

## ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ АСМ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛЕНОК БЕГЕНОВОЙ КИСЛОТЫ С CdTe НАНОЧАСТИЦАМИ

Г. К. Жавнерко<sup>1</sup>, В. Е. Агабеков<sup>1</sup>, М. О. Галлямов<sup>2</sup>, И. В. Яминский<sup>2</sup>, А. Л. Рогач<sup>3</sup>, В. С. Гурин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт химии новых материалов НАНБ, ул. Купревича 16, 220141 г. Минск, Беларусь.

<sup>2</sup> Физический факультет МГУ, 119899 Москва, Воробьевы горы, Россия.

<sup>3</sup> НИИ ФХП, Белорусский государственный университет, ул. Ленинградская 14, 220080 г. Минск, Беларусь.

### Введение

Наноразмерные коллоидные частицы, такие как, например, CdTe и нанокристаллы на их основе потенциально могут быть использованы в оптоэлектронике и телекоммуникационных системах в качестве компонентов фотодиодов [1] и солнечных элементов [2]. Однако, проблема формирования из растворов коллоидных частиц пленок с заданным распределением полупроводниковых наночастиц и их стабилизации на поверхности с сохранением физико-химических свойств до сих пор полностью не решена. Одним из возможных решений проблемы может стать технология Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) формирования кластерсодержащих пленок. В случае успешного введения наночастиц в органическую матрицу можно реально ожидать получения композиционных структур, обладающих кооперативными эффектами и новыми свойствами.

Цель настоящего сообщения – показать перспективы использования технологии ЛБ для создания композиционных материалов на примере внедрения водорастворимых CdTe кластеров в монослой и формирования нового наноструктурного материала, а также реальные возможности метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) для исследования мономолекулярных органических пленок.

### Экспериментальная часть

Монослои бегеновой кислоты формировали на поверхности водных растворов CdCl<sub>2</sub> или CdTe кластеров с концентрацией  $(0,1 \dots 1) \cdot 10^{-4}$  М. Насыщенные водные растворы CdTe частиц, стабилизированные тиогликолевой кислотой были синтезированы по методике, описанной в [3]. Поверхностно-активные свойства бегеновой кислоты на поверхности водных растворов коллоидных частиц изучали по данным изотерм “поверхностное давление – площадь на молекулу” (□-А) аналогично работе [4].

На твердые подложки слюды или пирографита (НОРГ) монослои выделяли двумя методами – традиционным методом Ленгмюра–Блоджетт вертикальным способом [5] и методом "горизонтального осаждения" (ГО), который, как было показано с помощью АСМ, позволяет получать существенно более однородные покрытия по сравнению с вертикальным методом [6]. Пленки при поверхностном давлении 30 мН/м выделяли вертикальным методом по Y-типу (1 цикл выделения) при скорости перемещения подложки 1 см/мин, а методом ГО формировали монослойные структуры Z-типа на предварительно погруженную под водную поверхность подложку за счет медленного (0,5–0,6 мл/мин) понижения уровня водной поверхности. Поверхность подложек очищали путем отрывного скола верхнего слоя клейкой лентой непосредственно перед нанесением монослоя.

Инфракрасные спектры пленок, нанесенных на поверхность кремниевых пластин, регистрировали на FTIR Nicolet Protege 460 интерферометре с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Спектры поглощения растворов и пленок записывали с помощью спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda 40 UV/Vis в спектральном диапазоне 250–800 nm. Фотолюминесценция тех же образцов регистрировали на спектрофлуориметре FluoroMax-2.

Изображения поверхности пленок получали [6] с помощью микроскопа Nanoscope-IIIa (Digital Instruments) в контактном режиме, используя стандартные кантилеверы длиной 100 и 200 мкм с иг-

лой из  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с константами упругости 0,06, 0,12 и 0,36 Н/м (Nanoprobes, Digital Instruments). Силу воздействия при сканировании выбирали в широком интервале: от единиц до сотен наноньютонов. Частота строчной развертки варьировалась в диапазоне 5–60 Гц.

### Результаты и их обсуждение

Установлено, что поверхностно-активные свойства монослоя бегеновой кислоты на CdTe-содержащей субфазе отличаются от монослоя этого же соединения на чистой водной поверхности (рис. 1). Форма изотермы и значение поверхностного давления при коллапсе пленки на кластер-содержащей субфазе ( $\square = 30$  мН/м) свидетельствует об образовании только жидко-растянутой пленки, а не “квазикристаллической”, характерной для высших жирных кислот [7].

Методом FTIR-спектроскопии было установлено, что в композиционной пленке бегеновой кислоты с CdTe кластерами исчезает полоса колебаний  $\sim 1701$   $\text{см}^{-1}$ , характерная для карбоксильной группы и появляется новая полоса карбоксилат-аниона на  $1542$   $\text{см}^{-1}$ .

При регистрации спектров поглощения и фотолюминесценции композиционных пленок бегеновой кислоты с CdTe кластерами оказалось (рис. 2), что максимумы спектров пленок сдвинуты в сторону более коротких длин волн. Это может быть связано с уменьшением размера кластеров при частичном гидролизе наночастиц в слабокислом (pH=5,5) водном растворе. Именно их гидролиз мог привести к появлению положительного заряда на поверхности и, как следствие, к ионному связыванию кластеров с карбоксилат-анионами бегеновой кислоты на поверхности субфазы. Следовательно, на межфазной границе под монослоем бегеновой кислоты действительно происходит формирование композиционной пленки.

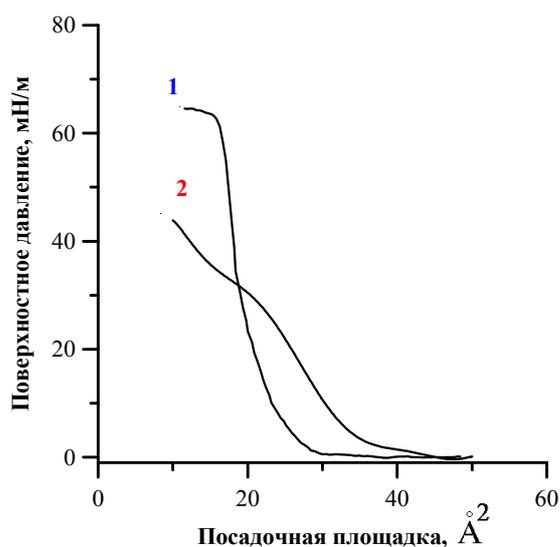


Рис. 1. Изотермы сжатия монослоя бегеновой кислоты: 1 – на водной поверхности; 2 – субфазы CdTe кластеров, стабилизированных тиоглицеролом

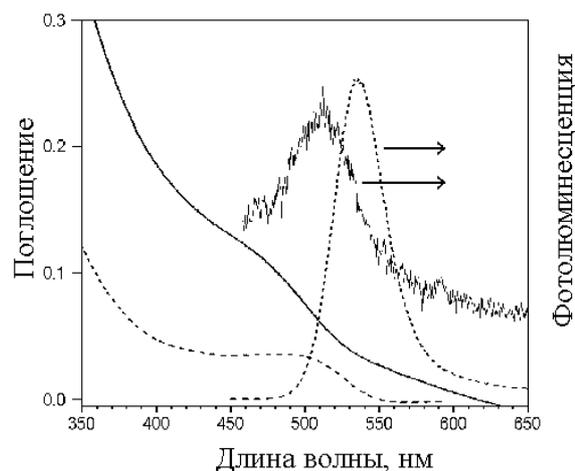


Рис. 2. Оптические спектры поглощения и фотолюминесценции (1) – мультислойной (15 слоев У-типа) пленки ЛБ с внедренными CdTe частицами (сплошные линии) или (2) – раствора наночастиц (пунктирные линии)

Морфология поверхности композиционных пленок была изучена с помощью атомно-силовой микроскопии. Было установлено, что в присутствии CdTe кластеров морфология пленки бегеновой кислоты существенным образом изменяется и зависит от концентрации раствора, способа выделения пленки и природы подложки.

Методом АСМ были обнаружены ламеллярные кристаллы (рис. 3б) в пленке бегеновой кислоты, сформированной на слюде из субфазы CdTe кластеров, в отличие от  $\text{CdCl}_2$  субфазы (рис. 3а).

Было установлено, что свойства ламеллярных кристаллов на слюде резко отличаются от свойств окружающей их пленки (рис. 3, б–д). Во-первых, они менее прочно связаны с поверхностью слюды, так как переходят на кантилевер микроскопа при увеличении контактного воздействия иглы на поверхность пленки. Действительно, на месте кристаллов в пленке остаются пустоты

(рис. 3, *с*), причем оставшаяся пленка вокруг пустот в точности повторяет контуры возвышавшихся кристаллов. При последующем уменьшении силы сканирования поверхности удаленный материал возвращается на поверхность пленки, заполняя пустоты, причем высота кристаллитов восстанавливается (рис. 3, *д*). Несомненно, что материал, составляющий кристаллы, отличается от окружающей их пленки бегеновой кислоты и представляет собой результат взаимодействия CdTe кластеров из субфазы с монослоем бегеновой кислоты. В таком случае оболочка лигандов на поверхности кластеров вполне может обуславливать слабую адгезию к гидрофобной поверхности монослоя, окружающего ламеллярные кристаллы, но более сильную – к гидрофильной поверхности слюды, либо зонда микроскопа, в зависимости от силы воздействия иглы на кристалл.

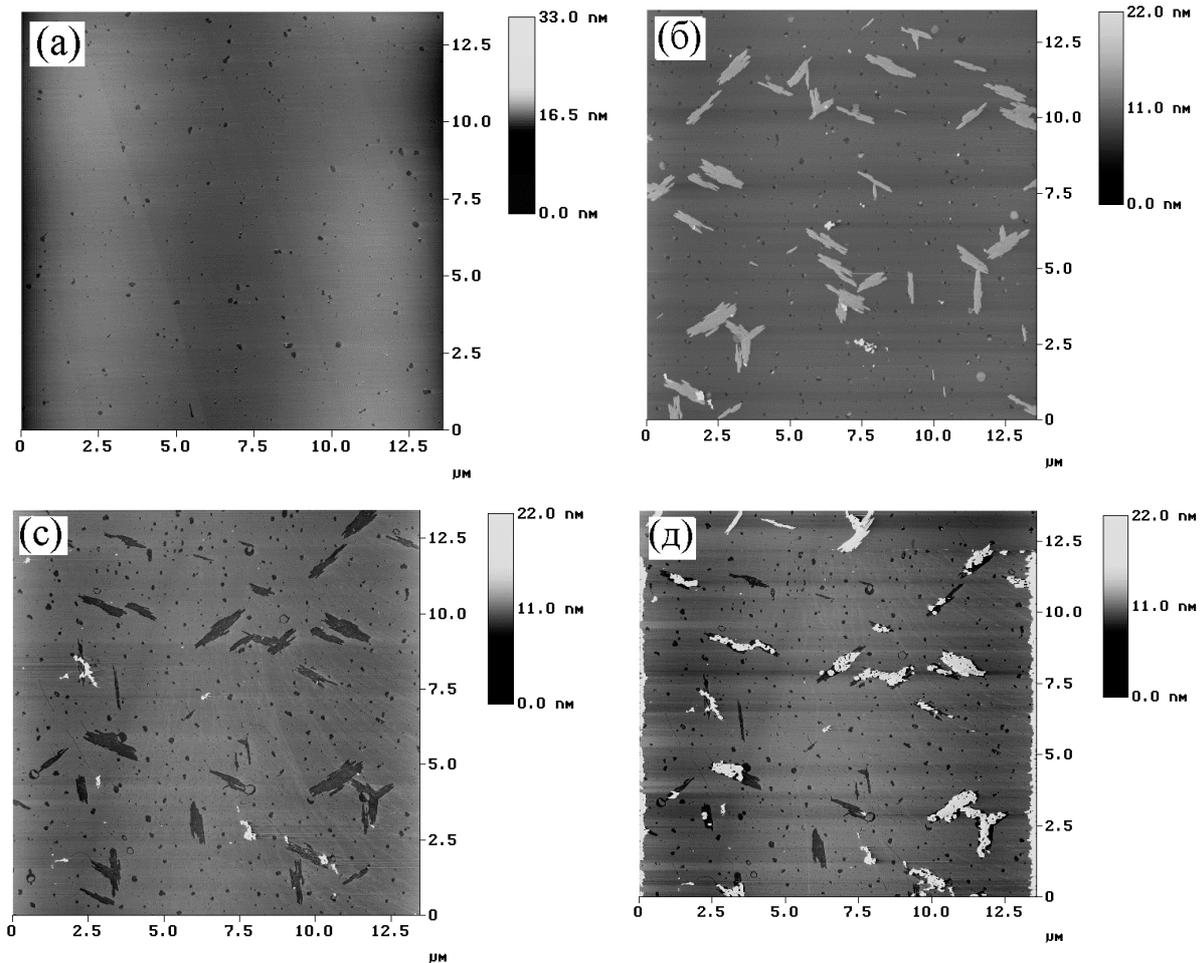


Рис. 3. АСМ-изображения (контактный режим) морфологии поверхности пленки бегеновой кислоты выделенной на слюду методом ГО при поверхностном давлении 30 мН/м с поверхности растворов  $\text{CdCl}_2$  (*а*) или CdTe кластеров (*б-д*). Сканирования поверхности с силой  $1 \cdot 10^{-9}$  Н (*а, б, д*) или  $1 \cdot 10^{-9}$  Н (*с*).

Зарегистрировано также различие морфологии пленок на слюде и графите, выделенных параллельно в одном процессе выделения вертикальным методом (рис. 4), что обусловлено, по-видимому, более сильным взаимодействием пленки с гидрофильной поверхностью слюды (покрытие более стабильно) по сравнению с монослоем на поверхности графита, на которой пленка кристаллизуется. В то же время кристаллы в монослое присутствуют только на подложке из графита (рис. 4*б*). Их отсутствие на слюде в процессе выделения вертикальным методом связано, по-видимому, со слабой адгезией этих кристаллов к поверхности подложки, но более сильной – к водной поверхности.

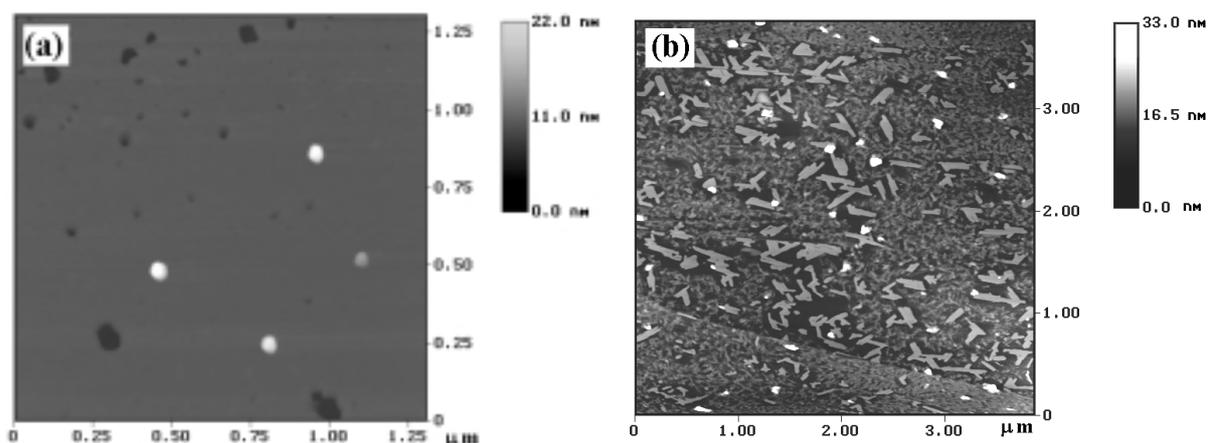


Рис. 4. АСМ изображение (контактный режим) пленки бегеновой кислоты ( $Y$ -тип выделения) перенесенной при поверхностном давлении 30 мН/м вертикальным методом на слюду (а) и графит (б) с поверхности раствора (0,01 мМ) CdTe наночастиц

Таким образом, получен композиционный наноматериал, который обладает кооперативными эффектами и новыми свойствами. Продукту взаимодействия CdTe частиц с монослоем бегеновой кислоты присущи уникальные поверхностно-активные свойства, проявляющиеся в обратимом переходе с подложки из слюды на кантилевер микроскопа и обратно.

### Заключение

Показана возможность образования композиционных пленок, содержащих CdTe кластеры в монослое бегеновой кислоты. Внедрение CdTe частиц в монослой доказано данными изотерм сжатия монослоя, ИК-Фурье и видимой спектроскопии, а также атомно-силовой микроскопии. Необычные поверхностно-активные свойства материала, заключающиеся в обратимом переходе сформированных ламеллярных кристаллов на иглу микроскопа и обратно продемонстрированы с помощью метода атомно-силовой микроскопии, метода, без которого приведенные данные по структурным особенностям в монослоях было бы невозможно получить. Природа явления обсуждается.

### Литература

1. Bahir G., Ariet V., Garber V., Rosenfeld D., Sher A. Appl. Phys. Lett., 65 (1994) 2725.
2. Ferekides C., Britt J. Solar Energ. Mater. Solar Cells, 35 (1994) 255.
3. Rogach A.L., Katsikas L., Kornowski A., Su D., Eychmuller A., Weller H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 100, (1996) 1772.
4. Agabekov V.E., Zhavnerko G.K., Staroverov V.S., Bar G., Cantow H.-J. Acta Physica Polonica A, 93 (1998) 383.
5. Blodgett K.B., Langmuir I. Phys. Rev., 51(1937)964.
6. Zhavnerko G.K., Agabekov V.E., Yaminsky I.V. in "Physics, Chemistry and Application of Nanostructures, Reviews and Short Notes to Nanomeeting '99", Eds: V.E. Borisenko, A.B. Filonov, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, World Scientific, 1999 p. 218.
7. Roberts G.G. Langmuir–Blodgett Films, Plenum Press, New York, 1990.