

# Коэффициент переноса пленок Ленгмюра–Блоджетт как индикатор поверхности монокристаллического кремния, модифицированной полиионными слоями

© А.М. Яценко<sup>¶</sup>, Д.А. Горин, К.Е. Панкин, М.В. Ломова, С.Н. Штыков,  
Б.Н. Климов, Г.И. Курочкина<sup>\*¶¶</sup>, М.К. Грачев\*

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,  
410012 Саратов, Россия

\* Московский государственный педагогический университет,  
119021 Москва, Россия

(Получена 9 октября 2006 г. Принята к печати 24 октября 2006 г.)

Получены мультислойные наноразмерные пленки Ленгмюра–Блоджетт на основе дифильных  $\beta$ -циклодекстринов с различным количеством алкильных цепей на подложках монокристаллического кремния, как не модифицированных, так и модифицированных слоями катионных и анионных полиэлектролитов методом полиионной сборки. Проведен расчет и анализ коэффициента переноса монослоев  $\beta$ -циклодекстринов на подложки и показано, что на величину коэффициента влияет знак заряда адгезионного слоя полиэлектролита, а также количество алкильных цепей в молекуле циклодекстрина и количество нанесенных монослоев. Дана интерпретация наблюдаемых явлений, характеризующих индикаторные свойства монослоев циклодекстринов.

PACS: 82.35.Gh

## 1. Введение

Модификация поверхности классических полупроводниковых материалов позволяет направленно изменять их свойства, совершенствовать известные и создавать принципиально новые полупроводниковые системы [1]. Для функционирования полупроводникового устройства как единого целого достаточно создать на поверхности полупроводника слой модификатора толщиной всего в несколько атомов или молекул. В последнее время такие наноразмерные слои формируют, используя материалы органической природы [2–5].

Наиболее перспективным подходом при создании ультратонких слоев органических соединений является использование принципа самоорганизации их молекул на поверхности раздела газ–жидкость или жидкость–твердое тело. Примерами практической реализации указанного принципа являются технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ) [6–8] и метод полиионной сборки [9–13]. Технология ЛБ базируется на многократном переносе монослоев дифильных органических соединений с поверхности раздела вода–воздух на поверхность твердой подложки. Метод полиионной сборки состоит в последовательной адсорбции из водного раствора на твердой подложке положительно или отрицательно заряженных молекул полимеров полиэлектролитного типа, образующих заряженные адгезионные монослои.

Планарный характер обеих технологий позволяет их комбинировать и получать органические сверхрешетки [14–17]. С помощью технологии полиионной сборки можно также получать микрокапсулы с наноразмерными

оболочками, которые находят применение как микро-реакторы или средства доставки лекарственных препаратов [9,18]. Наибольшее применение организованные органические пленки нашли в микро- и нанoeлектронике [4–6,19], оптоэлектронике [2,6], молекулярном распознавании [20], а также при разработке чувствительных элементов твердотельных химических сенсоров [21–23].

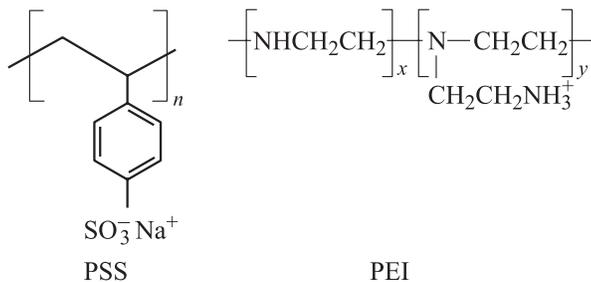
При создании наноразмерных структур на поверхности твердой подложки необходимо как управлять ее модификацией, так и контролировать качество формируемой пленки. Параметром, характеризующим качество наносимой пленки ЛБ, является коэффициент переноса монослоя с границы раздела вода–воздух на твердую поверхность [7]. Величина этого коэффициента зависит от свойств поверхности твердой подложки, поэтому его можно применять для оценки качества полиионного слоя, а также влияния его природы (положительного и отрицательного заряда) в методе полиионной сборки на совместимость с технологией ЛБ, что и явилось целью настоящей работы. В качестве полиэлектролитов в методе полиионной сборки использовали катионный полиэтиленимин (PEI) и анионный полистиролсульфонат (PSS) (рис. 1), в качестве дифильных органических соединений в методе ЛБ — синтезированные нами алкилированные  $\beta$ -циклодекстрины ( $\beta$ -ЦД), широко применяемые в химии „гость–хозяин“ [21–23], в том числе и на твердой поверхности [19,22–24].

## 2. Экспериментальная часть

Использовали дифильные  $\beta$ -циклодекстрины с различным числом привитых алкильных цепей  $C_{15}H_{31}$  — с одной ( $\beta$ -ЦД-1), тремя ( $\beta$ -ЦД-3) и пятью ( $\beta$ -ЦД-5),

<sup>¶</sup> E-mail: yashenokam@mail.ru

<sup>¶¶</sup> E-mail: chemdept@mtu-net.ru



**Рис. 1.** Структурные формулы мономерных звеньев полиионных молекул.

синтезированные по методике [24]. Концентрация рабочего раствора  $\beta$ -ЦД в смеси растворителей хлороформ:диметилформамид (1:1 по объему) составляла  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Для создания адгезионных слоев методом полиионной сборки использовали водные растворы PEI (молекулярная масса 600.000–1000.000, фирма Fluka) и PSS (молекулярная масса 70.000, фирма Sigma-Aldrich), оба 2 мг/мл, в 0,5 М растворе NaCl. Выбор катионного полиэтиленimina в качестве первого слоя основан на результатах работ [11,12], где показано, что применение PEI указанной молекулярной массы является оптимальным в качестве прекурсора для создания наноразмерных слоев методом полиионной сборки. Выбор в качестве первого слоя положительно заряженного полимера объясняется тем, что в условиях проведенной обработки кремниевая пластина покрыта слоем окисла толщиной 2,5–3 нм, поверхность которого содержит силанольные группы, обуславливающие при нейтральной реакции (pH = 5–6) отрицательный заряд поверхности кремниевой подложки [13].

Формирование монослоев дифильных  $\beta$ -циклодекстринов, а также их перенос на твердую подложку осуществляли методом Ленгмюра–Блоджетт на модернизированной установке УНМ-2 (МНПО „НИОПИК“, Россия), оснащенной весами Вильгельми [24]. В качестве субфазы использовали бидистиллированную воду. Перенос осуществляли в режиме автоматического поддержания заданного значения поверхностного давления (30 мН/м).

В качестве подложек использовали монокристаллический кремний (КЭФ-5) с кристаллографической ориентацией (111). Пластины обрабатывали кипячением в четыреххлористом углероде и выдерживали в концентрированном растворе фтороводородной кислоты с последующей многократной промывкой в бидистиллированной воде.

Перед нанесением пленок ЛБ на поверхности монокристаллического кремния формировали адгезионный слой методом полиионной сборки на автоматизированной установке „ПОЛИИОН-1М“ [25] последовательной адсорбцией из указанных водных растворов положительно заряженного PEI и отрицательно заряженного PSS.

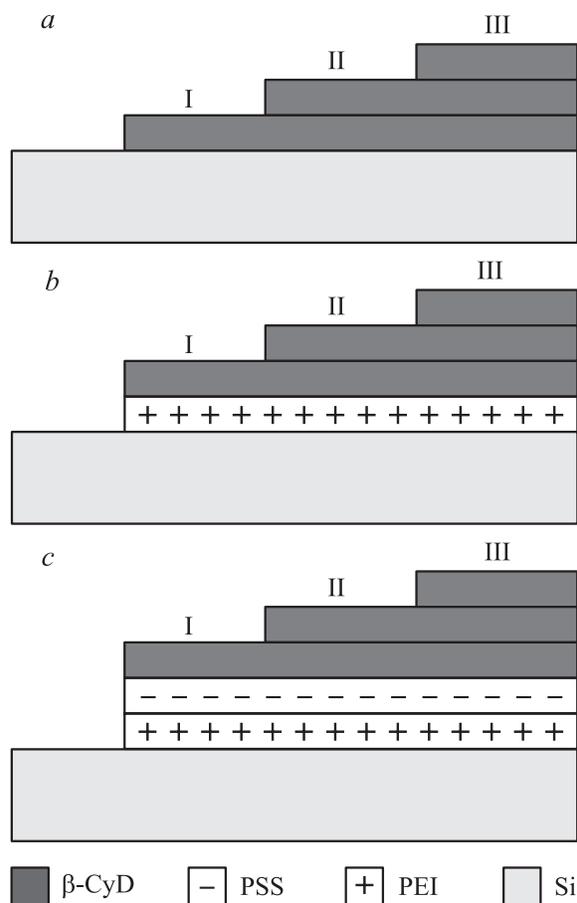
При переносе монослоев дифильных  $\beta$ -ЦД на поверхности модифицированных подложек формировали

несколько зон с разным числом монослоев. На рис. 2 представлена структура полученных образцов, в которых зона I состоит из 10 монослоев, зона II из 30 монослоев, а зона III из 60 монослоев.

Для количественной оценки степени переноса монослоя дифильного  $\beta$ -циклодекстрина по технологии ЛБ использовали параметр — коэффициент переноса ( $K$ ). Коэффициент  $K$  рассчитывали из соотношения убыли площади монослоя на водной субфазе при однократном погружении или поднятии подложки ( $\Delta S_h$ ) к площади поверхности части подложки ( $\Delta S_p$ ), на которую осуществляли перенос этого монослоя [7]:

$$K = \frac{\Delta S_h}{\Delta S_p}. \quad (1)$$

Вычисление коэффициентов переноса проводили для каждого монослоя и затем усредняли в соответствии с зонами пленки, нанесенными на подложку (рис. 2), причем отдельно для монослоев, переносимых при погружении подложки в объем водной субфазы и извлечении из нее.



**Рис. 2.** Схематическое изображение полученных образцов с различным количеством слоев: *a* — немодифицированная подложка, *b* — модификация подложки полиионным слоем PEI, *c* — модификация подложки комбинированным слоем PEI/PSS.

### 3. Результаты и их обсуждение

#### 3.1. Перенос монослоев на немодифицированную подложку монокристаллического кремния

Установлено, что коэффициент переноса монослоев всех  $\beta$ -ЦД на немодифицированную поверхность монокристаллического кремния при погружении подложки в субфазу в пределах погрешности эксперимента не зависит от числа алкильных радикалов в молекуле циклодекстрина и практически равен единице (см. таблицу). Отсутствует также зависимость коэффициента переноса от количества нанесенных монослоев ЦД. Указанная стабильность величины коэффициента переноса является основанием для его использования с целью индикации изменения природы подложки монокристаллического кремния. Следует, однако, отметить, что средняя величина коэффициента несколько больше при нанесении

Значения коэффициента переноса  $\beta$ -циклодекстринов на пластины монокристаллического кремния, модифицированные положительно и отрицательно заряженными полиионными слоями

Образец	Число слоев	Движение подложки	
		погружение в субфазу	извлечение из субфазы
Si-ЦД-1	10	1.01 ± 0.18	1.04 ± 0.08
	30	1.16 ± 0.08	1.16 ± 0.08
	60	1.10 ± 0.18	1.00 ± 0.11
Si-PEI-ЦД-1	10	0.61 ± 0.09	1.25 ± 0.11
	30	0.84 ± 0.14	1.14 ± 0.13
	60	1.10 ± 0.26	1.32 ± 0.30
Si-PEI/PSS-ЦД-1	10	0.91 ± 0.14	0.90 ± 0.07
	30	1.01 ± 0.26	0.98 ± 0.18
	60	0.62 ± 0.20	1.07 ± 0.22
Si-ЦД-3	10	1.04 ± 0.13	1.01 ± 0.19
	30	1.02 ± 0.10	1.29 ± 0.17
	60	1.20 ± 0.19	1.13 ± 0.15
Si-PEI-ЦД-3	10	0.65 ± 0.13	1.03 ± 0.18
	30	0.86 ± 0.19	1.11 ± 0.22
	60	1.05 ± 0.07	1.56 ± 0.39
Si-PEI/PSS-ЦД-3	10	0.82 ± 0.19	1.21 ± 0.19
	30	1.29 ± 0.49	1.09 ± 0.24
	60	0.94 ± 0.45	1.53 ± 0.39
Si-ЦД-5	10	0.97 ± 0.12	1.18 ± 0.34
	30	1.16 ± 0.28	1.10 ± 0.24
	60	0.95 ± 0.27	1.30 ± 0.29
Si-PEI-ЦД-5	10	0.78 ± 0.24	1.36 ± 0.05
	30	0.77 ± 0.10	1.44 ± 0.15
	60	0.78 ± 0.29	1.11 ± 0.27
Si-PEI/PSS-ЦД-5	10	0.93 ± 0.05	1.30 ± 0.08
	30	0.82 ± 0.15	1.32 ± 0.15
	60	0.66 ± 0.27	1.31 ± 0.26

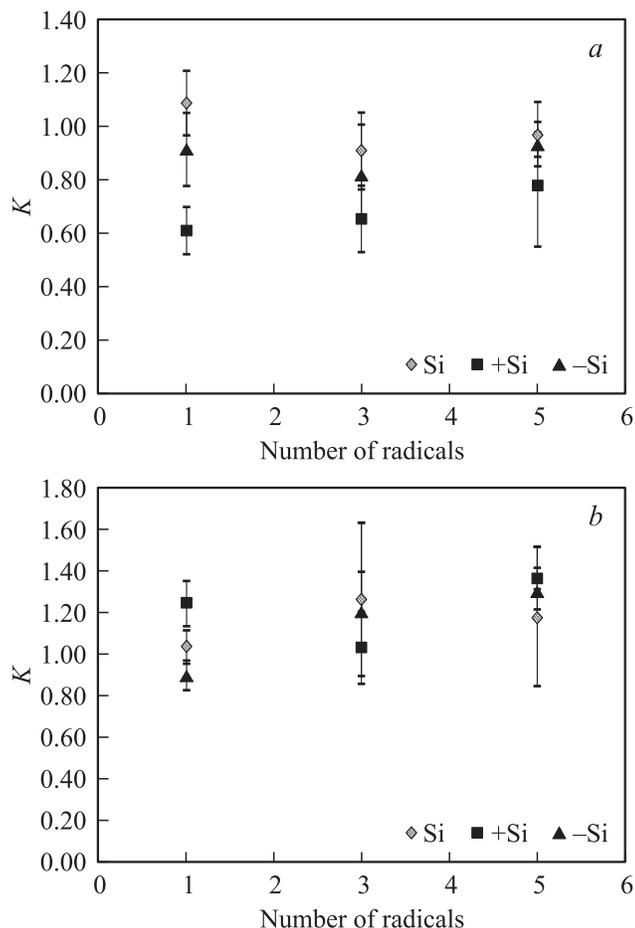
монослоя извлечением подложки из водной субфазы и использование этого параметра менее эффективно.

#### 3.2. Перенос монослоев на поверхность, модифицированную PEI

Средние значения коэффициента переноса монослоев  $\beta$ -ЦД с различным числом алкильных цепей в молекуле и при различном числе нанесенных монослоев представлены в таблице. Ее предварительный анализ показывает, что наибольшая чувствительность коэффициента к изменению природы твердой подложки проявляется при нанесении первых десяти монослоев. В связи с этим дальнейший анализ изменений среднего значения коэффициента проводился в основном для указанного числа нанесенных монослоев  $\beta$ -ЦД.

Из таблицы видно, что при модифицировании поверхности монокристаллического кремния катионным полиэлектролитом коэффициент переноса монослоев всех алкилированных ЦД, полученный при погружении кремниевой пластины, значительно уменьшается. Влияние катионного монослоя тем сильнее, чем меньше алкильных радикалов в молекуле  $\beta$ -ЦД. С увеличением числа алкильных радикалов коэффициент переноса растет, причем для случая с погружением пластины практически линейно (рис. 3, а). Возможно, что наиболее сильное влияние  $\beta$ -ЦД, содержащего одну алкильную цепь, связано с меньшими стерическими затруднениями и, следовательно, большей вероятностью образования комплекса „гость-хозяин“ за счет включения положительно заряженных коротких боковых алкильных цепей PEI (см. рис. 1) в полость циклодекстрина. Возможность образования таких комплексов обусловлена избыточной электронной плотностью полости  $\beta$ -ЦД и, следовательно, ее сродством к катионным акцепторам электронов [26].

Наложение электростатических взаимодействий на формирование монослоя  $\beta$ -ЦД, дополненное неравномерным распределением боковых цепей полимера, может быть причиной неплотной упаковки в монослое циклодекстрина, содержащего один алкильный радикал. Подтверждением реализации этой модели является факт резкого уменьшения коэффициента переноса именно при погружении модифицированной пластины кремния, когда первыми с монослоем ЦД контактируют положительно заряженные боковые цепи полимера. В противоположность этому формирование монослоя при поднятии пластинки из воды происходит на поверхности, уже гидрофобизированной алкильными группами предыдущего слоя ЦД, и обусловлено в основном универсальными ван-дер-ваальсовыми и гидрофобными взаимодействиями, не препятствующими плотной упаковке следующего монослоя молекул ЦД. Величина коэффициента, напротив, даже превышает единицу, что может быть связано с частичным образованием одновременно двух монослоев [24].



**Рис. 3.** Зависимость значения коэффициента переноса от числа привитых алкильных цепей в молекуле  $\beta$ -циклодекстрина для первых десяти слоев: *a* — при погружении подложки в субфазу, *b* — при извлечении подложки из субфазы.

Другим подтверждением данной модели образования монослоя ЦД при погружении пластины является уменьшение влияния катионного заряда полимера при увеличении числа нанесенных монослоев ЦД, а также при увеличении числа алкильных групп в молекуле ЦД. В обоих случаях будут возникать стерические препятствия для образования комплексов „гость–хозяин“, а гидрофобизация поверхности будет облегчать плотную упаковку поверхности модифицированной пластины.

### 3.3. Перенос монослоев на поверхность, модифицированную PSS

Создание методом полиионной сборки комбинированного слоя PEI/PSS привело к возникновению на поверхности монокристаллического кремния отрицательного заряда (см. рис. 2, *c*) [5]. На примере первых десяти монослоев (см. таблицу), образованных погружением пластинки, видно, что и в этом случае для всех алкилированных ЦД модификация поверхности также привела к уменьшению коэффициента переноса,

однако не столь значительному (рис. 3, *a*). Несмотря на то что заряд поверхности при нанесении PSS стал снова отрицательным, как у исходной поверхности монокристаллического кремния, на которой присутствует окисел, коэффициент переноса не стал равным единице. Связано это, вероятно, также с возможностью (хотя это и менее вероятно) образования комплексов „гость–хозяин“, обусловленных включением в полость циклодекстрина бензольного кольца [26]. Отрицательно заряженная сульфогруппа может при этом выходить из полости ЦД и препятствовать дальнейшему формированию компактных монослоев ЦД. При обратном процессе, т.е. выносе пластинки из раствора, как и в случае катионного монослоя, коэффициент переноса в большинстве случаев равен или больше единицы, поскольку поверхность полимера уже гидрофобизирована предыдущим монослоем циклодекстрина.

## 4. Заключение

Таким образом, нами показано, что совмещение технологии полиионной сборки и метода Ленгмюра–Блоджетт позволяет получать на поверхности монокристаллического кремния наноразмерные организованные пленки на основе заряженных (катионных и анионных) полиэлектролитов и алкилированных циклодекстриновых молекул — рецепторов. Установлено, что значение коэффициента переноса монослоев циклодекстринов методом Ленгмюра–Блоджетт при погружении кремниевой пластины в водную субфазу может быть индикатором характера модификации поверхности кремния полиэлектролитами. Наибольшей чувствительностью к природе модификатора обладает средний коэффициент переноса первых десяти монослоев  $\beta$ -циклодекстрина, содержащего в молекуле одну алкильную цепь. Установлено, что модификация кремния катионным полиэлектролитом резко уменьшает коэффициент переноса, что может быть связано с образованием комплексов включения „гость–хозяин“. Нанесение анионного полиэлектролита уменьшает коэффициент переноса монослоя циклодекстрина значительно меньше, в среднем на 10–15%. На величину коэффициента переноса влияют также количество алкильных цепей в молекуле циклодекстрина, количество нанесенных слоев и способ нанесения монослоя ЦД.

Работа выполнена при поддержке ФЦНТП „Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки и техники“ на 2002–2006 годы, приоритетное направление „Индустрия наносистем и материалы“ (гос. контракты ГК № 02.442.11.7183, ГК № 02.442.11.7249) и гранта РФФИ (№ 04-03-32946а).

## Список литературы

- [1] В.В. Арсланов. Успехи химии, **63**(1), 3 (1994).
- [2] Л.М. Блинов. Успехи химии, **52**(8), 1263 (1983).

- [3] Л.М. Блинов. Успехи физ. наук, **155** (3), 443 (1988).
- [4] И.В. Гаврилюк, З.И. Казанцева, Ю.М. Лаврик, А.В. Набок, Ю.М. Ширшанов. Поверхность, № 11, 93 (1991).
- [5] P.A. Neff, A. Naji, C. Ecker, B. Nickel, R. Klitzing, A.R. Vausch. *Macromolecules*, **39** (2), 443 (2006).
- [6] Ю.М. Львов, Л.А. Фейгин. Кристаллография, **33** (3), 800 (1987).
- [7] V.C. Petty. *Langmuir–Blodgett films: an introduction* (Cambridge Univ. Pres, 1996).
- [8] О.В. Чечель. Приборы и техника эксперимента, № 4, 19 (1991).
- [9] H. Möhwald. *Colloids Surf. A*, **171**, 25 (2000).
- [10] G.B. Khomutov. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **111**, 79 (2004).
- [11] M. Kolasinska, P. Warszynski. *Bioelectrochemistry*, **66**, 65 (2005).
- [12] M. Kolasinska, P. Warszynski. *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 759 (2005).
- [13] S. Köstler, A.V. Delgado, V. Ribitsch. *J. Colloid Interface Sci.*, **286**, 339 (2005).
- [14] Y. Lvov, F. Essler, G. Decher. *J. Phys. Chem. B*, **97**, 13 773 (1993).
- [15] J. Ruths, F. Essler, G. Decher, H. Riegler. *Langmuir*, **16**, 8871 (2000).
- [16] K. Sato, I. Suzuli, J. Anzai. *Langmuir*, **19**, 7406 (2003).
- [17] Г.С. Плотников, В.Б. Зайцев. *Физические основы молекулярной электроники* (М., МГУ, 2000).
- [18] Д.А. Горин, Д.Г. Шукин, А.И. Михайлов, К. Кёлер, С.А. Сергеев, С.А. Портнов, И.В. Таранов, В.В. Кислов, Г.Б. Сухоруков. *Письма ЖТФ*, **32** (2), 45 (2006).
- [19] А.М. Яценюк, Д.А. Горин, К.Е. Панкин, А.А. Невешкин, М.А. Гецман, Б.Н. Климов, С.Н. Штыков. *ЖТФ*, **76** (4), 105 (2006).
- [20] T. Kunitake. *Thin Sol. Films*, **284–285**, 9 (1996).
- [21] J. Mosinger, V. Tomankova, I. Nemcova, J. Zyka. *Analytical Lett.*, **34** (12), 1979 (2001).
- [22] S.N. Shtykov, T.Yu. Rusanova, A.V. Kalach, K.E. Pankin. *Sensor Actuators B*, **114**, 497 (2006).
- [23] С.Н. Штыков, Я.И. Коренман, Т.Ю. Русанова, Д.А. Горин, А.В. Калач, К.Е. Панкин. *Доклады РАН*, **394** (4), 508 (2004).
- [24] С.Н. Штыков, Б.Н. Климов, Д.А. Горин, К.Е. Панкин, М.А. Гецман, Г.И. Курочкина, А.Е. Глазырин, М.К. Грачев. *ЖФХ*, **78** (10), 1899 (2004).
- [25] С.А. Портнов, А.М. Яценюк, А.С. Губский, Д.А. Горин, А.А. Невешкин, Б.Н. Климов, А.А. Нефедов, М.В. Ломова. *Приборы и техника эксперимента*, № 5, 1 (2006).
- [26] J. Szejtli. *Chem. Rev.*, **98** (5), 1743 (1998).

Редактор Л.В. Шаронова

## Transfer ratio of Langmuir–Blodgett films as an indicator of a monocrystalline silicon surface modified with polyion layers

A.M. Yaschenok, D.A. Gorin, K.E. Pankin, M.V. Lomova, S.N. Shtykov, B.N. Klimov, G.I. Kurochkin\*, M.K. Grachev\*

Chernyshevsky State University,  
410012 Saratov, Russia

\*Moscow State Pedagogical University,  
119021 Moscow, Russia