

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

ЗАЙЦЕВ ВЛАДИМИР БОРИСОВИЧ

**АКТИВНЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ
НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Москва – 2023 год

Работа выполнена на кафедре общей физики и молекулярной электроники физического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова

Официальные оппоненты:

Барабан Александр Петрович,

доктор физико-математических наук, профессор, Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, заведующий кафедрой электроники твердого тела;

Тамеев Алексей Раисович,

доктор физико-математических наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории электронных и фотонных процессов в полимерных наноматериалах;

Трахтенберг Леонид Израйлевич,

доктор физико-математических наук, профессор, Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, главный научный сотрудник лаборатории функциональных нанокompозитов.

Защита диссертации состоится «19» октября 2023 г. в 15 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.013.3 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: г. Москва, Ленинские горы, д.1 стр. 2, физический факультет, ауд. ЦФА

E-mail: malyshkinaia@my.msu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/013.3/2585>

Автореферат разослан «___» _____ 20__ г.

Ученый секретарь

диссертационного совета,

кандидат физико-математических наук

И.А. Малышкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В работе рассмотрено взаимное влияние твердого тела и адсорбированных на его поверхности систем активных органических молекул. Под активными органическими молекулами подразумеваются молекулы, способные обмениваться с поверхностью твердого тела энергией или заряженными частицами (электронами, ионами), а также молекулы органических полупроводников, сегнетоэлектриков и жидких кристаллов. Все эти типы объектов являются перспективными для применения в современной микро- и наноэлектронике.

Описаны комплексные исследования электронных, вибронных и ионных процессов, а также фазовых переходов в системах, состоящих из органических молекул на поверхности твердого тела (начиная с отдельных адсорбированных молекул, переходя к молекулярным кластерам и к упорядоченным молекулярным пленкам).

Актуальность темы:

В настоящее время развитие микроэлектроники происходит, в большой степени, за счет постоянного уменьшения размеров отдельных элементов микросхем и, соответственно, увеличения плотности их размещения на кристалле. Традиционная полупроводниковая планарная технология позволяет создавать устройства с размерами одного элемента порядка сотых долей микрона. Однако неуклонное возрастание сложности и быстродействия интегральных схем на основе полупроводниковых материалов не может продолжаться до бесконечности, на этом пути встанет барьер, обусловленный фундаментальными законами физики.

Одно из принципиально иных направлений, которое может привести к значительному прогрессу в микроэлектронике, основано на попытках использовать отдельные молекулы (главным образом органические), молекулярные комплексы или пленки в качестве элементной базы микроэлектронных устройств. При этом отдельные элементы схем могут иметь размеры порядка нанометра. Это направление получило название “молекулярная электроника”. Для органических веществ в конденсированном состоянии (молекулярные кристаллы, упорядоченные пленки, полимеры и др.) характерны слабые межмолекулярные взаимодействия, что дает возможность оптимально сочетать индивидуальные свойства молекул и коллективные свойства агрегатов. Учитывая огромное разнообразие органических соединений и сравнительную простоту их синтеза, можно надеяться на создание на базе твер-

дых органических веществ устройств с более широкими функциональными возможностями, чем устройства традиционной неорганической микроэлектроники.

Значительные усилия разработчиков направлены на создание элементов молекулярного компьютера. Разрабатываются вентильные элементы, элементы памяти и технологии размещения их в трехмерной структуре. Однако даже при наличии таких элементов, поскольку процессы хранения и переработки информации в устройствах молекулярной электроники носят специфический характер, встает проблема сопряжения таких устройств с традиционными электронными системами, используемыми в настоящее время. То есть всегда необходимы преобразователи сигнала из одной формы в другую, позволяющие перерабатывать информацию в системах, состоящих из нескольких частей, каждая из которых работает на основе различных физических принципов и оперирует принципиально разными типами сигналов. В решении этой проблемы может помочь создание комбинированных устройств на основе полупроводника и органических молекул, обменивающихся с полупроводником энергией или зарядом.

Очень велика роль органических материалов и в новейших устройствах традиционной микроэлектроники, оптоэлектроники, а также нано- и биоэлектроники. Сверхтонкие органические пленки (в том числе созданные по технологии Ленгмюра-Блоджетт – ЛБ) с высокой диэлектрической прочностью, органические сегнетоэлектрики, полупроводники и жидкие кристаллы находят все более широкое применение в технике в сочетании с неорганическими полупроводниками и диэлектриками. Поэтому высока актуальность изучения взаимного влияния органической и неорганической подсистем в подобных устройствах.

Применение элементов молекулярной электроники открывает широкие возможности для развития новых технологий. Благодаря высокой чувствительности молекулярных электронных устройств к свету их можно использовать для создания эффективных преобразователей солнечной энергии, моделирования процесса фотосинтеза, разработки нового класса приемников изображения на основе конвергентных природоподобных технологий. С другой стороны, молекулярные устройства могут быть эффективными излучателями света. И благодаря их малым размерам на их основе создаются дисплеи с очень высокой разрешающей способностью. Создание таких типов устройств также может идти по пути комбинирования полупроводниковой и

молекулярной подсистем для обеспечения стандартных возможностей считывания и записи информации, принятых в полупроводниковой микроэлектронике.

Молекулярные устройства можно также использовать в качестве разнообразных сенсоров (датчиков). В нашей работе мы ограничимся рассмотрением физики процессов характерных для **химических сенсоров** (то есть сенсоров на определенные вещества). При этом молекулярная система может иметь большое количество «входов», реагирующих только на определенный тип молекул, что обеспечивало бы высокую селективность таких устройств. Такие сенсоры могли бы иметь широкий круг применения: в экологии, промышленности, медицине. Их также удобно создавать, комбинируя преимущества полупроводниковых устройств и молекулярных пленок.

Таким образом, для создания устройств молекулярной электроники оказывается очень важным изучение свойств систем, на основе твердого тела и адсорбированных на его поверхности органических молекул, молекулярных кластеров или молекулярных слоев. Успехи в создании реальных устройств молекулярной электроники в значительной мере лимитируются нашими знаниями о физике и химии процессов происходящих в приповерхностной фазе этих элементов. Развитие фундаментальных принципов и физических основ молекулярной электроники в настоящее время «находится в начале пути». По нашему мнению для решения многих проблем на этом пути перспективно изучение модельных упрощенных систем состоящих из диэлектриков или полупроводников с адсорбированными на их поверхности органическими молекулами. В этом также состоит актуальность темы этой работы. Анализ литературных данных показывает, что к началу наших работ имелись только отдельные данные о процессах в структурах полупроводник – адсорбированные органические молекулы, касающиеся только проблем фотосенсибилизации.

В связи с вышеизложенным в работе была поставлена следующая **общая цель**: установить взаимосвязь электронных, вибронных и ионных процессов воздействующих на генезис низкоразмерных структур активных органических молекул на поверхности твердого тела и в ходе комплексного исследования этих процессов изучить их влияние на свойства получаемых структур на разных стадиях создания молекулярной пленки – при адсорбции отдельных молекул на поверхности, при образовании молекулярных кластеров и при создании ориентированных молекулярных слоев. Для достижения

этой цели были поставлены следующие конкретные **задачи**:

1. Детально изучить влияние электронных и колебательных процессов в поверхностных фазах различных твердых тел с адсорбированными молекулами органических красителей на оптические свойства адсорбционных комплексов и на обмен энергией на межфазных границах.
2. Разработать принципы построения селективных полупроводниковых газовых сенсоров с использованием вибронных процессов в поверхностной фазе.
3. Исследовать особенности фотохромных процессов в адсорбционных комплексах на поверхности твердого тела.
4. Применив органические молекулы фотокислот, подробно изучить влияние фотостимулированных ионных процессов в поверхностной фазе полупроводников на электронику поверхности.
5. Изучить влияние локальных электрических полей в поверхностных фазах полупроводниковых и сегнетоэлектрических структур на электронные свойства адсорбированных молекул и кластеров.
6. Исследовать влияние степени гетерогенности поверхности и ее изменений на оптические характеристики адсорбционной фазы на разных стадиях генезиса молекулярной пленки: отдельные молекулы, молекулярные кластеры, сплошные сверхтонкие пленки.
7. Рассмотреть возможность управления структурой тонких органических пленок на поверхности твердого тела и исследовать влияние структуры сверхтонких пленок активных органических молекул, а также фазовых превращений в этих пленках на их оптические и электрофизические характеристики.

В качестве основных объектов исследования – активных органических молекул – выбраны органические красители, способные обмениваться с поверхностью твердого тела энергией или заряженными частицами (в том числе фотохромные молекулы фотокислот – нафтолов), а также сверхтонкие ЛБ-слои органического сегнетоэлектрика (поливинилиденфторида), полупроводника (фталоцианина ванадила) и жидкого кристалла паратетрадецилоксибензилиденамино-2-метилбутил-цианоцинномата.

Достоверность и обоснованность полученных результатов обеспечена многократным проведением экспериментов в строго контролируемых условиях, сопоставлением данных, полученных разными методами и сравнением результатов измерений с выводами теоретического рассмотрения изучаемых

процессов. Кроме того, достоверность результатов определяется использованием для решения поставленных в работе задач широкого комплекса экспериментальных методик для исследования электрофизических характеристик поверхности и тонких слоев, структуры и оптических свойств молекулярных пленок. Использована высоковакуумная безмасляная техника. Применены электрофизические методы измерений: метод эффекта поля, фотопроводимости, фотоинжекционных токов, измерения диэлектрической проницаемости. Пьезорезонансные микровесы были использованы для контроля количества адсорбированных на поверхности молекул. Эллипсометрия, просвечивающая электронная микроскопия и малоугловое рентгеновское рассеяние применены для контроля толщины и структуры тонких пленок. Для изучения оптических характеристик объектов исследования применялись следующие методики: спектроскопия поглощения, рассеяния и флуоресценции, флуоресцентная микроскопия, как сканирующая, так и с применением гиперспектрометра с детектором на микроканальной пластинке.

Научная новизна работы заключается в установлении закономерностей электронно-колебательных и ионных процессов в различных низкоразмерных органических структурах на поверхности твердых тел. Показана взаимосвязь этих процессов в поверхностной фазе и их влияние на свойства получаемых структур на разных стадиях генезиса молекулярной пленки – при адсорбции отдельных молекул на поверхности, при образовании молекулярных кластеров и при создании ориентированных молекулярных слоев, а также при структурных перестройках и фазовых переходах в сверхтонких органических слоях.

Научные положения и научные результаты, выносимые на защиту:

– Электронно-колебательные взаимодействия в низкоразмерных системах адсорбированных молекул органических красителей значительно влияют на электронные и ионные процессы, а также на фазовые переходы на поверхности твердого тела и в тонких пленках. Влияние выражается в обмене энергией или заряженными частицами между органическими молекулами и поверхностью или пленками, что в свою очередь может приводить к последовательности электронных переходов, ионных процессов или структурных перестроек в твердом теле и в тонких пленках.

– Фотосенсибилизация с помощью молекул красителей способна стимулировать различные сложные процессы в поверхностной фазе: увеличение подвижности ионов на поверхности твердого тела, фазовые переходы полу-

проводник-металл в пленках VO_2 и сегнетоэлектрик-параэлектрик в ленгмюровских пленках сополимера поливинилиденфторида с заметным снижением температур переходов (не менее 20 К для поливинилиденфторида).

– Возможно построение работающих на новом физическом принципе высокочувствительных селективных полупроводниковых газовых сенсоров, фотосенсибилизированных молекулами красителей и использующих резонансный перенос колебательной энергии в адсорбционной фазе. С их помощью можно разделять молекулы, отличающиеся только изотопным составом, а также с высокой чувствительностью селективно детектировать токсичные и взрывоопасные летучие органические соединения типа *BTEX* (бензол, толуол, этилбензол, ксилол).

– На поверхности диэлектрика (кварцевое стекло) с адсорбированными молекулами нафтолов возможна фотостимулированная протонная проводимость. Ее параметры зависят от состава адсорбционной фазы.

– На поверхности полупроводниковых структур при фотовозбуждении адсорбированных молекул органических фотокислот (нафтолов) возникают отсутствовавшие ранее протонные процессы. Продукты фотодиссоциации молекул заметно влияют на перезарядку и кинетические параметры всех групп поверхностных дефектов полупроводников. Удастся отдельно идентифицировать влияние продуктов диссоциации молекул нафтолов на разные группы поверхностных дефектов и зависимость такого влияния от состава адсорбционной фазы.

– Сдвиги спектров флуоресценции адсорбированных на поверхности твердого тела молекул органических красителей могут быть вызваны неоднородными локальными полями точечных зарядов. Это доказано с помощью экспериментов и квантовохимических модельных расчетов. Изменение энергии электронного перехода в молекуле меняет знак при изменении знака находящегося рядом заряда и существенно ослабевает с ростом расстояния между зарядом и молекулой, практически исчезая на расстояниях более 2–3 нм.

– Разработанный на основании данных о влиянии локальных полей на спектральные характеристики органических молекул метод люминесцентных молекулярных зондов позволяет исследовать гетерогенность поверхности и тонких органических и неорганических пленок. Наиболее чувствительными к состоянию поверхности параметрами зондов являются интенсивность флюо-

ресценции, положение и форма спектральных кривых и степень поляризации люминесценции. Метод является весьма перспективным для детальных исследований особенностей неоднородности поверхности твердого тела и тонких пленок при различных воздействиях: ионной имплантации, молекулярном наслаивании, перезарядке поверхностных дефектов, переполаризации сегнетоэлектрических пленок, структурных и фазовых переходах в подложке.

– Локальные электрические поля способны влиять на кластерную структуру (степень упорядоченности) тонких органических пленок на поверхности твердого тела. Существует возможность управления структурой ЛБ пленок на поверхности твердого тела с помощью зарядки поверхностных электронных состояний и оптических воздействий.

– Структурные перестройки и фазовые переходы в тонких ЛБ пленках активных органических молекул – сегнетоэлектриков (поливинилиденфторид с трифторэтиленом), полупроводников (фталоцианин ванадила) и жидких кристаллов (паратетрадецилоксибензилиденамино-2-метилбутилцианоцинномата) меняют оптические свойства таких систем. Сильное влияние переполаризации органических пленок и фазовых переходов в них на оптические характеристики самих пленок и внедренных в пленки молекул красителей позволяет создавать на их основе новые материалы с управляемыми свойствами для нелинейной оптики и молекулярной электроники.

Практическая ценность работы:

– Разработан новый физический принцип построения высокоселективных газовых сенсоров на основе резонансного переноса колебательной энергии в адсорбционной фазе, показана высокая чувствительность сенсоров, использующих этот принцип, при определении концентрации летучих органических соединений в реальной атмосфере.

– Развита метод люминесцентных молекулярных зондов для визуализации неоднородностей и исследования поверхностей разной природы с изменяющейся при различных воздействиях степенью гетерогенности, а также для исследования тонких органических пленок.

– С помощью метода люминесцентных молекулярных зондов детально исследованы переполаризация тонких пленок неорганических и органических сегнетоэлектриков, а также структурные и фазовые переходы в тонких пленках органических полупроводников, сегнетоэлектриков и жидких кристаллов, полученных по технологии Ленгмюра-Блоджетт.

– Сильное влияние переполяризации органических пленок и фазовых переходов в них на оптические характеристики самих пленок и внедренных в пленки молекул красителей позволяет создавать на их основе новые материалы с управляемыми свойствами для нелинейной оптики, микро- и молекулярной электроники.

Личный вклад автора в проведенное исследование является определяющим, он заключается в выборе направления исследования, формулировке и постановке цели и задач работы, непосредственном участии в проведении всех экспериментов, проведении теоретических исследований, обработке и интерпретации полученных результатов, написании статей и подготовке докладов. Часть измерений проводилась совместно с другими исследователями, о чем сообщается в тексте диссертации.

Апробация работы проведена в ходе выступлений на российских и международных научных конференциях и симпозиумах, в том числе: “Международный симпозиум Фотохимия и фотофизика молекул и ионов” (Санкт-Петербург, 1996), международные симпозиумы “Ecology of Cities” (Родос, 1998), IVC-14 (Бирмингем, 1998), E-MRS-99, (Страсбург, 1999), ECOSS- 18 (Вена, 1999), E-MRS-2000, (Страсбург, 2000), Physics of Low-Dimensional Structures (Черноголовка 2001), ECOSS-20 (Краков 2001), NANO-7 / ECOSS-21 (Мальм 2002), ECOSS-22 (Прага 2003), ICEROM-4 (Львов 2002), IEEE Conference on Nanotechnology (Вашингтон 2002), AVS 50th International Symposium of the American Vacuum Society (Балтимор 2003), BIOS-2006, SPIE Conference (Сан Хосе 2006), IRMMW-THz (Копенгаген 2016), ALT'18 (Таррагона 2018), ECASIA-18 (Дрезден 2019), ALT`19 (Прага 2019), Frontiers in Optics (Вашингтон 2020), международная конференция «Оптика – 99» (Санкт-Петербург 1999), II Всероссийская конференция «Современные проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Саратов, 1999), 4 Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург 2002), Международная конференция «Современные проблемы физики и высокие технологии» (Томск 2003), РСНЭ-2007 (Москва 2007), Всероссийские конференции “Структура и Динамика молекулярных систем” (Яльчик, 1999, 2000, 2003, 2010, 2011, 2012, 2013), VII Всероссийская конференция по наноматериалам (Москва 2020), “Ломоносовские чтения” (Москва 1998, 2020, 2022), Всероссийская научная конференция с международным участием “Енисейская фотоника (Красноярск 2022). Сделаны доклады на физических факультетах

Университета Ратгерс, Технологического Института Нью Джерси, Массачусетского Технологического Института, и на химическом факультете Технологического Института Нью Джерси в США.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 80 статей в отечественных и международных журналах и сборниках, три книги и 2 патента. Список основных публикаций приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации 339 стр. Он включает 299 страниц основного текста с 179-ю рисунками и 15-ю таблицами, 549 библиографических ссылок, включая публикации автора.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и конкретные задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов, изложены основные положения и результаты работы, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена исследованию электронных и вибронных процессов в системах с фотовозбужденными органическими молекулами на поверхности полупроводников и диэлектриков. Изучена возможность обмена энергией между адсорбированными активными молекулами и твердым телом. Продемонстрирована фотосенсибилизация широкого круга явлений на поверхности твердых тел за счет переноса энергии от фотовозбужденных молекул. Исследованы особенности электронно-колебательных процессов в молекулах красителей, адсорбированных на поверхности полупроводников по сравнению с диэлектриками и растворами. Предложен оригинальный способ создания селективных полупроводниковых сенсоров для анализа газовых смесей. Способ основан на использовании резонансной передачи колебательной энергии в адсорбционной фазе на поверхности полупроводникового резистора. Продемонстрирована возможность разделять молекулы, отличающиеся только изотопным составом, а также высокая чувствительность получаемых сенсоров к летучим органическим соединениям в условиях реальной атмосферы.

В начале главы приводятся краткие сведения из литературы о дефектах на поверхности полупроводниковых структур, способных захватывать носи-

тели заряда. Обсуждаются закономерности фотосенсибилизации электронных процессов в системах с такими дефектами с помощью молекул органических красителей.

Далее кратко изложены литературные данные об особенностях протекания электронных процессов в низкоразмерных полупроводниковых структурах: квантовых точках, квантовых ямах (нанопластинках) и пористом кремнии. По мере уменьшения размеров наночастиц и повышения в них удельного количества поверхностных атомов растет влияние на электронные процессы в наночастицах ближайшего молекулярного окружения. Это влияние активно исследуется и позволяет управлять электронными свойствами полупроводниковых наночастиц за счет изменения окружения. Такие исследования важны и для создания полимерно-полупроводниковых нанокомпозитов для технических применений.

В качестве подтверждения изложены результаты проведенных автором исследований наночастиц, взаимодействующих с окружающими органическими молекулами. Описаны эксперименты по включению квантовых точек (КТ) CdSe и наночастиц типа “ядро–оболочка” CdSe/ZnS, в аморфный и жидкокристаллический полимеры. Близкие друг к другу по составу и структуре аморфный полимер и полимер, обладающий свойствами смектического жидкого кристалла (ЖК) оказывают заметно разное действие на электронные процессы в квантовых точках. Эффективность возбуждения флуоресценции в нанокомпозите КТ с ЖК-полимером заметно выше, чем в аморфном полимере, ЖК организация полимерной матрицы (даже при близкой с аморфной матрицей структуре) значительно меняет параметры фотолюминесценции КТ. Затем приведены результаты оригинальных исследований влияния полимерной матрицы полиметилметакрилата на электронные свойства нанопластинок CdSe и нанопластинок типа ядро-оболочка CdSe/CdS. В ходе исследования удалось показать, что введение нанопластинок CdSe в матрицу PMMA приводит к выраженным красным смещениям полос экситонного поглощения и излучения. Индуцированное полимерной матрицей красное смещение спектра излучения сильно уменьшается с увеличением их толщины. В отличие от чистых наночастиц и нанопластинок CdSe, наночастицы типа ядро-оболочка CdSe/CdS и CdSe/ZnS менее чувствительны к изменениям в окружающей среде, так как слой CdS или ZnS экранирует ядро наночастицы от влияния полимерной матрицы. В этом случае вызванное полимерной матрицей красное смещение спектра излучения заметно падает с ростом толщины

оболочки. Наблюдаемые эффекты объясняются диэлектрическим экранированием, влияющим на энергию связи экситонов. Они также могут быть обусловлены деформацией нанопластинок, вызванной полимерной матрицей. Эти эффекты можно рассматривать как новый способ настройки электронно-оптических свойств нанопластинок. С другой стороны, композиты из полимера и наночастиц представляют интерес для применений в оптоэлектронике, поэтому продемонстрированные эффекты следует учитывать при разработке композитных материалов из наночастиц и полимеров.

Кроме того, описаны результаты исследований электронных свойств пористого кремния с адсорбированными в порах молекулами органических красителей. Показано диэлектрическое влияние адсорбированных органических молекул красителей с большим дипольным моментом на экситонную люминесценцию пористого кремния (приводящее к тушению люминесценции), а также впервые продемонстрирована возможность фотосенсибилизации экситонной люминесценции за счет переноса энергии от молекул красителей.

Приведены также результаты исследования взаимного влияния молекул органического красителя и наногетероструктур на основе наночастиц диоксида титана и других оксидов металлов (WO_3 , MoO_3 и V_2O_5). Подобные наногетероструктуры предлагается использовать для фотокатализа при освещении видимым светом. При этом стандартная процедура оценки их фотокаталитической окислительной активности включает адсорбцию молекул органических красителей и изучение их фотокаталитического разрушения. Доказано, что при освещении наногетероструктур с адсорбированными молекулами родамина В (RB) на длине волны поглощения красителя фотокаталитические реакции в основном определяются поглощением света самими наноструктурами (которые также поглощают излучение на этой длине волны), а не передачей энергии от красителя. Поскольку на поверхности всех исследованных наногетероструктур наблюдается сильное гашение исходной флуоресценции красителя, можно утверждать, что безызлучательный перенос энергии от молекул красителя связанный с таким гашением происходит, но не приводит к значительному дополнительному ускорению фотокатализа. Это означает, что определение эффективности фотокатализа при освещении в видимом диапазоне с использованием адсорбированных красителей родаминового типа является допустимой процедурой.

Продemonстрировано обратное влияние заряженных дефектов на поверхности монокристаллических полупроводников и наноструктур кремния и оксидных полупроводников на люминесценцию адсорбированных молекул красителей. Показано, что интенсивный перенос энергии от молекул в полупроводник приводит в первую очередь, к заметному тушению флуоресценции красителя, а также к уширению спектров флуоресценции.

Отметим, что для удобства восприятия материала, применявшиеся в работе методики измерений описаны в тех разделах, где приводятся результаты соответствующих исследований. Однако в Главу 1 в виде отдельных параграфов включены описания техники нанесения активных молекул на подложки и техники спектроскопических измерений. Эта информация в дальнейшем используется на протяжении всей работы.

Итак, в начале первой главы показана возможность передачи энергии от адсорбированных молекул органических красителей в полупроводниковые структуры для стимулирования электронных процессов в подложке и описаны возможные механизмы протекания таких процессов. Далее описаны исследования возможности использования энергии фотовозбужденных молекул красителей для стимулирования более сложных эффектов, таких, как фазовые переходы. Для этого рассмотрены две значительно отличающиеся друг от друга системы – диоксид ванадия (в котором наблюдается фазовый переход (ФП) I рода полупроводник–металл) и сверхтонкие пленки полимерного материала поливинилиденфторида (ПВДФ, в котором существует сегнетоэлектрический ФП I рода). В следующем параграфе приведены результаты по фотосенсибилизации фазовых переходов в этих материалах.

Впервые удалось через электронную подсистему фотосенсибилизировать с помощью адсорбированных молекул красителя ФП I рода полупроводник – металл в твердом теле (VO_2), а также сенсибилизировать сегнето-

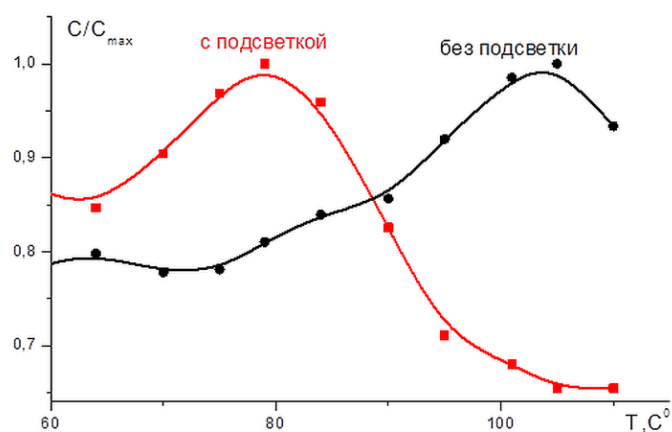


Рис. 1. Температурные зависимости емкости конденсатора с пленкой 40 монослоев сополимера ПВДФ/ТрФЭ (70/30) (с нанесенным красителем) в качестве диэлектрика в темноте и с подсветкой в полосе поглощения красителя. Максимум соответствует ФП

электрический фазовый переход в ЛБ пленках поливинилиденфторида с трифторэтиленом (ПВДФ/ТрФЭ). Так, например, температура фазового перехода в ЛБ пленке ПВДФ/ТрФЭ, определенная по изменению диэлектрических свойств, уменьшается более, чем на 20 К за счет подсветки в полосе поглощения красителя, адсорбированного на поверхности пленки (рис. 1).

Оставшаяся часть первой главы посвящена описанию обнаруженной в работе возможности использовать передачу колебательной энергии в адсорбционной фазе для создания высокоселективных полупроводниковых сенсоров для анализа газовых смесей. Такая возможность сначала исследована на структурах Ge-GeO₂ с адсорбированными молекулами красителя. Продемонстрирован конкурентный характер переноса энергии фотовозбуждения от молекул красителя по различным каналам, включая резонансный перенос колебательной энергии на молекулы с близким набором колебательных мод. Резонансный перенос колебательной энергии увеличивает вероятность внутренней конверсии энергии фотовозбуждения в молекуле и, соответственно, уменьшает интенсивность люминесценции и фотосенсибилизацию электронных переходов в полупроводнике. И на основе такого резонансного переноса предложен принцип построения селективных полупроводниковых газовых сенсоров резистивного типа. Для доказательства общности обнаруженных явлений показана возможность построения избирательных резистивных сенсоров – "хемирезисторов" на основе широкозонного полупроводника – ZnO. И наконец, приведены результаты разработки и исследования прототипов газовых сенсоров на основе CdS с адсорбированным красителем. С помощью таких лабораторных прототипов сенсоров удается в условиях реальной атмосферы

определять присутствие летучих органических соединений типа **ВТЕХ** (бензол, толуол, этилбензол и ксилол (рис. 2); аббревиатура –

первые буквы английских названий соединений) "пассивных" в плане воз-

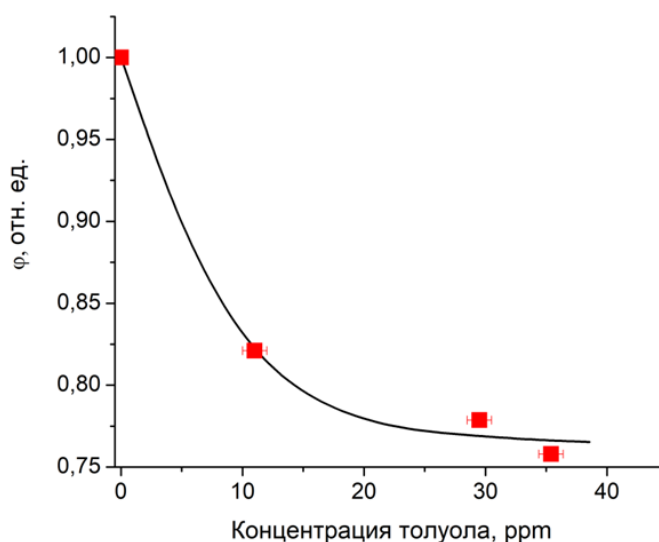


Рис. 2. Зависимость относительной фотосенсибилизированной проводимости прототипов сенсора на основе CdS от концентрации толуола в воздухе

действия на электрофизические параметры поверхности полупроводников. Продемонстрированный предел обнаружения (на примере толуола) составил около 1 ppm ($10^{-4}\%$). Работа сенсоров стабильна при изменении влажности воздуха от 9 до 61%.

Таким образом, итог работ, отраженных в Главе 1, следующий:

- 1) обнаружена возможность фотосенсибилизации с помощью молекул красителей, различных процессов в твердом теле: электронных переходов, экситонной люминесценции, фазовых переходов полупроводник-металл в пленках VO_2 и сегнетоэлектрик-параэлектрик в ЛБ пленках сополимера поливинилиденфторида с заметным снижением температур переходов (не менее 20 К для поливинилиденфторида),
- 2) разработан новый физический принцип построения высокочувствительных селективных полупроводниковых газовых сенсоров, фотосенсибилизированных молекулами красителей, использующий резонансный перенос колебательной энергии в адсорбционной фазе,
- 3) экспериментально доказана возможность разделения с помощью таких сенсоров молекул отличающихся только изотопным составом, а также возможность высокочувствительного селективного детектирования летучих органических соединений типа *BTEX* (бензол, толуол, этилбензол, ксилол).

Вторая глава посвящена исследованию взаимодействия с поверхностью полупроводников и диэлектриков адсорбированных активных фотохромных органических молекул, способных обмениваться протонами с поверхностной фазой. Ионные, в том числе протонные, процессы играют важную роль во многих поверхностных явлениях в твердых телах. Под протонными процессами мы будем понимать миграцию протонов по поверхности, их участие в протекании поверхностных токов и их взаимодействие с дефектами на поверхности, являющимися центрами захвата заряда.

Отметим явления на поверхности твердых тел, в которых наиболее ярко проявляется роль протонов:

- 1) поверхностная электропроводность ряда диэлектриков, определяющая пробойные характеристики,
- 2) формирование структуры оксида и межфазных границ в процессах окисления ряда важнейших полупроводников и металлов,
- 3) пассивация поверхностно-активных дефектов,
- 4) межфазные явления в биологических мембранах,

- 5) участие протонов в ряде реакций гетерогенного катализа и адсорбции,
- 6) конверсия солнечной энергии в энергию полезных химических и других интересующих технику процессов.

Изучению протонных процессов в протонных проводниках и на поверхности твердых тел посвящено значительное число публикаций. Однако к началу наших работ оставалось много дискуссионных вопросов, касающихся механизмов:

- 1) образования поверхностных протонов,
- 2) их транспорта,
- 3) их взаимодействия с поверхностной фазой твердого тела.

Для ответа на остававшиеся вопросы решено было использовать активные органические фотохромные молекулы, способные контролируемым образом генерировать протоны на поверхности твердого тела, что позволило бы получить однозначную информацию о роли протонов в изменении электрофизических свойств поверхности диэлектриков и полупроводников. Для однозначного доказательства участия именно протонов в процессах на поверхности в работе впервые использованы адсорбированные молекулы фотокислот (нафтолов), обычно используемые исследователями для изучения протонных процессов в растворах. В качестве модельных подложек были выбраны диэлектрик кварц и наиболее хорошо исследованные монокристаллические полупроводники германий и кремний. Для этих полупроводниковых материалов накоплены детальные сведения об электронных состояниях на поверхности, выяснено влияние адсорбции разнообразных молекул, исследовано воздействие поперечных электрических полей, видимого света и жесткого оптического излучения.

В начале главы приведены сведения, известные из литературы, о протонных процессах на поверхности полупроводников и диэлектриков. Затем представлены оригинальные результаты автора о фотосенсибилизации подвижности протонов на поверхности SiO_2 с помощью переноса энергии от фотовозбужденных молекул органических красителей. Удалось продемонстрировать, что адсорбированные на поверхности диэлектрика в домонослойных количествах молекулы органических красителей способны передавать колебательное возбуждение адсорбированным молекулам воды. Это приводит к увеличению подвижности собственных биографических протонов на поверхности SiO_2 . Исследована зависимость этого эффекта от концентрации адсорбированных на поверхности молекул воды. Показано, что за счет

колебательного переноса энергии от красителя подвижность протонов возрастает до 3 раз при относительной влажности около 0.5. Дано объяснение наблюдаемым явлениям.

Далее изложены результаты оригинальных исследований взаимодействия активных фотохромных молекул нафтолов с поверхностью германия, кремния и кварца. Поведение молекул нафтолов хорошо изучено в растворах. Сначала приведены литературные данные. Фотокислоты нафтолы относятся к веществам, способным участвовать в фотохимических реакциях, они могут при освещении отдавать протоны, превращаясь в анион-радикалы. При этом спектры флуоресценции молекулы и анион-радикала нафтола заметно отличаются, что дает возможность с помощью спектроскопии контролировать степень депротонизации ансамбля молекул. Для водных растворов молекул α - и β -нафтолов (использованных в работе) ранее было показано, что вероятность фотодиссоциации нафтола зависит от наличия свободных акцепторов, например, четырех молекул воды для связывания каждого протона. Вопрос об условиях фотодиссоциации α - и β -нафтолов в поверхностных фазах оставался открытым до настоящей работы.

Далее приведены итоги исследований взаимодействия молекул нафтолов с поверхностью твердого тела. В первую очередь рассмотрены условия диссоциации таких молекул. Удалось выявить особенности диссоциации и фотодиссоциации молекул красителей-фотокислот (нафтолов) на поверхности полупроводников и диэлектриков, а также влияние отдаваемых ими протонов на поверхностную проводимость. Спектроскопическим методом показано, что на поверхности кварца, кремния и германия в темноте происходит депротонизация части молекул нафтола, причем переход от кварца к монокристаллическому кремнию с толщиной окисла на поверхности 100 нм приводит к увеличению степени депротонизации с 30 до 50%. Последнее обусловлено наличием в структуре Si-SiO₂ развитой системы локальных электронных состояний, связанных с дефектами. Дополнительное подтверждение депротонизации молекул α -нафтола дали темновые электрофизические измерения. Исследование особенностей фотоиндуцированной протонной проводимости на поверхности кварца проведены с использованием нескольких источников информации о протонных процессах в поверхностной фазе: данных измерения поверхностной темновой электропроводности σ_d , фотопроводимости $\Delta\sigma_{ph}$, а также спектров флуоресценции нафтола. Применение специально изготовленной гребенки электродов позволило регистрировать сигнал от

темновой протонной электропроводности σ_d^p , начиная с концентрации молекул воды $N_{H_2O}^h \sim 10^{10} \text{ см}^{-2}$, что на три порядка ниже порога чувствительности измерений, проведенных ранее. Изучены зависимость темновой протонной проводимости на поверхности кварца σ_d от концентрации адсорбированных молекул нафтола и воды и спектральные зависимости поверхностной фотопроводимости на поверхности кварца с адсорбированными молекулами нафтола.

Оставшаяся часть второй главы раскрывает влияние продуктов диссоциации фотокислот на спектры и кинетические параметры поверхностных дефектов полупроводника: на электронные процессы в структурах Si-SiO₂ и Ge-GeO₂. Весь изложенный материал убедительно показывает, что протонные процессы, генерируемые как собственными, так и сторонними протонодонорными центрами, тесно взаимосвязаны с электронными процессами в полупроводнике. Фотовозбуждая протонодонорные фотохромные молекулы, можно управлять электронной подсистемой полупроводника. Обнаруженные взаимосвязи имеют особое значение для изучения причин деградации оптических и электронных свойств микро- и наноструктур. Указанное сопряжение этих двух процессов типично для многих биологических систем и преобразователей солнечной энергии в химическую. Лидирующую роль эти процессы играют на межфазных границах полупроводник – электролит. Использование удобных генераторов протонов – молекул фотокислот позволит существенно продвинуться в моделировании отдельных стадий элементарных процессов, разыгрывающихся в мембранах клеток (протонная помпа, фотосинтез и др.)

По результатам полученным в Главе 2 можно сделать следующие выводы.

- 1) В продолжение материала Главы 1 обнаружена и исследована фотосенсибилизация собственной протонной проводимости на поверхности кварца за счет передачи колебательной энергии от адсорбированных молекул органических красителей;
- 2) Обнаружено значительное отличие диссоциации адсорбированных молекул органических фотокислот (нафтолов) по сравнению с раствором. Депротонизация указанных молекул в поверхностных фазах может протекать уже в темноте и резко активизируется при освещении и при возбуждении электронной подсистемы полупроводника.

- 3) Совместными исследованиями спектров люминесценции и поверхностной проводимости впервые обнаружено возникновение поверхностной протонной фотопроводимости при фотовозбуждении молекул нафтола и исследованы ее параметры в зависимости от состава адсорбционной фазы;
- 4) Показано, что адсорбированные активные фотохромные молекулы нафтолов являются удобными модельными молекулами-зондами, позволяющими исследовать взаимосвязь протонных и электронных процессов в структурах полупроводник-диэлектрик. На поверхности полупроводниковых структур при фотовозбуждении адсорбированных молекул нафтолов возникают ранее отсутствовавшие протонные процессы. Продукты фотодиссоциации молекул заметно меняют спектры и кинетические параметры всех групп поверхностных дефектов полупроводников. Идентифицировано влияние продуктов диссоциации нафтола на разные группы поверхностных дефектов в зависимости от состава адсорбционной фазы.

В третьей главе изложены результаты работ по исследованию влияния различных видов гетерогенности поверхностной фазы на люминесценцию молекул красителей.

Параметры флуоресценции молекул красителей в значительной степени зависят от величины электрических полей, степени геометрической, химической и зарядовой неоднородности окружения, а также от наличия подходящих акцепторов энергии. Изменения спектров флуоресценции молекул несут много ценной информации об их локальном окружении. В результате исследования спектрально-люминесцентных характеристик молекул и возник метод исследования материалов, получивший название метода люминесцентных молекулярных зондов (ЛМЗ). Этот метод успешно применяется для анализа объемных образцов (жидкостей и объема полимеров), как гомогенных, так и гетерогенных (например, мицеллярных систем).

Ранее была показана применимость этого метода для анализа поверхностного слоя толщиной $\sim 5\div 10$ нм структур Si-SiO₂ и Ge-GeO₂. В настоящей работе этот метод был развит для более детального анализа состояния поверхности различных диэлектриков и полупроводников, в том числе при протекании в них фазовых переходов. Суть метода состоит в исследовании характеристик спектров флуоресценции молекул красителя, адсорбированных в домонослойных концентрациях на поверхности твердого тела, пленочных структур или внедренных в тонкие пленки или полимерные подложки и связанных с поверхностью или окружающими молекулами полимера, как пра-

вило, ван-дер-ваальсовыми силами или ковалентными связями. При этом концентрация молекул-зондов выбирается так, чтобы зонды не оказывали существенного влияния на структуру и свойства исследуемого объекта. Параметры спектров флуоресценции фотовозбужденных молекул красителя (положение максимума, интенсивность, структура спектра, ширина спектральных линий, поляризация люминесценции и др.) в значительной мере зависят от состояния ближайшего окружения молекул-зондов, т.е. от состояния поверхности твердого тела или полимерной матрицы.

Воздействие окружения на молекулы красителей в первую очередь приводит к изменению четырех групп параметров:

- 1) сдвиг максимумов спектров люминесценции, дающий информацию о зарядах и локальных полях в приповерхностной фазе;
- 2) тушение люминесценции, связанное с переносом энергии от возбужденных молекул в подложку (в некоторых случаях возможен также перенос заряда);
- 3) неоднородное уширение спектральных линий, отражающее химическую, зарядовую и геометрическую неоднородность поверхности;
- 4) изменение степени поляризации люминесценции, связанное с ориентирующим действием подложки на молекулы красителя.

Большим преимуществом использования метода ЛМЗ, по сравнению с рентгеновскими и электронно-спектроскопическими методами, является его неразрушающий характер, что позволяет изучать довольно слабые эффекты в таких сложных системах, как тонкие органические пленки и поверхность полимеров.

В первой части третьей главы представлены данные автора по влиянию зарядов, захваченных на поверхностных дефектах германия и кремния на спектральные характеристики адсорбированных молекул красителей. Приведены экспериментальные данные и результаты квантовохимических модельных расчетов штарковских сдвигов электронного спектра молекул. Проведено сравнение результатов эксперимента и расчетов. Доказано, что сдвиги спектров флуоресценции адсорбированных молекул вызваны неоднородными локальными полями заряженных поверхностных состояний. Изменение энергии электронного перехода меняет знак при изменении знака заряда и существенно ослабевает с ростом расстояния между зарядом и молекулой, практически пропадая на расстояниях в несколько нм. Наблюдаемые в эксперименте штарковские сдвиги спектров обусловлены суммарным эффектом –

сдвигами электронных синглет-синглетных переходов и сдвигами колебательных уровней молекул. Действие локальных полей на колебательную структуру спектров может скрыто проявляться в параметрах диффузных спектров (например, молекул красителей кумарина, родамина, эритрозина) или явно прослеживается на вибронных полосах (например, в спектре молекул антрацена).

Далее представлены оригинальные данные о влиянии степени неоднородности подложки на неоднородное уширение спектров (НУС) флуоресценции адсорбированных молекул. Функция неоднородного распределения центров адсорбции и, соответственно, функция НУС в силу статистического характера моделируются кривыми Гаусса. Однородно уширенные спектры также обычно моделируются с помощью гауссовых кривых. Количественной характеристикой формы такого распределения $\rho(\nu)$ является его дисперсия σ , определяемая следующим выражением:

$$\sigma^2 = \frac{1}{S_0} \int (\nu - \bar{\nu})^2 \rho(\nu) d\nu, \quad (1)$$

где
$$S_0 = \int \rho(\nu) d\nu, \quad (2)$$

а интегрирование идет по спектральной полосе частот ν . В условиях, когда ярко проявляется НУС, наблюдается сильная зависимость положения максимума спектра флуоресценции и его ширины от длины волны возбуждающего излучения ν_B .

Теоретические зависимости ν_m и σ для случая, когда однородно уширенные спектры состоят из одной полосы шириной σ_0 , известны из литературы:

$$\nu_m(\nu_B) = \frac{\sigma_H^2}{\sigma_0^2 + \sigma_H^2} \nu_B = \frac{\alpha^2}{1 + \alpha^2} \nu_B \quad (3)$$

$$\sigma^2(\nu_B) = \frac{\sigma_0^2}{4} \cdot \frac{\sigma_0^2 + 2\sigma_H^2}{\sigma_0^2 + \sigma_H^2} = \frac{\sigma_0^2}{4} \cdot \frac{1 + 2\alpha^2}{1 + \alpha^2} \quad (4)$$

Здесь σ_H – дисперсия, соответствующая неоднородному уширению спектра, σ_0 – дисперсия однородно уширенного спектра, $\sigma(\nu_B)$ определяется из анализа экспериментальных зависимостей ширины спектра $\lambda_{1/2}$ от частоты возбуждающего излучения ν_B . На линейном участке зависимости $\nu_m(\nu_B)$ из угла наклона можно однозначно определить параметр неоднородности $\alpha = \sigma_H/\sigma_0$ (проявление НУС).

Исследовано изменение НУС люминесцентных зондов при различных изменениях состояния подложки:

- 1) Изменение химической неоднородности (степени гидратации) поверхности Si

Таблица 1. Зависимость коэффициента НУС α для красителя родамина В, адсорбированного на Si, от степени гидратации поверхности и температуры.

$n_{H_2O}, \text{см}^{-2}$	$\sim 10^8$		$\sim 10^{11}$		$\sim 10^{15}$
T, K	293	133	293	168	293
α	1.14	0.39	0.86	0	0.33

Как видно из таблицы 1, дополнительная гидратация поверхности сглаживает флуктуации адсорбционного потенциала, т.е. уменьшает гетерогенность подложки. В первую очередь молекулы H_2O экранируют координационно ненасыщенные атомы кремния в слое SiO_2 . Кроме того, из таблицы 1 видно, что НУС сильно зависит от температуры. Скорее всего, это связано с термически активируемыми процессами переориентации молекул на поверхности. Действительно, для зависимостей, снятых при низких температурах, излучательная дезактивация молекулы происходит до начала переориентации молекулы на поверхности. В случае комнатных температур ситуация обратная.

- 2) Оптическое заряджение поверхностных дефектов на поверхности Si.

Таблица 2. Коэффициент НУС α для красителя родамина В, адсорбированного на Si, при различных значениях заряда и температуры поверхности ($n_{H_2O} \sim 10^8 \text{ см}^{-2}$).

T, K	293	133
$Q_s = 0$	1.14	0.39
$Q_s = 10^{11} \text{ зар.эл.см}^{-2}$	0.38	0.40

Соответствующие значения коэффициента неоднородности представлены в таблице 2. Независимость величины α от Q_s при низкой температуре говорит в пользу того, что влияние зарядов на НУС опосредовано термически активируемыми колебательно-вращательными процессами.

Далее приведены результаты более детального изучения влияния зарядовой неоднородности поверхности полупроводников на параметры спектров

флуоресценции ЛМЗ, а также исследования возможности визуализации заряженных областей поверхности и областей с разной степенью дефектности с помощью флуоресцентной микроскопии. Для этого поверхность полупроводников Ge и Si подвергалась различным воздействиям (перезарядке поверхностных дефектов, ионной имплантации и микропластическим изменениям в результате многократных допороговых фототермических деформаций поверхности).

Далее приводятся данные о применении метода ЛМЗ при исследовании переориентации тонких неорганических сегнетоэлектрических (СЭ) пленок на поверхности Si. При исследовании поверхностной фазы структур полупроводник – неорганическая пленка СЭ открываются широкие возможности для метода ЛМЗ. Вблизи поверхности таких структур возникают большие электрические поля, создаваемые связанными зарядами сегнетоэлектрических доменов, ионами и зарядами, локализованными на ловушках электронов (ЛД⁻) и дырок (ЛД⁺). При этом выдерживание этих структур в сильных поперечных электрических полях (термополевая обработка) позволяет изменять поляризационную компоненту заряда, а оптическое воздействие на диэлектрик – заряд на его ловушках. В качестве образцов для исследования были выбраны СЭ пленки ЦТС – $Pb_{0.95}Sr_{0.05}(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3 + Nb_2O_5 1 \%$ ($T_C = 575$ K) толщиной 1.3 мкм, нанесенные на p-Si (КДБ-10); пленки ТБС – $Ba_{0.9}Sr_{0.1}TiO_3$ ($T_C = 355$ K) толщиной 0.8 мкм, а также пленки ТС – $PbTiO_3:La$ ($T_C = 650$ K) толщиной 2.2 мкм, нанесенные на n-Si (КЭС-0.015). В качестве образцов сравнения использовали монокристаллы Si соответственно p- и n-типа со слоем собственного оксида на поверхности. В качестве ЛМЗ использовали родамин В и антрацен. Было изучено влияние на органические молекулы (нанесенные на поверхность образцов в домонослойных концентрациях) переполаризации сегнетоэлектрических пленок, перезарядки ПЭС в исследованных структурах, а также фазового перехода в пленках ТБС. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования метода ЛМЗ для диагностики локальных электрических полей и фазовых переходов на поверхности структур полупроводник – пленка неорганического СЭ. Подробно объясняется какие изменения спектральных характеристик ЛМЗ сильнее реагируют на то или иное изменение состояние СЭ пленок.

Затем показано успешное применение этого метода для анализа процессов, протекающих в поверхностных фазах пленок высокотемпературных сверхпроводников. В связи с большой перспективностью внедрения ВТСП-

материалов в микроэлектронику и силовую технику существует интерес к исследованию их поверхностных свойств. В отличие от низкотемпературных металлических сверхпроводников ВТСП-материалы в чистом виде не очень пригодны для изготовления проводов. ВТСП, обладающий сверхпроводимостью при температуре жидкого азота, например, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) с критической температурой 93 К, является хрупкой керамикой и из-за большой кристаллографической анизотропии требует высокого уровня выравнивания зерен. Подобный материал способен пропускать большие токи только тогда, когда он существует в виде почти идеального кристалла. Проблема изготовления проводников из такого материала решается за счет нанесения тонкой пленки YBCO на гибкую металлическую ленту с текстурирующим буферным слоем между лентой и ВТСП. В настоящей работе удалось показать высокую чувствительность метода ЛМЗ к наличию дефектов в пленках ВТСП и к старению таких пленок.

Далее продемонстрировано успешное применение метода ЛМЗ для исследования релаксационных процессов на поверхности пленок полистирола (ПС) и для определения температуры стеклования тонкого поверхностного слоя ПС. Из-за особенностей строения полимерных пленок эта температура значительно отличается от температуры стеклования объема полимера. При этом метод люминесцентных зондов позволил оценить указанную температуру по двум независимым параметрам, и полученные значения совпали с теми, что были найдены другим, независимым от люминесцентных зондов методом.

Исследование физических свойств и структуры поверхностных слоев полимеров представляет большой интерес как для фундаментальной науки, так и с практической точки зрения, поскольку именно характеристики поверхности определяют биосовместимость, адгезионные, фрикционные и др. свойства полимерных материалов. Кроме того, в последние годы в связи с тенденцией к миниатюризации и переходу к нанотехнологиям характеристики материалов во все большей мере определяются поверхностными и межфазными границами, а не объемными свойствами.

Для практических применений большое значение имеют аморфные стеклообразные полимеры (в том числе полистирол). Структура и свойства поверхности аморфных полимеров изучены недостаточно по сравнению с кристаллическими полимерами и твердыми телами. Это объясняется, во-первых, экспериментальными сложностями, поскольку традиционные струк-

турные методики (основанные на дифракции электронов и рентгеновских лучей) малоинформативны при изучении систем, не обладающих дальним порядком. Во-вторых, большинство методик носит интегральный характер и не позволяет исследовать поверхность с высоким пространственным разрешением. Кроме того, отсутствуют четкие теоретические модели, описывающие структуру и релаксационные свойства поверхностных слоев аморфных полимеров; большая часть установленных зависимостей носит эмпирический характер. Таким образом, для изучения поверхностных слоев полимеров требуется применение новых методов и подходов.

Возрастающий интерес к тонким полимерным пленкам и поверхностным слоям полимеров во многом обусловлен перспективами создания нанокompозитов на их основе. Нанокompозиты полимер – наночастицы металлов обладают уникальным комплексом физико-химических свойств, определяющих их многочисленные возможные практические применения в нано- и оптоэлектронике, нелинейной оптике, для создания каталитических и сенсорных систем и т.д. Поэтому необходим поиск и оптимизация методов создания таких нанокompозитов.

В качестве объектов исследования использовались пленки аморфного ПС с тремя различными молекулярными массами ($M_w = 270000$, 51000 и 9600). В качестве ЛМЗ использовались молекулы красителя родамина В.

Наблюдаемые особенности температурных зависимостей (рис. 3) ширины спектральных линий зондов (для ПС с $M_w = 270000$ и 51000) можно связать с наличием максимального значения гетерогенности поверхностного слоя ПС в области температур стеклования. Известно, что α -релаксация (сегментальная релаксация), лежащая в основе процесса стеклования полимеров, имеет достаточно широкое распределение характерных времен, что связано с наличием мелкомасштабных неоднородностей (флуктуаций плотности) в полимере.

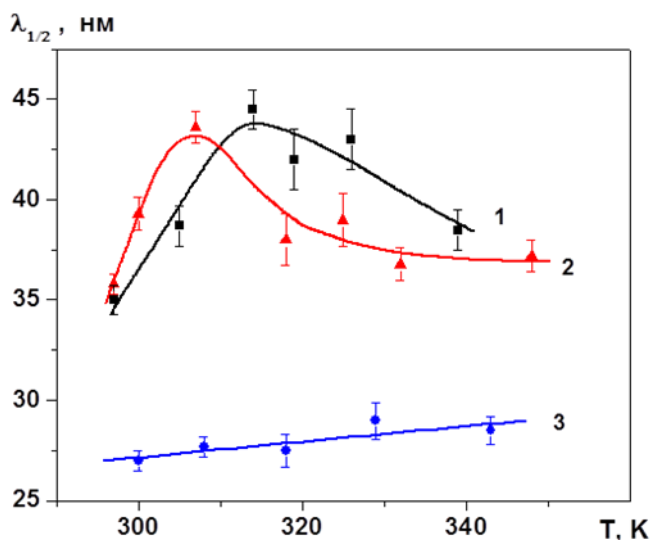


Рис. 3. Температурные зависимости ширины спектральной линии мономеров родамина В на полувысоте для трех значений молекулярной массы полистирола: $M_w = 270000$ (1), 51000 (2), 9600 (3)

Таким образом, рост неоднородного уширения в области стеклования может быть объяснен неодинаковой степенью завершенности релаксационного перехода в разных точках на поверхности.

В случае полистирола с $M_w = 9600$ ситуация иная. Так как для данного полимера температура стеклования ниже комнатной температуры (согласно проведенной в литературе аппроксимации она равна 260 К), то в исследуемом температурном диапазоне поверхностный слой полимера уже находится в расстеклованном состоянии и, по-видимому, не претерпевает существенных структурных перестроек в ходе нагрева. Ширина спектральной линии молекулы-зонда монотонно увеличивается с ростом температуры, что в основном объясняется, по-видимому, ростом однородного уширения спектра. Кроме того, вся температурная зависимость ширины линии флуоресценции молекулярного зонда на полистироле с $M_w = 9600$ (рис. 3) лежит значительно ниже соответствующих кривых для $M_w = 270000$ и 51000. Это объясняется более однородной (*равновесной*) структурой поверхностного слоя низкомолекулярного ПС, содержащего значительно более короткие полимерные цепи и находящегося в расстеклованном состоянии. С помощью исследования соотношения полос мономеров и димеров в спектре ЛМЗ удалось исследовать коэффициенты диффузии молекул зондов по поверхности пленок ПС с разной молекулярной массой.

Непосредственно после нанесения родамина В на поверхность ПС в спектре флуоресценции наблюдалась только коротковолновая полоса; это означает, что при использованных нами концентрациях красителя димеры в результате адсорбции не образовывались. В ходе исследования температурных зависимостей флуоресценции ЛМЗ было замечено, что по мере нагрева образцов происходит уменьшение амплитуды спектральной линии мономеров родамина В, и одновременно растет более длинноволновая линия димеров. Обнаружено, что коэффициент диффузии увеличивается примерно на порядок выше температуры релаксационного перехода.

Подводя итог Главы 3, можно сделать следующие выводы.

- 1) С помощью экспериментов и квантовохимических модельных расчетов доказано, что сдвиги спектров флуоресценции адсорбированных на поверхности твердого тела молекул органических красителей вызваны неоднородными локальными полями поверхностных зарядов. Изменение энергии электронного перехода в молекуле меняет знак при изменении знака

заряда и существенно ослабевает с увеличением расстояния между зарядом и молекулой, практически исчезая на расстоянии ≈ 3 нм.

- 2) На основании данных о влиянии локальных полей на спектральные характеристики различных органических молекул развит метод люминесцентных молекулярных зондов для исследования гетерогенности поверхности и тонких органических и неорганических пленок. Наиболее чувствительными к состоянию поверхности параметрами зондов являются интенсивность флуоресценции, положение и форма спектральных кривых, степень поляризации люминесценции, а также изменение степени димеризации молекул-зондов.
- 3) Метод ЛМЗ был применен для визуализации неоднородностей и детального исследования поверхностей разной природы с изменяющейся степенью гетерогенности, а также для исследования тонких органических пленок. Показана перспективность метода для таких исследований.
- 4) С помощью ЛМЗ было изучено изменение неоднородности поверхности твердого тела и тонких пленок при различных воздействиях: ионная имплантация, молекулярное наслаивание, перезарядка поверхностных дефектов, допороговое дефектообразование в полупроводниках, переполяризация сегнетоэлектрических пленок, структурные и фазовые переходы в подложке и др.

В четвертой главе предметом изучения служат уже не отдельные органические молекулы, димеры или более сложные молекулярные кластеры на твердотельной подложке, а тонкие упорядоченные слои органических молекул, получаемые на поверхности полупроводников и диэлектриков по ленгмюровской технологии. Основная задача, как и в прошлых разделах, состоит в том, чтобы изучить особенности взаимодействия сверхтонких органических слоев с твердотельной подложкой, их взаимное влияние и возможность управления свойствами таких структур.

Актуальность исследования структур с пленками Ленгмюра-Блоджет (ЛБ) имеет, по меньшей мере, два аспекта. Во-первых, это возможные приложения пленок ЛБ в области микро-, наноэлектроники и оптоэлектроники. В последние годы ведется поиск принципиально новых решений, которые привели бы к значительному прогрессу в этих отраслях. Одно из таких направлений, основанное на попытках использовать отдельные органические молекулы или молекулярные слои в качестве элементной базы микроэлектронных устройств является частью задач молекулярной электроники. Во-

вторых, ленгмюровские пленки являются уникальными модельными объектами для фундаментальных исследований. При этом наиболее важной является возможность изучения самых различных межмолекулярных взаимодействий в условиях, когда и расстояние между молекулами и их взаимная ориентация строго фиксированы. Именно эта ситуация и реализуется в ленгмюровских плёнках. Можно изучать спектральные проявления взаимодействий молекул как внутри одного монослоя, так и в соседних монослоях. Более того, ведутся исследования направленных химических реакций в ленгмюровских мультислоях.

В начале главы кратко приводятся общие сведения из литературы о структуре ЛБ пленок и методике создания ориентированных молекулярных слоев на твердых подложках. Далее приведены результаты оригинального исследования влияния ориентированных молекулярных слоев стеарата меди на электрофизические параметры полупроводниковых подложек (структуры Ge–GeO₂ с толщиной окисла 5 нм, а также Ge и Si с естественным окислом). Удалось установить роль легирования ионами меди в образовании дополнительных центров захвата носителей заряда на границе раздела полупроводник – ЛБ пленка и в самой пленке. Ловушками для электронов в ЛБ пленке стеарата меди, вероятно, являются комплексы меди, локализованные в наиболее разупорядоченных, деформированных областях плёнки, примыкающих к подложке. Тот факт, что в структурах полупроводник – пленка ЛБ реализуется захват носителей заряда, инжестированных из полупроводника в пленку, может быть использован в системах хранения и переработки информации.

Далее исследовалось влияние подложки на гетерогенность ориентированных молекулярных слоев стеарата меди. Показано, что перезарядка центров захвата заряда на поверхности полупроводника приводит к упорядочению структуры нанесённых слоёв ленгмюровской пленки. А первые слои, нанесенные непосредственно на полупроводник, во многом задают структуру последующих слоев и всей ЛБ пленки в целом. Это может стать основой важного технологического приема при создании совершенных сверхтонких покрытий методом Ленгмюра-Блоджетт.

Заметим, что процесс изменения структуры ЛБ плёнки под действием зарядов на поверхности полупроводника можно рассматривать как синергетический процесс (процесс самоорганизации), поскольку имеется ряд присущих ему признаков: 1) система молекул, составляющих ЛБ плёнку, является

открытой, поскольку осуществляется обмен зарядами с подложкой, 2) эта система термодинамически неравновесна, так как была сформирована при комнатной температуре за счёт внешних источников энергии, 3) она резко неоднородна, так как содержит границу раздела полупроводник-пленка ЛБ. Наши результаты показывают, что структуры полупроводник-ленгмюровская плёнка могут являться удобными модельными объектами для исследований синергетических явлений в процессах формирования интегральных гетероструктур. Проблема самоорганизации при синтезе электронных схем представляет значительный интерес в связи с перспективами развития нанoeлектроники и молекулярной электроники.

Оставшаяся часть Главы 4 посвящена исследованию свойств трех видов ЛБ пленок активных органических молекул: СЭ сополимера ПВДФ/ТрФЭ, органического полупроводника фталоцианина ванадила и смектического жидкого кристалла паратетрадецилоксибензилиденамино-2-метилбутилциано-цинномата (ТДОБАМБЦЦ). Каждый из этих материалов благодаря уникальным свойствам является весьма перспективным для применения в современной микро и нанoeлектронике, оптоэлектронике, сенсорике и молекулярной электронике. Кроме того эти материалы являются уникальными модельными объектами для фундаментальных исследований. Исследованные ЛБ пленки проявляют сильно выраженный полиморфизм и характеризуются тем, что в них при определенных условиях наблюдаются структурные и фазовые переходы.

По структуре кристаллит ПВДФ представляет собой сферолит с расходящимися ламелями толщиной порядка 20–50 нм, зависящей от условий кристаллизации. Структурная единица поливинилиденфторида $-(\text{CH}_2-\text{CF}_2)-$ имеет дипольный момент $\mu = 7 \cdot 10^{-30}$ Кл·м ($\sim 2\text{D}$), обусловленный высоким дипольным моментом группы CH_2-CF_2 . Основные свойства ПВДФ – переключение поляризации и диэлектрический гистерезис – обусловлены вращением диполей (H^+-F^-) вокруг углеродной оси.

В тексте работы приведены сведения из литературы о структуре и свойствах ПВДФ и его сополимеров. Долгое время широко обсуждался вопрос о двумерном сегнетоэлектричестве в ЛБ пленках из сополимера ПВДФ/ТрФЭ. Параметром порядка сегнетоэлектрического фазового перехода в ПВДФ/ТрФЭ является вектор электрической поляризации. При устранении одного из пространственных направлений (переход к двумерному мономолекулярному слою), вклад спонтанной поляризации в свободную энергию

может сильно измениться. Поэтому возникал вопрос о самой возможности существования собственного сегнетоэлектричества в двумерных системах. Получение сегнетоэлектрических пленок ЛБ и их первые исследования позволили положительно ответить на последний вопрос.

Далее описаны результаты оригинальных исследований с помощью ЛМЗ (родамина и антрацена) и теоретического описания изменений локального поля при структурных переходах в сегнетоэлектриках. Такие исследования важны и для получения фундаментальных сведений о фазовом переходе в СЭ ЛБ пленке, и для практических применений. Один из современных методов создания материалов для нелинейной оптики основан на идее ориентации полярных молекул красителя, внедренных в полимерную матрицу, сильным внешним электрическим полем. Использование в качестве матрицы ЛБ пленки сегнетоэлектрического полимера дает возможность заменить внешнее поле, ориентирующее молекулы красителя, упорядоченным локальным полем матрицы в сегнетофазе.

В ПВДФ/ТрФЭ наблюдается сегнетоэлектрический фазовый переход I рода, сопровождаемый аномалиями различных физических свойств. В результате воздействия поля сегнетоэлектрика волновое число оптического перехода ЛМЗ ν изменяется на величину

$$\Delta\nu \sim \frac{1}{h \cdot c} (\Delta\vec{\mu} \cdot \vec{E} + \frac{1}{2} \cdot \Delta\alpha \cdot E^2), \quad (5)$$

где $\Delta\vec{\mu}$ - изменение дипольного момента, а $\Delta\alpha$ - изменение поляризуемости молекулы при возбуждении, которые в первом приближении не зависят от локального электрического поля \vec{E} , в котором находится молекула.

В литературе показано, что для исследованного случая первым членом в формуле выше можно пренебречь по сравнению со вторым. Упорядоченность структуры ЛБ пленки приводит к росту изменения локального поля при фазовом переходе более чем в полтора раза по сравнению с наливными пленками. Полученное нами из величины сдвига максимума флуоресценции родамина (20 нм) значение ΔE при фазовом переходе составляет величину $\approx 4 \cdot 10^9$ В/м. Молекулы антрацена, в отличие от использованного родамина имеют существенно меньшие величины $\Delta\alpha$ и $\Delta\vec{\mu}$ и, следовательно, менее чувствительны к изменению локальных электрических полей. Для них сдвиг спектра лежал в пределах 7 нм. Результаты оптических измерений согласо-

ются с нашими данными по измерению диэлектрических свойств пленки ЛБ ПВДФ/ТрФЭ.

Для тонких пленок часто бывает трудно разделить фазовые превращения на переходы первого и второго рода, однако особенности фазового перехода в исследованных структурах позволяют применить для его описания теорию Ландау, конкретизированную Гинзбургом для сегнетоэлектриков. Количественная теория фазовых переходов второго рода исходит из рассмотрения термодинамических величин, характеризующих твердое тело, при заданных отклонениях от симметричного состояния. В работе рассмотрена соответствующая модель в применении к двумерному сегнетоэлектричеству в ЛБ пленке ПВДФ/ТрФЭ. С точки зрения современной теории фазовых переходов, феноменологическая теория Ландау неточна, так как не учитывает резкий рост флуктуаций параметра порядка при приближении к точке Кюри. Однако область температур, где отклонения от модели Ландау значительны, в большинстве случаев является весьма узкой. Поэтому простая модель Ландау конкретизированная Гинзбургом для сегнетоэлектриков с успехом применяется для описания сегнетоэлектрических фазовых переходов. Применимость данного подхода в нашем конкретном случае подтверждается приведенными экспериментальными и расчетными данными. На рис. 4. отложены экспериментальные точки температурной зависимости волнового числа, соответствующего максимуму спектра флуоресценции родамина в ЛБ пленке ПВДФ/ТрФЭ. На экспериментальный график наложена кривая, полученная нами с применением модели Ландау.

Хорошее количественное совпадение расчетной кривой и экспериментальной зависимости доказывает применимость феноменологической модели Ландау для описания фазового перехода в ЛБ пленках ПВДФ/ТрФЭ. В области температур вблизи T_0 наблюдается скачок спонтанной поляризации и частоты

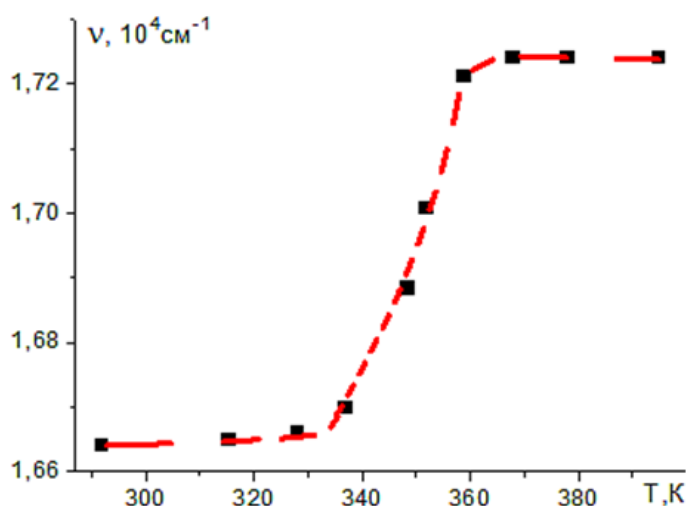


Рис. 4. Зависимость частоты флуоресценции родамина 6Ж в ЛБ пленке ПВДФ/ТрФЭ (40 слоев) от температуры. Точки – экспериментальные данные, пунктир – теоретически рассчитанная зависимость

флуоресценции адсорбированного в полимер красителя. В достаточно широком диапазоне температур система находится в неравновесном состоянии, что проявляется в эксперименте в виде растянутого фазового перехода, соответствующего температурному диапазону 335 – 360 К.

Сдвиг максимума спектра флуоресценции красителей, нанесенных на пленку сополимера, сопровождался резким изменением ширины спектральных линий. Далее приведены результаты исследования гетерогенности ЛБ пленок ПВДФ/ТрФЭ, испытывающих конформационные изменения. Обнаруженное увеличение коэффициента неоднородности во время фазового перехода объясняется тем, что при этом ЛБ пленка переходит в состояние сильной разупорядоченности. Наибольшая неоднородность полей наблюдается в самом начале фазового перехода, когда сегнетоэлектрические домены в пленке начинают разрушаться, и максимальное уширение спектров флуоресценции проявляется при более низких температурах, чем штарковский сдвиг полосы флуоресценции. А значит можно утверждать, что фазовый переход в исследуемой структуре начинается с зарождения и роста антипараллельных доменов, а завершается полным разрушением ориентированной электрической структуры пленки. Также подтверждается гипотеза о наличии в сегнетоэлектрической пленке при комнатной температуре неоднородностей, которые полностью усредняются в параэлектрической фазе. Последнее позволяет говорить о структуре пленок ПВДФ/ТрФЭ как "полукристаллической", когда кристаллические ламеллы в сегнетоэлектрической фазе чередуются с аморфными областями.

Далее приведены оригинальные результаты по влиянию фазового перехода в ЛБ пленке ПВДФ/ТрФЭ на характеристики поляризации флуоресценции ЛМЗ. Чрезвычайно сильное влияние изменяющегося во время фазового перехода электрического поля в пленках на все оптические характеристики адсорбированных на поверхности и внедренных между слоями пленки молекул красителей позволяет говорить о возможности создания на их основе новых материалов с управляемыми свойствами для нелинейной оптики и молекулярной электроники.

Следующий раздел работы посвящен исследованию структурных переходов в сверхтонких ЛБ пленках. Нам удалось с помощью ЛМЗ продемонстрировать существование сегнетоэлектрического состояния и фазового перехода сегнетоэлектрик – параэлектрик вплоть до толщины пленки в несколько десятков ангстрем. Кроме того, в сверхтонких (до 10 нм) пленках ЛБ

из ПВДФ/ТрФЭ (70/30) обнаружен низкотемпературный структурный переход. В отличие от объемного сегнетоэлектрического фазового перехода, этот переход происходит при температуре ~ 300 К. Он может происходить из-за преобразования термодинамически нестабильной пленки, полученной методом ЛБ, в более стабильное состояние при незначительном повышении температуры. Преобразование можно наблюдать, когда свободная энергия пленки становится сопоставимой с энергией поверхностного натяжения и взаимодействия пленки с подложкой.

Далее описано изменение оптических свойств сверхтонких ЛБ пленок органического полупроводника фталоцианина ванадила (VOPc) вблизи структурного фазового перехода. В ЛБ пленках VOPc к началу наших работ был адсорбционным методом обнаружен структурный фазовый переход в области температуры 313 К. В этой области температур слабые Ван-дер-Ваальсовы силы, связывающие молекулы VOPc, разрушаются, и происходит активизация движения молекул. Этот фазовый переход наблюдается в сверхтонких пленках и исчезает с увеличением числа слоев, поэтому он был назван “поверхностным” переходом. Нами впервые было обнаружено сужение спектров поглощения ЛБ пленок фталоцианина ванадила при нагреве до 323–333 К. Оно может быть объяснено уменьшением площади аморфизированных областей в пленках, а также упорядочиванием структуры приповерхностного слоя при температурной активизации молекул приповерхностного слоя тонкой пленки. Увеличение однородности пленок приводит к увеличению однородности внутренних полей. Показано, что эффект является размерным и проявляется только в сверхтонких (5–10 монослоев) пленках VOPc, уменьшаясь с ростом толщины пленки. Кроме того, впервые обнаружено, что при нагреве до температур выше 373 К в ЛБ пленках VOPc происходит фазовый переход из фазы I в фазу II, характеризующийся появлением нового длинноволнового максимума 758 нм в спектре собственного поглощения пленок.

Заключительный раздел Главы 4 посвящен изучению оптических и электрофизических свойств. Из литературы известно, что свойства смектиков в объемной фазе и сверхтонких пленок того же состава существенно отличаются. Наличие ограничивающих пленку поверхностей оказывает существенное влияние на ее характеристики. Высказывается сомнение даже по поводу существования мезофазы в сверхтонких пленках. Для обнаружения фазового перехода и определения его природы необходимо подробно изучить различ-

ные свойства материала в широком интервале температур, включающем предполагаемую точку перехода. В литературе до наших работ практически отсутствовали данные о температурах и природе фазовых превращений в сверхтонких пленках жидких кристаллов, а также об изменении оптических, электрофизических и адсорбционных свойств этих объектов при фазовом переходе. Подобные исследования представляют большой интерес и для фундаментального описания систем пониженной размерности, и для анализа возможности практического применения тонких пленок жидких кристаллов.

В начале раздела приведены литературные данные о свойствах смектических жидких кристаллов и жидкого кристалла ТДОБАМБЦЦ в том числе. Далее приведены оригинальные результаты наших исследований. Мы сравнили свойства сверхтонких ЛБ пленок (5–10 монослоев) и тонких наливных пленок (толщиной 500 нм) ТДОБАМБЦЦ. Выбор толщины наливных пленок был обусловлен тем, что их толщина значительно меньше величины шага смектической спирали этих жидких кристаллов. За счет этого нам удалось исключить влияние спирального расположения диполей в наливной пленке на ее свойства. Были изучены в широком диапазоне температур следующие характеристики пленок: адсорбционная способность, спектры диффузного отражения света, поляризация отраженного света, диэлектрическая проницаемость, проводимость на постоянном и переменном токе. Обнаружены значительные отличия в поведении тонких наливных и ЛБ пленок при изменении температуры.

Объяснить всю совокупность полученных результатов оптических и электрофизических исследований можно следующим образом. В обоих типах пленок наблюдается структурный фазовый переход типа «порядок-беспорядок» сегнетоэлектрик – параэлектрик при температуре в районе ~343 К (для ЛБ пленки) и ~335 К (для наливной пленки). Тип фазового перехода был подтвержден прямыми измерениями диэлектрической проницаемости пленки. Наблюдавшийся ход изменения диэлектрической проницаемости в зависимости от температуры с наличием максимума и гистерезиса стал прямым указанием на протекание фазового перехода 1 рода и характерен для перехода сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую.

Снижение температуры фазового перехода на 7–9 К при переходе от ЛБ пленки к более толстой наливной пленке объясняется отсутствием или значительным ослаблением в этом случае стабилизирующего влияния подложки на температуру фазового перехода, имеющего место в сверхтонкой ЛБ

пленке. Для пленок обоих типов в области температур 320–340 К наблюдается резкое падение интенсивности диффузно отраженного света широком диапазоне длин волн.

Для ленгмюровских пленок при $T > 343$ К регистрируется рост интенсивности отраженного света. Степень поляризации света отражённого от ЛБ плёнки жидкого кристалла резко изменяется в области температур от 333 до 353 К, достигая максимума вблизи температуры 343 К. Это подтверждает наличие структурного фазового перехода у исследованных пленок при температуре ~ 343 К, который был обнаружен по адсорбционным данным.

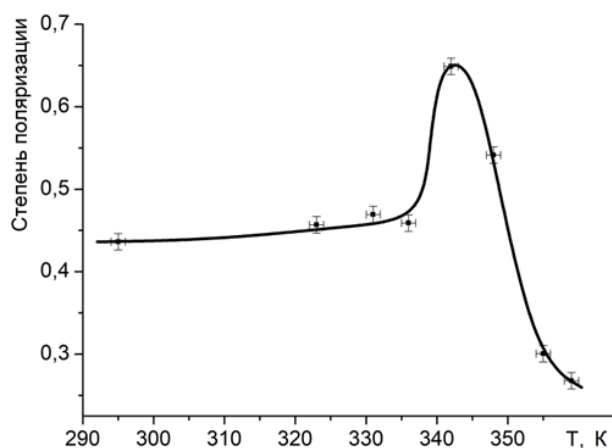


Рис. 5. Степень поляризации света отраженного от ЛБ пленки ТДО-БАМБЦ на длине волны 580 нм в зависимости от температуры
О

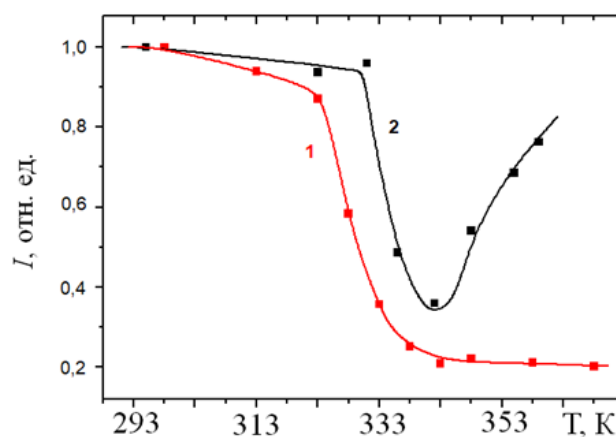


Рис. 6. Температурные зависимости интенсивности диффузно отражённого света на длине волны $\lambda = 580$ нм от наливной пленки (1) и от ЛБ пленки (2) ТДОБАМБЦ

Основные свойства диффузно отражённого потока излучения различны при разных состояниях пленки и определяются структурой пленки. При этом за счет разного распределения дипольных моментов молекул в плёнке могут значительно меняться поляризационные характеристики рассеянного света. Наблюдавшиеся изменения степени поляризации диффузно отраженного света можно объяснить следующим образом.

При нормальной температуре плёнки находятся в жидкокристаллическом состоянии смектика С*. Дипольные моменты электрических доменов внутри этих плёнок в общем случае оказываются непараллельными действующему вектору световой волны. Это влияет на взаимодействие падающего излучения с поверхностью, внося своего рода деполяризующий фактор. То

есть при наличии на поверхности полированного кварца плёнки ТДО-БАМБЦЦ степень поляризации отражённого света меньше, чем была бы при отсутствии такой плёнки. Последнее было проверено прямым экспериментом. В ходе растянутого по температуре (в силу значительной гетерогенности плёнок) фазового перехода структура плёнок может настолько значительно разупорядочиваться, что их деполяризующее влияние на отражаемую электромагнитную волну исчезает (рис. 5). Совокупность полученных данных говорит о последовательности смены фаз в сверхтонких ЛБ пленках ТДО-БАМБЦЦ при повышении температуры от комнатной: смектик С* – смектик А – изотропная фаза, что близко к литературным данным для объемных образцов.

В наливных пленках ТДОБАМБЦЦ, фаза смектик С*, существующая при температурах ниже перехода, сразу переходит в изотропное состояние, минуя жидкокристаллическую фазу смектик А. В изотропной фазе молекулы ориентированы равновероятно. Поэтому интенсивность отраженного света после прохождения сегнетоэлектрического фазового перехода в наливной пленке не возрастает (рис. 6). Этим же объясняется наблюдаемое отсутствие уменьшения степени поляризации отраженного света выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. При исследовании проводимости носитель заряда выше температуры перехода в изотропной фазе может выбрать для своего движения оптимальные каналы, характеризующиеся минимальными путями прохождения через углеводородные хвосты молекул ТДОБАМБЦЦ. В этом случае проводимость пленки возрастает, что также свидетельствует о том, что в тонких наливных пленках мы имеем дело с переходом смектик С* – изотропная фаза.

Таким образом, в работах, изложенных в последнем разделе, удалось зарегистрировать наличие жидкокристаллической сегнетоэлектрической мезофазы в сверхтонких (менее 10 нм) ЛБ пленках ТДОБАМБЦЦ в достаточно широком диапазоне температур, а также фазовый переход сегнетоэлектрик-параэлектрик в этих пленках при повышении температуры. Температура фазового перехода зависела от числа слоев в пленке и не соответствовала температурам, наблюдаемым в «объемных» образцах жидких кристаллов. Показано, что температурные зависимости интенсивности, а также степени поляризации света диффузно отраженного от ленгмюровских и наливных пленок, имеют существенные отличия. Аномалии интенсивности и степени поляризации в сверхтонких пленках связаны с протеканием структурного фазового

перехода смектик С* – смектик А. Зафиксировано значительное влияние подложки на такие пленки, в результате которого фазовый переход в них заметно отличается от того, что наблюдается в тонких (500 нм) наливных пленках из того же материала. Обнаружено сильное влияние фазового перехода на оптические, электрофизические и адсорбционные свойства пленок, связанное с изменением их структуры. Полученные результаты актуальны для физики нанопленок и для применения ЛБ пленок жидких кристаллов для нелинейной оптики и микроэлектроники.

Итак, подводя итог Главы 4, можно утверждать следующее.

- 1) Нанесение ЛБ пленок способно существенно влиять на электрофизические свойства поверхности полупроводников, что следует учитывать при использовании ЛБ пленок в микроэлектронике.
- 2) Структура сверхтонких (до 10 нм) ЛБ пленок сильно зависит от взаимодействия их первых слоев с подложкой, и сами пленки сразу после нанесения могут находиться в термодинамически неустойчивом состоянии. На структуру и свойства пленок можно влиять с помощью заряжения поверхности подложки и отжигов.
- 3) Практически все свойства сверхтонких (менее 20 нм) ЛБ пленок из активных (сегнетоэлектрических, полупроводниковых, жидкокристаллических) материалов (ПВДФ/ТрФЭ, VOPc, ТДОБАМБЦЦ), а также протекание фазовых переходов в них заметно отличаются от наблюдаемых в более толстых пленках из тех же материалов. Новые свойства сверхтонких пленок и композитов на их основе с внедренными молекулами органических красителей позволяют эффективно использовать их в нано- и микроэлектронике и оптоэлектронике.

В заключении кратко изложены основные результаты диссертационной работы и приведены основные выводы.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Показано как взаимосвязаны электронные, вибронные и ионные процессы в поверхностной фазе, и определено их влияние на свойства получаемых структур на разных стадиях генезиса молекулярной пленки – при адсорбции отдельных молекул на поверхности, при образовании молекулярных кластеров и при создании ориентированных молекулярных слоев. Установлено и детально изучено влияние вибронных взаимодействий адсорбированных органических молекул и активных центров поверхности твердых тел на

электронные процессы и подвижность ионов на поверхности, а также на фазовые переходы в твердом теле. Влияние электронно-колебательных взаимодействий в низкоразмерных системах адсорбированных молекул выражается в обмене энергией или заряженными частицами между органическими молекулами и поверхностью или пленками, а также в резонансном переносе колебательной энергии от органической молекулы в адсорбционной фазе к другим молекулам с близким набором колебательных мод, что в свою очередь может влиять на последовательность электронных переходов в полупроводниках, ионных процессов на поверхности твердого тела или структурных перестроек в твердом теле и в тонких пленках. Показано также, что изменение локальных электрических полей заряженных дефектов на поверхности твердого тела меняет характер колебательного движения адсорбированных молекул, приводя к значительному уменьшению барьера переориентации адсорбированных молекул. Обнаружена возможность фотосенсибилизации с помощью молекул красителей, подвижности ионов на поверхности твердого тела, фазовых переходов полупроводник-металл в пленках VO_2 и сегнетоэлектрик-параэлектрик в ЛБ пленках сополимера поливинилиденфторида с заметным снижением температур переходов (не менее 20 К для поливинилиденфторида).

2. Предложен новый физический принцип построения высокочувствительных селективных полупроводниковых резистивных газовых сенсоров, фотосенсибилизированных молекулами красителей, с использованием резонансного вибронного переноса энергии в адсорбционной фазе. Экспериментально доказана возможность разделения молекул отличающихся только изотопным составом. Построены прототипы сенсоров на основе предложенного принципа для определения концентрации летучих органических соединений типа *BTEX* (бензол, толуол, этилбензол, ксилол) в реальной атмосфере и продемонстрированы высокие характеристики прототипов (чувствительность до 1 ppm).

3. Доказана возможность темновой диссоциации адсорбированных органических молекул (на примере фотохромных молекул нафтолов) за счет их взаимодействия с активными центрами поверхности диэлектриков и полупроводников. Обнаружена фотостимулированная и фотоиндуцированная протонная проводимость на поверхности диэлектрика и исследованы ее параметры. При возбуждении фотохромных протонодонорных молекул в адсорбционной фазе возникают протонные процессы на поверхности полупро-

водниковых структур. Идентифицировано влияние продуктов фотодиссоциации молекул фотокислот (нафтолов) на перезарядку и кинетические параметры различных групп поверхностных дефектов полупроводника.

4. С помощью экспериментов и квантовохимических модельных расчетов доказано, что сдвиги спектров флуоресценции адсорбированных на поверхности твердого тела молекул органических красителей вызваны неоднородными локальными полями заряженных поверхностных дефектов. Изменение энергии электронного перехода в молекуле меняет знак при изменении знака заряда и существенно ослабевает с увеличением расстояния между зарядом и молекулой, практически исчезая на расстоянии ≈ 3 нм.

5. На основании сведений о действии неоднородных локальных полей развит метод люминесцентных молекулярных зондов для исследования гетерогенности поверхности и тонких пленок. Следующие оптические характеристики молекул красителей являются наиболее чувствительными к различным изменениям в подложке: сдвиг максимума спектра, неоднородное уширение спектральных линий, тушение люминесценции, степень поляризации люминесценции, а также изменение степени димеризации молекул-зондов. Метод применен для визуализации неоднородностей и исследования поверхностей разной природы с изменяющейся степенью гетерогенности, а также для исследования тонких органических пленок. С помощью люминесцентных молекулярных зондов измерено изменение степени неоднородности поверхности твердого тела и тонких пленок при различных воздействиях: заряде поверхностных дефектов полупроводника, образование дополнительных дефектов на поверхности, переполяризация сегнетоэлектрических пленок, структурные и фазовые переходы. Показана перспективность метода люминесцентных молекулярных зондов для исследования таких сложных процессов в полупроводниках и диэлектриках.

6. Локальные электрические поля способны влиять на кластерную структуру (степень упорядоченности) тонких органических пленок на поверхности твердого тела. Методами малоуглового рентгеновского рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии, оптического поглощения и флуоресценции показана возможность управления структурой тонких ленгмюровских пленок на поверхности твердого тела путем электронных и оптических воздействий. Заряде поверхностных дефектов полупроводника способно значительно упорядочивать первые слои ленгмюровской пленки и приводить к увеличению радиуса вертикальной корреляции в пленке (связанной с кон-

формностью шероховатостей, относящихся к различным интерфейсам). При этом сформировавшиеся первые слои ленгмюровской пленки задают и структуру последующих слоев. Соответственно, перестройка наименее упорядоченной области пленки, примыкающей к подложке, приводит к изменению структуры всей плёнки в целом, что подтверждается оптическими методами.

7. Детальные исследования тонких пленок активных органических молекул с помощью комплекса методов раскрыли характерные свойства ЛБ пленок органических сегнетоэлектриков, полупроводников и жидких кристаллов, критически важные для их использования в микро- и наноэлектронике и оптоэлектронике. Структурные перестройки и фазовые переходы в тонких ЛБ пленках активных органических молекул – сегнетоэлектриков (поливинилиденфторид с трифторэтиленом), полупроводников (фталоцианин ванадила) и жидких кристаллов (паратетрадецилоксибензилиденамино-2-метилбутилцианоцинномата) меняют оптические свойства таких систем.

8. Оптическим методом обнаружено наличие фазового перехода из фазы I в фазу II в ЛБ пленках органического полупроводника фталоцианина ванадила при нагреве до температур выше 373 К. Зарегистрировано наличие жидкокристаллической сегнетоэлектрической мезофазы в сверхтонких (менее 10 нм) ЛБ пленках смектического жидкого кристалла паратетрадецилоксибензилиденамино-2-метилбутилцианоцинномата в достаточно широком диапазоне температур, а также фазовый переход сегнетоэлектрик-параэлектрик в этих пленках при повышении температуры до 340–350 К. Сильное влияние переполяризации органических пленок (например, поливинилиденфторида с трифторэтиленом) и фазовых переходов в них на оптические характеристики самих пленок и внедренных в них молекул красителей позволяет говорить о возможности создания на их основе новых материалов с управляемыми свойствами для нелинейной оптики, микроэлектроники и молекулярной электроники.

ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, РИНЦ, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности:

1. Zaitsev V. Comparative study: Catalytic activity and rhodamine dye luminescence at the surface of TiO₂-based nanoheterostructures / Konstantinova E., Zaitsev V., Mari-kutsa A., Ilin A. // *Symmetry*. – 2021. – V. 13, no. 9. – P. 1758(1)-1758(12). IF= 2.94 (WoS) (Вклад автора 0.3).
2. Zaytsev V.B. Effect of PMMA polymer matrix on optical properties of CdSe nano-platelets / Saidzhonov B.M., Zaytsev V.B., Vasiliev R.B. // *Journal of Luminescence*. – 2021. – V. 237. – P. 118175(1)-118175(7), IF= 4.171 (WoS) (Вклад автора 0.3).
3. Zaytsev V.B. Nanosilicon stabilized with ligands: Effect of high-energy electron beam on luminescent properties / Aslanov L.A., Zaytsev V.B., Zakharov V.N. et al. // *Surface and interface analysis*. – 2020. – V. 52, no. 12 – P. 957-961. SJR=0.35 (Scopus) (Вклад автора 0.3).
4. Зайцев В.Б. Фотолюминесценция квантовых точек CdSe и CdSe/ZnS в аморфной и жидкокристаллической полимерных матрицах / Головань Л.А., Елопов А.В., Зайцев В.Б., Ежов А.А., Жигунов Д.М., Карпов О.Н., Шандрюк Г.А., Мерекалов А.С., Тальрозе Р.В. // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2020. – Т. 62, № 6. – С. 430–443.
Zaitsev V.B. Photoluminescence of CdSe and CdSe/ZnS quantum dots in amorphous and liquid-crystalline polymer matrices / Golovan L.A., Elopov A.V., Zaitsev V.B. et al. // *Polymer Science, Series A*. – 2020. – V. 62, no. 6. – P. 653–665. IF=1.38 (WoS) (Вклад автора 0.3).
5. Зайцев В.Б. Влияние параметров спиновых центров на фотоактивность нанокристаллического диоксида титана в видимой области спектра / Константинова Е.А., Зайцев В.Б., Миннеханов А.А. и др. // *Кристаллография*. – 2020. – Т. 65, № 1. – С. 130–137.
Zaitsev V.B. The effect of spin center parameters on the photoactivity of nanocrystal-line titanium dioxide in the visible spectral range / Konstantinova E.A., Zaitsev V.B., Minnekhanov A.A. et al. // *Crystallography Reports*. – 2020. – V. 65, no. 1. – P. 130–137 IF=0.67 (WoS) (Вклад автора 0.25).
6. Зайцев В.Б. Влияние полимера на спектр и кинетику фотолюминесценции квантовых точек селенида кадмия в аморфной и жидкокристаллической полимерных матрицах / Елопов А.В., Жигунов Д.М., Шандрюк Г.А. и др. // *Известия РАН, серия физическая*. – 2019. – Т. 83, № 1. – С. 41–45.
Zaytsev V.B. Effect of the polymer on the photoluminescent spectrum and kinetics of quantum dots of cadmium selenide in amorphous and liquid crystalline polymer ma-

- trices / Elopov A.V., Zaytsev V.B., Zhigunov D.M. et al. // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* – 2019. – V. 83, no. 1. – P. 32-36. SJR=0.238 (Scopus) (Вклад автора 0.25).
7. Зайцев В.Б. Наноматериалы на основе диоксида титана с высокой фотокаталитической активностью / Константинова Е.А., Кушников М.П., Зайцев В.Б. и др. // *Российские нанотехнологии.* – 2019. – Т. 14, № 5-6. – С. 8–15.
Zaitsev V.B. High photocatalytic activity nanomaterials based on titanium dioxide / Konstantinova E.A., Kushnikov M.P., Zaitsev V.B. et al. // *Nanotechnologies in Russia.* – 2019. – V. 14, no. 5-6. – P. 190-196. IF=0.626 (Вклад автора 0.2).
 8. Zaytsev V. Highly sensitive ZnO(Ga, In) for sub-ppm level NO₂ detection: effect of indium content / Vorobyeva N., Rumyantseva M., Filatova D. et al. // *Chemosensors.* – 2017. – V. 5, no. 2. – P. 18(1)–18(11). IF=4.23 (WoS) (Вклад автора 0.2).
 9. Zaytsev V.B. Doping effects on electrical and optical properties of spin-coated ZnO thin films / Vorobyeva N.A., Rumyantseva M.N., Vasiliev R.B. et al. // *Vacuum.* – 2015. – V. 114. – P. 198-204. IF=4.11 (WoS) (Вклад автора 0.2).
 10. Zaytsev V.B. Optical and Photoelectrical Properties of Nanocrystalline Indium Oxide / Forsh E.A., Zaytsev V.B., Martyshov M.N. et al. // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics.* – 2015. – V. 9, no. 6. – P. 762-765. IF=0.697 (WoS) (Вклад автора 0.3).
 11. Зайцев В.Б. Влияние строения ленгмюровских пленок сополимера на протекание структурных фазовых переходов / Зайцев В.Б., Зайцева А.В., Левшин Н.Л., Юдин С.Г. // *Письма в ЖЭТФ.* – 2015. – Т. 102, № 2. – С. 130–134.
Zaitsev V.B. Effect of the texture of langmuir copolymer films on structural phase transitions / Zaitsev V.B., Zaitseva A.V., Levshin N.L., Yudin S.G. // *JETP Letters.* – 2015. – V. 102, no. 2. – P. 118-121. IF=1.4 (WoS) (Вклад автора 0.4).
 12. Zaytsev V.B. Optical and photoelectrical properties of nanocrystalline indium oxide with small grains / Forsh E.A., Abakumov A.M., Zaytsev V.B. et al. // *Thin Solid Films.* – 2015. – V. 595, Part A. – P. 25–31. IF=2.36 (WoS) (Вклад автора 0.2).
 13. Зайцев В.Б. Структура и электрофизические свойства пленок жидких кристаллов, изготовленных по ленгмюровской технологии / Зайцева А.В., Зайцев В.Б., Левшин Н.Л. и др. // *Физика твердого тела.* – 2014. – Т. 56, № 2. – С. 371-374.
Zaitsev V.B. Structure and electrical properties of liquid crystal films grown by the langmuir technology / Zaitsev V.B., Zaitseva A.V., Levshin N.L. et al. // *Physics of the Solid State.* – 2014. – V. 56, no. 2. – P. 376-379. IF=0.848 (WoS) (Вклад автора 0.2).
 14. Зайцев В.Б. Влияние способов приготовления на свойства тонких пленок жидких кристаллов / Зайцев В.Б., Зайцева А.В., Левшин Н.Л. и др. // *Журнал физической химии.* – 2014. – Т. 88, № 9. – С. 1419–1424.

- Zaitsev V.B. Effect of the synthetic procedure on the properties of thin films of liquid crystals / Zaitsev V.B., Zaitseva A.V., Levshin N.L. et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – VI. 88, no. 9. – P. 1585-1589. IF=0.252 (WoS) (Вклад автора 0.2).
15. Зайцев В.Б. Изменение оптических и электрофизических свойств ленгмюровских пленок жидких кристаллов при сегнетоэлектрическом фазовом переходе / Зайцев В.Б., Левшин Н.Л., Хлыбов С.В., Юдин С.Г. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2013. – № 1. – С. 71–76.
Zaitsev V.B. Changes in the optical and electrophysical properties of langmuir films of liquid crystals upon a ferroelectric phase transition / Zaitsev V.B., Levshin N.L., Khlybov S.V., Yudin S.G. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2013. – V. 7, no. 1. – P. 67–71. IF=0.359 (WoS) (Вклад автора 0.4).
16. Зайцев В.Б. Изменение оптических свойств сверхтонких пленок жидкого кристалла ТДОБАМБЦЦ при фазовом переходе / Зайцев В.Б., Левшин Н.Л., Хлыбов С.В., Юдин С.Г. // Журнал физической химии. – 2013. – Т. 87, № 6. – С. 1045–1048.
Zaitsev V.B. Changes in the optical properties of ultrathin films of liquid crystals during phase transitions / Zaitsev V.B., Levshin N.L., Khlybov S.V., Yudin S.G. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – V. 87, no. 6. – P. 1035–1038. IF=0.252 (WoS) (Вклад автора 0.4).
17. Zaitsev V.B. Phase Transition in Super Thin Liquid Crystal Films / Zaitsev V.B., Levshin N.L., Khlybov S.V., Yudin S.G. // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2013. – V. 8, no. 2. – P. 188-192. IF=0.697 (WoS) (Вклад автора 0.4).
18. Zaitsev V.B. Pd nanoparticles on SnO₂(Sb) whiskers: Aggregation and reactivity in CO detection / Zhukova A.A., Romyantseva M.N., Zaitsev V.B. et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – V. 565. – P. 6–10. IF=6.37 (WoS) (Вклад автора 0.3).
19. Zaitsev V.B. SnO₂ Whiskers With Pd Nanoparticles For Sensor Applications / Zaitseva A.V., Zaitsev V.B., Romyantseva M.N. et al. // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics. – 2012. – V. 7, no. 6. – P. 607–613. IF=0.697 (WoS) (Вклад автора 0.3).
20. Zaitsev V.B. Changes in adsorption and optical properties of liquid crystal langmuir films at structural phase transition / Zaitsev V.B., Levshin N.L., Khlybov S.V., Yudin S.G. Crystallography Reports. – 2012. – V. 57, no. 7. – P. 934–938. IF=0.67 (WoS) (Вклад автора 0.4).
21. Зайцев В.Б. Изменение оптических свойств ленгмюровских плёнок ТДОБАМБЦЦ при фазовом переходе / Зайцев В.Б., Левшин Н.Л., Хлыбов С.В.,

- Юдин С.Г. Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2011. – Т. 66, № 1. – С. 49-52.
- Zaitsev V.B. Changes in optical properties of TDO BAM BCC langmuir films during a phase transition / Zaitsev V.B., Levshin N.L., Khlybov S.V., Yudin S.G. // Moscow University Physics Bulletin. – 2011. – V. 66, no. 1. – P. 50–53. IF=0.536 (WoS) (Вклад автора 0.5).
22. Zaytsev V.B. Antimony doped whiskers of SnO₂ grown from vapor phase / Zaytsev V.B., Zhukova A.A., Romyantseva M.N. et al. // Journal of Crystal Growth. – 2010. – V. 312, № 3. – P. 386-390. IF=1.83 (WoS) (Вклад автора 0.4).
23. Зайцев В.Б. Изменение адсорбционных и оптических свойств сверхтонких легмюровских пленок фталоцианина ванадила вблизи фазового перехода / Зайцев В.Б., Левшин Н.Л., Юдин С.Г. // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2009. – № 2. – С. 82-85.
- Zaitsev V.B. Changes in adsorption and optical properties near the phase transition of super thin vanadyl phthalocyanine langmuir films / Zaitsev V.B., Levshin N.L., Yudin S.G. // Moscow University Physics Bulletin. – 2009. – V. 64, no. 2. – P. 191–194. SJR=0.22 (Scopus) (Вклад автора 0.6).
24. Зайцев В.Б. Оптические методы в исследовании структурных перестроек в тонких органических пленках / Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Салецкий А.М. // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2009. – № 3. – С. 50-53.
- Zaytsev V.B. Optical methods in studies of structural transformations in thin organic films / Zaytsev V.B., Plotnikov G.S., Saletsky A.M. // Moscow University Physics Bulletin. – 2009. – V. 64, no. 3. – P. 287–290. SJR=0.22 (Scopus) (Вклад автора 0.8).
25. Зайцев В.Б. Образование и эволюция наноструктур на поверхности полупроводников при лазерном неупругом фотодеформировании / Емельянов В.И., Зайцев В.Б., Плотников Г.С. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 5. – С. 80-87.
- Zaitsev V.B. Formation and evolution of nanostructures on semiconductor surfaces in the process of laser-induced inelastic deformation / Emel'yanov V.I., Zaitsev V.B., Plotnikov G.S. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2008. – V. 2, no. 3. – P. 392–398. IF=0.359 (WoS) (Вклад автора 0.5).
26. Зайцев В.Б. Исследование процессов стеклования поверхностного слоя полистирола с помощью люминесцентных молекулярных зондов / Зайцева А.В., Зайцев В.Б., Рудой В.М. // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2007. – № 2. – С. 40-43. IF=0.485 (РИНЦ) (Вклад автора 0.7).
27. Зайцев В.Б. Димеризация люминесцентных молекулярных зондов на поверхности полистирола / Зайцева А.В., Зайцев В.Б., Рудой В.М. // Вестник МГУ. Серия

3. Физика. Астрономия. – 2007. – № 4. – С. 39-42. IF=0.485 (РИНЦ) (Вклад автора 0.7).
28. Zaitsev V. The testing of a semiconductor-based adsorption modified photosensitive sensor for its response to a volatile organic compound, oxygen, humidity and temperature / Zaitsev V., Rosty R., Kebbekus B. // *Sensors & Actuators - Part B - Chemical sensors*. – 2005. – V. 107. – P. 347-352. IF=9.22 (WoS) (Вклад автора 0.7).
29. Зайцев В.Б. Особенности фотолюминесценции органических молекул в пористом кремнии / Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Рябчиков Ю.В. // *Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия*. – 2004. – № 5. – С. 29-31. IF=0.485 (РИНЦ) (Вклад автора 0.7).
30. Zaitsev V.B. The study of Polystyrene Surface Layer Glass Transition by Luminescent Molecular Probes / Zaitseva A.V., Zaitsev V.B., Rudoy V.M. // *Surface science*. 2004. – V. 566-568, Part 2. – P. 821-825. IF=2.07 (WoS) (Вклад автора 0.7).
31. Зайцев В.Б. Генезис наноразмерных дефектов и разрушений в GaAs при многократном квазистатическом фотодеформировании микронных областей полупроводника / Винценц С.В., Зайцева А.В., Зайцев В.Б., Плотников Г.С. // *Физика и техника полупроводников*. – 2004. – Т. 38, № 3. – С. 257-264.
Zaitsev V.B. Genesis of nanoscale defects and damage in GaAs subjected to multi-phase quasi-static photostrains in micrometer-sized regions of semiconductor / Vintsents S.V., Zaitseva A.V., Zaitsev V.B., Plotnikov G.S. // *Semiconductors*. 2004. – V. 38, no. 3. – P. 245-252. IF=0.660 (WoS) (Вклад автора 0.3).
32. Зайцев В.Б. Исследование гетерогенности сегнетоэлектрических пленок Ленгмюра–Блоджетт с помощью молекулярных зондов / Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Руднева С.А. // *Химическая физика*. – 2003. – Т. 22, № 3. – С. 84-87. IF=0.869 (РИНЦ) (Вклад автора 0.7).
33. Зайцев В.Б. Влияние заряженных поверхностных электронных состояний на структуру тонких плёнок Ленгмюра–Блоджетт на поверхности полупроводников / Беляев В.В., Зайцев В.Б., Панова Т.В. и др. // *Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия*. – 2002. – № 1. – С. 44-48. IF=0.485 (РИНЦ) (Вклад автора 0.5).
34. Зайцев В.Б. Низкопороговое дефектообразование и модификации реальных поверхностей германия при упругих и упруго-пластических воздействиях импульсного лазерного луча / Винценц С.В., Зайцев В.Б., Зотеев А.В. и др. // *Физика и техника полупроводников*. – 2002. – Т. 36, № 8. – С. 947-952.
Zaitsev V.B. Low-threshold defect formation and modification of ge surface layer under elastic and elastoplastic pulsed laser effects / Vintsents S.V., Zaitsev V.B., Zoteev A.V. et al. // *Semiconductors*. – 2002. – V. 36. – P. 883–888. IF=0.660 (Вклад автора 0.5).

35. Zaitsev V.B. Use Of Vibronic Phenomena In Adsorption Phase For Developing Of Semiconductor Gas Sensors / Zaitsev V.B., Kebbecus B. // *Materials science*. – 2002. – V. 20, no. 3. – P. 29-37. IF=0.508 (WoS) (Вклад автора 0.9).
36. Zaitsev V.B. Optical Properties of Ferroelectric Lanmuir-Blodgett Films Impregnated With Dye Molecules / Zaitsev V.B., Nevzorov A.N., Plotnikov G.S. // *Materials science*. – 2002. – V. 20, no. 3. – P. 58-63. IF=0.508 (WoS) (Вклад автора 0.7).
37. Зайцев В.Б. Исследование структурных перестроек в тонких органических пленках с помощью молекулярных зондов / Зайцев В.Б., Пестова С.А., Плотников Г.С. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2001. – № 11. – С. 53-57. IF=0.330 (РИНЦ) (Вклад автора 0.7).
38. Зайцев В.Б. Штарковские сдвиги полосы флуоресценции молекул красителей, адсорбированных в сегнетоэлектрических пленках Ленгмюра-Блоджетт / Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Руднева С.А. // *Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия*. – 2001. – № 6. – С. 54-58. IF=0.485 (РИНЦ) (Вклад автора 0.7).
39. Зайцев В.Б. Изменение адсорбционных свойств и спектров флуоресценции при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в пленках Ленгмюра-Блоджетт / Зайцев В.Б., Левшин Н.Л., Пестова С.А. и др. // *Химическая Физика*. – 2000. – № 5. – С. 86-91. IF=0.869 (РИНЦ) (Вклад автора 0.5).
40. Zaitsev V.B. The use of vibronic resonance phenomena in semiconductor gas sensors / Zaitsev V.B., Panova T.V. // *Applied Surface Science*. – 2000. – V. 167. – P. 184-190. IF=7.39 (WoS) (Вклад автора 0.9).
41. Zaitsev V.B. The Ion Phenomena on Semiconductor and Dielectric Surfaces with Photoacids / Zaitsev V.B. // *Surface Science*. – 1999. – V. 1-3, № 433-435. – P. 904-908. IF=2.07 (WoS) (Вклад автора 1).
42. Зайцев В.Б. Влияние адсорбции на фотосенсибилизированную проводимость тонких пленок сульфида кадмия / Зайцев В.Б., Зотеев А.В., Панова Т.В., Плотников Г.С. // *Химическая Физика*. – 1999. – № 9. – С. 35-38. IF=0.869 (РИНЦ) (Вклад автора 0.6).
43. Зайцев В.Б. Взаимосвязь протонных и электронных процессов на поверхности полупроводника / Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Ольшанский Д.И., Плотников Г.С. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 1998. – № 7. – С. 82-98. IF=0.330 (РИНЦ) (Вклад автора 0.6).
44. Зайцев В.Б. Протоны в качестве источников флуктуационных полей на межфазной границе диэлектрик – полупроводник / Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Ольшанский Д.И., Плотников Г.С. // *Химическая физика*. – 1998. – № 12. – С. 29-32. IF=0.869 (РИНЦ) (Вклад автора 0.6).
45. Зайцев В.Б. Роль протонов в зарядении поверхности полупроводника / Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Ольшанский Д.И., Плотников Г.С. // *Вестник МГУ. Серия 3*.

- Физика. Астрономия. – 1997. – № 2. – С. 24-28. IF=0.485 (РИНЦ) (Вклад автора 0.6).
46. Зайцев В.Б. Влияние поверхности на диссоциацию молекул фотокислот / Зайцев В.Б., Ольшанский Д.И. // Журнал физической химии. – 1996. – № 6. – С. 1148-1151.
Zaytsev V.B. Effect of the surface nature on the dissociation of molecules of 2-naphthol-6-sulfonic acid sodium salt / Zaytsev V.B., Ol'shanskii D.I. // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 1996. – V. 70, no. 6. – P. 1070–1073. IF=0.251 (WoS) (Вклад автора 0.8).
47. Зайцев В.Б. Межфазные электронные состояния в структурах германий-ленгмюровские пленки стеарата меди / Зайцев В.Б., Коновалов О.В., Плотников Г.С., Фейгин Л.А., Яковенко Д.Л. // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. – 1996. – № 4. – С. 52-58. IF=0.485 (РИНЦ) (Вклад автора 0.4).
48. Зайцев В.Б. Фотоиндуцированная протонная проводимость на поверхности кварца / Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Ольшанский Д.И., Плотников Г.С. // Химическая физика, 1995. – Т. 14, № 5. – С. 51-54. IF=0.869 (РИНЦ) (Вклад автора 0.6).
49. Зайцев В.Б. Спектры адсорбированных молекул красителей на поверхности структур кремний – сегнетоэлектрик / Зайцев В.Б., Петров А.В., Петрухин А.Г., Старостин В.В. // Химическая физика. – 1994. – Т. 13, № 6. – С. 106-110. IF=0.869 (РИНЦ) (Вклад автора 0.6).
50. Зайцев В.Б. Влияние подложки на спектральные характеристики флуоресценции адсорбированных молекул красителей / Беспалов В.А., Зайцев В.Б., Левшин Л.В. и др. Журнал прикладной спектроскопии. – 1992. – Т. 56. – С. 787-792.
Zaitsev V.B. Influence of substrate on the spectroscopic characteristics of the fluorescence of adsorbed dye molecules / Bepalov V.A., Zaitsev V.B., Levshin L.V. et al. // Journal of Applied Spectroscopy – 1992. – Vol. 5. – P. 478–483. SJR=0.204 (Scopus) (Вклад автора 0.3).
51. Зайцев В.Б. Вибронные эффекты в поверхностных фазах и молекулярная электроника / Зайцев В.Б., Зотеев А.В., Киселев В.Ф., Плотников Г.С. // Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия. – 1992. – № 2. – С. 3-18. IF=0.485 (РИНЦ) (Вклад автора 0.5).
52. Зайцев В.Б. Использование вибронных эффектов с целью повышения селективности полупроводниковых сенсоров для газового анализа / Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Плотников Г.С. // Химическая физика. – 1992. – Т. 11, № 8. – С. 1081-1085. IF=0.869 (РИНЦ) (Вклад автора 0.6).
53. Зайцев В.Б. Штарковские сдвиги полосы флуоресценции молекул красителей, адсорбированных на поверхности полупроводника / Зайцев В.Б., Жидомирова

С.Г., Плотников Г.С. // Химическая физика. – 1990. – Т. 9, № 4. – С. 485-492. IF=0.869 (РИНЦ) (Вклад автора 0.5).

54. Зайцев В.Б. Колебательная дезактивация молекул красителя на поверхности полупроводников в присутствии примесных адсорбированных молекул / Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Плотников Г.С., Понамарев Ю.Е. // Химическая физика. – 1990. – Т. 9, № 9. – С. 1201-1205. IF=0.869 (РИНЦ) (Вклад автора 0.8).

55. Зайцев В.Б. Влияние фотовозбужденных адсорбированных молекул красителя на фазовый переход полупроводник – металл / Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Левшин Н.Л. и др. // Доклады Академии наук СССР. – 1989. – Т. 304, № 3. – С. 649-652 IF=0.547 (РИНЦ) (Вклад автора 0.4).

56. Зайцев В.Б. Изучение взаимодействия фотовозбужденных адсорбированных молекул с локальными заряженными центрами / Зайцев В.Б., Левшин Л.В., Плотников Г.С., Салецкий А.М. // Химическая физика – 1988. – Т. 7. – С. 731-733. IF=0.869 (РИНЦ) (Вклад автора 0.3).

Книги

57. Зайцев В.Б. Микроэлектроника: основы молекулярной электроники / Плотников Г.С., Зайцев В.Б. – М.: 2022. – 166 с.

58. Зайцев В.Б. Физические основы молекулярной электроники / Плотников Г.С., Зайцев В.Б. – М.: 2000. – 164 с.

Глава в коллективной монографии

59. Zaytsev V.B. Tin Oxide Whiskers: Antimony Effect on Structure, Electrophysical, Optical and Sensor Properties / Zhukova, A.A., Rumyantseva, M.N., Zaytsev, V.B. et al. // Nanotechnological Basis for Advanced Sensors. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics / Reithmaier J., Paunovic P., Kulisch W., Popov C., Petkov P. (eds): Springer, Dordrecht. – 2011. – 545p.

Патенты

60. Зайцев В.Б. Чувствительный элемент сенсора для молекулярного анализа / Тимошенко В.Ю., Зайцев В.Б., Головань Л.А., Жигунов Д.М. – Патент РФ RU2524453. 27.07.2014, 12 с.

61. Зайцев В.Б. Чувствительный элемент сенсора для молекулярного анализа на основе щелевых кремниевых структур / Жигунов Д.М., Зайцев В.Б., Головань Л.А., Тимошенко В.Ю. – Патент РФ RU129296. 20.06.2013, 10 с.

Прочие публикации

62. Zaitsev V.B. Bio-sensing: the use of a novel sensitive optical detector / Linga K., Godik E., Levin E.V. et al. // SPIE, Proceedings V. 6083, Optical Fibers and Sensors for Medical Diagnostics and Treatment Applications VI. – 2006. – P. 60830F(1)-60830F(10). (Вклад автора 0.3).

63. Zaitsev V.B. Novel sensor for ultrasensitive and single-molecule detection / Linga K., Godik E., Krutov J. et al. // SPIE, Proceedings V. 6092, Ultrasensitive and Single-

- Molecule Detection Technologies. – 2006. – P. 60920X(1)-60920X(10). (Вклад автора 0.3).
64. Зайцев В.Б. Структура и фотоэлектрические свойства тонких пленок CdS, полученных химическим осаждением из водного раствора и выращенных под ленгмюровским монослоем жирной кислоты / Зайцев В.Б., Зотеев А.В., Клечковская В.В. и др. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2001 – Т. 1., № 4. – Приложение. С. 43 – 46. (Вклад автора 0.2).
65. Зайцев В.Б. Исследование тонких пленок органических и неорганических сегнетоэлектриков с помощью молекулярных зондов / Зайцев В.Б., Плотников Г.С., Пестова С.А. // Бутлеровские сообщения. – 1999. – Т. 1, № 2. – Приложение. С. 98 – 104. (Вклад автора 0.8).
66. Зайцев В.Б. Заряженные состояния в сегнетоэлектрических пленках на поверхности полупроводника / Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Петрухин А.Г. и др. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1995. – № 10. – С. 71-79.
67. Зайцев В.Б. Сенсibilизация ионной миграции на поверхности диоксида кремния молекулами красителей / Зайцев В.Б., Козлов С.Н., Родионова Е.В. // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1993. – № 3. – С. 85-88. (Вклад автора 0.6).
68. Зайцев В.Б. Диагностика поверхности ВТСП методом молекулярной флуоресценции / Данилкин А.А, Зайцев В.Б., Киселев В.Ф. и др. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1991. – Т. 4, № 4. – С. 712 -715. (Вклад автора 0.8).
69. Зайцев В.Б. Диагностика и управление поверхностными состояниями в структурах диэлектрик - полупроводник с помощью люминесцирующих молекулярных зондов / Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Плотников Г.С. // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. – 1991. – № 20. – С. 71-78. (Вклад автора 0.6).
70. Зайцев В.Б. Электронные поверхностные состояния на $YBa_2Cu_3O_{7.8}$ / Данилкин А.А., Висков А.С., Зайцев В.Б., Петров А.В. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. – 1990. – Т. 3, № 5. – С. 968-972. (Вклад автора 0.5).
71. Зайцев В.Б. Снижение температуры фазового перехода металл - полупроводник под действием света в системе VO_2 – краситель / Зайцев В.Б., Киселев В.Ф., Левшин Н.Л. и др. // Препринт №7. Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова. – 1988. – Т. 29. – 6 с. (Вклад автора 0.6).