

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 СЛОЕВ ГИББСА
НАНОЧАСТИЦ МЕДИ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студент 4 курса 421 группы
направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»
факультета нано- и биомедицинских технологий

Аргунова Ефима Владимировича

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

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Е.Г. Глуховской

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой
профессор, д.ф.-м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Введение. Формирование и получение монослоев поверхностно-активных веществ на границах раздела по технологии Ленгмюра-Блоджетт имеет большой интерес в современной физики, варьирование составом и свойствами таких плёнок позволяет широко применять такие структуры в разных областях науки и техники – пленки Ленгмюра-Блоджетт в виде элементов микро- и оптоэлектроники, при создании химических, биологических, пьезорезонансных сенсоров [1-3], фото- и электронорезистов высокого разрешения, в качестве диэлектрических прослоек [4, 5], и т. п.

Проводятся исследования в области получения мультислойных магнитных материалов [6], изучение состава и свойств пленок Ленгмюра-Блоджетт, содержащих ионы железа, меди и алюминия описанных в работе [7, 8], изучение монослоев жирных кислот на субфазе представленных в работах [9, 10], получение методом ЛБ матрицы нанокристаллов золота на границе вода-воздух [11], наночастиц оксида железа [12]. В работе [13] было рассмотрено получение пленок Ленгмюра-Блоджетт, содержащих разнообразные неорганические фрагменты, а также показаны возможные и реализованные пути применения данных структур. Данные исследования дают возможность получать плёнки металлов и полупроводников, которые могут быть использованы в нанотехнологии, приборостроении и других областях современной науки.

К таким структурам можно отнести монослой Гиббса, который представляет собой частично растворимое амфифильное вещество, то есть это монослой, который растворяется в одной из фаз. От монослоя Ленгмюра он отличается только растворимостью.

Получение тонких проводящих слоев Гиббса является актуальной проблемой, так как слоев с такими толщинами очень мало. Один из вариантов создания таких структур – встроить в матрицу (ПАВ) наночастицы металлов, которые обладают одним из важнейших оптических свойств – поверхностный плазмонный резонанс. Проводимость таких структур будет зависеть от каждого слоя, и расстояния между ними, поэтому очень важно контролировать толщину,

что и позволяет технология Ленгмюра-Блоджетт. Такие слои могут быть использованы, например, при разработке сенсорных слоев для сорбции частиц, возможность применения в качестве сверх проводящих слоев.

Целью выпускной квалификационной работы является изучение формирования слоев Гиббса наночастиц меди методом изотерм сжатия.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Сбор и анализ литературных источников по формированию монослоев технологией Ленгмюра-Блоджетт, рассмотрению поверхностно-активных веществ и их свойств, оптическим методам исследования наноразмерных структур, адсорбционных процессам;

2. Подготовка рабочих растворов и характеристика наночастиц меди методами спектрофотометрии, гранулометрии;

3. Исследование слоев Гиббса наночастиц меди, стабилизированных додецилсульфатом натрия, методами изотерм сжатия-растяжения при различных условиях формирования (температуры водной субфазы и концентрации раствора наночастиц).

4. Исследование стабильности слоев Гиббса наночастиц меди при различных условиях (температуры водной субфазы).

Дипломная работа занимает 51 страницу, имеет 42 рисунка и 2 таблицы.

Обзор составлен по 50 информационным источникам.

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

Первый раздел представляет собой теоретическое описание и исследование структур и их свойств на основе метода Ленгмюра-Блоджетт. Он состоит из следующих подразделов: понятие поверхностно-активных веществ, классификация ПАВ, процесс мицеллообразования, методы исследования наночастиц, адсорбционные процессы, технология Ленгмюра-Блоджетт.

Во втором разделе работы были экспериментально исследованы слои Гиббса НЧ меди. Он включает в себя такие подразделы как: синтез наночастиц меди, исследование наночастиц с помощью оптической спектроскопии,

исследование распределения наночастиц по размерам, исследование слоев Гиббса разной концентрации наночастиц меди, исследование слоев Гиббса при различной температуре.

Основное содержание работы

Получение наночастиц меди и их исследование с помощью оптической спектроскопии. Для достижения поставленной цели был проведен синтез НЧ меди методом химического восстановления гидразин гидратом, описанном в статье [14].

Исследование НЧ меди проводилось методом оптической спектроскопии на спектрофотометре SHIMADZU UV-2550 (UV-VIS spectrophotometer), а определение размеров частиц проводилось на установке Zetasizer Nano ZS.

В результате исследования был получен спектр поглощения НЧ меди, а также гистограмма распределения частиц по размерам. Данные представлены на рисунке 1.

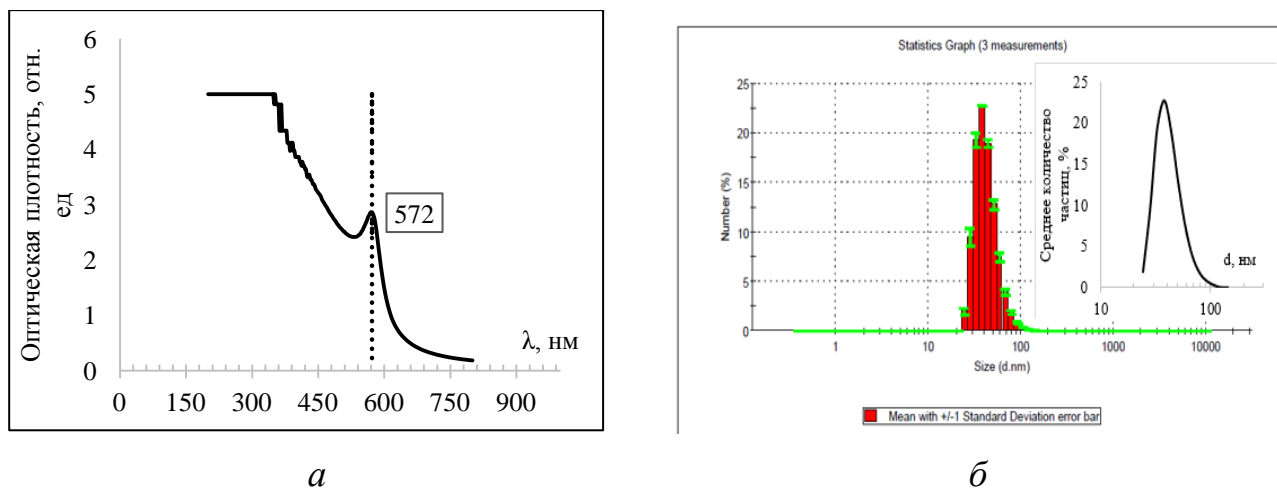


Рисунок 1 – а) Спектр поглощения наночастиц меди; б) Распределение частиц меди по размерам

Появление максимума поглощения раствора с наночастицами меди соответствует поверхностному плазмонному резонансу (ППР) – возбуждение поверхностного плазмона на его резонансной частоте внешней электромагнитной волной (в случае наноразмерных металлических структур называется локализованным плазмонным резонансом) [15, 16].

Согласно литературным данным [17] для наночастиц меди ППР наблюдается в диапазоне длин волн $\lambda = 560-590$ нм.

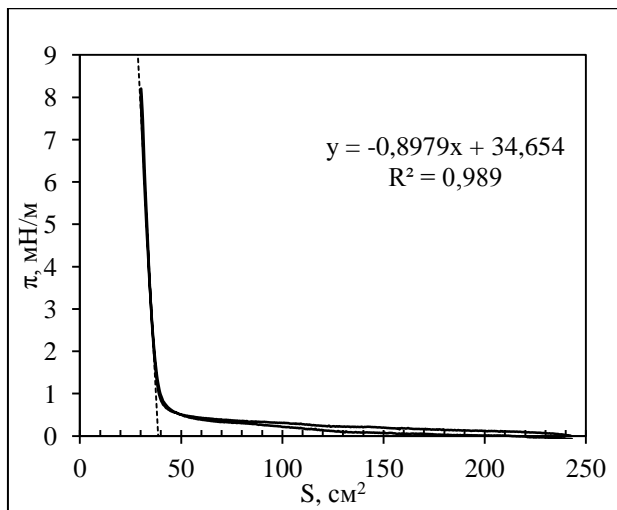
Присутствие наночастиц меди в растворе подтверждено наличием характерного максимума около 570 нм на спектре поглощения продукта синтеза.

В результате статистических расчетов средний размер частиц составил $34,39 \pm 3,98$ нм.

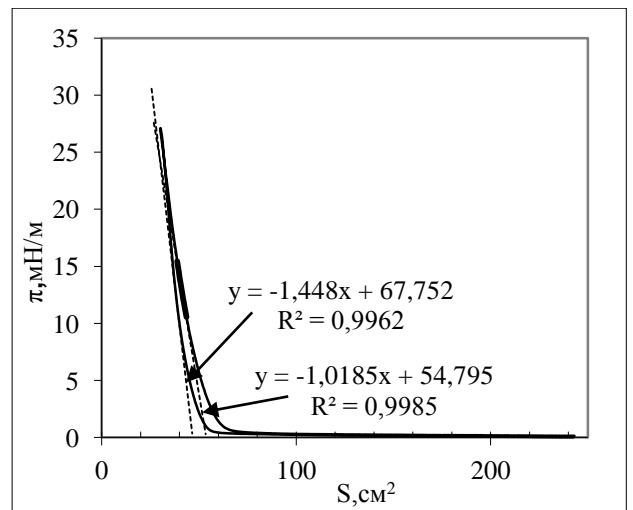
Исследование слоев Гиббса разной концентрации наночастиц меди. После предварительно подготовки ванны наливали деионизированную воду, на поверхность которой аккуратно наносили раствор наночасти меди. В данном случае проводились исследования при данных объемах: 100, 200, 500, 600, 800, 1000 мкл. После нанесения раствор аккуратно размешивали до полного растворения.

Установили двойной цикл, чтобы после сжатия сразу же начался процесс растяжения. Результаты двух измерений представлены на рисунке 2.

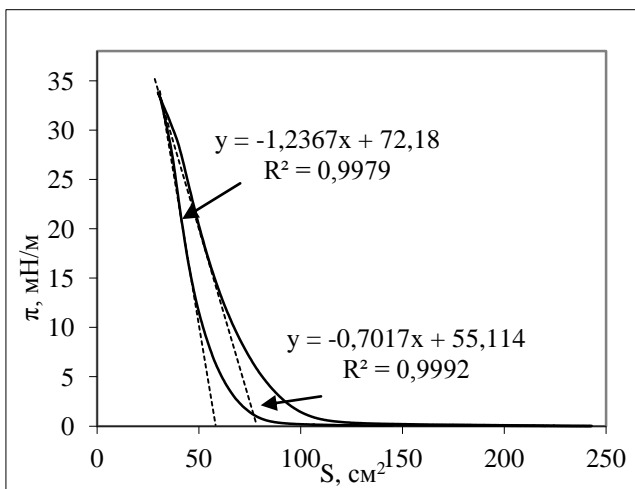
Направление обхода кривой сжатия-растяжения (рисунок 2, а) указано стрелочками и на остальных графиках было аналогичным.



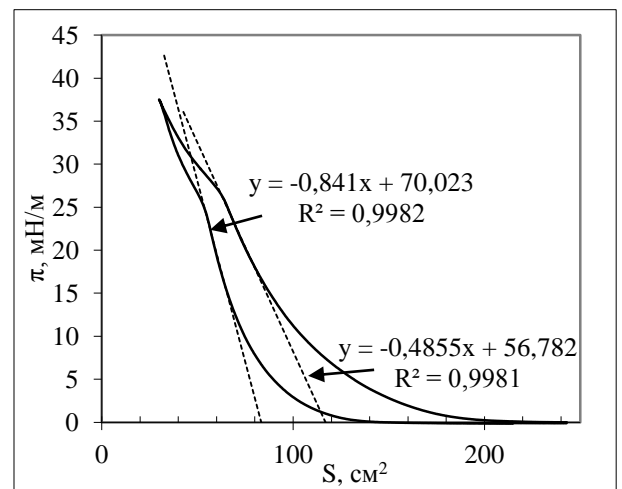
a



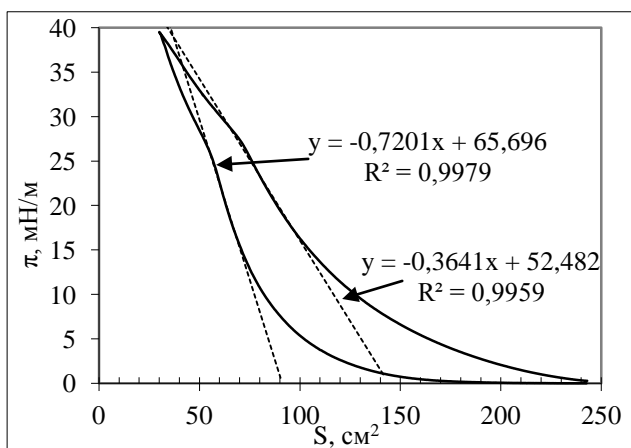
б



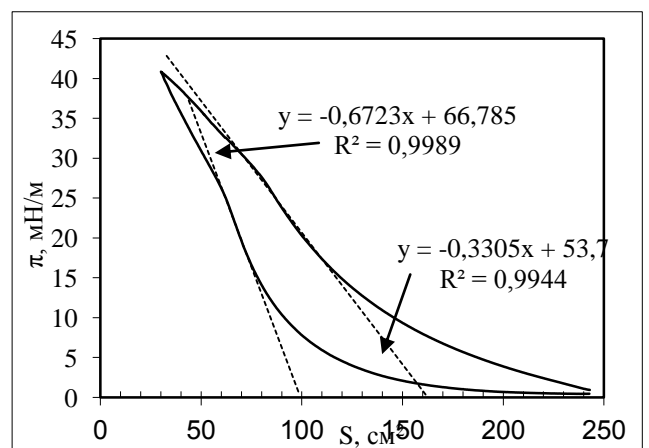
в



г



д



е

Рисунок 2 – Изотермы НЧ Си при содержании: *a* – 100 мкл; *б* – 200 мкл; *в* – 500 мкл; *г* – 600 мкл; *д* – 800 мкл; *е* – 1000 мкл в субфазе

Из полученных графиков видно, что при увеличении концентрации раствора НЧ, растет поверхностное давление слоя, достигаемое в конце сжатия.

При увеличении количества НЧ меди, оставшаяся свободная площадь для распределения молекул ПАВ меньше, чем в первом случае. Потому что большую площадь будут занимать НЧ меди, и соответственно меньше площади остается молекулам ПАВ. Следовательно, молекулы ПАВ более сильно сжимаются, более сильно упорядочиваются, и на большую величину растет поверхностное давление, что и наблюдалось в ходе эксперимента.

Исследование слоев Гиббса при различной температуре. После предварительной подготовки ванны проводилось исследование слоев концентрацией 500 мкл при температурах – 30 и 42°C. Первое измерение делается при комнатной температуре, $T = 21,5^\circ\text{C}$. Далее были произведены измерения и результаты представлены на рисунке 3.

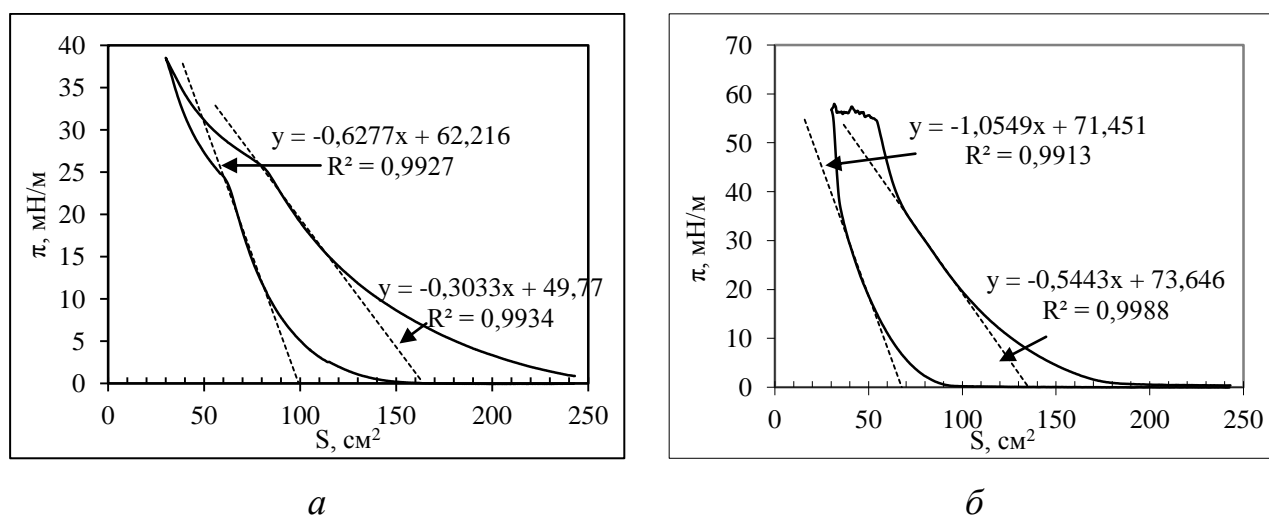


Рисунок 3 – Изотермы НЧ Си при температурах: *а* – 30°C; *б* – 42°C в субфазе

В результате проведения трех измерений были получены изотермы сжатия-растяжения. Была произведена обработка изотерм и установлено, что при увеличении температуры было выявлено смещение изотерм в левую сторону, что свидетельствует о уменьшении площади, которая приходится на одну частицу.

Также была получена стабильность $\pi(t)$ слоя НЧ меди концентрацией 500 мкл при температурах: 21,5°C (комнатная); 30°C; 42°C. Для такого исследования барьер был сжат до определенной фиксированной области и поддерживался в этом положении. В этом случае были проведены измерения поверхностного давления в зависимости от времени для трех различных постоянных областей. Для изучения стабильности слоев была фиксирована площадь: 47,37 см²; 50,96

см^2 и $58,34 \text{ см}^2$. Было установлено, что при увеличении температуры наблюдается увеличение скорости убыли поверхностного давления слоя. Результаты измерения представлено на рисунке 4.

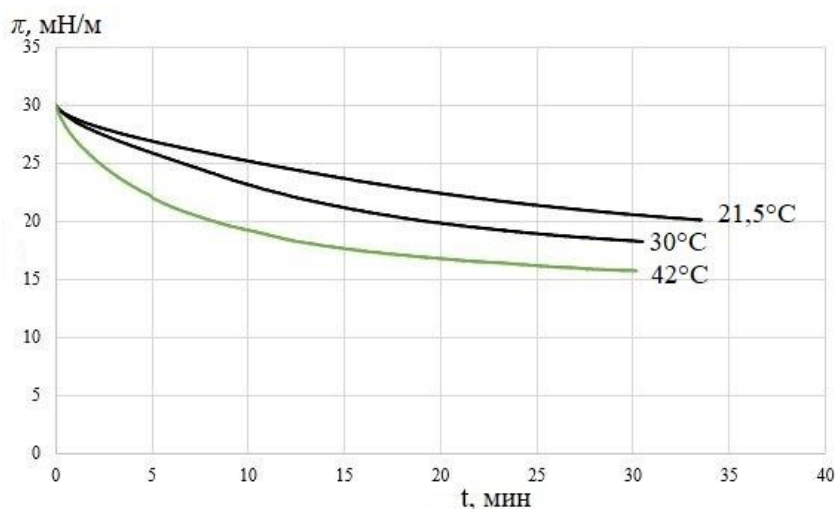


Рисунок 4 – Стабильность слоя НЧ меди с концентрацией 500 мкл при температурах: 21,5°C; 30°C; 42°C в водной субфазе

Заключение. В ходе выполнения выпускной квалификационной работы, были собраны и проанализированы литературные данные по теории поверхностно-активных веществ, адсорбционных процессах, рассмотрена и изучена технология получения монослоев Ленгмюра методом Ленгмюра-Блоджетт, а также оптические методы исследования наноразмерных структур.

Был проведен синтез наночастиц меди методом химического восстановления в присутствии ПАВ ДДС. Наличие бурого цвета раствора в процессе синтеза косвенно свидетельствовало об образовании НЧ меди.

Также данный раствор был исследован оптическими методами, а именно: методом спектрофотометрического анализа на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV-2550. По характерному пику поглощения света около 570 нм, соответствующего поверхностному плазмонному резонансу, подтверждалось наличие наночастиц меди в полученном растворе, что было согласовано с литературными данными.

Были определены средние размеры полученных НЧ методом динамического рассеяния света на анализаторе размеров частиц Zetasizer Nano-ZS, которые составили $34,39 \pm 3,98$ нм.

Методом Ленгмюра-Блоджетт были получены слои Гиббса НЧ меди и проведены исследования зависимости поверхностного давления от времени, температуры водной субфазы и концентрации раствора НЧ меди при формировании слоев.

В ходе эксперимента было установлено, что при увеличении концентрации раствора НЧ меди растет поверхностное давление слоя, достигаемое в конце сжатия. При увеличении температуры выше 30°C было выявлено смещение изотерм в левую сторону, что свидетельствует о уменьшении площади, которая приходится на одну частицу. Изучая стабильность, было установлено, что при увеличении температуры наблюдается увеличение скорости уменьшения поверхностного давления слоя.

Список использованных источников

1 Штыков, С. Н. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения / С. Н. Штыков, Т. Ю. Русанова // Российский Химический Журнал. – 2008. – Т. 32. № 2. – С. 92-100.

2 Штыков, С. Н. Применение пленок Ленгмюра-Блоджетт в качестве модификаторов пьезорезонансных сенсоров / А. В. Калач, К. Е. Панкин, Т. Ю. Русанова // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. № 5. – С. 544-548.

3 Селектор, С. Л. Внутри- и межслойный перенос энергии в планарных системах на основе дифильных производных нафталимида / Л. Б. Богданова, А. В. Шокуров, П. А. Панченко, О. А. Федорова, В. В. Арсланов // Макрогетероциклы. – 2014. № 7. – С. 311-320.

4 Osada, M. Langmuir–Blodgett Fabrication of Nanosheet-Based Dielectric Films without an Interfacial Dead Layer / K. Akatsuka, Y. Ebina, Y. Kotani, K. Ono, et al. // – 2008. – V.47. № 9. – P. 7556-7560.

5 Goloudina, S. I. Pore sealing of SiOCH ultra low-k dielectrics with polyimide Langmuir-Blodgett film / A. S. Ivanov, M. B. Krishtab, V. V. Luchinin, V. M. Pasyuta et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – 2012. – V. 1428. – P. 1-5.

6 Talham, D. R. Conducting and magnetic Langmuir-Blodgett films / Chem. Rev. – 2004. № 101. – С. 5497-5501.

7 Рожкова, Н. Г. Ленгмюровские плёнки, содержащие ионы железа, меди и алюминия (часть I) / Е. А. Рожкова, Н. Г. Суходолов, А. И. Янклович // Вестник СПбГУ. Сер. 4. – 2012. – С. 102-110.

8 Мельников, Н. Г. Монослои Ленгмюра из фосфорилированных производных фуллерена / М. В. Куликов, И. А. Нуретдинов, В. П. Губская, Л. Ш. Бережная, Г. М. Фазлеев и др. // Вестник Химия. – 2004. – С. 234-240.

9 Суходолов, Н. Г. Исследование состава монослоев жирных кислот на водной субфазе (часть I) / М. А. Янклович // Вестник СПбГУ. Сер. 4. – 2012. – С. 101-109.

10 Суходолов, Н. Г. Исследование состава монослоев жирных кислот на водной субфазе (часть II) / М. А. Янклович // Вестник СПбГУ. Сер. 4. – 2013. – С. 103-112.

11 Rao C.N.R. Soft chemical approaches to inorganic nanostructures / V.V. Agrawal, K. Biswas et al. // Pure Appl. Chem. – 2006. – V. 78. – P. 1619–1650.

12 Guo Q. Patterned Langmuir-Blodgett films of monodisperse nanoparticles of iron oxide using soft lithography / X. Teng, S. Rahman, H. Yang // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125. – P. 630–631.

13 Новые материалы, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт, и их применение в нанотехнологии и приборостроении (ч. 1. Гибридные материалы) / Н. Г. Суходолов, Н. С. Иванов, Е. П. Подольская. Научное приборостроение, – 2013, – том 23, №1 – С. 86-105.

14 Беглецова, Н. Н. Получение коллоидного раствора наночастиц меди с использованием катионного поверхностно-активного вещества / Е. И. Селифонова, А. М. Захаревич, Р. К. Чернова, Е. Г. Глуховской // Вестник ЮУПГУ – 2017. – Т9, №4. – С. 14-21.

15 Плазмонный резонанс [Электронный ресурс] : свободная энциклопедия / текст доступен по лицензии Creative Commons Attribution-ShareAlike ; Wikimedia Foundation, Inc, некоммерческой организации. – Электрон. дан. (712413 статей, 2479181 страниц, 117 104 загруженных файлов). – Wikipedia®, 2001-2019. – URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Плазмонный_резонанс (дата обращения: 30.03.2019). – Загл. с экрана. – Последнее изменение страницы: 05:19, 3 декабря 2017 года. – Яз. рус.

16 Полное внутреннее отражение [Электронный ресурс] // Центр коллективного пользования ИБГ РАН [Электронный ресурс] : [сайт]. – URL : http://www.ckpgene.ru/left/poverhnostnyyi_plazmonnyyi_rezonans/ (дата обращения: 30.03.2019). – Загл. с экрана. – Яз. рус.

17 AL-Thabaiti, S. A. Cu Nanoparticles: Synthesis, Crystallographic Characterization, and Stability / S. A. AL-Thabaiti, A. Y. Obaid, Z. Khan // Colloid Polym Sci. – 2015. – P. 12.