

Министерство образования и науки Российской Федерации  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения,  
технологии и управления качеством

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ И  
СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ**

**АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ**

студентки 4 курса 421 группы направления 22.03.01  
«Материаловедение и технологии материалов»  
факультета nano - и биомедицинских технологий Саратовского  
национального исследовательского государственного университета имени  
Н.Г. Чернышевского  
Моревой Надежды Сергеевны

Научный руководитель

доцент, к.ф.-.м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

А.А. Клецов

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Консультант

доцент, к.ф.-.м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

Е.Г. Глуховской

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д.ф.-.м.н.

\_\_\_\_\_  
должность, уч. степень, уч. звание

С.Б. Вениг

\_\_\_\_\_  
подпись, дата

\_\_\_\_\_  
инициалы, фамилия

Саратов, 2016

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность работы.** С давних времен и до сих пор ученые используют моделирование в различных научных областях: астрономии, биологии, физике, химии, общественные науки. В XX веке произошел прорыв в моделировании благодаря компьютерным технологиям.

Трудно найти отрасли современные науки и техники, где не применяется компьютерное моделирование, которое появилось в последнее время и уже успело себя зарекомендовать себя с лучшей стороны. Оно используется как для прогнозирования и имитирования явлений, так и для проектирования объектов с заданными свойствами и параметрами и сложных систем.

Использование компьютерного моделирования для расчетов характеристик материалов сейчас особенно широко применяется как в физике, так и химии. Еще одной областью применения данного метода проектирования является микроэлектроника, которая трансформировалась из полупроводниковой электроники. Интегральные схемы, микропроцессоры, запоминающие устройства - эти достижения микроэлектроники стали основой информационной техники, бытовой электроники, медицины, автомобилестроения, авиации и т. д. Перечень отраслей не имеет конца, потому что логика развития любой отрасли занятий, любой отрасли техники в настоящее время немыслима без использования основных продуктов микроэлектронного производства.

На сегодняшний день микроэлектроника - это главный компонент высоких технологий, мотор научно-технического прогресса. Следует обратить внимание на то, что с ростом производства ее основных изделий они становятся дешевле и компактней, потребляют меньше энергии в отличии от предыдущего поколения.

**Цели и задачи исследования.** Основной целью настоящей работы являлось исследование электронных и структурных свойств материалов,

которые могут быть использованы для формирования наноструктур и устройств микро- и нанoeлектроники.

Для этого необходимо было решить следующие задачи:

- 1) поиск и анализ источников по электрофизическим свойствам материалов – полиэтиленимин (ПЭИ), пирен, полианилин (ПАНИ);
- 2) создание моделей различных материалов, с помощью программного обеспечения GaussView;
- 3) изучение электронных и структурных свойств материалов на основе созданных моделей;
- 4) изучение источников по созданию монослоев технологией Ленгмюра-Блоджетт;
- 5) изучение источников по изучению монослоев, с помощью атомно-силового микроскопа;
- 6) исследование монослоев пиренбутановой кислоты.

**Структура и объем работы.** Бакалаврская работа состоит из введения, обзора литературы, описания материалов и методов исследования, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа содержит 38 страниц печатного текста, 15 рисунков, 68 ссылок.

**Сокращения, принятые в тексте.** ПЭИ – полиэтиленимин; ПАНИ – полианилин; ЛБ – Ленгмюра-Блоджетт.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** дана общая характеристика бакалаврской работы, изложена актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования.

**Первая глава** содержит обзор литературы, посвященный физико-химическим свойствам пирена, полиэтиленимина и электропроводящего полианилина. Рассмотрены технологии формирования монослоев и мультислойных пленок: вакуумные способы, spin coating, полиионная сборка, технология Ленгмюра-Блоджетт.

Существует много различных пакетов от простых до довольно сложных, которые позволяют: строить молекулы в виртуальном

пространстве, рассчитывать оптимальную конфигурацию, анализировать электронные свойства соединения (уровни, переходы, электронную плотность и др.), проводить виртуальные химические реакции, исследовать поведение молекулярных моделей в различных внешних условиях (температура, молекулярное окружение – типа катализаторы, ингибиторы, в условиях действия внешних электрических и магнитных полей), исследовать динамические процессы (потоки молекул и частиц).

Были построены участки исследуемых соединений в программном пакете GaussView (рисунок 1, 2, 3).

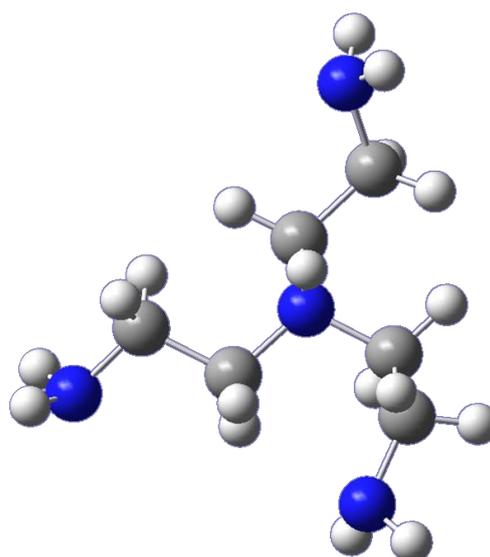


Рисунок 1 – ПЭИ

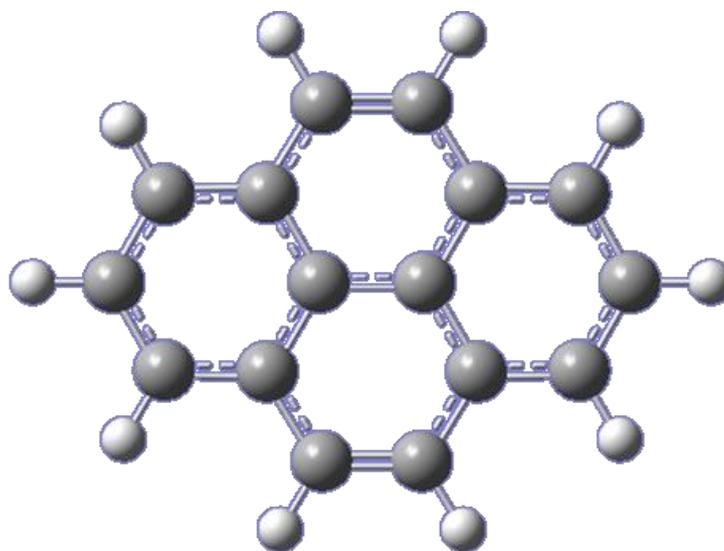


Рисунок 2 – Пирен

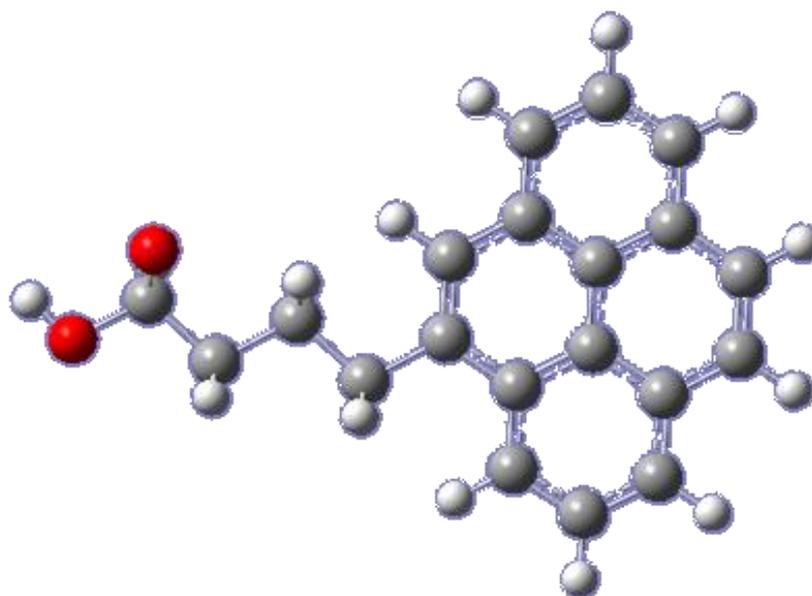


Рисунок 3 – Пиренбутановая кислота

**Во второй главе** было рассмотрено решение проблемы создания проводящих контактов. В работе использовали следующие химические реагенты: 1-пиренбутановую кислоту (Fluka, Германия, марка purum, содержание основного вещества >99,9%), арахидоновую кислоту (Fluka, содержание основного вещества >99,9%), хлороформ марки хч, этанол, деионизированная вода.

Подложки, применяемые в ходе эксперимента: стекло с индиево-оловянной окисью, кремниевая (из монокристаллического кремния с ориентацией (111)).

Для удаления загрязнений с поверхности подложки, перед нанесением монослоя их обрабатываю этанолом.

Условия переноса монослоев пиренбутановой и арахидоновой кислоты подбираются индивидуально.

Формирование, исследование монослоев и получение пленок по методу Ленгмюра-Блоджетт осуществляли на установке, оснащенной микровесами Вильгельма.

Описание:

В ванну Ленгмюра наливается деионизированная вода, на поверхность которой аккуратно наносят раствор рассматриваемого вещества, в данном

случае пиренбутановой кислоты, растворенной в хлороформе, с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Стоит обратить внимание, что концентрацию растворенного вещества подбирают так, чтобы площадь поверхности ванны Лэнгмюра не превысила рабочей.

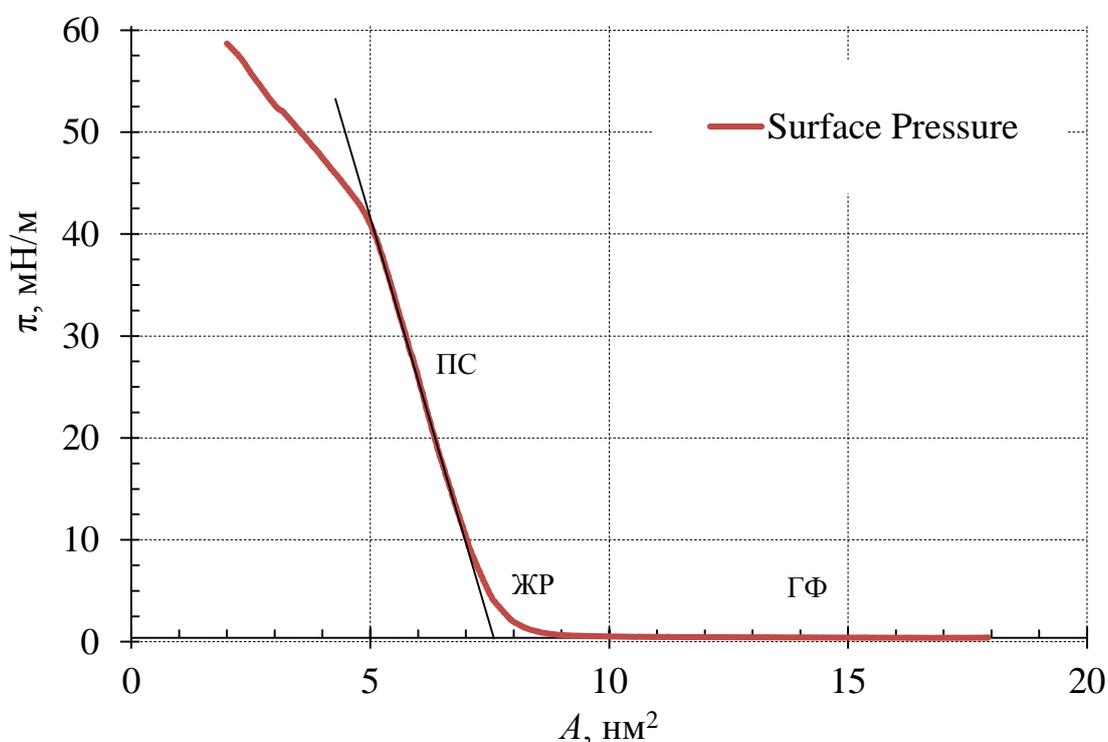
После нанесения раствор равномерно распространяется по поверхности, а растворитель улетучивается: время ухода испарителя – 5 минут.

Потом запускают подвижные барьеры, которые конденсируют монослой до жидкокристаллического состояния, с поверхностным давлением  $p=10$  Н\*м, регулируемое весами Вильгельми.

Для нанесения полученного монослоя на подложку используется метод Ленгмюра-Шоттки из под воды. Скорость нанесения монослоя на поверхность подложки 8 мм/мин.

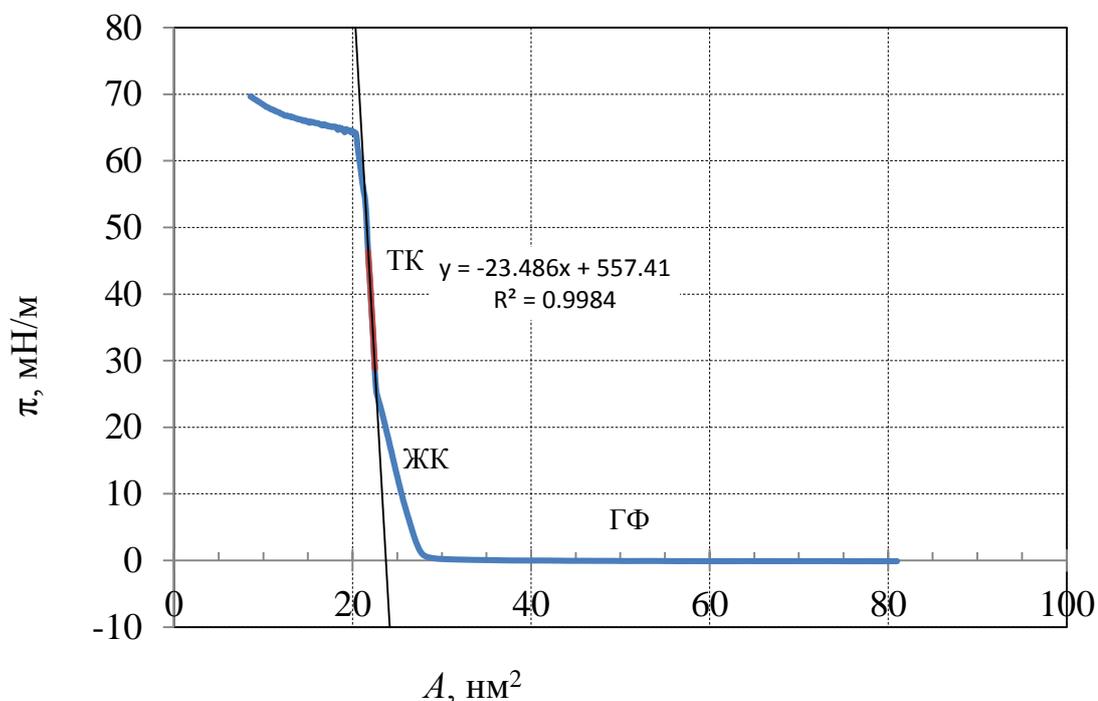
Получившаяся подложка с нанесенным монослоем высыхает без внешнего воздействия.

Изотерма сжатия для пиренбутановой кислоты.



На следующем графике изображена изотерма сжатия для арахидиновой кислоты, на которой видны области газовой фазы, жидкоконденсированного,

твердокристаллического состояния, и стадию формирования коллапса. На изотерме приведено уравнение касательной для твердокристаллического состояния (построенной в точке перегиба), которое использовалось для расчетов параметров монослоя.



АСМ-изображения нанокompозитных пленок были получены при комнатной температуре с помощью микроскопа NTEGRA SPECTRA (NT-MDT, Россия) в полуконтактном режиме (для исследований использовались кантеливеры с резонансной частотой 302–354 kHz и жесткостью 25–42 N/m). Для определения толщины локальная область нанокompозитного покрытия была механически удалена с последующим измерением разницы в высоте.

АСМ-изображения морфологии поверхности монослоев пиренбутановой кислоты на разных подложках представлены на рисунках 4 – 6.

1) Микроизображение рельефа монослоя пиренбутановой кислоты на стеклянной подложке с индиево-оловянным окидом (ITO), представлено на рисунке 4:

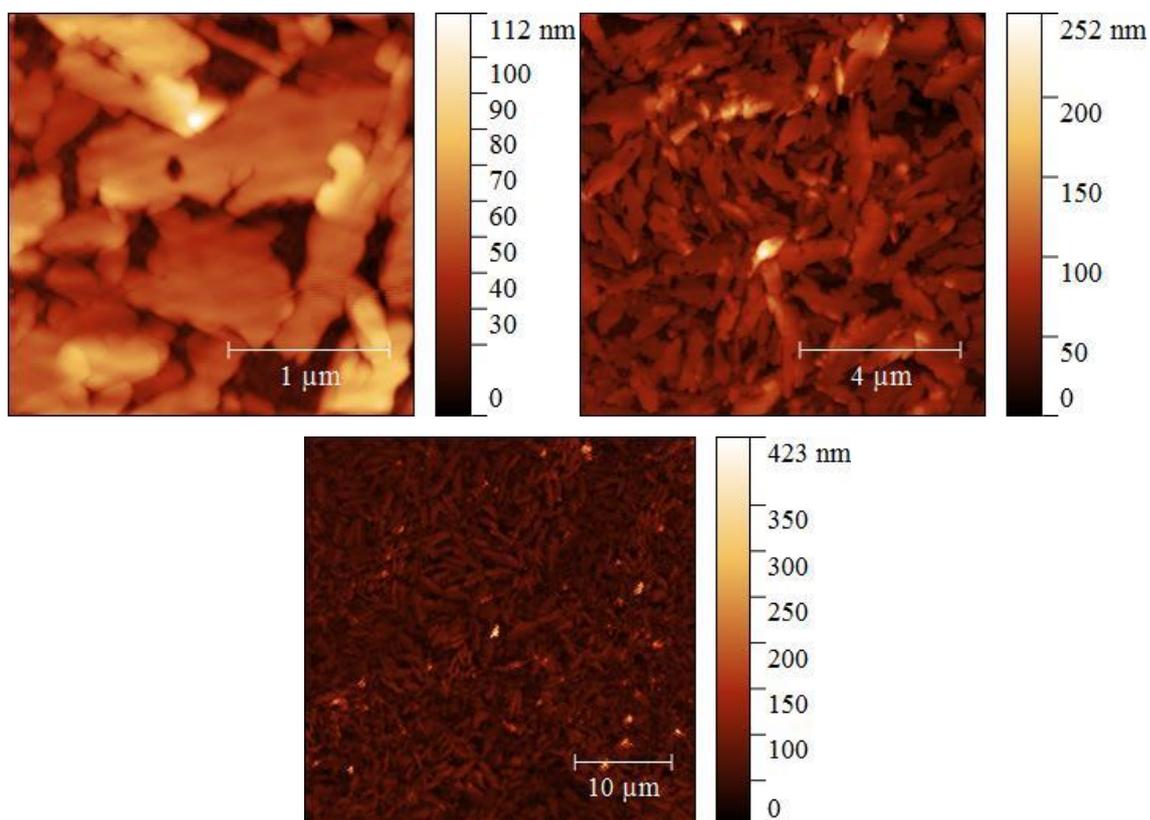


Рисунок 4 – Атомно-силовые изображения нанокompозитных пленок на стеклянной подложке с ИТО

На рисунке 17 можно увидеть, полученный в полуконтактном режиме, монослой, который имеет шероховатую поверхность, его средняя толщина около 80 нм.

2) Микроизображение рельефа монослоя пиренбутановой кислоты на кремниевой подложке (рисунок 5):

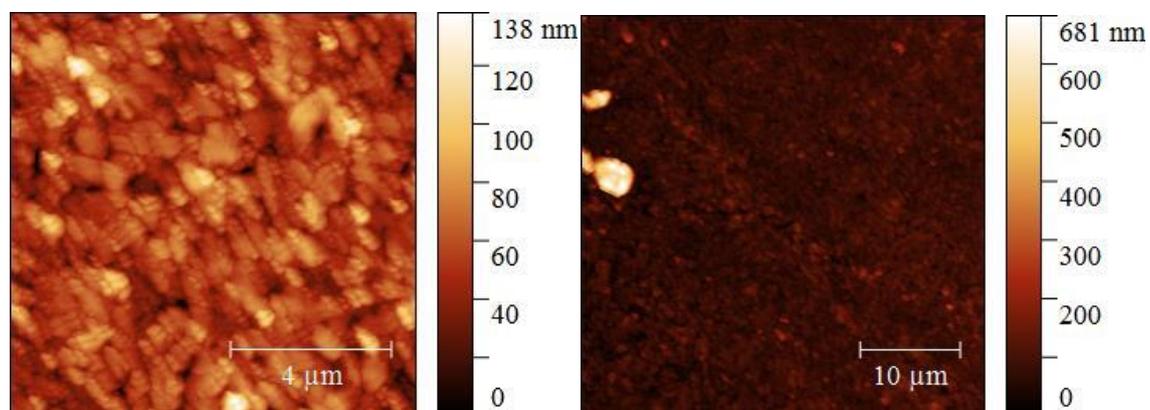


Рисунок 5 – Атомно-силовые изображения нанокompозитных пленок на кремниевой подложке

На рисунке 18 можно увидеть, полученный в полуконтактном режиме, монослой, который имеет более низкую шероховатость, в отличие от предыдущего рисунка, его средняя толщина около 60 нм.

3) Монослой пиренбутановой кислоты на кремниевой подложке (рисунок 6):

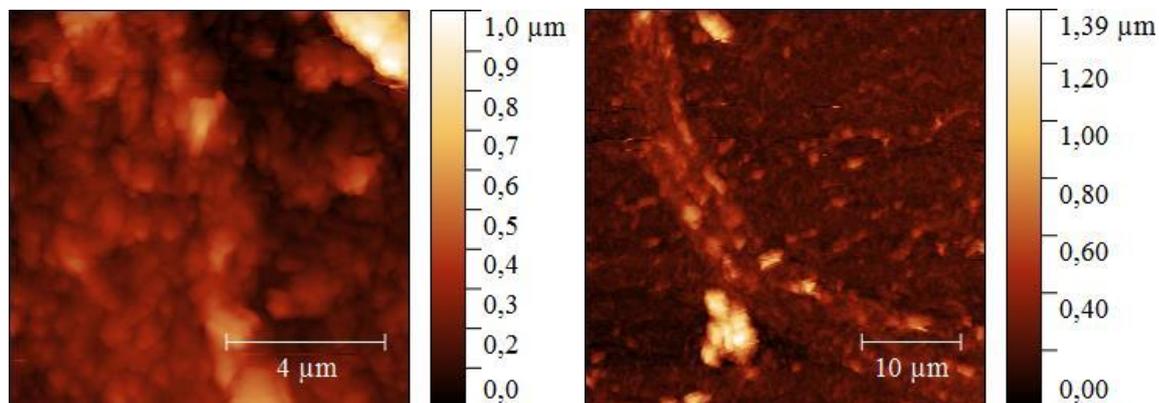


Рисунок 6 – Атомно-силовые изображения монослоев пиренбутановой кислоты на кремниевой подложке, нанесенных из состояния коллапса

На рисунке 6 можно увидеть, полученный в полуконтактном режиме, монослой, который имеет шероховатую поверхность и ярко выраженную складку, его средняя толщина около 0,25 мкм.

Четко различимая складка свидетельствует об образовании мультислойной структуры после сминания монослоя. Такие деформации пленок, как правило, являются невозстановимыми. При снятии избыточного давления образованные складки в пленке не расправляются. Чаще всего монослой, деформированный после сильного сжатия и снятия напряжения, наносится не сплошным слоем, а с достаточно большими просветами.

АСМ-изображения морфологии поверхности монослоев арахидиновой кислоты.

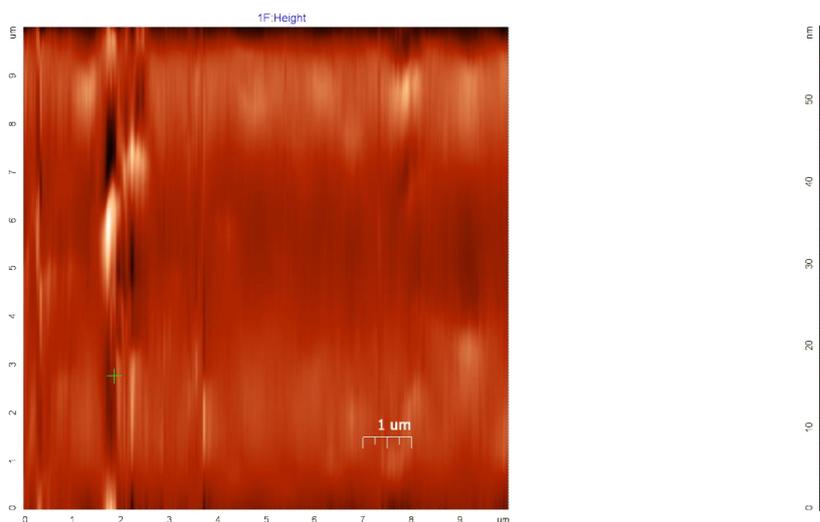


Рисунок 7– Атомно-силовые изображения монослоя

На рисунке мы можем увидеть, что поверхность неровная, т.е. монослой обладает высокой шероховатостью. Это может быть связано с сильным загрязнением поверхности или не достаточно корректно выбранными условиями съемки поверхности.

Выводы по экспериментальной части:

- Для получения однородного монослоя пиренбутановая кислота может использоваться не только в смеси с арахидоновой кислотой, но и самостоятельно.

- Более подходящей для нанесения монослоя является кремниевая подложка, потому что на ней шероховатость меньше.

Для успешного формирования необходимо сделать следующее:

- выбрать кремниевую подложку;
- использовать как самостоятельную пиренбутановую кислоту так и смесь с арахидоновой кислотой;

- можно рекомендовать использование монокристаллических подложек, а так же проведение более глубокой очистки кремниевых подложек (снятие окисного слоя).

## **Выводы.**

1. Были найдены и проанализированы источники по электрофизическим свойствам исследуемых материалов – полиэтиленимин (ПЭИ), пирен, полианилин (ПАНИ).
2. Были созданы модели исследуемых материалов, с помощью программного обеспечения GaussView.
3. Были изучены электронные и структурные свойства исследуемых материалов на основе созданных моделей.
4. Были найдены и проанализированы источники по созданию монослоев технологией Ленгмюра-Блоджетт.
5. Были найдены и проанализированы источников по изучению монослоев, с помощью атомно-силового микроскопа;
6. Были созданы монослои пиренбутановой кислоты, технологией Ленгмюра-Шоттки, на подложках из стекла с индиево-оловянной окисью и кремния. Были исследованы их изотермы сжатия. Монослои, которые были получены, рассмотрели на атомно-силовом микроскопе, с помощью АСМ NTEGRA SPECTRA.
7. Экспериментально были впервые исследованы монослои пиренбутановой кислоты на поверхности воды и на поверхности твердых подложек.

## **СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

1. Жук, Д. С. Полиэтиленимин: учеб. пособие / Д. С. Жук, П. А. Гембицкий, В. А. Каргин. – М.: Наука, 1965. – 1270 с.
2. Клар, Э. Полициклические углеводород / Э. Клар. – М.: Химия , 1971. – с. 136.
3. Шишов, М. А. Самоорганизующиеся слои полианилина и их применение в электронике // Молодой ученый. 2012. №11. С. 4-13.
4. Ройх, И.Л. Нанесение защитных покрытий в вакууме / И.Л. Рейх, Л.Н. Колтунова, С.И. Федосов. – М.: Машиностроение, 1976. – с. 369.

5. Keeney, M. Nanocoating for biomolecule delivery using layer-by-layer self-assembly / M. Keeney, X.Y. Jiang, M. Yamane, M. Lee, S. Goodman, F. Yang // *J Mater Chem B Mater Biol Med*. 2015. V. 3. N. 45. P. 8757-8770.
6. Левченко, Е.Б. Молекулярное зодчество / Е.Б. Левченко, Ю.М. Львов // *Природа*. 1990. №3. С. 3-11.
7. Ковальчук, М.В. Молекулярный конструктор Ленгмюра-Блоджетт / М.В. Ковальчук, В.В. Клечковская, Л.А. Фейгин // *Природа*. 2003. №11. С. 11-19.
8. Блохинцев, Д.И. Основы квантовой механики: учеб. пособие / Д. И. Блохинцев – М: Наука. Гл. ред. физ-мат. лит., 1976. – 664 с.