

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

**ВЛИЯНИЕ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ АДСОРБЦИИ НА
ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 2 курса

по направлению 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»,
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
факультета нано- и биомедицинских технологий

Филоненко Татьяны Вадимовны

Научный руководитель

доцент, к.т.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

И.В.Маляр

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой

профессор, д.ф.-.м.н.

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2017

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.....	5
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ.....	8
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	9

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. В последнее время композиты на основе органических полимеров с неорганическими наночастицами привлекают к себе внимание как перспективные материалы для создания органических светодиодов, солнечных батарей, ячеек памяти и др. Также полевые транзисторы на основе органических материалов (органические полевые транзисторы – ОПТ) привлекают все большее внимание с точки зрения применения их в различных устройствах органической электроники. Важным преимуществом устройств на основе ОПТ является возможность их прямого интегрирования в стандартные логические электронные схемы. Возможность контролировать транспорт носителей заряда, включая концентрацию носителей в канале ОПТ, с помощью напряжения на затворе, а также концентрацию фотоиндуцированных носителей падающим на ОПТ светом, привела к появлению фоточувствительных ОПТ и фотоконтролируемых ячеек памяти. В последние годы активно исследовались фототранзисторы на основе сопряженных полимеров. В то же время композиты на основе органических полимеров и введенных в них неорганических наночастиц привлекли к себе внимание как перспективные материалы для активных слоев ОПТ [1-2].

Таким образом, можно заключить, что важным преимуществом таких композитных пленок является их высокая функциональность и электрическая стабильность по сравнению с чисто полимерными структурами.

Целью данной работы является сравнение влияния фотостимулированной адсорбции на электрические свойства гибридных структур «кремний/полиэтиленмин/наночастицы» для золотых наночастиц и наночастиц оксида кремния.

Для достижения поставленной цели решались следующие *задачи*:

- проведение литературного обзора о свойствах нанокompозитных покрытий и факторах, влияющих на нанесение слоев методом послойной адсорбции;

- создание и характеристика нанокомпозитных покрытий, представляющие собой слой полиэлектролита с наночастицами золота на кремнии.
- анализ полученных результатов

Научная новизна работы состоит в том, что впервые было проведено сравнение влияния фотостимулированной адсорбции на электрические свойства гибридных структур «кремний/полиэтиленимин/наночастицы» для золотых наночастиц и наночастиц оксида кремния.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. В результате анализов АСМ изображений было установлено, что освещение снижает адсорбцию наночастиц на подложки *p*-Si и увеличивает на подложки *n*-Si. Так, освещение увеличивает адсорбцию наночастиц оксида кремния на 16% и только на 10% для золотых. Освещение снижает адсорбцию наночастиц оксида кремния на 65% и только на 25% для золотых. компьютерного
2. В результате анализа полученных ВАХ с результатами [3] показывает, что адсорбция отрицательно заряженных наночастиц снижает величину потенциального барьера для *p*-Si и увеличивает его для *n*-Si.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Магистерская работа состоит из введения, двух глав, заключения и списка использованных источников. Работа содержит в себе 60 страниц, включает 29 рисунков и 49 библиографических ссылок.

Во введении представлена цель и поставлены основные задачи работы, а также раскрыта научная новизна и приведены положения, выносимые на защиту.

Основная часть работы имеет следующую структуру.

В первой главе был рассмотрен метод послойной сборки, данным методом были изготовлены образцы. Метод позволяет создавать пленки заданной толщины (5–500 нм) из состава большого количества различных систем, причем сборка может проводиться на любой заряженной поверхности. Бесспорным достоинством метода является простота его технологии: процесс может проходить на воздухе и при комнатной температуре [4-5].

Также, дано определение полиэлектролитным молекулам, рассказано об их свойствах.

Кроме того, рассмотрены факторы влияющие на адсорбцию. На адсорбцию непосредственно влияет плотность заряда, добавление соли и тип полиэлектролита .

Кратко рассмотрены метода характеристики тонких пленок. Для характеристики тонких пленок можно использовать измерение морфологии и шероховатости методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), а также электрических свойств методами, сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), а также измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ).

В разделе 2 представлены результаты, полученные с АСМ и СТМ: АСМ снимки поверхности пленок и снятые, обработанные ВАХ.

В данном разделе был описан способ приготовления образцов с помощью метода послойной сборки и какие дополнительные условия использовались, было использовано дополнительное освещение части образцов во время адсорбции наночастиц с целью модификации свойств получаемых покрытий, как показано на рисунке 12. В качестве осветителя использовался галогеновый осветитель ОВС-1, генерирующий освещенность 3000 лк.

Показано, что освещение снижает адсорбцию наночастиц на подложки p -Si и увеличивает на подложки n -Si. Так, освещение увеличивает адсорбцию наночастиц оксида кремния на 16% и только на 10% для золотых. Освещение снижает адсорбцию наночастиц оксида кремния на 65% и только на 25% для золотых. Разница может быть вызвана чувствительностью золотых наночастиц в оптическому свету, поскольку они имеют максимум чувствительности около 530 нм. Освещение генерирует плазмоны, которые также могут влиять на адсорбцию. Для гибридных металлических сферических наночастиц без усиления, показали, что управлять их оптическими свойствами возможно путем изменения как радиуса ядра, так и радиуса само наночастицы.

Также показано, что сравнение результатов анализа ВАХ с результатами [6] показывает, что адсорбция отрицательно заряженных наночастиц снижает величину потенциального барьера для p -Si и увеличивает его для n -Si. Действительно, согласно [7] положительный заряд поверхностных кремниевой подложки p -Si приводит к возникновению потенциального барьера для дырок, тут основных носителей заряда. Адсорбция катионного полиэлектролита ПЭИ должна увеличить величину барьера, а адсорбция отрицательно заряженных наночастиц снизить, что и наблюдается. Так как заряд поверхностных состояний подложек n -Si отрицательный, то адсорбция отрицательно заряженных наночастиц должна увеличить потенциальный барьер. При этом максимальный рост потенциального барьера для n -Si

наблюдается для адсорбции в темноте. Для p-Si различия для образцов, полученных при освещении и без не существенны. Мы полагаем, что это связано с одним из механизмов фотостимулированной адсорбции, а именно, туннелирование электронов с адсорбируемых отрицательных наночастиц, что снижает их отрицательный заряд, однако, увеличивает их адсорбцию. Таким образом, несмотря на то, что наночастиц больше на поверхности образцов на основе n-Si, полученных при освещении, однако, заряд наночастиц сильнее влияет на потенциальный барьер образцов, полученных в темноте,

Исходя из полученных данных рост коэффициента неидеальности в первую очередь вызван освещением, а потом только адсорбцией наночастиц. Освещение генерирует неравновесные носители в кремниевой подложки, при этом электроны могут туннелировать на поверхность, увеличивая ее отрицательный заряд и, как следствие, взаимодействие с молекулами катионного полиэлектролита и наночастицами. Заряд в оксиде может оставаться продолжительное время, удерживаемый молекулами катионного полиэлектролита на поверхности.

В заключении сформулированы основные выводы работы.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. В результате проделанной работы были достигнуты все цели и выполнены все поставленные задачи. В частности, был написан обзор о свойствах нанокompозитных покрытий и факторах, влияющих на нанесение слоев методом послойной адсорбции; были созданы и охарактеризованы нанокompозитные покрытия, представляющие собой слой полиэлектролита с наночастицами золота на кремнии; был проведен анализ полученных результатов.

2. В результате было установлено, что фотостимулированная адсорбция наночастиц существенно влияет на электрические свойства получаемых гибридных структур. В частности, она влияет на потенциальный барьер для электронов в образцах на основе n-Si, а также критически влияет на коэффициент неидеальности, который связан с токопереносом в структурах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Decher G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites //science. – 1997. – Т. 277. – №. 5330. – С. 1232-1237.Lee, H. Adsorption of Ordered Zirconium Phosphonate Multilayer Films on Silicon and Gold Surfaces / H. Lee, L. J. Kepley, H. G. Hong, S. Akhter, T. E. Mallouk. // Journal of Physical Chemistry 92, 1988. P.2597-2601.
- 2 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. Vol. 29, № 53. P. 16058-16065.
- 3 Malyar, I. V. Photo-assisted adsorption of gold nanoparticles onto a silicon substrate / I. V. Malyar, D. A. Gorin, S. Santer, S. V. Stetsyura //Applied Physics Letters. 2017. Vol. 110(13). P. 133104.
- 4 Голосова А.Н. Тонкие полимерные пленки на основе мультислойной сборки / А. Н. Голосова // Наноматериалы. 2007. Т.8, №7. С. 5.
- 5 Tripathy. S.K. Handbook of polyelectrolytes and their applications / S. K. Tripathy, J.Kumar, H.S.Nalwa. ASP: American scientific publishers, 2002. P.325-333.
- 6 Klitzing R. Internal structure of polyelectrolyte multilayer assemblies / R. Klitzing // Physical Chemistry. 2006. №1. P.22.
- 7 Lee H. Self-assembly of thin film superstructures based on alternating metal-bisphosphonate and cobalt-diisocyanide layers / H. Lee, L.J. Kepley // J. Phys. Chem. 1988. №92. P.4.
- 8 Harefrishna G. Adsorbtion of gold and silver nanoparticles on polyelectrolyte layers and growth of polyelectrolyte multilayers / G. Harefrishna // Physical Chemistry. 2013. №16. P.22.
- 9 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. Vol. 7, № 3. P.773-777.

- 10 Ященко, А. М. Формирование наноразмерных покрытий методами полиионной сборки и Ленгмюра-Блоджетт и исследование их электрофизических свойств: автореф. дис. ... канд. физ. - мат. наук / А.М. Ященко. Саратов, 2007.16 с.
- 11 Krzywecki, M. XPS study of air exposed copper phthalocyanine ultra-thin films deposited on Si (111) native substrates / M. Krzywecki, L. Grzadzeil // Material Science-Poland. 2008. Vol. 26, № 2. P. 287-294.
- 12 Каримов, Х. С. Фотоэлектрический элемент на основе объёмной гетероструктуры органических полупроводников фталоцианина меди и фталоцианина без металла / Х. С. Каримов, Х. М. Ахмедов // Доклады академии наук Республики Таджикистан. 2014. Т. 57, № 3. С. 220-224.
- 13 Ulman, A. An Introduction on Ultrathin Films, from Langmuir- Blodgett to Self-Assembly / A. Ulman // Academic Press: Boston, 1991. №18. P. 159-167.
- 14 Fikai, A. Layer by layer deposition of hydroxyapatite onto the collagen matrix / A. Fikai, E. Andronescu, G. Voicu, D. Manzu, M. Fikai // Materials Science and Engineering: C. 2009. Vol. 29, № 7. P. 2217-2220.
- 15 Ortiz, R. P. High-k organic, inorganic, and hybrid dielectrics for low-voltage organic field-effect transistors / R. P. Ortiz, A. Facchetti, T. J. Marks // Chemical reviews. 2009. Vol. 110, № 1. P. 205-239.
- 16 Decher, G. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces / G. Decher, J. D. Hong. // Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. 1991. Vol. 46, № 1. P. 321-327.
- 17 Decher, G. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces / G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt // Thin Solid Films. 1992. Vol. 210. P.831-835.
- 18 Sukhishvili, S. A. Layered, erasable polymer multilayers formed by hydrogen-bonded sequential self-assembly / S. A. Sukhishvili, S. Granic. // Macromolecules. 2002. Vol. 35, № 1. P. 301-310.

- 19 Lvov, Y. Assembly, Structural Characterization, and Thermal Behavior of Layer-by-Layer Deposited Ultrathin Films of Poly(vinyl sulfate) and Poly(allylamine) / Y. Lvov , G. Decher, H. Mohwald // Langmuir. 1993. Vol. 9, № 2. P. 481-486.
- 20 Wu, J. L. Surface plasmonic effects of metallic nanoparticles on the performance of polymer bulk heterojunction solar cells / J. L. Wu, F. C. Chen, Y. S. Hsiao, , F. C. Chien, P. Chen // ACS Nano. 2011. Vol. 5, № 2. P. 959-967.
- 21 Decher, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites / G. Decher // Science.1997. Vol. 277, №. 5330. P. 1232-1237.
- 22 Shonhoff, M. Layered polyelectrolyte complexes: physics of formation and molecular properties / M. Shonhoff // J. Phys.: Condens.Matter. 2003. Vol. 15, № 49. P. 1781-1808.
- 23 Алешин, А. Н. Эффекты памяти в полевых транзисторных структурах на основе композитных пленок полиэпоксипропилкарбазола с наночастицами золота / А. Н Алешин, Ф. С. Федичкин, П. Е. Гусаков // Физика твердого тела, 2011. Т. 53, № 11.С. 2251-2255.
- 24 Дементьев , П.А. Эффект накопления и релаксации носителей заряда в активной области полимерных и композитных (полимер–наночастицы золота) полевых транзисторных структур/ П.А. Дементьев, М.С. Дунаевский, А.Н. Алешин // Физика твердого тела. 2014. С. 1015-1018.
- 25 Ulman, A. An Introduction on Ultrathin Films, from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly / A. Ulman // Academic Press: Boston, 1991. № 18. P. 159-167.
- 26 Гельфман, М. И. Коллоидная химия / М. И. Гельфман, О. В.Ковалевич, В. П. Юстратов. СПб: Издательство «Лань», 2004. 336 с.
- 27 Крешков, А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. - 3-е изд., перераб. / А. П. Крешков. М.: Химия, 1970. 472 с.

- 28 Klitzing, R. V. Polyelectrolyte-Based Multilayers, Self-Assemblies and Nanostructures / R. V. Klitzing, R. Steitz // Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications. 2002. Vol. 1, № 14. P. 313-335.
- 29 Frueh, J. Novel controllable auxetic effect of linearly elongate supported polyelectrolyte multilayers with amorphous structure / J. Frueh, G. Reiter, H. Mohwald, Q. He, R. Krastev // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15, № 2. P.486.
- 30 Porus, M. Response of Adsorbed Polyelectrolyte Monolayers to Changes in Solution Composition / M. Porus, P. Maroni, M. Borcovec //Langmuir 2012. Vol. 28, № 50. P. 17506-17516.
- 31 Nynke, G. Polyelectrolyte Adsorption on Oxides / G. Nynke, A. Martien, J. Fler // Journal of colloid and interface science. 1996. Vol. 182, № 1. P.133-145.
- 32 Геллер, Б. Э. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров: учеб. пособие для вузов / Б. Э. Геллер, А. А. Геллер, В. Г. Чиртулов. М.: Химия, 1996. 432 с.
- 33 Klitzing, R. Internal structure of polyelectrolyte multilayer assemblies / R. Klitzing // Phys. Chem. Chem. Phys. 2006. Vol. 8, № 43. P. 5012-5033.
- 34 Selin, V. Diffusional Response of Layer-by-Layer Assembled Polyelectrolyte Chains to Salt Annealing / V. Selin, J. F. Ankner, S. A. Sukhishvili // Macromolecules, 2015. Vol. 48, № 12. P. 3983-3990.
- 35 Dobrynin, A. V. Adsorption of Polyelectrolytes at an Oppositely Charged Surface / A. V Dobrynin, A. Deshkovski, M. Rubinstein.// Physical review letters. 2000. Vol. 84, № 14. P. 3101-3104.
- 36 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. Vol. 29, № 53. P. 16058-16065.
- 37 Климов, Б. М. Физико-химия наноструктурированных материалов / Б. М. Климов, С. Н. Штыков, Д. А. Горин, О. А. Иноземцева, Е. Г. Глуховской, А. М. Яценюк, Т. А. Колесникова // Саратов: «Принт-клуб», 2009. 217 с.

- 38 Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. М.: Химия, 1975. 512 с.
- 39 Mini-Encyclopedia of Papermaking Wet-End Chemistry [Электронный ресурс] // Polyelectrolytes [Электронный ресурс]. URL:<http://www4.ncsu.edu/~hubbe/Defnits/Polyelec.htm> (дата обращения: 29.01.2016). Загл. с экрана Яз. англ.
- 40 Свенская, Ю. И. управляемое высвобождение фотосенсибилизатора «фотосенс», иммобилизованного частицы карбоната кальция, для разрушения опухолевой ткани: дис... канд. физ.-мат. наук/ Ю. И. Свенская. Саратов, 2013. 113 с.
- 41 Ormond, A. Dye Sensitizers for Photodynamic Therapy / A. Ormond, H. Freeman // *Materials*. 2013. Vol. 6, № 3. P. 817–840.
- 42 Мешалкин, Ю. П. Двухфотонное возбуждение фталоцианинов алюминия / Ю. П. Мешалкин, Е. Е. Алфимов, Н. Е. Васильев // *Квантовая электроника*. 1999. Т. 29, № 3. С. 227 - 229.
- 43 Dimov, D. Copper phthalocyanine as “quest” in a thin layer polyimide matrix/ D. Dimov, V. Strijkova, I. Karamancheva // *Journal of Optoelectronic and Advanced Materials*. 2005. Vol. 7, № 3. P. 1445-1449.
- 44 Почтенный, А. Е. Адсорбционно-резистивные свойства фталоцианина меди, диспергированного в полимерную матрицу / А. Е. Почтенный, Д. И. Сайгадайк, Г. Г. Федорук // *Физика твердого тела*. 1998. Т. 4. С. 773-775.
- 45 Санкт-Петербургский Государственный Университет информационных технологий механики и оптики и Нижегородский Государственный Университет им. Н.И. Лобачевского. Руководство пользователя прибора NanoEducator. - М., Зеленоград: «НТ-МДТ», 2008, 113 с.
- 46 Malyar I.V., Gorin S.V., Stetsyura S. V. Effect of nanodimensional polyethylenimine layer on current-voltage characteristics of hybrid structures based on silicon single crystal / I.V. Malyar, S.V. Gorin, S.V. Stetsyura // *Journal of Electronic Materials*, 2012. №3. P.4.

- 47 Dutta S. Hybrid organic/inorganic ambipolar thin film transistor chemical sensor/ S. Dutta// Appl. Phys. Lett. -2011. №98. C. 213.
- 48 Malyar I. V. et al. Electrical characterization of organic monolayers/silicon hybrid structures //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2016. – T. 690. – №. 1. – C. 012025
- 49 Malyar I. V. et al. Electrical characterization of organic monolayers/silicon hybrid structures //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2016. – T. 690. – №. 1. – C. 012025