

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физики твердого тела

**ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ
МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ КОМБИНАЦИЕЙ
ИМПРИНТИНГА И ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЙ АБСОРБЦИИ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса

направления 11.03.04 «Электроника и наноэлектроника»

факультета нано– и биомедицинских технологий

Бекировой Гульнары Мамедрагимовны

Научный руководитель

доцент, к.–х.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Д.А. Горин

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д.ф.–м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Д.А. Усанов

инициалы, фамилия

Саратов, 2017

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все более широкое применение находят магнитные нанокompозитные среды и покрытия, представляющие собой полимерные матрицы, с распределенными в них магнитными наночастицами.

В связи с этим, исследование с помощью метода Мандельштам-Бриллюэновской спектроскопии (БЛС) спектров тепловых колебаний намагниченности в нанокompозитных покрытиях и установление взаимосвязи их характеристик с эффективными материальными параметрами покрытий, представляет интерес как с точки зрения фундаментальных научных исследований, так и решения прикладных задач по созданию миниатюрных приборов и устройств нового поколения с улучшенными параметрами [1].

Чувствительные материалы в форме полиэлектролитных покрытий являются многофункциональными и восприимчивыми к внешним воздействиям [2]. Использование метода последовательной абсорбции разноименно заряженных слоев полиэлектролитов показал достаточно простой способ изготовления мультислойных полиэлектролитных микрокамер с возможностью модификации различными частицами, в том числе наночастицами магнетита [3].

Целью данной работы является выявление магнитных свойств полиэлектролитных многослойных микрокамер, с включенными в их состав наночастицами магнетита. Для выполнения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

во-первых, провести теоретический обзор посвященный описанию механизмов и принципов полиионной сборки полиэлектролитов, а также модификации этого метода с помощью добавления метода импринтинга для создания полиэлектролитных микрокамер, рассмотреть область применения полиэлектролитных мультислойных пленок модифицированных наночастицами магнетита;

во-вторых, освоить процесс формирования полиэлектролитных слоев на PDMS-слепке с использованием самодельной установки «Polyionica», а также создания субмикронных капсул PAH/PSS загруженных магнетитом, провести характеризацию морфологии полиэлектролитных капсул и микрокамер с помощью сканирующей электронной микроскопии.

в-третьих, исследовать магнитные свойства полиэлектролитных микрокамер различной модификацией наночастицами магнетита, получить спектры тепловых колебаний намагниченности методом Манделштам-Бриллюэновской спектроскопии.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ РАБОТЫ

Работа посвящена получению мультислойных полиэлектролитных микрокамер методом последовательной адсорбции из раствора и модифицированных наночастицами магнетита, а также исследованию магнитных свойств полученных композитных структур.

Теоретическая часть работы включает в себя обзор метода получения полиэлектролитных покрытий через последовательную адсорбцию из раствора разноименно заряженных полиэлектролитов, основных областей применения таких покрытий. Также проведен теоретический обзор исследований в области метаматериалов, в частности магнитных кристаллов.

Практическая часть содержит описание приготовления полиэлектролитных капсул, содержащих в себе наночастицы магнетита, и мультислойных полиэлектролитных микрокамер. Дано описание измерительных установок и методик проведения измерений, таких как сканирующая электронная микроскопия и Манделштам-Бриллюэновская спектроскопия. Также в работе представлены результаты измерения спектров тепловых колебаний намагниченности для образца мультислойных полиэлектролитных микрокамер с загруженными в полость камер капсулами

функционализированными наночастицами магнетита. Полученные результаты являются новыми в данной области исследований.

Актуальность данной работы обусловлена широкими возможностями практического применения магнитных нанокompозитных покрытий в различных технических областях, в том числе в электронике, а также в таком активно развивающемся направлении, как спинтроника. В связи с этим, возможность управления свойствами магнитных покрытий за счет геометрических особенностей покрытий представляет особенный интерес. Также, необходимо отметить, что в работе применяется новая модификация такого хорошо зарекомендовавшего себя метода получения композитных покрытий, как последовательная адсорбция из раствора.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В первой части данной работы дан теоретический обзор создания полиэлектролитных структур, возможность функционализации их поверхности с помощью добавления наночастиц магнетита и изготовления упорядоченных структур методом комбинации импринтинга и полионной сборки.

В следующей части описаны освоенные методики приготовления растворов полиэлектролитов и PDMS-слепок, процесс капсулирования наночастиц магнетита полиэлектролитами PAH/PSS и формирования полиэлектролитных слоев на PDMS-слепке с использованием самодельной установки для послойной абсорбции полиэлектролитов и программного обеспечения Polyionica.

В заключительной части работы приведены результаты экспериментального исследования магнитных свойств полиэлектролитных микрокамер, в составе которых присутствуют частицы магнетита.

Анализ полученного спектра показал, что тепловые колебания намагниченности вызваны именно присутствием частиц магнетита. А

многомодовый режим генерации колебаний вызван, наличием строго упорядоченной структуры созданной пленки.

Таким образом, если в качестве компонентов многослойных структур использовать магнитные материалы, то существует возможность управлять параметрами многослойных структур во время работы с ними. Такие структуры могут обширно использоваться в электронике, фотонике, оптике и т.д.

Суммируя вышесказанное, установлено, что исследование магнитных эффектов полиэлектролитных микрокамер с наночастицами магнетита имеет большую перспективу в будущем и требует дальнейших исследований в области электроники, фотоники и т.д.

В заключении, хотела бы выразить благодарность лаборатории «Дистанционно управляемые системы для тероностики», моему научному руководителю Дмитрию Александровичу Горину, а также Ольге Игоревне Гусяковой за помощь в написании выпускной квалификационной работы и за предоставленную возможность провести исследования на данную тему.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

[1] Воронин Д.В. Когерентные и некогерентные магнитные возбуждения СВЧ-диапазона в нанокompозитных покрытиях, сформированных методом последовательной адсорбции гидрофобных наночастиц магнетита и гидрофильных полимерных молекул.: дис. канд. физ.-мат. наук: 01.04.03: Саратов, 2014. – 134 с.

[2] Kiryukhin, M. V.; Man, S. M.; Gorelik, S. R.; Subramanian, G.S.; Low, H. Y.; Sukhorukov, G. B. Fabrication and Mechanical Properties of Microchambers Made of Polyelectrolyte Multilayers. *Soft Matter* 2011, 7, 6550–6556.

[3] Maxim V. Kiryukhin, Shu Mei Man, Armine Tonoyan, Hong Yee Low, and Gleb B. Sukhorukov. Adhesion of Polyelectrolyte Multilayers: Sealing and Transfer of Microchamber Arrays. © 2012 American Chemical Society| *Langmuir* 2012, 28, 5678–5686.

[4] В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, М., “Наука”, 1964.

[5] Ишан Ходжаева М.М., Мхитарян Е.Л. Физическая химия. Полиэлектролиты: учебно-методическое пособие / СПбГТУРП.- СПб., 2015. – 40 с.

[6] Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, М., “Химия”, 1965.

[7] Курочкин Илья Николаевич - Структурный и функциональный аспекты бионанотехнологии, МГУ, НОЦ по нанотехнологиям МГУ, 2009.

[8] Д.А. Горин, А.М. Ященко, Ю.А. Кокшаров. Морфология поверхности, оптические и магнитные свойства мультислойных наноразмерных пленок полиэлектролит/наночастицы магнетита. *Журнал технической физики*, 2009, том 79, вып. 11. Яз. Рус.

[9] Petty M.C. *Langmuir-Blodgett films: an introduction*. Cambridge. Cambridge Univ. Press, 1996. V 234.

[10] Khomutov G.B. // *Adv. Coll. Int. Sci.* 2004. Vol. 111.P. 79.

[11] Khomutov G.B. Interfacially formed organized planar inorganic, polymeric and composite nanostructures // *Adv. Coll. Int. Sci.* 2004. Vol. 111. P.79.

[12] Decher G. Fuzzy nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites // *Science*. 1997. Vol. 277. P. 1232.

[13] Michel M., Izguierdo A., Decher G., Voegel J.-C., Schaaf P., Ball V. Layer by Layer Self-Assembled Polyelectrolyte Multilayers with Embedded Phospholipid Vesicles Obtained by Spraying: Integrity of the Vesicles// *Langmuir*. 2005. Vol. 21. N 17. P. 7854.

[14] An M., Hing J.-D. Consecutively spin-assembled layered nanoarchitecture of poly(sodium 4-styrene sulfonate) and poly(allylamine hydrochloride)// *Thin Solid Films*. 2006. Vol. 500. P. 74. *Langmuir*. 2005. Vol. 21. N 17. P. 7854.

[15] Decher G, Hong JD, Schmitt J.// *Science*. 1997. Vol. 277. P. 1232. Build up of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 3. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolyte on charged surfaces. *Thin Solid Films* 1992; 210:831 –5.

[16] Ulman A. *An Introduction on Ultrathin Films, from Langmuir Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press: Boston, 1991.

[17] А.В.Киселев. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции хроматографии. — Учеб.пособие для хим., биолог, и химико-технолог. спец. вузов. — М.: Высш.шк, 1986.— 360 с. УДК 541.183 + 543.541.

[18] Guyomard A., Muller G., Glinel K. Buildup of Multilayers Based on Amphiphilic Polyelectrolytes. *Macromolecules* 2005, T. 38, pp. 5737-5742.

[19] McAloney D.E., Studna A.A., Dudnik V., Goh C. *Langmuir* 2001, T. 17, p. 6655.

[20] Monika Schoenhoff. *Self-assembled polyelectrolyte multilayers*. Elsevier Science Ltd. Max-Planck-Institute of Colloids and Interfaces, D-14424 Potsdam Golm, Germany.

[21] G. Decher, M. Eckerle, J. Schmitt, B. Struth, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 1998, 3, 32 – 39.

[22] НОЦ по нанотехнологиям МГУ [Электронный ресурс] URL: <http://nano.msu.ru/education/courses/basics2009//> академик РАН. Р. Хохлов. Статистическая физика наносистем. (дата обращения: 16.05.2017). Загл. экрана. Яз.рус.

[23] Рамбиди Н.Г., Берёзкин А.В. Физические и химические основы нанотехнологий. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 456 с. – ISBN978-5-9221-0988-8.

[24] Zhu J., Hsu C. M., Yu Z., Fan S., Cui Y. Nanodome Solar Cells with Efficient Light Management and Self-Cleaning // Nano Letters. 2010. Vol. 6, № 9. P. 1979-1984.

[25] А. С. Сергеева, Д. А. Горин. Применение покрытий, сформированных методом полиионной сборки, в электронике. Журнал СГУ «Известия». Сер. Физика. 2013. Т. 13, вып. 2.

[26] Kim J. Y., Lee K., Coates N. E., Moses D, Nguyen T. Q., Dante M., Heeger A.J. Efficient Tandem Polymer Solar Cells Fabricated by All-Solution Processing // Science. 2007. Vol. 317. P. 222–225.

[27] Paul G. K., Bhaumika A., Patra A. S., Bera S. K. Enhanced photoelectric response of ZnO/polyaniline layer-by-layer self-assembled films // Materials Chemistry and Physics. 2007. Vol. 106. P. 360–363.

[28] Lee J. -S., Cho J., Lee C., Kim I., Park J., Kim Y. -M., Shin H., Lee J., Caruso F. Layer-by-layer assembled charge-trap memory devices with adjustable electronic properties // Nature nanotechnology. 2007. Vol. 2. P. 790–795.

[29] Olivier J. Cayre, Suk Tai Chang, and Orlin D. Velev. Polyelectrolyte Diode: Nonlinear Current Response of a Junction between Aqueous Ionic Gels // JACS articles. Published on Web 08/11/2007.

[30] Jonathan P. De Rocher, Pan Mao, Jongyoon Han. Layer-by-Layer Assembly of Polyelectrolytes in Nanofluidic Devices // Macromolecules, Vol. 43, No. 5, 2010. Received November 5, 2009; Revised Manuscript Received January 20, 2010.

[31] Mitsutani, F.; Sato, Y.; Yabuki, S.; Hirata, Y. Chem. Lett.1996, 251-252.

[32] Sun, Y. T.; Hao, E.; Zhang, B.; Gao, M.; Shen, J. Chem. Commun. 1996, 2381-2382.

[33] Lahav, M.; Gabriel, T.; Shipway, A. N.; Willner, I. J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 258-259.

[34] Cayre O. J., Chang S. T., Velev O. D. Polyelectrolyte Diode: Nonlinear Current Response of a Junction between Aqueous Ionic Gels // J. Amer. Chem. Soc. 2007. Vol. 129. P. 10801–10806.

[35] Decher, G.; Hong, J. D. Makromol. Chem., Macromol. Symp.1991, 46, 321-327.

[36] А.В. Кильдишев, В.М. Шалаев. Трансформационная оптика и метаматериалы// Журнал «Успехи Физических наук», том 181, №1, январь 2011 г.

[37] Джон Пендри. Новая Оптика, новые теории. [Электронный источник].//<http://newscientist.ru/> №4, 2011 г дата обращения 12.06.2017 г.

[38] Д.Г. Макаров, В.В. Данилов, В.Ф, Коваленко. Многослойные структуры с управляемыми магнитным полем оптическими характеристиками// Оптика и Спектроскопия//, 2014, том 97, №4, с. 632 – 636.

[39] А.В. Дроздовский, А.А. Никитин, А.Б. Устинов, Б.А. Калиникос. Теоретическое исследование сверхвысокочастотных свойств феррит-сегнетоэлектрического магнетонного кристалла//Журнал технической физики, 2014, том 84, вып. 7//P. 197 376.

[40] Drozdovskii A. V., Nonlinear spin waves in ferromagnetic films: applications for microwave signal processing (Нелинейные спиновые волны в ферромагнитных пленках: возможности применения для обработки СВЧ сигнала)/ A. V. Drozdovskii, A. V. Kondrashov, A. B.Ustinov, B. Kalinikos // Proceedings of the IEEE Russia, Northwestsection, -2011. V.1, -P. 79-83.

[41] Ustinov A.B., Kalinikos B.A., Demidov V.E., Demokritov S.O. // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 81.N 18.P. 180 406.

[42] B.V. Parakhonskiy, A. Haase, R. Antolini, Sub-micrometer vaterite containers: synthesis, substance loading, and release, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 51 (2012) 1195–1197.

[43] Yulia Svenskaya, Bogdan Parakhonskiy, Albrecht Haase, Vsevolod Atkin, Evgeny Lukyanets, Dmitry Gorin, Renzo Antolini. Anticancer drug delivery system based on calcium carbonate particles loaded with a photosensitizer, Biophysical Chemistry 182 (2013) 11–15.

[44] D. V. Volodkin, A. I. Petrov, M. Prevot and G. B. Sukhorukov, Matrix Polyelectrolyte Microcapsules: New System for Macromolecule Encapsulation Langmuir, 2004, 20(8), 3398.

[45] Gleb B. Sukhorukov, Dmitry V. Volodkin, Anja M. Gunther, Alexander I. Petrov, Dinesh B. Shenoy and Helmuth Mohwald, Porous calcium carbonate microparticles as templates for encapsulation of bioactive compounds, Journal of Materials Chemistry 2004 , 14 , 2073 – 2081.

[46] Д.В. Воронин, А.В. Садовников, Д.Г. Шукин, Д.А. Горин, Е.Н. Бегинин, Ю.П. Шараевский, С.А. Никитов. Исследование спектров тепловых магнонов в композитных материалах, содержащих наночастицы магнетита, методом бриллюэновского рассеяния света, Письма в ЖТФ, 2013, том 39, вып. 16.