

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра материаловедения, технологии
и управления качеством

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И
АССИМЕТРИЧНО ЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРИНА**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 4091 группы
направления 22.03.01 «Материаловедения и технологии материалов»,
профиль «Нанотехнологии, диагностика и синтез современных материалов»
института физики

Моисеева Павла Федоровича

Научный руководитель,
старший преподаватель

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Е.Г. Глуховской

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой,
д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

С.Б. Вениг

инициалы, фамилия

Саратов 2022

Введение. В настоящее время исследование свойств органических соединений, которые используются во многих областях науки, техники и медицины является одним из стремительно развивающихся направлений в материаловедении. Одними из наиболее изучаемых структур стали – порфирины [1], благодаря своим уникальным оптическим свойствам и способности легко принимать и отдавать электроны.

В последние десятилетия наблюдается интенсивный рост лабораторных исследований в направлении синтеза новых производных порфиринов. Молекулы порфирина в составе пленок сохраняют способность к специфическому взаимодействию, что, в частности, дает возможности для создания сенсорных устройств [2].

Одним из перспективных направлений в последнее время считается получение пленок порфиринов в смеси с квантовыми точками [2, 3].

Для устройств микро- и нанoeлектроники типичной задачей является формирование и нанесение пленок различного состава и функциональности.

Для формирования пленок производных порфиринов довольно часто используется метод Ленгмюра-Блоджетт. Актуальность изучения плавающих слоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт производных порфина обусловлена важностью понимания взаимосвязи их химической и надмолекулярных структур. Такого рода информация может внести большой вклад в практическое использование производных порфирина в качестве оптических устройств и других компонентов тонкопленочных технологий.

Задача получения пленок на основе смесей производных порфирина и квантовых точек является сложной из-за большого количества параметров, которые влияют на процесс формирования слоев и их перенос на твердые подложки. Как правило, в каждом конкретном случае она решается индивидуально, экспериментальным путем (эмпирически) в процессе отработки технологии.

Целью работы является исследование монослоев на основе квантовых точек InSb и монослоев асимметрично замещенных порфиринов ППЗа.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Поиск и анализ литературных данных по теме научно-исследовательской работе;
- Подготовка растворов на основе квантовых точек и производных порфиринов;
- Исследование монослоев полученных растворов;
- Анализ полученных результатов и формулировка выводов по работе.

Дипломная работа занимает 55 страниц, имеет 32 рисунка и 1 таблицу.

Обзор составлен по 27 информационным источникам.

Во введение рассматривается актуальность работы, устанавливается цель и выдвигаются задачи для достижения поставленной цели.

Первый раздел представляет собой теоретические сведения о порфиринах, квантовых точках, их составе, структуре и компонентах, методах формирования пленок и их исследования на поверхности воды, а также описывается рабочая установка.

Во втором разделе работы представлены используемые растворы и смеси, их концентрация и объем, а также ход проведенных экспериментов.

Основное содержание работы

Изотермы монослоев квантовых точек формировались на установке KSV NIMA LB Trough 2002 KN. В качестве раствора для формирования монослоев использовался коллоидный раствор квантовых точек InSb, который непосредственно после синтеза был получен в виде раствора с толуоле, который затем был разведен в хлороформе до концентрации $3 \cdot 10^{-5}$ моль/литр для водной субфазы использовалась деионизированная вода. На субфазу впрыскивался коллоидный раствор квантовых точек InSb объемом 35, 50, 65 мкл. После испарения растворителя (5 минут) начиналось движение барьеров со скоростью 15 мм/мин. Температура субфазы поддерживалась постоянной и равной 24 °С. На рисунках 1, 2(a, б), 3(a, б) и 4(a, б) представлены,

соответственно зависимости поверхностного давления и модуля сжатия от объема раствора квантовых точек InSb, вносимого на поверхность водной субфазы.

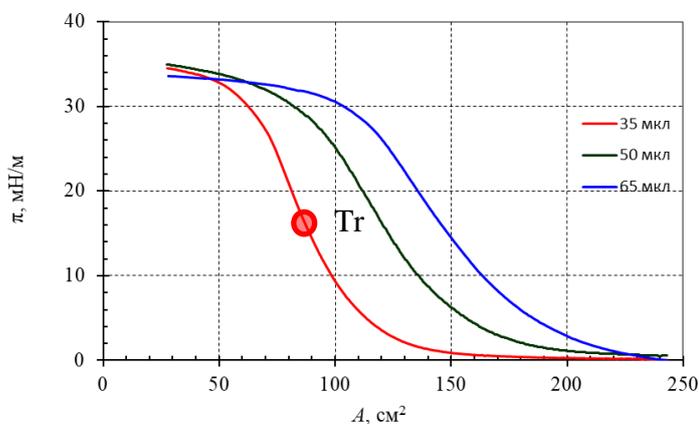


Рисунок 1 – π - A изотерма сжатия монослоев квантовых точек InSb при объеме аликвоты 35, 50, 65 мкл

С увеличением объема аликвоты, изотермы сдвигаются вправо, что может быть связано с большей концентрацией квантовых точек на поверхности воды. На изотерме, сформированной при объеме 35 мкл, наблюдается наиболее продолжительная газовая фаза, в диапазоне площадей 240 – 160 см², а при объеме 65 мкл газовой фазы не наблюдается. При 50 мкл точка отрыва соответствует площади 200 см². Максимальное давление сжатия на изотермах составило: 35 мкл – 30,4 мН/м, 50 мкл – 30,8 мН/м, 65 – 31,2 мН/м. На всех изотермах наблюдается коллапс.

Ниже приведены изотермы сжатия (рисунки 2(a), 3(a), 4(a)) и зависимости модуля сжатия от удельной площади (рисунки 2(б), 3(б), 4(б)) для каждого из случаев, соответственно.

Для расчета параметров МС использовали следующие формулы:

$$A_0 = -\frac{b}{a}, \quad (1)$$

$$C_0^I = -A_0 \cdot \frac{\Delta\pi}{\Delta A}, \quad (2)$$

$$C_s^I = -A_s \cdot \frac{\Delta\pi}{\Delta A}, \quad (3)$$

где a и b – коэффициент уравнений прямой; A_0 – площадь сжатия; A_s – площадь монослоя в сжатом состоянии; C_0^{-1} и C_s^{-1} – модуль сжатия; Δp – диапазон давления.

На изотермах выделены линейные участки, соответствующие плотной упаковке наночастиц.

Для этих участков рассчитывались различные параметры, которые сведены в таблицу **Ошибка! Источник ссылки не найден..**

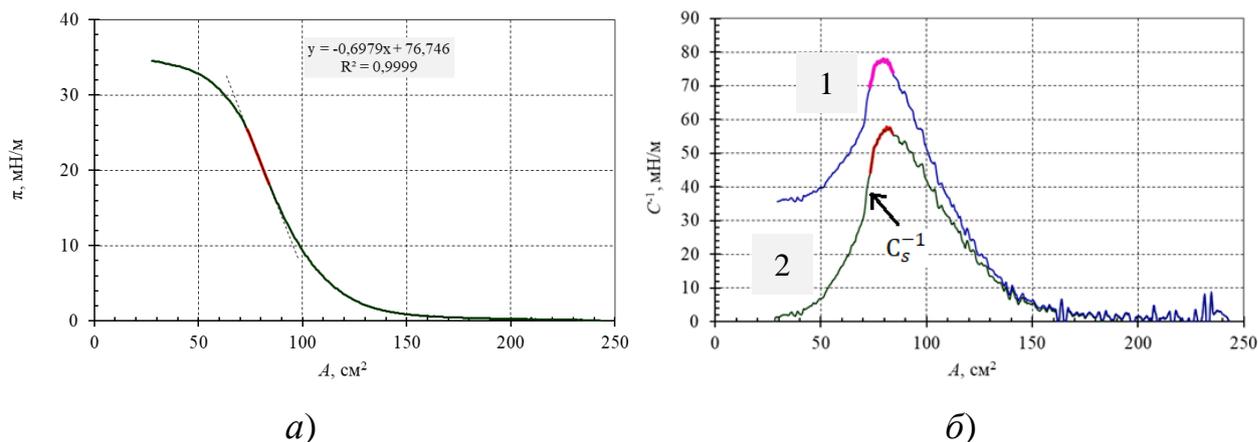


Рисунок 2 – Монослой квантовых точек InSb при объеме аликвоты 35 мкл: (а) – π - A изотерма сжатия (красная линия – плотная упаковка, пунктирная линия – линия тренда); (б) – C^{-1} - A зависимость модуля сжатия от площади на молекулу

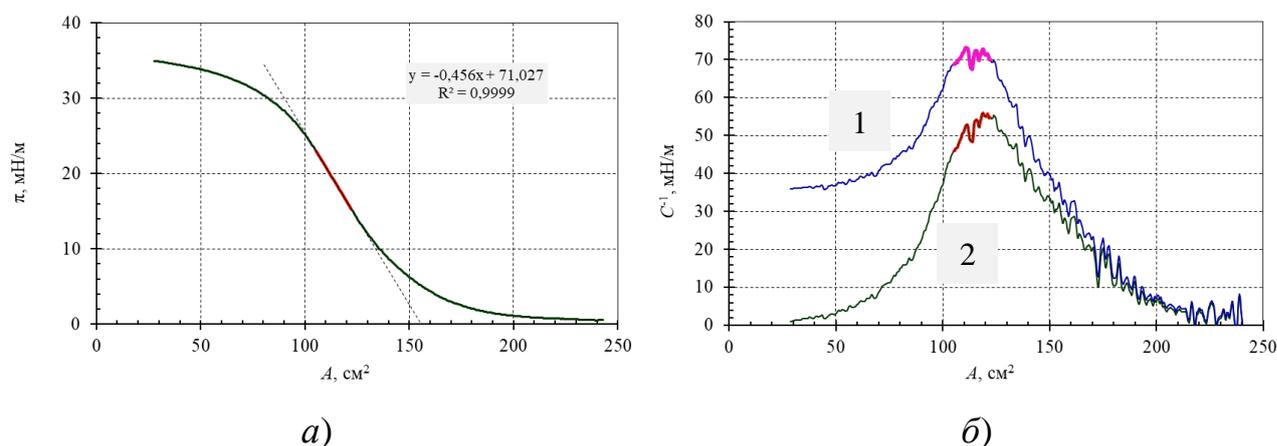


Рисунок 3 – Монослой квантовых точек InSb при объеме аликвоты 50 мкл: (а) – π - A изотерма сжатия (красная линия – плотная упаковка, пунктирная линия – линия тренда); (б) – C^{-1} - A зависимость модуля сжатия от площади на молекулу

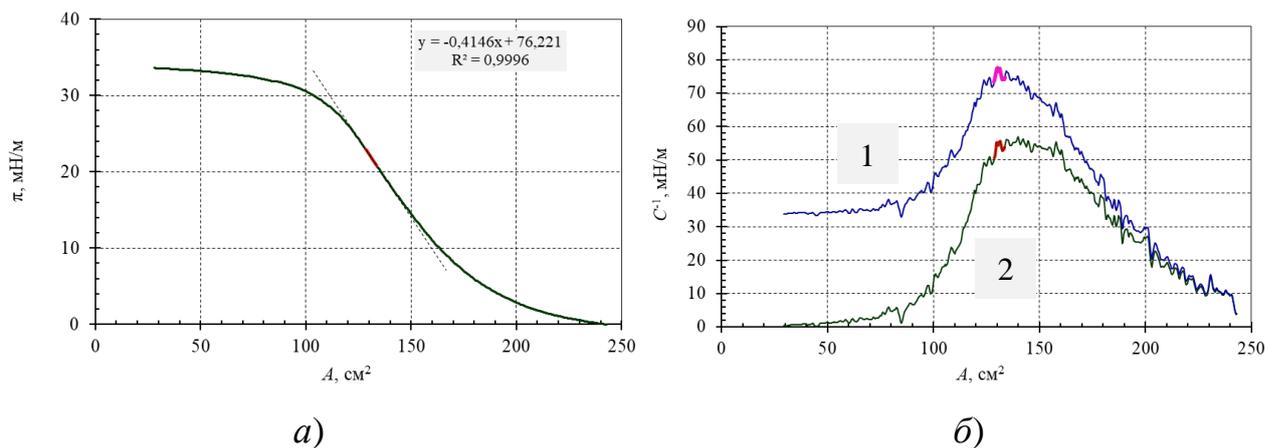


Рисунок 4 – Монослой квантовых точек InSb при объеме аликвоты 50 мкл: (а) – π - A изотерма сжатия (красная линия – плотная упаковка, пунктирная линия – линия тренда); (б) – C^{-1} - A зависимость модуля сжатия от площади на молекулу. Красная линия – диапазон формирования плотной упаковки МС; цифрами на графике обозначено: (1) – модуль сжатия, рассчитанный по формуле 6.

Для определения структуры монослоев исследуемых веществ М. Фольмер предложил следующий подход. Известно, что уравнение состояния для идеального двумерного газа имеет вид $pV = kT$. В соответствие с этим М. Фольмер предложил следующее уравнение состояния реального двумерного газа для двумерного случая – монослоя:

$$\pi(A - A_{\text{мол}}) = \text{const} \quad (4)$$

где $A_{\text{мол}}$ – площадь, приходящаяся на молекулу в предельно сжатом слое.

Таким образом, характеристики слоев могут определяться из экспериментальных данных через построение графика $\pi A = f(\pi)$.

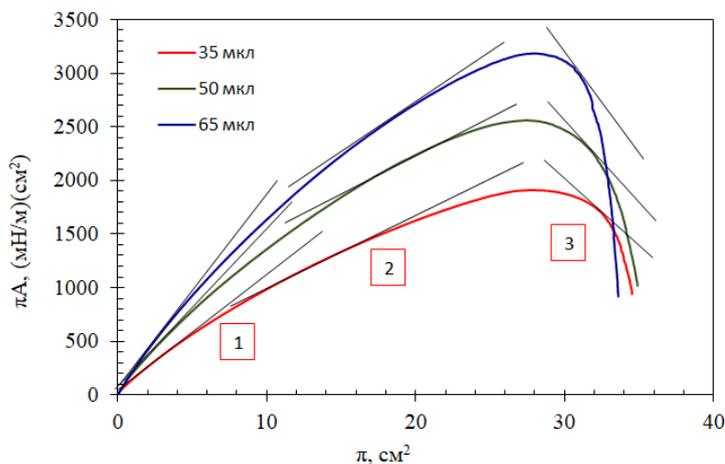


Рисунок 5 – π - A – π зависимость для монослоев КТ InSb

На зависимости (рисунок 5) выделено три линейных участка: участок 1 соответствует наиболее стабильному состоянию монослоя с КТ, участок 2 переходное состояние в многослойную пленку, участок 3 соответствует разрушению пленки и образованию наноагрегатов КТ.

Исследование пленок на основе квантовых точек и ассимеирчно замещенного порфирина

Для исследования электропроводящих свойств были получены структуры содержащие слои квантовых точек и производного порфирина ППЗа.

Нанесение слоев проводилось на стекла со встречно-штыревой структурой электродов из оксида индия-олова (ИТО) (рисунок 6). Расстояния между электродами составляет 0,3 мм. Количество промежутков – 17, с общей длиной дорожки 173 мм.

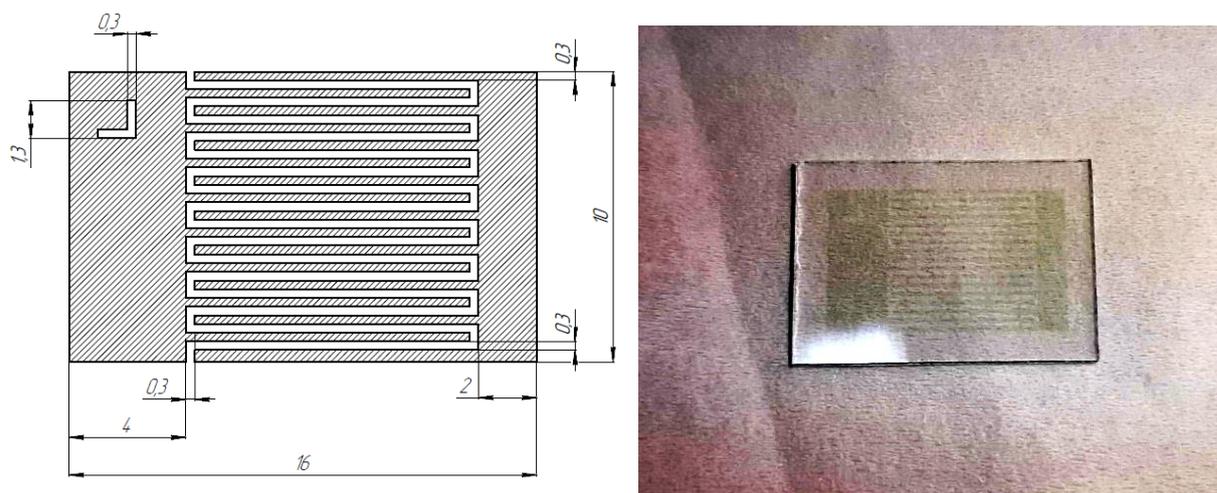


Рисунок 6 – Стекло со встречно-штыревой структурой электродов из оксида индия-олова

Для контроля проводимости (утечек) подложек до нанесения слоев и исследования проводящих свойств готовых образцов с пленками Ленгмюра использовался стенд для измерения электрофизических характеристик в составе зондовой станции РМ5 в защитном боксе (Cascade Microtech, Inc.) и параметрического анализатора Agilent B1500A (Agilent Technologies). Контроль токов осуществлялся с точностью 0,1 пА.

С целью регистрации влияния света на проводимость положек и структур использовался галогенный волоконно-оптический осветитель MLC-150С

мощностью 150 Вт при цветовой температуре 3500К. Сначала записывалась ВАХ в темноте (в закрытом защитном боксе), затем после включения освещения запись вольтамперных зависимостей повторялась. Скорость развертки напряжения была одинаковая и составляла 2,66 В/с для всех ВАХ.

Измерения образцов проводилось в два этапа – с амплитудой развертки +/-20 и +/-100 В.

Алгоритм исследований включал последовательность технологических и измерительных этапов, которые проводились в следующем порядке:

1. Подготовительные процессы:

- контроль проводящих свойств (утечек) подложки до очистки;
- протирка этанолом;
- промывка в хлороформе с применением ультразвуковой ванны;
- промывка в воде;
- сушка при комнатной температуре в течение ... минут (часов);
- контроль проводящих свойств (утечек) подложки после очистки.

Примечание: Подготовительные процессы могут повторяться в зависимости от результатов контрольных измерений.

2. Нанесение слоев КТ:

Раствор для нанесения (рабочий раствор, РР) – коллоидный раствор квантовых точек InSb в хлороформе, концентрация $3 \cdot 10^{-5}$ моль/литр, водная субфаза – деионизованная вода.

Для формирования монослоя на поверхность водной субфазы впрыскивалось 50 мкл РР. После испарения хлороформа (5 минут) начиналось движение барьеров со скоростью 15 мм/мин. Температура субфазы поддерживалась постоянной и равной 24 °С. Монослой переносился в состоянии, близком к плотно упакованному, обозначенном на изотерме точкой Тг (рисунок 1).

3. Исследование проводящих свойств (ВАХ).

4. Температурная обработка образцов (при $t = 130$ °С):

Температурная обработка подложки проводилась при 130 градусах в течении 5 минут. Далее проводились те же самые процедуры, что и в этапе 3.

Применение температурной обработки обусловлено тем, что толуол в составе раствора КТ имеет высокую температуру испарения (около 130 °С). Такая обработка может приводить к уменьшению количества растворителя (толуола и хлороформа) в пленках КТ, и к переупаковке пленки с КТ.

5. Исследование проводящих свойств (ВАХ)

6. Нанесение слоев порфирина:

Для нанесения пленок порфирина использовали миниванну Ленгмюра с размерами $1,5 \times 1,5 \text{ см}^2$. Количество вносимого объема РР рассчитывали исходя из изотерм сжатия, полученных в других исследованиях.

7. Исследование проводящих свойств (ВАХ)

8. Температурная обработка образцов (при $t = 110 \text{ °С}$):

Температурная обработка подложки после нанесения на нее порфирина проводилась при 110 °С в течении 5 минут.

9. Исследование проводящих свойств (ВАХ)

Заключение. Выполнен поиск научной информации по вопросу формирования монослоев на основе квантовых точек и порфиринов на поверхности воды.

Проведено исследование особенностей формирования монослоев квантовых точек в зависимости от объема раствора, наносимого на поверхность воды. Обнаружено, что при увеличении объема раствора квантовых точек наносимого на поверхность наблюдается увеличение удельной площади A_0 примерно на 30%, при этом жесткость монослоя становится меньше, что может свидетельствовать о менее плотной упаковке наночастиц в слое.

Получены образцы, содержащие слои квантовых точек и монослой производного порфирина.

Методом вольтамперных характеристик исследованы проводящие свойства полученных образцов в темноте и на свету. Исследовано влияние температурной постобработки образцов на проводящие свойства.

При исследованиях обнаружено, что при развертке напряжений в диапазоне ± 20 В зависимости тока от напряжения близки к линейным, при увеличении амплитуды свипирующего сигнала до ± 100 В на ВАХ появляется гистерезис, где разница токов на разных направлениях прохода составляет 100 % и более. Обнаружено также, что световые токи меньше темновых (разница в токах составила 10-15 %).

После температурных обработок наблюдалось сильное снижение проводимости образцов: для образца с пленкой из квантовых точек токи уменьшились почти на порядок относительно первоначальных значений.

Предложено объяснение наблюдаемым явлениям, основанное на повышении упорядоченности молекул в полученных наноконформативных пленках в результате температурного воздействия и уменьшение границ разделов, по которым может происходить перенос носителей заряда.

Список использованных источников

1 Panda, M. K. Porphyrins in bio-inspired transformations: Light-harvesting to solar cell / M. K. Panda, K. Ladomenou, A. G. Coutsolelos // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2012. – V. 256, № 21. – P. 2601-2627.

2 Frasco, M. F. Porphyrin decorated CdSe quantum dots for direct fluorescent sensing of metal ions / M. F. Frasco, V. Vamvakaki, N. J. Chaniotakis // *Nanopart Res.* – 2010. – V. 12, № 4. – P. 1449-1458.

3 Zhang, X. Interaction of porphyrins with CdTe quantum dots / X. Zhang // *Nanotechnology*. IOP Publishing. – 2011. – V. 22, № 19. – P. 195-501.