

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕИМУЩЕСТВЕННОЙ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ В МОНОСЛОЯХ ПОРФИРИН-ФУЛЛЕРЕНОВОЙ ДИАДЫ ZnDHDбее МЕТОДАМИ СТОЯЧИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ВОЛН И РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

© 2013 г. А. Ю. Серегин^{1,2}, Ю. А. Дьякова¹, С. Н. Якунин^{1,2}, И. А. Махоткин^{1,3}, А. С. Алексеев⁴, В. В. Клечковская¹, Е. Ю. Терещенко¹, Н. В. Ткаченко⁵, Х. Лемметюйнен⁵, Л. А. Фейгин¹, М. В. Ковальчук^{1,2}

¹ Институт кристаллографии РАН, Москва, Россия

E-mail: seregin@gmail.com

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский Институт”, Москва, Россия

³ Институт физики плазмы Рейнхаузен, Ньюехейн, Нидерланды

⁴ Институт общей физики РАН, Москва, Россия

⁵ Технологический университет, Тампере, Финляндия

Поступила в редакцию 24.12.2012 г.

Методами стоячих рентгеновских волн и рентгеновской рефлектометрии исследованы монослои молекул порфирина-фуллереновой диады с внедренными в порфириновое кольцо атомами цинка (ZnDHDбее) на поверхности водной субфазы и на Si-подложках. Эксперименты проводились в лабораторных условиях и на источниках синхротронного излучения (станция КМС-2 BESSY II (Берлин) и станция “Ленгмюр” НИЦ “Курчатовский институт”). Рассчитаны профили распределения атомов Zn и электронной плотности по глубине пленки, из анализа которых сделаны выводы о преимущественной ориентации молекул диады ZnDHDбее в монослоях. Полученные данные указывают на сохранение ориентации молекул в пленках при переносе монослоя с поверхности жидкой субфазы на твердую подложку.

DOI: 10.7868/S0023476113060210

ВВЕДЕНИЕ

Во введении к [1] было отмечено, что благодаря особым фотоэлектрическим свойствам донорно-акцепторные диады имеют большие перспективы применения в качестве функциональных элементов молекулярной электроники [2]. Отмечалось, что для получения максимального эффекта от фотоиндуцированного переноса электронов необходимо обеспечить однородную ориентацию донорно-акцепторных молекул в монослоях. Синтез порфирина-фуллереновых диад с гидрофильными группами позволяет формировать из них высоко упорядоченные монослойные структуры ленгмюровскими методами. Гидрофильные группы можно присоединить к порфириновой или фуллереновой части диады, что обеспечит формирование монослоя с определенной ориентацией диад на поверхности жидкости [3]. Следует подчеркнуть важность структурной характеристики формируемых монослоев на всех стадиях эксперимента для оптимизации процесса изготовления перспективных органических фотовольтаических устройств на их основе. В [1] было приведено моделирование структуры монослоев на поверхности жидкости с учетом данных, полу-

ченных из анализа изотерм сжатия; методами электронной дифракции и атомно-силовой микроскопии изучена и описана структура монослоев, перенесенных на подложки.

В настоящей работе для исследования структуры монослоев порфирина-фуллереновой диады ZnDHDбее на поверхности жидкой субфазы и на кремниевых подложках использовались методы стоячих рентгеновских волн (СРВ) в области полного внешнего отражения (ПВО) и рентгеновской рефлектометрии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Изготовление образцов. Исследования ориентации молекул диад ZnDHDбее на поверхности жидкости проводились на синхротронной станции «Ленгмюр», в состав которой входит ленгмюровская ванна Nima 601A (производства Nima Technology). В качестве субфазы использовалась особо чистая вода, полученная при помощи системы очистки Milli-Q (Millipore) с фосфатным буфером, содержащим 0.5 мМ раствора Na₂HPO₄ и 0.1 мМ раствора NaH₂PO₄, pH = 7.0. Для формирования монослоев на поверхность водной субфазы наносился раствор соответствующих моле-

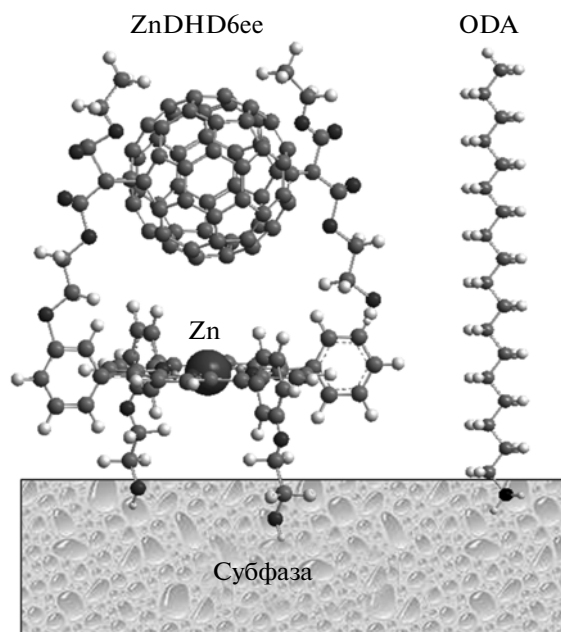


Рис. 1. Модели молекул ZnDHDbee и ODA и их ориентация на поверхности водной субфазы.

кул в хлороформе (Merck, analytical grade). Монослой формировался при перемещении барьера ванны вплоть до достижения заданного поверхностного давления в слое, при котором в дальнейшем монослой мог быть перенесен на подложку. Во время эксперимента поверхностное давление сформированного монослоя поддерживалось постоянным, а смещение барьера было незначительным. Благодаря тому что в диадах ZnDHDbee гидрофильные группы присоединены к порфириновой части молекулы, следовало ожидать, что на поверхности жидкости молекулы будут иметь определенную ориентацию — порфириновым кольцом к воде.

Для получения образцов на твердых подложках формирование монослоев и их перенос проводились с использованием системы LB Minitrough (KSV Instruments). Перенос монослоев на твердые подложки осуществлялся методами Ленгмюра—Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра—Шеффера (ЛШ) [4]. Было приготовлено два типа образцов, для которых предполагалась различная ориентация диад относительно подложки. Для приготовления пленок, в которых диады ориентированы фуллереновой частью к подложке, монослой переносился ЛШ-методом и полностью состоял из молекул диады. Попытки переноса ленгмюровского монослоя, полностью состоящего из молекул диады, на твердую подложку ЛБ-способом оказались безуспешными. Поэтому для получения образцов с противоположной ориентацией на поверхности жидкости формировали монослой из смеси активных молекул диады и нейтральных

молекул октадециламина (ODA) с молярным соотношением 1 : 4. В этом случае пленка переносилась на подложку ЛБ-методом при ее перемещении из субфазы на воздух. При проведении экспериментов температура субфазы поддерживалась постоянной ($18.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$). Перенос на подложки происходил при поверхностном давлении в ленгмюровском монослое, равном 15 мН/м. Значение коэффициентов переноса было близким к единице.

Методы исследования структуры образцов. Структурные исследования монослоев ZnDHDbee на поверхности жидкости проводились методом стоячих рентгеновских волн (СРВ) в области полного внешнего отражения (ПВО) на синхротронной станции “Ленгмюр”.

Структура пленок, перенесенных на подложки, изучалась методом рентгеновской рефлектометрии на дифрактометре “SmartLab” с вращающимся медным анодом (ИК РАН, Москва) и методом СРВ в области ПВО на синхротронной станции “КМС-2” (BESSY-II).

Синхротронные эксперименты проводились при энергии падающего излучения 12 кэВ, одновременно регистрировались угловые зависимости интенсивности зеркальной компоненты рентгеновского отражения (рентгеновская рефлектометрия) и выхода рентгеновской флуоресценции от атомов Zn (линия ZnK_α).

Целесообразность применения метода СРВ в области ПВО для исследования данных образцов опиралась на успешное применение этого метода для спектрально-селективных исследований слоистых тонкопленочных органических структур на поверхности жидкости и на твердых подложках [5, 6]. В основе метода лежит одновременная регистрация рентгеновской рефлектометрии и выхода рентгеновской флуоресценции от различных атомов, входящих в состав образца. При этом форма угловой зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения дает информацию о распределении электронной плотности по глубине, определяющей картину волнового поля [7, 8]. Угловая зависимость выхода рентгеновской флуоресценции от атомов определенного сорта определяется как профилем распределения данного элемента по глубине, так и распределением интенсивности СРВ [9, 10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для интерпретации экспериментальных данных было выполнено предварительное компьютерное моделирование структуры молекул ZnDHDbee и ODA (рис. 1), в основе которого лежали использование стандартных длин химических связей соответствующего типа и поиск минимума потенциальной энергии взаимного расположения атомов. В результате выполненных

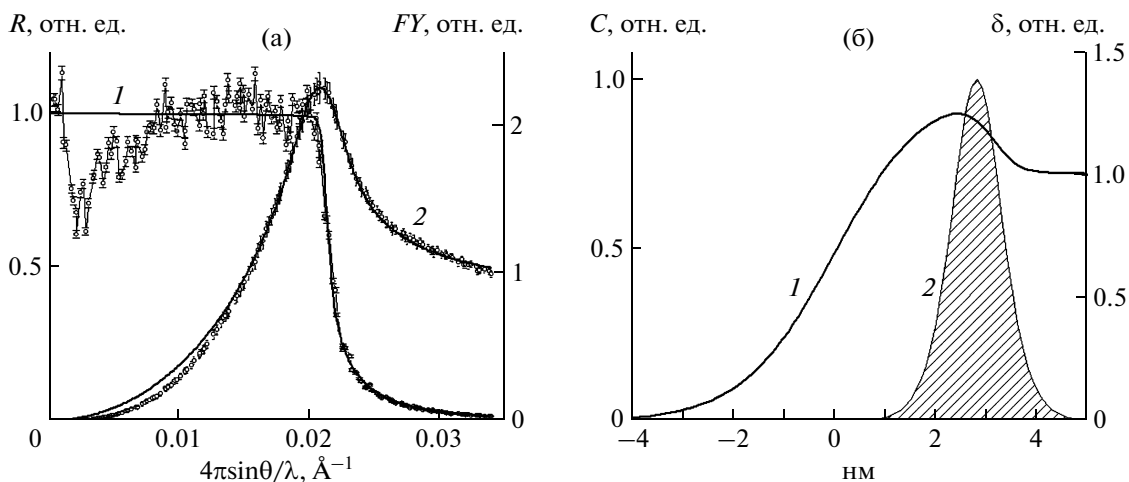


Рис. 2. Результаты исследования монослоя диады ZnDHD66 на поверхности жидкости: а – угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения (R , кривая 1) и выхода флуоресценции ZnK_{α} (FY , кривая 2), б – профили электронной плотности (δ , кривая 1) и распределения Zn (C , кривая 2) по нормали к поверхности жидкой субфазы; точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет.

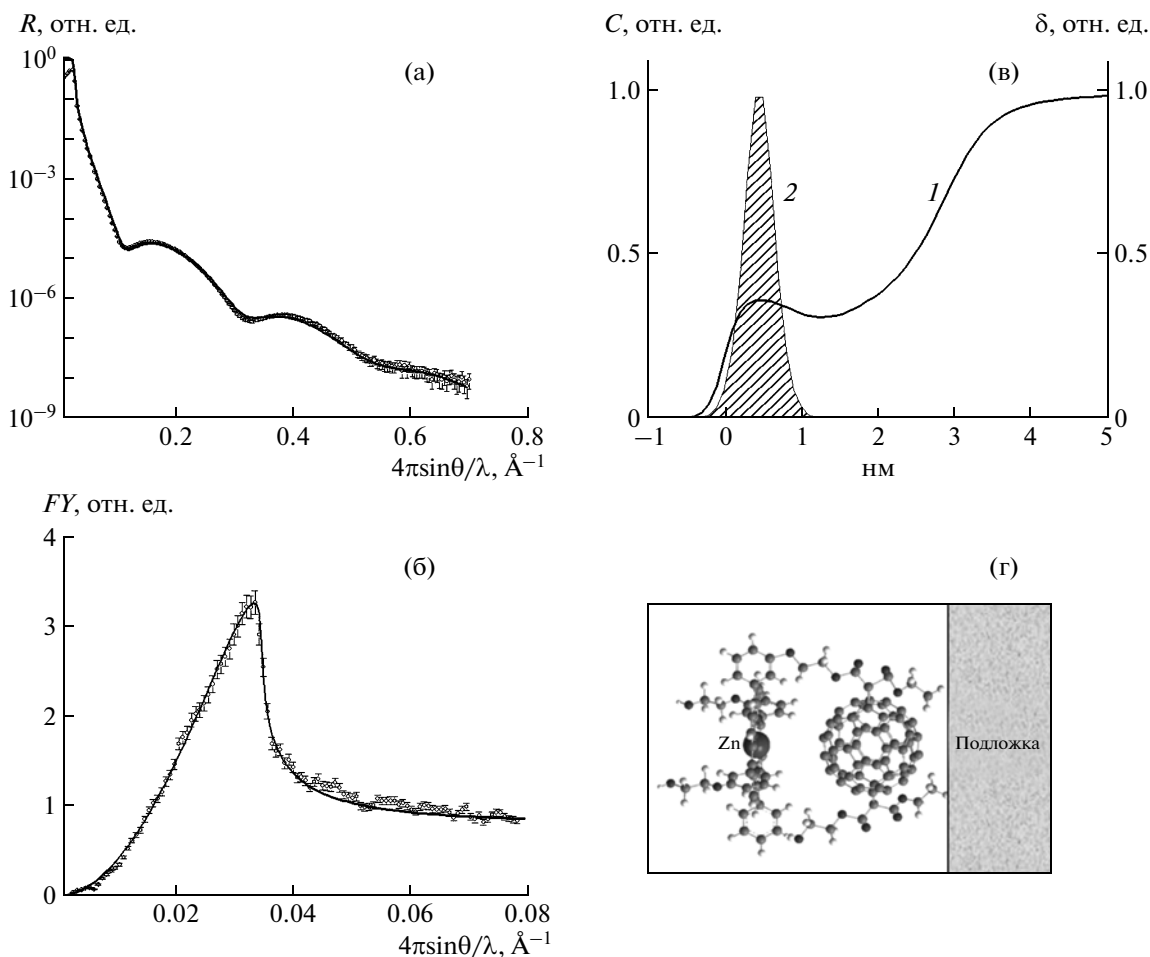


Рис. 3. Результаты исследования монослоя молекул ZnDHD66, перенесенного на Si-подложку методом ЛШ: а – угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения (R), б – угловые зависимости выхода флуоресценции Zn (FY), в – профили электронной плотности (δ , кривая 1) и распределения Zn (C , кривая 2) по нормали к подложке, г – схематичное изображение ориентации молекулы диады относительно подложки; точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет.

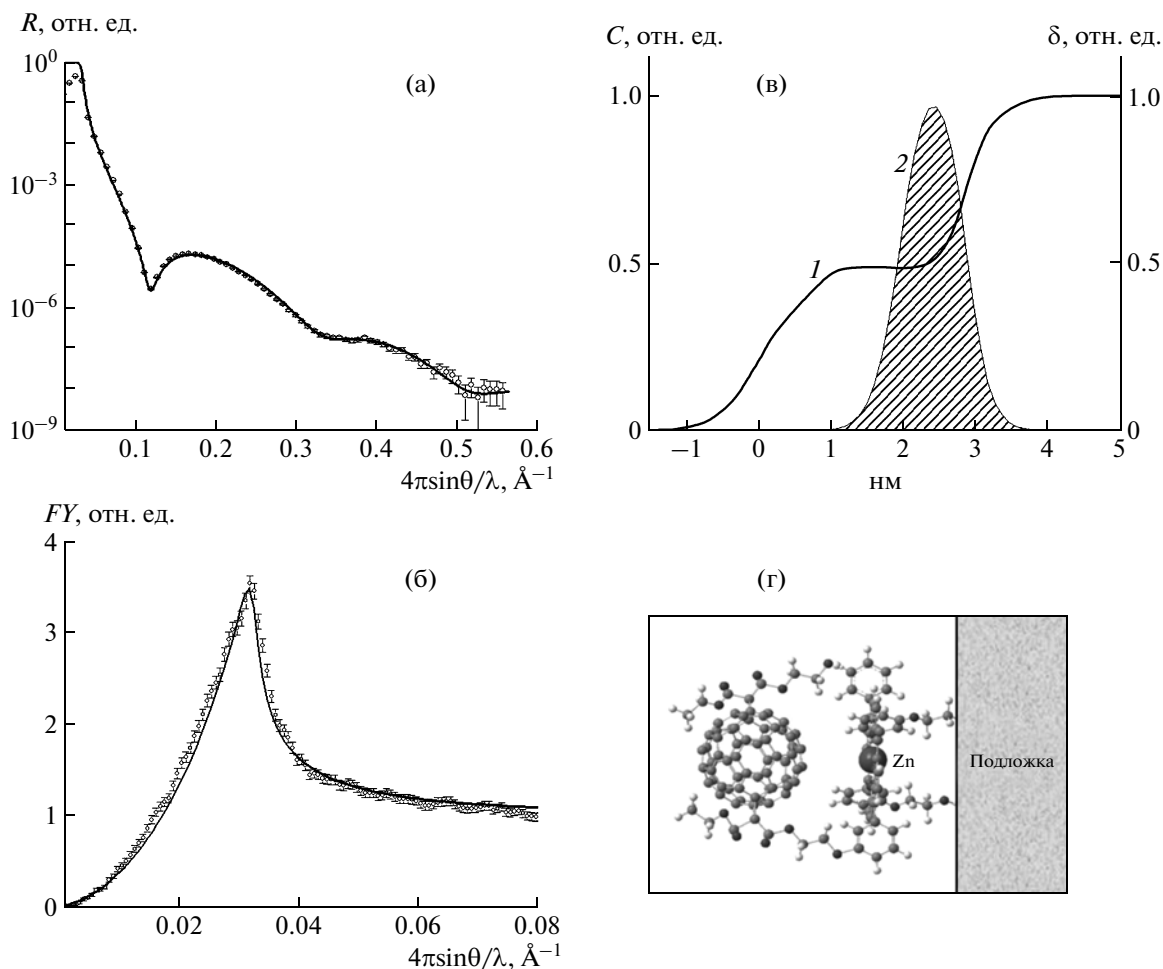


Рис. 4. Результаты исследования монослоя молекул ZnDHD66 в матрице ODA, перенесенного на Si подложку методом ЛБ: а – угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения (R), б – угловые зависимости выхода флуоресценции Zn (FY); в – профили электронной плотности (δ , кривая 1) и распределения Zn (C , кривая 2) по нормали к подложке, г – схематичное изображение ориентации молекулы диады относительно подложки; точки – экспериментальные данные, сплошная линия – расчет.

расчетов получена модель молекулы ZnDHD66, в которой можно условно выделить три фрагмента, различающихся по электронной плотности: слой, содержащий фуллерен; промежуточный слой; слой, содержащий порфирин. Поскольку в диадах ZnDHD66 гидрофильные группы присоединены к порфириновой части, то молекулы ориентированы на поверхности жидкости порфириновым кольцом к воде. Аналогичные расчеты для молекулы ODA показывают равномерное распределение электронной плотности вдоль молекулы.

Построенные модели молекул использовались для описания исследуемых образцов в виде слоистых систем, характеризующихся ступенчатым профилем электронной плотности и распределением атомов Zn по глубине. Каждый слой такой системы задавался набором параметров: толщина, электронная плотность, неидеальность меж-

слоевой границы, относительная концентрация атомов Zn. На их основе рассчитывались теоретические угловые зависимости рефлектометрии и выхода флуоресценции. Исходные параметры слоистых систем уточнялись путем минимизации расхождения между расчетными и экспериментальными данными.

На рис. 2 представлены угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения и выхода флуоресценции ZnK_{α} для монослоя ZnDHD66 на поверхности жидкости (угловая шкала представлена в единицах вектора рассеяния), а также профили электронной плотности и распределение Zn по нормали к поверхности жидкости (профиль электронной плотности нормирован на значение электронной плотности воды, профиль распределения Zn приведен к единице). Анализ формы выхода флуоресценции от атомов Zn показывает, что молекулы ZnDHD66

ориентированы порфириновым кольцом (содержащим цинк) к поверхности жидкости, что соответствует исходным данным о свойствах и структуре молекулы и результатам моделирования.

На рис. 3 показаны угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения (R) и выхода флуоресценции Zn (FY) для монослоя ZnDHDбее, перенесенного на Si-подложку методом ЛШ, и профили электронной плотности и распределения Zn по нормали к подложке. Размытия на границах пленки составляют ~ 0.5 нм и обусловлены наследованием рельефа подложки. Усредненная по поверхности образца толщина монослоя составляет 2.8 ± 0.5 нм. На профиле электронной плотности прослеживается наличие слоя пониженной плотности между подложкой и цинксодержащим слоем, что соответствует модели молекулы ZnDHDбее. Выход флуоресценции от атомов Zn показывает, что молекулы ZnDHDбее ориентированы фуллереном к подложке, что соответствует способу переноса пленки – методу ЛШ.

Результаты рентгеновских исследований монослоя смеси молекул диады ZnDHDбее и ODA, перенесенного на Si подложку методом ЛБ при перемещении последней из субфазы на воздух, показаны на рис. 4. Восстановленный профиль электронной плотности имеет равномерное распределение по глубине, это может быть обусловлено наличием молекул ODA. Размытия на границах пленки составляют ~ 0.5 нм и обусловлены рельефом подложки. Усредненная по поверхности образца толщина монослоя составляет 2.8 ± 0.5 нм, что с учетом наличия переходных областей на его границах соответствует размерам молекул ZnDHDбее и ODA в направлении нормали к поверхности подложки, полученным из молекулярного моделирования, а также экспериментально определенных методами дифракции электронов и атомно-силовой микроскопии [1]. Выход флуоресценции от атомов Zn показывает, что молекулы диады ориентированы так, что порфириновые части находятся ближе к подложке, чем фуллереновые, в соответствии с условиями пере-

носа монослоя с водной поверхности методом ЛБ (снизу вверх).

ВЫВОДЫ

Методом стоячих рентгеновских волн в области ПВО определена ориентация молекул донорно-акцепторной диады ZnDHDбее в монослоях на поверхности жидкости и на кремниевых подложках. Рассчитаны профили распределения электронной плотности и распределение атомов Zn, входящих в состав порфиринового кольца, по глубине монослоя. Полученные данные показывают, что высокая упорядоченность и преимущественная ориентация молекул в лентгмюровском монослое, сформированном на поверхности водной субфазы, полностью сохраняются после его переноса на твердые подложки как ЛШ-, так и ЛБ-методом при соблюдении описанных условий эксперимента.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Минобрнауки России (госконтракт №16.518.11.7026), грант ведущей научной школы НШ-5837.2012.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьякова Ю.А., Суворова Е.И., Орехов А.С. и др. // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 5. С. .
2. Vuorinen T., Kaunisto K., Tkachenko N.V. et al. // Langmuir. 2005. V. 21. P. 5383
3. Efimov A., Vainiotalo P., Tkachenko N.V. et al. // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2003. V. 7. P. 610.
4. Langmuir-Blodgett Films / Ed. Roberts G. New York: Plenum Press, 1990.
5. Zheludeva S.I., Novikova N.N., Konovalov O.V. et al. // J. Appl. Cryst. 2003. V. 36. P. 727.
6. Zheludeva S.I., Novikova N.N., Stepina N.D. et al. // Spectrochim. Acta. B. 2008. V. 63. P. 1399.
7. Parratt L.G. // Phys. Rev. 1954. V. 95. P. 359
8. Pedersen J., Hamley I. // J. Appl. Cryst. 1994. V. 27. P. 36.
9. Ghose S.K., Dev B.N. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 245409.
10. Zheludeva S.I., Kovalchuk M.V. et al. // Thin Solid Films. 1991. V. 193. P. 395.