

Електрофізичні властивості та структура тонких плівок стеарату натрію ($C_{17}H_{35}COONa$)

О.В. Гуцул^{1*}, М.В. Шаплавський¹, В.З. Слободян²

¹ Буковинський державний медичний університет, пл. Театральна, 2, 58000 Чернівці, Україна

² Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, 58012 Чернівці, Україна

(Одержано 28.06.2012; опубліковано online 30.10.2012)

Досліджено вольт-амперні характеристики плівок стеарату натрію у змінному електричному полі. Проаналізовано динаміку утворення області просторового заряду утвореного гідрофобними шарніро-подібними ланцюгами та механізм локального руйнування плівки при збільшенні напруги та час самовідновлення зруйнованої області просторового заряду. Виявлено закономірності взаємодії фіксованих зарядів плівки, утвореної аніон-активним стеаратом натрію з іонами електролітів.

Ключові слова: Тонкі плівки, Стеарат натрію, Електрофізичні властивості, Система метал-плівка-метал, Вольт-амперна характеристика, Поверхнево-активні речовини.

PACS numbers: 73.61. – r, 73.63. – b

1. ВСТУП

Напівпровідникові властивості органічних плівок мають значний інтерес для наукової спільноти, що насамперед пов'язане з пошуком нових матеріалів у плані розвитку мікро- та нано-електроніки, а також розробки нових сенсорних та фотовольтаїчних пристроїв [1, 2]. Фундаментальною причиною електропровідності та напівпровідникових властивостей в органічних матеріалах є наявність у молекулах сполучених хімічних зв'язків. Властивості напівпровідникових органічних плівок, у значній мірі, визначаються властивостями окремих молекул, що входять до їх складу, розмір яких порядку 1 нм. Тому напівпровідникові органічні плівки та їх інтерфейси з поверхнями твердих тіл [3, 4, 5] є перспективними для досліджень в плані розробки нано-розмірних електронних пристроїв. З технологічної точки зору напівпровідникові органічні плівки є відносно простими у виготовленні та володіють механічною еластичністю, що в свою чергу вигідно відрізняє їх від кристалічних плівок.

У даній роботі досліджено особливості структури та поведінки електричних параметрів тонких плівок стеарату натрію ($C_{17}H_{35}COONa$) у системі метал-плівка-метал. Виявлено закономірності взаємодії фіксованих зарядів плівки, утвореної аніон-активним стеаратом натрію з іонами електролітів.

Тонкі плівки стеарату натрію ($C_{18}H_{35}O_2Na$) є модельним об'єктом для дослідження деяких характерних особливостей поведінки мембран клітин біологічних систем.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Особливості поведінки тонких плівок стеарату натрію у змінному електричному полі

Досліджені електрофізичні властивості системи метал-плівка-метал у змінному електричному полі для різного ступеню зволоження плівки. Вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) системи

проводилися за допомогою осцилографа С1-68А, на дисплеї якого спостерігали вплив амплітуди змінної напруги, прикладеної до системи, на вигляд і зміни форми ВАХ.

Характерна особливість системи метал-плівка-метал – це контрольована зміна відстані між пластинами із зміною амплітуди напруги, внаслідок кулонівської взаємодії різнойменно заряджених пластин і можливість вуглеводневих ланцюгів стеарату натрію «шарнірно» розтягуватися і скручуватися у клубки [8]. Це підтверджується збільшенням електричної ємності між пластинами, яка знаходиться за наступною формулою:

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 S/d, \quad (1)$$

де ε – відносна діелектрична проникливість плівки; ε_0 – діелектрична проникливість вакууму; S – площа пластини; d – відстань між пластинами.

При збільшенні напруги спостерігається зміна кута φ , яке пов'язане із зростанням ємності C внаслідок зменшення відстані між пластинами (рис. 1).



Рис. 1 – Вольт-амперна характеристика системи метал-плівка-метал

На ОХ-вхід осцилографа подавали паралельно напругу від генератора $U_{OX} = U_0 \cos(\omega t)$. На ОУ-вхід осцилографа подавали напругу із еталонного резистора, який був включений послідовно у досліджува-

* oksana.v.s@mail.ru

не коло, а значить через нього протікав той же струм, що і через електроди. Тобто на ОУ-вхід осцилографа подавалась напруга пропорційна струмові, який протікає через електроди:

$$U_{OY} = R_0 \cdot I(t) = R_0 I_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (2)$$

де R_0 – еталонний опір; $I(t)$ – струм у колі; I_0 – амплітудне значення струму; ω – кутова частота; t – час; φ – зсув фаз між струмом та напругою.

У результаті на осцилографі при малих напругах спостерігається еліпс з якого можна знайти $\text{tg}\varphi$ та імпеданс $|Z|$.

Збільшення ємності підтверджується збільшенням площі еліпсу, який спостерігається на ВАХ (рис. 1).

При малих амплітудах електричного поля, значення ємності C і опору R : $C = 0.714$ мкФ; $R = 1784$ Ом, які практично співпадають з даними, які одержані за допомогою вимірювань цифровим мультиметром Ф-4800. Для великих амплітуд електричного поля залежність ємності і провідності від амплітудного значення різниці потенціалів між пластинами має наступний вигляд:

$$C = 0.714 \cdot (1 + 0.357 \cdot U_a) \text{ мкФ}, \quad (3)$$

$$1/R = (1 + 0.348 U_a) / 1784 \text{ Ом}^{-1}, \quad (4)$$

де C – ємність; U_a – амплітудне значення різниці потенціалів між пластинами, яке виражається у Вольтах; $1/R$ – провідність.

При деякому значенні амплітуди змінної напруги між пластинами виникає «зворотній» електричний пробій (рис. 2), внаслідок локального руйнування плівки під час стиснення пластин в місцях найбільшої геометричної неоднорідності (гострі виступи) поверхні пластин.

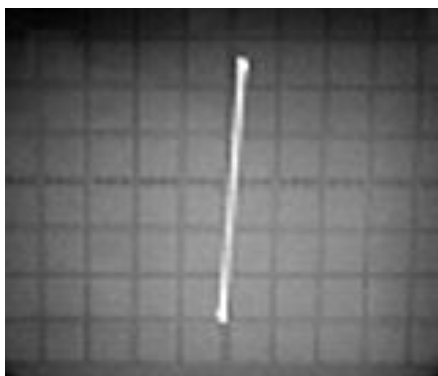


Рис. 2 – Вольт-амперна характеристика «зворотнього» електричного пробію в системі метал-плівка-метал

Нижче приведено вигляд ВАХ системи метал-плівка-метал для різних значень змінної напруги (рис. 3).

Після зменшення амплітуди змінної напруги, через деякий час, який залежить також від частоти змінного струму, спостерігається відтворення ВАХ до такого вигляду, який відповідає відсутності електричного пробію (рис. 1).

При цьому відбувалося, за деякий час, самовідновлення пошкодженої ділянки плівки після механічного пошкодження. Час самовідновлення основним

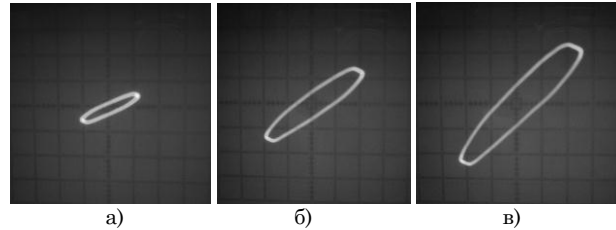


Рис. 3 – Вольт-амперна характеристика системи метал-плівка-метал (при (а) – $U = 0.5$ В; (б) – $U = 1$ В; (в) – $U = 2$ В)

чином залежить від ступеня зволоження тонкої плівки. Передбачається, що значний внесок у реставрацію плівки вносять «мерехтливі скупчення» [9].

2.2 Фізичні механізми переносу іонів поверхнево-інактивних речовин через плівку, утворену поверхнево-активною речовиною на межі електроліт-метал

Досліджено процеси переносу іонів поверхнево-інактивних [6, 7] речовин через плівку, утворену поверхнево-активною речовиною на межі рідина-метал. В якості поверхнево-активної речовини використовувався аніон-активний стеарат натрію ($C_{18}H_{35}O_2Na$). Серед поверхнево-інактивних речовин вивчалися добре розчинні у воді солі, утворені елементами I (Li, Na, K) і VII (F, Cl, Br, I) груп Періодичної системи елементів. Електроди виготовлені зі срібла (Ag) та міді (Cu).

Розглянуто випадки, коли концентрація поверхнево-активних речовин була меншою або більшою від критичної концентрації міцело-утворення. Для цього попередньо експериментально досліджено залежність поверхневого натягу рідини α від концентрації C поверхнево-активної речовини у водному розчині $\alpha = f(\ln C)$ методом Ребіндера [7].

Далі проведено дослідження проходження струму в системі катод-плівка-електроліт-плівка-анод. Схема установки представлена на рис.4.

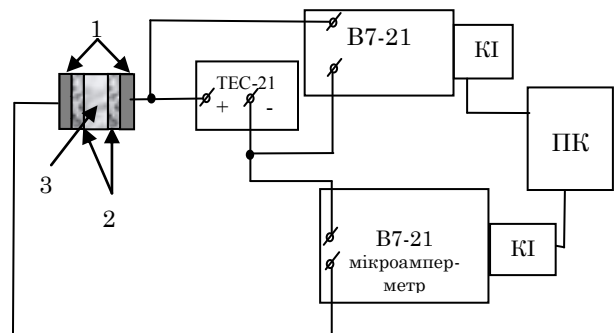


Рис. 4 – Схема установки для дослідження проходження струму в системі катод-плівка-електроліт-плівка-анод: 1 – електроди; 2 – плівка стеарату натрію, 3 – електроліт; TEC-21 – джерело живлення; КІ – комп'ютерний інтерфейс; ПК – персональний комп'ютер

При різкому включенні зовнішньої напруги спостерігались релаксаційні залежності струму від часу (рис. 5а, б). Площа мідного електроду становить $S = 14,2$ см², а для срібного рівня $S = 0,6$ см². Отже струм залежить від площі електродів, що спостерігалось на часових залежностях струму.

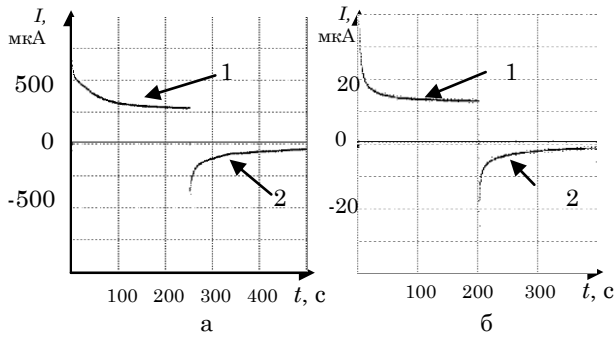


Рис. 5 – Часові залежності струму через електроди при включенні постійної напруги ($U = 1$ В) (крива 1) та розрядного струму при виключенні напруги (крива 2) для мідних (а) та срібних електродів (б)

Для визначення часу релаксації будемо залежність логарифму струму від часу (рис. 6).

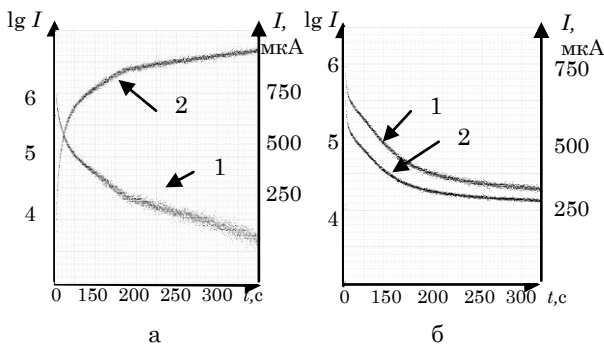


Рис. 6 – Логарифмічні залежності струму від часу (крива 1) та релаксаційні залежності струму від часу (крива 2) для зарядки (а) та розрядки (б) електродів

На логарифмічних залежностях струму від часу спостерігаються лінійні ділянки з яких можна визначити час релаксації τ , попередньо знайшовши $\Delta \lg I$ та Δt на даних прямокутних ділянках (для зарядки $\Delta \lg I = 0.16$; $\Delta t = 25$ с; для розрядки $\Delta \lg I = 0.5$; $\Delta t = 50$ с). Формулу для знаходження часу релаксації τ :

$$\tau = (\Delta t / \Delta \lg I) \lg(e) \quad (5)$$

Час релаксації струму під час зарядки електродів та розрядки електродів: $\tau = 67$ с, $\tau = 43$ с. Різниця в часі релаксації для мідних та срібних електродів полягає у різній взаємодії іонів електроліту з поверхнею пластин.

Для визначення ємності потрібно додатково визначити реактивний опір системи метал-електроліт-метал для змінного синусоїдального струму частотою $f = 1/(2\pi)$, яка становить приблизно 1 кГц.

Спостерігається однаковий вигляд кривих (рис. 7), що в свою чергу свідчить про добру відтворюваність результатів.

З експериментальних кривих можна знайти CR_1 та R_2 . Для знаходження C та R_1 необхідно проводити вимірювання використовуючи синусоїдальну напругу змінної частоти f .

Ємність системи метал-електроліт у два рази більша від знайденої ємності системи метал-електроліт-метал, при умові якщо електроди однакові і зарядка відбувалась для повністю розряджених електродів.

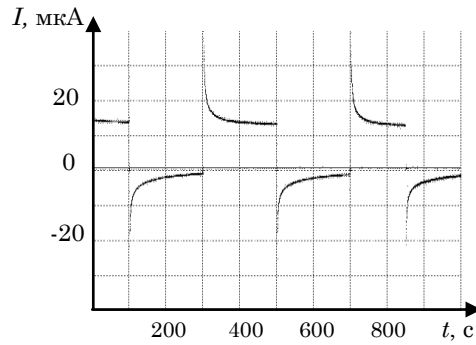


Рис. 7 – Порівняння часових залежностей струму при включенні постійної напруги ($U = 1$ В) та під час виключення напруги на джерелі

Оскільки вважається, що товщина одного шару значно менша другого, то результуюча ємність визначається меншою, оскільки ємності шарів з'єднані послідовно. Тоді товщина ширшого шару визначається згідно формули:

$$d_{шару} = \epsilon \epsilon_0 S / C. \quad (6)$$

Під час нанесення на електроди плівки стеарату натрію, товщина подвійного шару та час релаксації залежності $I(t)$ зростає.

Під час реєстрації часових залежностей струму при включенні постійної напруги $U = 1$ В рідина навколо електроду механічно перемішувалась, внаслідок чого на кривій 1 спостерігається пік (рис. 8).

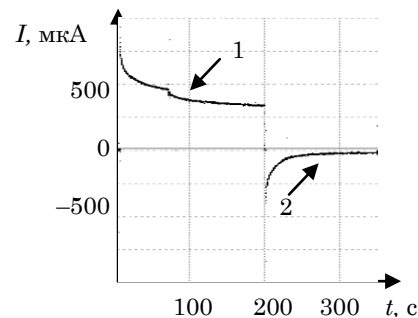


Рис. 8 – Часові залежності струму через електроди при включенні постійної напруги ($U = 1$ В) (крива 1) та розрядного струму при виключенні напруги (крива 2)

Це, в свою чергу, свідчить про деструктуризацію приелектродних шарів рідини, внаслідок чого дещо спадає струм.

2.3 Релаксаційні процеси на електродах вкритих плівкою стеарату натрію під час зміни полярності

Досліджено часові залежності струму при зміні полярності на електродах (рис. 9). Аналізуючи дану графічну залежність можна побачити, що значення релаксаційного струму на аноді суттєво відрізняється від його значення на катоді. Можна припустити, що дана відмінність спричинена різною товщиною приелектродного структурованого водного шару.

Виявлено і зареєстровано за допомогою установки на екрані цифрового самописця явище релаксації струму в системі при витягуванні і зануренні електроду з плівкою в електроліт (рис. 10).

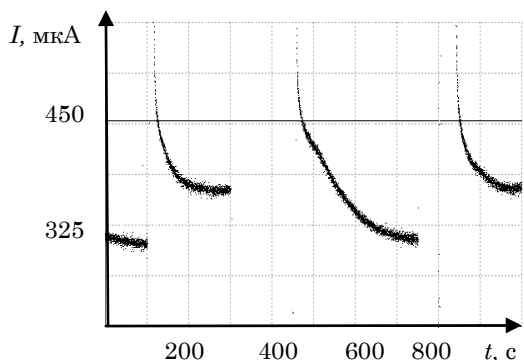


Рис. 9 – Часові залежності струму при зміні полярності на електродах

На електроди подали початкову напругу $U = 1,5$ В, на графіку спостерігається релаксація струму I від часу t (від 0 до 100 с). При $t = 100$ с витягнули електрод (катод) на 3 с на повітря, після чого занурили в рідину, на графіку спостерігається зменшення струму (t від 100 до 200 с). При $t = 200$ с знову витягнули електрод з розчину на декілька секунду, спостерігається зменшення струму (t від 200 до 300 с).

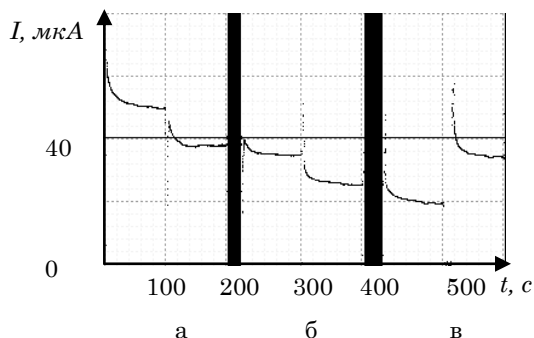


Рис. 10 – Релаксаційні залежності струму від часу: а) - під час занурення та витягування електроду (катода) з рідини на повітря, під час витягування електроду (катода) з рідини на повітря; б) - при нанесенні на електрод плівки стеарату натрію; в) - під час витягування електроду (катода) з рідини на повітря та зачистки електроду металом

При $t = 300$ с нанесли на електрод плівку стеарату натрію, на графіку спостерігається зменшення струму (t від 300 до 400 с). При $t = 400$ с знову витягнули електрод з розчину на декілька секунду на повітря, спостерігаємо зменшення струму (t від 400 до 500 с). При $t = 500$ с зачистили електрод у воді металом, після чого спостерігається значне зростання струму (t від 500 до 600 с).

Для подальшого аналізу поведінки релаксаційних залежностей струму від часу проводили дослідження під час якого спостерігали релаксаційні криві при витягуванні та зануренні електродів (катода та анода) в рідину (рис. 11).

При $t = 100$ с анод витягнули на повітря на декілька секунд та знову занурили в рідину, на графіку струм майже не змінився. При $t = 200$ с витягнули на повітря на декілька секунд катод, спостерігається значна зміна релаксаційної кривої, спостерігається зменшення струму t від 200 до 500 с.

Спостерігалась відмінність релаксаційних залежностей струму від часу після зачистки металом катода та анода (рис. 12).

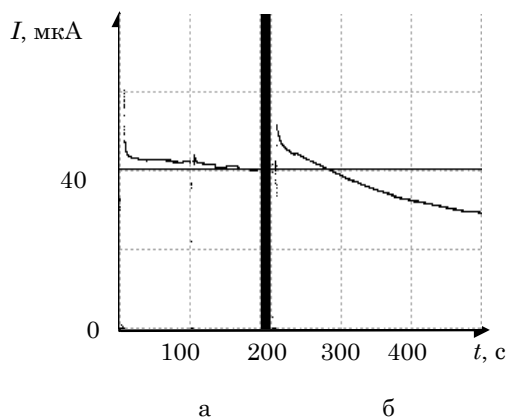


Рис. 11 – Релаксаційні залежності струму від часу при витягуванні та зануренні у рідину: а) – для аноду; б) – для катода

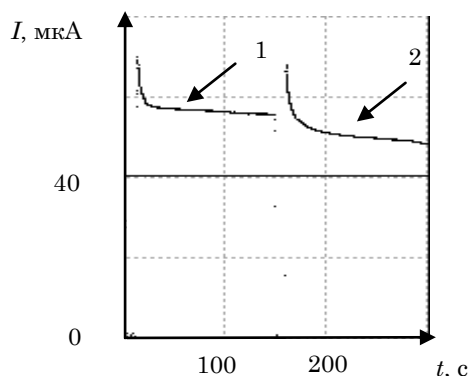


Рис. 12 – Релаксаційні залежності струму від часу після зачистки металом: 1 – для аноду; 2 – для катода

Спостерігалась відмінність релаксаційних залежностей струму від часу для анода та катода при нанесенні плівки стеарату натрію (рис. 13).

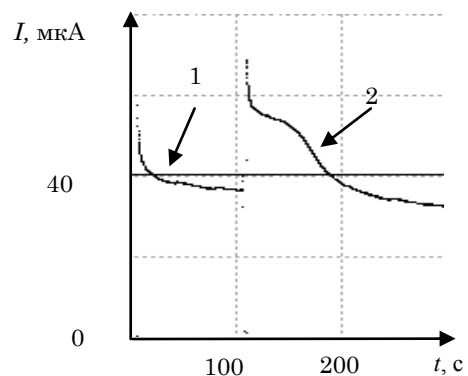


Рис. 13 – Релаксаційні залежності струму від часу при нанесенні на електроди плівки стеарату натрію: 1 – для катода; 2 – для анода

Наявність аніон-активного покриття на електродах впливає на релаксацію часових залежностей струму при $U = \text{const}$, яка зумовлена перерозподілом області просторового заряду в залежності від концентрації іонів електроліту. При протіканні електроліту між електродами, вкритими плівками стеарату натрію, до яких під'єднана змінна напруга низької частоти відбувається селективна адсорбція іонів електроліту. Результати досліджень показали, що аналогічну установку можна використати для активної

фільтрації і розділення іонів в складних електролітах. Дані результати важливі при дослідженнях процесів обміну іонів через мембрани клітин тому, що вказують на селективні властивості поверхневих плівок щодо проникнення різних гідрат-іонів, тобто проникності, що в кінцевому рахунку зумовлена молекулярною фізикою таких структур.

3. ВИСНОВКИ

Дослідження ВАХ плівок стеарату натрію у змінному електричному полі показали динаміку області просторового заряду створюваного гідрофобними шарніроподібними ланцюгами, механізм локального руйнування плівки при збільшенні напруги та час самовідновлення зруйнованої області просторового

заряду. Цими дослідженнями підтверджується три-вільне положення про спонтанне відновлення структур органічних молекул.

У результаті проведених систематичних досліджень показано, що:

а) графічні залежності часу релаксації струму в системі суттєво різні для різних типів іонів і придатні для діагностики типу іонів в електролітах;

б) істотна залежність часу релаксації струму від знаку рухомого електрода дозволяє розділити сумарний струм катіонів і аніонів на окремі складові.

в) під час зачистки електрода (катода) металом спостерігається значне зростання струму, а при нанесенні плівки стеарату натрію на електрод струм спадає.

Электрoфизические свойства и структура тонких пленок стеарата натрия (C₁₇H₃₅COONa)

О.В. Гуцул¹, М.В. Шаплавський¹, В.З. Слободян²

¹ Буковинский государственный медицинский университет, пл. Театральная, 2, 58000 Черновцы, Украина

² Черновицкий национальный университет имени Юрия Федьковича, ул. Коцюбинского 2, 58012 Черновцы, Украина

Исследованы вольт-амперные характеристики пленок стеарата натрия в переменном электрическом поле. Проанализирована динамика образования области пространственного заряда создаваемого гидрофобными шарнироподобными цепями и механизм локального разрушения пленки при увеличении напряжения и времени самовосстановления разрушенной области пространственного заряда. Выявлены закономерности взаимодействия фиксированных зарядов пленки, образованной анионоактивным стеаратом натрия с ионами электролитов.

Ключевые слова: Тонкие пленки, Стеарат натрия, Электрoфизические свойства, Система металл-пленка-металл, Вольт-амперная характеристика, поверхностно-активные вещества.

Physical Properties and Structure of Sodium Stearate Thin Films (C₁₇H₃₅COONa)

O.V. Gutsul¹, M.V. Shaplavskiy¹, V.Z. Slobodyan²

¹ Bukovina State Medical University, pl. Teatralnaya, 2, 58000 Chernivtsi, Ukraine

² Chernivtsi National University named after Yuri Fedkovych, Street Kotsubynskogo 2, 58012 Chernivtsi, Ukraine

The current-voltage characteristics of sodium stearate thin films in an alternating electric field are investigated. The dynamics of the formation of space charge field created by hydrophobic chain mechanism and local destruction of the film with increasing voltage and time of self-destroyed the space charge region, are analyzed. The regularities of interaction between the fixed charges of the film formed by an anion-active sodium stearate with ion electrolytes are revealed.

Keywords: Thin films, Sodium stearate, Electrical properties, System of a metal-film-metal, Current-voltage characteristic, Surface-active substances.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. А.С. Комолов, *Полупроводниковые органические пленки на поверхности твердого тела* (Санкт-Петербург: 2006).
2. B. Stiller, P. Karageorgiev, *Surf. Interface Anal.* **30**, 549 (2000).
3. С.А. Комолов, Н.Б. Герасимова, Ю.Т. Аляев, Э.Ф. Лазнева, А.С. Комолов, Б.А. Логинов, Н.В. Потюпкин, *ЖТФ* **76** No7, 76 (2006) (S.A. Komolov, N.B. Gerasimova, Yu.G. Alyaev, E.F. Lazneva, A.S. Komolov, B.A. Loginov, N.V. Potyupkin, *Tech. Phys.* **51**, 894 (2006)).
4. С.А. Комолов, Ю.Г. Аляев, И.С. Бузин, *ЖТФ* **77** No2, 91 (2007) (S.A. Komolov, Yu.G. Alyaev, I.S. Buzin, *Tech. Phys.* **52**, 235 (2007)).
5. И.В. Антонова, Р.А. Соотс, В.А. Селезнев, В.Я. Принц, *ФТП* **41** No8, 1010 (2007) (I.V. Antonova, R.A. Soots, V.A. Seleznev, V.Ya. Prints, *Semiconductors* **41**, 991 (2007)).
6. В.М. Барановський, П.В. Бережний, І.Т. Горбанчук та ін. *Загальна фізика: Лабораторний практикум* (Київ: Вища школа: 1992).
7. И.Р. Юхновский, И.И. Курьяляк, *Электролиты* (Київ: Наукова думка: 1988).
8. П. Эткинс, *Молекулы* (Москва: Мир: 1991).
9. А. Удадьцов, Г. Каушп, *Вестник Института биологии Коми НЦ УрО РАН* **55** (2002).