

Министерство образования и науки Российской Федерации

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г.  
ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии  
и управления качеством

**ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ЛЕНГМЮРОВСКАЯ ПЛЕНКА НА  
ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЩЕТОК И ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студентки 4 курса

по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

факультета нано- и биомедицинских технологий

Портенко Юлии Сергеевны

Научный руководитель

доцент, к.ф.-м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

С.А. Климова

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д.ф.-.м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

С.Б. Вениг

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Саратов 2017

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время, как никогда, велик интерес к нанотехнологиям, которые являются перспективной областью науки и техники. В современной технике все больше требуются устройства, обладающие высокими производительными характеристиками, имеющие малый размер и хорошие эксплуатационные параметры. Естественно, что их создание невозможно без необходимой элементной базы, основу которой и должны составить различные виды материалов, производимые благодаря нанотехнологиям [1].

Фотосенсоры являются основой любого современного цифрового фотоаппарата или цифровой видеокамеры. Для того чтобы сделанный снимок появился на дисплее фотоаппарата, светочувствительный датчик должен преобразовать падающий на него свет, сфокусированный линзами объектива, в электрические сигналы. Процессор цифровой обработки сигналов преобразует сигналы с фотосенсора в набор данных, из которых и получается конечный снимок или кадр, который можно увидеть на экране [2].

В настоящее время практически все камеры мобильных телефонов, фотоаппаратов и других портативных устройств основаны на кремниевых датчиках, изготавливаемых по CMOS-технологии, т.е. по технологии, используемой для производства полупроводниковых чипов [3]. Но, у такого подхода есть один минус - некоторые электронные компоненты ячейки сенсора выступают над его поверхностью, затеняя ее, уменьшая эффективную площадь и чувствительность к свету [4].

Химический состав светочувствительного полимера может быть подобран таким образом, чтобы сенсор смог обладать максимальной чувствительностью в заданном диапазоне света, от инфракрасного к видимому и ультрафиолетовому [5].

Такие фотосенсоры с полимерным покрытием могут производиться без выполнения весьма дорогостоящей операции обработки, в ходе которой на поверхность наносят слой микролинз, позволяющих сфокусировать падающий свет [6]. На этом этапе на каждый пиксел фотосенсора в

отдельности наносится капелька жидкого полимера, который формирует линзоподобную поверхность и застывает [7]. Использование светочувствительной тонкой полимерной пленки, нанесенной равномерно по всей поверхности фотосенсора, позволяет получить еще лучшие результаты, чем нанесение микролинз [8]. При этом простота производства, дешевизна и значительно меньший уровень брака делают новую технологию весьма перспективной для изготовления сенсоров новых камер [9].

Одной из востребованных технологий по получению мономолекулярного слоя исследуемого вещества на поверхности границы раздела вода/воздух с последующим переносом в определенном фазовом состоянии на поверхность твердой подложки является технология Ленгмюра-Блоджетт [10]. Главным достоинством технологии является возможность получать много- и мультислойные тонкие пленки из разных веществ без вакуумной установки при постоянной температуре и без дополнительных электрических приспособлений. Метод позволяет ориентировать молекулы в монослоях заданным образом, обеспечивая максимальную эффективность работы сенсора [7].

В дипломной работе исследуемым объектом является раствор полимерных щеток на основе полиимид-трет-бутилметакрилата-26 (ПИ-ПТБМА-26) и раствор фталоцианина на основе меди  $Pc-Cu(I)$  для формирования слоев ленгмюровской пленки. Полимерные щетки на основе полиимида имеют редкую особенность формировать упорядоченный слой молекул за счет наличия возвращающейся деформации, благодаря растяжению среди узлов высокомолекулярной цепи [8]. Поэтому исследование полимерных щеток для образования жесткого матрикса, т.е. основы полимерных пленок, является актуальным в области совершенствования производственных технологий получения тонких функциональных покрытий и пленок различных датчиков. Фталоцианины, в свою очередь, являются уникальным фотопроводящим полимером, который широко используется в оптоэлектронике [8]. Целью работы является

получение фоточувствительной ленгмюровской пленки на основе полимерных щеток ПИ-ПТБМА-26 и фталоцианина меди  $Pc-Cu(I)$ .

Для достижения поставленной цели необходимо выполнить следующие задачи:

1. Подготовить обзор по тонким пленкам и технологии Ленгмюра-Блоджетт.

2. Подобрать полимеры, растворитель и адекватное соотношение по массе фталоцианина и полимерных щеток для получения гидрофобного молекулярного ленгмюровского слоя.

3. Подготовить раствор полимерных щеток, раствор фталоцианина и смесь растворов полимерных щеток и фталоцианина.

4. Из подобранной в массовом соотношении смеси полимеров в определенном из опытов растворителе получить ленгмюровские слои, записать изотермы сжатия.

5. Полученный молекулярный ленгмюровский слой на основе двух полимеров необходимо перенести на поверхность проводящей подложки для измерения фотопроводящих свойств полимерной пленки.

5.1. Подготовить подложки на основе стекла с индий-оловянным оксидом (ITO).

5.2. Осуществить перенос ленгмюровского слоя на основе полиимидных щеток, фталоцианина и смешанного слоя полиимидных щеток и фталоцианина на стеклянную подложку с ITO.

6. Провести измерение вольт-амперных характеристик образцов ленгмюровских пленок на основе полимерных щеток и фталоцианина, а также их смеси при освещении и без освещения.

Данная выпускная квалификационная работа содержит введение, два раздела, заключение и список использованной литературы.

Бакалаврская работа занимает 49 страниц, имеет 24 рисунка и 2 таблицы.

Обзор составлен по 40 информационным источникам.

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

Первый раздел (теоретический) представляет собой обзор литературы и состоит из следующих подразделов: полимерные щетки, определение и основные свойства фталоцианинов, технология Ленгмюра-Блоджетт, изотермы сжатия и способы переноса, фазовые переходы первого и второго рода, свойства полимерных слоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт, вольт-амперные характеристики материалов.

Второй раздел (практический) включает в себя описание эксперимента и анализ полученных данных. В данном разделе представлены следующие подразделы: условие проведения эксперимента, подготовка образцов и используемое оборудование, изотермы сжатия полимерных ленгмюровских слоев, исследование фотопроводимости образцов.

## **Основное содержание работы**

**Полимерные щетки.** Полимерные щетки (англ. «polymeric brushes») были впервые описаны примерно четыре десятилетия назад в работах израильского ученого Ш. Александра и французского ученого, лауреата Нобелевской премии П.-Ж. де Жена. С того времени начались комплексные исследования полимерных щеток различной структуры. Щетки оказались неисчерпаемым объектом, обнаруживающим все новые и новые особенности поведения, что позволяет расширить область их практического применения, особенно в качестве тонких пленок и матриц для биомолекул [2].

**Определение и основные свойства фталоцианинов.** Широкое применение для создания наноструктурированных плёнок нашли комплексы фталоцианинов. Данные материалы являются перспективными в разработке современных сенсорных устройств с управляемыми выходными параметрами за счет модификации структуры фталоцианинов [3].

**Технология Ленгмюра-Блоджетт.** Формирование тонких пленок из поверхностного мономолекулярного слоя исследуемого вещества (в основном, амфифильного) при нормальных условиях на воздухе называется технологией Ленгмюра-Блоджетт. Преимуществами данной технологии является отсутствие вакуума для большинства исследований и наличие способности получения не только моно-, но и мультимолекулярных слоев, т.е. пленок, состоящих из нескольких слоев. Технология получения пленок на основе полимерных щеток развивается, и основными параметрами, которые необходимо учитывать в процессе производства – температура окружающей среды и концентрация раствора.

Технология Ленгмюра-Блоджетт применяется для управляемого массопереноса в средах для получения композитов, преимущественно образованных неорганическими микро- и наночастицами, и базируется на многократном переносе монослоев органических соединений с границы раздела вода/воздух на поверхность твердой подложки. Применение пленок Ленгмюра-Блоджетт, состоящие из мономолекулярных слоев, позволяет

получать композитные материалы на их основе путем изменения состава, как водной субфазы, так и вводимого на его поверхность гидрофобного раствора [4].

Наиболее распространенными веществами, используемыми в технологии Ленгмюра-Блоджетт в качестве матрицы или базиса, являются жирные кислоты, мембраны, а также полимеры разного вида. В данной работе рассматривается и применяется вид полимеров, а именно, полимерные щетки, состоящие из гибкой основной цепи и регулярно привитых боковых звеньев [5].

**Изотерма сжатия и способы переноса ленгмюровских слоев.** А монослой. Предельная или удельная площадь на молекулу  $A_0$ , Одной из особенностей технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) является то, что упорядоченный монослой, вначале формируется на поверхности субфазы, а затем переносится на поверхность подложки. Поддерживая постоянную температуру возможно описать различные фазовые состояния монослоя с помощью изотермы сжатия ( $\pi$ -А изотермы), которая отражает соотношение между величиной поверхностного давления барьера  $\pi$  и удельной молекулярной площадью примерно, равна площади поперечного сечения молекулы и рассчитывается путем аппроксимации линейного участка кривой на ось X, т.е.  $A$  ( $\text{\AA}/\text{мол}$ ) при  $\pi = 0$  мН/м. Для плоскостных полимерных щеток предельная площадь считается на величину боковой цепи. Линейные участки графика  $\pi$ -А изотермы отвечают сжатию монослоя в определенных фазовых состояниях [6].

**Фазовые переходы первого и второго рода.** Фазовый переход (фазовое превращение) в термодинамике — переход вещества из одной термодинамической фазы в другую при изменении внешних условий. Значение температуры, давления или какой-либо другой физической величины, при котором происходят фазовые переходы в однокомпонентной системе, называют точкой перехода .

Примером фазового перехода могут служить изменения агрегатного состояния вещества или переходы, связанные с изменениями в составе, строении и свойствах вещества. Поскольку разделение на термодинамические фазы — более мелкая классификация состояний, чем разделение по агрегатным состояниям вещества, то далеко не каждый фазовый переход сопровождается сменой агрегатного состояния. Однако смена агрегатного состояния является фазовым переходом [7].

**Свойства полимерных слоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт.** Основными характеристиками полимерных ленгмюровских слоев, в общем виде, являются :

1. поверхностное натяжение;
2. угол смачивания (гидрофильность, гидрофобность);
3. морфология поверхности;
4. самосборка на границе раздела фаз вода/воздух.

Явления, наблюдаемые на поверхности твердых тел, определяются физико-химическими взаимодействиями фаз на поверхности раздела. В последнее время наиболее распространенным методом изучения свойств поверхности является смачивание, при котором интенсивность этих взаимодействий характеризуется, прежде всего, величиной краевого угла между поверхностями жидкости и твердого тела на границе с окружающей средой.

В зависимости от числа фаз, участвующих в смачивании, различают два основных случая. В первом случае, смачивание происходит при полном погружении твердого тела в жидкость (иммерсионное смачивание), в котором участвуют только две фазы - жидкость и твердое тело. Во втором случае происходит контактное смачивание, в котором, наряду с жидкостью, с твердым телом контактирует третья фаза - газ или другая жидкость. В первом случае интенсивность взаимодействий на поверхности твердых тел характеризуется теплотой смачивания, а во втором - величиной краевого угла,



т.е. угла между поверхностями жидкостями и твердого тела на границе с окружающей средой.

Основной характеристикой состояния поверхности твердых тел служит поверхностное натяжение  $\sigma$ , характеризующее не сосредоточенностью межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз и обуславливающее избыток поверхностной энергии [8].

**Вольт-амперная характеристика материалов.** Вольт-амперная характеристика (ВАХ) - зависимость тока от приложенного к элементу электрической цепи напряжения или зависимость падения напряжения на элементе электрической цепи от протекающего через него тока. Если сопротивление элемента не зависит от протекающего через элемент, то кривая ВАХ имеет вид прямой линии (в основном, проводящие материалы), проходящей через начало координат (закон Ома) [9].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На протяжении всей выпускной квалификационной работы были решены следующие задачи:

1. Проведен литературный поиск по технологии получения ленгмюровских слоев полимерных щеток и фталоцианинов.
2. Подобранны в массовом соотношении смеси полимеров в хлороформе для получения гидрофобного ленгмюровского слоя.
3. Получены полимерные ленгмюровские слои и определена их удельная площадь по изотермам сжатия.
4. Осуществлен перенос ленгмюровского слоя на основе полиимидных щеток, фталоцианина и смешанного слоя полиимидных щеток и фталоцианина на стеклянную подложку с ITO методом Ленгмюра-Шеффера при поверхностном давлении 25 мН/м.
5. Проведено измерение вольт-амперных характеристик образцов ленгмюровских пленок на основе полимерных щеток и фталоцианина, а также их смеси при освещении и без освещения
6. Проанализированы полученные результаты.

Настоящая выпускная квалификационная работа автора данного автореферата содержит более детальный отчет о проделанной работе.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Панин, А. В. О природе шероховатости поверхности тонких диэлектрических пленок / А. В. Панин, А. Р. Шугуров, Л. Н. Пучкарева // Журн. Физическая мезомеханика. 2000. №3. С 53-60.
- 2 Бирштейн, Т. М. Полимерные щетки / Т. М. Бирштейн // Соровский образовательный журнал. 1999. №5. С 42-47.
- 3 Рыбакова, Н. О. Получение и исследование тонких плёнок на основе фталоцианинов и их металлокомплексов / Н. О. Рыбакова // Молодой ученый. 2014. №20. С. 214-217.
- 4 Маркин, А. В. Методы исследования современных полимерных материалов: учебно-методическое пособие / А. В. Маркин. Нижний Новгород: Нижегородский госуниверситет, 2012. 24 с.
- 5 Климова, С. А. Нанокompозитные ленгмюровские слои на основе молекулярных щеток / С. А. Климова, О. А. Иноземцева, С. В. Герман, Т. С. Скосырева // Известия СГУ. 2013. Т. 13, Вып. 2. С. 69-71.
- 6 Panyukov S. Rubinstein tension amplification in molecular brushes in solutions and on substrates / S. Panyukov, P. N. Lebedev, E. V. Zhulina ect. // The journal of physical chemistry, V. 113, N 12, 2009, P. 3750–3768.
- 7 Блинов Л.М. Физические свойства и применение ленгмюровских моно- и мультимолекулярных структур / Л.М. Блинов // Успехи химии, Т. 52, Вып. 8, 1983, С.1263 – 1300.
- 8 Глуховской Е.Г. Формирование Ленгмюровских монослоев и исследование возможности их применения: дисс. на соискание ученой ст. к.ф.-м.н.: 05.27.01 / Е.Г. Глуховской // СарГУ, Саратов, 2004, С. 202.
- 9 Вольт-амперная характеристика [Электронный ресурс] // Википедия [Электронный ресурс]. URL: [https://ru.wikipedia.org/wiki/ Вольт-амперная характеристика](https://ru.wikipedia.org/wiki/Вольт-амперная_характеристика) (дата обращения 11.05.17). Загл. с экрана. Яз. Рус