

УДК 541.64

ЕЛЕКТРОСТАТИЧНЕ ПОШАРОВЕ НАНЕСЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ НАНОПЛІВОК ПОЛІ-3,4-ЕТИЛЕНДІОКСИТІОФЕНУ

О. Конопельник¹, О. Аксіментьєва¹, І. Опайнич¹, Д. Польовий²

¹Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна

³Кременецький обласний гуманітарно-педагогічний інститут
імені Тараса Шевченка, вул. Лицейна, 1, 47003 м. Кременець

Вивчено можливість застосування електростатичного пошарового нанесення для отримання тонких плівок аніонного комплексу полі-3,4-етилендіокситіофену з полістиренсульфокислотою в разі використання N-цетилпіридиній хлориду як катіонної ПАР. З'ясовано, що отримані на поверхні прозорих індій-станум оксидних електродів плівки виявляють оптичні властивості й електрохімічну поведінку, властиву функціональним шарам цього комплексу, що передбачає можливість їхнього застосування в електрохромних пристроях.

Ключові слова: пошарове нанесення, полі-3,4-етилендіокситіофен, N-цетилпіридиній хлорид, спектри поглинання, електрохімічна поведінка.

Створення нового покоління функціональних матеріалів, які поєднують оптичні властивості напівпровідників з гнучкістю, термопластичністю і легкістю полімерів, потребує розробки ефективних методів формування нанорозмірних плівок з електрооптичними (електрохромними) властивостями [1–3]. Спряжені полімери з власною електронною провідністю, такі як поліанілін [3, 4], полі-3,4-етилендіокситіофен [5–8] та їхні похідні виявляють електрохромні переходи в широкому інтервалі потенціалів. Для отримання функціональних плівок використовують методи спінінгу [1], вакуумного осадження [4], електронного друку [5], електрополімеризації [1, 3, 9] та ін. Завдяки простоті та можливості прямого контролю товщини плівки за кількістю нанесених шарів перспективним для формування ультратонких шарів спряжених полімерів є метод пошарового складання (LBL) [6–8]. В основі формування багатшарових полімерних плівок за технологією пошарового складання LBL є електростатична взаємодія між протилежно зарядженими молекулами аніонного і катіонного типу. Негативний заряд на поверхні субстрату створює аніонна поверхнево-активна речовина (ПАР або сурфактант), а позитивний – катіонний сурфактант. Зазвичай, ПАР обирають з серії поліелектролітів, таких як полідіалілдиметил амоній хлорид, поліалліламін гідрохлорид, вінілбензилдиметилдодецил амоній хлорид (катіонний тип) або поліакрилова кислота, полістиренсульфонат тощо (аніонний тип) [6, 7]. Включення таких частинок в електрохромний полімерний матеріал знижує оптичне пропускання плівки через розсіювання або поглинання світла інертними полімерними йонами. Формування ж полімерних плівок з використанням низькомолекулярних катіонних ПАР сьогодні є мало вивченим. Ми досліджували можливість отримання самоорганізованих

багатошарових плівок електрохромного полімеру полі-3,4-етилендіокситіофену, стабілізованого полістиренсульфою, на поверхні прозорих індій-станум-оксидних (ІТО) електродів з використанням N-алкіл (цетил) піридиній хлориду як катіонної ПАР.

Полі-3,4-етилендіокситіофен (ПЕДОТ) у формі водної суспензії, стабілізованої аніонним сурфактантом – полістиренсульфоною кислотою (ПСС) з вмістом ПЕДОТ-ПСС 1,3–1,7 %, отримано від Aldrich. Як катіон-активний сурфактант використовували N-цетилпіридиній хлорид (ЦПХ) моногідрат (Merck). Хімічна структура ПЕДОТ, стабілізованого ПСС, і катіонного сурфактанта показані на схемі 1.

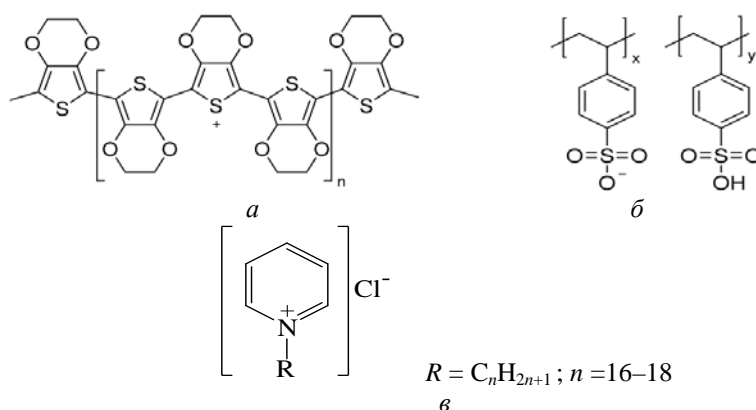


Схема 1. Структурні формули полі-3,4-етилендіокситіофену (а), полістиренсульфонової кислоти (б) та N-цетилпіридиній хлориду (в)

Усі розчини готували за кімнатної температури з використанням двічі перегнаної дистильованої води. Дисперсію ПЕДОТ-ПСС розведено водою до концентрації 0,08 %, як описано в літературі [6, 7]. Концентрація ЦПХ становила 0,05 % і була підібрана на підставі попередніх досліджень з розрахунку відповідності мольного співвідношення аніонного і катіонного компонентів. Плівки формували на поверхні скла, вкритого прозорим напівпровідниковим шаром індій-станум-оксиду.

Спектри оптичного поглинання в УФ-видимому-ближньому ІЧ-діапазоні отримано за допомогою спектрофотометра SP-46 при $T = 293$ К. Товщину плівок визначали за допомогою лазерного нуль-еліпсометра LEF-3M-1 ($\lambda = 632,8$ нм), використовуючи чотиризонну методику [4].

Для вивчення електрохімічної активності отриманих плівок застосовували трьохелектродну комірку [9]. Робочим електродом була скляна пластинка з шаром ІТО, зі сформованою багатошаровою наноплівкою полімеру. Протилежним електродом слугувала платинова дротинка, електрод порівняння – насичений Ag/AgCl. Як допоміжний електроліт використовували 0,1М розчин LiClO₄ в ацетонітрилі.

Плівки ПЕДОТ-ПСС/ЦПХ сформовано за допомогою почергового електростатично-адсорбційного процесу. Під час розчинення у воді ЦПХ відбувається його дисоціація з утворенням поверхнево-активного катіона [C_nH_{2n+1}NC₅H₅]⁺, який має високу здатність до адсорбції на твердій поверхні. У випадку занурення в розчин ПЕДОТ-ПСС позитивно зарядженого субстрату (на 10 хв) відбувається адсорбція

протилежно зарядженого аніонного шару [7] і формується подвійний шар (бішар). Другий і наступні цикли осадження передбачали почергове занурення пластинки в розчин ЦПХ, у воду, потім у розчин аніонного полімеру, знову у воду і сушку в струмені азоту після промивання дистильованою водою. Процедура сушки між формуванням катіонного й аніонного шарів є необхідною для отримання однорідних шарів. Для моніторингу процесу росту плівки використано метод оптичної спектроскопії.

З'ясовано, що компактні, однорідні плівки ПЕДОТ-ПСС/ЦПХ товщиною 10–60 нм можуть бути осаджені внаслідок 8–40 циклів почергової адсорбції катіонної ПАР і аніонного полімерного комплексу. Як засвідчили вимірювання за допомогою оптичної спектроскопії, збільшення кількості бішарів у процесі формування плівок веде до зростання їхнього оптичного поглинання (рис. 1).

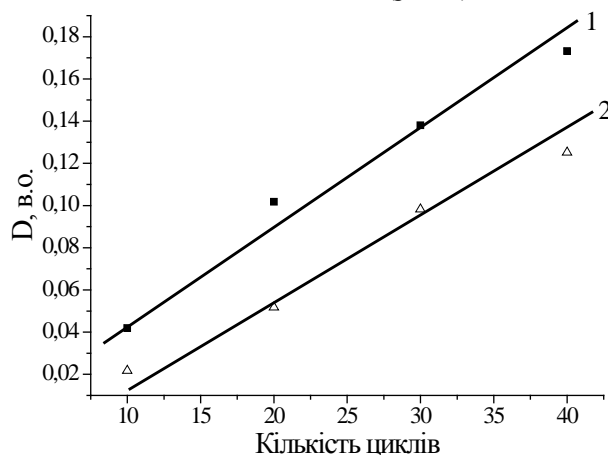


Рис. 1. Співвідношення між оптичним поглинанням плівок ПЕДОТ-ПСС і кількістю подвійних шарів при $\lambda = 380$ (1) та 660 нм (2)

Оптичне поглинання плівок на довжинах хвилі $\lambda = 380$ та 660 нм лінійно зростає зі збільшенням кількості подвійних шарів, а це означає, що формування плівки відбувається поступово з майже однаковою кількістю осадженого полімеру в кожному циклі. Водночас збільшення інтенсивності поглинання полімерного шару зі збільшенням його товщини не змінює форми спектра, хоч і має певний вплив на положення та відносну інтенсивність смуг поглинання (рис. 2).

Зі збільшенням товщини плівки разом із загальним зростанням поглинання простежується зсув першої смуги в короткохвильову ділянку з вищою енергією. Для порівняно товстих плівок (30 або 40 бішарів) друга смуга з максимумом при 650 – 680 нм теж виявляє деякий зсув поглинання у короткохвильову ділянку спектра порівняно з тоншими шарами (див. рис. 2). Наявність оптичного поглинання при $\lambda > 800$ нм, яке простягається в ближню ІЧ ділянку, притаманне як поляронам, так і біполяронам (як делокалізованим носіям заряду), які формують власну зону [11]. Отримані спектри підтверджують сформовану електронну структуру наноплівок, оптичні переходи в яких можуть бути викликані локалізованими та делокалізованими носіями.

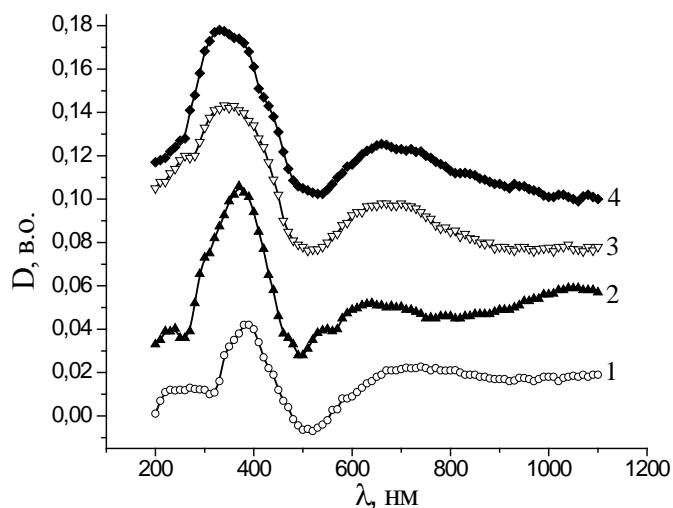


Рис. 2. Спектри поглинання самозібраних наноплівочок ПЕДОТ-ПСС, осаджених на поверхню ІТО електродів методом пошарового складання. Кількість подвійних шарів: 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4)

Для вивчення електрохімічної поведінки отриманих мультишарових наноплівочок використано метод циклічної вольтамперометрії. На рис. 3 показано циклічні вольтамперні криві, отримані для плівок ПЕДОТ-ПСС/ЦПХ, сформованих на поверхні ІТО методом пошарового складання.

Наведені циклічні вольтамперограми демонструють високу електрохімічну активність самозібраних мультишарових плівок в інтервалі потенціалів від -0,2 до 1,2 В з оборотним редокс максимумом в інтервалі від 0,2 до 0,6 В (див. рис. 3), зумовленим окисно-відновними реакціями електроактивного шару.

Зростання струмів анодного і катодного піків зі збільшенням кількості циклів сканування потенціалу свідчить про наявність на поверхні електрода іммобілізованого електроактивного полімеру і може бути пов'язане з електрохімічним легуванням (допуванням) плівки [6], яке може відбуватись згідно зі схемою (Ap^- —аніон кислоти):

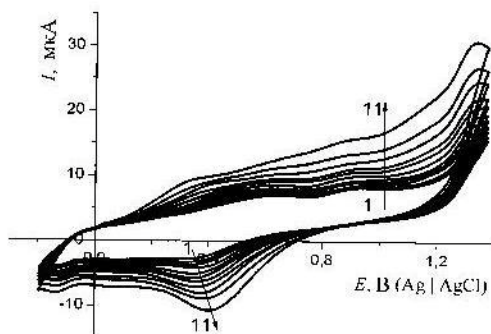
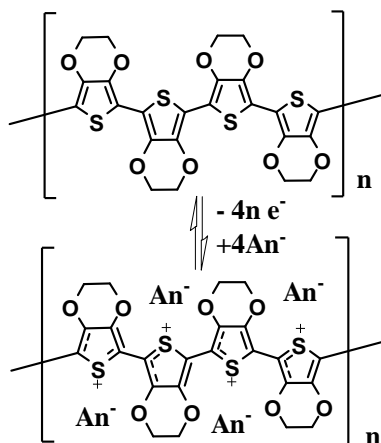


Рис. 3. Циклічні вольтамперограми плівки ПЕДОТ-ПСС, сформованої з 20 подвійних шарів на поверхні ІТО електродів, отримані в ацетонітрильному розчині 0,1 М LiClO₄ за швидкості розгортки потенціалу 40 мВ/с.

Цифри відповідають кількості циклів сканування



Перенесення заряду в циклах окиснення–відновлення супроводжується зміною забарвлення плівки ПЕДОТ з синього до світло-блакитного (у разі окиснення), та у зворотному процесі – до темно-синього (у разі відновлення). Така електрохімічна поведінка характерна для електрохромних плівок ПЕДОТ-ПСС [1, 6–8, 12], як найбільш перспективних органічних матеріалів електрооптичних пристроїв.

Отже, з'ясовано, що плівки ПЕДОТ-ПСС з регульованою товщиною 10–60 нм можна отримати методом пошарового складання в разі використання цетилпіридиній хлориду як катіонної ПАР. Спектри оптичного поглинання отриманих плівок складаються з двох смуг, перша з них при 380–390 нм відповідає π^* переходам, а друга – в інтервалі $\lambda = 600–800$ нм свідчить про формування носіїв поляронного типу. Багатошарові плівки, отримані за наявності ЦПХ, виявляють електрохімічну активність, подібну до поведінки функціональних плівок ПЕДОТ-ПСС, що передбачає можливість їхнього застосування в електрохромних пристроях.

1. *Carpi F., De Rossi D.* Colours from electroactive polymers: Electrochromic, electroluminescent and laser devices based on organic materials // *Optics & Laser Technology*. 2006. Vol. 38. P. 292–305.
2. *Granqvist C.G., Avendano E, Azens A.* Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 442. P. 200–211.
3. *Aksimentyeva O., Konopelnik O., Poliovyi D.* Charge Transport In Electrically Responsive Polymer Layers // *J. Phys. Conf. Ser.* 2007. Vol. 93. P. 1242–12428.
4. *Aksimentyeva O.I., Beluh V.M., Poliovyi D.O.* et al. Thermovacuum Deposition and Electrooptical Properties of Polyaniline Thin Films // *Molec. Cryst. Liq. Cryst.* 2007. Vol. 467. P. 143–152.
5. *Shim G.H., Han M.G., Sharp-Norton J.C.* Inkjet-printed electrochromic devices utilizing polyaniline-silica and poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-silica colloidal composite particles // *J. Mater. Chem.* 2008. Vol. 18. P. 594–601.
6. *De Longchamp D.M., Kastantin M., Hammond P.T.* High-contrast electrochromism from layer-by-layer polymer films // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 1575–1586.
7. *Jain V., Yochum H. M., Montazami R., Heflina. J.R.* Millisecond switching in solid state electrochromic polymer devices fabricated from ionic self-assembled multilayers // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92. P. 3330–3334.
8. *Konopelnik O.I., Aksimentyeva O.I.* Layer-by-layer deposition and optical properties of self-assembled poly-3,4-ethylene dioxythiophene nanofilms // *Papers of 238-th ACS Nat. Meet. & Exposition*. 20–24 August 2009, Washington, USA, Preprint N 438. 4 p.
9. *Poliovyi D.O., Aksimentyeva O.I., Konopelnik O.I. Bahmatiuk B.P.* Spectral and impedance studies of the charge transport in the electrochromic polymer layers // *Molec. Cryst. & Liq. Cryst.* 2007. Vol. 468. P. 215–224.
10. *Lock J.P., Lutkenhaus J.L, Zacharia N.S.* et al. Electrochemical investigation of PEDOT films deposited via CVD for electrochromic applications // *Synth. Metals*. 2007. Vol. 157. P. 894–898.
11. *Heeger A.J.* Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials // *Synth. Metals*. 2002. Vol. 123. P. 23–42.
12. *Sindhu S., Raoa K.N., Ahujaa S.* et al. Spectral and optical performance of electrochromic poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) deposited on transparent conducting oxide coated glass and polymer substrates // *Materials Science and Engineering: B*. 2006. Vol. 132. N 1–2. P. 39–42.

**ELECTROSTATIC LAYER-BY-LAYER ASSEMBLY OF POLY-3,4-ETHYLENE
DIOXYTHIOPHENE FUNCTIONAL NANOFILMS****O. Konopelnyk¹, O. Aksimentyeva¹, I. Opaynych¹, D. Poliovyi²**¹*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine*²*Kremenetsky Regional Humanitarian Pedagogical Institute
named after Taras Shevchenko, Litseina str., 1, 47003 Kremenets, Ukraine*

It studied a possibility to apply the method of electrostatic layer-by-layer assembling for preparation of the ultra thin functional films of anionic complex of poly-3,4-ethylene dioxythiophene-polystyrene sulfoacid (PEDOT-PSS) in the presence of the N-cetyl pyridinium chloride (CPC) as cationic surfactant. It shown that nanofilms obtained on the surface of the transparent indium-tin-oxide electrodes in the presence of CPC demonstrate optical properties and electrochemical behavior similar to the PEDOT-PSS functional films which promises their application in electrochromic devices.

Key words: layer by layer assembly, poly-3,4-etylendioxythiophene, N-cetyl pyridinium chloride, absorption spectra, electrochemical behavior

**ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЕ ПОСЛОЙНОЕ НАНЕСЕНИЕ
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОПЛЕНОК ПОЛИ-3,4-
ЭТИЛЕНДИОКСИТИОФЕНА****О. Конопельник¹, Е. Аксментьева¹, И. Опайнич¹, Д. Полевой²**¹*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина*²*Кременецкий областной гуманитарно-педагогический институт имени Тараса
Шевченко, ул. Лицейная, 1, 47003 Кременец, Украина*

Изучено возможность применения электростатической послойной сборки для получения тонких функциональных пленок анионного комплекса поли-3,4-этилендиокситиофена с полистиролсульфокислотой при использовании в качестве катионного поверхностно-активного вещества N-цетилпиридиний хлорида. Показано, что тонкие пленки, полученные в присутствии N-цетилпиридиний хлорида на поверхности прозрачных индий-станнум оксидных субстратов, демонстрируют оптические свойства и электрохимическое поведение, свойственное функциональным пленкам этого комплекса, что предполагает возможность их применения в электрохромных устройствах.

Ключевые слова: послойное осаждение, поли-3,4-этилендиокситиофен, N-цетилпиридиний хлорид, спектры поглощения, электрохимическое поведение

Стаття надійшла до редколегії 29.10.2012

Прийнята до друку 26.12.2012