МИНОБРНАУКИ РОССИИ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии и управления качеством

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПЛОСКОГО КОНДЕНСАТОРА С МОНОСЛОЕМ ЛЕНГМЮРА

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студента магистратуры 2 курса 203 группы направления 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов» факультета нано- и биомедицинских технологий

Миронюк Владислава Николаевича

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

Саратов 2020

Введение. Направления исследований электрических свойств нерастворимых ленгмюровских монослоев (МС) на поверхности воды и многослойных пленок Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) на основе фосфолипидов и различных длинноцепных жирных кислот являются перспективными для создания приборов микро- и наноэлектроники, а также развития физикохимических основ новых технологий. Поверхностное давление, дипольный момент, диэлектрическая проницаемость, поляризуемость, преломление и другие характеристики МС определяются структурой поверхностно-активного вещества и организацией его на микроскопическом уровне. При этом состав МС, межмолекулярные взаимодействия, условия формирования влияют на фазовое состояние монослоя, молекулярную организацию и др. параметры монослоев на границе раздела фаз [1-3]. Физико-химические свойства МС на поверхности воды уникальны, многообразны и вызывают большой интерес. Такие системы обладают сильной анизотропией и считаются квазидвумерными, и это ограничение по размерности проявляется в структурных, электрических, оптических и др. свойствах. Для их исследований существует много методов, в том числе и бесконтактных. Очень часто в одной установке несколько методик сочетаются и реализуются одновременно. Типичным являются одновременное исследование поверхностного потенциала и поверхностного натяжения в зависимости от занимаемой монослоем площади [4], исследование МС методом изотерм сжатия сопровождается исследованиями структуры с использованием синхротронного излучения [5-7], или сочетаются с спектральными методами, такими как инфракрасной поляризационная спектроскопией [8]. Таким образом, разработка новых методик для исследования монослоев Ленгмюра на границе раздела фаз является перспективной задачей.

В настоящей работе предлагается методика исследования, основанная на регистрации обусловленных состоянием монослоя изменений электрических характеристик плоского конденсатора, в котором система «воздушный зазор – водная субфаза – монослой Ленгмюра» выполняет функции диэлектрика.

Предлагаемое развитие методики существенно расширит спектр получаемых данных о монослое (включая частотные зависимости в широком диапазоне частот) и дозволит получить данные об эффектах, связанных с изменением упаковки молекул.

Таким образом, целью работы является исследование электрических характеристик плоского конденсатора, в котором система «воздушный зазор – водная субфаза – монослой Ленгмюра» выполняет функции диэлектрика, обусловленных состоянием монослоя.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

 произвести поиск научной информации по измерению
 электрических характеристик мономолекулярных пленок на границе раздела фаз;

2. разработать установки для исследования электрических характеристик мономолекулярных пленок на границах раздела фаз вода/воздух;

3. установить связь между частотно-емкостными характеристиками и количеством поверхностно-активного вещества на поверхности воды;

4. измерить вольтамперные характеристики плоскопараллельного конденсатора с пленкой Ленгмюра, содержащей наночастицы полититаната калия между обкладками и определить ее диэлектрическую проницаемость;

5. измерить зависимость частотно-емкостных характеристик от степени сжатия монослоя жидкого кристалла.

Магистерская работа состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, общих результатов выводов, заключения и списка используемых источников. Работа изложена на 67 страницах машинописного текста и включает 37 рисунков, 69 литературного источника.

Основное содержание работы

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

Первый раздел работы посвящен литературному обзору по теме магистерской работы. Литературный обзор включает в себя теоретические особенности технологии ЛБ, а также диэлектрические свойства осажденных пленок ЛБ. Рассмотрены наиболее используемые методы для определения электрических параметров и толщин материалов, в том числе тонких пленок. Описаны основные модели и некоторые из наиболее распространённых электрических методов исследования моно- и мультимолекулярных плёнок на границе раздела фаз жидкость/газ. Приводятся основные расчетные формулы, схемы измерительных установок и аспекты измерения.

Во втором разделе работы описаны разработанные измерительные установки для исследования электрических характеристик монослоев на границе раздела фаз вода/воздух. Представлены основные результаты исследования и их анализ.

Создание установок для измерения электрических характеристик монослоев на поверхности воды. В рамках настоящей работы было разработано 3 различных установки для исследования электрических характеристик ЛБ пленок на поверхности воды.

Установка №1 (рисунок 1) содержит металлическое дно, покрытое фторопластом. На дно ванны кладется нижний электрод. С помощью винтов с пружинами прикрепляется верхнее основание из оргстекла, на которое крепится верхний электрод.



Рисунок 1 – Внешний вид установки установки №1

К верхнему и нижнему электроду подключаются провода, которые выводятся на контакты из фольгированного медного текстолита, закрепленного на листе из оргстекла, на которых устанавливаются измерительные зонды.

Площадь верхнего электрода составляет – 8,5 см², нижнего – 17,5 см². Площадь рабочей зоны ванны – 56,25 см². Воздушный зазор между электродами составляет – 6 мм. Достоинством установки является возможность изменения расстояния между электродами. Недостатком является наличие проводов, на которые наводятся электромагнитные поля и механические колебания, приводящие к возникновению шума при измерениях.

Установка №2 (рисунок 2) состоит из алюминиевого основания, которое играло роль нижнего электрода конденсатора, и на которое устанавливался один из измерительных зондов Agilent B1500A. На его верхнюю поверхность приклеено пластиковое кольцо высотой 4 мм и диаметром 34 мм. Дно и кольцо формируют миниванну Ленгмюра, в которую заливается водная субфаза. Сверху устанавливается крышка из оргстекла, на нижней стороне которой был закреплен медный фольгированный текстолит размером 10×10 мм² – верхний электрод конденсатора. В центре крышки имеется сквозное отверстие, через которое второй измерительный зонд Agilent A1500B приводился в контакт с верхним электродом.



Рисунок 2 – Внешний вид установки №2

Также на крышке имелось отверстие для закапывания жидкости. Оно было сделано в стороне от центрального отверстия, чтобы исключить возможность касания верхнего электрода иглой шприца при закапывании рабочего раствора. Для расчета принимались следующие геометрические параметры установки: площадь верхнего электрода – 1 см²; площадь рабочей зоны ванны – 4,4 см²; воздушный зазор между электродами – 4 мм. Достоинством такой установки было отсутствие шума при измерениях; недостатком – фиксированное расстояние между электродами.

В целях исследования зависимости частотно-емкостных характеристик от степени сжатия MC, был апробирован третий вариант установки, внешний вид которой представлен на рисунке 3. В этом варианте часть установки KSV NIMA Trough KN-2002 – «корыто», было помещено непосредственно в измерительный бокс зондовой станции Cascade Microtech. Таким образом, можно формировать и исследовать ленгмюровские MC на поверхности водной субфазы, с одновременной записью электрических характеристик и изотерм сжатия.



Рисунок 3 – Внешний вид ванны ЛБ в измерительном коробе (установка №3)

Корыто установки KSV NIMA Trough KN-2002 выполнена из фторопласта и оснащена барьерами для ручного сжатия MC, а также двумя электродами. К подвижной рамке из оргстекла прикреплялся верхний электрод из медного фольгированного текстолита площадью – 8,5 см². На дно ванны укладывался электрод от установки KSV NIMA Surface Potential Sensor (SPOT). Для контроля поверхностного натяжения использовался датчик MicroTM FM-02 с лазерно-лучевой системой детектирования. В этом случае для расчета электрических параметров монослоев принимались следующие сходные геометрические параметры: воздушный зазор между электродами – 7 мм, площадь рабочей зоны ванны – 273 см².

Полученные результаты и обсуждение. Первым экспериментальным этапом было выяснение принципиальной возможность проведения измерений такого рода, в частности достаточности чувствительности измерительной части (анализатора параметров Agilent B1500A) к наличию МС на поверхности воды и изменениям его плотности. На этом этапе была исследована влияние количества вносимой арахиновой кислоты (АК) на поверхность воды на частотно-емкостные характеристики системы «воздушный зазор – водная субфаза – монослой Ленгмюра».

Для этого эксперимента использовалась установка №1 – миниванна круглой формы (рисунок 2).

Измерения частотно-емкостных характеристик проводились с помощью анализатора полупроводниковых приборов Agilent B1500A. В программе EasyEXPERT устанавливали следующие параметры измерений: диапазон частот от 1 кГц до 5 МГц; тестирующее переменное напряжение – 25 мВ и менее.

В миниванну заливалась деионизированная вода с удельным сопротивлением 18,2 МОм×см, pH=6, с температурой 25°С.

На поверхность воды закапывался раствор АК в хлороформе с концентрацией 10⁻³ М. При закапывании варьировался объем раствора АК от 2 мкл до 20 мкл с шагом 2 мкл. На этом этапе не предполагалось использование датчиков типа весов Вильгельми для точного контроля поверхностного натяжения в минивание. В связи с этим на основе ранее полученных изотерм сжатия были рассчитаны количества АК, при которых на фиксированной площади молекулы должен был сформироваться слой в различной степени конденсации начиная ОТ разреженного мономолекулярного слоя до формирования мультислойной пленки (аналог коллапса в методе изотерм сжатия).

Ha рисунке 4 показаны частотно-емкостные характеристики В полулогарифмических координатах. Как и ожидалось, изменение емкости зависит от объема вносимого раствора или от поверхностной концентрации молекул. Однако, как показали эксперименты, связь изменения емкости с величиной вносимого объема является неоднозначной для исследованного частотного диапазона: в диапазоне 1-100 кГц емкость снижается равномерно с количеством вносимого вещества и изменения составляют около 5% от максимального значения емкости (без МС), на больших частотах такая закономерность нарушается и изменения составляют до 80%. Для объяснения причин такого нарушения необходимы более детальные исследования, с зависимостей от степени записью частотно-емкостных сжатия MC с одновременной записью зависимостей поверхностного натяжения И поверхностного потенциала.



Рисунок 4 – Зависимость частотно-емкостных характеристик от объема раствора АК вносимого на поверхность воды (номера кривых 1; 2 ... 11 соответствуют объемам 0; 2 ... 20 мкл, с шагом 2 мкл)

Таким образом, была показано, что емкостные измерения могут дать информацию о наличии монослоя на поверхности воды и от количества вещества его образующего. Также в работе было проведено исследование вольтамперных характеристик (ВАХ) монослоя с включениями наночастиц полититаната калия (ПТК).

Коллоидный раствор ПТК в матрице АК дробили с помощью ультразвука. Время воздействия ультразвука составляло от 1 до 10 мин. По истечении определенного времени из общего объема отбиралась проба для исследования распределения частиц по размерам на Zetasizer Nano ZS. В таблице 1 приведена зависимость размера частиц ПТК от времени дробления, полученные на Zetasizer Nano ZS.

Таблица 1 – Зависимость размера частиц ПТК от времени дробления

Время, мин.	1	4	7	10
Размер частиц, нм	289,6	311,1	376,5	856,4

Измерения I(V) и C(f), сперва проводились с воздушным конденсатором, после чего в ванну заливали воду. Далее на поверхность водной субфазы закапывался коллоидный раствор ПТК в матрице АК разведенный в хлороформе до концентрации 10^{-3} М. После испарения хлороформа измерения проводились повторно.

ВАХ были измерены на установках № 1 и № 2. По полученным данным можно видеть нелинейность и гистерезис. С каждым последующим закапыванием коллоидного раствора увеличивается емкостная составляющая тока.

Из уравнения линии тренда были рассчитаны сопротивления утечки R_{ym} , а также вычислены постоянные времени цепи τ по формуле (1)

$$\tau = R_{\rm yT} C. \tag{1}$$

Были рассчитаны диэлектрические проницаемости воды и пленок ПТК и АК на поверхности воды. Подбор значения ε_1 проводился с учетом известного значения диэлектрической проницаемости воды равного 81 (для 20°С), измеренных в низкочастотном диапазоне. Для данных измеренных с помощью установки №1 ε_1 выбиралось равным 14,5 (таблица 2), для установки №2 ε_1 равнялось 2,2 (таблица 3).

Установка №1						
Вещество	З	τ, пс	R_{ym} , Ом			
Воздух	1	30,4	37,1			
Вода 20 мл	81,4	10,1	12,3			
ПТК+АК 20 мкл	17,0	8,8	10,7			
ПТК+АК 30 мкл	18,4	8,2	10,0			
ПТК+АК 40 мкл	20,5	7,9	9,7			

Таблица 2 – Параметры, измеренные с помощью установки №1

Таблица 3 – Параметры, измеренные с помощью установки №2

Установка №2					
Вещество	ε	τ, пс	<i>R_{ym}</i> , Ом		
Воздух	1	22,1	56,8		
Вода 2 мл	80,2	37,4	18,1		
ПТК+АК 5 мкл	66,6	35,8	17,8		
ПТК+АК 10 мкл	81,1	37,1	17,8		
ПТК+АК 15 мкл	146,4	38,5	17,6		
ПТК+АК 20 мкл	448,9	34,3	15,0		

По данным ИЗ таблицы 2 и таблицы 3, видно, что значения диэлектрической проницаемости сильно различаются. Это различие может быть связано с большим количеством раствора ПТК и АК на поверхности воды в установке №2, по сравнению с количеством раствора в установке №1. Постоянная времени цепи и сопротивление утечки также увеличивается с закапыванием коллоидного раствора каждым на поверхность воды. Возникновение электрических утечек при измерении может быть связано с такими факторами как: утечка из-за проводимости через воздух (возникает за счет поляризации молекул воды в момент испарения), утечки через внешние и внутренние части измерительных установок.

Для исследования взаимосвязи частотно-емкостных характеристик от степени сжатия МС, в качестве материала монослоя было выбрано вещество 4'октил-4-бифенилкарбонитрил (8CB)растворенное В хлороформе ДО 10⁻³ M. B субфазы концентрации качестве водной использовалась деионизированная вода с удельным сопротивлением 18,2 МОм×см, pH=6 при температуре 25 °С.

В работе была построена изотерма сжатия жидкого кристалла 8СВ, по которой отчетливо можно увидеть 3 области соответствующие фазовым переходам жидкого кристалла 8СВ процессе сжатия. Значения величин изотермы сжатия (поверхностное давление и площадь на одну молекулу) совпадают с приведёнными в работе [11,12]. Область 1 соответствует формированию газовой фазы MC, в этом случаем поверхностное давление равно 0 мН/м. В области 2 поверхностное давление резко возрастает от 0 мН/м до коллапса 5 мН/м, что соответствует площади, приходящиеся на одну молекулу от 62 нм² до 47 нм². В области (III) между 0,42 нм² и 0,22 нм² начинается образование жидкокристаллических многослойных слоев и происходит рост поверхностного давления от 5 мН/м до 6,3 мН/м.

В работе приведена зависимость частотно-емкостных характеристик от площади на одну молекулу, измеренная в области формирования монослоя 8CB $(A = 62 - 47 \text{ нм}^2)$.

По построенным зависимости видно, что емкость системы колеблется в области частот от 1 кГц до 1 МГц. Стоит отметить, что во время измерения зависимости в диапазоне от 1 МГц до 3 МГц поверхностное давление скачкообразно менялось в пределах $\pm 0,5$ мН/м.

Предполагается, что это может быть связано с переориентацией молекул жидкого кристалла, под воздействием переменного электрического поля и возникновением эффектов поляризации [13]. В области высоких частот от 1 МГц до 5 МГц наблюдается рост емкости по экспоненциальному закону.

Заключение. При выполнении магистерской работы были собраны и проанализированы интернет-источники, оригинальные научные статьи, монографии в области исследования пленок ЛБ. Описаны основные модели и некоторые из наиболее распространённых электрических методов исследования моно- и мультимолекулярных плёнок на границе раздела фаз жидкость/газ. Анализ литературных источников демонстрирует интерес практического использования ЛБ пленок в нано и -микроэлектронике, что приводит к выводу о необходимости создания новых методов исследования MC.

Проведено исследование электрических характеристик плоского конденсатора, в котором система «воздушный зазор – водная субфаза – монослой Ленгмюра» выполняет функции диэлектрика, обусловленных состоянием монослоя. Разработаны три установки для проведения измерений электрических характеристик монослоев на границе раздела фаз воздух/вода.

Получена зависимость между количеством АК вносимой на поверхность воды и частотно-емкостными характеристиками. Связь изменения емкости с величиной вносимого объема является неоднозначной для исследованного частотного диапазона: в диапазоне 1-100 кГц емкость снижается равномерно с количеством вносимого вещества и изменения составляют около 5% от максимального значения емкости (без MC), на больших частотах такая равномерность нарушается, и изменения составляют до 80%.

Описаны методы исследования электрических характеристик МС на границах раздела фаз вода/воздух и получена формула для вычисления относительной диэлектрической проницаемости монослоев на поверхности воды. Измерены вольтамперные характеристики воздушного конденсатора, и конденсатора, в котором в качестве диэлектрика использовался слой из ПТК и АК на поверхности воды.

Полученные значения относительной диэлектрической проницаемости, сильно различаются. Это различие может быть связано с большим количеством раствора ПТК и АК на поверхности воды в установке №2, по сравнению с количеством раствора в установке №1.

Рассчитаны значения сопротивления утечки и постоянной времени цепи исследуемой системы. Постоянная времени и сопротивление утечки увеличивается с каждым закапыванием коллоидного раствора на поверхность воды. Возникновение электрических утечек может быть связано с такими факторами как: утечка из-за проводимости через воздух (возникает за счет поляризации молекул воды в момент испарения), утечки через внешние и внутренние части измерительных установок.

Измерены зависимости частотно-емкостных характеристик от степени сжатия МС жидкого кристалла 8СВ. На полученной зависимости емкость колеблется в области частот от 1 кГц до 1 МГц. Выявлено, что в процессе измерения зависимости, в диапазоне от 1 МГц до 3 МГц, поверхностное давление скачкообразно менялось в пределах \pm 0,5 мН/м. Предполагается, что это может быть связано с переориентацией молекул жидкого кристалла, под воздействием переменного электрического поля и возникновением эффектов поляризации. В области высоких частот от 1 МГц до 5 МГц наблюдается рост емкости по экспоненциальному закону.

Список использованных источников

1 Al-Alwani, A. J. K. Formation and optoelectronic properties of graphene sheets with CdSe/CdS/ZnS quantum dots monolayer formed by Langmuir-Schaefer hybrid method / A. S. Chumakov, O. A. Shinkarenko, I. A. Gorbachev, M. V. Pozharov, S. B. Venig, E. G. Glukhovskoy // Applied Surface Science. - 2017. - V. 424, № 4. - P. 222-227.

Chumakov, A. S. The Formation of Quantum Dots - Liquid Crystal monolayers by Langmuir-Blodgett method / A. J. K. Al-Alwani, I. A. Gorbachev,
A. V Ermakov, O. A. Shinkarenko, N. N. Begletsova, A. A. Kolesnikova,
E. G. Glukhovskoy // J. Phys.: Conf. Ser. - 2017. - V. 917, № 4. - P. 1-6.

3 Gorbachev, I. A. Studying of Quantum Dots Langmuir Monolayers Stability at the Different Subphase Temperature / S. N. Shtykov, G. G. Brezesinski, E. G. Glukhovskoy // BioNanoSci. - 2017. - V. 7, № 2. - P. 686-691.

4 Shapovalov, V.L. Breakdown of the Gouy-Chapman model for highly charged Langmuir monolayers: counterion size effect / V. L. Shapovalov, G. Brezesinski // J Phys Chem B. - 2006. - V. 110. - P. 10032-10040.

Блинов, Л. М. Физические свойства и применение ленгмюровских моно-и мультимолекулярных структур / Л. М. Блинов // Успехи химии. - 1989. - V. 127, № 7. - С. 713-735.

6 Львов, Ю. М. Ленгмюровские пленки – получение, структура, некоторые применения / Ю. М. Львов, Л. А. Фейгин // Кристаллография. - 1987.
- Т. 32, № 3. - С. 800-817.

7 Erokhin, V. Synchrotron study of heat induced order in protein Langmuir–Blodgett films / V. Erokhin, S. Carrara, S. Guerzoni, P. Ghisellini, C. Nicolini // Thin Solid Films. - 1998. - V. 327, № 3. - P. 636-643.

8 Mendelsohn, R. Infrared reflection–absorption spectroscopy: Principles and applications to lipid–protein interaction in Langmuir films / R. Mendelsohn, G. Mao, C. R. Flach // Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes. -2010. - V. 197, № 2. - P. 107-130.

9 Keysight Technologies [Электронный ресурс] : сайт компании / текст доступен по лицензии Keysight Technologies ; 2000- . - URL : https://www.keysight.com (дата обращения: 09.06.2020). - Загл. с экрана. - Яз. рус.

10 Водсворф, А. Справочник по параметрическим измерениям / А. Водсворф. - UK. : Agilent Technologies, 2012. - 126 с.

Viswanath, P. Spreading and retraction dynamics of a dye doped smectic liquid crystal domain at the air-water interface / P. Viswanath, K. A. Suresh, B. Kumar // Soft Matter. - 2012. - V. 8. - P. 51-84.

12 Chumakov, A. S. Temperature and mixing ratio effects in the formation of CdSe/CdS/ZnS quantum dots with 4'-n-octyl-4-p-cyanobiphenyl thin films / A. S. Chumakov, A. J. Al-Alwani, I. A. Gorbachev, A. V. Ermakov, A. A. Kletsov, E. G. Glukhovskoy, A. V. Kazak, N. V. Usol'tseva, S. N. Shtykov // BioNanoSci. -2017. - V. 7. - P. 666 - 671.

13 Водсворв, А. Основы измерения диэлектрических свойств материалов: заметки по применению / А. Водсворф. - UK. : Agilent Technologies, 2012. - 36 с.