

О. В. КРИВОЗУБОВ^{1,2}
Ю. Г. КРЯЖЕВ³
И. В. АНИКЕЕВА³
Н. А. ДАВЛЕТКИЛЬДЕЕВ^{1,2}
Д. В. СОКОЛОВ¹
О. Н. СЕМЕНОВА¹

¹Омский научный центр СО РАН,
г. Омск

²Омский государственный
университет им. Ф. М. Достоевского,
г. Омск

³Центр новых химических
технологий ИК СО РАН,
г. Омск

ФОРМИРОВАНИЕ НА КВАРЦЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СЛОЕВ ИЗ ПОЛИВИНИЛЕНА, ПОЛУЧАЕМОГО ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ — НИТРАТА ЖЕЛЕЗА

Работа посвящена решению актуальной задачи разработки простых способов нанесения на различные подложки наноструктурированных слоев полимеров с системой сопряжения, обладающих свойствами органических полупроводников. Для получения таких полимеров использовали дегидрохлорирование поливинилхлорида под действием анилина в растворе диметилсульфоксида. В качестве металлсодержащей модифицирующей добавки применяли нитрат железа. Получены наноструктурированные слои поливинилена (полимера с системой сопряженных двойных связей) путем формирования на пластинах монокристаллического кварца методом Ленгмюра–Блоджетт. Методом АСМ показано, что в отсутствие металлсодержащей добавки формируются слои поливинилена толщиной ~100 нм. Допирование металлом приводит к значительным изменениям морфологии слоев. Наблюдается образование конгломератов частиц округлой формы размером ~30...50 нм. Содержание железа в этих слоях составило 0,04 % атомных. Исследование ультрафиолетовых спектров показало, что допирование железом обуславливает кратное увеличение оптической плотности во всем исследованном диапазоне длин волн. Полученные данные могут быть использованы при создании элементной базы молекулярной электроники.

Ключевые слова: полисопряженные полимеры, тонкие пленки, поливинилхлорид, дегидрохлорирование, атомно-силовая микроскопия, проводимость.

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой ФНИ ГАН на 2013–2020 годы (номер госрегистрации проекта в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Работа выполнена с использованием аналитического оборудования Омского центра коллективного пользования СО РАН.

Введение. В настоящее время органические полупроводники на основе полимеров с системой сопряжения (ПСС) и наноккомпозиты на их основе находят широкое применение при создании различных устройств молекулярной электроники и наноэлектроники [1]. Для ПСС характерно удачное сочетание оптических, электрофизических, магнитных, каталитических, сорбционных свойств (и др.) с относительно простыми и недорогими методами получения слоев ПСС на различных подложках путем нанесения, в частности, из растворов. Важным достоинством ПСС является возможность целенаправленного изменения спектра электронных состояний путем модификации полимерной цепи на стадии синтеза. Так, возможность управления проводимостью ПСС связана с тем, что при химическом окислении или восстановлении неорганическими или органическими допантами макромолекулы ПСС приобретают, соответственно, положительные или отрицательные заряды, способные свободно перемещаться по цепи сопряжения [2, 3]. Вследствие этого, в допированном состоянии ПСС могут обладать высокой электропроводностью, сопоставимой с металлической, что делает возможным получать на основе ПСС прозрачные в видимой области проводящие слои [4], взамен более дорогих на основе оксида индия и олова (ITO). Гетероструктуры со слоями ПСС позволяют создавать светоизлучающие диоды OLED-экранов [5]. Полевые транзисторные структуры на основе ПСС перспективны для электрохимических сенсоров [6].

Полимерные полупроводниковые материалы на основе поливиниленов являются одними из широко распространенных и перспективных видов полимеров с системой двойных C=C связей. В исследованиях авторов настоящей работы было показано [7–11], что поливинилены — ПСС, получаемые из поливинилхлорида (ПВХ) путем его дегидрохлорирования, являются реакционноспособными прекурсорами углеродных материалов. Было установлено, что при дегидрохлорировании ПВХ анилином в среде диметилсульфоксида (ДМСО) образуются устойчивые коллоидные растворы поливинилена [9]. При этом добавка солей переходных металлов в процессе дегидрохлорирования хлорполимера аминами приводят к образованию металл-углеродных наноккомпозитных материалов с наночастицами металла, встроенными в аморфную углеродную матрицу [10]. В предшествующей публикации [12] нами сообщалось о возможности получения тонких поливиниленовых слоев из системы ПВХ-анилин-ДМСО различными жидкостными методами на стеклянных подложках. Данная работа посвящена исследованию возможности нанесения на кварцевые подложки наноструктурированных слоев поливиниленов с добавкой переходного металла (железа) на стадии синтеза поливинилена, исследованию влияния добавки на морфологические, оптические и электрофизические свойства формируемых слоев. В качестве метода получения слоев выбрано осаждение пленки поливинилена на поверхность воды с последующим ее переносом на кварцевую подложку. Ожидалось, что при такой процедуре возможно значительное удаление органических и неорганических продуктов дегидрохлорирования из осаждаемого раствора и, как следствие, удаление их из полимерного слоя.

Экспериментальная часть. Синтез поливиниленов проводили с использованием ПВХ, не содержащего примесей (наполнителей, кра-

сителей, стабилизаторов и т.п.), производимого 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. Добавки кристаллогидрата нитрата железа (20 % от массы полимера) растворяли в ДМСО и вводили в раствор ПВХ перед добавлением анилина.

В качестве подложек были использованы пластины монокристаллического кварца. Подложки отмывались в изопропиловом спирте в ультразвуковой ванне, сушились на воздухе.

Пленки получали по методике, являющейся вариантом метода Ленгмюра–Блоджетт. Каплю раствора поливиниленов помещали на поверхность воды. Капля быстро растекалась по поверхности с образованием тонкой пленки округлой формы. Пленку на поверхности воды выдерживали в течение нескольких минут. Далее с поверхности воды пленку поливинилена переносили на кварцевую подложку металлической рамкой.

Для удаления летучих примесей полученные слои сушили при комнатной температуре в течение 48 часов на воздухе, а затем в сушильном шкафу при 70 °С в течение 1 часа.

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

Анализ элементного состава слоев проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM 6610LV методом энергодисперсионного анализа (EDX) с использованием рентгеновского анализатора INCA-Xact.

Исследование методом УФ-спектроскопии и спектроскопии видимого поглощения проводили на спектрофотометре СФ-56 фирмы «ЛОМО» в диапазоне длин волн 190...1100 нм с шагом 1 нм.

Исследования проводящих свойств слоев проводили на планарных структурах с контактами из серебряной проводящей пасты. Образцы помещали в измерительную ячейку на медный сток с встроенным нагревательным элементом. Ток через структуру измеряли электрометрическим усилителем.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1а представлено АСМ-изображение пленок поливиниленов без добавки Fe, полученных методом осаждения на воду с последующим переносом пленки на подложку. Основной морфологической особенностью наблюдаемой структуры сформированных покрытий является образование протяженных, сплошных участков слоев поливиниленов, размером до нескольких микрометров вдоль поверхности подложки. Анализ профилей таких участков показывает, что они не имеют каких-либо внутренних структурных особенностей, а перепад высот вдоль слоя плавный и не превышает 30...50 нм на отрезке в несколько микрометров. Шероховатость слоя составляет 3...4 нм. Морфологически данные участки можно охарактеризовать как гладкие. Такие сплошные участки разделены дефектами разрывов сплошности. Они представляют собой трещины с крутыми краями и дефекты округлой формы в виде сквозных отверстий. Ширина разрывов и отверстий составляет несколько сот нанометров. Наличие трещин и отверстий позволяет однозначно определить толщину образующегося слоя полимера, которая составляет ~100 нм. Внутри разрывов

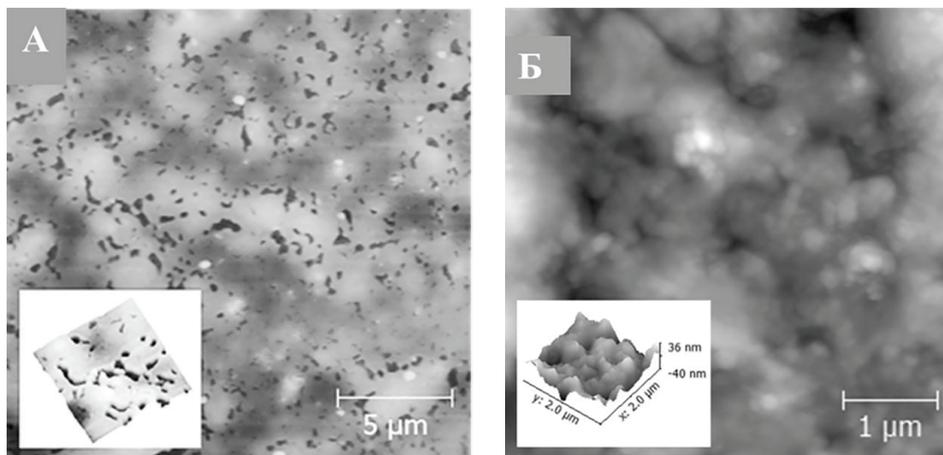


Рис. 1. АСМ-изображение поверхности слоев поливиниленов без добавки металла (а); слоев с добавкой железа (б)

и отверстий видны скопления частиц неправильной формы.

АСМ-изображение слоя поливиниленов с добавкой Fe, полученного методом осаждения в условиях аналогичных для получения слоев поливиниленов без металла, приведено на рис. 1б. Как видно, морфология слоя при добавлении Fe существенно отличается от слоев без металла. Слой имеет достаточно развитый рельеф поверхности. Он образован из округлых частиц с поперечным размером до 100 нм, собранных в более крупные конгломераты. Размер конгломератов вдоль поверхности достигает микронной величины. Такие конгломераты образуют сплошной слой. Между конгломератами наблюдаются впадины глубиной до 80...100 нм, образующие характерные «борозды», отделяющие друг от друга отдельные фрагменты.

Гладкость, протяженность и однородность по толщине слоя поливиниленов без добавки металла, получаемого методом осаждения на поверхности воды, объясняются растеканием коллоидного раствора поливиниленов 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 разрушение в виде наблюдаемого растрескивания.

Для пленки, полученной с добавкой железа, по-видимому, характерно значительное разрушение сплошности слоя полимера на стадии высживания на воду. Наблюдение показывает, что растекание капли раствора полимера, вследствие действия сил поверхностного натяжения, в тонкий слой на поверхности воды, происходит в этом случае намного быстрее, чем для полимера без металла. Это приводит к частичному разрушению слоя на этой стадии с последующей сборкой (сцеплением между собой) частиц полимера с образованием скоплений и более крупных фрагментов. Слой стягивается (собирается) из таких отдельных фрагментов.

На рис. 2 представлены рентгеновские спектры сформированных слоев на кварцевых подложках. Анализ распределения железа в различных участках слоя вдоль его поверхности показал, что железо распределено существенно неоднородно. Его состав изменяется в пределах 0,01...0,08 % при среднем значении 0,04 % атомных. Остаточный хлор распределен более однородно, его концентрация для разных

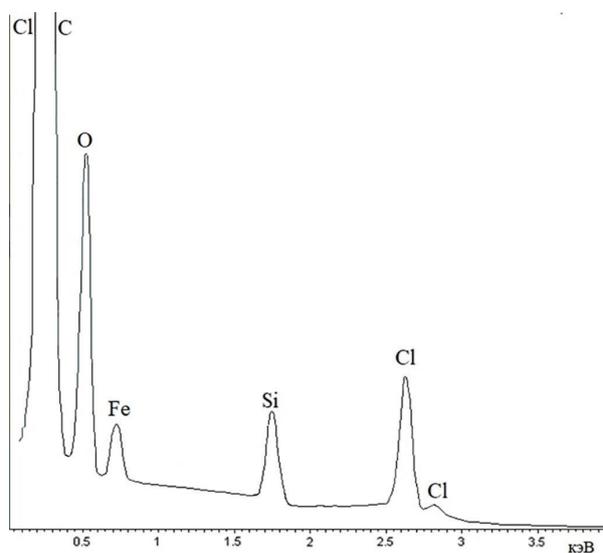


Рис. 2. Рентгеновские спектры железосодержащих слоев поливиниленов на кварце

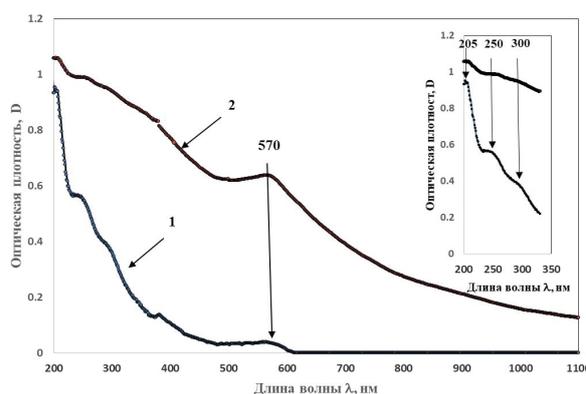


Рис. 3. Спектры поглощения слоев поливиниленов на кварце без добавки металла (1); с добавкой железа (2)

участков лежит в пределах 0,45...0,65 % при среднем содержании 0,5 %. Содержание углерода, кислорода и кремния в анализируемых областях составило 83,6 %, 14,8 % и 1,6 % соответственно.

Оптические спектры поглощения слоев представлены на рис. 3. Видно, что во всем исследован-

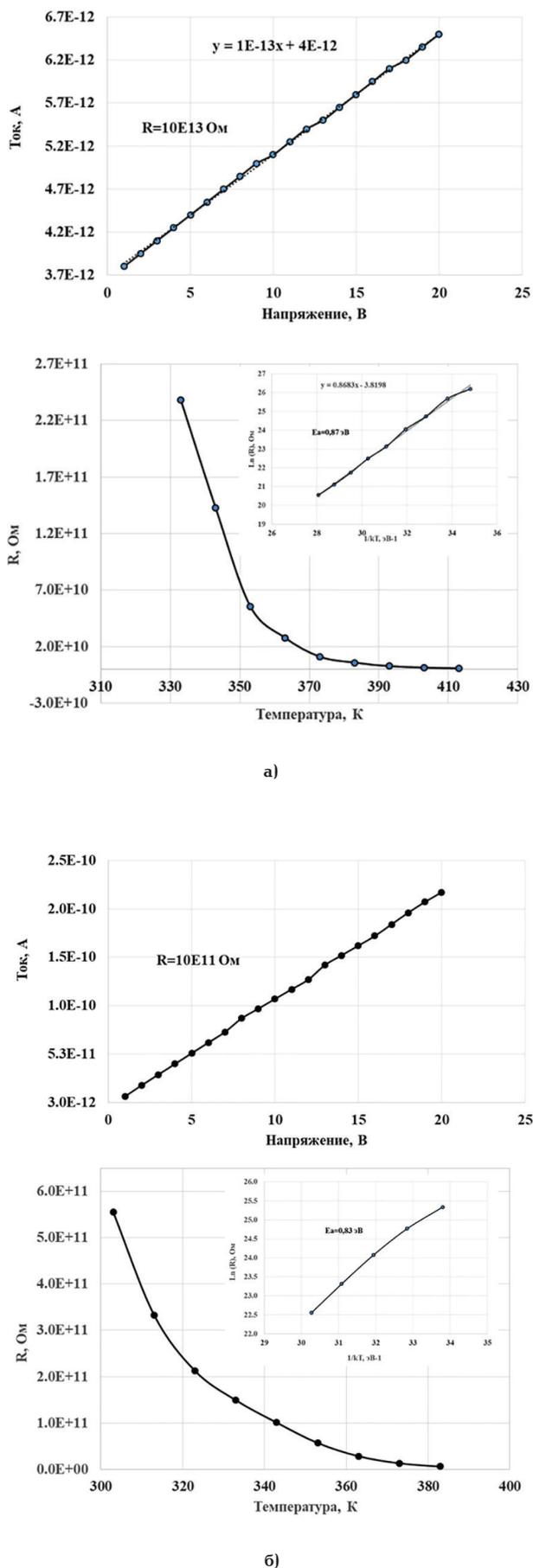


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики и температурные зависимости сопротивления планарных пленочных структур со слоями поливиниленов без добавки металла (а); с добавкой железа (б)

ном диапазоне длин волн для обоих типов слоев наблюдаются максимумы поглощения при 205, 250 и 300 нм (см. вставку) в ультрафиолетовой части спектра и один широкий максимум при 570 нм в видимой области. Видно, что при введении железа оптическая плотность слоев поливиниленов существенно возрастает во всем диапазоне длин волн. При этом максимумы поглощения при 205, 250 и 300 нм в слоях с железом становятся менее выраженными, а максимум при 570 нм, наоборот, увеличивается. Поглощение в ультрафиолетовой части спектра связано с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в сопряженных связях макромолекул полимера [13]. Сильное поглощение поливиниленов в видимой области, очевидно, связано в нашем случае с методом их получения из системы ПВХ-ДМСО-анилин. При дегидрохлорировании ПВХ термически [14, 15] ярко выраженного максимума в этой области не наблюдается. При дегидрохлорировании с использованием анилина возможно включение бензольного кольца в полимерную цепь и, как следствие, появление наблюдаемого поглощения в видимой области. Добавка железа приводит к усилению поглощения в данной области. Слои поливиниленов с добавкой железа, как видно из их морфологии, содержат большее число структурных дефектов, которые определяют рост оптической плотности таких слоев.

На рис. 4а, б представлены результаты исследования электропроводящих свойств полученных слоев. Как видно, все слои являются высокоомными. Вольт-амперные характеристики в измеренном диапазоне напряжений линейны. Значение сопротивления при комнатной температуре для слоев железа $\sim 10^{11}$ Ом, и оно меньше сопротивления слоев без добавки металла, которое составляет величину $\sim 10^{13}$ Ом. Оценка величины удельного сопротивления поливиниленов показывает, что введение железа, с учетом наблюдаемой морфологии, уменьшает удельное сопротивление с $\sim 10^9$ до менее 10^8 Ом·см.

Температурные зависимости сопротивления слоев в интервале 300...410 К носят активационный характер. С ростом температуры наблюдается уменьшение сопротивления более чем на три порядка величины. Значения энергии активации проводимости (см. вставку), определенные из наклона прямолинейных участков, равны $\sim 0,87$ эВ и $\sim 0,83$ эВ для слоев без металла и слоев с железом соответственно. Большая величина удельного сопротивления слоев согласуется с большим содержанием кислорода в исследуемых слоях. Это приводит к уменьшению числа свободных носителей заряда и, как следствие, росту сопротивления слоев. Величина энергии активации проводимости близка к значениям, характерным для ПСС [3].

Заключение. Получены наноструктурированные слои поливиниленов (полимера с системой сопряженных двойных связей) путем формирования на пластинах монокристаллического кварца методом Ленгмюра–Блоджетт. Коллоидный раствор поливинилена получали дегидрохлорированием поливинилхлорида в среде диметилсульфоксида под действием анилина. Слой поливинилена толщиной 100...150 нм формировали осаждением на поверхности воды из указанного раствора и переносили на подложку. Аналогичным образом получали слой поливинилена, допированного железом, используя добавку нитрата железа на стадии дегидрохлорирования поливинилхлорида. Исследование методом АСМ морфологии сформированных поливиниленовых слоев (без добавки железа) показало,

что они характеризуются «в основном» наличием протяженных, сплошных участков поливиниленов, с латеральными размерами до нескольких микрометров. Введение железа приводит к формированию более рыхлых слоев толщиной ~150 нм, состоящих из конгломератов частиц округлой формы размером 30...50 нм. По данным энергодисперсионного анализа металлосодержащих слоев, среднее содержание углерода, хлора и железа в слоях составило 83,6 %, 0,5 % и 0,04 % атомных соответственно. В оптических спектрах поглощения слоев поливиниленов при введении железа происходит значительное увеличение оптической плотности во всем исследованном диапазоне длин волн 190–1100 нм. Наблюдается рост поглощения в видимой области в максимуме при 570 нм. Максимумы поглощения в ультрафиолетовой части спектра при 205, 250 и 300 нм, связанные с $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами в сопряженных связях макромолекул полимера, проявляются для обоих типов слоев поливиниленов, однако сильно уширены (слабо выражены) для слоев с добавкой железа.

Исследование электропроводности слоев показало, что они являются типичными высокоомными полупроводниками. Введение железа в состав слоя понижает удельное сопротивление почти на два порядка величины с 109 до менее 108 Ом·см. Допирование железом приводит к снижению энергии активации от 0,87 до 0,83 эВ.

Полученные наноструктурированные слои могут представлять интерес для использования в составе элементной базы микроэлектроники, в частности в сенсорных устройствах. Самостоятельное значение имеет перспектива получения наноструктурированных углеродных слоев путем термической обработки полученных поливиниленовых структур.

Благодарности

Авторы выражают благодарность К. Е. Ивлеву за измерение на СЭМ рентгеновских спектров образцов.

Библиографический список

1. Михайлин Ю. А. Электропроводящие полимеры и их применение // Полимерные материалы. 2001. № 9 (28). С. 2–4.
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. Nalwa H. S. Handbook of organic electronics and photonics. Los Angeles: American Scientific Publ., 2008. 1585 p. ISBN 978-1-58883-095-5.
5. Hameed S., Predeep P., Baiju M. R. Polymer light diodes emitting — a review on materials and techniques // Reviews on Advanced Materials Science. 2010. Vol. 26. P. 30–42.
6. Пат. 2676860 Российская Федерация, МПК G 01 N 27/414. Газовый мультисенсор на основе органических полевых транзисторов (варианты) и устройство для анализа многокомпонентной газовой смеси типа «электронный нос» на его основе / Сизов А. С., Анисимов Д. С., Труль А. А. [и др.]. № 2018107433; заявл. 28.02.18; опубл. 11.01.19, Бюл. № 2.
7. Кряжев Ю. Г., Запелова 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.
8. Кряжев 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.
9. Кряжев 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.
10. Кривокубов О. В., Кряжев Ю. Г., Давлеткильдеев Н. А., Соколов Д. В., Лихолобов В. А. Формирование наноструктурированных слоев углерода на кремниевой подложке при использовании поливинилхлорида в качестве прекурсора углерода // Омский научный вестник. 2018. № 6 (162). С. 178–183. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-162-178-183.
11. Кряжев Ю. Г., Аникеева И. В., Тренихин М. В., Запелова Е. С., Семенова О. Н. Синтез металл-углеродных композитов с наночастицами переходных металлов, распределенными в объеме аморфной углеродной матрицы в виде структур типа «металлическое ядро — оболочка из графитоподобных слоев» // Химия твердого топлива. 2019. № 5. С. 39–43. DOI: 10.1134/S0023117719050062.
12. Кривокубов 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.
13. Преч Э., Бюльман Ф., Аффельтер К. Определение строения органических соединений. М.: Мир, Бинном. Лаборатория знаний, 2006. 440 с.
14. Крыштоб В. И., Расмагин С. И. Анализ свойств дегидрохлорированных пленок поливинилхлорида // Журнал технической физики. 2017. Т. 87, № 11. С. 1687–1689. DOI: 10.21883/ЛЕ2017.П.45т.А907.
15. 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), главный научный сотрудник Центра новых химических технологий ИК СО РАН.

SPIN-код: 9770-7269

AuthorID (РИНЦ): 42879

AuthorID (SCOPUS): 6701925848

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

ORCID: 0000-0002-6439-4470

ResearcherID: B-1241-2014

Адрес для переписки: kob_530@mail.ru

АНИКЕЕВА Ирина Валерьяновна, младший научный сотрудник Центра новых химических технологий ИК СО РАН.

SPIN-код: 7926-8333

AuthorID (РИНЦ): 880760

ORCID: 000-0002-9884-0600

AuthorID (SCOPUS): 55344176500

ResearcherID: D-9313-2019

Адрес для переписки: irina_anikeeva@inbox.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

ORCID: 0000-0002-5591-6118

AuthorID (SCOPUS): 6507151568

ResearcherID: J-4322-2013

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

ORCID: 0000-0002-8120-6638

ResearcherID: AAE-3053-2019

Адрес для переписки: classicsub-zero@mail.ru

СЕМЕНОВА Ольга Николаевна, кандидат химических наук, ведущий инженер сектора наноструктурированных углеродных материалов ОНЦ СО РАН.
Адрес для переписки: nog_ons@mail.ru

Для цитирования

Кривоzubов О. В., Кряжев Ю. Г., Аникеева И. В., Давлеткильдеев Н. А., Соколов Д. В., Семенова О. Н. Формирование на кварцевой подложке и исследование свойств наноструктурированных слоев из поливинилена, получаемого дегидрохлорированием поливинилхлорида в присутствии модифицирующей добавки — нитрата железа // Омский научный вестник. 2019. № 6 (168). С. 83–88. DOI: 10.25206/1813-8225-2019-168-83-88.

Статья поступила в редакцию 06.11.2019 г.

© О. В. Кривоzubов, Ю. Г. Кряжев, И. В. Аникеева,
Н. А. Давлеткильдеев, Д. В. Соколов, О. Н. Семенова