

УДК 544.72.023.26

ПОВЕДЕНИЕ ЧАСТИЦ ПОЛИАНИЛИНА В ВАКУУМЕ НА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОДЛОЖКАХ КРЕМНИЯ И САПФИРА

© 2021 г. В. П. Власов^а, А. Э. Муслимов^{а, *}, В. М. Каневский^а

^аИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

*e-mail: amuslimov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2021 г.

После доработки 02.06.2021 г.

Принята к публикации 05.06.2021 г.

Впервые проведены исследования эволюции морфологии частиц полианилина (ПАНИ) на поверхности кремния (111) и сапфира (0001) в сверхвысоком вакууме. Методами микроскопии установлено, что выдерживание в сверхвысоком вакууме приводит к расплыванию частиц при одновременном ориентировании их относительно поверхности подложки. Показана возможность получения ориентированных пленок путем выдерживания частиц ПАНИ в вакууме.

Ключевые слова: полианилин, вакуум, сапфир, кремний микроскопия, ориентация.

DOI: 10.31857/S1028096021110236

ВВЕДЕНИЕ

Среди ряда проводящих полимеров, открытых к настоящему времени, наиболее распространен и изучен полианилин (ПАНИ). Благодаря уникальному комплексу свойств, высокой стабильности и термической стойкости ПАНИ стал применяться на практике [1–7]. Спектр имеющихся и потенциально возможных применений ПАНИ очень широк. На основе ПАНИ изготавливают полимерные литиевые аккумуляторы и конденсаторы большой емкости нового поколения. ПАНИ применяют при разработке устройств энергетики — топливных элементов. Этот полимер используют в качестве эффективного антикоррозионного покрытия для защиты черных и цветных металлов. Чрезвычайно перспективны направления использования ПАНИ во многих областях техники, электроники, биомедицины [8, 9].

Практическое применение ПАНИ сдерживают серьезные проблемы [10, 11]. Во-первых, это получение полимера с воспроизводимыми свойствами. Известны различные способы получения ПАНИ, результатом которых является продукт с различающимися свойствами. Другая проблема связана с тем, что получаемый полимер ПАНИ представляет собой мелкодисперсный порошок, который не плавится, не растворяется в жидкостях и не обладает адгезией к другим материалам. Поэтому он применяется в составе композиционных материалов, когда другие компоненты композиции выполняют функции носителя и, кроме того, дополняют электропроводящие свойства. В данном случае методы совмещения компонентов

из расплава и раствора не применимы, что не позволяет получать сплошные пленочные наноструктуры на поверхностях диэлектрических и полупроводниковых материалов. Правда, есть особый вид синтеза, так называемый метод полимеризации *in situ*, когда на одной стадии совмещается и синтез ПАНИ, и композиционного материала. В этом случае ПАНИ покрывает слой носителя либо диспергирован в объеме другого компонента [12].

В настоящей работе приводятся результаты исследований возможности ориентированного срастания частиц ПАНИ в вакууме на поверхностях кристаллов кремния и сапфира. Кремний и сапфир являются основными материалами современной электроники. Ранее [13] было показано, что упорядоченный рельеф поверхности сапфировых пластин способствует ориентированному осаждению.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

ПАНИ синтезировали в мягких условиях путем ферментативной окислительной полимеризации анилина с применением Na-фосфатно-цитратного буферного раствора и участием лакказы. Окислителем в этой реакции является кислород воздуха. Для увеличения скорости полимеризации мономера и получения продукта с новыми свойствами был использован димер анилина в качестве незначительной добавки к реакционной смеси. Полученный порошок ПАНИ смешивали с изопропиловым спиртом при соотношении

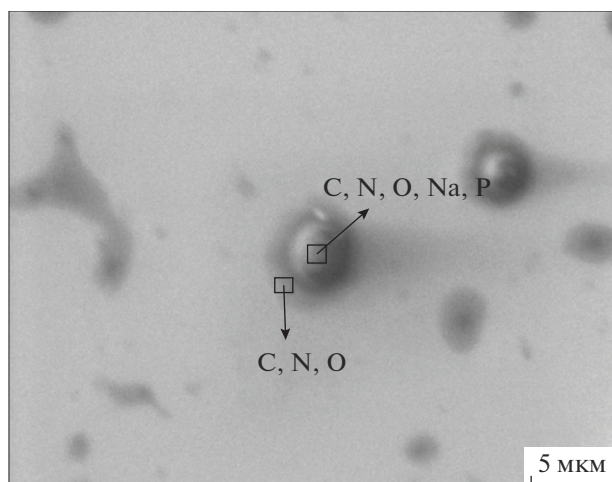
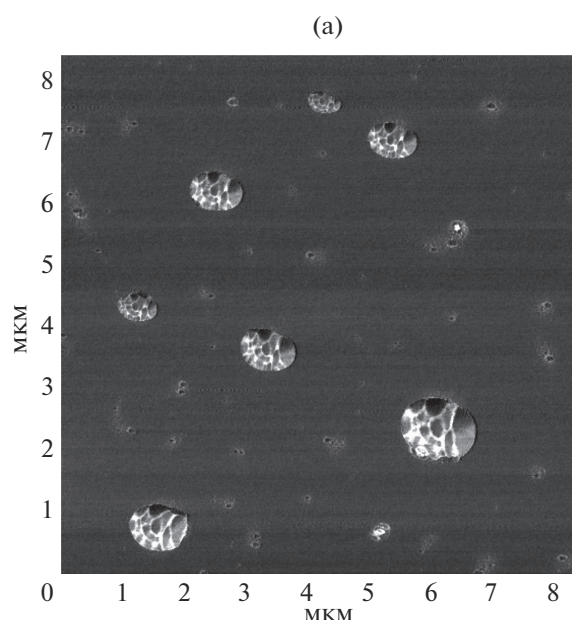


Рис. 1. РЭМ-изображение частиц ПАНИ на поверхности кремния после выдерживания в атмосферных условиях.



(б)

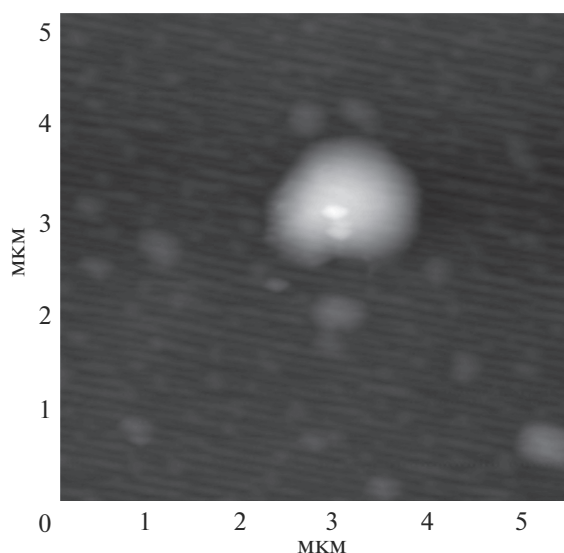


Рис. 2. АСМ-изображение частицы ПАНИ на поверхности сапфира при выдерживании в атмосферных условиях.

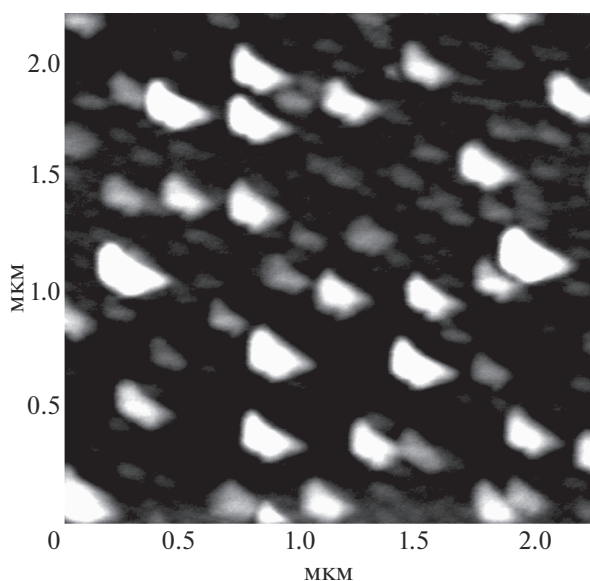


Рис. 3. АСМ-изображения частиц ПАНИ на кремнии (а) и сапфире (б) через сутки выдерживания в вакууме. Используются режим фазового контраста и режим топографии соответственно.

объемов 1 : 100. Полученную смесь выстаивали в течение ~4 ч, после чего из верхней части смеси забирали каплю, которую переносили на подложку. Это было необходимо для того, чтобы на подложку переносилась самая мелкая фракция частиц полианилина. После высушивания в термостате на подложке формировался островок ПАНИ диаметром 1–2 мм. Далее образец помещали на объектный столик атомно-силового микроскопа измерительной камеры “Нанофаб-100” (НТ МДТ) в вакууме $\sim 10^{-7}$ Па. Вакуум в камере измеряли

ионизационным датчиком Байарда–Альперта. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) была проведена в режимах контактной и полуконтактной топографии, фазового контраста, зонда Кельвина. В качестве подложек были использованы монокристаллы кремния (111) после полировки с аморфным окисленным слоем на поверхности, а также сапфира (0001) с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности [13]. Электронно-микроскопические исследования частиц проводили в растровом электронном микроскопе (РЭМ)

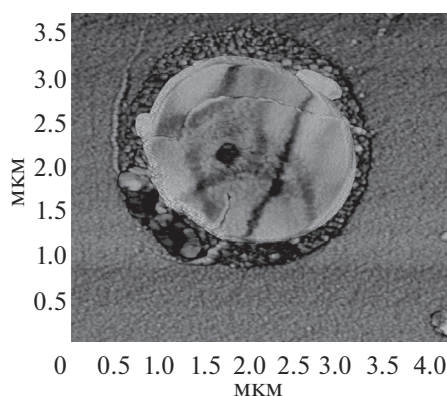


Рис. 4. АСМ-изображение (режим фазового контраста) частицы ПАНИ на кремнии после выдерживания в вакууме в течение 10 суток.

Quanta 3D (FEI), оснащенном энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведено РЭМ-изображение частиц ПАНИ на поверхности (111) кремния после выдерживания на воздухе в течение суток при комнатной температуре. Частицы размерами до нескольких микрометров имели центральный сферический остов и ореол. Применяемый электронный микроскоп кроме определения линейных размеров частиц позволял проводить рентгеновский микроанализ (рис. 1). Как можно видеть из приведенного спектра, частицы ПАНИ состоят из основных элементов — С, N, O, а также содержат Na, P, привнесенные из Na-фосфатно-цитратного буферного раствора. Ореол вокруг центрального остова состоит только из элементов С, N и O. В составе мелких и “плоских” частиц (рис. 1) также присутствовали С, N и O. Натрий и фосфор обнаружены в области сфероподобного остова. По данным РЭМ соотношение С : (O,N) при переходе от области ореола к центральному остову уменьшается примерно в шесть раз. Наблюдаемое увеличение концентрации кислорода можно связать с окислением присутствующих в остова натрия и фосфора. Увеличение концентрации азота пока объяснить не удается.

Для возможного обнаружения упорядочения частиц ПАНИ были использованы подложки сапфира с террасно-ступенчатой наноструктурой поверхности. Однако в атмосферных условиях на поверхности сапфира формировалась островковая структура ПАНИ без признаков ориентации (рис. 2). По всей видимости, для реализации графоэпитаксиального осаждения [14] размер частиц ПАНИ слишком большой.

Наиболее интересные результаты были получены при выдерживании образцов в вакууме. Частицы ПАНИ осаждались на кремниевую и сап-

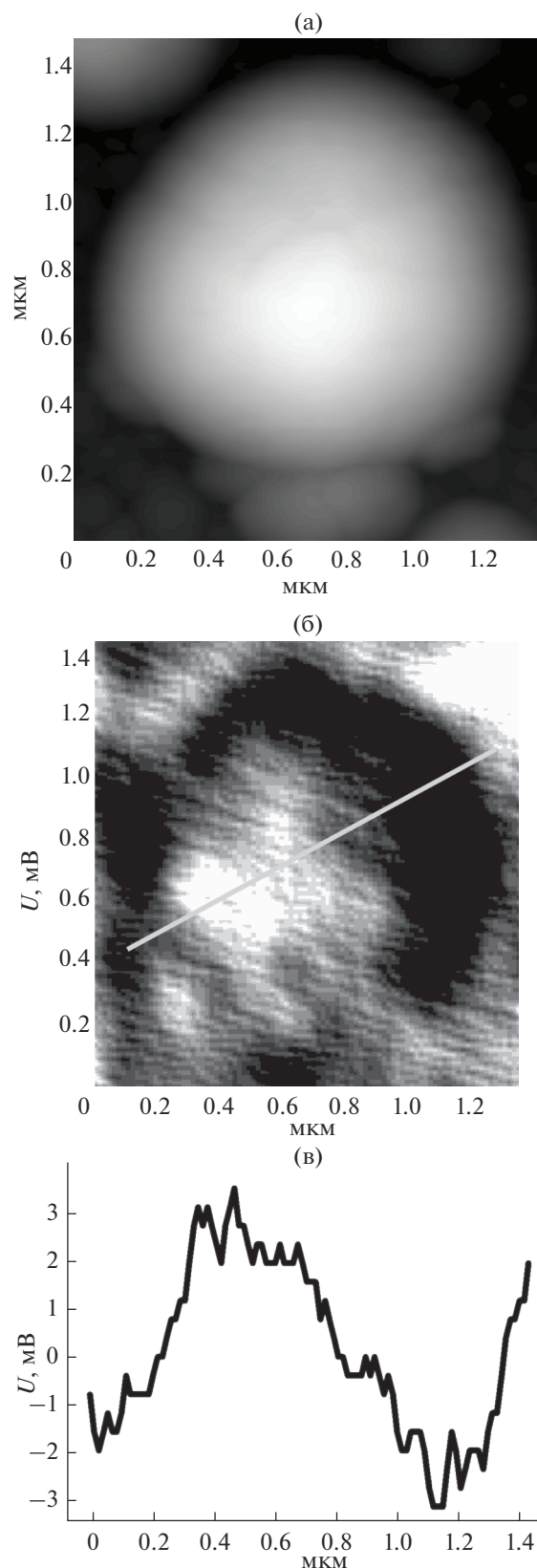


Рис. 5. Частица ПАНИ на кремнии в вакууме: а — топография; б — карта распределения потенциала (метод зонда Кельвина); в — распределение потенциала вдоль сечения (светлая линия на рис. 5б).

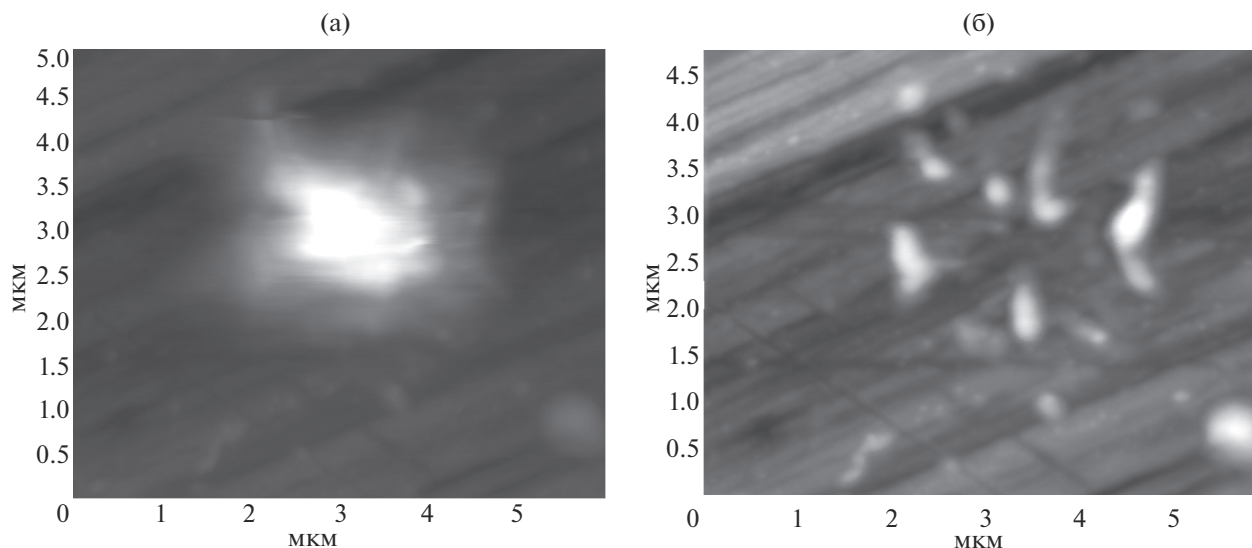


Рис. 6. АСМ-изображения частицы ПАНИ на кремнии в атмосферных условиях, последовательное сканирование в режимах: а — полуконтактном; б — контактном.

фировую подложки, которые погружали в вакуумную камеру. Исследования методами АСМ проводили по истечении одних суток. Наблюдались радикальные изменения топографии: формы отдельных частиц ПАНИ и их размещение. Обнаружено ориентированное расположение частиц ПАНИ как на поверхностях (111) кремния, так и на поверхности (0001) сапфира (рис. 3а, 3б). Частицы ПАНИ на кремнии имели форму, близкую к сферической, поэтому для обнаружения эффекта упорядочения использовался режим фазового контраста (рис. 3а). Этот режим позволял визуализировать отдельные компоненты частицы ПАНИ с различными механическими свойствами. На приведенном рисунке видно, что пространственное расположение отдельных компонент повторяется в случае крупных частиц ПАНИ. Частицы ПАНИ на сапфире (0001) имели вытянутую форму. Вероятно, они вытянуты вдоль одного из основных направлений в плоскости (0001) сапфира. По истечении нескольких суток наблюдалась тенденция к их округлению, однако при включении измерительной лампы за 25 мин они снова приобрели вытянутую форму.

Удивление вызывает ориентированное расположение частиц на поверхности кремния, поскольку слой оксида на поверхности может превышать 1.5 нм. Здесь можно сослаться на работы по дальнедействующему механизму ориентированного роста [15]. Отсутствие слоя оксида на поверхности сапфира приводит к более сильному взаимодействию частиц с подложкой, и склонности к агрегации в данном случае не наблюдалось, тогда как на поверхности кремния имеет место уплощение частиц и их агрегация.

Также был обнаружен эффект трансформации, в основном крупных частиц ПАНИ на крем-

нии, по истечении 10 суток (рис. 4). Морфология частиц в этом случае была аналогична морфологии частиц ПАНИ (рис. 1) после выдерживания в атмосферных условиях. Заметна сфероподобная центральная область и ореол. По всей видимости, наблюдаются аналогичные эффекты, с той лишь разницей, что в вакууме окисление идет очень медленно.

Для более детального исследования ориентационных эффектов был применен метод зонда Кельвина и получена картина распределения контактной разности потенциала электрического поля (рис. 5). Можно видеть, что разность потенциалов вдоль отдельно взятой частицы ПАНИ размером до 1 мкм достигает 5–6 мВ. Следовательно, смещение заряда вдоль одной частицы приводит к ее поляризации, что определяет ориентацию относительно поверхности. Наблюдалось округление частиц ПАНИ при включении ионизационной (измерительной) лампы. Округление частиц при включении лампы можно объяснить снятием заряда образующимися ионами остаточной атмосферы в вакуумной камере.

Кроме того, разность потенциалов в случае более крупных частиц может быть еще больше, что, вероятно, является причиной их трансформации. Нельзя исключить и действие поля напряжения кристаллической решетки подложки. Частицы ПАНИ, которые легко сканировать в полуконтактном режиме, при воздействии зонда в контактном режиме (сила прижатия зонда 50 нН) разрушались (рис. 6). Это говорит в пользу того, что частицы ПАНИ представляют собой агрегат олигомеров, где нет сильных химических связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что обычные методы получения тонких ориентированных пленок ПАНИ невозможны, поскольку частицы ПАНИ не плавятся и не растворяются ни в каких средах. В результате работы впервые продемонстрирована возможность получения ориентированных пленок диаметром до 2 мм на кристаллических подложках путем нанесения на их поверхность частиц ПАНИ достаточной плотности и выдерживания в сверхвысоком вакууме. Частицы расплываются и ориентируются относительно структуры поверхности подложки. Микроанализ показывает, что в частицах ПАНИ, полученных с использованием фосфатного буфера, может присутствовать натрий и фосфор, которые радикально влияют на их морфологию. Полученные результаты при дальнейшем развитии технологии масштабирования и повышении сплошности осаждаемой пленки ПАНИ могут иметь важное практическое значение при получении сплошных электропроводящих полимерных покрытий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *MacDiarmid A.G.* // *Angew. Chem. Int. Edit.* 2001. V. 40. P. 2581.
2. *Bhara S.* // *Progress in Polymer Sci.* 2009. V. 34. P. 783.
3. *Блайкт, Э.Р. Блур Д.* Электрические свойства полимеров. Физматлит, 2008. 375 с.
4. *Kotz R., Carlen M.* // *Electrochem. Acta.* 2000. V. 45. P. 2483.
5. *Пинус И.Ю., Ярославцев А.Б., Насыбулин Э.Н., Сергеев В.Г., Кабанов В.А.* // *Журн. неорганической химии.* 2006. Т. 51. С. 1035.
6. *Боченков В.Е., Сергеев В.Г.* // *Успехи химии.* 2007. Т. 76. № 11. С. 1084.
7. *Ванников А.В.* // *Высокомолекулярные соединения. Сер. А.* 2009. Т. 51. № 4. С. 547.
8. *Otero T.F., Martinez J.G.* // *Electrochem. Acta.* 2012. V. 24. P. 112.
9. *Aleshin A.N.* // *Adv. Matter.* 2006. V. 18. № 1. P. 17.
10. *Sapurina I., Osadchev I.Y., Volchek B.Z., Trchová M., Riede A., Stejskal J.* // *Synth. Met.* 2002. V. 129. P. 29.
11. *Blinova N.V., Stejskal J., Trchová M., Sapurina I., Ćirić-Marjanović G.* // *Polymer Intern.* 2009. V. 50. P. 50.
12. *Арсентьев М.Ю., Тихонов П.А., Калинина М.В., Цветкова И.Н., Шилова О.А.* // *Физика и химия стекла.* 2012. Т. 38. № 5. С. 653.
13. *Муслимов А.Э., Асадчиков В.Е., Бутахин А.В., Власов В.П., Дерябин А.Н., Роцин Б.С., Сульянов С.Н., Каневский В.М.* // *Кристаллография.* 2016. Т. 61. № 5. С. 709.
14. *Miyazawa S., Mukaida M.* // *J. Appl. Phys.* 1996. V. 35. № 9B. P. L1177.
15. *Дистлер Г.И., Власов В.П., Герасимов Ю.М. и др.* Декорирование поверхности твердых тел. М.: Наука, 1976. 111 с.

Behavior of Polyaniline Particles in Vacuum on Silicon and Sapphire Single Crystal Substrate

V. P. Vlasov¹, A. E. Muslimov^{1,*}, and V. M. Kanevsky¹

¹*Shubnikov Institute of Crystallography FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: amuslimov@mail.ru*

For the first time, studies of the evolution of the morphology of polyaniline (PANI) particles on the surface of silicon (111) and sapphire (0001) in an ultra-high vacuum have been conducted. It has been established by microscopy methods that exposure to ultra-high vacuum leads to melting of particles with their simultaneous orientation relative to the substrate surface. The possibility of obtaining continuous oriented films by holding PANI particles in vacuum is shown.

Keywords: polyaniline, vacuum, sapphire, silicon microscopy, orientation.