

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕРМИЧЕСКАЯ
СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАНИЛИНА ФОРМИРУЕМЫХ ИЗ АКТИВНОЙ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ**

© 2016 г. А.А. РОГАЧЕВ, П.А. ЛУЧНИКОВ*, Н.Г. РИМАШЕВСКИЙ

Белорусский государственный университет транспорта, г. Гомель,

*Московский технологический университет (МИРЭА)

Введение

Электропроводящие материалы на основе полисопряженных полимеров используются в качестве защитных покрытий компонент электронных схем, антистатических и поглощающих электромагнитное излучение слоев, оптоэлектронных устройств, при изготовлении суперконденсаторов, биологических и химических сенсоров [1-3].

В настоящее время активно разрабатываются вакуумные плазмохимические методы [4-6], позволяющие формировать слои на основе полимеров с уникальными физико-химическими свойствами, такими как полианилин (ПАНИ), нанесение которых другими способами затруднительно. Методы получения пленок из раствора с использованием растворителя, *xylene*, *m-cresol* или *N-methyl-2-pyrrolidone* также имеют ряд нерешенных проблем, поскольку затруднено удаление растворителя при сушки пленки и в вакууме он полностью не десорбируется [7], что приводит к высокой неоднородности структуры проводящих участков, образованных путем окисления, либо восстановления [8].

Предварительно было установлено, что среди безрастворных вакуумных плазмохимических способов синтеза полианилиновых слоев можно выделить метод осаждения из активной газовой фазы [9-11], формируемой путем электронно-лучевого распыления механической смеси ПАНИ и хлорсодержащего соединения. Такой метод, позволяет в едином технологическом цикле проводить как протонирование непроводящей эмеральдиновой формы ПАНИ так и допирование его соответствующими наночастицами металлов, например серебра, золота, меди и др.

В работе рассмотрены вопросы молекулярной структуры и термоактивационной релаксации формируемых нанокпозиционных слоев на основе ПАНИ и их особенностей молекулярного и электропроводящего состояния при температурах до 100 °С.

Образцы и методы исследования

Пленочные покрытия на основе ПАНИ формировали из активной газовой фазы, генерируемой электронно-лучевым диспергированием механической смеси полианилина (ПАНИ, основание эмеральдина $M_w = 5000$, Aldrich) и хлорида алюминия ($AlCl_3$) или серебра ($AgCl$) [9, 11]. Толщина композиционных покрытий составляла 70...160 нм, которую контролировали в процессе нанесения на подложку с помощью кварцевого измерителя толщины (КИТ). Для измерения электропроводности и вольтамперных характеристик пленки осаждались на подложку с встречно-штыревыми электродами в виде конденсатора с платиновыми электродами (высотой 220 м, шириной 50 км, шагом 20 км).

Молекулярная структура осаждаемых покрытий исследовалась методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрофотометра *Vertex-70 (Bruker)* с использованием стандартной ячейки на пропускание и рамановского спектрометра *SENTERRA (Bruker)* с лазером возбуждения 532 нм и мощностью 5 мВт. УФ-ВИД спектроскопические исследования проводили с помощью спектрофотометра *Cary-50 (Varian)* на просвет.

Измерения проводили с помощью измерителя иммитанса E7-20 при пошаговом изменении частоты f в диапазоне 25...106 Гц с измерительным сигналом в 1 В. Шаг изменения частоты до 1 кГц составлял 1 Гц. С целью автоматизации процесса измерения, визуализации и сохранения в цифровом виде результатов измерения прибор подключался через COM-порт к компьютеру.

Температурные зависимости снимались при выбранной температуре после ее стабилизации в течение не менее 30 мин. На каждом частотном шаге измерялось полное сопротивление Z и угол фазового сдвига φ между током и напряжением U исследуемого конденсатора. Значения действительных Z' и мнимых Z'' составляющих сопротивления, проводимости, комплексного электрического модуля, комплексной диэлектрической проницаемости ϵ рассчитывали на основе известных выражений для импедансной спектроскопии [12, 13].

Результаты исследований и их обсуждение

Анализ ИК-спектров покрытий сформированных с использованием основания эмеральдина и его смеси с хлоридом серебра или алюминия, позволил установить ряд различий. Установлено у покрытий ПАНИ и ПАНИ+AlCl₃ поглощение в области 3390 см⁻¹, что характеризует наличие в структуре покрытия свободных вторичных групп амина (-NH-), а также полоса при 3290 см⁻¹ ответственная за валентные колебания -NH- группы связанной межмолекулярной или внутримолекулярной водородной связью [14]. Наличие таких связей является одним из признаков процессов самоорганизации и сложной гетероароматической олигомерной структуре. Интенсивности данных групп у покрытий ПАНИ+AgCl значительно ниже. Для данных систем характерно более интенсивное поглощение в частотной области 3200...2600 см⁻¹, ответственной за колебания производных аминов с положительно заряженным атомом азота, а также в области частот 1100...1160 см⁻¹, которая характеризует степень делокализации электронов, и свидетельствуют о наличии проводящих областей в покрытиях на основе полианилина [15, 16]. Можно отметить, что интенсивность полосы при 1160 см⁻¹ пропорциональна степени протонирования цепи ПАНИ [16]. Полоса поглощения около 1300 см⁻¹, ответственная за плоскостные колебания C-N групп в дизамещенных аминоструктурах, так же при протонировании усиливается, что связано с увеличением дипольного момента данных колебаний в присутствии положительных ионов H⁺. Сильно выраженное плечо около 1340 см⁻¹, которое отсутствует у покрытий ПАНИ и ПАНИ+AlCl₃, может быть связанной со специфическим взаимодействием атомов серебра с атомами азота основной цепи ПАНИ [16].

Анализ полученных данных Рамановской спектроскопии подтверждают данные ИК-спектроскопии о высокой степени протонирования формируемых покрытий на основе ПАНИ.. Об этом свидетельствует широкий пик около 1623 см⁻¹, относимый к C-C колебаниям бензоидного кольца при протонировании.

В электронном спектре покрытия (рис. 1), осажденного в процессе электронно-лучевого диспергирования основания эмеральдина, присутствует полоса < 300 нм, отнесенная к поглощению лейкоэмеральдиновой (не окисленной) формы ПАНИ, полоса при 325 нм обусловлена π-π* переходами в бензольных кольцах протонированной эмеральдиновой (частично окисленной) формы, мало интенсивные полосы поглощения с максимумом вблизи 560 и 665 нм, характерные для хинониминных фрагментов [17].

Допирование хлористым серебром или алюминием покрытий ПАНИ приводит к появлению в структуре покрытия катион-радикалов (вблизи 425 нм), поляронов (вблизи 780 нм), делокализованных катион-радикалов (> 800 нм), свидетельствующих о наличии проводящих состояний ПАНИ [18]. Можно отметить, что полоса поглощения при 400 нм относится к пику поверхностного плазмонного поглощения преимущественно сферических наночастиц серебра [19]. Незначительные изменения при нагреве до 100 °C наблюдаются в спектрах пропускания по данным УФ-ВИД спектроскопии.

Исследование температурных зависимостей спектров импеданса позволило определить механизм проводимости синтезированных покрытий на основе ПАНИ. С целью исключения процессов термической деструкции тонкой пленки ПАНИ изменение

температуры проводили в узком интервале 25...85° С в вакуумной камере при давлении $\sim 10^{-2}$ Па. Установлено, что в исследуемом температурном интервале изменения действительной части проводимости синтезируемого покрытия PANI+AlCl имеют схожий характер (рис. 2). С ростом частоты значения проводимостей нелинейно возрастают. С увеличением температуры проводимость покрытия также возрастает.

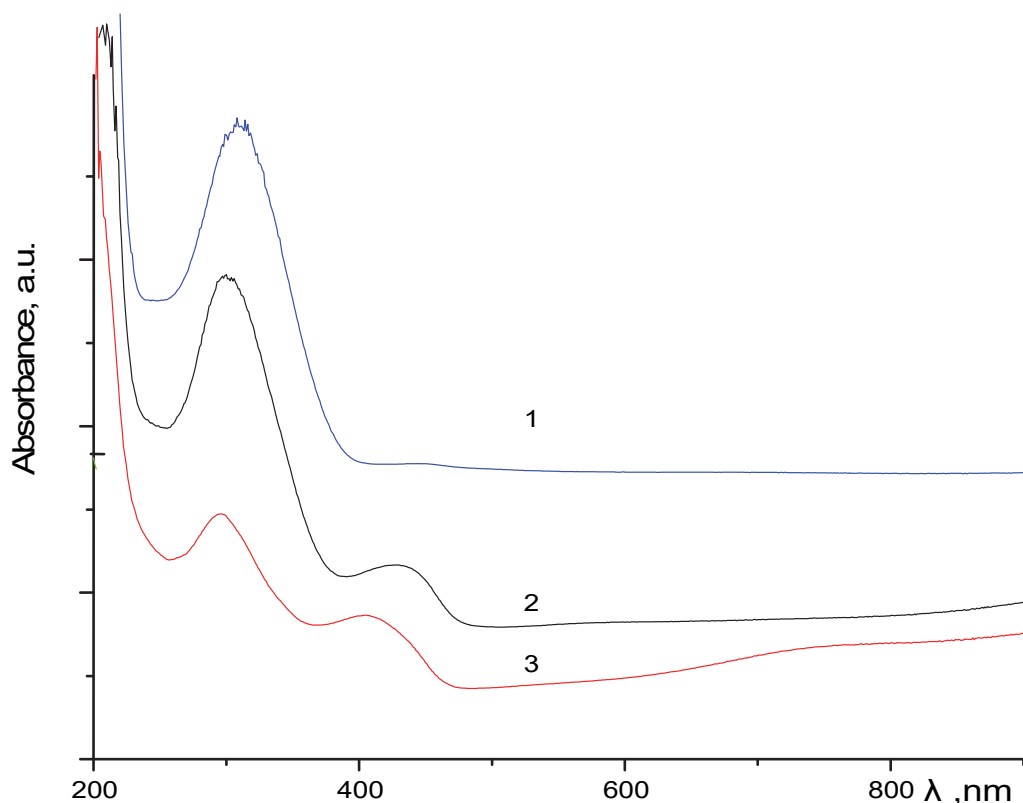


Рис. 1. УФ-ВИД спектроскопия покрытий на основе ПАНИ: а) – ПАНИ (1), ПАНИ+AlCl₃ (2), ПАНИ+AgCl (3) при 30 °С.

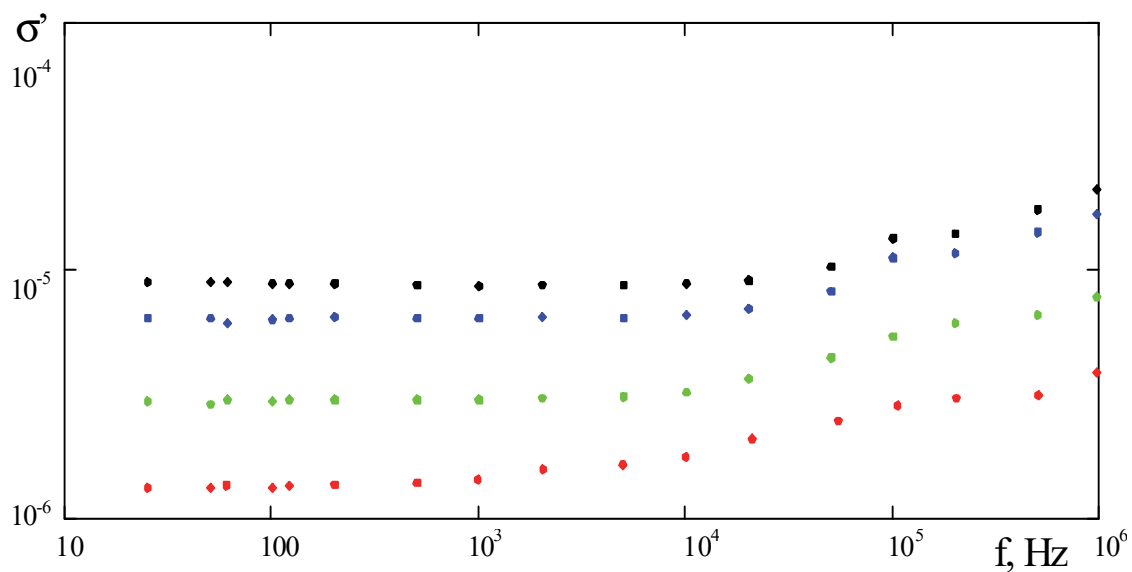


Рис. 2. Частотные зависимости действительной σ' составляющей электрической проводимости при температурах (● 25, ● 45, ● 65, ● 85 °С) для покрытия PANI+AgCl.

Анализ полученных данных показал, что температурная зависимость электропроводности постоянного тока покрытий PANI хорошо описывается уравнением $\sigma_{dc} = \sigma_{dc0} \cdot \exp(-E_{dc}/kT)$, где σ_{dc0} – предэкспоненциальный множитель, E_{dc} – энергия активации носителей заряда постоянного тока, k – постоянная Больцмана. Рассчитанная величина энергии активации носителей заряда постоянного тока E_{dc} составила для покрытий ПАНИ+AlCl и ПАНИ+AgCl соответственно 0,13 и 0,11 эВ, что значительно ниже значения найденного для блочной соли PANI равное 0,453 эВ [20]. Такая Аррениусовая зависимость соответствует модели зонной проводимости или переносу между ближайшими соседями, которая с успехом применялась для описания проводимости полупроводников [21]. Меньшие значения энергии активации свидетельствуют, прежде всего, о высокой ориентацией [22] слоев, хотя они и характеризуются высокой дефектностью, более широким распределением по размерам молекулярных цепочек ПАНИ, что подтверждает также сравнительный анализ ИК- и УФ-спектров и согласуется с выводами о формировании олигомерной структуры покрытия.

Наблюдаемое увеличение электрической проводимости непосредственно матрицы ПАНИ может быть связано с ростом ориентации формируемых слоев [22, 23], когда в тонком приповерхностном слое толщиной до ~ 100 нм наблюдается максимальная ориентация осаждаемых из газовой фазы композиционных слоев, содержащих наночастицы серебра.

Выводы

Анализ молекулярной структуры нанесенных покрытий позволил установить, что для покрытий ПАНИ+AgCl характерна большая степень межмолекулярного или внутримолекулярного взаимодействия между аминными группами цепи.

Установлен термоактивационный характер проводимости нанокпозиционных покрытий ПАНИ+AgCl – преимущественно прыжковый механизм переноса зарядов. Повышение электропроводности связано с наличием нанокластеров серебра, которые способствуют туннельному транспорту носителей заряда всей тонкопленочной системы.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант № Т16КИГ-001).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jing Xu, Jie Xiao, Zhiye Zhang [et al]* Modified polyaniline and its effects on the microstructure and antistatic properties of PP/PANI-APP/PPP composites / // Journal of Applied Polymer Science. V. 131, Issue. 2014. V. 17. № 5. P. 1456–1463.
2. *Yakuphanoglu F., Senkal B.* Electronic and thermoelectric properties of polyaniline organic semiconductor and electrical characterization of Al/PANI MIS diode. // J. Phys. Chem. 2007. V. 111. P. 1840.
3. *Shishov M.A., Moshnikov V.A., Sapurina I.Yu.* Deposition of polyaniline layers with controlled thickness and morphology by in situ polymerization. Russian Journal of Applied Chemistry. 2013. V. 86. № 1. P. 51-62.
4. *Иванов В. И., Лучников П. А., Сигов А. С.* Ионные технологии в производстве изделий электронной техники / под ред. А. С. Сигова. Москва, 2010. 206 с.
5. *Рогачев А.А., Лучников П.А., Рогачев А.В.* Особенности формирования наноразмерных фторполимерных пленок из газовой фазы на начальной стадии роста // Наноматериалы и наноструктуры - XXI век. 2010. Т. 1. № 1. С. 35–44.
6. *Лучников П.А., Рогачев А.А., Лучников А.П.* Модификация поверхностного рельефа вакуумных фторполимерных пленок в процессе их роста направленной электронной обработкой // Известия высших учебных заведений. Физика. 2008. № 11-3. С. 145–147.

7. *Chen S.A., Lee H.T.* Polyaniline plasticized with 1-methyl-2-pyrrolidone: structure and doping behavior // *Macromolecules*. 1993. V. 26 (13). P. 3254–3261.
8. *Moon G.H., Seung S.I.* Dielectric Spectroscopy of Conductive Polyaniline Salt Films // *Journal of Applied Polymer Science*. 2001. V. 82. P. 2760–2769.
9. *Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Лучников П.А., Рогачев А.В.* Структура вакуумных композиционных покрытий полимер – серебро, осажденных при электронно-лучевом распылении компонентов // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2013. Т. 56. № 1-2. С. 276–279.
10. *Ярмоленко М.А., Рогачев А.А., Рогачев А.В. [и др.]* Тонкопленочные композиты на основе полиэтилена с включением наночастиц меди // *Известия высших учебных заведений. Физика*. 2013. Т. 56. № 1-2. С. 147–150.
11. *Zhubo Liu, Rogachev A.V., Bing Zhou [et al]* Effects of polyvinyl chloride and aluminum trichloride on structure and property of polyaniline composite films by electron beam deposition // *Polymer Engineering and Science*. 2013. V. 53. № 3. P. 502–506.
12. *Rogachev A.A., Yarmolenko M.A., Jiang Xiaohong [et al]* Molecular structure, optical, electrical and sensing properties of PANI-based coatings with silver nanoparticles deposited from the active gas phase *Applied Surface Science*. 2015. V. 351. P. 811–818.
13. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications / Ed. Evgenij Barsoukov, J. Ross Macdonald Wiley & Sons, Inc., 2005 P. 606.*
14. *Zheng W., Angelopoulos M., Epstein A.J., MacDiarmid A.G.* Experimental Evidence for Hydrogen Bonding in Polyaniline: Mechanism of Aggregate Formation and Dependency on Oxidation State // *Macromolecules* 1997. V. 30. № 10. P. 2953–2955.
15. *Asturias G.E., MacDiarmid A.G., McCall R.P., Epstein A.J.* The oxidation state of “emeraldine” base // *Synthetic Metals*, 1989 P. 157–162.
16. *Hasik M., Paluszkiwicz C. and Wenda E.* Interaction between polyanilines and platinum(IV) ions: vibrational spectroscopic studies. *Vibr. Spectr.* 2002. V, 29. P. 191–195.
17. *Albuquerque J.E., Mattoso L.H.C., Balogh D.T. [et al]* A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines, *Synth. Met.* 2000. V. 113. P. 19–22.
18. *Banerjee S., Sarmah S., Kumar A.* Photoluminescence studies in HCl-doped polyaniline nanofibers *J. Opt.* 2009. V. 38. P. 124–130.
19. *Zhang J.H., Li X.L., Liu K., Cui Z.C., Zhang G., Zhao B., Yang B.* Thin films of Ag nanoparticles prepared from the reduction of AgI nanoparticles in self-assembled films, *J. Colloid Interface Sci.* 2002. V. 255. P. 115–118.
20. *Lee H.T.; Liao C.S.; Chen S.A.* Conductivity relaxation of polyaniline // *Makromol. Chem.* 1993. V. 194. P. 2443.
21. *Jonscher A.K.* Dielectric relaxation in solids. Chelsca Dielectric Press Ltd., London, 1983. 380 p.
22. *Rahachou A.V., Rogachev A.A., Yarmolenko M.A. [et al]* Molecular structure and optical properties of PTFE-based nanocomposite polymer–metal coatings // *Applied Surface Science*. 2012. V. 258. P. 1976–1980.
23. *Рогачев А.А., Лучников П.А., Фролов А.М.* Электрическая релаксация в композиционных наноструктурах на основе полианилина и частиц серебра // *Наноматериалы и наноструктуры - XXI век*. 2014. Т. 5. № 3. С. 23–29.