



УДК 544:[544.72.023.221+544.72.023.26]

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ В СМЕШАННЫХ МОНОСЛОЯХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК И АРАХИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА МОРФОЛОГИЮ ПЛЕНОК, ПОЛУЧЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ



И. А. Горбачев, Е. Г. Глуховской

Горбачев Илья Андреевич, инженер отдела наномеханики Образовательно-научного института наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, iliyagor36@gmail.com

Глуховской Евгений Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, заведующий лабораторией пленочных и наноструктурированных материалов Образовательно-научного института наноструктур и биосистем, Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского, glukhovskoy@gmail.com

В работе изучен процесс формирования смешанных монослоев растворов гидрофобных квантовых точек, стабилизированных триоктилфосфин оксидом, и молекул арахидоновой кислоты. Выявлена зависимость вида изотерм сжатия смешанного монослоя квантовые точки – арахидоновая кислота от мольного соотношения компонентов. Описано влияние мольного соотношения компонентов смеси арахидоновая кислота – квантовые точки на свойства смешанных ленгмюровских монослоев на поверхности воды и пленок, сформированных на их основе, на твердых подложках. В частности, было продемонстрировано его влияние на морфологию пленок и на их физические параметры, такие как шероховатость. Установлено, что для изменения расстояния между квантовыми точками диаметром 8 нм в плотноупакованном монослое необходимо как минимум 26 молекул арахидоновой кислоты, приходящихся на одну квантовую точку.

Ключевые слова: квантовые точки, смешанные монослои квантовых точек, ленгмюровские пленки.

DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-299-305

Введение

В настоящее время квантовые точки (КТ) являются перспективным материалом, широко используемым в различных областях науки и техники [1, 2]. Так, наряду с применением в качестве флуоресцентных маркеров в иммуноанализе [3, 4] в последние годы наблюдается увеличение количества работ, связанных с использованием КТ в качестве компонентов светоизлучающих и светопреобразующих приборов [5, 6]. В контексте создания светоизлучающих устройств и их компонентов все чаще можно встретить словосочетание «монослой квантовых точек» [7, 8]. Технология Ленгмюра–Блоджетт является одним из способов, позволяющих сформировать на водной субфазе монослой КТ, а также перене-

сти его на твердую подложку. При этом плюсом технологии в сравнении, например, с методом нанесения покрытий центрифугированием или послойной сборкой является возможность управления расстоянием между КТ с сохранением высокой степени упорядоченности пленки. При решении данной задачи достаточное внимание уделено изучению влияния типа и геометрии молекул стабилизатора на свойства монослоев КТ [7, 9, 10]. В частности, авторами были продемонстрированы особенности формирования монослоев КТ при использовании стабилизаторов с различной длиной цепи углеводородного радикала [9]. В работе [11] исследованы процессы самоорганизации на поверхности водной субфазы КТ, стабилизированных полимерными молекулами, что позволило сформировать нанопровода, геометрия которых зависит от концентрации внесенного на поверхность раствора и соотношения объема КТ с определенным типом стабилизатора в рабочем растворе. Были проведены исследования влияния температуры водной субфазы на процесс формирования монослоев КТ и на их стабильность [12]. Установлено, что в случае изменения температуры водной субфазы происходит изменение типа жидкого состояния монослоя КТ, стабилизированных олеиновой кислотой, с жидкоконденсированного, при температурах, меньших 25 °С на жидкорасширенному, при больших значениях температуры. Также авторами было продемонстрировано изменение коэффициента диффузии вещества монослоя с поверхности в объем водной субфазы и толщины статического слоя при изменении температуры субфазы [13].

Особую актуальность расстояние между КТ начинает играть при разработке химических и биосенсоров на основе КТ. В частности, описанная идея имеет перспективу дальнейшего использования при создании сенсоров и платформ с использованием эффекта флуоресцентного резонансного переноса энергии [14, 15]. В этом случае одним из возможных вариантов решения указанной задачи является формирование смешанных монослоев КТ и молекул органической



матрицы, отделяющих их друг от друга. При кажущейся простоте идеи решение подобной задачи нетривиально и практически не представлено в литературе. Поэтому целью данной работы было изучение особенностей формирования смешанных монослоев КТ и молекул ПАВ в зависимости от их мольного соотношения в растворе.

Материалы и методы

Использовали раствор квантовых точек CdSe/CdS/ZnS, стабилизированных триоктилфосфин оксидом (ТОПО), диаметром 8 нм в хлороформе с концентрацией КТ 1 мг/мл [16]. Раствор арахидиновой кислоты с концентрацией

0.1 мг/мл был приготовлен из сухой арахидиновой кислоты 99% Sigma Aldrich, которую растворяли в хлороформе 99.5% Sigma Aldrich. Смешиванием исходных растворов КТ и арахидиновой кислоты (АРАХ) были получены рабочие растворы КТ:АРАХ с мольными соотношениями 1:5, 1:13, 1:26, 1:52 и 1:130. Аликвоту раствора объемом 150 мкл закапывали на поверхность деионизованной воды с удельным сопротивлением 18 МОм×см и сжимали подвижными барьерами с постоянной скоростью убыли площади, равной 5 см²/мин. На рис. 1, а представлено изображение плотноупакованного лэнгмюровского монослоя КТ, стабилизированных ТОПО.

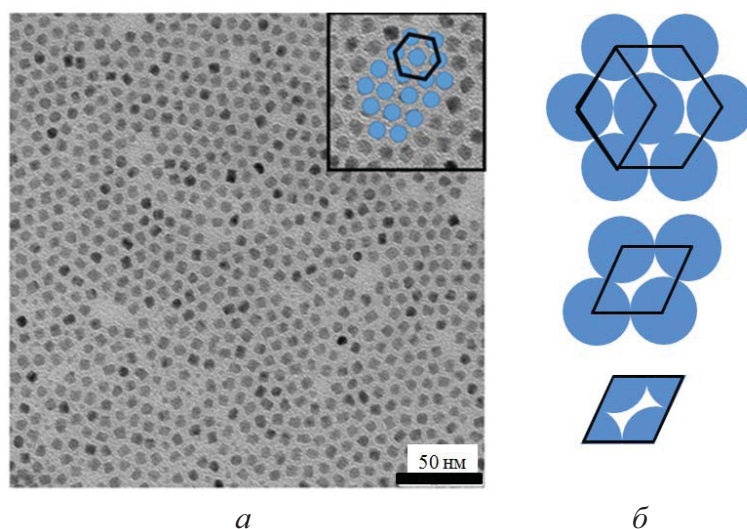


Рис. 1. Изображение просвечивающей электронной микроскопии плотноупакованного монослоя квантовых точек (а) и построения, поясняющие расчеты упаковки КТ (б)

При анализе изображения просвечивающей электронной микроскопии плотноупакованных лэнгмюровских монослоев КТ заметно, что КТ находятся в вершинах шестиугольника, формируя гексагональную упаковку (см. рис. 1, а). Таким образом, для того чтобы изменить расстояние между КТ, необходимо заполнить пустые области, расположенные между молекулами ПАВ. Зная диаметр КТ, возможным становится оценить площадь, которую необходимо заполнить молекулами ПАВ. Так, для КТ радиусом r число молекул ПАВ, при котором расстояние между КТ в плотноупакованной пленке изменяться не будет, можно оценить из соотношения

$$A_0 n = 0.34r^2, \quad (1)$$

где A_0 – площадь молекулы ПАВ, занимаемая в плотноупакованном монослое, n – число молекул ПАВ, приходящееся на одну КТ, r – радиус КТ.

Для расчетов упаковки КТ можно взять элементарную ячейку в виде ромба со стороной, равной диаметру КТ, в который будут включены четыре части КТ, как показано на рис. 1, б. Тогда площадь одной элементарной ячейки для плотноупакованных КТ будет составлять 55.4 нм. В этом случае на одну КТ будет приходиться не больше чем 26 молекул ПАВ. В работе [17] был проведен анализ фазовых состояний смешанного монослоя КТ : АРАХ при мольном соотношении компонентов раствора 1:26, на основании чего был сделан пересчет площади монослоя в площадь на элементарную ячейку.

Из физического смысла и методики расчета шероховатость R_a рассчитывается по формуле

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i|, \quad (2)$$

где y_i – абсолютное отклонение от средней линии профиля (T , рис. 2).

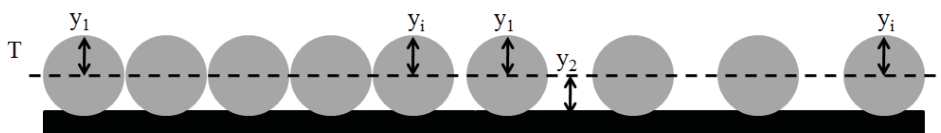


Рис. 2. Изменение шероховатости при изменении расстояния между КТ в пленке

Результаты и их обсуждение

Изотермы сжатия монослоев приведены на рис. 3.

В таблице приведены значения параметров монослоев смесей квантовых точек и арахидиновой кислоты, рассчитанных по изотермам сжатия: значения углов наклона касательных, проведенных к участку изотермы сжатия с максимальным углом наклона (K), коэффици-

ентов сжимаемости (δ), модулей сжатия (χ) и значений давления переноса (TP). На графике зависимости модуля сжатия от мольного соотношения компонентов смеси КТ:АРАХ заметно, что при соотношении 1:26 модуль сжатия достигает минимального значения. При этом при уменьшении количества арахидиновой кислоты в растворе смеси, так же как и при ее увеличении, происходит увеличение значения модуля сжатия.

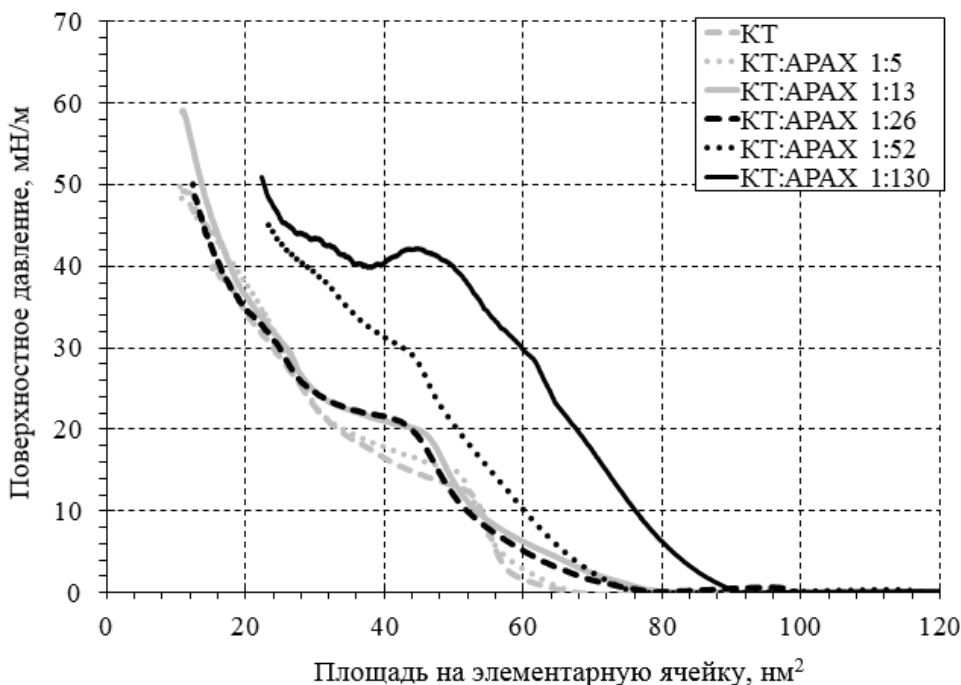


Рис. 3. Зависимость изотерм сжатия от мольного соотношения компонентов смешанного монослоя

Зависимость свойств смешанных монослоев КТ:АРАХ от мольного соотношения компонентов

КТ:АРАХ	TP, мН/м	K	δ , м/мН	χ , мН/м
∞	44	14.8	0.001	777
1:130	26	1.24	0.007	136
1:52	26	0.87	0.009	105
1:26	16	0.61	0.012	83.6
1:13	15	0.63	0.011	95.6
1:5	13	0.74	0.009	118
1:0	9	0.74	0.008	130

Монослои были перенесены на твердые стеклянные подложки при поверхностных давлениях, приведенных в таблице, и исследованы методом атомно-силовой микроскопии на установке NT-MDT Ntegra Spectra. Изображения АСМ, полученные в ходе исследования смешанных монослоев, приведены на рис. 4.

При увеличении числа молекул ПАВ, приходящихся на одну квантовую точку, происходит изменение морфологии сформированной пленки, а именно увеличение расстояния между КТ, вследствие чего в пленке появляются

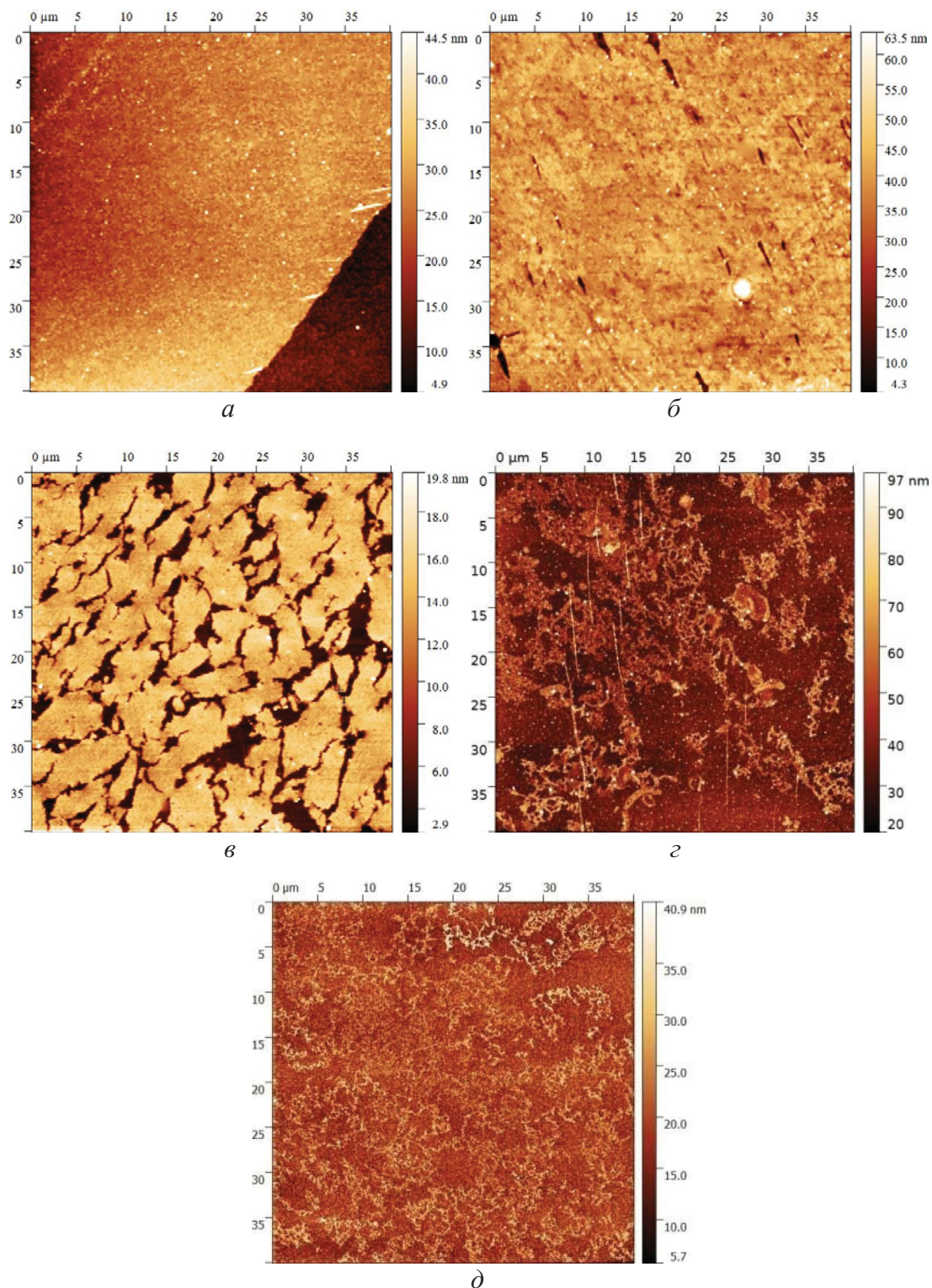


Рис. 4. Зависимость морфологии пленок, полученных на основе смешанных монослоев КТ : АРАХ, от мольного соотношения компонентов: а – 1:5, б – 1:13, в – 1:26, г – 1:52, д – 1 : 130

области с высотой, отличающейся от средней высоты пленки. Об этом можно сделать вывод, обратившись к сечению профиля поверхности пленки при соотношении КТ : АРАХ 1 : 26

(рис. 5). Заметно, что перепады, обозначенные 1 и 2 на рис. 5, высот в этом случае составляют порядка 8 нм, что сопоставимо с диаметром квантовой точки.

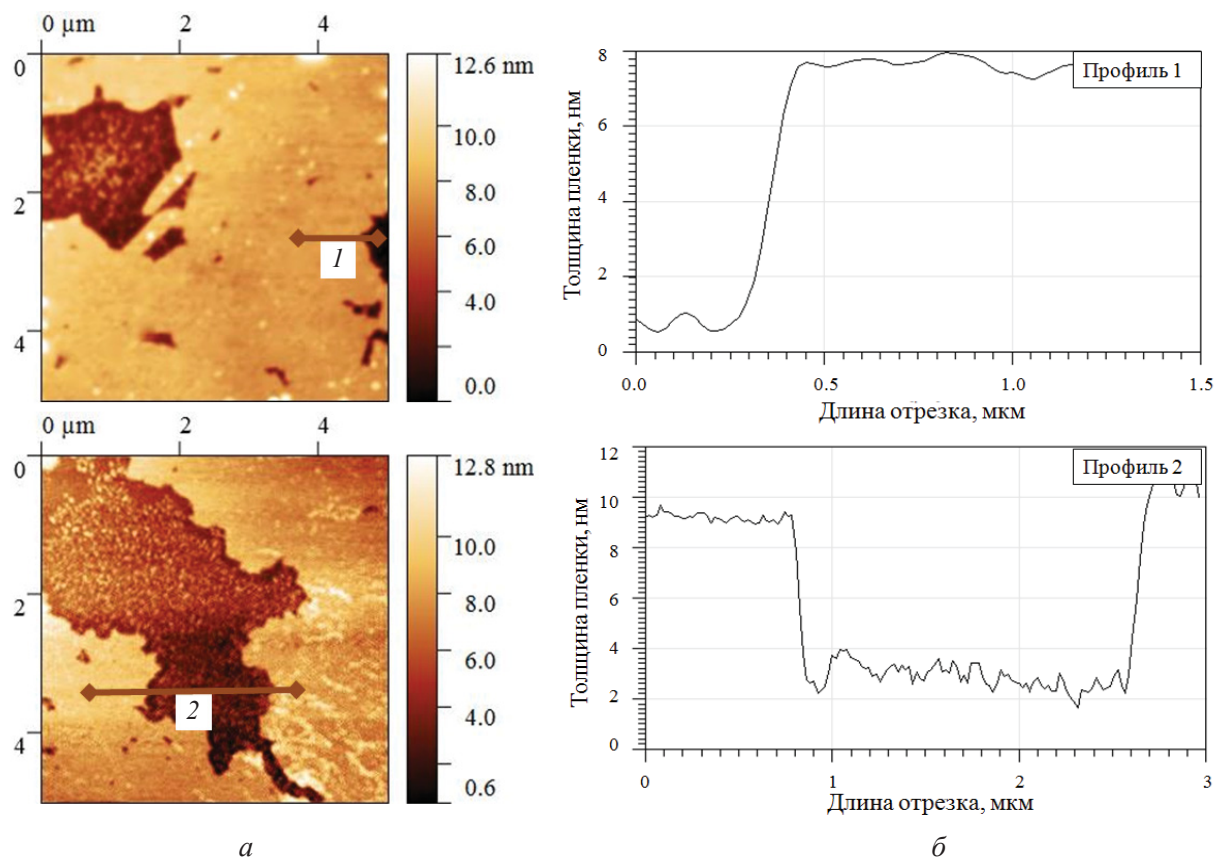


Рис. 5. АСМ изображение поверхности пленки КТ : АРАХ 1:26 (а) и профили ее поверхности (б)

Похожий вывод об изменении расстояния между КТ в процессе увеличения числа молекул арахидиновой кислоты в смешанном монослое можно сделать, основываясь на изменении шероховатости поверхности пленок (рис. 6), изученной для участков площадью 2×2 мкм.

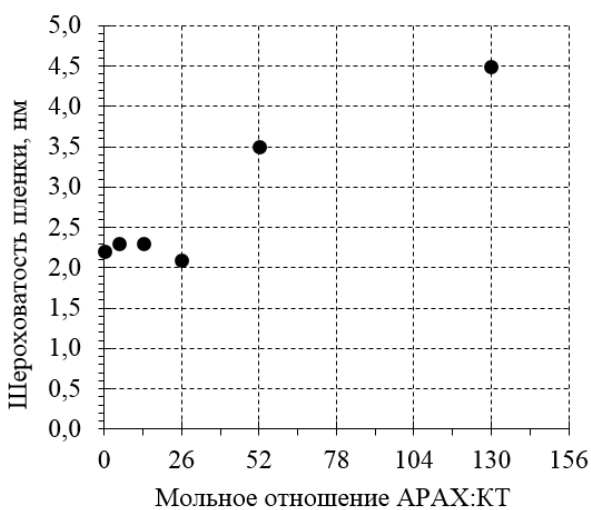


Рис. 6. Зависимость шероховатости пленки смешанного монослоя квантовых точек и арахидиновой кислоты от молярного соотношения компонентов

Видно, что при увеличении концентрации арахидиновой кислоты в смешанном монослое КТ:АРАХ изменение шероховатости формируемой пленки начинается при увеличении доли арахидиновой кислоты больше, чем 1:26, а именно при молярных соотношениях 1:5, 1:13 и 1:26 шероховатость пленки не превышает 2.4 нм, для соотношений 1:52 и 1:130 значение шероховатости увеличивается до 3.5 и 4.5 нм соответственно.

Из формулы (2) и методики расчета шероховатости следует, что R_a может иметь минимальные значения для двух крайних случаев: для монослоя без КТ и для плотноупакованного слоя КТ с минимальными просветами между ними. В нашем случае значения R_a изменяются от малых к большим примерно в два раза величинам, что свидетельствует о появлении в плотной упаковке КТ просветов с другим уровнем высот, соответствующих толщине монослоя.

Таким образом, на основании исследований для смешанных ленгмюровских монослоев КТ:АРАХ на поверхности воды и пленок ЛБ, полученных на их основе на поверхности твердых подложек, предложено аналитическое выражение, согласно которому можно вычислить



минимальную долю молекул матрицы ПАВ, при увеличении которой расстояние между КТ в ленточном слое увеличивается, что приводит к росту величины шероховатости пленки. Предложенное выражение позволило рассчитать мольное соотношение КТ:АРАХ для случая КТ диаметром 8 нм, равное 1:26.

Список литературы

1. *Randall J. N., Luscombe J. H.* Chapter 13 - Quantum Dot Devices // *VLSI Electronics Microstructure Science*. 1994. Vol. 24. P. 419–445.
2. *Kima H. S., Yoon K. B.* Preparation and characterization of CdS and PbS quantum dots in zeolite Y and their applications for nonlinear optical materials and solar cell // *Coordination Chem. Rev.* 2014. Vol. 263–264. P. 239–256.
3. *Kale S., Kale A., Gholap H., Rana A., Desai R., Banpurkar A., Ogale S., Shastry P.* Quantum dot bio-conjugate: as a western blot probe for highly sensitive detection of cellular proteins // *J. Nanopart Res.* 2012. Vol. 14. P. 732–747.
4. *Олейников В. А., Суханова А. В., Набиев И. П.* Флуоресцентные полупроводниковые нанокристаллы в биологии и медицине // *Рос. Нанотехнологии*. 2007. Т. 2, № 1–2. С. 160–173.
5. *Martin-Sanchez J., Munoz-Matutano G., Herranz J., Canet-Ferrer J., Alen B., Gonzalez Y., Alonso-Gonzalez P., Fuster D., Gonzalez L., Martinez-Pastor J., Briones F.* Single Photon Emission from Site Controlled In As Quantum Dots Grown on GaAs(001) Patterned Substrates // *ACS Nano*. 2009. Vol. 3, № 6. P. 1513–1517.
6. *Kalliakos S., Pellegrini V., Garcia C. P.* Optical Control of Energy-Level Structure of Few Electrons in AlGaAs/ GaAs Quantum Dots // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8, № 2. P. 577–581.
7. *Justo Y., Moreels I., Lambert K., Hens Z.* Langmuir-Blodgett monolayers of colloidal lead chalcogenide quantum dots : morphology and photoluminescence // *Nanotechnology*. 2010. Vol. 21. P. 295606–295612.
8. *Lotito V., Zambelli T.* Self-Assembly of Single-Sized and Binary Colloidal Particles at Air/Water Interface by Surface Confinement and Water Discharge // *Langmuir*. 2016. Vol. 32. P. 9582–9590.
9. *Lambert K., Wittebrood L., Moreels I., Deresmes D., Grandidier B., Hens Z.* Langmuir-Blodgett monolayers of InP quantum dots with short chain ligands // *J. of Colloid and Interface Sci.* 2006. Vol. 300, № 2. P. 597–602.
10. *Xu J., Ji X., Gattas-Asfura K. M., Wang C., Leblanc R. M.* Langmuir and Langmuir-Blodgett films of quantum dots // *Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*. 2006. Vol. 284–285. P. 35–42.
11. *Cheyne R. B., Moffitt M. G.* Controllable Organization of Quantum Dots into Mesoscale Wires and Cables via Interfacial Block Copolymer Self-Assembly // *Macromolecules*. 2007. Vol. 40. P. 2046–2057.
12. *Gorbachev I. A., Goryacheva I. Y., Brezesinski G., Gluhovskoy E. G.* The study of the formation of monolayers of quantum dots at different temperatures // *Proc. SPIE 9917. Saratov Fall Meeting 2015 : Third Intern. Symp. on Optics and Biophotonics and Seventh Finnish-Russian Photonics and Laser Symp. (PALS) 99171J.* Saratov, 2016. DOI: 10.1117/12.2228455
13. *Gorbachev I. A., Shtykov S. N., Brezesinski G., Gluhovskoy E. G.* Studying of Quantum Dots Langmuir Monolayers Stability at the Different Subphase Temperature // *BioNanoScience*. 2017. Vol. 7, № 4. P. 686–691. DOI: 10.1007/s12668-017-0404-4
14. *Gole A., Jana N. R., Selvan S. T., Ying J. Y.* Langmuir-Blodgett Thin Films of Quantum Dots: Synthesis, Surface Modification, and Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) Studies // *Langmuir*. 2008. Vol. 24. P. 8181–8186.
15. *Constantino C. J. L., Lemma T., Antunes P. A., Aroca R.* Single-Molecule Detection Using Surface-Enhanced Resonance Raman Scattering and Langmuir-Blodgett Monolayers // *Anal. Chem.* 2001. Vol. 73. P. 3674–3678.
16. *Speranskaya E. S., Beloglazova N. V., Lenain P., De Saeger S., Wang Z., Zhang S., Hens Z., Knopp D., Potapkin D. V., Goryacheva I. Y.* Polymer-coated fluorescent CdSe-based quantum dots for application in immunoassay // *Biosensors and Bioelectronics*. 2014. Vol. 53. P. 225–231.
17. *Gorbachev I. A., Gluhovskoy E. G.* The depending of Langmuir monolayers of quantum dots and fatty acid mixture properties from their components ratio // *Proc. SPIE 10336, Saratov Fall Meeting 2016 : Optical Technologies in Biophysics and Medicine XVIII*, 1033603. Saratov, 2017. DOI: 10.1117/12.2269372

The Studying of Components Ratio Influence in Mixed Monolayers of Quantum Dots and Arachidic Acid on the Films Morphology Based on Them

I. A. Gorbachev, E. G. Gluhovskoy

Ilya A. Gorbachev, ORCID: 0000-0002-5682-0492, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, iiyagor36@gmail.com

Evgeny G. Gluhovskoy, ORCID: 0000-0002-8282-3638, Saratov State University, 83, Astrakhanskaya Str., Saratov, 410012, Russia, gluhovskoy@gmail.com

The formation process of quantum dots stabilized by the trioctylphosphine oxide and arachidic acid molecules mixed monolayers was studied. An equation that determines a dependence of numbers of organic matrix molecules that separates quantum dots one from each other in the close-packing Langmuir monolayer from quantum dots size was proposed. An existence of minimal numbers of organic matrix molecules for changing and tuning a distance



between quantum dots in the Langmuir monolayer was shown. The solutions with ratio between numbers of quantum dots and matrix molecule numbers of 1:5, 1:13, 1:26, 1:52 and 1:130 were studied. The mixed monolayers of indicated components ratio were studied by the compression isotherms method, transferred on solid glass substrates and studied via atomic force microscopy. An influence of components ratio in mixed Langmuir monolayers of quantum

dots and arachidic acid molecules on the films morphology and roughness formed based on them was shown. A minimal numbers of arachidic acid molecules required for changing a distance between quantum dots of 8 nm diameter in the close-packing Langmuir monolayer was determined as 26.

Key words: quantum dots, quantum dots mixed monolayers, Langmuir films.

Образец для цитирования:

Горбачев И. А., Глуховской Е. Г. Изучение влияния соотношения компонентов в смешанных монослоях квантовых точек и арахидиновой кислоты на морфологию пленок, полученных на их основе // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 3. С. 299–305. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-299-305

Cite this article as:

Gorbachev I. A., Gluhovskoy E. G. The Studying of Components Ratio Influence in Mixed Monolayers of Quantum Dots and Arachidic Acid on the Films Morphology Based on Them. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 3, pp. 299–305 (in Russian). DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-3-299-305
