

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 ОСВЕЩЕНИЯ НА АДСОРБЦИЮ ПОЛОЖИТЕЛЬНО
ЗАРЯЖЕННЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МИКРОКАПСУЛ НА
КРЕМНИЕВЫЕ ПОДЛОЖКИ**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 421 группы

по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов»

факультета нано- и биомедицинских технологий

Сорокина Георгия Дмитриевича

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 2018

Введение. В наше время, особенно остро стоит проблема нанесения разного рода покрытий. Материалы с такими покрытиями могут быть использованы во многих областях человеческой деятельности. Они могут найти свое применение в медицине, науке, промышленности и, особенно, в электронике(элементы солнечных батарей, светодиодов, ячеек памяти, полевые транзисторы на основе органических материалов, фоточувствительных полевых транзисторов, фотоконтролируемых ячеек памяти, фототранзисторов). Основным преимуществом таких покрытий является их высокая функциональность и электрические свойства. Так как для каждой области применения требуются покрытия с разными свойствами, а, следовательно, из разных материалов, для них используют разные типы нанесения. Поэтому особое место занимает вопрос разработки способов нанесения этих покрытий. Существуют разнообразные способы создания покрытий, имеющих в своей основе различные физические и химические эффекты. Наиболее распространенными являются термическое напыление, магнетронное напыление и технология Ленгмюра-Блоджетт. Термическое напыление-это метод создания тонких пленок путем испарения наносимого материала в вакууме. Магнетронное напыление основано на ионном распылении мишени (распыляемого материала) в плазме магнетронного разряда. Технология Ленгмюра-Блоджетт представляет технологию нанесения пленок на твердую поверхность из жидкой среды. На фоне всех способов нанесения особенно выделяется способ адсорбции. Это достаточно простой, но в тоже время, достаточно эффективный способ нанесения покрытий на поверхность. Актуальность использования данного метода достаточно высока. Метод адсорбции позволяет создавать многоуровневые структуры из различных веществ. Это могут быть как органические, так и неорганические молекулы, полимеры, микрокапсулы. Метод адсорбции позволяет наносить структуры, которые будут иметь необходимые функциональные свойства. Ко всему прочему, стоит также отметить простоту процесса нанесения: наносить покрытия можно даже при комнатной температуре, подложки и растворы не

требуют особых способов очистки, процесс нанесения сравнительно недолгий и не требует наличия вакуума. В сфере нано технологий адсорбция также находит свое применение. Её используют для нанесения тонких пленок или микрокапсул заданных размеров на любые заряженные поверхности. Эта особенность делает метод адсорбции одним из ключевых в области нанесения покрытий нанометровой толщины.

Целью данной работы является полуэмпирическое описание кинетики адсорбции положительно заряженных полиэлектролитных микрокапсул на подложку из кремния.

Целью данной работы является полуэмпирическое описание кинетики адсорбции положительно заряженных полиэлектролитных микрокапсул на кремниевые подложки.

Для этого были поставлены следующие задачи:

- написание аналитического обзора по теме: «Факторы влияющие на адсорбцию полиэлектролитных молекул»
- обработка и анализ экспериментальных данных по фотостимулированной адсорбции микрокапсул на кремниевые подложки;
- написание программы, моделирующей адсорбцию микрокапсул на плоскую поверхность;
- численное решение уравнения адсорбции.

В работе проведено исследования процесса адсорбции, полуэмпирическое моделирование процесса случайной последовательной адсорбции.

Дипломная работа занимает 48 страниц, имеет 15 рисунков и 6 таблиц. Обзор составлен по 23 источникам.

В первом разделе был рассмотрен теоретический материал. Рассмотрены процесс адсорбции, его механизм, факторы на них влияющие, описывается принцип работы и устройство сканирующего электронного микроскопа.

Во втором разделе описывается схема эксперимента, приводятся данные обработки образцов, производится компьютерное моделирование процесса адсорбции, обработка результатов моделирования. Основываясь на результатах компьютерного моделирования, производим полуэмпирическое моделирование с данными образцов.

Основное содержание работы

Введение. Содержит обоснование актуальности темы работы, формулировку цели и задач исследования, показывает научно-прикладную значимость работы.

Теоретическая часть. Полиэлектролиты – это высокомолекулярные соединения, молекулы которых содержат ионогенные группы способные к диссоциации в полярных растворителях могут диссоциировать с образованием полиионов. Выделяют несколько типов полиэлектролитов: поликатионы, полианионы, полиамфолиты. Поликатионы и полианионы диссоциируют на положительно и отрицательно заряженные молекулы, соответственно. Полиамфолиты же диссоциируют с образованием и положительно и отрицательно заряженных молекул.

Факторы влияющие на процесс адсорбции. Электрическое поле.

Было замечено, что приложение электрического поля приводит к увеличению эффекта адсорбции. С помощью атомно-силовой микроскопии было обнаружено, что электрическое поле приводит к созданию пористой структуры. Это может быть объяснено локальными изменениями рН за счет гидролиза и последующей перестройкой слабых электролитных компонентов. Продолжительность приложения электрического поля приводит к укрупнению размера пор. Плотность заряда. Для формирования мультислоев необходима определенная плотность заряда на поверхности. Плотность заряда связана со степенью диссоциации (рН). Увеличение рН, а следовательно, увеличение и плотности заряда, приводит к уменьшению толщины слоя. Это может быть объяснено образованием поликатионов или полианионов, которые оседают на поверхности, тем самым уменьшая количество свободных «вакансий».

Температура. Повышение температуры влияет на протекание процесса адсорбции. Увеличение температуры увеличивает подвижность макромолекул и изменяет термодинамическое качество растворителя. Для полного понимания влияния температуры на протекание процесса адсорбции необходимо также учитывать одновременное действие нескольких факторов: рН, молекулярный вес осаждаемых частиц, природу применяемых адсорбата и адсорбента. Также стоит отметить, что с повышением температуры может начаться переорганизация слоев.

Описание сканирующего электронного микроскопа. Принцип действия сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) основан на эффектах, которые возникают при взаимодействии фокусированного пучка электронов с исследуемой поверхностью. При отражении от поверхности формируются несколько потоков электронов: отраженный, вторичный, Оже-электронов, поглощенных, прошедших образец насквозь. Также появляется рентгеновское излучение. Разрешающая способность микроскопа – это способность микроскопа выдавать четкое раздельное изображение двух близко расположенных точек. Разрешающая способность является важнейшей конфигурацией микроскопа. Определяется несколькими факторами: площадью сечения электронного пучка (чем меньше эта площадь, тем больше разрешающая способность), контрастом (между образцом и детектором), областью генерации сигнала в образце. Стоит отметить, что наиболее важным из перечисленных является площадь поперечного сечения электронного пучка, которая определяется, прежде всего, качеством электронной оптики. В современных микроскопах диаметр пучка колеблется от 5-10 нм. Контрастность же определяется разностью детектируемого сигнала между точками поверхности. Чем эта разность больше, тем больше контрастность. Контраст зависит от топологии поверхности, наличия электрических или магнитных полей. Для создания изображения образца используют отраженные, вторичные, поглощенные электроны.

Практическая часть. В эксперименте использовались подложки из кремния (n и p типа). Подложки предварительно очищались путем кипячения в растворе аммиака, перекиси водорода и воды, затем они промывались водой. После этого на подложки были нанесены микрокапсулы $(\text{PAH/PSS})_3/\text{PAH}$ из суспензии с концентрацией 10^6 шт/мл. Часть подложек изолировалась от любых источников света. Время адсорбции было разным: 10 минут, 30 минут, 60 минут, 180 минут. После нанесения полиэлектролита подложки снова промывались водой. После чего проводилось СЭМ исследование подложек с адсорбированным слоем. Полученные изображения поверхности подложек обрабатывались в программном пакете Gwyddion. С помощью программных средств был отфильтрован, присутствующий на изображениях, «шум». Затем на изображении выделялись частицы определенного размера. Более крупные частицы, которые находились на поверхности, при обработке не учитывались. То есть учитывались частицы строго заданных размеров. После обработки были получены данные о количестве зерен и общих размерах частиц и процент заполнения поверхности образца частицами (то есть отношение общей площади поверхности частиц к площади поверхности образца).

Компьютерная модель процесса адсорбции. Для моделирования процесса осаждения молекул полиэлектролита на поверхность подложки была использована модель случайной последовательной адсорбции (random sequential adsorption). Она была реализована на языке программирования Python (версия 3.4). Программа моделирует процесс адсорбции, используя заданные пользователем данные. Пользователь задает размеры поля, на которые адсорбируются частицы, количество частиц, их радиус, количество циклов осаждения. Алгоритм программы создает два массива данных X и Y, которые представляют координаты точек на поверхности. Затем программа генерирует случайную пару чисел X и Y, которые являются адсорбированной частицей. Далее программа проверяет наличие других частиц, которые находятся в радиусе созданной частицы, и если такой не существует, то записывает координаты созданной частицы в массив, в котором хранятся координаты

адсорбированных частиц. При наличии другой частицы в радиусе, алгоритм добавляет 1 к счетчику ошибок, и затем алгоритм повторяется снова. Так продолжается до тех пор, пока значение счетчика ошибок не достигнет 1000000. На выходе программа создает текстовый файл (формата txt), в котором для каждой адсорбированной частицы указаны площадь поверхности всех адсорбированных частиц и номер цикла, в котором они были созданы.

Анализ и обработка результатов компьютерного моделирования. В результате компьютерного моделирования были получены по 20 зависимостей числа попыток при адсорбции частицы от процента заполнения поверхности для 4 образцов. При этом в численной модели выше варьировалось минимальное расстояние необходимое для адсорбции частицы. Если оно равно удвоенному радиусу, то предельное значение процента заполнения поверхности составляло 54,7%. Однако увеличивая это значение можно снизить предельное значение до экспериментальных данных, то есть 1,4-2%. Для каждого образца находилось среднее значение, и рассчитывалась вероятности осаждения, как величина обратная числу попыток. Затем строилась зависимость средней вероятности осаждения от процента заполнения поверхности.

Заключение. В данной работе были выполнены следующие задачи:

- Были рассмотрены процесс адсорбции и метод послойной сборки. Также было изучено влияние сторонних факторов на процесс адсорбции. Были выполнены следующие задачи:

- Было проведено исследование поверхности подложек с адсорбированными на них положительно заряженными полиэлектролитными микрокапсулами. Было рассчитано характеристическое время для этих образцов.

- Выполнено компьютерное моделирование процесса случайной последовательной адсорбции. Разработана программа выполняющая моделирование этого процесса с заданными параметрами.

- С помощью результатов моделирования решено уравнение адсорбции для полученных экспериментальных данных (нахождение скорости адсорбции для всех образцов).
- Проведено сравнение скорости адсорбции и характеристическим временем адсорбции.

Список использованных источников

1 Дементьев, П.А. Эффект накопления и релаксации носителей заряда в активной области полимерных и композитных полевых транзисторных структур/ П.А. Дементьев, М.С. Дунаевский, А.Н. Алешин // Физика твердого тела. 2014. С. 1015-1018.

2 Суходолов, Н. Г. Новые материалы, полученные методом Ленгмюра-Блоджетт, и их применение в нанотехнологии и приборостроении / Н. Г. Суходолов, Н. С. Иванов, Е. П. Подольская. М.: Изд-во Научное приборостроение, 2013. С. 86- 105.

3 Крешков, А. П. Основы аналитической химии. Теоретические основы. Качественный анализ. - 3-е изд., перераб. / А. П. Крешков. М.: Химия, 1970. 472с.

4 Кулаков, Ю. А. Электронная микроскопия / Ю. А. Кулаков. М.: Изд-во Знание, 1981. 64 с.

5 Володин, А. П. Сканирующая микроскопия / А. П. Володин. М. : Наука, 1998. 114 с.

6 Рыков, С. А. Сканирующая зондовая микроскопия полупроводниковых материалов / С. А. Рыков. СПб: Изд-во Наука, 2001. 53 с.

7 Маляр, И. В. Материаловедение технических и биотехнических материалов / И. В. Маляр, С. В. Стецюра, А. М. Захаревич // Сборник заданий для проведения лабораторных работ по дисциплине «Материаловедение: технические и биотехнические материалы». 2014. С. 18- 27.

- 8 Бенда, А. Ф. Материалы нанотехнологий в полиграфии / А. Ф. Бенда, П. Ф. Поташников. М. : Изд-во МГУП им. И. Федорова, 2015. С. 46- 47.
- 9 Malyar, I. V. et al. Photo-assisted adsorption of gold nanoparticles onto a silicon substrate //Applied Physics Letters. 2017. Т. 110. №. 13. С. 104-133.
- 10 Голосова, А.С. Тонкие полимерные плёнки на основе мультислойной сборки/ А.С. Голосова. М. :Наноиндустрия №4, 2007. 96с.
- 11 Malyar, I. V. et al. Electrical characterization of organic monolayers/silicon hybrid structures //Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2016. Т. 690. №. 1. С. 012025
- 12 Добрецов, Л. Н. Эмиссионная электроника / Л. Н. Добрецов, М. В. Гомоюнова. М. : Изд-во Наука, 1966. 564 с.
- 13 Елинсон, М. И. Автоэлектронная эмиссия / М. И. Елинсон, Г. Ф. Васильев. М. : Изд-во физ.-мат. лит., 1958. 272 с.
- 14 Malyar, I.V. Effect of Nanodimensional Polyethylenimine Layer on Current Voltage Characteristics of Hybrid Structures Based on Silicon Single Crystal / I.V Malyar, D.A. Gorin, S. Santer , S.V. Stetsyura // M: Journal of Electronic Materials pp. 3427-3435, 2012.
- 15 Malyar, I.V. Effect of Nanodimensional Polyethylenimine Layer on Surface Potential Barriers of Hybrid Structures Based on Silicon Single Crystal / I. V. Malyar, D.A. Gorin, S.V. Stetsyura // M: Proc. SPIE, 8700, 870009–870009-9, 2013.
- 16 Тагер, А.А.Физико-химия полимеров/ А.А. Тагер. М. : Изд-во Химия, 1968. 536 с.
- 17 Zhang, G. Effects of External Electric Field on Film Growth, Morphology, and Nanostructure of Polyelectrolyte and Nanohybrid Multilayers onto Insulating Substrates / G.Zhang // Langmuir. 2093 – 2098, 2011.
- 18 Доусон, М. Программирование на Python / М.Доусон СПб. : Изд-во Питер,2014. 460 с.
- 19 Барыбин, А.А. Электроника и нанoeлектроника / А.А. Барыбин М. : ФИЗМАТЛИТ, 2006. 424с.

20 Hazel, L. Temperature Dependence of Polyelectrolyte Multilayer Assembly / L. Hazel, M. J. McMurdo, P. Guiquan, P. Gregory Van Patten // *Langmuir*. 2003. Vol.19 (22). P.9311-9314.

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.

21 Sukhorukov, G. B. Layer-by-layer Self-Assembly of Polyelectrolytes onto Colloidal Particles / G. B. Sukhorukov, E. Donath, H. Lichtenfeld, E. Knippel, M. Knippel, A. Budde, H. Moehwald // *Colloids Surfaces A*. 1998. Vol.137. P.253-266.