

О.І. Конопельник, Н.С. Савицький, О.І. Аксіментьєва, Ю.Ю. Горбенко
Вплив наночастинок срібла на спектри поглинання та структуру тонких плівок поліортотолуїдину

*Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила та Мефодія, 8,
Львів 79005, Україна, konopel@ukr.net*

Плівки поліортотолуїдину (ПоТі) різної товщини були отримані методом електрохімічної полімеризації на поверхні SnO₂ і леговані наночастинами срібла, синтезованими цитратним методом. Встановлено, що легування ПоТі наносріблом спричиняє значні зміни оптичного поглинання плівок в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 310 - 450$ нм та $\lambda = 550 - 1000$ нм. В порівнянні з спектром нелегованого ПоТі відбувається зменшення інтенсивності та півширини смуги $\pi-\pi^*$ переходу з максимумом при $\lambda = 370$ нм, поява смуги поглинання з максимумом при $\lambda = 612$ нм та нівелювання широкої біполярної смуги в області $\lambda = 800 - 950$ нм. Спостережувані зміни можуть бути пояснені взаємодією наночастинок срібла зі спряженим полімерним ланцюгом, що підтверджено дослідженням структури ПоТі легovanого наносріблом.

Ключові слова: оптичне поглинання, плазмонний резонанс, електронна мікроскопія, енергодисперсійний аналіз, поліортотолуїдин, наночастинок срібла, легування.

Стаття постуила до редакції 25.10.2016; прийнята до друку 05.12.2016.

Вступ

Останнім часом активно вивчається новий клас композиційних матеріалів, у яких масштаб розмірів індивідуальних компонентів досягає нанометрового діапазону [1, 2]. Ці матеріали отримали назву "наноконпозити". Розвиток наноконпозитних матеріалів на основі електропровідних полімерів і наночастинок металів з синергетичними хімічними і фізичними властивостями викликають інтерес як з академічної точки зору так і для практичного використання [3, 4, 5].

За різноманітністю функціональних властивостей, здатністю до генерації носіїв заряду як p -, так і n - типу, високою термічною та окисною стабільністю перспективними є полімерні напівпровідники на основі поліаніліну та його похідних, зокрема спряжених поліаміноаренів – поліортотолуїдину, поліортоанізидину та ін. [6, 7]. Для цілеспрямованого керування напівпровідниковими властивостями цих матеріалів необхідно мати інформацію про їхню структуру, природу носіїв заряду, оптичні характеристики. Дослідження оптичних властивостей органічних напівпровідників на основі спряжених поліаміноаренів, вивчення механізмів їх чутливості до зовнішніх чинників є важливою та актуальною

задачею.

Включення наночастинок благородних металів в полімерну плівку, в значній мірі покращує електричні, оптичні та діелектричні властивості електропровідних полімерів. Ці властивості суттєво залежать від природи, концентрації наночастинок, від їх форми та розмірів [3, 4]. Наночастинок срібла є предметом широкого поля досліджень, що зумовлено властивостями, притаманними тільки цьому матеріалу: найбільшою інтенсивністю смуги поверхневого плазмонного резонансу (ППР), найбільшим значенням коефіцієнту екстинції, гігантським комбінаційним розсіюванням світла, люмінесценцією і оптичними особливостями приповерхневого шару поблизу наночастинок срібла [4]. Все більший інтерес набуває вивчення бактерицидних властивостей колоїдних розчинів наночастинок срібла.

Метою роботи стало дослідження впливу наночастинок срібла на спектри оптичного поглинання та структуру тонких плівок поліортотолуїдину отриманих електрохімічним осадженням.

I. Експериментальна частина

2.1. Синтез наночастинок срібла.

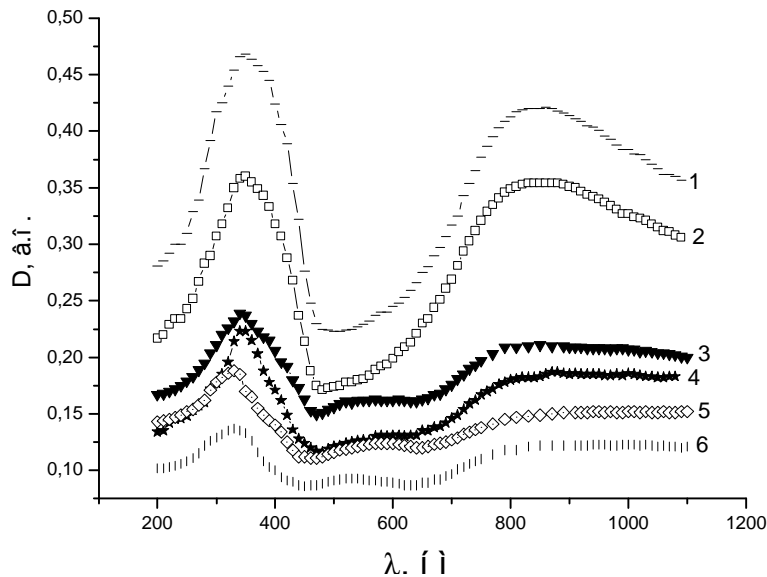


Fig. 1. Absorption spectra of PoTI films obtained by passing different amounts of charge:
1 – 0.27 C, 2 – 0.225 C, 3 – 0.18 C, 4 – 0.135 C, 5 – 0.09 C, 6 – 0.06 C

Для синтезу наночастинок срібла використовувався цитратний метод [4], в якому відновником і водночас стабілізатором служить цитрат-аніон. Для синтезу використано 0,01 М розчин нітрату срібла, 0,02 М розчин натрій цитрату. При нагріванні розчину до температури 80 °С і окисненні цитрат-аніону утворюється ацетондикарбонова та ітаконова кислоти. Ці кислоти адсорбуються і контролюють ріст частинок. Утворення наночастинок срібла контролювали за спектрами поглинання розчину за наявності максимуму в області $\lambda = 380 - 440$ нм. [4]

2.2. Електрохімічне отримання плівок.

Для одержання плівок ПоТІ на поверхні оптично прозорих SnO₂ електродів використовували метод електроосадження, при якому полімерна плівка формується в процесі полімеризації безпосередньо на поверхні електроду, згідно [6, 7]. Одержання зразків проводили в стандартній трисекційній термостатованій електрохімічній комірці ЯСЕ-2. Як робочий електрод використовували скляні пластинки марки К-8 розміром 1×2,5 см вкриті з одного боку провідним шаром SnO₂ (поверхнева провідність 20 - 40 Ом/см²). Допоміжним електродом була платинова пластинка, електрод порівняння – насичений хлорсрібний. Плівки ПоТі отримували методом електрохімічної полімеризації 0,1 М розчину о-толуїдину в 0,5 М сірчаній кислоті в гальваностатичному режимі при густині струму 0,3 мА/см² протягом різного часу електролізу. Після нанесення плівок електроди промивали дистильованою водою та сушили у вакуумній шафі до постійної маси при температурі 360 – 380 К.

2.3. Дослідження спектрів поглинання.

Оптичні спектри поглинання розчинів наносрібла знімали в кварцових кюветах товщиною 0,5 см при кімнатній температурі. Спектри плівок ПоТі отримували на зразках нанесених на поверхню електродів SnO₂, оптично-прозорих у видимій ділянці спектру. Як вимірювальний прилад використовували спектрофотометр СФ-46 в області довжин хвиль

$\lambda = 200 - 1100$ нм.

2.4. Дослідження структури і кількісний аналіз.

Для дослідження структури і проведення хімічного аналізу використовували мікроаналізатор РЕММА-102-02. В режимі ТОРО отриманні зображення пружно відбитих електронів. Сканування поверхні зразка здійснюється з допомогою електронного пучка діаметром кілька нанометрів і з енергією електронів 0,2 – 40 кеВ. Діапазон зміни кратності збільшення 10 – 300000, роздільна здатність складає близько 5,0 нм.

Інформацію про хімічний склад було отримано з рентгенівського енерго-дисперсійного аналізу (ЕДАХ). Діапазон аналізованих елементів - від ⁵В до ⁹²U.

II. Результати та обговорення

3.1. Спектри поглинання плівок поліортотолуїдину.

Для дослідження впливу умов отримання плівок електропровідних полімерів на їхні спектри поглинання було отримано 6 зразків полімерних плівок поліортотолуїдину на поверхні оптично прозорих електродів вкритих діоксидом стануму. При цьому застосовувався метод електрохімічної полімеризації в гальваностатичному режимі, при значенні сили струму 0,3 мА. Зразки, отримані в результаті різного часу електроосадження, характеризуються різною товщиною. Для її оцінки обчислено значення кількості заряду, що пройшла через плівку під час її отримання.

На рисунку 1 представлені спектри поглинання отриманих плівок толуїдину з зазначенням кількості заряду, що пройшла через них. Зі спектрів видно тенденцію до загального збільшення оптичної густини поглинання, що свідчить про зростання товщини плівки. Крім того, відслідковуються зміни в особливостях оптичного поглинання. Зокрема, для

плівки малої товщини спектри характеризуються трьома основними смугами поглинання, тоді як для товстіших плівок спостерігаються лише дві смуги поглинання.

Спектри плівок ПоТІ характеризуються трьома смугами поглинання (рис. 1, криві 3, 4, 5, 6), що характерно більшості електропровідних полімерів, і добре співставляється з літературними даними. [5]. Перша смуга $\lambda = 350 - 400$ нм викликана електронними $\pi-\pi^*$ переходами в забороненій зоні, друга $\lambda = 580 - 640$ нм - характерна для $n-\pi^*$ -переходу в іміно-хіноїдних структурах поліаміноаренів, третя, довгохвильова (800 - 850 нм), викликана поглинанням делокалізованих носіїв заряду [6, 7].

Для плівок більшої товщини (рис. 1, криві 1, 2) характерний спектр з двома смугами поглинання. При збільшенні кількості заряду, який проходить через плівку під час осадження нівелюється поглинання 2-ї смуги, що може бути пояснене хімічними особливостями формування полімерного ланцюга.

3.2. Вплив легування на спектри поглинання плівок поліортотолуїдину.

Оптичний спектр з максимумом поглинання, характерним для наночастинок срібла, з'являється в

області 380–440 нм в залежності від кількості хемосорбованого цитрату-аніону і спричинений поверхневим плазмонним резонансом [4]. Поверхневий плазмонний резонанс проявляється на оптичних спектрах поглинання у видимій області спектру всіх наночастинок благородних металів. Згідно наших досліджень, отриманий розчин наносрібла характеризується максимумом оптичного поглинання при $\lambda = 395$ нм, що відповідає середньому розміру частинок в діапазоні 25 - 40 нм [4].

З метою вивчення закономірностей впливу легування на оптичне поглинання ПоТІ вивчено кінетику легування плівок ПоТІ наночастинами срібла. Для цього був вибраний зразок товщиною 210 нм, який занурювали у водний розчин наночастинок срібла. Вимірювання оптичної густини проводилось в циклічному режимі кожні 5 секунд на довжині хвилі $\lambda = 820$ нм, що відповідає поглинанню делокалізованих носіїв заряду в плівках ПоТІ.

З кінетичної кривої видно, що впродовж перших 35 секунд відбувається різке зменшення оптичного поглинання. До 10-ти хвилин оптична густина зменшувалася більш повільно і далі виходила на рівень насичення.

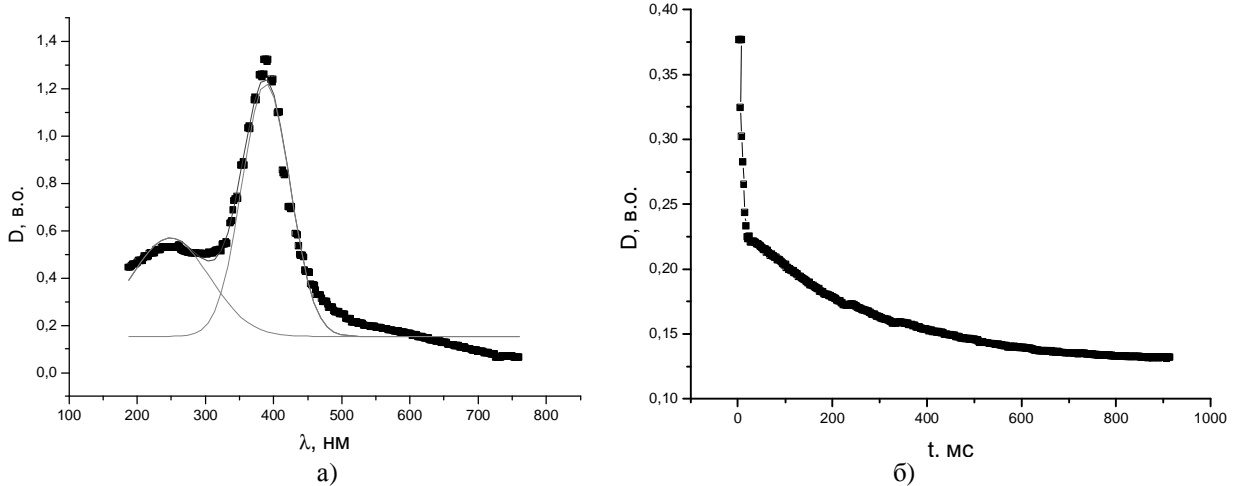


Fig. 2. a) The optical absorption spectrum of nanosilver solution obtained by citrate method: b) Kinetics of doping of PoTI film in nanosilver solution at a wavelength $\lambda = 820$ nm.

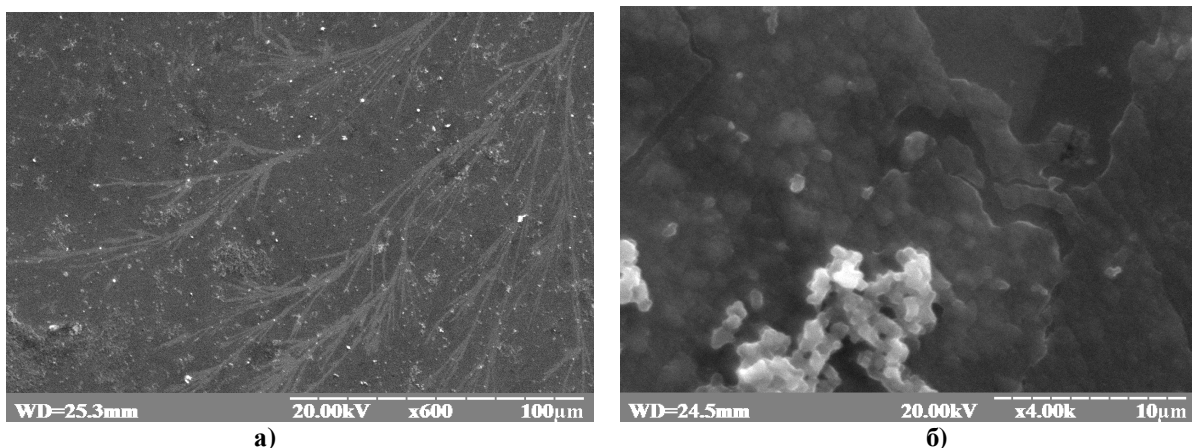


Fig. 3. SEM-image of the surface of PoTI film, doped by nanosilver, on the surface of tin-oxide electrode (doping time was 15 minutes) in the scale of a) 100 μ m and b) 10 μ m.

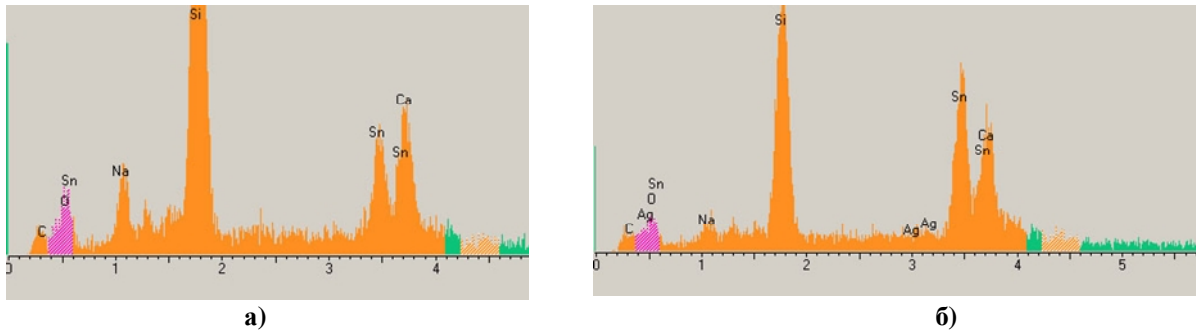


Fig. 4. The results of the EDAX analysis of PoTI film surface before doping (a) and after doping by nanosilver (b). Films were obtained on the glass with a layer of SnO₂.

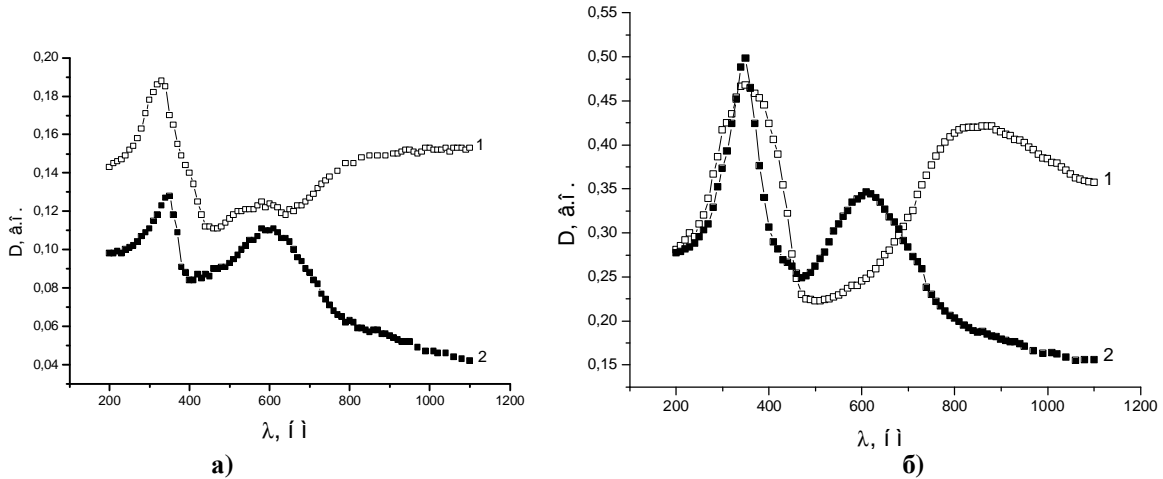


Fig. 5. The absorption spectrum of PoTI films with thicknesses a) 190 nm and b) 560 nm before (1) and after (2) doping by silver nanoparticles.

Дослідження поверхні полімерної плівки ПоТІ та плівки, легованої в розчині наносрібла, проведене за допомогою сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ) (рис. 3, а, б) дозволило встановити, що в процесі легування відбувається процес самоорганізації наночастинок срібла з утворенням розгалужених структур фрактального типу (рис. 4, а). При великих збільшеннях (рис. 4, б) прослідковується утворення нанокластерів срібла в матриці ПоТІ.

Результати ЕДАХ спектроскопії зразка до легування (рис. 4, а) і після легування (рис. 4, б) підтверджують присутність наносрібла і саме його вплив на спектри поглинання.

Для вивчення впливу наночастинок срібла на спектри поглинання ПоТІ легування проводили для плівок різної товщини. Нижче на графіках наведені спектри поглинання легованих і нелегованих плівок ПоТІ товщиною 190 нм (рис. 3, 4, а) та 560 нм (рис 3, 4, б).

Спільним для обох графіків є незмінність положення максимуму першої смуги поглинання та фактична деградація смуги, що відповідає делокалізованому носіям заряду. Згідно методу описаного у роботі [8] була проведена оцінка ширини оптичної забороненої зони і показано, що для нелегованого зразка вона становить – 2,4 еВ в той час як для легованого – 3 еВ. Дані результати пояснюють причину деградації смуги, а саме зменшення кількості носіїв поляронного типу. Для плівки більшої товщини спостерігається незначна зміна

форми першої смуги при фактично незмінній інтенсивності поглинання. Разом з тим з'являється смуга поглинання з максимумом при $\lambda = 610$ нм. Для того, щоб пояснити природу цього поглинання розглянемо вплив легування на плівку товщиною 190 нм. З рисунку 5, а видно, що смуга, яка з'являється при легуванні, співпадає з другою смугою у нелегованому зразку при 580 - 640 нм. Це поглинання можна пояснити взаємодією наночастинок срібла з атомом нітрогену полімерного ланцюга.

Висновки

Аналізуючи отримані експериментальні стосовно впливу наночастинок срібла на оптичне поглинання плівок ПоТІ можна припустити, що зміна характеру поглинання, а саме – форми спектру та положення основних смуг спричинена взаємодією між частинками наносрібла і спряженим ланцюгом поліортотолуїдину. При такій взаємодії, ймовірно, відбувається деяке відновлення полімерного ланцюга, внаслідок якого зменшується кількість позитивних носіїв заряду і водночас з'являється певна кількість хіноїдних фрагментів, що зумовлює нівелювання поляронної смуги в ближній ІЧ-області та спричиняє збільшення оптичної ширини забороненої зони. Отже, використовуючи легування спряжених полімерів наночастинами срібла можна регулювати характеристики їхнього оптичного поглинання.

Конопельник О.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент, доцент кафедри загальної фізики;
Савицький Н.С. – магістр фізики конденсованого стану;

Аксіментьєва О.І. – доктор хімічних наук, професор, головний науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії;
Горбенко Ю.Ю. – магістр біології, молодший науковий співробітник кафедри фізичної та колоїдної хімії.

- [1] O.I. Aksiment'eva, Elektrohimični metodi sintezu ta providnist' sprjazhenih polimeriv (Svit, L'viv, 1998).
- [2] M. Hejvanil, Amorfnye i kristallicheskie poluprovodniki (1987).
- [3] A. Choudhury, Sensors and Actuators, B (138), 318 (2009).
- [4] Ju.A. Krutjakov, A.A. Kudrinskij, A.Ju. Olenin, G.V. Uspehi himii 77, 269 (2008).
- [5] O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnyk, M. Ya. Grytsiv, G.V. Martyniuk, Functional Materials 11(2), 300 (2004).
- [6] B.R. Tsizh, M.I. Chokhan, O.I. Aksimentyeva, O.I. Konopelnyk Molec.Cryst.&Liq.Cryst, 497, 254 (2008).
- [7] O.I. Konopelnyk, O.I. Aksimentyeva, G.V. Martynyuk, Molec.Cryst. Liq. Cryst. 427, 37 (2005).
- [8] S.S. Gasaymeh, S. Radiman, L.Y. Heng, E. Saion G. H. M. Saeed, African Physical Review 31, 4 (2010).

O.I. Konopelnyk, N.S. Savytsky, O.I. Aksimentyeva, Yu.Yu. Horbenko

The Influence of Silver Nanoparticles on Absorption Spectra and Structure of thin Poly(*ortho*-toluidine) Films

Ivan Franko National University of Lviv, Ukraine, 8, Kyryla-Mefodia, Lviv, 79005, Ukraine; (0322) 728069; konopel@ukr.net

Poly(*ortho*-toluidine) (PoTI) films of different thicknesses were obtained by electrochemical polymerization on the SnO₂ surface and doped with silver nanoparticles, synthesized by citrate method. It was established that doping by nanosilver causes significant changes in optical absorption of films in the wavelength range $\lambda = 310$ -450 nm and $\lambda = 550$ - 1000 nm. In comparison with the undoped PoTI there is decrease in the intensity and half-width strip of π - π * transition with maximum at $\lambda = 370$ nm, the appearance of the absorption band with a maximum at $\lambda = 612$ nm and leveling broad bipolaron band at $\lambda = 800$ - 950 nm. The observed changes can be explained by the interaction of silver nanoparticles with conjugated polymer chain which is confirmed by research of structure of PoTI films doped with nanosilver.

Keywords: optical absorption, plasmon resonance, electron microscopy, energy dispersive analysis, poly(*ortho*-toluidine), silver nanoparticles, doping.