённых слоёв с мольным соотношением ПАНИ:АК – 1:1; 3 образца с количеством слоёв 1, 3 и 8 – на стеклянной подложке с системой встречно-штыревых электродов и 1 образец с 8 слоями на кремниевой подложке.

В данной работе представлены результаты, полученные методом скачка потенциала при исследовании плавающих слоёв смеси ПАНИ:АК 100:0, 9:1, 7:3, 1:1, 3:7, 9:1 и 0:100.

Изотермы сжатия показали некоторую зависимость от соотношений веществ раствора, осаждённого на поверхности субфазы. Максимальное давление сжатия составляло 67 мН/м. Поскольку чистый полианилин не является поверхностно-активным веществом, то при сжатии такого монослоя, максимальное поверхностное давление меняется слабо: едва достигает 7 мН/м. Для изотерм МС смесей ПАНИ:АК с соотношениями 7:3, 1:1; 3:7; 1:9 при давлениях 8 мН/м и ниже состояние монослоя можно классифицировать как жидко-расширенное и газообразное. Здесь модуль сжатия не является постоянным из-за меняющихся условий межмолекулярных взаимодействий.

При более высоких давлениях упаковка молекул изменяется незначительно – механические свойства МС остаются практически неизменными. Это косвенное свидетельство того, что в области давления 25

мН/м монослой находится в напряжённом состоянии, и при этих напряжениях его структура сохраняется.

При давлении около 55 мН/м и выше в монослое начинают сформировываться 3D-объекты: многослойные складки, молекулярные агрегаты и пр. Стоит заметить, что рост поверхностного давления происходит за счёт молекул арахидиновой кислоты, которая является типичным поверхностно-активным веществом. Из анализа кривых на рисунке 1 можно видеть, что для смесей с мольными соотношениями ПАНИ:АК 9:1 и 7:3 кривые π -A сдвигаются относительно чистого ПАНИ, в сторону больших значений удельных площадей. При этом на изотерме не наблюдается коллапс. Такой сдвиг может быть связан с встраиванием молекул арахидиновой кислоты между молекулами ПАНИ. При дальнейшем увеличении доли арахидиновой кислоты в смеси ПАНИ:АК в ряду 1:1, 3:7 и 1:9 стабильность монослоя улучшается, что можно заметить на изотермах.

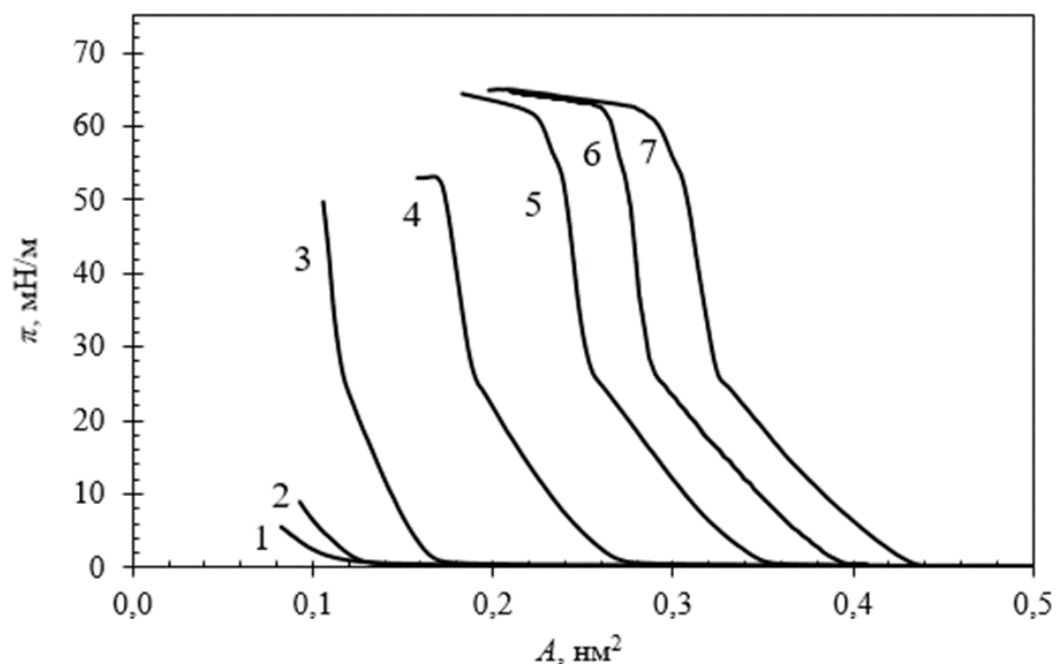


Рисунок 1— π -A зависимости для МС смеси ПАНИ и АК с различным мольным соотношением: 1 – ПАНИ:АК 100:0; 2 – ПАНИ:АК 9:1; 3 – ПАНИ:АК 7:3; 4 – ПАНИ:АК 1:1; 5 – ПАНИ:АК 3:7; 6 – ПАНИ:АК 1:9; 7 – ПАНИ:АК 0:100

Для сравнения полученных кривых была построена зависимость (рисунок 2), для которой за основу взято давление сжатия, равное 2,5 мН/м.

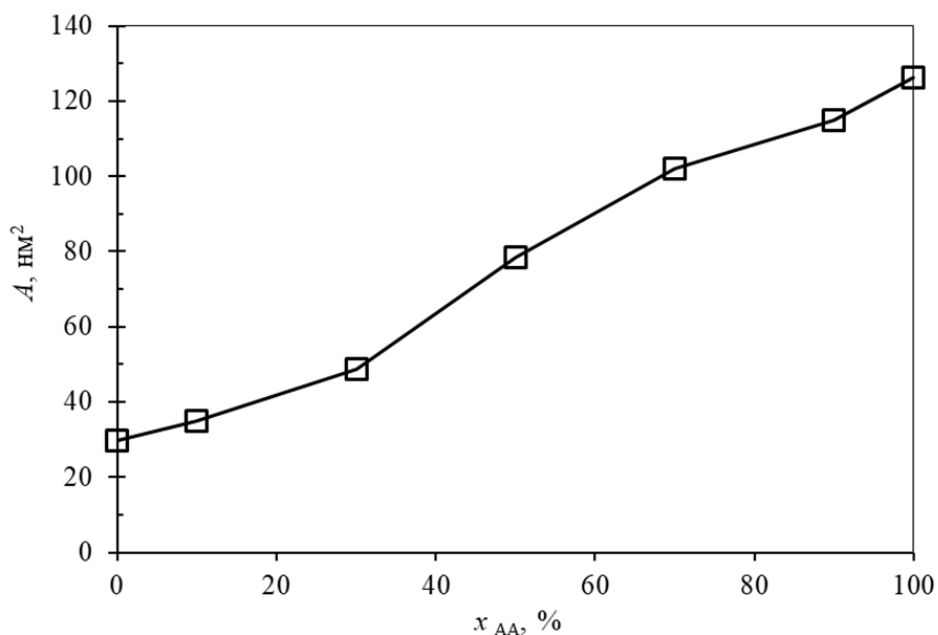


Рисунок 2 – Зависимость площади сжимаемого монослоя при одинаковом давлении (2,5 мН/м) от мольной доли АА в смеси с ПАНИ

На графике отслеживается положительная практически линейная зависимость: с увеличением доли арахидиновой кислоты в смеси ПАНИ:АК растёт площадь, занимаемая монослоем при поверхностном давлении 2,5 мН/м. Это говорит о возможном встраивании молекул арахидиновой кислоты между молекулами полианилина.

Зависимость построена по данным таблицы 1, приведённой ниже.

Таблица 1 – Данные для построения зависимости

A, см ²	29,8	35,0	48,6	78,4	101,9	114,9	126,4
x _{AA} , отн.ед.	0	1	3	5	7	9	10

После анализа изотерм сжатия монослоя ПАНИ:АК на водной субфазе, было выбрано значение поверхностного давления – 25 мН/м, при котором производилось осаждение монослоёв на подложку.

Для исследования проводящих свойств протонированной эмеральдиновой формы полианилина использовался стенд для измерения электрофизических характеристик, состоящего из анализатора параметров Agilent (Keysight) В1500А и зондовой станции РМ-5. Для исследования проводимости

полианилина максимальная развёртка по напряжению составляла 10 В (рисунок 3).

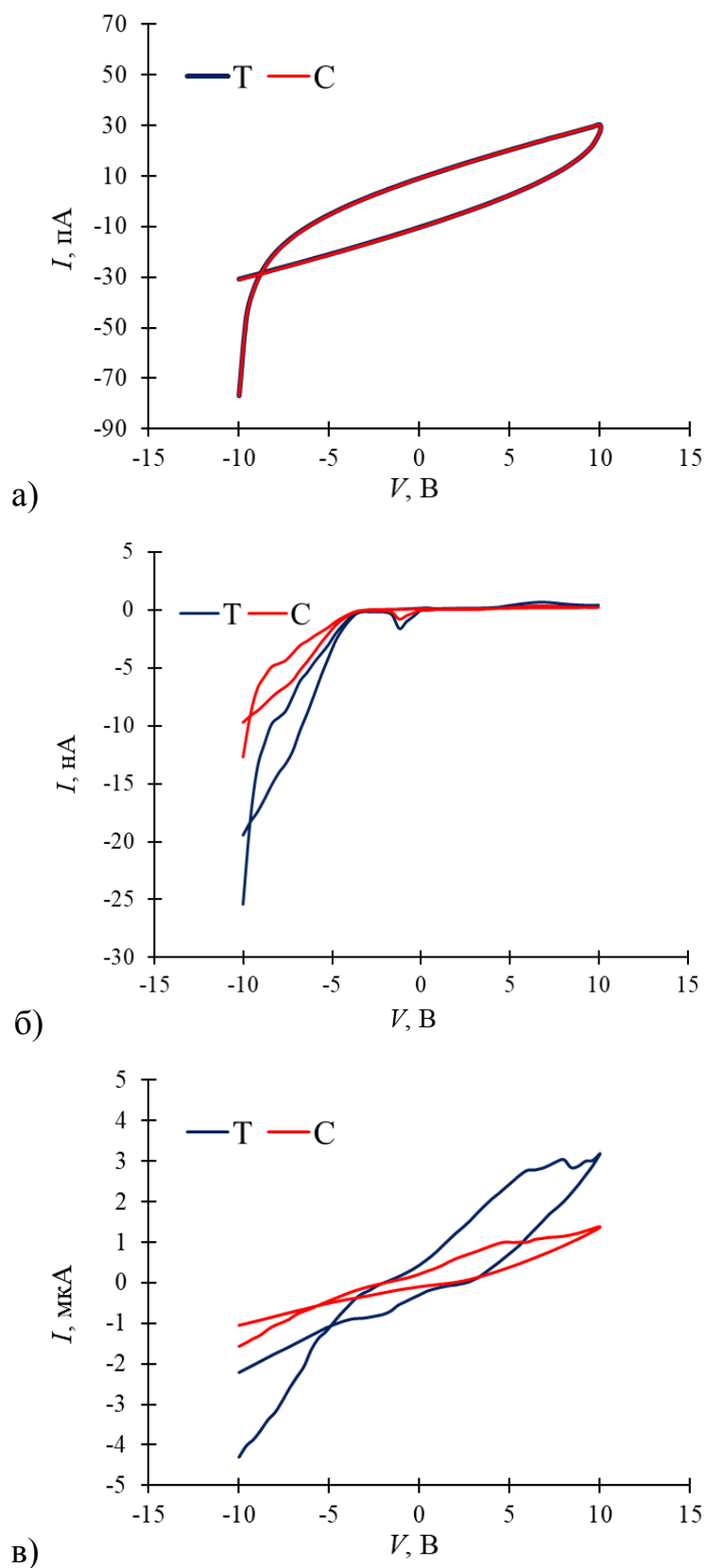


Рисунок 3 – ВАХ полученных структур на подложке (1, 3 и 8 слоёв а), б) и в) соответственно) при напряжении 10В

Для достоверности результата синтеза полианилина в форме соли эмеральдина форме был проведён анализ образцов методом абсорбционной спектроскопии (рисунок 4) и методом нарушенного полного внутреннего отражения (ATR или НПВО) в инфракрасной области с преобразованием Фурье (ИКФС) (рисунок 5).

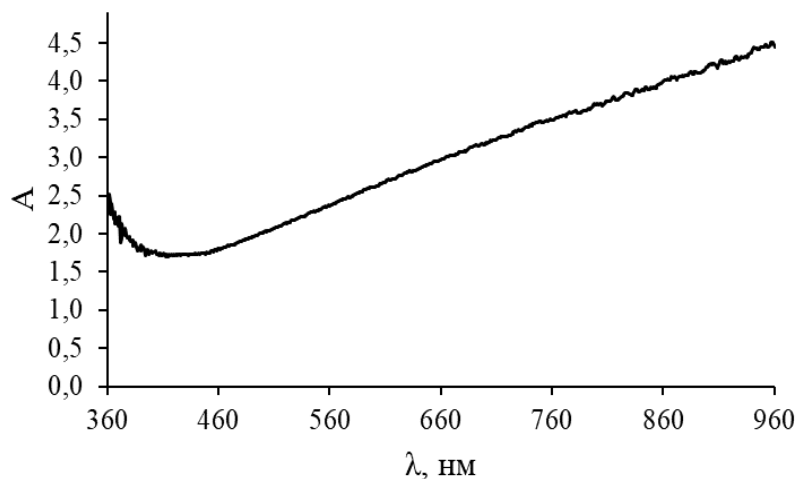


Рисунок 4 – Спектроскопия поглощения полианилина в видимом диапазоне

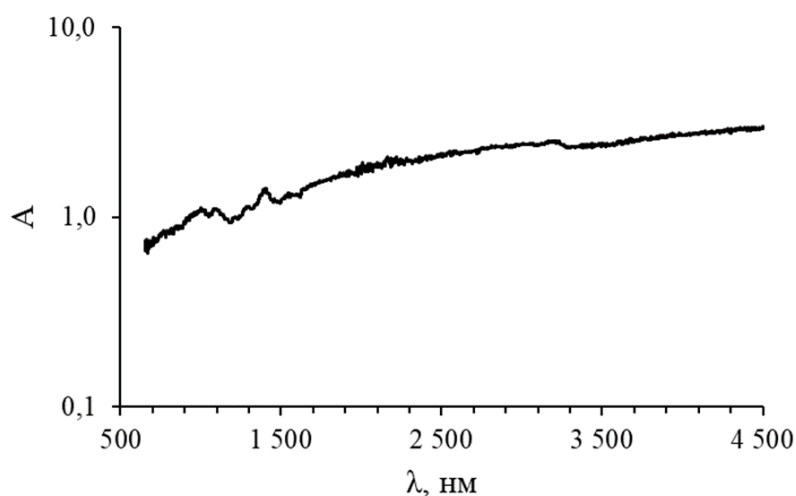


Рисунок 5 – ИК-спектроскопия поглощения полианилина

Морфология поверхности плёнок ПАНИ:АК была исследована с помощью автоэмиссионного сканирующего (растрового) электронного микроскопа Mira II LMU в комплектации с интегрированной системой определения элементного состава (AztecLive Advanced Ultim Max 40 Inca Wave 500 TESCAN, Чехия) при разрешении в режиме высокого вакуума (SE, InBeam): 1,0 нм при 30 кВ. Получены СЭМ-изображения поверхности

кремниевых подложек с осаждёнными плёнками мольного состава ПАНИ:АК 1:1.

С помощью метода висячей капли (оптический метод) было проведено исследование краевого угла смачивания полученных плёнок на основе ПАНИ:АК, нанесённых на твёрдую подложку.

Заключение. В ходе магистерской работы была проанализирована научная литература на тему формирования слоёв методом Ленгмюра, представителей органических проводящих полимеров, их структурных особенностей, физических и химических свойств и возможности формирования слоёв на жидкой субфазе и многослойных плёнок на твёрдых подложках на их основе. В найденных и процитированных источниках, в частности, указывается, что полианилин является нерастворимым в большинстве растворителей, что ограничивает возможности его исследования во многих технологических процессах. Согласно литературным данным, возможность формировать плёнки ЛБ из полианилина существует благодаря некоторым растворителям и ПАВам.

В процессе работы был синтезирован полимер тёмно-зелёного цвета (протонированная форма эмеральдина), был подобран ПАВ для получения растворов.

Таким образом, в данной работе были изучены монослои Ленгмюра из полианилина. Изотермы сжатия показали некоторую зависимость от растворов с различными мольными соотношениями с выбранным ПАВ, осаждённых на поверхности субфазы.

Отслеживается положительная криволинейная зависимость с увеличением доли арахидиновой кислоты в смеси ПАНИ:АК, растёт площадь, занимаемая монослоем при поверхностном давлении 2,5 мН/м. Это говорит о возможном встраивании молекул арахидиновой кислоты между молекулами полианилина.

Полученные результаты позволяют говорить о свойствах плёнок ПАНИ, сформированных методом Ленгмюра. Относительно стабильные ленгмюровские монослои ПАНИ на границе раздела воздух-вода, вплоть до

высоких поверхностных давлений (в мольных содержаниях ПАНИ:АК 7:3, 1:1, 3:7 и 1:9), могут быть получены с использованием арахидиновой кислоты в качестве поверхностно-активного вещества.

Были проведены исследования возможности переноса плёнок на твёрдые подложки с использованием метода Ленгмюра. Оптическая микроскопия показала, что ленгмюровские пленки, полученные с наибольшим количеством нанесенных слоёв, имели существенно более однородную толщину. Путем регистрации вольтамперных характеристик и расчета их сопротивления исследованы проводящие свойства пленок полианилина в зависимости от толщины. Измерения показали, что проводимость структур увеличивается на несколько порядков при увеличении толщины плёнки, что в целом ожидаемо. Таким образом, отработаны элементы технологии получения пленок – проводящих слоёв фотовольтаических сэндвич-структур.

Список использованных источников

1 Bhadra, S. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline / S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, J. H. Lee // Progress in Polymer Science. – 2009. – V. 34, № 8. – P. 783-810.

2 Stuart, M. A. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials / M. A. Stuart, W.T. Huck, J. Genzer, [et al] // Nat Mater. – 2010. – V. 9, № 2. – P.101-113.

3 Tran, V. V. Recent developments and implementations of conductive polymer-based flexible devices in sensing applications / V. V. Tran, [et al]. // Polymers. – 2022. – V. 14, № 18. – P. 1-29.

4 Блинов, Л. М. Ленгмюровские пленки / Л. М. Блинов // Успехи физических наук. – 1988. – Т. 155, № 3. – С. 443-480.

5 Morales, D. Single-step binary electrostatic directed assembly of active nanogels for smart concentration-dependent encryption / D. Morales, [et al]. // Langmuir. – 2018. – V. 34, № 4. – P. 1557-1563.

6 Fluorous Property of a Short Perfluoroalkyl-Containing Compound
Realized by Self-Assembled Monolayer Technique on a Silicon Substrate / R. Kise,
[et al]. // BCSJ. The Chemical Society of Japan. – 2019. – V. 92, № 4. – P. 785-789.