

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 ЛЕНГМЮРОВСКИХ СЛОЕВ И ПЛЕНОК
КВАНТОВЫХ ТОЧЕК**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

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

Клочковой Виктории Витальевны

Научный руководитель,
доцент, к.ф.-м.н.

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

Введение. Многослойные структуры на основе квантовых точек (КТ), как правило, представляют собой структуры, в составе которых имеется один или несколько слоев полупроводниковых нанокристаллов на твердой подложке. В настоящее время они все чаще находят применение в фотоэлектрических элементах третьего поколения, которые находятся на стадии исследований и разработок. Для получения таких планарных структур используют тонкопленочные технологии, одной из которых является метод Ленгмюра-Блоджетт.

Метод или технология Ленгмюра-Блоджетт – это технология получения моно- и мультимолекулярных плёнок путём переноса на поверхность твёрдой подложки тонких плёнок Ленгмюра, сформированных на поверхности жидкой (чаще всего, водной) субфазы. Ее ключевым моментом является самоорганизация молекул поверхностно-активных веществ на границе раздела «вода-воздух». После внесения молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхность воды, путем постепенного сжатия поверхности доводят получившийся слой до требуемой плотности.

Данную технологию получения упорядоченных тонких слоев можно использовать не только для молекул ПАВ, но и для нанообъектов, таких как квантовые точки, на основе которых затем можно формировать высокоэффективные фотовольтаические структуры.

Одним из способов повышения эффективности фотоэлектрического преобразования солнечных ячеек является использование в них квантовых точек, сенсibilизированных красителем. Еще одним важным моментом повышения эффективности фотоэлектрического преобразования является уменьшение расстояния от места генерации электронно-дырочной пары до металлического электрода. Т.е. за время жизни носители заряда должны успеть выйти из области генерации во внешнюю цепь без рекомбинации. Однако чем меньше толщина фотоактивного слоя, тем больше квантов света проходит через структуру не взаимодействуя с электронной системой активного слоя. Для повышения эффективности поглощения в систему вводят дополнительные

отражающие поверхности, которые возвращают световой поток в активную область. Часто используют структуру со многими оптически активными областями, имеющими собственные контакты.

В качестве красителя для сенсбилизации квантовых точек применяются производные порфиринов, в макроцикле которых есть богатая система электронов. Благодаря этому у порфиринов довольно большой коэффициент молярного поглощения.

В этой связи является актуальным направление, связанное с отработкой элементов технологии получения тонких пленок квантовых точек, сенсбилизированных красителями.

Целью выпускной квалификационной работы является исследование свойств плавающих слоев на водной поверхности и пленок на твердых подложках квантовых точек CdSeS/ZnS до и после сенсбилизации их красителем порфирина-4.

На основе поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- проанализировать литературу на заданную тему;
- провести исследование ленгмюровских монослоев квантовых точек CdSeS/ZnS и порфирина-4 на поверхности воды методом изотерм сжатия;
- получить многослойную тонкопленочную структуру квантовых точек CdSeS/ZnS и порфирина-4 на твердых подложках;
- провести исследование спектральных и проводящих свойств структур на твердых подложках;
- обсудить результаты и сделать выводы.

Выпускная квалификационная работа занимает 41 страницу, имеет 29 рисунков.

Обзор составлен по 27 информационным источникам.

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

Первый раздел представляет собой литературный обзор и включает теоретические сведения о методах получения и исследования структур на

основе квантовых точек, а также основную информацию о свойствах и характеристиках используемых материалов.

Во втором разделе работы представлено описание используемых установок и растворов, а также обработка полученных результатов и выводы.

Основное содержание работы

Метод или технология Ленгмюра-Блоджетт – это технология получения моно- и мультимолекулярных плёнок путём переноса на поверхность твёрдой подложки тонких плёнок Ленгмюра, сформированных на поверхности жидкой (чаще всего, водной) субфазы. Ее ключевым моментом является самоорганизация молекул поверхностно-активных веществ на границе раздела «вода-воздух». После внесения молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхность воды, путем постепенного сжатия поверхности доводят получившийся слой до требуемой плотности. Данную технологию получения упорядоченных тонких слоев можно использовать не только для молекул ПАВ, но и для нанобъектов, таких как квантовые точки, на основе которых затем можно формировать высокоэффективные фотовольтаические структуры [1].

Наноструктуры на основе CdSeS представляют большой потенциал для применения в биомедицине и оптоэлектронных устройствах [2]. Для формирования слоев квантовых точек использовались растворенные в хлороформе КТ с внутренней градиентной структурой ядро/оболочка1/оболочка2 состава $CdSe_xS_{1-x}/ZnS$. В качестве красителя, сенсibiliзирующего КТ, в исследованиях применялось производное порфирина ПП4 – порфирин с 3 алифатическими цепями и пиридиновым радикалом (рисунок 1). Наличии трех алифатических фрагментов делает это вещество амфифильным. Пиридиновый фрагмент проявляет сильное взаимодействие с водой, что приводит к «якорению» этого фрагмента и отрыв амфифильных фрагментов при сжатии слоя. Использовался раствор ПП4 в хлороформе с концентрацией 10^{-4} моль/л.

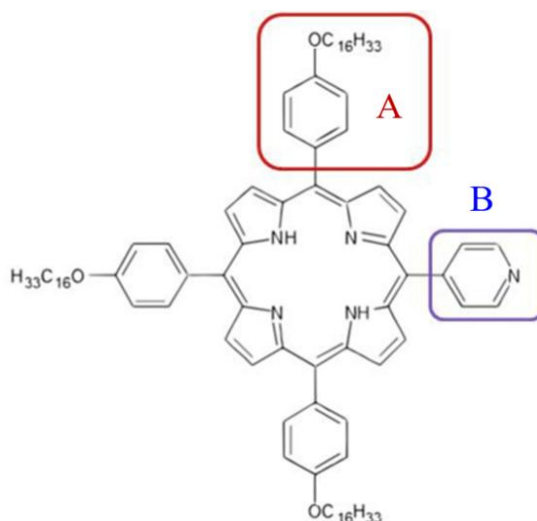


Рисунок 1 – ПП с пиридином – порфирин с 3 алифатическими цепями и пиридиновым радикалом (ПП4): А – заместитель с алифатической цепью; В – заместитель с пиридиновым радикалом

Для формирования слоя использовалась установка KSV Nima LB Trough KN2002 с двойным барьером и возможностью измерения давления ленгмюровских пленок пластинкой Вильгельми.

Слой сжимается симметрично двумя подвижными барьерами с установленной скоростью. При сжатии регистрируется зависимость поверхностного давления (P) от средней площади на молекулу (A), которая рассчитывается по формуле (1):

$$A = \frac{S}{N} = \frac{S}{N_A \cdot C \cdot V}, \quad (1)$$

где S – общая площадь рабочей зоны желоба;

N – общее количество молекул в этой области;

N_A – число Авогадро;

C и V – концентрация и объем рабочего раствора, распределенного по поверхности воды, соответственно.

Для исследования слоев на поверхность вносили раствор квантовых точек CdSeS/ZnS в хлороформе в количестве 150 мкл и раствор ПП4 в количестве 75 мкл. Процесс происходил при температуре 23°C. Хлороформу давали испариться в течение 10 минут перед прессованием плавающего слоя. По полученной изотерме можно определить, при каком поверхностном давлении

плотность упаковки и распределение атомов в монослое оптимальны для переноса слоя на подложку.

Для исследования спектральных свойств была использована установка на основе спектрометра Ocean Optics QE Pro-FL. Плавающие слои формировали на поверхности воды и наносили на готовую стеклянную подложку методом Ленгмюра-Блоджетт при постоянном давлении 18 mN/m для КТ и 10 mN/m для ПП4.

Исследование рельефа и проводящих свойств пленок на твердых подложках методами АСМ и СТМ производились при помощи установки SOLVER NANO. Данная установка является сканирующим зондовым микроскопом, позволяющим осуществлять исследования как методами сканирующей туннельной микроскопии, так и атомно-силовой микроскопии. В данной работе применялся метод СТМ, где в качестве зонда использовалась проволока из платино-иридиевого сплава с заточенным острием [3]. Проводились исследования 3-х образцов: 1 – стеклянная подложка с ITO контактами и с нанесенным слоем квантовых точек CdSeS/ZnS; 2 – стеклянная подложка с ITO контактами и с нанесенным слоем производного порфирина ПП4; 3 – стеклянная подложка с ITO контактами и с нанесенными на нее тремя слоями КТ и тремя слоями ПП4. Образцы исследовались с включенным и выключенным светом.

Обработка и анализ полученных результатов.

Изотермы сжатия монослоев квантовых точек и порфирина, сформированных при комнатной температуре, представлены на рисунках 2-3.

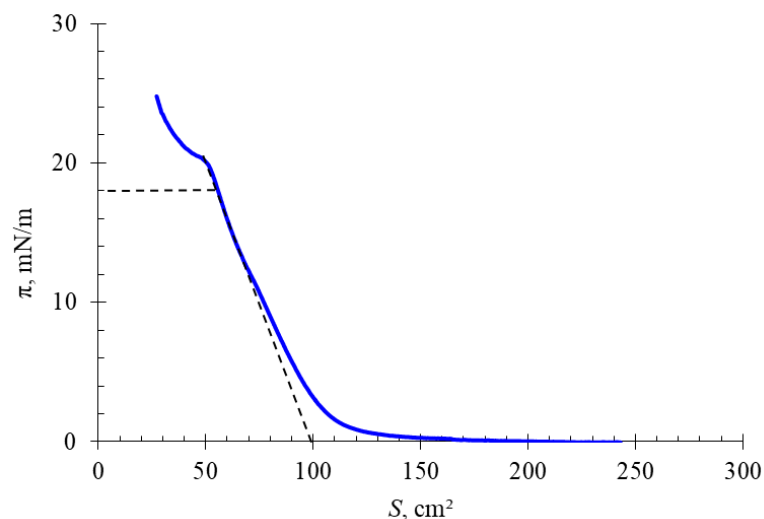


Рисунок 2 – Изотерма сжатия КТ для определения оптимального давления
(оптимальное давление 18 mN/m)

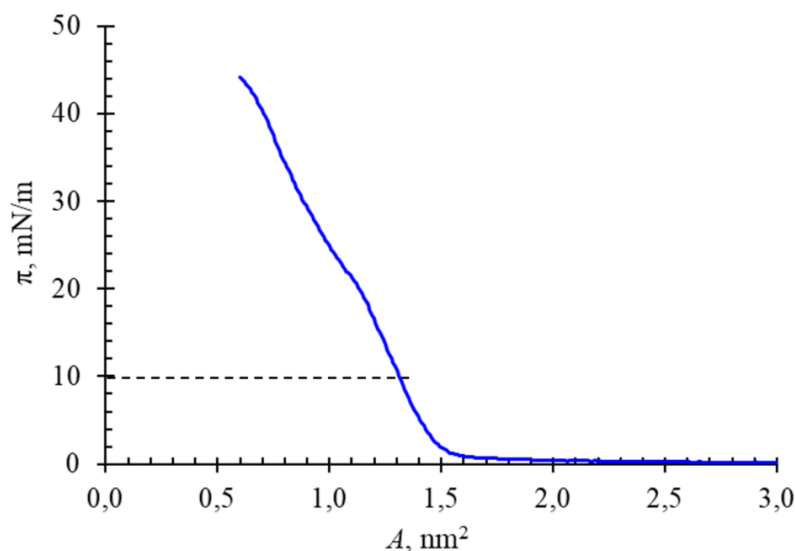


Рисунок 3 – Изотерма сжатия ПП4 для определения оптимального давления
(оптимальное давление 10 mN/m)

Можно видеть, что при сжатии слоя в нем происходит последовательное формирование всех фазовых состояний, начиная от разреженной газовой фазы до момента, когда слой начинает переходить в многослойное состояние. На изотерме присутствует точка перегиба, как свидетельство достижения плотноупакованного состояния [4].

Для точного определения пика фотолюминесценции КТ регистрировался спектр люминесценции (рисунок 4). Длина волны полученного пика люминесценции составила 630 нм, что соответствует информации о параметрах

квантовых точек. В соответствие с литературными данными [5], был определен приблизительный диаметр квантовых точек, равный 6 нм. Это дает основание предполагать, что толщина монослоя также составила не менее 6 нм.

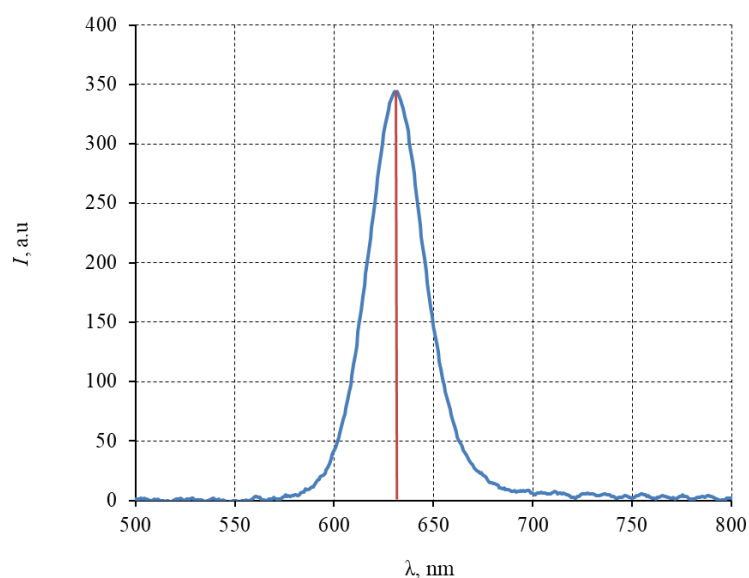


Рисунок 4 – Спектр люминесценции пленки CdSeS/ZnS при облучении кварцевой УФ лампой

Также были сняты спектры поглощения полученных пленок КТ и ПП4 (рисунки 5 и 6). На спектре поглощения порфирина можно увидеть характерные для подобных соединений полосы: В – полоса Core, а также Q-полосы [6-8]. Помимо этого в коротковолновой части спектра присутствует полоса BS – так называемое плечо полосы Core, что также является типичным для такого класса соединений.

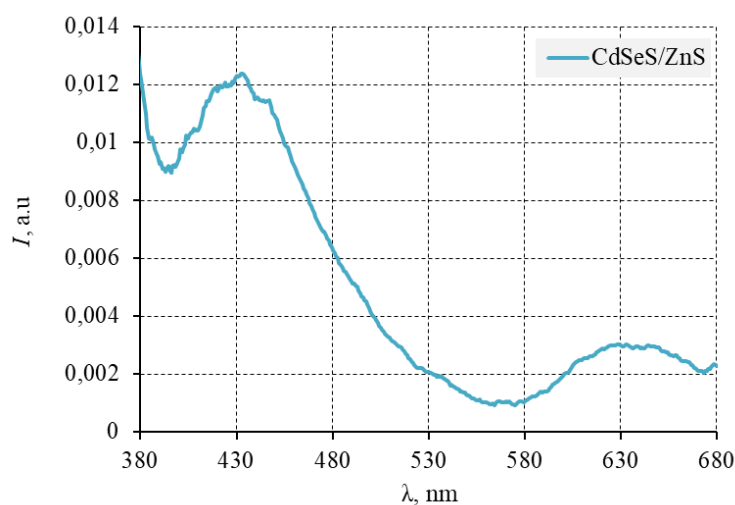


Рисунок 5 – Спектр поглощения пленки CdSeS/ZnS на стеклянной подложке

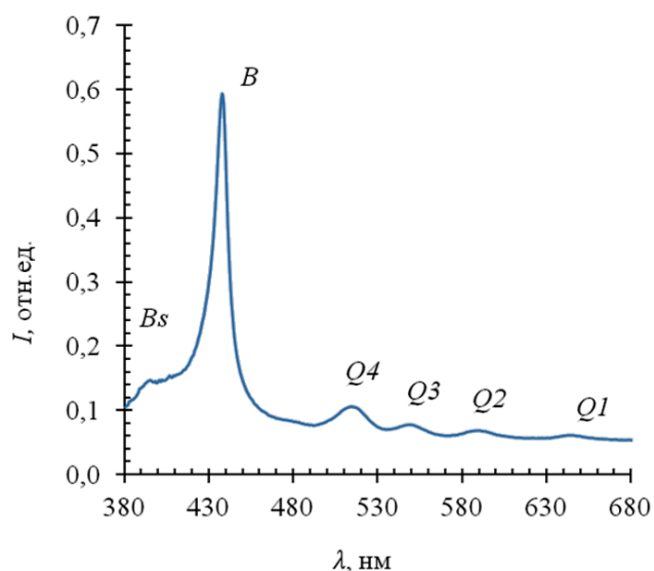


Рисунок 6 – Спектр поглощения пленки ПП4 на стеклянной подложке

Вольтамперные зависимости готовых структур, полученные с помощью СТМ микроскопа, представлены на рисунках 7-9.

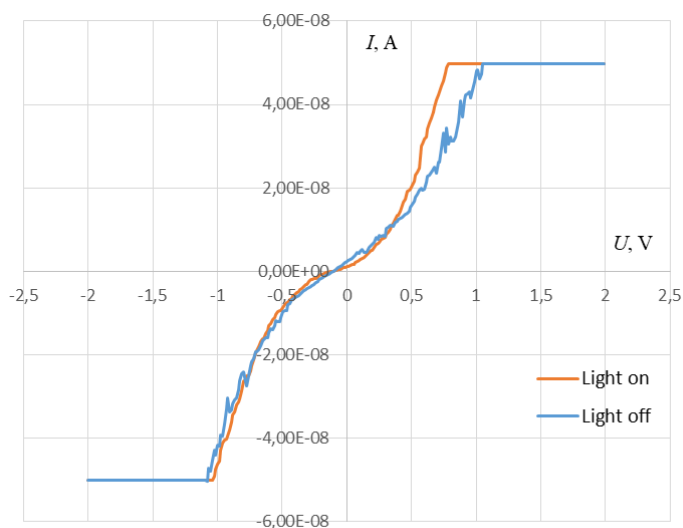


Рисунок 7 – Вольтамперные зависимости структур с квантовыми точками в темноте и при освещении штатным осветителем атомно-силового микроскопа

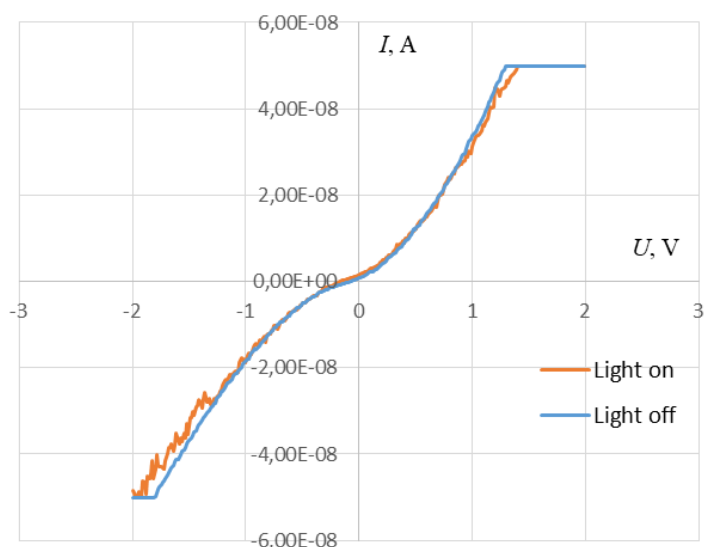


Рисунок 8 – Вольтамперные зависимости структур с ПП4 в темноте и при освещении штатным осветителем атомно-силового микроскопа

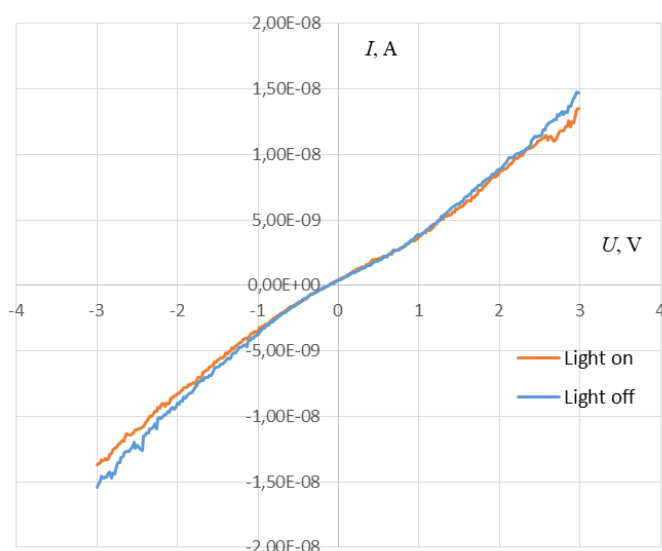


Рисунок 9 – Вольтамперные зависимости структур с квантовыми точками и ПП4 в темноте и при освещении штатным осветителем атомно-силового микроскопа

Как видно из представленных графиков, структуры, содержащие различные по составу слои, реагируют на освещение по-разному. Нелинейность ВАХ структур с КТ и ПП4 свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости. В полупроводниковой квантовой точке он связан с изгибом зон. Несмотря на то, что КТ является объектом очень малого размера, в ней

насчитывается десятки тысяч атомов, отдельные уровни которых сливаются в зоны и искажаются при приложении внешнего напряжения. Для молекул ПП4 вместо зон принято говорить об отдельных уровнях НОМО и LUMO. Для отдельных молекул токопрохождение осуществляется путем миграции электронов через такие уровни. В этом случае нелинейность ВАХ пленок со слоями ПП4 вполне объясняется искажением геометрии молекулы и изменением взаимного расположения уровней НОМО и LUMO.

Другим важным наблюдаемым фактом явилось то, что ВАХ для структур со слоями КТ имели четко выраженную асимметрию: зависимость тока от напряжения сильно отличалась для разных полярностей приложенного напряжения. В данном случае выпрямляющий эффект связан с различными электронными свойствами материалов проводящего слоя ИТО на стекле и платино-иридиевой проволоки зонда СТМ. Процесс выхода электронов из зонда имеет большую вероятность, чем из проводящего слоя ИТО в нанесенную пленку КТ. Хотя при этом зависимость от освещения была более выражена именно для положительных значений напряжений смещения.

Для пленки порфирина ПП4 наблюдалось отсутствие реакции на освещение. Это может быть связано с наличием заместителями с алифатическими цепями, проводимость которых сопоставима с проводимостью типичных диэлектриков.

Видно, что ВАХ структур КТ – ПП4 были более близки к линейному, чем для двух других типов структур. При этом типичные величины токов комбинированной структуры были ниже, чем у структур с пленками индивидуальных веществ. Важно отметить отсутствие их реакция на свет. в отличии от структуры с КТ. Вероятно это было обусловлено отсутствием связности электронных систем КТ и молекул ПП4 при наличии алифатических звеньев у молекул ПП4 и стабилизатора у КТ, играющих роль спейсеров [9].

Заключение. В ходе ВКР были проанализированы научные источники по свойствам квантовых точек, по возможности сенсбилизации их красителями, по методам исследования и областей применения таких систем.

Исследованы ленгмюровские слои КТ и слоев молекул ПП4 на поверхности дистиллированной воды. По полученным изотермам были определены оптимальные условия для переноса слоев на твердые подложки. Путем переноса методом Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера были получены структуры с пленками различного состава: КТ (3 слоя), ПП4 (3 слоя) и КТ – ПП4 (по 3 слоя для каждого состава).

Исследования ВАХ полученных структур показали очень слабую фоточувствительность, что могло быть связано с отсутствием связности электронных систем КТ и молекул ПП4 из-за наличия алифатических звеньев у молекул ПП4 и стабилизатора у КТ.

Список использованных источников

1 Ariga, K. 25th anniversary article: what can be done with the Langmuir-Blodgett method? Recent developments and its critical role in materials science / K. Ariga [et al.] // *Adv Mater.* – 2013. – Т. 25. № 45. – С. 6477-6512.

2 Дрозд, Д. Д. Люминесцентные квантовые точки на основе твердых растворов халькогенидов кадмия и цинка: получение, физико-химические свойства и особенности модификации : дис. канд. хим. наук : 01.04.04 / Даниил Дмитриевич Дрозд ; науч. рук. И. Ю. Горячева ; Сарат. гос. ун-т. – Саратов, 2023. – 107 с.

3 Андреева, Н. В. Экспериментальные методы исследования. Методики туннельной и атомно-силовой микроскопии : учеб. пособие / Н. В. Андреева, П. Г. Габдуллин, А. М. Журкин. – СПб. : Изд-во Политехи, ун-та, 2015. – 104 с.

4 Moehwald, H. From Langmuir Monolayers to Multilayer Films / H. Moehwald, G. Brezesinski // *Langmuir.* – 2016. – Т. 32, № 41. – С. 10445-10458.

5 Zhu, C.-Q. Facile Phosphine-Free Synthesis of CdSe/ZnS Core/Shell Nanocrystals Without Precursor Injection / C.-Q. Zhu [et al.] // *Nanoscale Res Lett.* – 2008. – Vol. 3, № 6. – P. 213.

6 Старикова, А. А. Кислотно-основные свойства пара-, октаметил-, додекаметилзамещенных тетрафенилпорфиринов и функционирование

мембран на их основе : дис. канд. хим. наук : 02.00.04 / Анна Александровна Старикова ; науч. рук. А. А. Пендин ; СПб. гос. ун-т. – Санкт-Петербург, 2014. – 105 с.

7 Березин, Д. Б. Макроциклический эффект и структурная химия порфиринов / Д. Б. Березин. – М. : Красанд, 2010. – 424 с.

8 Аскарлов, К. А. Порфирины: спектроскопия, электрохимия, применение / К. А. Аскарлов, Б. Д. Березин, Е. В. Быстрицкая ; под ред. Н. С. Ениколопяна. – М. : Наука, 1987. – 384 с.

9 Гревцева, И. Г. Фотопроцессы в коллоидных квантовых точках Ag_2S и их гибридных ассоциатах с молекулами красителей : дис. канд. ф.-м. наук : 01.04.05 / Ирина Геннадьевна Гревцева ; науч. рук. О. В. Овчинников ; Воронеж. гос. ун-т. – Воронеж, 2018. – 141 с.