

**НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

**Факультет електроніки
Кафедра мікроелектроніки**

До захисту допущено:

В.о. завідувача кафедри

_____Дмитро ТАТАРЧУК

«__» _____ 20__р.

Дипломна робота
на здобуття ступеня бакалавра
за освітньо-професійною програмою «Мікро- та наноелектроніка»
спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»
на тему: «Електрофізичні властивості тонких шарів меланіну»

Виконав:

студент IV курсу, групи ДП-91

Персунов Дмитро Олександрович _____

Керівник: доц.каф.МЕ, к.т.н.,

Обухова Тетяна Юріївна _____

Консультант з нормоконтролю: ст.викл.каф.МЕ, к.т.н.,

Королевич Любомир Миколайович _____

Консультант з інформаційних питань: доц. каф.МЕ, к.т.н.,

Діденко Юрій Вікторович _____

Рецензент: доц.каф.ЕІ, к.т.н.,

Казміренко Віктор Анатолійович _____

Засвідчую, що у цій дипломній роботі немає
запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент _____

Київ – 2023 року

**Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»**

Факультет електроніки

Кафедра мікроелектроніки

Рівень вищої освіти – перший (бакалаврський)

Спеціальність – 153 «Мікро- та наносистемна техніка»

Освітньо-професійна програма «Мікро- та наноелектроніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ

В.о. завідувача кафедри

_____ Дмитро ТАТАРЧУК

«___» _____ 20__р.

ЗАВДАННЯ

**на дипломну роботу студенту
Персунову Дмитру Олександровичу**

1. Тема роботи «Електрофізичні властивості тонких шарів меланіну», керівник роботи Обухова Тетяна Юріївна, доц.каф.МЕ, к.т.н., б/з, затверджені наказом по університету від «___» _____ 20__р. № _____
2. Термін подання студентом роботи 6 червня 2023
3. Вихідні дані до роботи
 1. Тонкі шари меланіну розведенням 8:2, 5:5, 1:9 нанесені на зустрічно-штиркову структуру
4. Зміст роботи
 1. Меланін
 2. Застосування меланіну
 3. Дослідження електрофізичних властивостей меланіну
5. Перелік ілюстративного матеріалу (із зазначенням плакатів, презентацій тощо)
 1. Презентація до захисту роботи

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 17 квітня 2023

Календарний план

№ з/п	Назва етапів виконання дипломної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Отримання завдання	10.02.23	
2	Пройти інструктаж з ТБ для тих хто в НДІ Електроніки та мікросистемної техніки.	17.04.23	
3	Робота з літературою згідно з темою.	01.05.23	
4	Виготовлення зразків.	08.05.23	
5	Вимірювання вольт-амперних характеристик виготовлених зразків.	15.05.23	
6	Обробка результатів вимірювань.	22.05.23	
7	Оформлення дипломної роботи	29.05.23	

Студент

Дмитро ПЕРСУНОВ

Керівник

Тетяна ОБУХОВА

АНОТАЦІЯ

Бакалаврської дипломної роботи Персунова Дмитра Олександровича на тему:
“ Електрофізичні властивості тонких шарів меланіну”

Дипломна робота присвячена дослідженню електрофізичних властивостей тонких шарів меланіну для порівняння характеристик та властивостей при різній обробці матеріалу. Актуальність теми була зумовлена тим, що меланін демонструє напівпровідникові властивості, які залежать від способу отримання та конфігурації. Існують обмежені дані, щодо провідності та властивостей саме рослинного еумеланіну, ще раз підкреслює актуальність дослідження саме цього різновиду меланіну.

Метою дипломної роботи є дослідження електрофізичних властивостей тонких шарів меланіну, порівняння їх в залежності від обробки зразка та вимірювання температурних характеристик.

В ході роботи було виготовлені зразки, на зустрічно-штирьову структуру був нанесений тонкий шар розчину меланіну з різною концентрацією. Знято вольт-амперні характеристики зразків після кожної обробки та виміряні температурні характеристики зразків.

В результаті був досліджений механізм провідності меланіну та вплив гідратації, визначена питома провідність рослинного меланіну та температурні залежності, які вказують на складні механізми провідності.

Загальний обсяг роботи – 52 сторінки, 32 рисунків, 2 таблиць, 30 бібліографічні найменування.

Ключові слова: меланін, еумеланін, напівпровідник, ВАХ еумеланіну, питома провідність еумеланіну, оіпр еумеланіну, гідратація еумеланіну.

ANNOTATION

For the bachelor's degree work of Persunov Dmytro Oleksandrovich on
“Electrophysical properties of thin layers of melanin”

The work is devoted to the study of the electrophysical properties of thin layers of melanin to compare the characteristics and properties of the material during different processing. The topicality of the topic was determined by the fact that melanin exhibits semiconducting properties that depend on the method of obtaining and configuration. There are limited data on the conductivity and properties of plant eumelanin, which once again emphasizes the relevance of research on this type of melanin.

The aim of the thesis is to study the electrophysical properties of thin layers of melanin, compare them depending on sample processing and measure temperature characteristics.

In the course of the work, samples were made, a thin layer of melanin solution with different concentrations was applied to the counter-pin structure. The current-voltage characteristics of the samples were taken after each period and the temperature characteristics of the samples were measured.

As a result, the mechanism of melanin conductivity and the effect of hydration were investigated, the specific conductivity of plant melanin and temperature dependences, which indicate complex conduction mechanisms, were determined.

The total amount of work – 52 pages, 32 figures, 2 tables, 30 bibliographic titles.

Keywords: melanin, eumelanin, semiconductor, IAC of eumelanin, specific conductivity of eumelanin, oipr of eumelanin, hydration of eumelanin.

ЗМІСТ

ЗМІСТ	6
ВСТУП.....	7
ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ	8
1 МЕЛАНІН.....	9
1.1 Структура	9
1.2 Хімічна структура.....	11
1.3 Спосіб виготовлення	14
1.4 Біоелектричний потенціал	16
2 ЗАСТОСУВАННЯ	18
2.1 Застосування поза електронікою	18
2.2 Застосування в мікроелектроніці	19
2.3 Застосування як електронні сенсорні пристрої	23
2.4 Застосування в біоелектроніці.....	28
2.5 Температурні залежності провідності	31
2.6 Висновок до розділу 2	33
3 ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕЛАНІНУ.....	35
3.1 Отримання та характеристика зразків	35
3.2 Зняття ВАХ.....	37
3.3 Розрахунок опору.....	39
3.4 Температурні залежності	44
ВИСНОВОК.....	49
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	50

ВСТУП

Меланіни — це сімейство аморфних полімерів, що складається з L-дофа, DHI, DHICA, їх редокс-форм та інших проміжних сполук. Окрім виконання таких біологічних функцій, як фотозахист і пігментація, ці полімери цікаві для застосування в оптоелектронних пристроях завдяки своїй неправильній π -спряженій структурі.

Меланін є дешевим, природним, м'яким, біологічно розкладним і біосумісним матеріалом з унікальними властивостями, такими як широкосмугове поглинання УФ-видимого світла, змішана електронно-іонна провідність і залежна від стану гідратації електропровідність. На додаток до цих чудових властивостей, меланіном можна маніпулювати, щоб утворити справді рівномірні та міцні тонкі плівки, що є необхідною умовою для застосування в електронних пристроях. Цей біоматеріал може діяти як наноносій або самотійно для використання в різноманітних біомедичних застосуваннях, таких як візуалізація, контрольоване вивільнення ліків, біоінженерія та біоелектроніка, застосування антиоксидантів і тераностика.

Успішне поєднання електроніки з біологією є наступним рубежем для мікроелектроніки та нанотехнологій. Меланін, природний кон'югований полімер, що складається з різних структурних субодиниць, може бути ідеальним кандидатом для такого сполучення. У твердому стані великий широкосмуговий молярний коефіцієнт ослаблення меланіну у видимій частині спектру передбачає потенційне застосування як напівпровідника для збору світла та виявлення світла. Крім того, було показано, що провідність меланіну збільшується з гідратацією, що робить цей полімер неправильної форми гібридним електронно-протонним провідником. Хоча точний механізм передачі заряду в меланіні недостатньо вивчений, залежність провідності від гідратації була використана для пристроїв на основі меланіну в різних ролях, таких як датчики вологості та детектори рН.

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

ФП – фотопровідність.

MDAS - напівпровідник Мотта-Девіса

TSDC - термостимульовані струми деполяризації

vdP - електрод Ван дер Пау

RH - відносна вологість

EGFET - Польові транзистори з розширеним затвором

I_{DS} - струм джерело-сток

EIS - спектроскопія електрохімічного опору

RMS - індикатор шорсткості

V, В - вольт (одиниця вимірювання електричної напруги)

1 МЕЛАНІН

1.1 Структура

Меланіни, як пігменти, є важливими біомакромолекулами, які можна знайти в живих організмах, таких як людська шкіра, волосся, очі, внутрішнє вухо і навіть мозок. Залежно від складу та структурних відмінностей їх можна в основному класифікувати на чорний або коричневий азотистий еумеланін, жовтий або червонувато-коричневий сірчаний феомеланін і нейромеланін проміжного типу. Цей клас пігментів привертає велику увагу біофізиків через те, що, окрім своїх біологічних функцій, вони виявляють цікаві фізичні властивості.

Меланіни показали відносно високу електропровідність [1], що дозволило припустити, що вони можуть діяти як аморфні органічні напівпровідники. Подальше дослідження виявило їх поведінку перемикання порогів, що є вирішальним для електронного пристрою. Вони мають потужне широкосмугове оптичне поглинання УФ-видимого діапазону та фотопровідність (ФП). Тому вони вважаються органічними напівпровідниками з перспективним майбутнім застосуванням у матеріалознавстві. Однак основною перешкодою в галузі досліджень було те, що меланіни нелегко розчиняються у звичайних стандартних розчинниках, що ускладнює осадження однорідних плівок та їх структурну характеристику.

Складність системи несе за собою складності у встановленні функціонального зв'язку та структури. Останні досягнення в методах ізоляції, очищення, синтезу, методах візуалізації, а також різноманітних методах визначення характеристик знову прискорили дослідницьку діяльність цієї цікавої системи [2]. Морфологія плівок меланіну також потребує вирішення певного списку питань. Цей список вміщає в собі умови, такі як: тонкоплівковий процес і підкладка, джерело, умови солюбілізації, очищення, експериментальні умови. Беручи до уваги велику кількість просторових конформацій, буде виявлена

відсутність загально прийнятої моделі. Конформації можуть приймати мономер меланіну. Модель описує вторинну структуру молекулярних блоків.

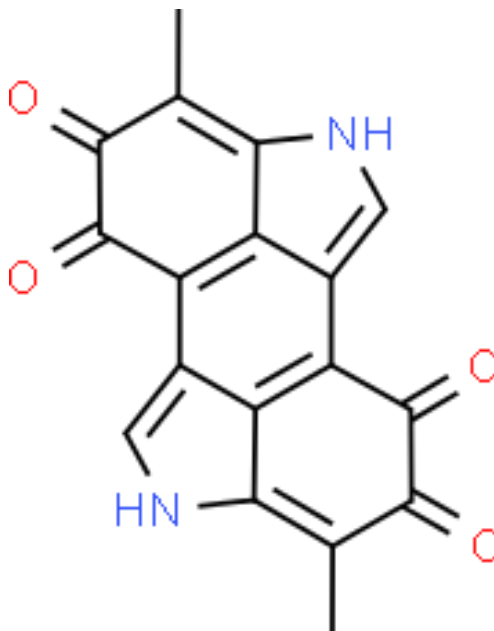


Рисунок 1.1 – Молекулярна структура меланіну.[2]

Властивості плівок меланіну, а саме ефективний механізм і поведінка фотопровідності, є предметом суперечок [3]. Головним завданням є нанесення тонких плівок на відповідні підкладки. Органічні тонкі плівки, у розчиненому стані, досить легко обробляти, тому що вони не вимагають високого вакууму, на відміну від інших неорганічних плівок. Властивості тонких плівок меланіну важко контролювати через значну залежність від розчинників, методів приготування та підкладок. Методи лиття або спінювання є одними з найбільш часто використовуваних методів, але вони не можуть гарантувати загальну однорідність плівки, головним чином через відсутність легколетких розчинників меланіну.

1.2 Хімічна структура

Функціонально меланіни відіграють певну роль у визначенні зовнішнього вигляду організмів. Протягом тисяч років організми еволюціонували, щоб регулювати вміст меланіну в тканинах, щоб модулювати колір відповідно до вимог навколишнього середовища. У комах меланін у зовнішньому шарі екзоскелета може маскуватися з навколишнім середовищем. В них меланін відіграє важливу роль у забарвленні, загоєнні ран і вродженому імунітеті [4]. У великих організмах, таких як птахи, меланін регулює величезну різноманітність кольорів пір'я, яке можна використовувати для різноманітних цілей, таких як реклама, захист і маскування [4]. Серед ссавців і людей вміст меланіну безпосередньо пов'язаний з кольором шкіри та волосся, причому вищий вміст меланіну пов'язаний із більш темними атрибутами [4].

Визначити структуру меланін, пігмент який відкрили століття тому, було важко. Це пов'язано з нерозчинністю у воді в широкому діапазоні рН, нерегулярним розташуванням складових субодиниць і відсутністю надійних методів очищення цих складових [5]. Це пов'язано з нерозчинністю у воді в широкому діапазоні рН, нерегулярним розташуванням складових субодиниць і відсутністю надійних методів очищення цих компонентів [5]. Меланін в основному складається з субодиниць DHI (5,6-дигідроксиіндолу), з'єднаних у положеннях 2, 3, 4 і 7. Синтез меланіну *in vitro* був детально розглянутий у літературі [5]. Коротко, L-тирозин окислюється до L-дopa, яка автоматично окислюється з утворенням DHI та DHICA (5,6-дигідроксиіндол-2-карбонова кислота). І DHI, і DHICA можуть додатково окислюватися, що призводить до утворення окисленого піролу. Крім того, DHI та DHICA існують у трьох окислювально-відновних станах відповідно, що призводить до неправильних структур полімеру. На додаток до L-dopa, DHI, DHICA та їх різних окислювально-відновних станів, кінцеві зразки меланіну також містили їхні піроли, що призвело до високоаморфної канонічної структури великої дії (рис. 1.2).

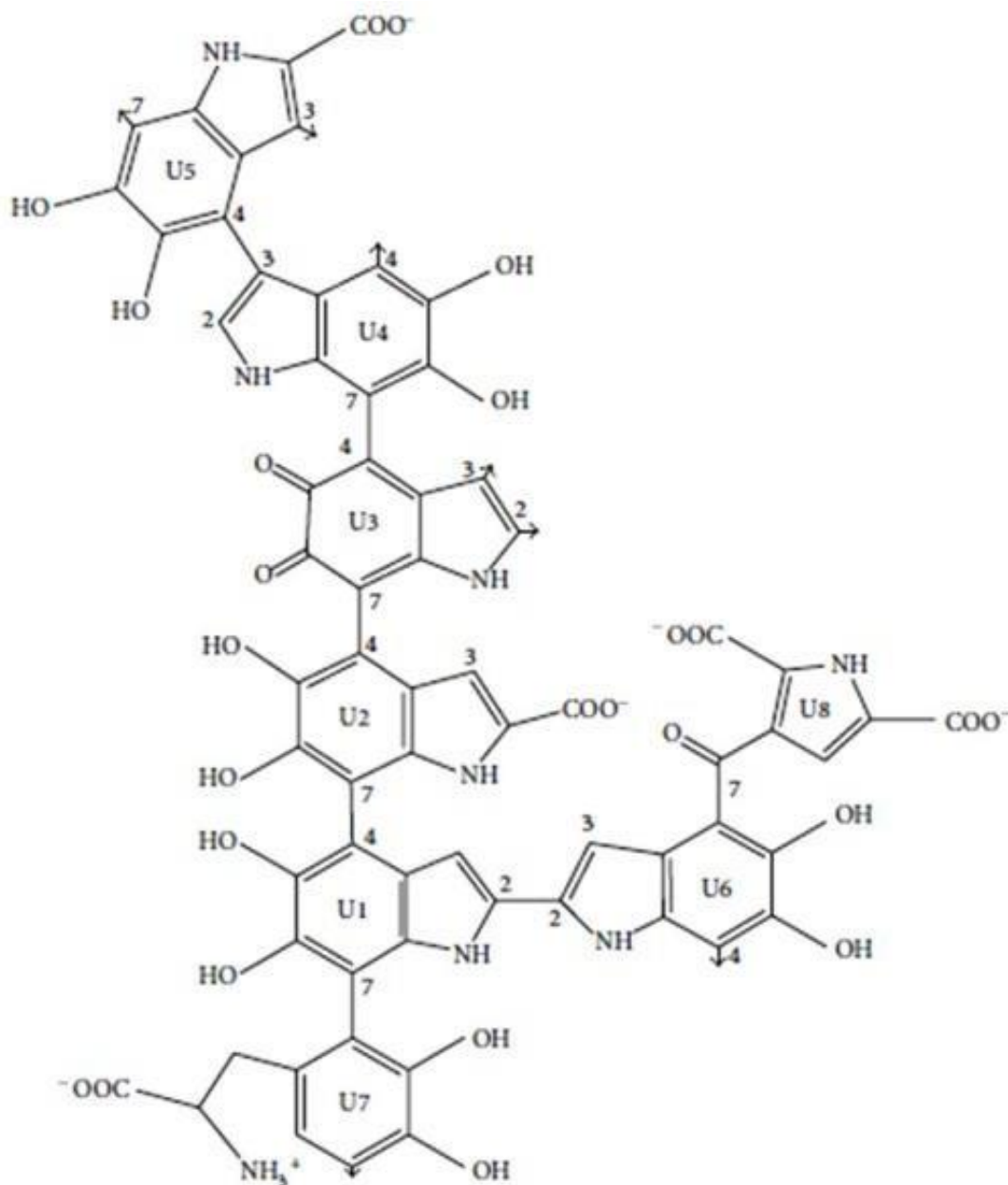


Рисунок 1.2 - Двовимірна структура меланіну[5]

Через це, впливати на точний відсоток всіх мономерів дуже важко. Під час полімеризації фактори навколишнього середовища можуть сприяти на значні структурні зміни меланіну. На рис. 1.2 представлена схематична діаграма структури цих мономерів [6]. Наведені дослідження [6] вказують на те, що структура меланіну була організована у вигляді складених листів з вертикальною відстанню між 3,5 і 4 Å, що означає π -стекування [6]. Таким чином, також показано, що меланін, отриманий з різних джерел, має різні спектри FT-IR

(інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є) [6]. Наприклад, у синтетичному меланіні, отриманому з р-кумарину, спостерігався пік 1224 см^{-1} , пов'язаний із зв'язками С-О-С. Однак цей пік був відсутній у меланіні, отриманому з вівса (рис. 1.3).

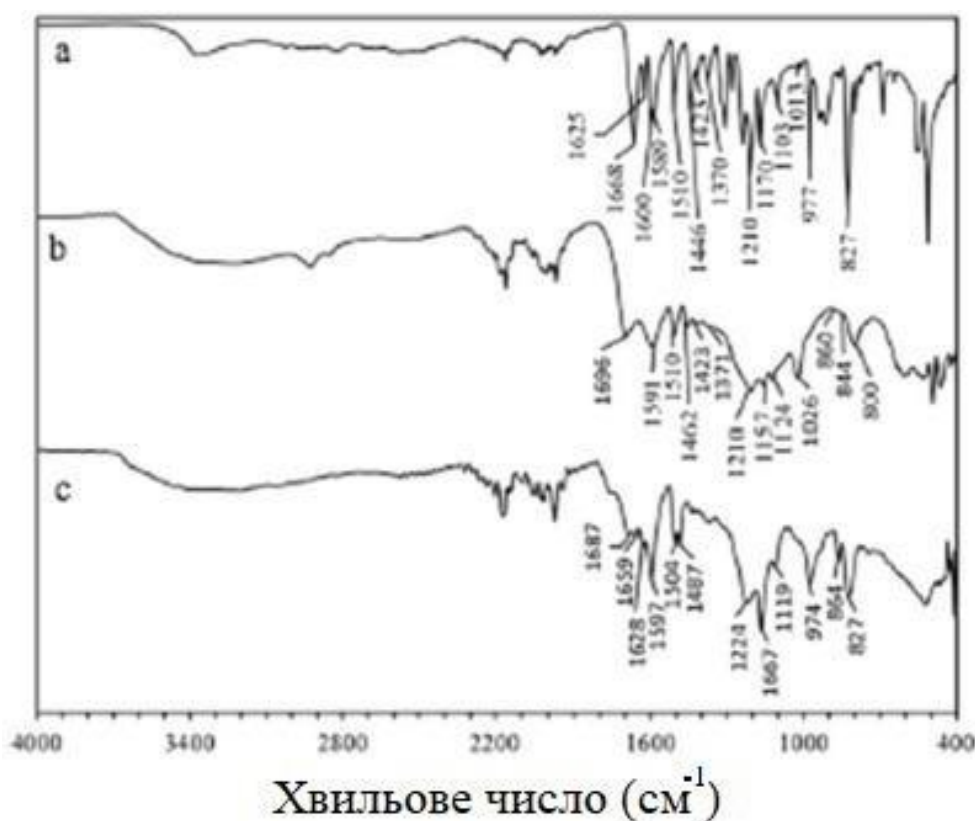


Рисунок 1.3 - Спектри FT-IR

(а) р-кумарової кислоти, (b) меланіну, отриманого з вівса, (с) меланіну, синтезованого в лабораторії

Коли спектроскопія комбінаційного розсіювання виконується на меланіні (рис. 1.4), піки, які відображають наявність зв'язку С=С у пірольних кільцях, розтягування зв'язків С=N в індолах, розтягування пірролоподібної субодиниці, розтягування С-ОН та ароматичних С–С спостерігається розтягнення N-зв'язку [5].

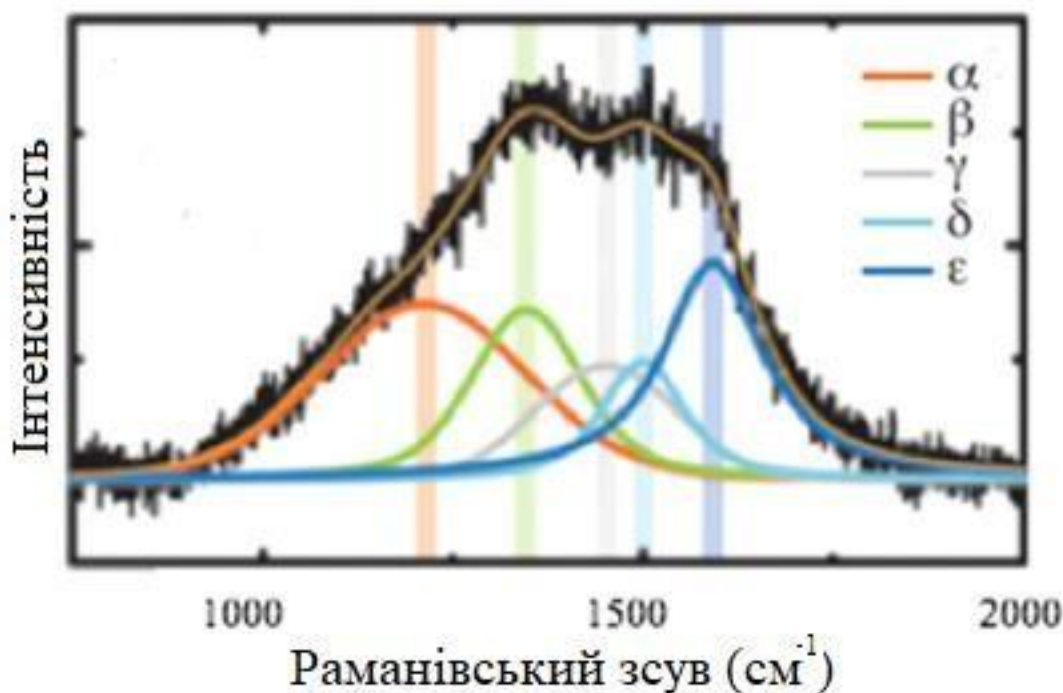


Рисунок 1.4 - Спектри комбінаційного розсіювання меланіну, як деконволюцію п'яти смуг (α , β , γ , δ , ϵ). [6]

1.3 Спосіб виготовлення

Отримання речовини меланіну з компонентів їстівних рослин або частин рослин складається з наступних стадій процесу: Екстрагування сухої рослинної сировини в їдкому натрі протягом приблизно чотирьох годин. Видалення рослинної маси з розчину гідроксиду натрію, підкислення отриманого розчину соляною кислотою до рН 2:1 з випаданням неочищеного меланіну у вигляді бурої маси, відділення випавшої маси, висушування відокремленої маси. Промивання висушеної маси підкисленим розчином на основі дистильованої води з рН 2:1 і сушіння промитої маси[7].

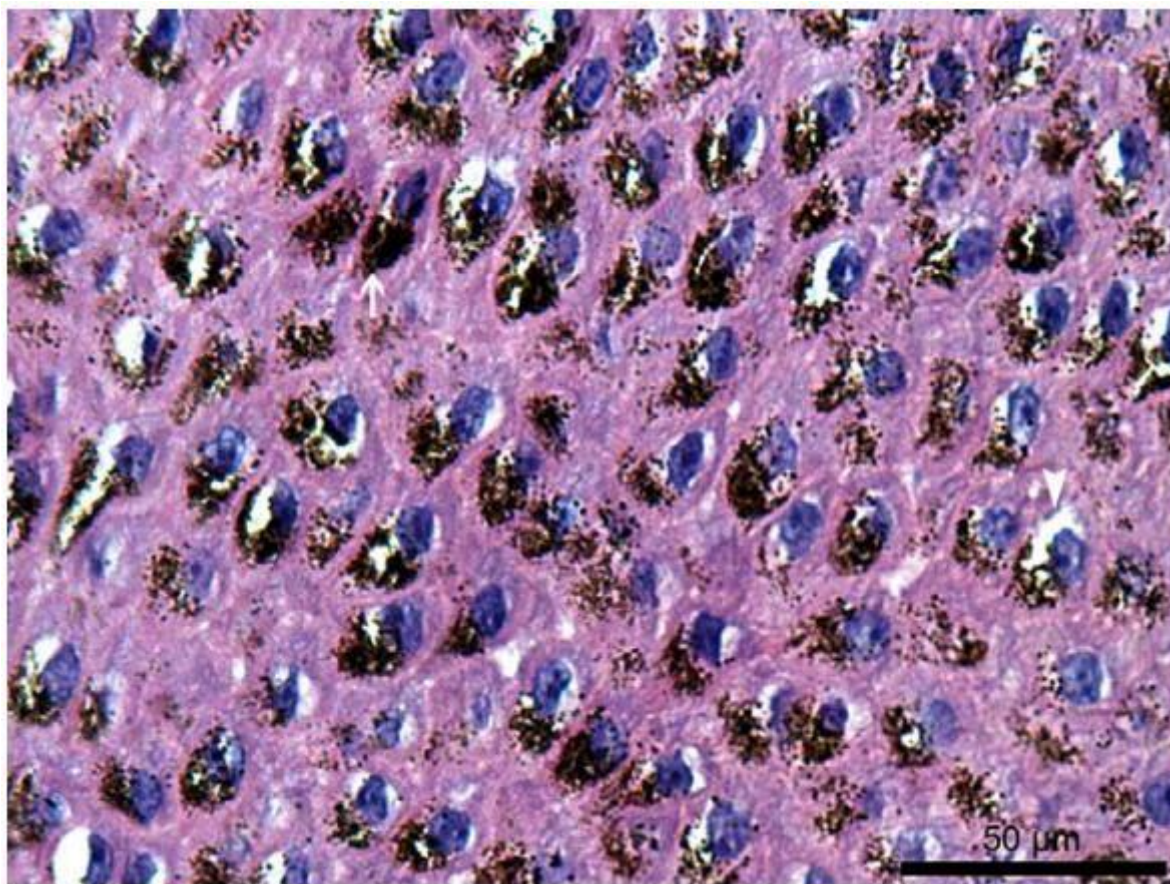


Рисунок 1.5 – Мікрофотографія гранул меланіну.[8]

Цей процес дозволяє отримувати меланін у більших кількостях і за надзвичайно прийнятними цінами. Меланін, отриманий цим методом, є різновидом цієї речовини, а саме нерозчинного у воді меланіну. Водорозчинний меланін може бути отриманий з нерозчинного наступними стадіями процесу: розчинення висушеної маси приблизно в 24% аміачної води та подальше випаровування аміачної води.

Цей процес забезпечує водорозчинний меланін, який можна використовувати в широкому спектрі застосувань у медицині, косметичі тощо. Також можна виготовити меланіновий лист за такою процедурою: розчинити приблизно 25г меланіну (водорозчинного) у суміші 1 мл дистильованої води, 0,1 мл пропіленгліколю та 0,4 мл 96% етанолу, а потім висушити меланін при кімнатній температурі до 30 градусів Цельсія до фольгоподібної консистенції[7].

Така меланінова плівка пропонує особливі можливості застосування меланіну як напівпровідника, наприклад, в електроніці. Три варіанти меланіну можна отримати з частин їстівних рослин, наприклад з листя чорного чаю, зі шкаралупи насіння соняшнику, із злаків, особливо гречаної, з насіння ріпаку, стебел огірка, стебел трави картоплі, вичавок червоного винограду, пшеничної половини, стебел кавуна або шкаралупи вишні[7].

1.4 Біоелектричний потенціал

Біоелектричний потенціал меланіну було вказано на початку 1970-х років, коли напівпровідникова поведінка меланіну була пояснена за допомогою теорії аморфного напівпровідника Мотта-Девіса (MDAS). Завдяки широкому π -спряженню, електрони делокалізовані по полімеру. Однак меланін також має високу щільність станів-пасток, що виникають через структурний розлад, різні рівні енергії складових субодиниць і присутність радикальних іонів. Захоплення індукує локалізацію носіїв заряду, через що в полімері існують прості кишень рухомих електронів, що призводить до «хвоста», який спостерігається в структурі забороненої зони (рис. 1.6). Ефективний «оптичний зазор» для меланіну був розрахований і становить 3,4 еВ[9].

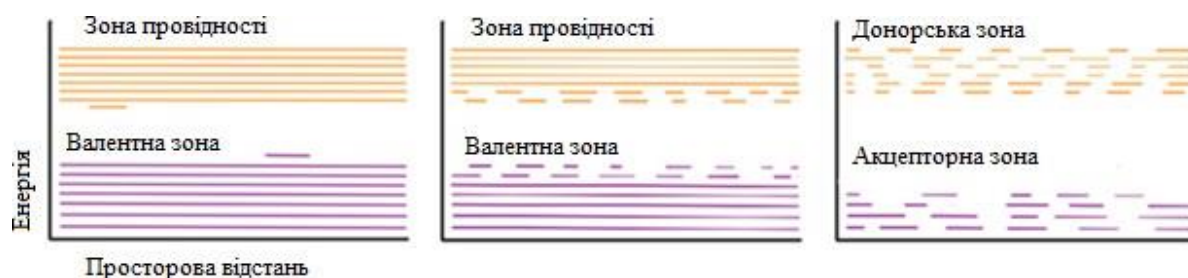


Рисунок 1.6 - Перенесення протонного заряду в меланіні. (А) Зонава діаграма класичного напівпровідника (ліворуч), напівпровідника з ближнім порядком (у центрі) та аморфного напівпровідника (праворуч). Феномен смугового «хвоста», який тут видно, виникає через просторово локалізований електронний розподіл, присутній у полімері меланіну.[10]

Дослідження показали, що провідність меланіну була зумовлена негативно зарядженими носіями. Використання вимірювань постійного струму також показало, що в той час, як закон Ома дотримувався при нижчих напругах, закон Чайлда-Ленгмюра дотримувався при вищих напругах.

2 ЗАСТОСУВАННЯ

2.1 Застосування поза електронікою

Користь меланіну для здоров'я може бути досягнута, якщо використовувати його як добавку до міцних алкогольних напоїв, таких як горілка або бальзам, легких алкогольних напоїв, таких як содова вода або лимонад. Також можна додавати меланін в жувальну гумку. Рак порожнини рота можна запобігти за допомогою поглинання канцерогенів у ротовій порожнині водорозчинним меланіном. Протидіяти шкідливості куріння можна, якщо просочити фільтрувальний папір сигарет меланіном [11].

Водорозчинний меланін також може знайти застосування в косметичці, такій як креми, маски для обличчя, маски для тіла, лосьйони та сонцезахисні засоби. Уповільнює фотостаріння шкіри та запобігає раку шкіри. З медичної точки зору водорозчинний меланін можна використовувати для відновлення гормонального балансу щитовидної залози. Він також ефективний проти високої концентрації цукру в крові та проти хвороби Паркінсона. Також, водорозчинний меланін можна використовувати як профілактичний і терапевтичний засіб проти таких ракових захворювань, як рак легень, рак щитовидної залози, рак гортані та рак товстої кишки. Меланін має надзвичайно цитотоксичну дію на ракові клітини людини. При додаванні до напоїв покращуються як органолептичні, так і смакові властивості. При гормональному дисбалансі щитовидної залози використовується водорозчинний меланін з вмістом спирту 9,5% [11].

2.2 Застосування в мікроелектроніці

Меланінова фольга може бути використана як електронний напівпровідник. З 1974 року відомо [12], що меланін є органічним напівпровідником, який виявляє ефект переходу зі слабопровідного стану в сильнопровідний стан під впливом відносно невеликих електричних полів. Спектр поглинання меланіну відносно подібний до спектру неупорядкованих аморфних неорганічних напівпровідників. Меланіни, які є пігментами, які повсюдно зустрічаються в біосфері, за останні кілька років стали сильними кандидатами на використання в органічних пристроях. OLED, OFET, OPV, OECT батареї були виготовлені з використанням цих полімерів в активних шарах вищезгаданих пристроїв.

Цікаво, що провідність меланіну в твердому стані була функцією вмісту води. Спостережуване «перемикання» відбувалося лише тоді, коли зразок був гідратований. Результати термостимульованих струмів деполяризації (TSDC) і «неполяризуючого» електричного поля TSDC показали, що окрім передбачуваних властивостей аморфного напівпровідника, молекули води, захоплені таблеткою меланіну, також сприяли її електричній поведінці.

Залежність електропровідності від вологості виявилася експоненціальною (рис. 2.1) [6]. Однак коли цю тенденцію було продовжено до 0% вологості, це призвело до значення провідності, яке було на два порядки нижчим за очікуване значення. Це пояснюється тим, що в меланіні присутні два типи води: один тип присутній на поверхні і легко видаляється шляхом випаровування, тоді як другий тип присутній всередині структури меланіну між нагромадженими шарами полімеру і не видаляється тривіально. Водневі зв'язки виникають між молекулами води та карбокси-, гідроксильними та аміногрупами меланіну.

Результати[6] також показали обернену залежність між провідністю та температурою, що було пояснено наслідком зниження вологості, що призведе до зниження опору. Ці висновки були переглянуті нещодавно, коли, використовуючи експерименти з перехідними струмами з електродами PdNx при підвищенні

вологості, було показано, що має місце перенесення протонного заряду. Як і очікувалося, було виявлено, що сила струму збільшується зі збільшенням вологості та розмірів гранул. На додаток до транспортування протонного заряду, автори[10] вказали на внески окисно-відновних процесів між різними проміжними продуктами субодиноць меланіну в сумарну провідність.

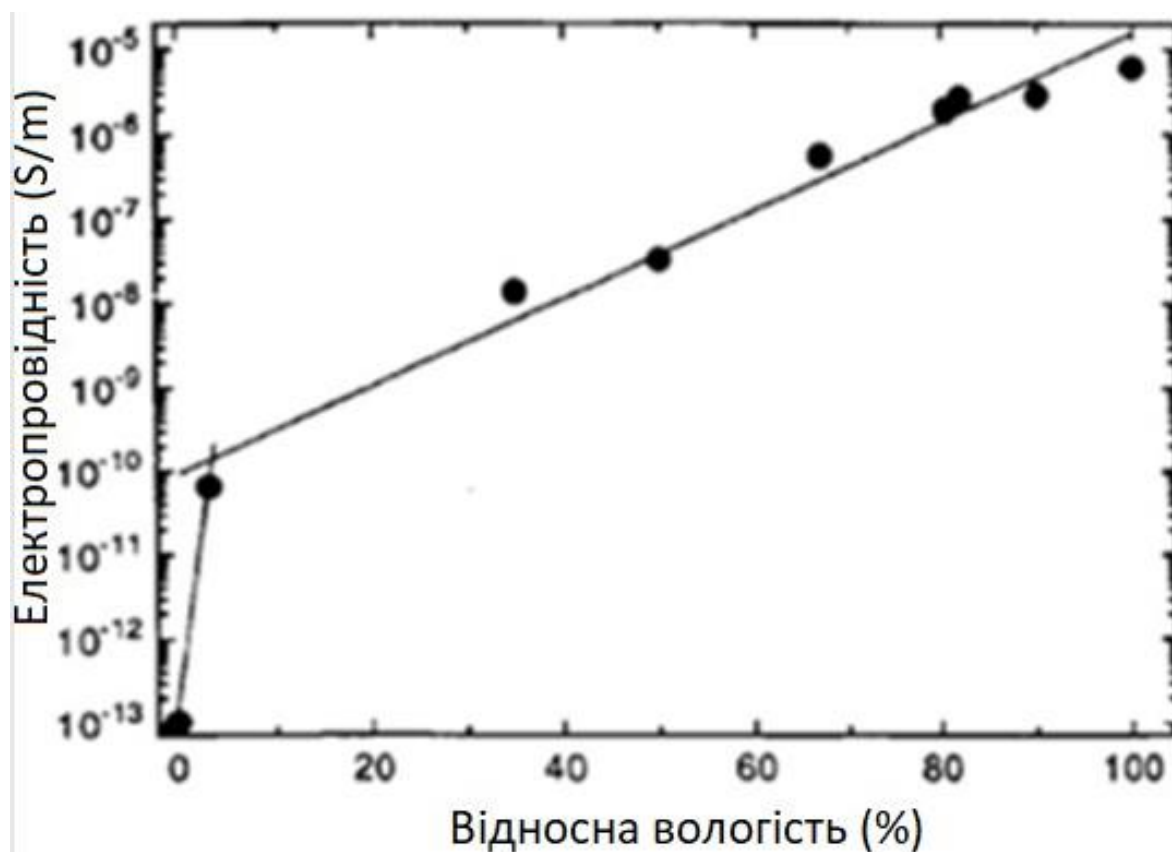


Рисунок 2.1 - Провідність меланіну в залежності від вологості.[6]

Гідратація також може змінити структуру енергетичної зони меланіну та послабити провідність за допомогою різноманітних механізмів.[13] Наприклад, може відбутися хімічна реакція, під час якої вода реагує з карбокси-, аміно- та гідроксигрупами, що призводить до утворення іонів H_3O^+ та COO^- , які можуть змінити структуру енергетичної зони. Цим механізмом є адсорбція молекули води на зовнішній поверхні меланіну, що збільшить його поляризованість. Третій механізм розглядає мережу водневих зв'язків, яку вода утворює навколо такого

полімеру, як меланін. Вважається, що ця мережа проводить протони через механізм Гроттуса у випадку меланіну. Комбінація механізмів також може діяти, щоб викликати залежність гідратації від провідності меланіну. Через залежність провідності від гідратації було досліджено й показано, що протонні перенесення на додаток до електронних перенесень мають місце, що робить їх провідниками «змішаного» типу. У дослідженні типів провідності в різних біологічних макромолекулах [14] показали, що для меланіну 65% провідності походить від протонів, і це співвідношення не змінилося, коли відсоток води збільшився з 12% до 35%, як показано на рис. 2.2.

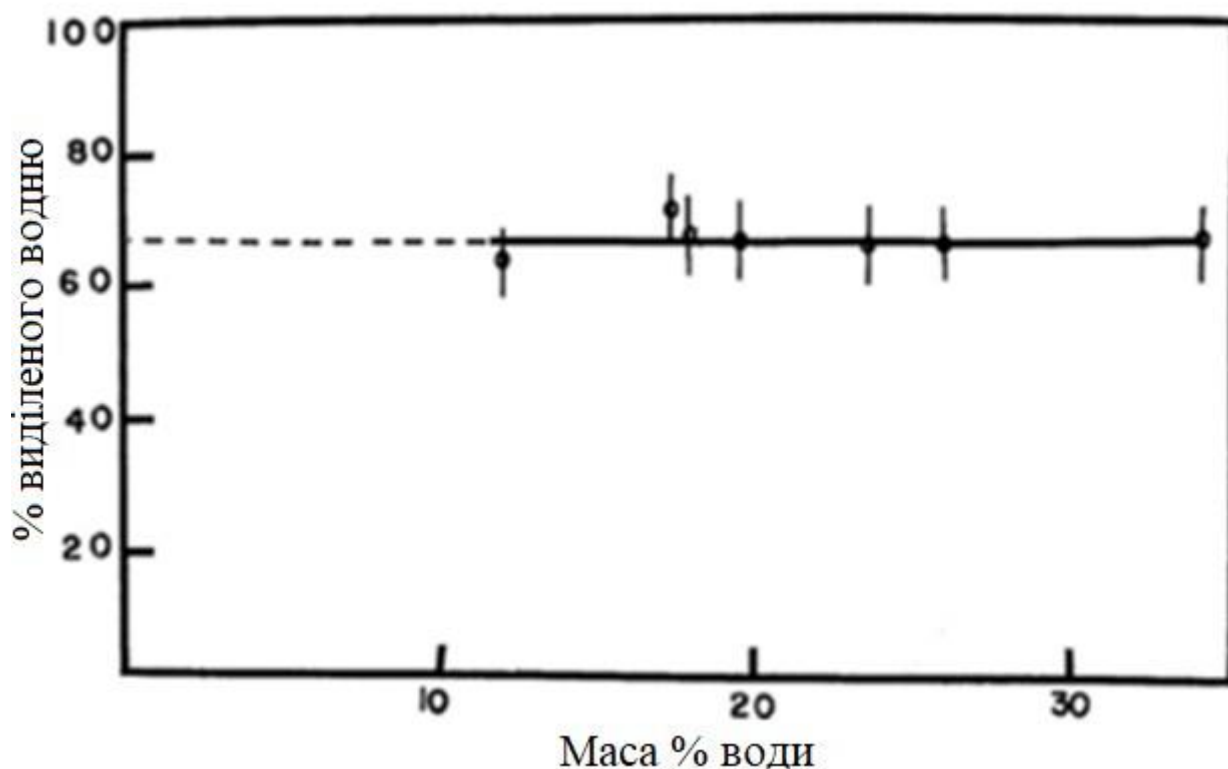


Рисунок 2.2 - Електроліз зразка меланіну показує відносний внесок протонів у провідність [14]

Проте нещодавня робота показує, що теорія MDAS може мати обмежену застосовність до меланіну. Щоб продемонструвати це [15], використовували альтернативну геометрію електрода Ван дер Пау (vdP) замість традиційної геометрії сендвіч-типу. Геометрія vdP ефективно піддає зразки впливу

навколишнього середовища та дає результати зі значним відхиленням від моделі MDAS. На основі цих спостережень автори[16] прийшли до висновку, що використовувана раніше геометрія електрода сендвіч-типу призвела до систематичної помилки в інтерпретації характеристик переносу заряду меланіну. Знову ж таки, коли вони вимірювали електропровідність меланіну як функцію його вологості, їхні результати показали значні розбіжності з очікуваннями теорії MDAS (рис. 2.3) [16]. Щоб пояснити таку поведінку, вони використали спектроскопію мюонної спінової релаксації (μ SR), яка показала, що стан гідратації меланіну не впливає на рухливість носіїв заряду і що гідратація додає до системи вільні радикали, таким чином збільшуючи кількість носіїв заряду.

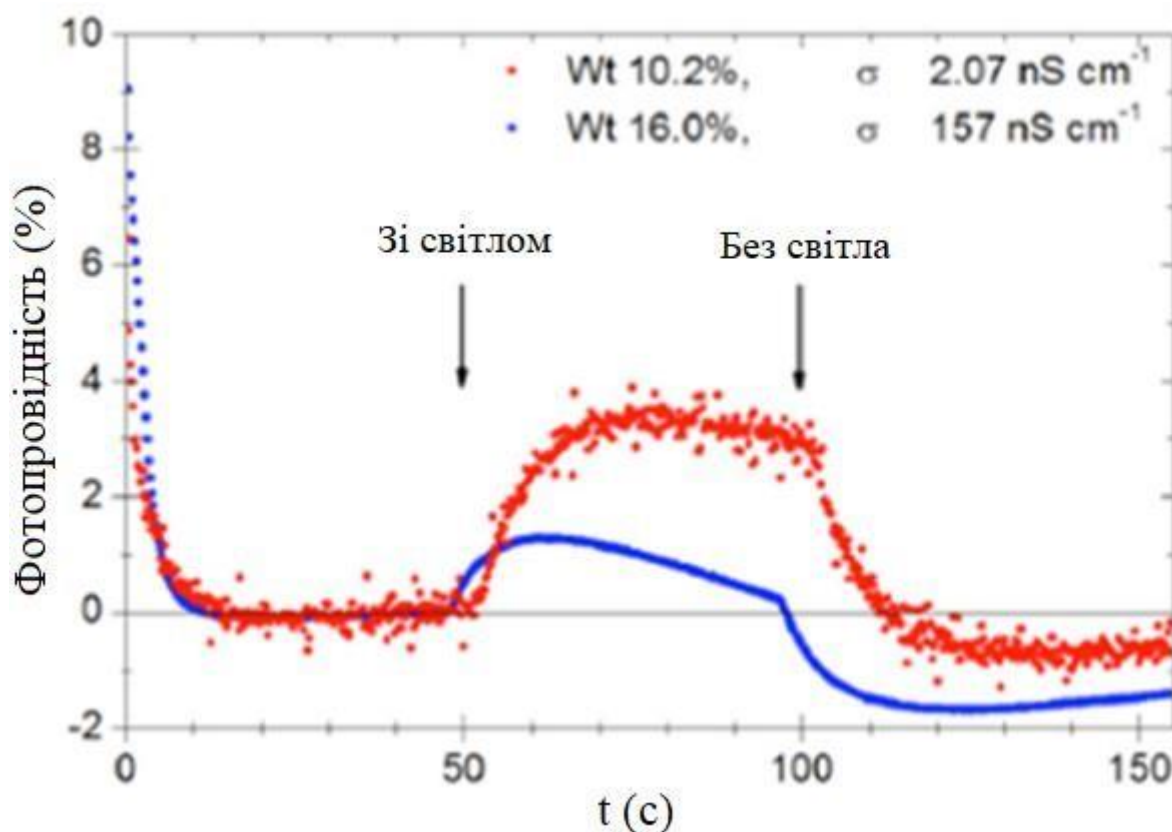


Рисунок 2.3 - Фотопровідність меланіну[16]

На завершення автори[16] відкинули застосовність теорії MDAS до меланіну та припустили, що меланін слід розглядати як електронно-іонний гібридний провідник, а не як аморфний органічний напівпровідник. Можна

відзначити, що теорія MDAS враховувала різкі зміни електропровідності зі зміною вологості. Однак, як згадувалося вище, через розбіжності, що спостерігаються між його прогнозами та експериментами, комплексна модель для опису властивостей переносу заряду в меланіні ще належить розробити. Створення такого каркасу для меланіну було складним через його електронні властивості, що залежать від гідратації, і погану відтворюваність, що виникає через труднощі виготовлення гладких плівок меланіну з хорошими омичними контактами[17].

2.3 Застосування як електронні сенсорні пристрої

Іншим цікавим застосуванням еумеланіну є його використання в якості тонкоплівкового датчика вологості. Оскільки стан гідратації (відносна вологість навколишнього середовища), на пряму впливає на електропровідність еумеланіну, можна виміряти параметр електропровідності та з використовувати для визначення рівня (RH). Нещодавно успішно синтезовані тонкі плівки дофамінмеланіну були встановлені на золотому електроді та використані як датчик вологості. Схематична діаграма установки для вимірювання вологості складається з електричних вимірювань на золотих електродах, покритих дофамінмеланіном. [18]

Були проведені вольт-амперний вимірювання для підготовлених плівок при різних значеннях відносної вологості (рис. 2.4), а опір тонких плівок вимірювався як функція відносної вологості. На рис. 2.5 видно, що опір підготовлених тонких плівок логарифмічно зменшувався зі збільшенням відносної вологості.

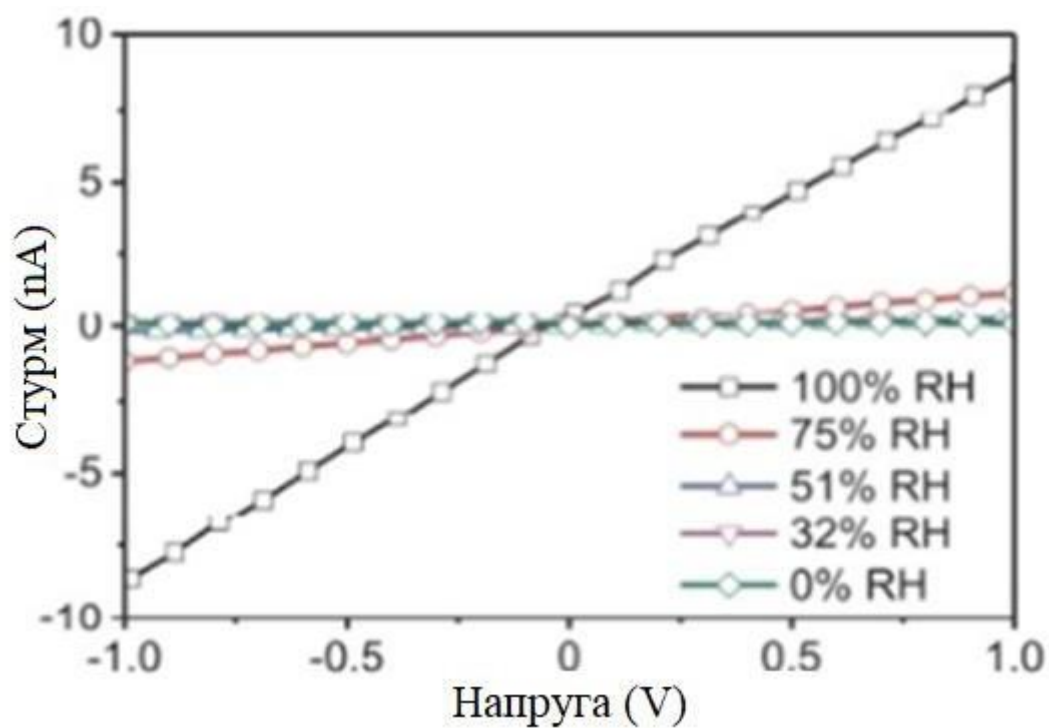


Рисунок 2.4 - ВАХ виготовлених приладів[3]

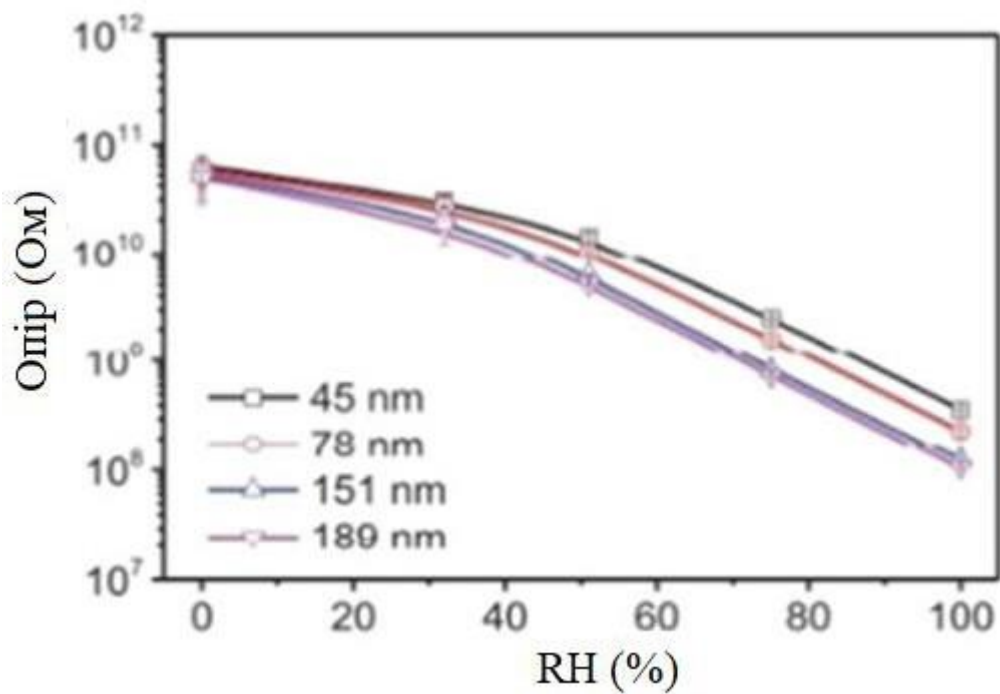


Рисунок 2.5 - Розрахований опір як функція відносної вологості [3]

Було виявлено, що опір дофамін-меланінової плівки товщиною 189 нм при 0% RH у 430 разів перевищує опір при 100% RH. Характеристики імпульсних стимулів дофамін-меланінових плівок, які досліджувалися за допомогою серії поточних реакцій на динамічні вимикачі увімкнення/вимкнення при 100% відносної вологості, показані на рис. 2.6. За результатами вимірювань увімкнення/вимкнення підготовлені тонкі плівки показали відповідь час приблизно 5–7 секунд для виявлення вологи та 6–9 секунд для відновлення.

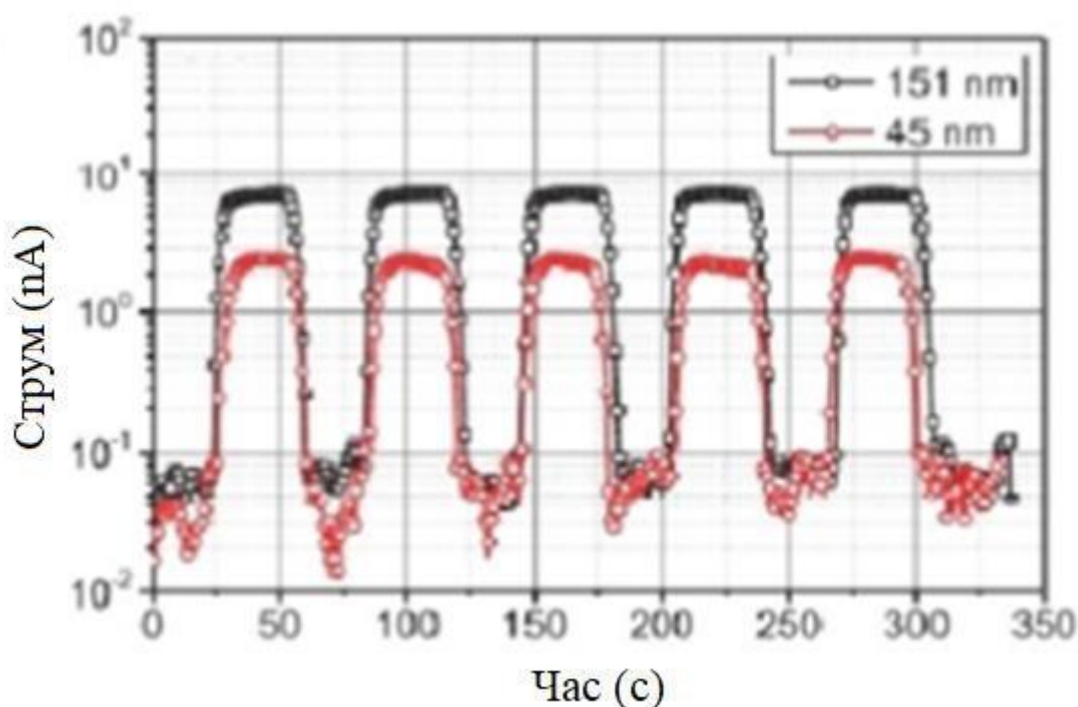


Рисунок 2.6 - Результати випробувань динамічної чутливості [18]

Згодом знову використали ці дофамін-меланінові тонкі плівки, цього разу встановлені на міжпальцевих золотих електродах як датчик вологості для пристроїв, і їхні результати показали, що для обох виготовлених ними датчиків вологості логарифм опору зростає лінійно зі зменшенням відносної вологості (рис. 2.7). На рис. 2.6 зображено виміряний струм, коли потік азоту використовувався для динамічного перемикавання між вологим і сухим

середовищем. Виготовлений датчик показав набагато більший час відгуку 0,42–0,47 с і найшвидший час відновлення 0,43–0,49 с.

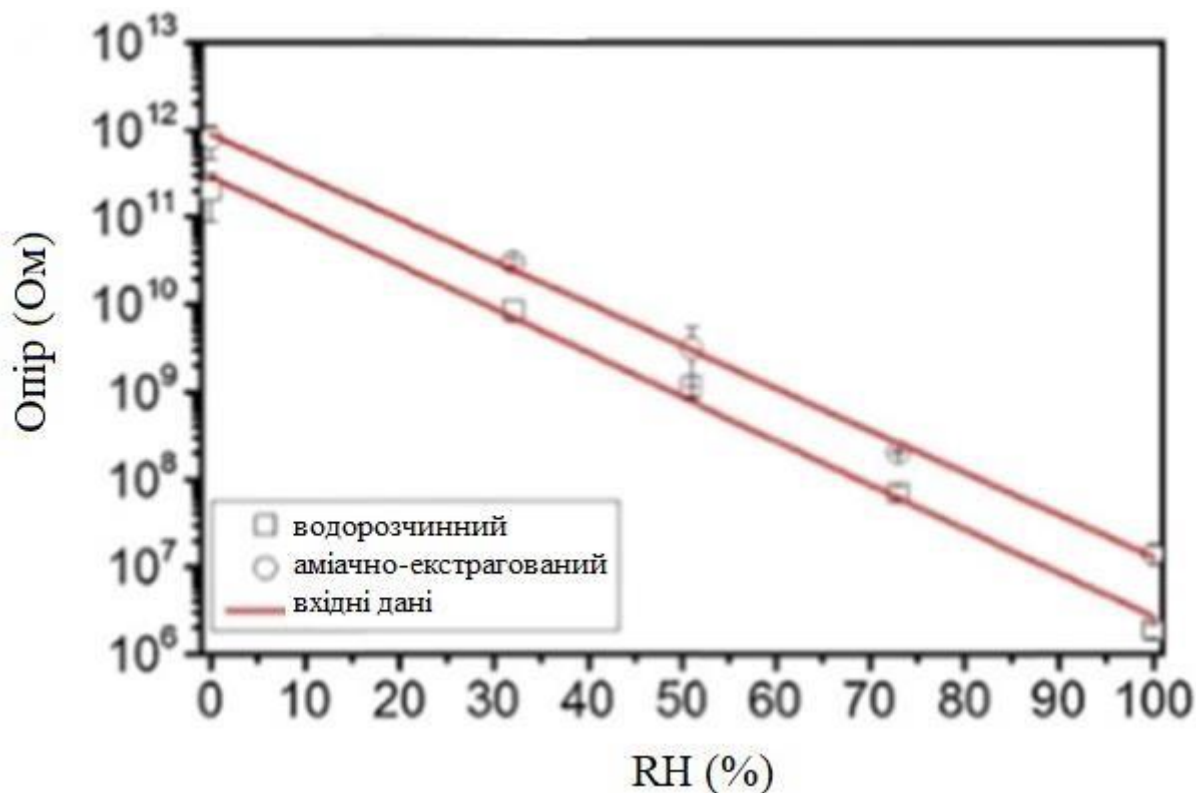


Рисунок 2.7 - Розрахунковий опір як функція різної відносної вологості [18]

Польові транзистори з розширеним затвором (EGFET) складаються з іоночутливого шару на провідній підкладці, безпосередньо з'єднаний із затвором комерційного MOSFET, і становлять надійнішу та довговічнішу конфігурацію, ніж ISFET, для вимірювання рН та концентрації іонів[18]. Виготовили EGFET з меланіном як активним іоночутливим шаром у своєму пристрої. Були приготовлені розчини меланіну з трьома різними концентраціями, а потім нанесено центрифугуванням на поверхню ІТО або нанесених золотом скляних підкладок. Ці пристрої використовувалися як EGFET в розчинах з різним рН, і були виконані типові вимірювання струму джерело-сток (I_{DS}) як функції напруги на затворі та напруги джерело-сток (рис. 2.8 та рис. 2.9).

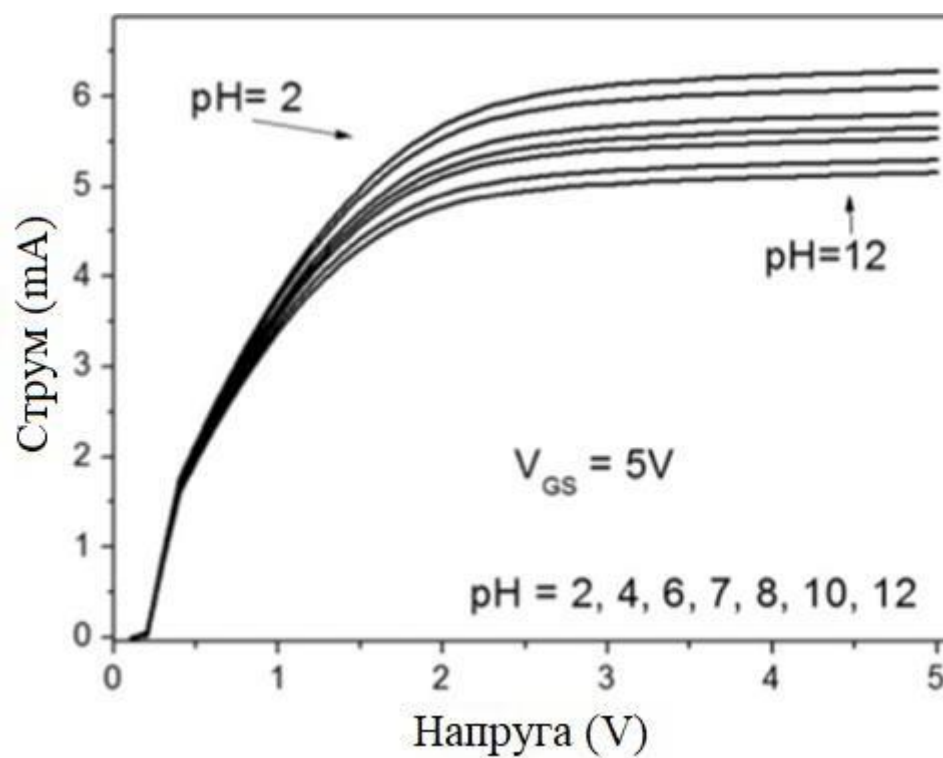


Рисунок 2.8 - Вимірювання струму джерело-стік як функція напруги джерело-стік [18]

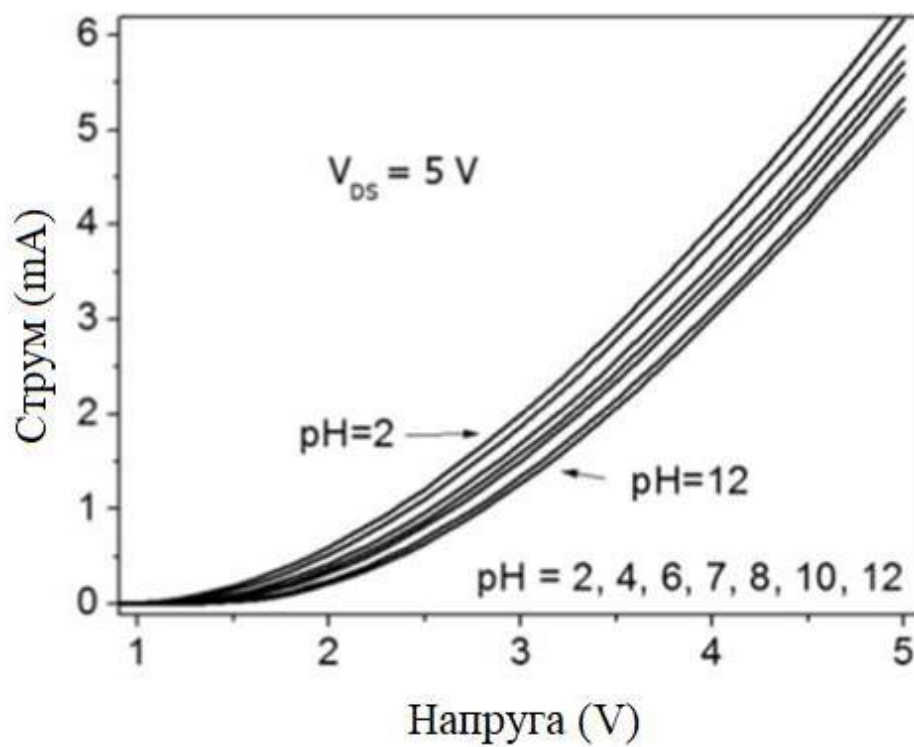


Рисунок 2.9 - Струм джерело-стік як функція напруги на затворі [18]

Чутливість виготовленого пристрою визначали шляхом вимірювання нахилу електрода порівняння від кривої рН при фіксованому I_{DS} ($I_{DS} = 2$ мА). Вимірювання чутливості показало, що найкращий виготовлений пристрій продемонстрував чутливість до рН 48,9 мВ/рН [18], що можна порівняти з іншими датчиками рН, про які повідомляється в літературі. Виконали [19] спектроскопію електрохімічного опору (EIS) на меланінових плівках і використовували вимірювання EIS у поєднанні з EGFET для визначення площі поверхні та ефективної ємності меланінових плівок. Вдалося зробити висновок, що два типи взаємодії відповідають за спостережувану поведінку EGFET пристроїв на основі меланіну. Один механізм заснований на створенні різниці потенціалів на межі розділу меланін-електроліт через адсорбцію іонів у площині Гельмгольца, а другий механізм керування струмом передбачає дифузію протонів із шару Гуї-Чепмена електроліту в плівку меланіну.

2.4 Застосування в біоелектроніці

Для досягнення біосумісності імплантований пристрій, природно, не повинен завдавати шкоди біологічній тканині. Вимоги до пристрою також включають в себе спроможність витримувати механічну деформацію та навантаження (гнучкість), не підвергатися біохімічній деградації. Вплив часу має бути незначним, пристрій повинен незмінно виконувати функції, для яких його розробили та виготовили. Як його роль буде виконана, то він повинен розпастися та не пошкодити тканини, якщо це не потребується.

Пристрої на основі меланіну продемонстрували потенціал відповідності таким критеріям, одночасно виконуючи роль напівпровідників у тонкій плівці. Можна відзначити, що меланін і похідні від меланіну матеріали вже показали перспективу як біосумісні наночастинки для біомедичних застосувань[19]. Раніше було показано, що електричні сигнали пригнічують швидкість росту ракових клітин, сприяють регенерації нервових клітин, посилюють утворення

мікрОВОЛОКОН і стимулюють проліферацію міобластів. Для проведення такої стимуляції необхідна відповідна провідна біосумісна платформа. На потенціал біосумісності меланіну було натягнуто, коли дослідження *in vitro* та *in vivo* показали, що клітини можуть прикріплюватися та розмножуватися на тонких плівках меланіну. Беттінгер[17] почав із краплинного нанесення меланіну, розчиненого в диметилсульфоксиді (ДМСО), на підкладки з SiO₂ і тестування росту *in vitro* клітин Шванна на цих тонких плівках. Було видно, що проліферація шваннівських клітин була вищою та тривалішою на меланінових тонких плівках на відміну від покритих або непокритих колагеном субстратів SiO₂ (рис. 2.10, рис. 2.11, рис. 2.12, рис. 2.13, рис. 2.14).

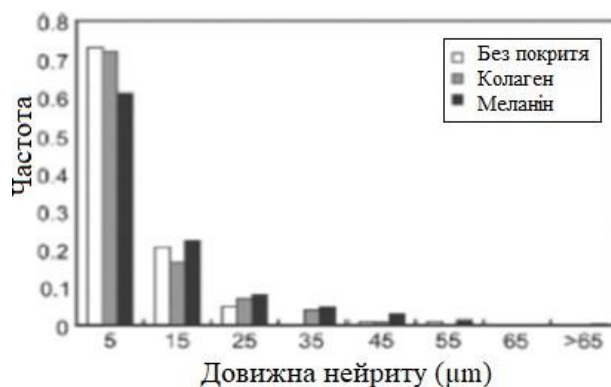


Рисунок 2.10 - Відображення життєздатності росту клітин Шванна на покритому меланіном склі, на відміну від колагену або скло без покриття. День 1.[17]

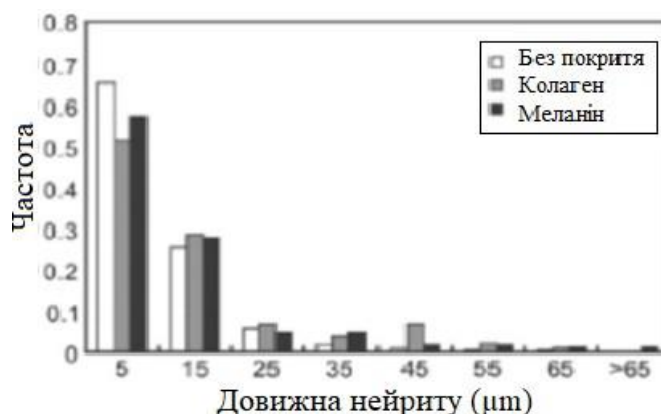


Рисунок 2.11 - Відображення життєздатності росту клітин Шванна на покритому меланіном склі, на відміну від колагену або скло без покриття. День 3.[17]

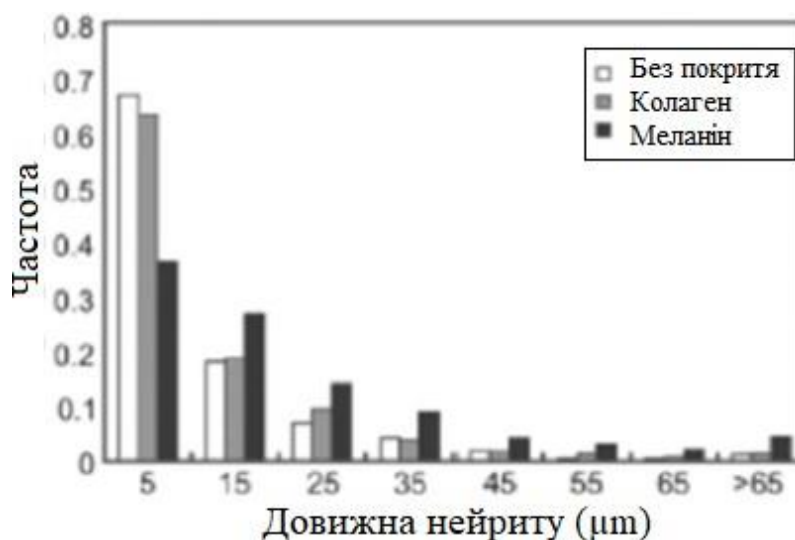


Рисунок 2.12 - Відображення життєздатності росту клітин Шванна на покритому меланіном склі, на відміну від колагену або скло без покриття. День 5.[17]

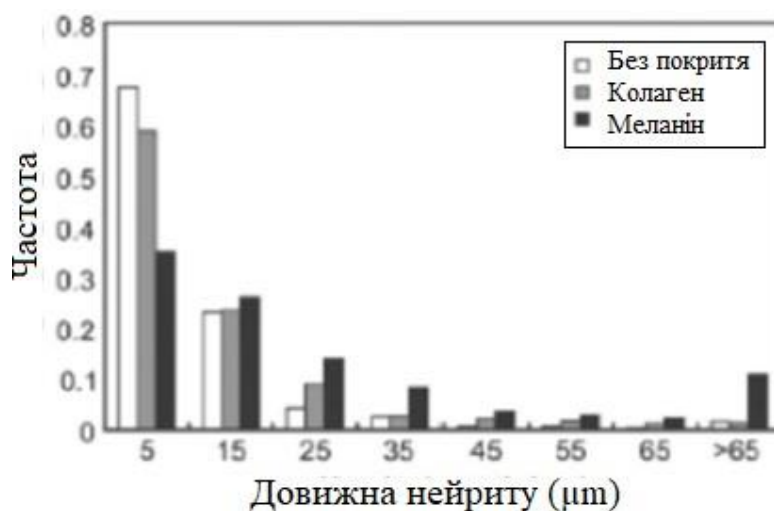


Рисунок 2.13 - Відображення життєздатності росту клітин Шванна на покритому меланіном склі, на відміну від колагену або скло без покриття. День 7.[17]

Коли автори[17] розширили своє дослідження, імплантувавши меланін у сідничний нерв, щоб перевірити біосумісність *in vivo*, вони виявили, що тонка плівка меланіну була жорсткою та фрагментованою через механічний вплив сусідніх тканин.

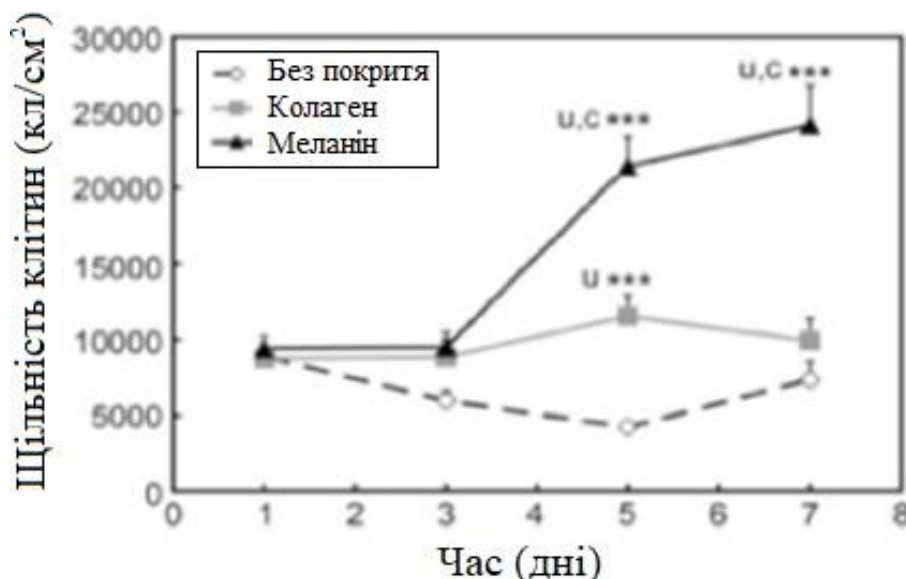


Рисунок 2.14 - Графік який показує, що клітинна щільність клітин, вирощених на меланіновій тонкій плівці, вища, ніж у випадку використання колагену.[17]

Гостре запалення також спостерігалось поблизу меланінового імплантату. Однак можна відзначити, що меланін майже повністю розклався через вісім тижнів порівняно з контрольним силіконом, який не розклався. Цей результат підкреслив необхідність розробки процесу, щоб зробити плівки механічно гнучкими. Щоб охарактеризувати біосумісність, культивували клітини фібробластів ясен людини на тонких плівках виготовлених ними аналогів меланіну. Якби клітини росли і були життєздатними протягом тривалого періоду, вони припустили, що це було б кроком ближче до досягнення біосумісності на основі меланіну.

2.5 Температурні залежності провідності

В роботі була показана поведінка меланінових плівок. Дослідження проводились у вакуумі, це зроблено для того, щоб обмежити вплив вологості з навколишнього середовища [20, 21]. Опір, R , виражений функцією температури, був досліджений в одному циклі. Зразок нагрівали від 36 °C до верхньої температури, T_v , після цього зразки були охолоджені.

Значення температури (T_B) впливає на електричну поведінку меланінових плівок. До $T_B = 100$ °C значення R , які були зняті під час нагрівання зразка, практично перекривалися значеннями охолодження. Але, підвищуючи температуру до $T_B = 200$ °C, автори [20, 21] спостерігали гістерезис на кривих $R(T)$. Хоча, під час охолодження зразків значення опору були нижчими, ніж на цьому ж проміжку під час нагрівання (рис. 2.15).

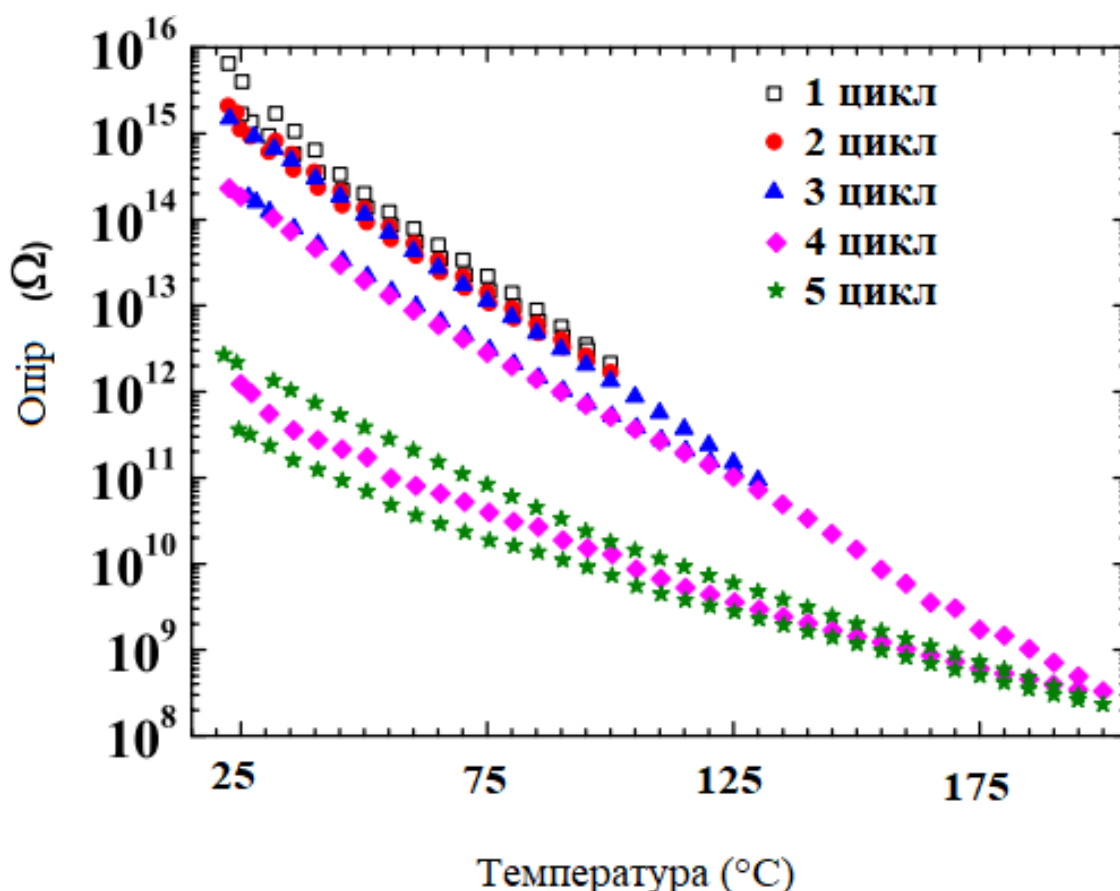


Рисунок 2.15 – Опір в залежності від температури, протягом декількох циклів. [20]

Однак гістерезис має тенденцію зменшуватися, а потім зникати, повторюючи весь цикл вимірювання. Крім того, від кімнатної температури (≈ 23 °C) до 200 °C опір зменшився на декілька порядків або більше, це демонструє поведінку, подібну до напівпровідника. Для пояснення електричних властивостей

тонких плівок, в цій роботі, посилаються на два типу води в структурі меланінових плівок [9]. В роботах [20, 21] припускали існування двох типів води. Легкої води, яка була на поверхні пористої структури та води, яка була сильно зв'язана з пористою структурою, її назвали жорсткою водою. Слабко зв'язану воду можна видалити шляхом тривалого сушіння зразків при температурі вище 50 °C. В той час, як для видалення жорсткої води потрібні вищі температури. У цьому випадку зміна нахилу кривої R відбувається близько 125 °C (температура десорбції води), але не нижче за необхідну для видалення міцно зв'язаної води. Електропровідність зразків, напряду пов'язана з кінцевим процесом десорбції води, впливаючи на зміну структури, яка сприяє на зміну електрофізичних властивостей.

Фактично, від кімнатної температури до 100 – 125 °C опір зменшиться через підвищення густини носія, тоді як десорбція води матиме незначний вплив на електропровідність. Це зображено на рисунку 2.15. При більших температурах, через випаровування води за меланіну, буде зростати густина електронів. Дослідження проводяться в умовах вакууму, тому ці молекули води будуть втрачені назавжди.

Після повного видалення води крива $R(T)$ перестає змінюватися.

На сьогоднішній день провідність синтетичного, а також природного еумеланіну повідомляється в діапазоні 10^{-13} – 10^{-5} См/см, значною мірою залежно від умов вимірювання, а особливо на наявність вологості в середовищі вимірювання [24].

2.6 Висновок до розділу 2

Меланін демонструє напівпровідникові властивості, які залежать від способу отримання та конфігурації. Меланін – органічний напівпровідник і тому не можемо використовувати поняття класичних напівпровідників. У ньому присутня провідність та виражена певна заборонена зона. Речовина чутлива до

вологості. Гіпотеза аморфного напівпровідника передбачає різкі зміни провідності, σ , коли змінюється вологість, оскільки локальна діелектрична проникність змінюється, коли вода поглинається напівпровідником.

Існують обмежені дані щодо провідності та властивостей саме рослинного еумеланіну, що робить актуальним дослідження цього різновиду меланіну. Для деяких застосувань потрібні вищі значення провідності, тому кілька досліджень досліджували інтеграцію еумеланіну з іншими більш провідними матеріалами [25], але сильно впливаючи на його хімічний склад або використовуючи серйозні модифікації еумеланіноподібних матеріалів для отримання графеноподібного матеріалу, як, наприклад, шляхом піролітичної обробки полідофаміну в атмосфері водню або аргону [25]. Хоча механізми транспортування заряду в еумеланіні все ще не повністю зрозумілі, є кілька доказів, що підтверджують гібридну іонно-електронну поведінку [26], де електронний внесок залежить від присутності, ступінь і окисно-відновні властивості [27] делокалізованих ароматичних систем, тоді як іонна частина значною мірою визначається рівнем гідратації матеріалу [28] (тобто вологість у середовище вимірювання). Ґрунтуючись на суперечливих доказах, що розкривають кореляцію між хіміко-фізичними властивостями еумеланіну та укладанням π -системи полііндолу.

3 ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕЛАНІНУ

3.1 Отримання та характеристика зразків

Для практичного дослідження електрофізичних властивостей шари меланіну з різним рівнем гідратації були нанесені крапельним способом з водних розчинів отриманих відповідно до патенту [4] на зустрічно-штирьову структуру (рис. 3.1). Були використані розчини меланіну с дистильованою водою в такому співвідношенні: 8:2, 5:5, 1:9 (меланін: дистильована вода).

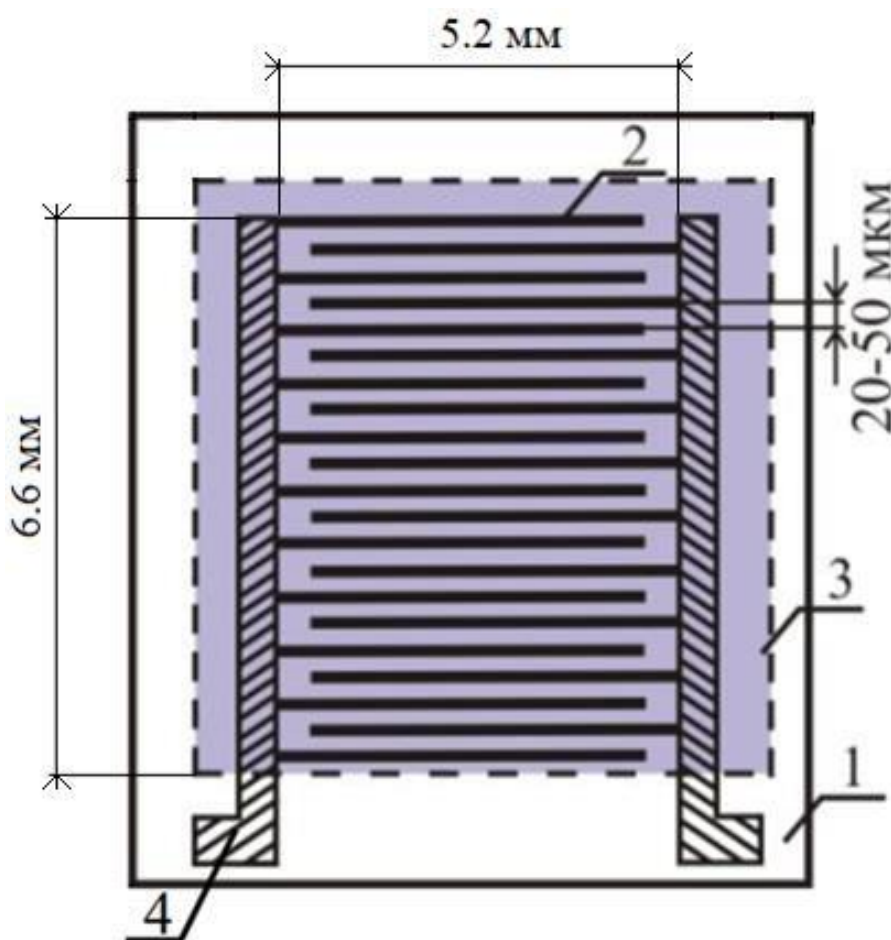


Рисунок 3.1 - Зустрічно-штирьова структура (5.2x6.6 мм)

1 – основа (сітал), 2 – зустрічно-штирьова структура (Ti-Ni), 3 – шар меланіну, 4 – контакти (Ti-Ni)

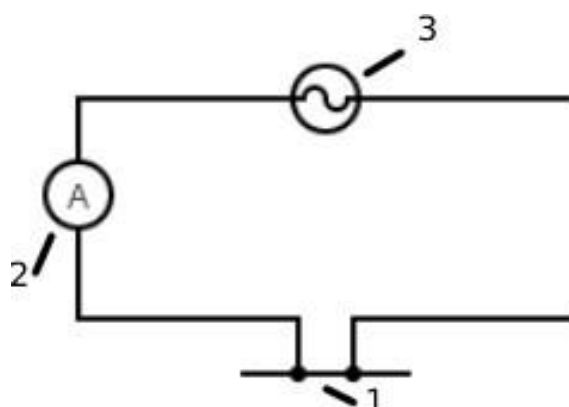


Рисунок 3.2 - Схема вимірювання №1

1 – зразок, 2 – мікроамперметр, 3 – джерело живлення

Для оцінки товщини плівок було проведено дослідження поверхні та скреч-тест на атомно-силовому мікроскопі (рис 3.2, 3.3).

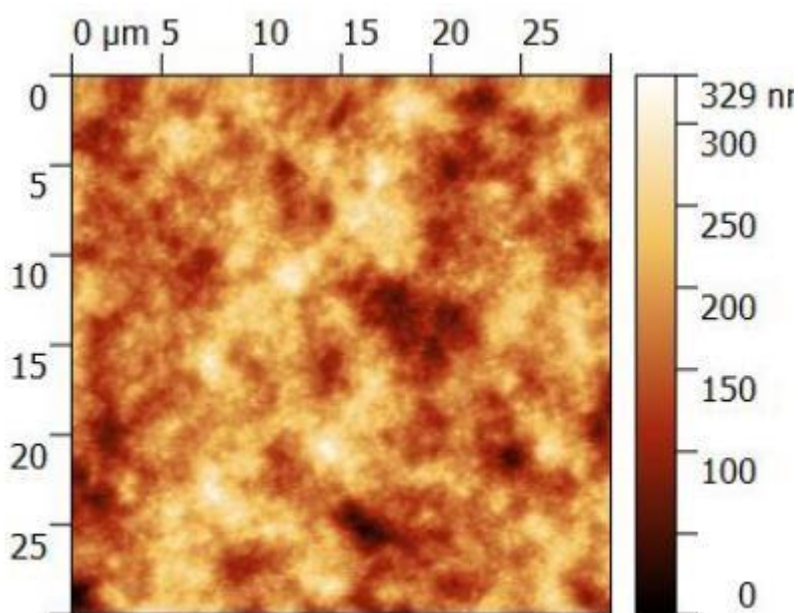


Рисунок 3.3 - АСМ-скан плівки меланіну на склі (30x30 мкм)

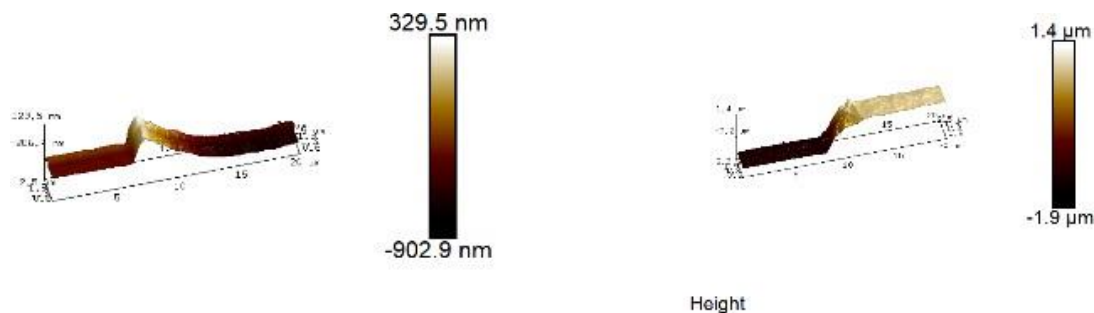


Рисунок 3.4 - Товщина плівки

Визначивши товщину плівки ми отримали такі результати: товщина плівки варіюється від $\sim 0,26$ мкм для розведення 1:9 (рис. 3.4 (ліворуч)) до 2 мкм (рис. 3.4 (праворуч)) для розведення 5:5 . Максимальна товщина плівки (розведення 8:2) > 3 мкм (в процесі вимірювань не вистачало ходу сканера по вертикалі для визначення висоти сходинки).

3.2 Зняття ВАХ

Зняття ВАХ відбувалося за допомогою схеми, яка складалася з постійного джерела живлення, мультиметру та вимірюваного зразка. Обраний крок напруги – 0.5 В. Вимірювання ВАХ на зразках відбувалось після кожної сушки (рис.3.5, рис.3.6). Сушка проводилася для того, щоб частково випарувати дистильовану воду з шарів.

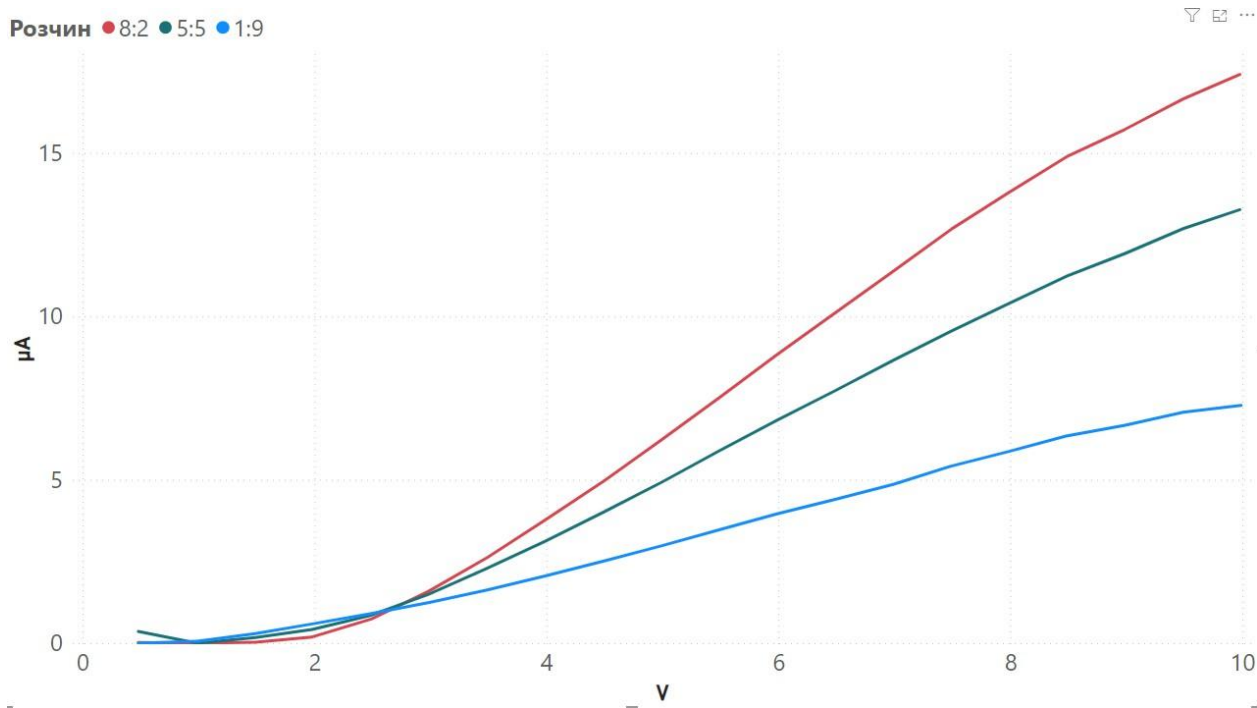


Рисунок 3.5 - ВАХ після сушки 50 °С.

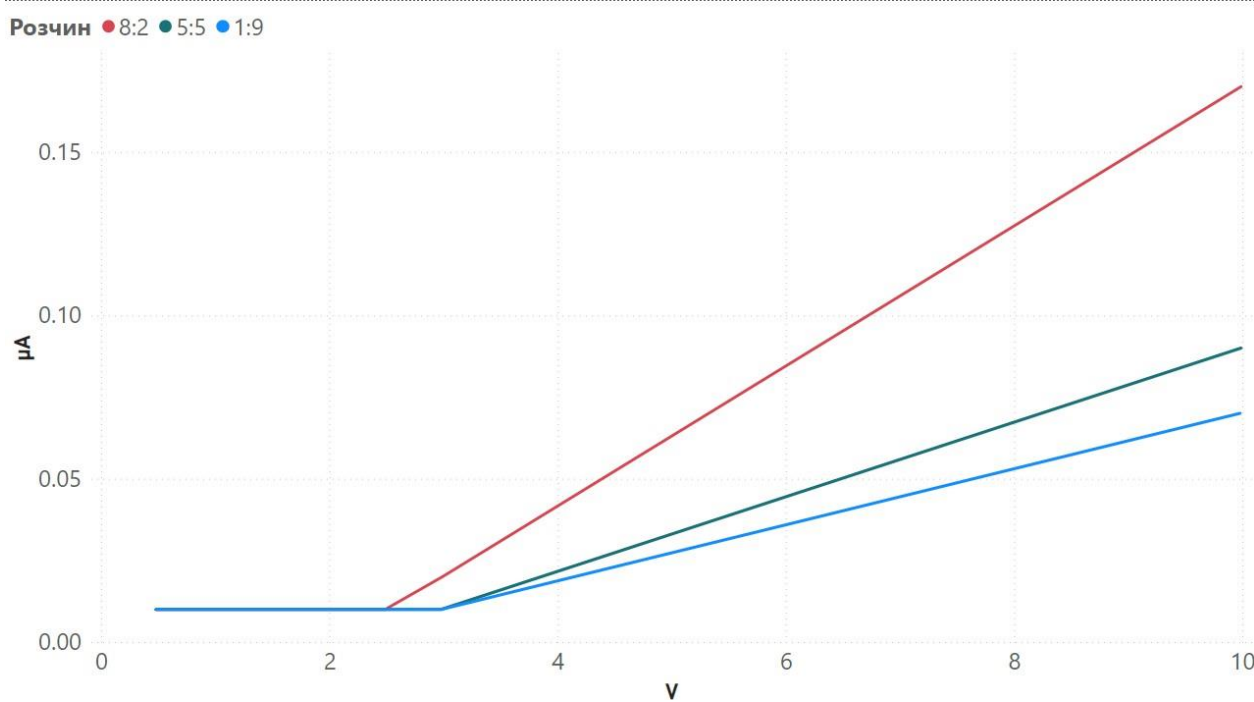


Рисунок 3.6 - ВАХ після сушки 100 °С.

3.3 Розрахунок опору

Для того щоб отримати питомий опір кожного розчину меланіну, який ми нанесли на зустрічно-штирову структуру, будемо використовувати формулу:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = R \frac{S}{l} \quad (1.1).$$

де $l = 50$ мкм – відстань між контактами зустрічно-штирової структури

Розмірність питомого опору:

$$[\rho] = \text{Ом} \cdot \text{м} \quad (1.2).$$

Площу будемо визначати за формулою:

$$S = h \cdot d \quad (1.3),$$

де d визначається як кількість смужок меланіну довжиною 5.2 мм на зустрічно-штировій структурі:

$$d = 5.2 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{6.6 \cdot 10^{-3}}{2 \cdot 50 \cdot 10^{-6}} = 0.34 \text{ м} \quad (1.4).$$

Для того, щоб поліпшити розрахунки для кожного зразка було створено таблицю, яка містить всі необхідні параметри подальших розрахунків.

Таблиця 3.1 – Параметри вимірних зразків

Розчин меланіну (співвідношення меланіну до дистильованої води)	Висота шару меланіну, м	Ширина зустрічно- штирьової структури, м	Довжина зустрічно- штирьової структури, м	Площа перерізу меланіну, м ²	Відстань між контактами, м
8:2	$3 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-6}$	$6.6 \cdot 10^{-6}$	$1.02 \cdot 10^{-6}$	$50 \cdot 10^{-6}$
5:5	$2 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-6}$	$6.6 \cdot 10^{-6}$	$6.84 \cdot 10^{-7}$	$50 \cdot 10^{-6}$
1:9	$0.26 \cdot 10^{-6}$	$5.2 \cdot 10^{-6}$	$6.6 \cdot 10^{-6}$	$8.89 \cdot 10^{-8}$	$50 \cdot 10^{-6}$

Також для вимірювання опору та питомого опору оберемо прямолінійну ділянку графіків вольт-амперних характеристик. В нашому випадку це буде частина графіка від 4 В до 10 В. Розрахунки будемо проводити за формулою:

$$R = \frac{\Delta U}{\Delta I} \quad (1.5).$$

Площа перерізу шару меланіну, розчин 8:2 (формула 1.3):

$$S_{11} = 3 \cdot 10^{-6} \cdot 0.34 = 1.02 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2.$$

Опір після обробки 50 °С (формула 1.5):

$$R_{11} = \frac{9.98 - 3.98}{17.41 \cdot 10^{-6} - 3.75 \cdot 10^{-6}} = 4.39 \cdot 10^5 \text{ Ом}.$$

Питомий опір зразка 8:2 після обробки 50 °C (формула 1.1):

$$\rho_{11} = 4.39 \cdot 10^5 \cdot \frac{1.02}{50 \cdot 10^{-6}} = 8.98 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{м.}$$

Опір зразка після обробки при 100 °C (формула 1.5):

$$R_{12} = \frac{9.99 - 3.98}{0.17 \cdot 10^{-6} - 0.04 \cdot 10^{-6}} = 4.6230 \cdot 10^7 \text{ Ом,}$$

як ми можемо побачити, то опір збільшився на 2 порядки, це наслідок обробки при 100 °C, вода з розчину почала випаровуватися.

Питомий опір для зразка (формула 1.1):

$$\rho_{12} = 4.6230 \cdot 10^7 \cdot \frac{1.02}{50 \cdot 10^{-6}} = 9.43092 \cdot 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{м.}$$

Електропровідність (формула 1.1):

$$\sigma_{11} = \frac{1}{8.98 \cdot 10^9} = 1.113 \cdot 10^{-10} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}.$$

$$\sigma_{12} = \frac{1}{9.43092 \cdot 10^{11}} = 1.06 \cdot 10^{-12} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}.$$

Для подальшого дослідження необхідно розрахувати опір та питомий опір для інших зразків. Призначимо індекси зразків: 5:5 після обробки 50 °C – 21, 5:5 після обробки 100 °C – 22, 1:9 після обробки 50 °C – 31 та 1:9 після обробки 100 °C – 32.

Розрахунки площі (формула 1.3):

$$S_{21} = 2 \cdot 10^{-6} \cdot 0.34 = 6.844 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2,$$

$$S_{31} = 0.26 \cdot 10^{-6} \cdot 0.34 = 8.897 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2.$$

Розрахунки опору після сушки 50 °C (формула 1.5):

$$R_{21} = \frac{9.98 - 3.99}{13.27 \cdot 10^{-6} - 3.12 \cdot 10^{-6}} = 5.90147 \cdot 10^5 \text{ Ом},$$

$$R_{31} = \frac{9.99 - 3.99}{7.28 \cdot 10^{-6} - 2.06 \cdot 10^{-6}} = 1.14943 \cdot 10^6 \text{ Ом}.$$

Розрахунки опору після сушки 100 °C (формула 1.5):

$$R_{22} = \frac{9.98 - 3.98}{0.09 \cdot 10^{-6} - 0.02 \cdot 10^{-6}} = 8.5714 \cdot 10^7 \text{ Ом},$$

$$R_{32} = \frac{9.98 - 3.99}{0.08 \cdot 10^{-6} - 0.02 \cdot 10^{-6}} = 9.9983 \cdot 10^7 \text{ Ом.}$$

Розрахунки питомого опору зразків (формула 1.1):

$$\rho_{21} = 5.90147 \cdot 10^5 \cdot \frac{6.844 \cdot 10^{-1}}{50 \cdot 10^{-6}} = 8.077 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{м},$$

$$\rho_{22} = 8.5714 \cdot 10^7 \cdot \frac{6.844 \cdot 10^{-1}}{50 \cdot 10^{-6}} = 1.173 \cdot 10^{12} \text{ Ом} \cdot \text{м},$$

$$\rho_{31} = 1.14943 \cdot 10^6 \cdot \frac{8.897 \cdot 10^{-2}}{50 \cdot 10^{-6}} = 2.045 \cdot 10^9 \text{ Ом} \cdot \text{м},$$

$$\rho_{32} = 9.9983 \cdot 10^7 \cdot \frac{8.897 \cdot 10^{-2}}{50 \cdot 10^{-6}} = 1.779 \cdot 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{м}.$$

Розрахунки електропровідності (формула 1.1):

$$\sigma_{21} = \frac{1}{8.077 \cdot 10^9} = 1.238 \cdot 10^{-10} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1},$$

$$\sigma_{22} = \frac{1}{1.173 \cdot 10^{12}} = 8.525 \cdot 10^{-13} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1},$$

$$\sigma_{31} = \frac{1}{2.045 \cdot 10^9} = 4.889 \cdot 10^{-10} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1},$$

$$\sigma_{32} = \frac{1}{1.779 \cdot 10^{11}} = 5.621 \cdot 10^{-12} (\text{Ом} \cdot \text{см})^{-1}.$$

Таблиця 3.2 – Параметри зразків

Назва зразка	Після обробки 50 °С			Після обробки 100 °С		
	R (Ом)	ρ (Ом · м)	σ (Ом · см) ⁻¹	R (Ом)	ρ (Ом · м)	σ (Ом · см) ⁻¹
8:2	4.39 · 10 ⁵	8.98 · 10 ⁹	1.11 · 10 ⁻¹⁰	4.62 · 10 ⁷	9.43 · 10 ¹¹	1.06 · 10 ⁻¹²
5:5	5.9 · 10 ⁵	8.07 · 10 ⁹	1.23 · 10 ⁻¹⁰	8.57 · 10 ⁷	1.17 · 10 ¹²	8.52 · 10 ⁻¹³
1:9	1.14 · 10 ⁶	2.04 · 10 ⁹	4.88 · 10 ⁻¹⁰	9.99 · 10 ⁷	1.77 · 10 ¹¹	5.62 · 10 ⁻¹²

Отримані значення опору та питомого опору загалом збігаються з літературними даними [24].

3.4 Температурні залежності

Вимірювання температурних залежностей проводилися після сушки у 100 °С. Для цього використовувалась та ж схема, але зразки були поміщені в пічку, яка поступово розігрівалася. Електрична напруга на джерелі живлення була виставлена – 10 В (рис. 3.7, рис. 3.).

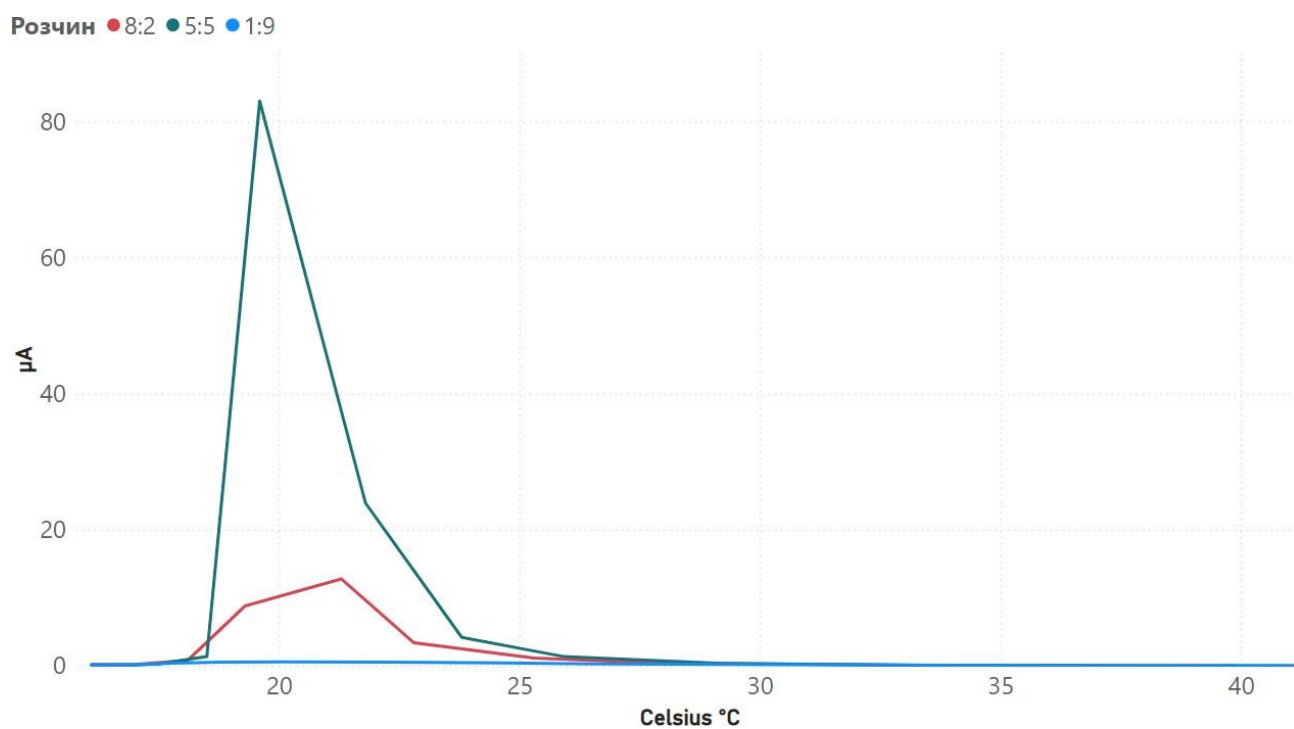


Рисунок 3.7 - Температурна залежність при напругенні 10В

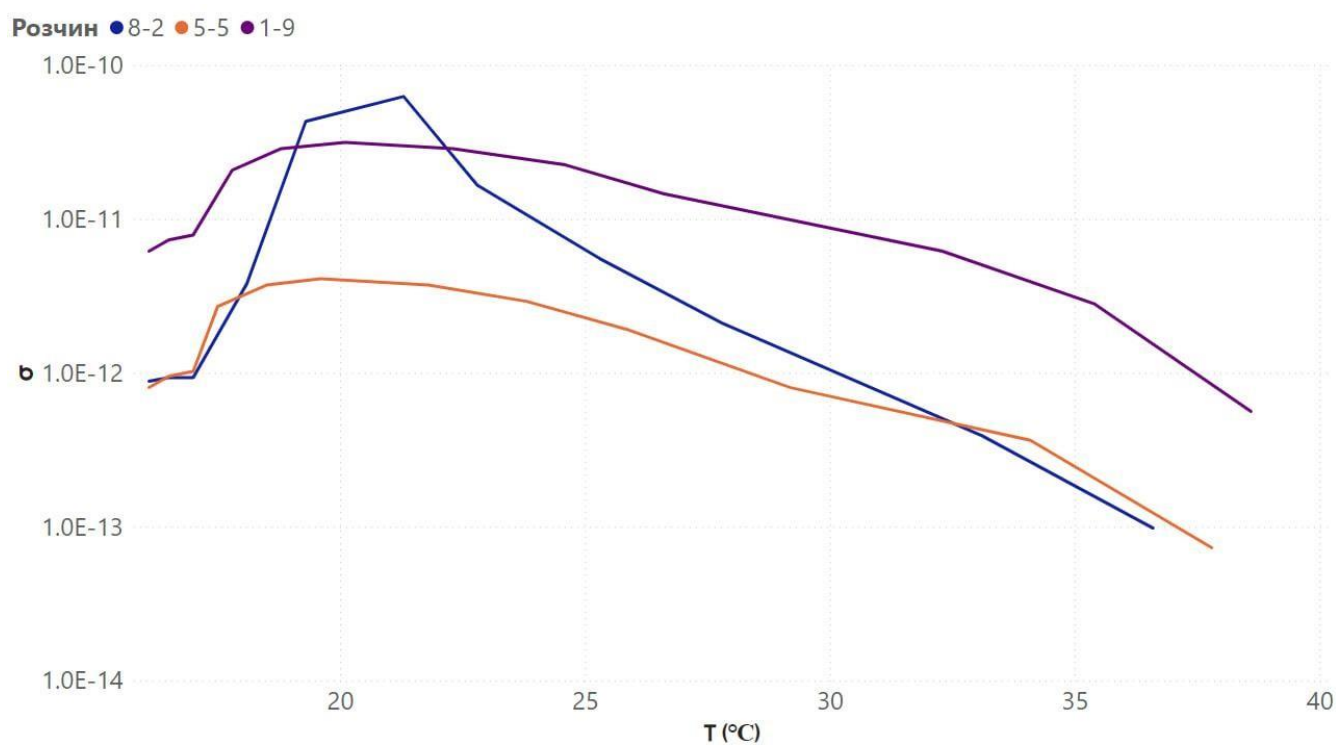


Рисунок 3.8 – Графік провідності при нагріванні

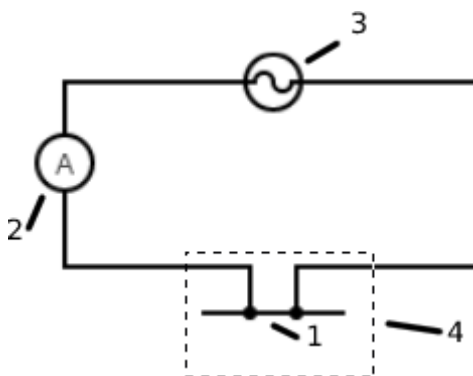


Рисунок 3.9 - Схема вимірювання №2

1 – зразок, 2 – мікроамперметр, 3 – джерело живлення, 4 – термостат

Температурні залежності свідчать про комплексні механізми провідності в шарах меланіну. На рисунку 3.8 чітко проявляється залежність від ступеня гідратації і товщини плівки як форми так і значень провідності. Більш тонкі плівки (зразки 1:9 та 5:5) мають згладжені піки в околі 20-25 °C з подальшим поступовим спаданням провідності до мінімуму, тоді як товста плівка (зразок 8:2) має дуже різко виражений пік при 20-23 °C і подальше різке падіння провідності. Це може бути насамперед пояснено більшою і меншою участю молекул води у процесах провідності

Зразки були дослідженні на відновлення їх електрофізичних властивостей протягом часу їх охолодження.

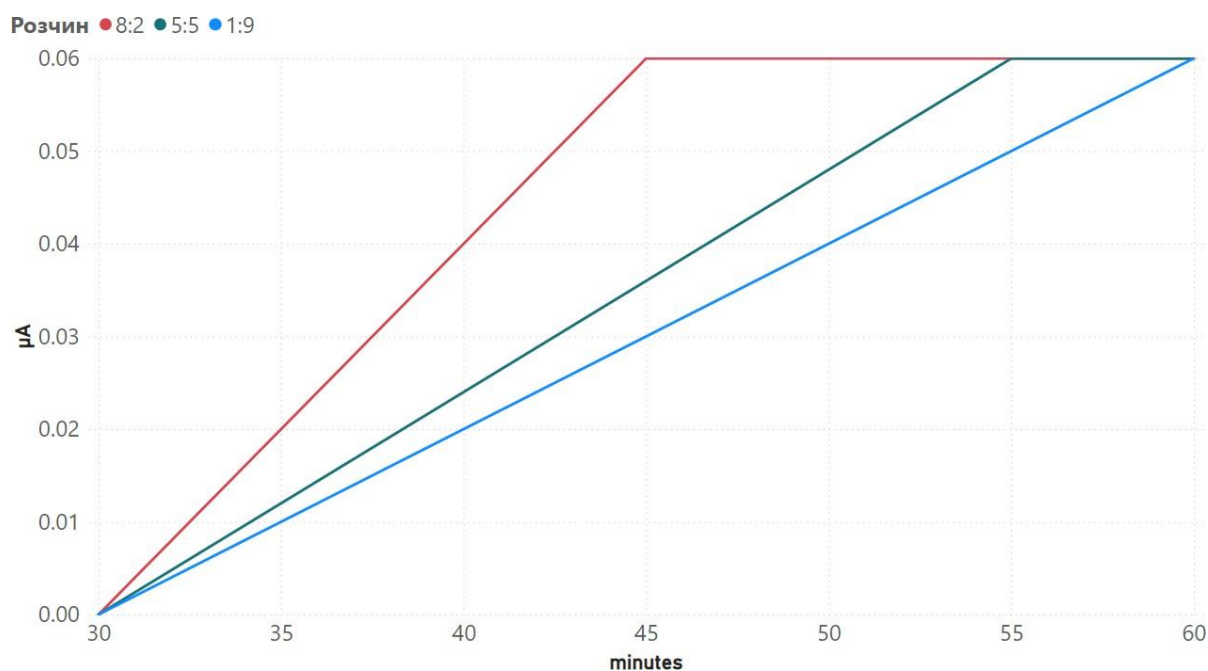


Рисунок 3.10 - Залежність сили струму при напруженні – 10В від часу охолодження.

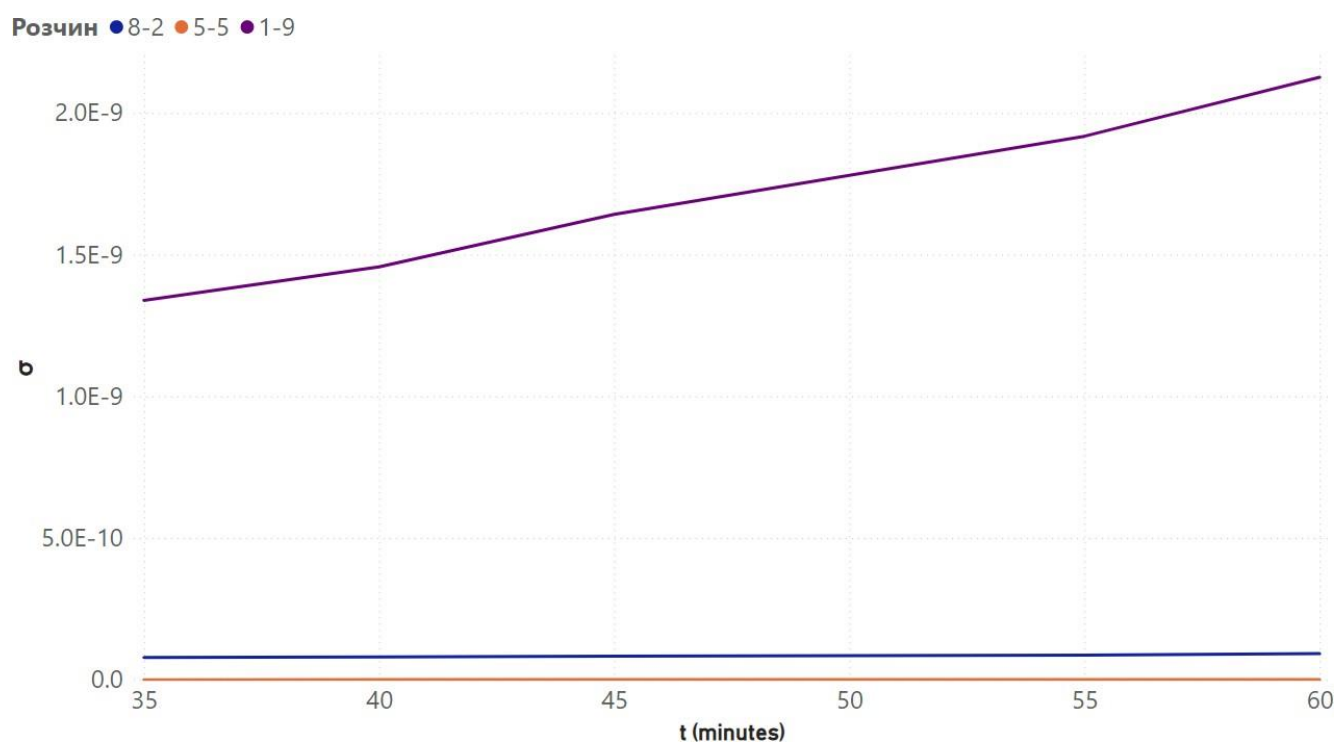


Рисунок 3.11 - Графік провідності при охолодженні

Через 24 години зразки відновили вихідні значення провідності.

Така залежність провідності від температури найімовірніше пов'язана з поєднанням термоактиваційних процесів з участю у процесах провідності молекул води. Під час поглинання води вільні носії утворюються в результаті реакції компропорціонування, яка призводить до утворення зовнішніх вільних радикалів (електронів) та іонів гідронію (протонів) [25]. Це хімічне самодопування призводить до гібридної іонно-електронної поведінки та пояснює екзотичні електричні властивості меланіну .

ВИСНОВОК

Меланін є органічним напівпровідниковим матеріалом. Він демонструє властивості, які притаманні напівпровідникам, хоча не є ним в класичному розумінні. Меланін чутливий до рівня вологості та світла, що робить його привабливим матеріалом для біорозкладної сенсорики. Еумеланін, який використовується в цій роботі має невисоку вартість та просту технологію яка дає можливість виготовляти його у великих кількостях.

За результатами досліджень шари рослинного меланіну мають питому провідність $10^{-13} - 10^{-10} \text{ (Ом}\cdot\text{см)}^{-1}$, що збігається з літературними даними.

Температурні залежності вказують на складні механізми провідності в меланіні. Спостерігається взаємозв'язок як форми залежності так і значень провідності від ступеня гідратації і товщини плівки. В діапазоні 20-25°C спостерігається щонайменше десятикратне зростання провідності з подальшим її зниженням при 40°C на 2 порядки. Після повного охолодження і витримки зразків при кімнатних температурах протягом 24 годин значення провідності відновлюються до початкових.

Така залежність провідності від температури найімовірніше пов'язана з поєднанням термоактиваційних процесів з участю у процесах провідності молекул води.

Оскільки більшість досліджень наведених в літературі починаються з кімнатної температури ($\approx 23^\circ\text{C}$) існує ймовірність того, що різке зменшення опору при температурі 20-25 °C може бути недостатньо вивчене.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

- 1 Baraldi P. et al. Electrical characteristics and electret behavior of melanin //Journal of The Electrochemical Society. 1979. T. 126, №7. C. 1207.
- 2 Riesz J., Gilmore J., Meredith P. Quantitative scattering of melanin solutions //Biophysical journal. 2006. T. 90, №11. C. 4137-4144.
- 3 Wu T. F., Wee B. H., Hong J. D. An Ultrasensitive and Fast Moisture Sensor Based on Self-Assembled Dopamine–Melanin Thin Films //Advanced Materials Interfaces. 2015. T. 2, №15. C. 1500203.
- 4 Bilandžija H. et al. Melanization in response to wounding is ancestral in arthropods and conserved in albino cave species //Scientific reports. 2017. T. 7, №1. C. 17148.
- 5 Haase E. et al. Melanin concentrations in feathers from wild and domestic pigeons //Journal of Heredity. 1992. T. 83, №1. C. 64-67.
- 6 Kaxiras E. et al. Structural model of eumelanin //Physical review letters. 2006. T. 97, №21. C. 218102.
- 7 Davidenko, Stanislav. Recovering melanin from plant materials, for use e.g. in cancer treatment or as semiconductor, by extracting with sodium hydroxide solution, acidifying extract and purifying precipitate // Patents. - 2005.
- 8 Morales-Guerrero B. et al. Melanin granules melanophages and a fully-melanized epidermis are common traits of odontocete and mysticete cetaceans //Veterinary dermatology. 2017. T. 28, №2. C. 213-e50.
- 9 McGinness J., Corry P., Proctor P. Amorphous semiconductor switching in melanins //Science. 1974. T. 183, №4127. C. 853-855.
- 10 Huang Z. et al. Cutaneous melanin exhibiting fluorescence emission under near-infrared light excitation //Journal of biomedical optics. 2006. T. 11, №3. C. 034010-034010-6.
- 11 Vahidzadeh E., Kalra A. P., Shankar K. Melanin-based electronics: From proton conductors to photovoltaics and beyond //Biosensors and Bioelectronics. 2018. T. 122. C. 127-139.
- 12 Jastrzebska M. M. et al. Electrical conductivity of synthetic DOPA-melanin polymer for different hydration states and temperatures //Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition. 1996. T. 7, №7. C. 577-586.
- 13 Giacomantonio C. Charge transport in melanin, a disordered bio-organic conductor //University of Queensland. 2005.
- 14 Bernardus Mostert A. et al. On the origin of electrical conductivity in the bio-electronic material melanin //Applied Physics Letters. 2012. T. 100, №9. C. 093701.

- 15 Jastrzebska M. M. et al. Effect of Cu^{2+} -ions on semiconductor properties of synthetic DOPA melanin polymer //Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition. 1996. T. 7, №9. C. 781-793.
- 16 Irimia-Vladu M. et al. Natural Materials for Organic Electronics //Small Organic Molecules on Surfaces: Fundamentals and Applications. 2013. C. 295-318.
- 17 Bettinger C. J. et al. Biocompatibility of biodegradable semiconducting melanin films for nerve tissue engineering //Biomaterials. 2009. T. 30, №17. C. 3050-3057.
- 18 Gonçalves P. J. et al. Effects of hydrogen on the electronic properties of synthetic melanin //Journal of Applied Physics. 2006. T. 99, №10. -C. 104701.
- 19 Paulin J. V., Graeff C. F. O. From nature to organic (bio) electronics: a review on melanin-inspired materials //Journal of Materials Chemistry C. 2021. T. 9, №41. C. 14514-14531.
- 20 Albanese G., Bridelli M. G., Deriu A. Structural dynamics of melanin investigated by Rayleigh scattering of Mössbauer radiation //Biopolymers: Original Research on Biomolecules. 1984. T. 23, №8. C. 1481-1498.
- 21 Meredith P., Sarna T. The physical and chemical properties of eumelanin //Pigment cell research. 2006. T. 19, №6. C. 572-594.
- 22 Antidormi A. et al. Assessing the performance of eumelanin/Si interface for photovoltaic applications //The Journal of Physical Chemistry C. 2017. T. 121, №21. C. 11576-11584.
- 23 Sheliakina M., Mostert A. B., Meredith P. An all-solid-state biocompatible ion-to-electron transducer for bioelectronics //Materials Horizons. 2018. T. 5, №2. C. 256-263.
- 24 Wu T. F., Hong J. D. Synthesis of water-soluble dopamine–melanin for ultrasensitive and ultrafast humidity sensor //Sensors and Actuators B: Chemical. 2016. T. 224. C. 178-184.
- 25 Chio S. S., Hyde J. S., Sealy R. C. Temperature-dependent paramagnetism in melanin polymers //Archives of Biochemistry and Biophysics. 1980. T. 199, №1. C. 133-139.
- 26 Mihai I. et al. Associating oriented polyaniline and eumelanin in a reactive layer-by-layer manner: Composites with high electrical conductivity //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2013. T. 434. C. 118-125.
- 27 Li R. et al. Bioinspired wafer-scale production of highly stretchable carbon films for transparent conductive electrodes //Angewandte Chemie International Edition. 2013. T. 52, №21. C. 5535-5538.
- 28 Wünsche J. et al. Protonic and electronic transport in hydrated thin films of the pigment eumelanin //Chemistry of Materials. 2015. T. 27, №2. C. 436-442.

- 29 Kollias N., Baqer A. H. Absorption mechanisms of human melanin in the visible, 400–720 nm //Journal of investigative dermatology. 1987. T. 89, №4. C. 384-388.
- 30 Abbas M. et al. Structural, electrical, electronic and optical properties of melanin films //The European Physical Journal E. 2009. T. 28. C. 285-291.