

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЕВ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ ИЗ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Исследована возможность получения тонких слоев органических полупроводников на основе полимеров с системой сопряжения — поливиниленов, получаемых путем дегидрохлорирования поливинилхлорида под действием анилина в среде диметилсульфоксида. Поливиниленовые слои формировали тремя способами нанесения на стеклянные подложки из устойчивых коллоидных растворов поливиниленов, образующихся в системе поливинилхлорид-анилин-диметилсульфоксид: spin-coating; полива с градиентной сушкой; осаждения на поверхность воды с последующим переносом пленки на подложку. Сформированные наноструктурированные покрытия имеют толщину от 30 до 400 нм и содержат наноразмерные структуры различной конфигурации, в частности, диски толщиной 30–50 нм с латеральными размерами 250–550 нм или сплошные гладкие слои, размерами до нескольких микрометров, толщиной 100 нм. Полученные поливиниленовые слои обладают свойствами, типичными для органических полупроводников.

Ключевые слова: полисопряженные полимеры, тонкие пленки, метод spin-coating, поливинилхлорид, атомно-силовая микроскопия, проводимость.

Работа выполнена с использованием аналитического оборудования Омского центра коллективного пользования СО РАН. 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 госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210228-5).

Введение. Полимеры с системой сопряжения (ПСС) являются органическими полупроводниками и, благодаря сочетанию уникальных электрофизических, оптических, магнитных, электрохимических свойств, являются перспективными материалами для создания на их основе различных устройств элементной базы современной молекулярной электроники и наноэлектроники [1–3]: прозрачных проводящих слоев, светоизлучающих диодов, фоточувствительных ячеек, электрохимических сенсоров и электрохромных устройства, и др. [4]. При химическом окислении (p-допировании) или восстановлении (n-допировании) неорганическими или органическими допантами, макромолекулы ПСС приобретают, соответственно, положительные или отрицательные заряды, способные свободно перемещаться по цепи сопряжения. Вследствие этого в допированном состоянии ПСС могут обладать вы-

сокой электропроводностью, сопоставимой с металлической [2].

Они обладают относительно узкой энергетической щелью в спектре электронных состояний (запрещенной зоной), сравнимой с ее значениями для классических полупроводников — кремния, арсенида галлия и др. При этом для ПСС характерно удачное сочетание свойств как классических полупроводников, так и полимеров. Важным достоинством является возможность целенаправленного изменения спектра электронных состояний путем модификации полимерной цепи на стадии синтеза полимера [2]. Кроме того, относительно простыми, недорогими методами они могут быть нанесены на различные подложки в виде тонких наноструктурированных слоев из соответствующих растворов, что особенно важно с технологической точки зрения.

Одним из наиболее распространенных и перспективных видов ППС являются поливинилены, макромолекулы которых содержат в основной цепи сопряженные двойные углерод-углеродные связи. Поливинилены могут быть, в частности, получены термическим и химическим дегидрохлорированием поливинилхлорида (ПВХ) и хлорированного ПВХ [1, 5, 6]. В недавних работах, проводимых в ОНЦ СО РАН [7, 8], был использован подход к проведению синтеза поливиниленов, основанный на дегидрохлорировании ПВХ в среде органического растворителя в присутствии основания. В качестве одного из вариантов такого синтеза показана возможность получения поливиниленов дегидрохлорированием ПВХ в присутствии анилина [8]. Было установлено, что при дегидрохлорировании ПВХ анилином в среде диметилсульфоксида (ДМСО) образуются устойчивые коллоидные растворы поливинилена, которые могут быть использованы для формирования пленок путем нанесения на различные подложки.

Данная работа посвящена сравнению различных способов получения тонких поливиниленовых слоев из системы ПВХ-анилин-ДМСО, наносимых на стеклянные подложки. Для этого были использованы такие методы нанесения, как: spin-coating; метод полива с градиентной сушкой; метод осаждения на поверхность воды с последующим переносом пленки на подложку. Структура получаемых слоев исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Данный метод показал свою эффективность при анализе структуры слоев одного из типичных представителей ПСС полианилина [9]. Для оценки электрофизических свойств поливиниленов были определены удельное сопротивление слоев и его температурная зависимость.

Экспериментальная часть. При синтезе поливиниленов использовали ПВХ, не содержащий примесей (наполнителей, красителей, стабилизаторов и т.п.), производимый САЯНСКХИМПЛАСТ, г. Саянск по ТУ 2212-012-46696320-2008 ПВХ-С-СИ-70. Дегидрохлорирование осуществляли по следующей методике. В 1 % масс. раствор ПВХ в ДМСО добавляли анилин (при соотношении ПВХ: анилин 1:2) с перемешиванием в течение 48 ч при температуре 130 °С.

В качестве подложек были использованы покровные стекла размером 20×20 мм и предметные стекла размером 20×75 мм. Подложки отмывались в изопропиловом спирте в ультразвуковой ванне, сушились на воздухе.

При получении пленок методом spin-coating, каплю раствора поливиниленов наносили на стеклянную пластинку из покровного стекла и подвергали ее центрифугированию.

Метод полива с градиентной сушкой заключался в следующем. На прямоугольную подложку из предметного стекла наносили слой раствора поливиниленов. Добивались получения сплошного тонкого слоя. Градиентную сушку проводили путем закрепления одного из концов подложки в плоский зажим нагревателя. На данном конце подложки поддерживали температуру 100±120 °С. Свободный конец подложки находился при комнатной температуре. Процесс высыхания пленки сопровождался перемещением фронта: сухая пленка — жидкий раствор, в направлении холодного конца подложки, с собиранием жидкого слоя в каплю. Со стороны нагревателя на протяженном участке подложки формировалась сплошная однородная тонкая пленка.

В методе осаждения на воду мы использовали вариант технологии Ленгмюра — Блоджетт. Каплю раствора поливиниленов помещали на поверхность воды. Капля быстро растекалась по поверхности с образованием тонкой пленки округлой формы. С поверхности воды пленку поливиниленов переносили на стеклянную подложку металлической рамкой.

Полученные покрытия выдерживали при комнатной температуре в течение 48 часов на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 60 °С в течение 1 часа для удаления летучих примесей.

Исследование морфологии поверхности пленок проводилось на ACM MFP-3D SA (Asylum Research) в полуконтактном режиме на воздухе.

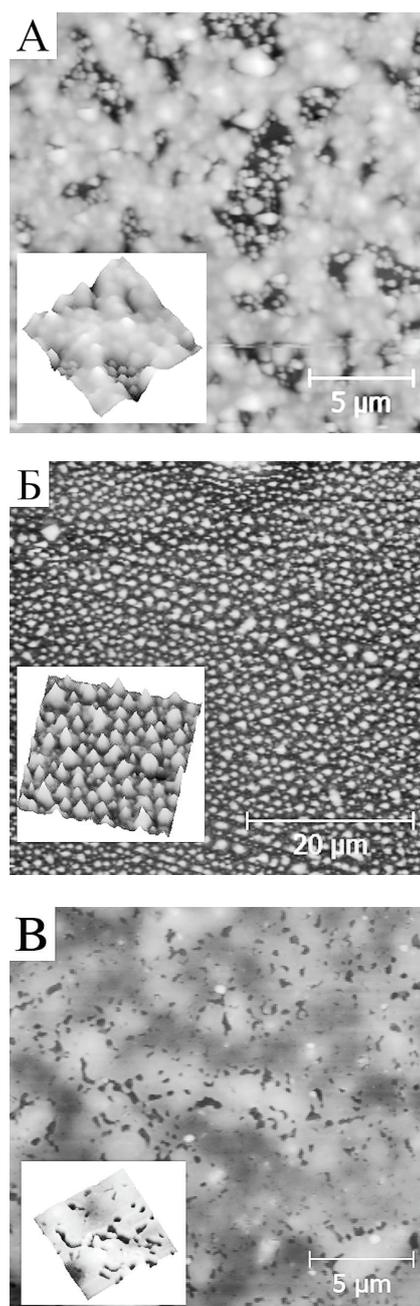


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности слоев поливиниленов, полученных методом spin-coating — (а); методом полива с градиентной сушкой — (б); методом осаждения на воду — (в)

Для исследования проводящих свойств пленок были изготовлены планарные структуры с контактами из серебряной проводящей пасты. Электропроводность пленок и ее температурную зависимость проводили в измерительной ячейке, снабженной медным столиком с нагревателем, с использованием электрометрического усилителя.

Результаты и их обсуждение. Данные атомно-силовой микроскопии полученных поливиниленовых слоев (пленок), нанесенных различными методами, приведены на рис. 1. Пленки, полученные методом spin-coating (рис. 1а), имеют развитый рельеф и состоят из мелких и крупных частиц округлой формы размером до 800 нм, образующих пористый слой. Эти частицы собраны в более крупные конгломераты, образующие ажурные структуры с перепадами высот до $\sim 150\div 200$ нм. Имеются отдельные участки конгломератов более крупных частиц, в которых перепады высот достигают $300\div 400$ нм с поперечными размерами $\sim 6\div 7$ мкм. Конгломераты разделены впадинами (разрывами сплошности) с обнажением поверхности подложки, размером $\sim 2\div 4$ мкм. Внутри таких впадин наблюдаются отдельные изолированные или соприкасающиеся друг с другом скопления дискообразных частиц. Толщина дискообразной частицы в центральной части $\sim 30\div 50$ нм, поперечный размер в латеральной плоскости лежит в диапазоне $\sim 250\div 550$ нм. На вставке приведено 3D-изображение поверхности нанесенных слоев, характеризующее пространственное распределение структур пористого слоя. В качестве оценки толщины нанесенных слоев, с учетом сильно развитой морфологии поверхности, можно принять величину в $300\div 400$ нм.

АСМ-изображение пленки поливинилена, полученной методом полива с градиентной сушкой, приведено на рис. 1б. Видно, что пленка формируется из ансамблей крупных и мелких частиц «округлой» формы с близкими латеральными размерами. Частицы компактно расположены и образуют достаточно «плотный», сплошной слой. Видно, что более мелкие частицы встраиваются между более крупными частицами (см. вставку). Крупные частицы имеют размер в латеральной плоскости $\sim 400\div 500$ нм, мелкие ~ 100 нм. Анализ поперечных профилей отдельных частиц показал, что как крупные, так и мелкие частицы плоские с плавным утолщением к центру, имеют дискообразную форму. В центральной части они имеют толщину $\sim 30\div 50$ нм.

Из рис. 1в видно, что структура слоев, полученных методом осаждения, существенно отличается от двух выше описанных вариантов. Основным отличием в данном случае является формирование протяженных (до размеров в несколько микрометров) гладких сплошных участков слоев поливинилена, разделенных дефектами разрывов сплошности в виде трещин с крутыми краями (см. вставку). Наблюдаются также дефекты округлой формы, в виде сквозных отверстий. Внутри разрывов и отверстий видны скопления частиц неправильной формы. Наличие трещин и отверстий позволяет однозначно определить толщину образующегося слоя полимера, которая составляет ~ 100 нм. Ширина разрывов и отверстий составляет несколько сотен нанометров. Анализ профилей сплошных протяженных участков показывает, что перепад высот на сплошных участках плавный и не превышает $30\div 50$ нм на отрезке в несколько микрометров. Морфологически сплошные участки можно охарактеризовать как гладкие. Шероховатость составляет $2\div 3$ нм.

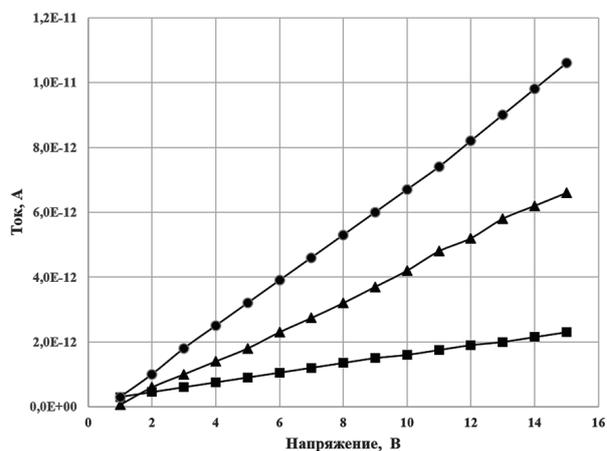


Рис. 2. ВАХ планарных пленочных структур на основе слоев поливинилена: метод spin-coating — (▲); метод полива с градиентной сушкой — (●); метод осаждения на воду — (■)

Наблюдаемые морфологические особенности структуры пленок, полученных методом spin-coating определяются процессами образования и коагуляции частиц поливинилена при испарении жидкой фазы, при ее медленной сушке. Исходный раствор хорошо смачивает подложку, так, что процесс высыхания, идущий, очевидно, неравномерно по поверхности пленки, сопровождается некоторым перемещением вдоль поверхности подложки частиц полимера, вместе с сохнувшим раствором. Высыхающие на более поздней стадии участки образуют наблюдающиеся конгломераты.

В случае использования метода полива с градиентной сушкой, формирование слоев из плотноупакованных дискообразных частиц определяется неустойчивостями на границе движущегося фронта жидкость — твердая фаза (пленка) и ориентационными процессами на данной границе [10].

Гладкость, протяженность и однородность по толщине слоя поливинилена, получаемого методом осаждения на поверхности воды, объясняются растеканием коллоидного раствора поливинилена с одновременным удалением примесей (ДМСО, анилина и низкомолекулярных продуктов дегидрохлорирования ПВХ). При переносе полученной пленки с поверхности воды на подложку использованным нами способом происходит ее частичное разрушение в виде наблюдаемого растрескивания.

Результаты измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) планарных структур с пленками поливинилена представлены на рис. 2. Видно, что все пленки являются высокоомными. При измерении ВАХ с увеличением напряжения на структуре наблюдалась релаксация тока с установлением квазистационарного значения в течение нескольких минут. При уменьшении напряжения на структуре для всех пленок наблюдалась незначительный гистерезис с меньшими значениями величин установившегося тока. При прохождении напряжения через ноль наблюдается небольшой остаточный ток. Отмеченные особенности типичны для высокоомных материалов. Из приведенных ВАХ видно, что в области измеренных напряжений (1–15 В) они являются линейными. Сопротивления пленок имеет величину $\sim 10^{12}\div 10^{13}$ Ом.

Пленки, полученные методом осаждения, обладают максимальным сопротивлением. Оценка величины удельного сопротивления поливинилена,

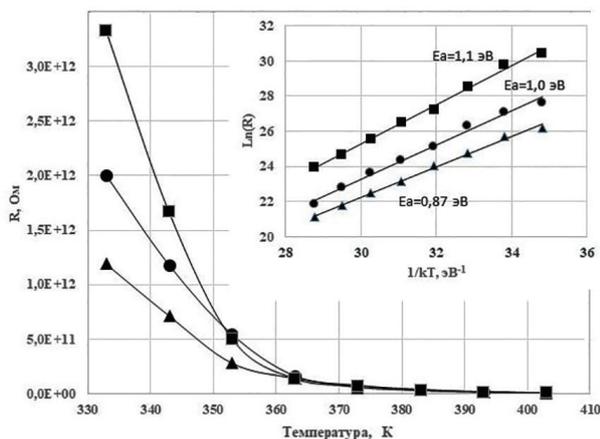


Рис. 3. Температурные зависимости сопротивления пленок поливиниленов, полученных методом spin-coating — (●), методом полива с градиентной сушкой — (▲), методом осаждения на воду — (■)

с учетом наблюдаемой морфологии, дает величину $10^8 \div 10^9$ Ом·см.

На рис. 3 представлены температурные зависимости сопротивления полученных пленок в интервале 330–410 К. Была отмечена воспроизводимость получаемых данных при повторных измерениях. Для всех исследованных образцов пленок температурная зависимость носит активационный характер. С ростом температуры наблюдается уменьшение сопротивления на два–три порядка величины. Значения энергии активации близки для методов spin-coating и метода полива $\sim 1,1$ эВ и существенно отличаются от значений для осаждения на воду $\sim 0,87$ эВ.

Полученные значения удельного сопротивления согласуются с недавно опубликованными данными по результатам исследования проводимости поливиниленов [5, 11], синтезированных термолизом ПВХ. Большее значение величины удельного сопротивления для пленок, полученных методом осаждения, связаны, очевидно, с удалением низкомолекулярных примесей при формировании пленки на поверхности воды.

Для полимеров с системой сопряжения характерно наличие относительно узкой запрещенной зоны в спектре электронных состояний, соизмеримой с запрещенной зоной классических полупроводников [2]. Определенные значения энергии активации проводимости можно отнести к ширине запрещенной зоны описанных нами слоев поливиниленов.

Заключение. Исследованы морфология и электрофизические характеристики слоев полимеров с системой сопряжения (поливиниленов), полученных дегидрохлорированием ПВХ анилином в среде ДМСО. Использовались три варианта нанесения пленок (покрытий) на стеклянные подложки spin-coating поливом с градиентной сушкой и осаждением на поверхность воды с последующим переносом пленки на подложку. С использованием метода АСМ установлены морфологические особенности полученных покрытий.

Сформированные покрытия являются наноструктурированными. Они имеют толщину от 30 до 400 нм и содержат наноразмерные структуры различной конфигурации, в том числе:

— диски толщиной 30–50 нм с латеральными размерами 250–550 нм и их конгломераты (для покрытий, полученных методом spin-coating и методом полива);

— протяженные сплошные гладкие слоевые образования толщиной ~ 100 нм и латеральными размерами до нескольких микрометров (для метода осаждения на поверхности воды).

Наблюдаемые различия в морфологии слоев, получаемых различными способами, позволяют регулировать структурные характеристики конечного материала применительно к конкретным областям использования. Оценка электрофизических характеристик позволяет сделать вывод, что полученные поливиниленовые слои обладают свойствами, типичными для органических полупроводников на основе полимеров с системой сопряжения. Для направленного управления проводимостью предполагается в дальнейших исследованиях осуществить подбор допирующих добавок.

Благодарности

Авторы выражают благодарность И. В. Аникеевой за приготовление коллоидных растворов поливиниленов.

Библиографический список

1. Берлин А. А., Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э. [и др.]. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972. 271 с.
2. Skotheim T. A., Reynolds J. R. Conjugated polymers: theory, synthesis, properties and characterization (Handbook of conducting polymers). CRC Press, 2007. 1238 p. ISBN 1-4200-4358-7; 978-1-4200-4358-7.
3. Barford W. Electronic and Optical properties of Conjugated Polymers. Clarendon, 2013. 320 p. ISBN 0199677468.
4. Михайлин Ю. А. Электропроводящие полимеры и их применение // Полимерные материалы. 2001. № 9 (28). С. 2–4.
5. Крыштоб В. И., Расмагин С. И. Анализ свойств дегидрохлорированных пленок поливинилхлорида // Журнал технической физики. 2017. Т. 87, № 11. С. 1687–1689.
6. Кражев Ю. Г., Солодовниченко В. С. Низкотемпературный синтез sp^2 -углеродных структур с использованием полихлорвиниленов — реакционноспособных полимеров с системой сопряжения // Химия твердого топлива. 2012. № 5. С. 54–61.
7. Кражев Ю. Г., Солодовниченко В. С., Мартыненко Е. С. [и др.]. Синтез полихлорвиниленов — реакционноспособных полимеров с системой сопряжения — и их использование для низкотемпературного формирования углеродных структур // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 12. С. 2919–2921.
8. Кражев Ю. Г., Запеева Е. С., Семенова О. Н. [и др.]. Синтез металл-углеродных композитов, содержащих наночастицы переходных металлов, капсулированные в графитоподобную оболочку // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53, № 2. С. 181–184. DOI: 10.7868/S0044185617020152.
9. Лобов И. А., Давлеткильдеев Н. А., Соколов Д. В. Особенности формирования морфологии пленок полианилина и композита полианилин/углеродные нанотрубки, допированных додецилбензолсульфокислотой // Омский научный вестник. 2016. № 4 (148). С. 128–131.
10. Лющин А. В. Динамика движения и процессы структурообразования на поверхности тонкого слоя полярной жидкости: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Пермь, 2015. 307 с.
11. Новиков И. К., Крыштоб В. И., Расмагин С. И. Изменение электрических и оптических свойств поливинилхлорида в

результате термообработки поливинилхлорида // Прикладная физика. 2017. № 5. С. 71–75.

КРЯЖЕВ Юрий Гаврилович, доктор химических наук, профессор (Россия), заведующий сектором наноструктурированных углеродных материалов Омского научного центра СО РАН (ОНЦ СО РАН). SPIN-код: 9770-7269

AuthorID (РИНЦ): 42879

Адрес для переписки: carbonfibre@yandex.ru

КРИВОЗУБОВ Олег Валентинович, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник сектора наноструктурированных углеродных материалов ОНЦ СО РАН; доцент кафедры «Прикладная и медицинская физика» Омского государственного университета им. Ф. М. Достоевского (ОмГУ им. Ф. М. Достоевского).

SPIN-код: 3589-6606

AuthorID (РИНЦ): 171278

Адрес для переписки: kob_530@mail.ru

ДАВЛЕТКИЛЬДЕЕВ Надим Анварович, кандидат физико-математических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН; доцент кафедры «Прикладная и медицинская физика» ОмГУ им. Ф. М. Достоевского.

SPIN-код: 6152-0060

AuthorID (РИНЦ): 34940

Адрес для переписки: nadim@obisp.oscsbras.ru

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

SPIN-код: 7611-7730

AuthorID (РИНЦ): 771031

ЛИХОЛОБОВ Владимир Александрович, доктор химических наук, профессор (Россия), член-корреспондент Российской академии наук, научный руководитель ОНЦ СО РАН.

SPIN-код: 2956-8533

AuthorID (РИНЦ): 926094

Адрес для переписки: val@oscsbras.ru

Для цитирования

Кривоzubов О. В., Кряжев Ю. Г., Давлеткильдеев Н. А., Соколов Д. В., Лихолобов В. А. Получение наноструктурированных слоев полимеров с системой сопряжения из дегидрохлорированного поливинилхлорида // Омский научный вестник. 2018. № 5 (161). С. 119–123. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-161-119-123.

Статья поступила в редакцию 11.07.2018 г.

© Ю. Г. Кряжев, О. В. Кривоzubов, Н. А. Давлеткильдеев, Д. В. Соколов, В. А. Лихолобов