

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

**УПРАВЛЯЕМАЯ СВЕТОМ АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ И КРАСИТЕЛЕЙ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 421 группы
направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»
факультета nano - и биомедицинских технологий
Лукияновой Виктории Олеговны

Научный руководитель

доцент, к. т. н.

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

И.В.Маляр

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д. ф.-м. н.

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов, 2016

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Адсорбция полиэлектролитных молекул на твердые подложки является классической проблемой в физике и химии полимеров. Она активно исследуется экспериментально и теоретически несколько последних десятилетий. Широкий интерес к этой проблеме стимулируется огромной важностью адсорбции для различных областей естественных наук, начиная от материаловедения и заканчивая физикой микрочастиц и неорганизованных систем, включая биофизику [1].

Адсорбция является основополагающим явлением для широкого спектра промышленных и биологически значимых процессов, таких как клеточная адгезия, вирусные инфекции и очистка сточных вод. Монослои полиэлектролитов на заряженных поверхностях также вызывают интерес многих ученых, как новый метод обработки поверхности для получения тонкопленочных покрытий и многослойных электрооптических приборов. Несмотря на то, что монослои находят применения для многих областей промышленности, большинство исследований на сегодняшний день проводятся для изучения молекулярно адсорбированных тонких слоев.

Ультратонкие органические пленки в настоящее время всё больше находят применение во многих областях, таких как интегральная оптика, датчики, снижающие трение покрытия или ориентацию поверхностных слоев. Для решения большинства из этих задач требуется слой, состоящий из молекул с заданными свойствами, имеющие определенное пространственное расположение относительно друг друга и подложки. Это наиболее сложная структура, в которой отдельные органические молекулы макроскопически ориентированы. Последняя задача реализуется в методе послойной адсорбции. Одной из вариаций метода послойной адсорбции является полиионная сборка. Она позволяет получать различные полимерные покрытия, которые активно применяются для создания электроприборов нового поколения. Перспективность использования в электронике разнообразных органических веществ обусловлена возможностью син-

теза молекул с определенной структурой. В настоящее время среди множеств направлений электроники активно развивается органическая электроника. Особенно интенсивно исследуются органические полупроводниковые приборы на основе объёмных гетероструктур. Широкий интерес ученых к органическим полупроводникам объясняется простотой технологии их получения и возможностью варьирования материала подложки. Метод послойной адсорбции применяется также для органических полупроводников, например, на основе молекул фталоцианинов металлов. Органические полупроводники на их основе обладают фоточувствительностью и, вследствие этого, используются для создания солнечных элементов, фотоэлектрических элементов и других электронных приборов. Фотоэлектрические элементы используются в оптоволоконных системах связи, измерительной технике и энергетике. Фталоцианиновые красители применяют также для создания дисплеев нового поколения, так как подобные красители проявляют нелинейные оптические свойства и оптическую память.

Целью бакалаврской работы является изучение влияния освещения на адсорбцию молекул катионного полиэлектролита и фталоцианина металла на твердые подложки.

Для достижения цели были поставлены следующие **задачи**: создание и характеристика гибридных структур Si/PEI/AlPcS_n и $\text{SiO}_2/\text{PEI/AlPcS}_n$ на основе кремниевых и стеклянных подложек со слоем полиэтиленimina (PEI) и красителя «Фотосенс» (AlPcS_n), анализ результатов, в том числе с помощью квантово-механического моделирования.

Данная бакалаврская работа содержит две главы: 1. Теоретическая часть; 2. Практическая часть.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы бакалаврской работы, сформулирована основная цель работы, и конкретные задачи для выполнения поставленной цели.

Первая глава представляет собой обзор результатов современных исследований на тему бакалаврской работы. Анализ литературы показал, что адсорбция полимеров является одним из распространенных способов создания гибридных структур. Гибридная структура представляет собой композиционный материал на основе полимерной матрицы с наночастицами различного функционального назначения, либо слоистые композиты «полупроводниковая подложка – полимерный наноразмерный слой». Ведутся активные исследования в области создания гибридных структур, это обусловлено широким применением таких структур в устройствах органической электроники таких как органические светодиоды, органические полевые транзисторы, солнечные батареи, ячейки памяти и др.

К одним из самых перспективных методов получения гибридных структур относится метод полиионной сборки. Метод полиионной сборки заключается в последовательной адсорбции из водного раствора на твердую подложку монослоев противоположно заряженных полиэлектролитных молекул.

Имеется много работ по изучению параметров осаждения на свойства получаемых покрытий. На адсорбцию полиэлектролитных молекул влияют такие факторы, как их молекулярная масса, концентрация в растворе, ионная сила раствора и т.д. [2]. Изменение этих параметров приводит к изменению конформации молекул полиэлектролита, находящихся как в растворе, так и на поверхности адсорбента. Это приводит к различию в толщине и однородности покрытия по площади, и, как следствие, неоднородности физико-химических свойств полученной структуры в целом.

В полиионной сборке можно использовать низкомолекулярные вещества, такие как красители, что наиболее интересно с точки зрения оптических свойств получаемых тонких пленок. К примеру, фталоцианиновые красители применяют для создания дисплеев нового поколения, так как подобные красители проявляют нелинейные оптические свойства и оптическую память [3].

В последнее время опубликовано множество работ по физике и химии фталоцианинов и их металлокомплексов. Эти соединения привлекают внимание по многим причинам: они химически инертны и термически устойчивы, образуют тонкие поликристаллические или аморфные пленки, обладают полупроводниковыми свойствами.

В настоящее время существует множество методов исследования поверхности твердого тела с целью изучения её морфологии и локальных свойств. Несмотря на это, по мере развития новых методов получения наноструктурированных материалов появилась существенная необходимость в решении возникших проблем, связанных с нанодиагностикой. Каждый метод диагностики даёт ограниченную информацию об исследуемом материале, то для получения полного представления о свойствах объекта необходимо совместное использование различных методов.

Поэтому в **первой главе** также были рассмотрены методы характеристики гибридных структур, используемые в данной работе. Атомно-силовая микроскопия (АСМ) служит для получения изображений поверхностей различного рода: металлов, керамики, полимеров и живых клеток. Кроме того, АСМ существенно расширяет возможности экспериментатора при изучении механических, магнитных и электрических свойств материалов). Сканирующая туннельная микроскопия (СТМ) наряду с АСМ относится к зондовым методам микроскопии. Для организации системы обратной связи в СТМ используется туннельный ток. Измерение поверхностного потенциала методом Кельвина был предложен лордом Кельвином в 1861 году для измерения контактной разности потенциала (КРП) между двумя плоскими электродами из различных металлов, прижатых друг к другу. Методы электронной спектроскопии основаны на измерении энергетического спектра электронов, испускаемых с поверхности твердого тела под действием тех или иных возбуждающих факторов. В электронной оже-спектроскопии (ЭОС) для возбуждения используется пучок электронов, назы-

ваемых первичными электронами. Обычно применяются первичные электроны с энергией от 1 до 5 кэВ.

Прогресс в развитии вычислительной техники и программного обеспечения сделал методы квантовой химии одним из наиболее важных инструментов химических и физико-химических исследований. Компьютерное моделирование структуры и свойств веществ не только дополняет экспериментальные методы исследования, но и во многих случаях дает принципиально новую информацию. Квантовая химия представляет собой теорию строения и свойств атомов и молекул, построенную на сочетании теоретической физики, вычислительной математики и химии.

Во **второй главе** представлены результаты исследований влияния освещения на адсорбцию молекул катионного полиэлектролита и фталоцианина металла на твердые подложки. В рамках данной работы были приготовлены гибридные структуры, представляющие собой монослои органических молекул на твердой подложке, была проведена их характеристика и выполнено квантово-химическое моделирование молекул.

Для экспериментов в качестве твердых подложек были использованы подложки *n*-Si (100) с удельным сопротивлением $\rho = 3-6 \text{ } \Omega \cdot \text{см}$ и предметное стекло для оптического микроскопа. Кремниевые подложки раскалывали на квадратные части размером $10 \times 10 \text{ мм}^2$, а стеклянные резали скрайбером на квадраты со стороной 15 мм. Далее проводилась очистка поверхности полученных подложек в перекисно-аммиачном растворе. Это позволило удалить органические загрязнения, сформировать на поверхности кремния однородный слой оксида и активировать отрицательно заряженные ОН-группы. После очистки через каждые 2 минуты образцы промывали в деионизированной воде, этот процесс был повторен 10 раз. После чего образцы сушили в потоке сухого азота. Далее на подготовленные подложки *n*-Si (100) проводилась адсорбция катионного полиэлектролита полиэтиленimina (PEI) в течение 10 минут. Часть кремниевых подложек во время осаждения PEI освещалась с помощью галогенового осветителя

ОВС-1 освещенностью 6000 лк, аналогично [4]. После на образцы Si / PEI адсорбировался анионный краситель — смесь сульфопфталоцианинов гидроксиалюминия ($AlPcS_n$, $n=2..4$), известный как «Фотосенс». При этом часть твердых подложек и раствор освещалась также, как при адсорбции полиэтиленimina. По аналогичной методике проводилась создание образцов на стеклянных подложках, однако, освещение использовалось только при адсорбции молекул Фотосенса.

Поверхность полученных образцов, в частности морфология и шероховатость, исследовалась методом АСМ, для этого использовалась зондовая нанолaborатория NTGRA-Spectra (НТ-МДТ, Россия). Измерения проводились кантилевером NSG10 с частотой сканирования 0,5 Гц.

Поверхностный потенциал Φ измерялся методом зонда Кельвина при помощи прибора KSV NIMA Surface Potential Sensor. Для корректных измерений потенциала необходимо было выбрать точку отсчета, в качестве которой выступал потенциал кремниевой подложки после перекисно-аммиачной обработки.

Характеризация электрических свойств гибридных структур проводилась по средствам измерений СТМ. Туннельные вольт-амперные характеристики измерялись на воздухе с помощью сканирующего туннельного микроскопа «Nanoeducator» свежезаточенным вольфрамовым зондом. Измерения ВАХ проводились в режиме спектроскопии в интервале напряжений смещения V между зондом и образцом от -5 до $+5$ В. В качестве зонда использовалось вольфрамовое острие, изготовленное методом электрохимического травления, его радиус кривизны составляет менее 0,1 мкм. Сканирование каждого образца проводилось в пяти областях, в каждой из областей в 5 различных точках не менее 10 раз снимались ВАХ. Участки были выбраны случайным образом по всей поверхности образца.

Поскольку измеренные ВАХ имели выпрямляющий характер, то для их анализа использовалось модифицированное уравнения для термоэлектронной эмиссии в полупроводниках (1):

$$I = \frac{A^* T^2}{n} \exp\left(-\frac{q\phi_B}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{qV}{nk_B T}\right) \quad (1)$$

где $q\phi_B$ – барьерная разность;

T – температура;

k_B – постоянная Больцмана;

A^* – эффективная постоянная Ричардсона;

n – коэффициента неидеальности.

Оценка количества адсорбированных молекул была осуществлена методом электронной оже-спектроскопией, поскольку она чувствительна к химическому составу приповерхностного слоя толщиной до 2 нм. Измерения проводились в 5 областях размером 10×10 мкм² для всех образцов при давлении $2 \cdot 10^{-8}$ Торр и ускоряющем напряжении 3 кВ на оже-спектрометре РНІ 4300 (Perkin Elmer, США).

Квантово-химические моделирования молекул AlPcS_n проводились с помощью программы Gaussian 09 с использованием различных подходов. В частности, была использована теория функционала плотности (DFT) для получения информации о свойствах зарядов молекул, в том числе распределения электронной плотности в основном состоянии, в зависимости от параметров выполняемой оптимизации.

Анализ АСМ-изображений поверхности образцов, полученных в результате осаждения PEI и AlPcS_n в темноте и при освещении на кремниевые и стеклянные подложки показал, что освещение влияет схожим образом как на адсорбцию PEI, так и AlPcS_n. В частности, освещение снижает количество скоплений на поверхности, что в итоге приводит к уменьшению шероховатости поверхности. При этом было показано, что освещение влияет как на фоточувствительную подложку (кремний), так и на молекулы красителя Фотосенса, предположительно, уменьшая заряд молекул или изменяя гидрофильные свойства.

Измерения потенциала поверхности образцов методом зонда Кельвина показывают, что адсорбция положительно заряженного полиэлектролита PEI повышает потенциал поверхности кремниевой подложки до 159 ± 7 мВ в темноте и только до 74 ± 5 мВ при освещении. Аналогичные результаты наблюдаются для адсорбции отрицательно заряженного красителя «Фотосенса», то есть потенциал становится отрицательным (порядка -120 мВ), а освещение уменьшает абсолютное значение поверхностного потенциала на 53 мВ.

Оценка поверхностной концентрации $AlPcS_n$ проводилась из оже-спектров образцов Si / PEI и Si / PEI / $AlPcS_n$. Для этого были использованы только 4 пика (кремний, сера, азот и кислорода), так как углерод является распространенным артефактом оже-измерений. Согласно оже-спектрам, освещение при адсорбции увеличивает концентрацию органических молекул. Оно также уменьшает шероховатость слоя и поверхностный потенциал, таким образом, формируется более плотный слой. Можно сделать вывод, что освещение увеличивает электростатическое взаимодействие между молекулами PEI и кремния за счет генерации неравновесных носителей заряда в кремниевой подложке. Вследствие этого изменяется конформация адсорбированных молекул и, тем самым, уменьшается шероховатость и толщина слоя, но увеличивается количество адсорбированных молекул, в темноте наблюдается обратный эффект – увеличивается шероховатость, уменьшается адсорбированная масса молекул «Фотосенса». Подобные результаты коррелируются с выводами полученными при адсорбции PEI и $AlPcS_n$ на кремниевых подложках. Это может свидетельствовать о том, что характер осаждения молекул «Фотосенса» не зависит от типа подложки.

Исследования электрических свойств и механизма токопереноса в гибридных структурах, полученных образцов, проводились с помощью измерения туннельного тока. Измеренные зависимости туннельного тока от напряжения, демонстрировали выпрямляющий характер. Поэтому для их анализа использовалось модифицированное уравнение для термоэлектронной эмиссии в полупроводниках (1). Для анализа, полученные зависимости были перестроены

строены в координатах $\ln \left[\frac{I}{1 - \exp(-qV/k_B T)} \right] - V$. Перестроенные кривые показали линейную зависимость при высоком напряжении и нелинейную при низком. Поскольку потенциальный барьер возникает из-за заряженных поверхностных состояний, знак определяется основными носителями заряда, то есть является отрицательным в *n*-Si. Поэтому катионный полиэлектролит PEI уменьшает высоту барьера и, наоборот, анионный краситель Фотосенс увеличивает его. Осажденные органические слои увеличивают коэффициент неидеальности, а освещение при адсорбции снижает его значение. Анализ механизма токопереноса показал, что в полученных образцах наблюдается комплексный механизм проводимости, состоящий из термоэлектронной (Шоттки) эмиссии, туннелирования электронов в кремниевой подложке и механизма Пула-Френкеля.

Квантово-химическое моделирование молекул Фотосенса показало, что освещение увеличивает дипольный момент AlPcS_3 с 9,24 Д до 10,65 Д, и AlPcS_2 с 10,82 Д до 12,68 Д. С другой стороны, освещение уменьшает дипольный момент AlPcS_3 с 3,46 Д до 2,27 Д. Согласно [5] смачиваемость зависит от дипольного момента молекул. Таким образом, можно предположить, что увеличение дипольного момента молекул усиливает их гидрофильность. Можно предположить, что это усиливает гидрофильность молекул и способствует их лучшей адсорбции на слой ПЭИ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения данной работы были получены следующие результаты:

1) Показано влияние освещения на адсорбцию катионного полиэлектролита (PEI) и анионного красителя Фотосенса на твердые подложки (кремниевые и стеклянные).

2) Было показано, что освещение влияет как на молекулы красителя Фотосенс, так и на кремниевую подложку.

3) Освещение снижает шероховатость слоя и увеличивает количество адсорбируемых молекул, то есть приводит к образованию плотных монослоев,

однако, оно же увеличивает шероховатость последующего слоя и снижает там количество адсорбируемых молекул.

4) Выполненное квантово-химическое моделирование молекул сульфогта-лоцианинов гидроксиалюминия, входящих в состав "Фотосенса", показало, что освещение увеличивает дипольный момент $AlPcS_2$ и $AlPcS_3$. Можно предположить, что это усиливает гидрофильность молекул и способствует их лучшей адсорбции на слой PEI.

5) Электрические свойства приготовленных образцов характеризовались с помощью сканирующей туннельной микроскопии и методом зонда Кельвина. Результаты показывают, что преобладающий для одного монослоя на кремниевой подложки при низком напряжении механизм туннелирования электронов меняется на механизм Пула-Френкеля для двух монослоев. Кроме того, было обнаружено, что адсорбция катионного полиэлектролита уменьшает высоту барьера для электронов в n-Si, а анионного полиэлектролита, наоборот, увеличивает.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Javey, A. Layer-by-Layer Assembly of Nanowire for Three-Dimensional, Multifunctional Electronics / A. Javey, S.W. Nam, R. S. Friedman, H. Yan, C. M. Lieber // Nano Lett. 2007. V. 7, № 3. P. 773-777.
- 2 Porus, M. Response of Adsorbed Polyelectrolyte Monolayers to Changes in Solution Composition / M. Porus, P. Maroni, M. Borcovec // Langmuir. 2012. V. 28, № 50. P. 17506-17516.
- 3 Nynke, G. Polyelectrolyte Adsorption on Oxides / G. Nynke, A. Martien, J. Fleer // Journal of colloid and interface science. 1996. V. 182, № 1. P. 133-145.
- 4 Malyar, I. V. Photocontrolled adsorption of polyelectrolyte molecules on a silicon substrate / I. V. Malyar, D. A. Gorin, S. Santer, S. V. Stetsyura // Langmuir. 2013. V. 29, № 53. P. 16058-16065.

- 5 Hänni-Ciunel, K. Water Contact Angle On Polyelectrolyte-Coated Surfaces: Effects of Film Swelling and Droplet Evaporation / K. Hänni-Ciunel, G. H. Findenegg, R. von Klitzing // *Soft materials*. 2007. V. 5, № 2-3. P. 61-73.