

УДК 535.4; 537.531; 539.26

на правах рукописи

Дьякова Юлия Алексеевна

**КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МОНОСЛОЕВ  
ПОРФИРИН-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ДИАД**

Специальность 01.04.18 – «Кристаллография, физика кристаллов»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2014

Работа выполнена в лаборатории рентгеновских методов анализа и синхротронного излучения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института кристаллографии имени А. В. Шубникова Российской академии наук (ИК РАН).

**Научный руководитель:**

**Ковальчук Михаил Валентинович**

член-корреспондент РАН,

доктор физико-математических наук, профессор,  
заведующий отделом, ИК РАН

**Алексеев Александр Сергеевич**

доктор физико-математических наук  
заведующий лабораторией, ИОФ РАН

Официальные оппоненты:

1. **Александров Анатолий Иванович**, доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой экспериментальной и технической физики, Ивановский государственный университет
2. **Суворов Эрнест Витальевич**, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник, Институт физики твердого тела Российской академии наук

Ведущая организация:  
университет "МИСиС"

Национальный исследовательский технологический

Защита диссертации состоится «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г. в \_\_\_ ч. \_\_\_ мин. на заседании диссертационного совета Д 002.114.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте кристаллографии имени А. В. Шубникова Российской академии наук по адресу 119333, г. Москва, Ленинский пр. 59, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ([www.crys.ras.ru](http://www.crys.ras.ru)) ИК РАН

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета Д 002.114.01  
доктор физико-математических наук

В.М. Каневский

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы.

В настоящее время создание новых устройств и разработка новых материалов для фотовольтаики становится одним из приоритетных направлений в области нанотехнологий и возобновляемых источников энергии. Кроме того, активно развивается и совершенствуется новый класс устройств – фотосенсоров, позволяющих детектировать слабые сигналы в определенном диапазоне длин волн. Принимая во внимание относительную дешевизну и простоту технологии приготовления тонкопленочных органических структур, можно надеяться, что фотовольтаические устройства на основе органических пленок в скором будущем займут свою нишу на мировом рынке элементов и устройств нанoeлектроники и нанoфотоники.

Для создания фотовольтаических устройств и биохимических сенсоров на основе органических материалов необходимо обеспечить (а) способность выбранных молекул к формированию упорядоченных наноструктур, и (б) осуществление условий переноса электрона и электронного транспорта (т.е. направленного фотоиндуцированного переноса электронов) в пленочной структуре. Добиться выполнения этих двух условий можно используя органические донорно-акцепторные диады, изучению направленного фотоиндуцированного переноса электрона в которых уделяется повышенное внимание на протяжении последних десяти лет. Сформировать активный слой из таких диад можно, с помощью ленгмюровской технологии, которая позволяет получать высокоупорядоченные молекулярные пленки с требуемой ориентацией молекул в слоях и с заранее заданными свойствами.

Традиционная схема разработки новых функциональных материалов включает в себя: молекулярное моделирование функциональных соединений, синтез материалов, исследование свойств новых соединений, формирование пленочных наноструктур, изучение фотоэлектрических свойств наносистем и, исходя из результатов, разработку рекомендаций по достижению требуемых функциональных свойств новых материалов. Введение в такую схему дополнительных исследований, направленных на выявление взаимосвязи "структура-свойство", расширение спектра структурных исследований формируемых наносистем и выработка на основании полученных структурных данных рекомендаций для следующей стадии молекулярного моделирования и синтеза или, при необходимости, для изменения условий получения наносистем позволяет существенно повысить эффективность поисковых работ.

Таким образом, при разработке новых фотоактивных органических наносистем, не только целесообразно, но и необходимо проведение комплексных исследований

структуры и свойств функциональных материалов и устройств, создаваемых на их основе. Комплексные исследования органических тонкопленочных наноструктур предусматривают детальное изучение структуры монослоев донорно-акцепторных молекул на подложках. Выбор методов структурных исследований в работе основан на физических принципах взаимодействия с веществом излучений различных типов, что обеспечило получение взаимодополняющих сведений об особенностях пленочных структур, и позволило всесторонне характеризовать структуру исследуемых материалов. Комплекс методов, подобранный в работе для исследования монослоев диад, включает в себя метод брестерской микроскопии, молекулярное моделирование, рентгеновские методы и метод дифракции электронов.

Такой подход, например, позволит установить зависимость фотоэлектрических характеристик создаваемых устройств от структурной организации функциональных донорно-акцепторных молекул в монослоях и, при необходимости, внести коррективы в процессы химического синтеза с целью повышения эффективности направленного фотоиндуцированного переноса электронов в прототипах устройств для наноэлектроники и нанофотоники.

В представленной работе проведены структурные исследования пленок, приготовленных с использованием технологий Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера на основе специально синтезированных органических донорно-акцепторных диад (соединения были синтезированы в Технологическом Университете Тампере, Финляндия).

**Цель работы:** Изучение организации монослоев органических донорно-акцепторных порфиринов-фуллереновых диад на поверхности воды и на твердой подложке с использованием комплекса взаимодополняющих методов структурных исследований.

В соответствии с поставленной целью в работе решались **следующие задачи:**

1. Формирование монослоев органических порфиринов-фуллереновых диад на поверхности жидкости.
2. Получение монослойных пленок органических донорно-акцепторных диад на специально подготовленных твердых подложках.
3. Разработка комплексного подхода к исследованию структуры монослойных органических пленок на основе сочетания молекулярного моделирования, дифракции электронов, оптических и рентгеновских методов анализа.
4. Определение особенностей структурной организации монослоев порфиринов-фуллереновых диад на поверхности жидкости и на твердых подложках.

- 4.1 Получение предварительных данных об упаковке молекул диад в монослое путем анализа изотерм сжатия и построения молекулярных моделей.
- 4.2 Проведение исследований монослоев диад на поверхности жидкости и на твердых подложках методами брьюстеровской микроскопии, дифракции электронов, рентгеновской рефлектометрии, стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения.

#### **Научная новизна работы:**

Предложен и разработан новый подход к исследованию структуры органических монослоев, основанный на использовании комплекса методов структурного анализа и молекулярного моделирования.

Благодаря привлечению комплекса взаимодополняющих методов исследований впервые получена полная информация о структурной организации монослоев донорно-акцепторных диад TBD6a и DHD6ee, сформированных на поверхности жидкости и перенесенных на твердые подложки методами Ленгмюра-Блоджетт и Ленгмюра-Шеффера:

- с помощью метода брьюстеровской микроскопии получены данные о латеральной однородности монослоев диад TBD6a и DHD6ee в процессе их формирования методом брьюстеровской микроскопии;
- определено наличие плотной упаковки молекул диад в монослоях из сопоставления данных изотерм сжатия и молекулярного моделирования и предложены модели вероятных плотных упаковок;
- определены параметры элементарной ячейки и координаты атомов в монослоях диад TBD6a и DHD6ee путем сравнения экспериментальных данных дифракции быстрых электронов и теоретических электронограмм, рассчитанных для предложенных моделей элементарных ячеек;
- с помощью метода дифракции быстрых электронов показано формирование в пленках диад TBD6a и DHD6ee, перенесенных на твердые подложки, монослойной пластинчатой текстуры с осью «с» перпендикулярной подложке с присутствием малых трехмерных кристаллических областей высотой до 3 элементарных ячеек;
- установлено наличие преимущественной ориентации и определены толщины монослоев диад TBD6a и DHD6ee на основе сопоставления данных молекулярного моделирования и результатов исследований рентгеновскими методами;

**Практическая значимость работы:** В работе оптические и фотоэлектрические характеристики, полученные другими авторами, были дополнены принципиально новой информацией о структурной организации донорно-акцепторных молекул в

монослоях. Информация о наличии преимущественной ориентации и упаковке молекул в монослоях, степени однородности пленок позволяет определить взаимосвязь структурной организации наносистем и их функциональных свойств.

Предложенный и разработанный комплексный подход к исследованию органических монослойных пленок, основанный на сочетании взаимодополняющих методов структурного анализа (дифракции электронов, брюстеровской микроскопии, рентгеновской рефлектометрии и метода стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения) и молекулярного моделирования, позволяет получить полную информацию о структурной организации слоев на различных стадиях их формирования и может быть применен к широкому классу органических и биоорганических структур.

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы для развития методик контроля и управления свойствами пленок, в частности, вносить коррективы в процессы химического синтеза веществ, оптимизировать условия и методы изготовления пленок, проводить направленный поиск в области конструирования функциональных элементов наноэлектроники и нанофотоники и тем самым добиваться повышения их эффективности.

**Личный вклад диссертанта.** Все результаты, представленные в работе, получены лично автором или при ее непосредственном участии.

Автором лично изготовлены все изученные образцы – на поверхности жидкости и на твердых подложках.

Автором были исследованы стадии формирования монослоев диад при помощи брюстеровского микроскопа

Автором проведено молекулярное моделирование отдельных молекул и их упаковки в монослоях, рассчитаны параметры элементарных ячеек и координаты атомов. Автором были рассчитаны теоретические профили распределения электронной плотности. Построенные модели использовались для интерпретации экспериментальных данных.

Автор принимала участие в проведении исследований методом дифракции электронов, построении теоретических электронограмм.

Автор непосредственно участвовала в проведении рентгеновских экспериментов в лабораторных условиях и на источнике синхротронного излучения методами рефлектометрии и стоячих рентгеновских волн и обработке полученных данных.

Обсуждение результатов и их интерпретация проводились совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Для определения структуры монослоя диад и ориентации в нем молекул, в работе предложен подход, основанный на сочетании молекулярного моделирования и комплекса методов структурного анализа, включающего в себя дифракцию электронов и рентгеновские методы.
2. Данные о формировании плотной упаковки диад в конденсированных монослоях на поверхности жидкости и в пленках, полученные на основе сопоставления построенных молекулярных моделей и данных изотерм сжатия.
3. Результаты определения параметров элементарной ячейки и координат атомов для выбранной упаковки молекул в монослоях диад TBDба и DHDбее, подтвержденные анализом распределения интенсивностей на экспериментальных электронограммах.
4. Результаты исследования латеральной упорядоченности монослоев диад TBDба и DHDбее методом дифракции быстрых электронов, которые показали формирование в пленках диад, перенесенных на твердые подложки, монослойной пластинчатой текстуры с осью «с» перпендикулярной подложке с присутствием включений малых трехмерных кристаллических областей высотой до трех элементарных ячеек.
5. Данные о преимущественной ориентации диад TBDба и DHDбее в монослоях, перенесенных на твердые подложки, определенные рентгеновскими методами с использованием результатов молекулярного моделирования.

### **Апробация работы**

Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих семинарах и конференциях:

1. International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials, Nice, France, 3-5 October 2012. P.234.
2. 4th Russian-German Travelling Seminar. (Берлин – Гамбург-Гренобль), 3-15 сентября, 2012 г., стр. 4.
3. First Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies (EMCMRE-1) 21-25 November 2011, Marrakesh, Morocco, P 110.
4. III Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Москва, 1-3 ноября 2010 г.
5. 11th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (ХТОР 2012), Saint-Petersburg, Russia, 15-20 September 2012. P.221.
6. XIV Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, 2010.

7. VIII Национальная Конференция "Рентгеновское Синхротронное излучение, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» РСНЭ-НБИК, 14-18 ноября 2011, С.107.
8. VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» г. Иваново, 24 - 27 июня 2014

**Публикации:** По результатам исследований, включенным в диссертацию, имеется 11 публикаций, из которых 3 статьи опубликованы в рецензируемых научных изданиях из списка ВАК.

**Структура и объем диссертации:** Диссертация состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 150 страниц, включая 49 рисунков, 5 таблиц и список литературы из 126 наименований.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** содержится обоснование актуальности проводимых исследований, и излагаются цель и задачи, решаемые в диссертационной работе. Отмечены новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены сведения об апробации результатов работы и публикациях.

**Глава 1** носит обзорный характер и посвящена применению органических полупроводников для изготовления фотовольтаических устройств.

Количество статей, опубликованных в области молекулярных полупроводников и органической фотовольтаики, растет в геометрической прогрессии в последнее десятилетие [1, 2]. Возрастающий интерес к использованию тонких органических пленок для создания новых типов солнечных фотоэлементов обусловлен двумя факторами. Во-первых, перспективой создания искусственных аналогов природных фотосинтетических органических систем на основе органических и гибридных материалов. Во-вторых, рядом преимуществ, включающих в себя разнообразие возможностей синтеза органических материалов, низкую температуру обработки, возможности изготовления на их основе легких, гибких, простых в производстве и недорогих солнечных элементов [3].

Ключевой проблемой на пути создания коммерчески выгодных фотовольтаических приборов на основе органических полупроводников является повышение их эффективности [4]. Алгоритм решения данной проблемы включает в себя как синтез материалов с улучшенными и оптимальными электронными свойствами, перспективных в качестве доноров и акцепторов, так и контроль над структурой создаваемого активного слоя. Улучшение электронных свойств движется в двух направлениях: разработка материалов с зонной структурой, позволяющей поглощать в красной

и инфракрасной областях спектра и подбор донорно-акцепторных пар с максимальной разницей уровней низших вакантных молекулярных орбиталей (НВМО) и высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) [5]. Эффективность генерации фототока зависит напрямую от доли света, поглощенной активным слоем, которая является функцией спектра поглощения, интенсивности поглощения и толщины поглощающего слоя. Кроме того, наноморфология расположения доноров и акцепторов, имеет решающее значение для эффективности диффузии экситона к границе раздела донор/акцептор, а также для эффективности диссоциации экситонов на свободные заряды. Таким образом, решение проблемы повышения эффективности должно развиваться в двух направлениях. С одной стороны необходима оптимизация используемых материалов для сбора света, генерации носителей и их переноса, основанная на синтезе новых материалов, направленном на улучшение их электронных свойств. С другой стороны необходимо получать активные слои с заданной и контролируемой структурой, которые будут обеспечивать максимальное поглощение света, диссоциацию экситонов и перенос носителей заряда к электродам.

В работе [6] сообщается о первом удачном синтезе молекулы, состоящей из ковалентно связанных донора и акцептора электронов - донорно-акцепторной диады. Преимуществами подобных молекулярных систем являются небольшая энергия переноса электрона и фиксированное расстояние между донором и акцептором, что приводит к увеличению скорости процесса разделения зарядов по сравнению с обратным процессом рекомбинации. Это позволяет надеяться на перспективность использования донорно-акцепторных диад для создания эффективных органических фотовольтаических устройств [7]. В настоящее время активно ведутся работы в данном направлении [8,9].

В представленной работе были приготовлены и исследованы монослои донорно-акцепторных двух типов диад: 61,62-Диэтил[10,20-(3-(2-гидроксиэтокси) фенил)порфирина-5,15-диилбис(1- фенил-3-окси)-диэтилен цинк (II)] 1,9:49,59-бисметано[60]фуллерен-61,61,62,62-тетракарбоксилат (**DHD6ee**) и 61,62-[10,20-(3,5-ди-трет-бутил-фенил)порфирина-5,15-диилбис(1- фенил-3-окси)-диэтилен] 1,9:49,59-бисметано[60]фуллерен-61,61,62,62-тетракарбоксилат (**TBD6a**), синтез которых описан в статье [10], а структурные формулы представлены на рис. 1. Диады являются сложными молекулами, содержащими порфириновое кольцо (донорная часть), ковалентно связанное с фуллереном (акцепторная часть) двумя цепочками с одинарной связью. При фотовозбуждении электрон с донора переходит на акцептор, происходит внутримолекулярный направленный перенос заряда. Данные диады синтезированы таким образом, что они обладают свойством амфифильности. В диаде DHD6ee гидрофильные группы присоединены к фенильным группам в порфирино-

вой части молекулы, тогда как в диаде TBD6a гидрофильные группы присоединены к фуллереновой части молекулы.

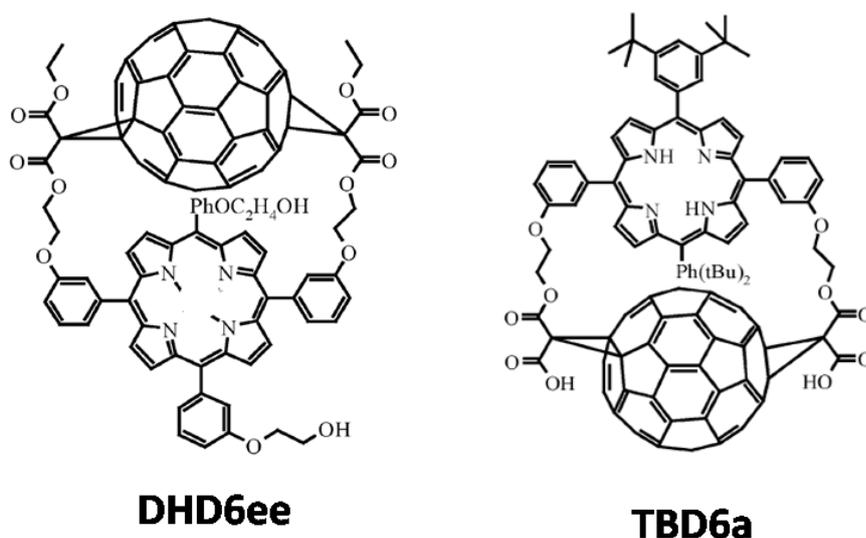


Рис. 1 Структурные формулы порфиринов-фуллереновых диад DHD6ee и TBD6a

Для практического использования в фотовольтаических устройствах молекулы диад должны быть организованы в монослой с одинаковой ориентацией донорно-акцепторных пар. Удобным методом получения однородной ориентации молекул в органических ультратонких пленках толщиной в один монослой, и переноса их на твердые подложки, является ленгмюровская технология [11].

Ранее было продемонстрировано [12], что диады DHD6ee и TBD6a, способны образовывать мономолекулярные слои на поверхности водной субфазы, которые могут быть перенесены на поверхность твердых подложек методами Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра-Шеффера (ЛШ). Измерения фотовольтаических откликов образцов методом максвелловского заряда смещения с временным разрешением [13] наглядно продемонстрировали фотоиндуцированный направленный перенос заряда в монослоях таких диад, причем знак измеряемого сигнала зависел от ориентации молекул по отношению к электроду на подложке. Однако, исследования структуры полученных монослоев диад, в том числе ориентации диад в монослое, однородности монослоев ранее не проводилось.

Анализ литературы показал, что задача создания новых фотовольтаических приборов на основе тонких органических пленок с более высокой эффективностью преобразования световой энергии в электрическую является актуальной в настоящее время. Необходимо осуществлять контроль структуры активного слоя на всех стадиях его формирования для достижения его оптимальной организации, что приведет к повышению квантовой эффективности создаваемых устройств на основе органи-

ческих материалов. В этой связи применительно к указанному выше классу донорно-акцепторных диад было решено провести исследования с привлечением комплекса взаимодополняющих методов, позволяющих осуществить максимально полную структурную диагностику монослоев диад и продемонстрировать наличие преимущественной ориентации молекул в пленках, определить степень однородности монослоев, их толщину и структурную организацию.

В **главе 2** описаны методы получения и проведения исследований структурной организации монослоев донорно-акцепторных диад на поверхности жидкости и твердых подложках. В работе был применен комплекс методов, включающий в себя брестеровскую микроскопию, дифракцию электронов, рентгеновскую рефлектометрию, стоячие рентгеновские волны в области полного внешнего отражения, в дополнение для интерпретации полученных данных использовалось молекулярное моделирование.

Монослои формировали на поверхности водной субфазы в ленгмюровской ванне и переносили на твердые подложки методами ЛБ и ЛШ. Для получения мономолекулярного слоя порфирина-фуллереновых диад на поверхности жидкости, измерений их изотерм сжатия, а также для переноса монослоев на твердые подложки использовалась система LB Minitrough, KSV Instruments. В качестве подложек служили кремниевые, стеклянные и кварцевые пластинки, а также электронно-микроскопические медные сетки, покрытые тонкой пленкой углерода, не дающие собственной дифракционной картины.

Метод брестеровской микроскопии позволяет получать изображения ленгмюровского монослоя на поверхности жидкой субфазы непосредственно в процессе его формирования. При падении монохроматической р-поляризованной электромагнитной волны оптического диапазона под углом Брюстера на границу раздела двух сред с различными показателями преломления наблюдается явление полного преломления – отраженная волна отсутствует. Формирование монослоя может рассматриваться как изменение толщины и показателя преломления переходного слоя, самоорганизующегося на границе раздела воздух/жидкость, что приводит к изменению интенсивности отраженного света. Отраженный свет используется для изучения латеральной морфологии ленгмюровских монослоев. Метод оказывается полезным для исследования изменений состояния монослоя в процессе его формирования на поверхности субфазы. Анализируя полученные изображения можно оценить латеральную однородность и морфологию формирующегося монослоя.

Определение структуры слоя толщиной всего в одну молекулу и ориентации диад в монослое является непростой задачей, поэтому для ее решения в работе был применен комплекс методов структурного анализа. Интерпретация полученных экс-

периментальных данных потребовала применения молекулярного моделирования. Для этого была построена модель отдельной молекулы. Далее, на основе предварительных данных о площади, занимаемой молекулой в конденсированном монослое, полученной из изотермы сжатия, были предложены варианты укладок молекул в монослое и выделена элементарная ячейка. Полученные молекулярные модели монослоя использовались для анализа и интерпретации полученных электронограмм, кривых угловой зависимости рентгеновского отражения и выхода флуоресценции. Сопоставление теоретически рассчитанных электронограмм, профилей распределения электронной плотности и флуоресцирующих атомов в монослоях диад с экспериментальными данными позволило получить полное представление о структуре монослоя.

Метод дифракции электронов позволяет получить трехмерную информацию о структуре тонких пленок в режимах «на просвет» и «на отражение». По полученным от тонких органических пленок дифракционным картинам можно: установить симметрию, найти параметры элементарной ячейки и расположение атомов, оценить степень и тип нарушений в укладке молекул.

Метод рентгеновской рефлектометрии наиболее широко используется для исследования качества поверхности и определения параметров планарных периодических и аперидических наносистем (шероховатостей, толщин, плотностей), в том числе органических пленок [14,15], многослойных систем на их основе и монослоев на поверхности жидкости [16]. Рефлектометрический эксперимент основан на регистрации зависимости интенсивности зеркальной компоненты рентгеновского отражения от угла скользющего падения ( $\Theta$ ) на поверхность пленки. Форма угловой зависимости рентгеновского отражения дает информацию о распределении электронной плотности по глубине, определяющей картину волнового поля [17,18].

По полученным экспериментальным угловым зависимостям отражения рентгеновского пучка от поверхности образцов (монослоев диад, перенесенных на кремниевые подложки) можно восстановить профиль распределения электронной плотности в монослоях диад. Для решения такой задачи в работе использовался программный комплекс, разработанный в ИК РАН (А.Ю. Серегин). Алгоритм восстановления заключался в представлении системы пленка-подложка в виде слоистой модели, характеризующейся ступенчатым профилем электронной плотности. Начальные параметры слоев задавались исходя из построенных молекулярных моделей монослоев. Параметры слоев исходной модели уточнялись путем минимизации расхождения между расчетными и экспериментальными данными.

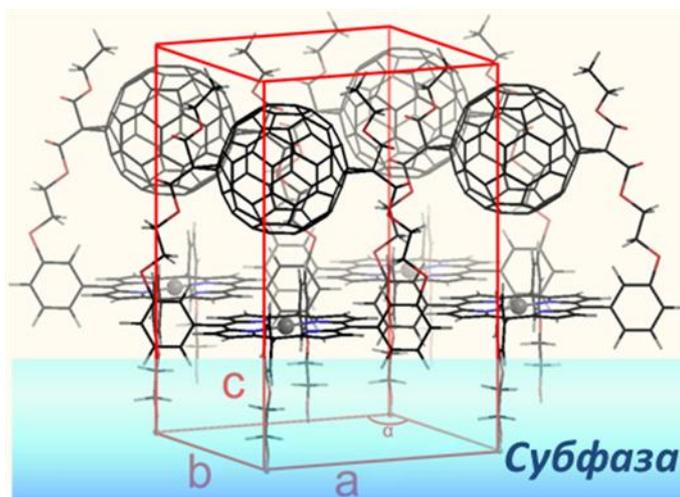
Метод стоячих рентгеновских волн (СРВ) в области полного внешнего отражения (ПВО) активно применяется для спектрально-селективных исследований слоистой

стых тонкопленочных органических структур на поверхности жидкости и на твердых подложках [19,20]. В основе метода лежит одновременная регистрация рентгеновской рефлектометрии и выхода рентгеновской флуоресценции от различных атомов, входящих в состав образца. При этом угловая зависимость выхода рентгеновской флуоресценции от атомов определенного сорта определяется как профилем распределения данного элемента по глубине, так и распределением интенсивности СРВ [21]. Анализ получаемых угловых зависимостей выхода флуоресценции в области ПВО позволяет определять местоположение атомов – источников вторичного излучения относительно границы раздела. Исследования ориентации молекул диад ZnDHDбее на поверхности жидкости проводились на синхротронной станции «Ленгмюр» НИЦ «Курчатовский институт».

**В главе 3** представлены результаты исследования монослоев порфирина-фуллереновой диады DHDбее с использованием методов молекулярного моделирования, брестервской микроскопии, дифракции электронов, рентгеновской рефлектометрии, стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения.

Были проведены исследования процесса формирования монослоя диады DHDбее на поверхности жидкости методом брестервской микроскопии. По полученным изображениям монослоя в процессе его формирования можно сделать вывод о том, что формируется стабильный сплошной монослой.

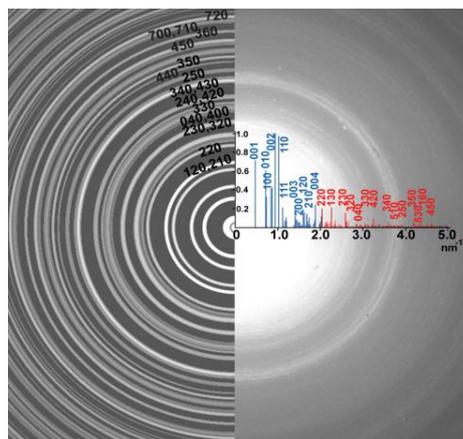
Была построена трехмерная модель молекулы DHDбее. Поскольку для данной диады гидрофильные группы OH<sup>-</sup> «пришиты» к порфириновому кольцу, предполагается, что молекулы ориентируются на поверхности водной субфазы так, чтобы кольцо располагалось параллельно поверхности субфазы. Анализ изотермы сжатия показал, что в сформированном монослое одна молекула занимает площадь в 190 Å<sup>2</sup>/мол. Было предложено несколько вариантов укладки молекул в монослое, и выбрана та, в которой площадь на молекулу соответствовала изотерме сжатия. Такая укладка оказалась плотной, в ней была выделена элементарная ячейка (рис. 2).



*Рис. 2 Модель упаковки молекул диад DHDбее в монослое и выбранная элементарная ячейка.*

В электронографе были получены кольцевые дифракционные картины от монослойной пленки DHDбее при перпендикулярном падении пучка электронов на образец. При сканировании образца электронным пучком по площади, занимаемой перенесенным монослоем, можно наблюдать картины дифракции, на которых дифракционные кольца имеют разную полуширину вплоть до аморфных гало-колец, что свидетельствует о формировании в монослое доменов различного размера и небольшого количества областей с аморфной структурой (областей ближнего порядка). Размеры кристаллических доменов в монослое, оцененные по полуширине дифракционных рефлексов, лежат в интервале 10-20 нм.

Была построена модель плоского домена из 7x7 молекул DHDбее (размер домена  $\cong 10$  нм), исходя из 3D модели отдельной молекулы и предполагаемой элементарной ячейки с параметрами:  $a = 1,37$  нм,  $b = 1,40$  нм,  $c = 2,47$  нм,  $\alpha = 89,6^\circ$ ,  $\beta = 90,0^\circ$ ,  $\gamma = 91,0^\circ$ , рассчитаны координаты всех атомов в элементарной ячейке. По этим данным в программе JEMS вычислены межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов и построены теоретические электронограммы. На рис.3 приведено наложение расчетной электронограммы на экспериментальную, которое показывает хорошее согласие.

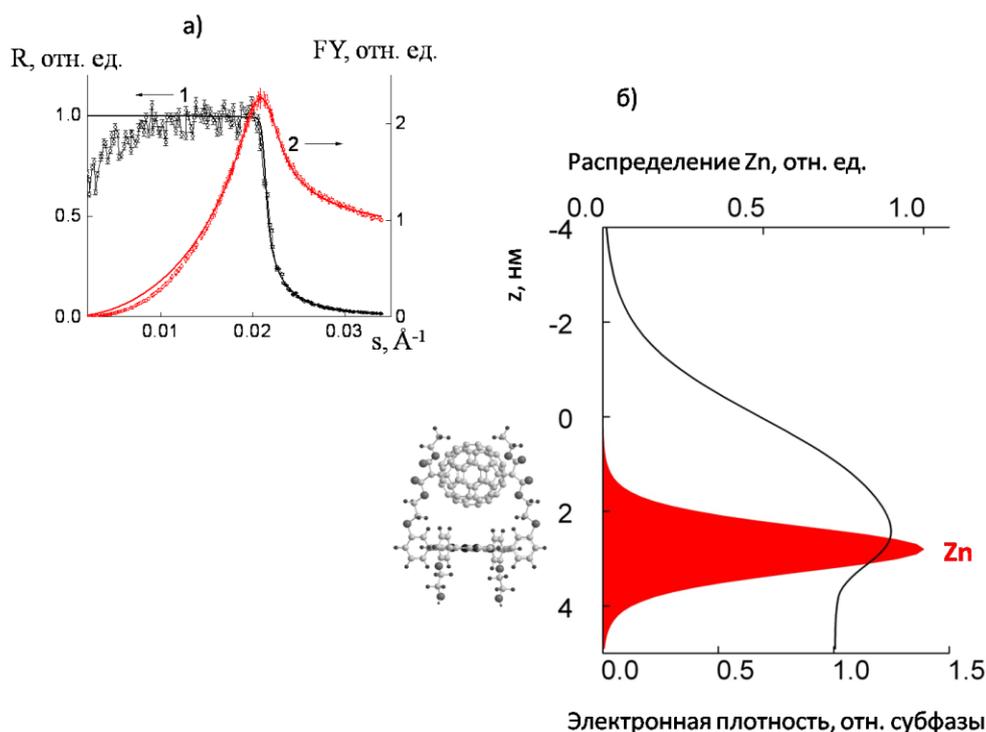


*Рис.3 Сравнение экспериментальной и модельной электронограмм «на про- свет».*

Анализ дифракционных картин «на отражение» указывает на наличие преимущественной ориентации в расположении молекул в доменах, а также на формирование в монослое упорядоченных трехмерных областей малого размера (порядка 3 нм, что соответствует домену  $3 \times 3 \times 3$  элементарные ячейки).

Для проведения структурных исследований монослоев диад DHD6ee непосредственно на поверхности жидкости методом СРВ в области ПВО в порфириновое кольцо молекулы был внедрен атом цинка – флуоресцентного маркера ориентации молекулы.

На рис. 4 представлены угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения и выхода флуоресценции Zn  $K_{\alpha}$  для монослоя ZnDHD6ee 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 ZnDHD6ee ориентированы порфириновым кольцом (содержащим цинк) к поверхности жидкости, что соответствует исходным данным о свойствах и структуре молекулы и результатам моделирования.



*Рис.4 Результаты исследования монослоя диады ZnDHD666 на поверхности жидкости. а - угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения (**R**, кривая 1) и выхода флуоресценции Zn  $K_{\alpha}$  (**FY**, кривая 2). б – профили электронной плотности (линия) и распределения Zn (заштрихованная область) по нормали к поверхности жидкой субфазы. Обозначение: точки – экспериментальные данные, сплошная линия - расчет.*

Ориентация диад ZnDHD666, перенесенных на подложки, также была исследована методом СРВ в области ПВО (совместно с А.Ю.Серегиным). При этом анализ угловой зависимости флуоресценции от атомов Zn показал, что молекулы ZnDHD666 ориентированы фуллереном к подложке в случае их переноса методом ЛШ и порфирином к подложке в случае переноса монослоя методом ЛБ при прохождении подложки из субфазы сквозь монослой. Полученные результаты показали, что ориентация диад в монослоях на подложках сохраняется соответственно способу переноса.

Таким образом, исследования монослоев диад ZnDHD666 методом СРВ в области ПВО позволили определить ориентацию молекул в монослоях и на поверхности жидкой субфазы. Однако включение атома цинка является искусственным и приводит к изменению молекулярных орбиталей порфириновой части молекулы, что уменьшает эффективность фотоиндуцированного переноса заряда.

Поэтому для определения ориентации молекул диад DHD666 в монослоях важно было использовать метод, не требующий модификации диады и широко распространенный. С этой целью в данной работе был применен метод рентгеновской рефлектометрии.

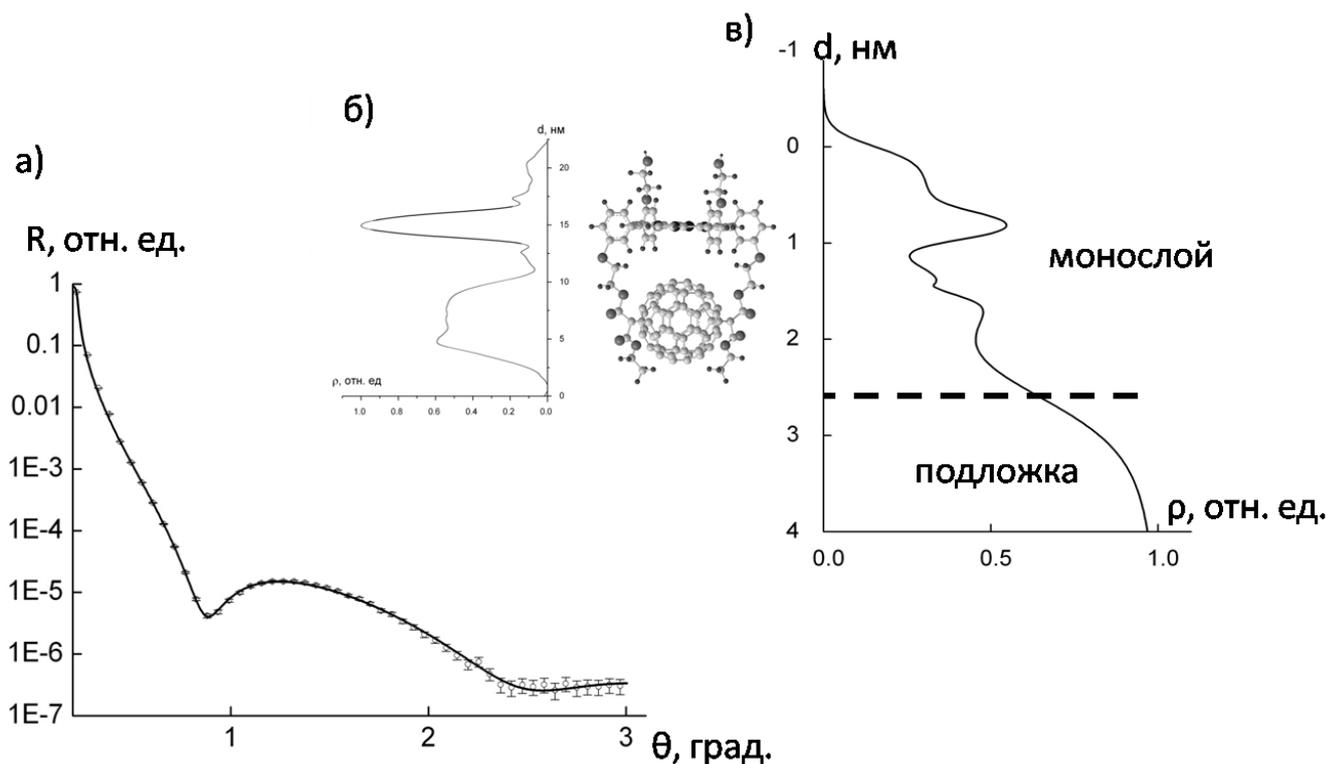


Рис.5. а) кривая рентгеновской рефлектометрии от монослоя диад DHD на Si подложке; б) –рассчитанный профиль распределения электронной плотности по высоте молекулы DHD; в) – профиль распределения электронной плотности по глубине монослоя, восстановленный по кривой рефлектометрии.

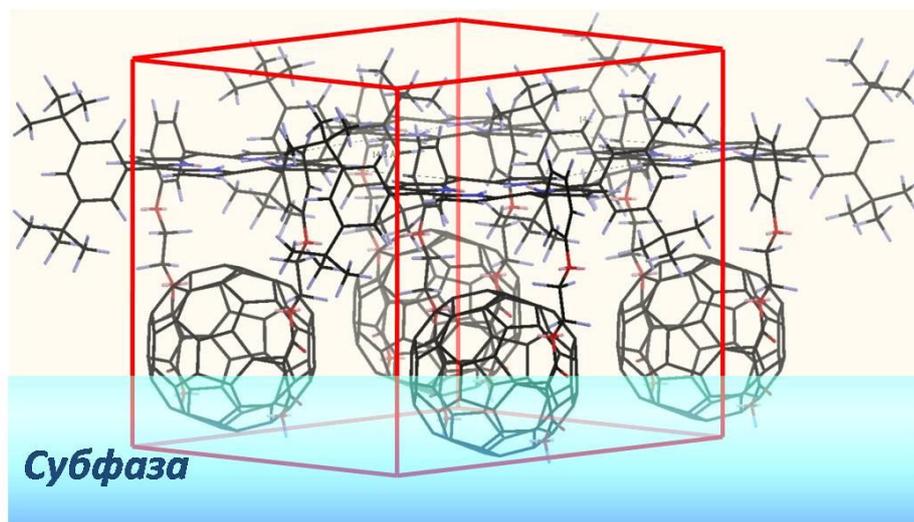
На рис. 5а представлена кривая рентгеновской рефлектометрии от монослоя дида DHDбее, перенесенного методом ЛШ на кремниевую подложку. По полученной кривой был восстановлен профиль распределения электронной плотности образца. Определены толщины и профиль распределения электронной плотности диад DHDбее в монослое. Сопоставление результатов моделирования и эксперимента (рис. 5б) показало, что в монослое диад DHDбее наблюдается наличие преимущественной ориентации. При этом диады обращены гидрофобной (фуллереновой) частью к подложке, что говорит о, сохранении ориентации молекул при переносе монослоя с поверхности жидкой субфазы на твердую подложку методом ЛШ

В главе 4 представлены результаты исследования монослоев порфирина-фуллереновой диады ТВДба с использованием методов молекулярного моделирования, брестервской микроскопии, дифракции электронов, рентгеновской рефлектометрии.

Были проведены исследования процесса формирования монослоя диады ТВДба на поверхности жидкости методом брестервской микроскопии. По полученным изображениям монослоя в процессе его формирования можно сделать вывод о том, что отдельные домены по мере сжатия формируют стабильный монослой.

Была построена модель отдельной молекулы диады TBDба. Поскольку для данной диады гидрофильные группы OH «пришиты» к фуллереновой части, предполагается, что молекулы ориентируются на поверхности водной субфазы так, чтобы порфириновое кольцо располагалось параллельно границе раздела монослой/субфаза. Было выполнено моделирование возможных упаковок молекул в монослое на поверхности субфазы и выбрана та, для которой площадь, занимаемая молекулой, совпадала с площадью, приходящейся на молекулу согласно данным изотермы сжатия ( $225 \text{ \AA}^2/\text{мол}$ ).

Исходя из модели отдельной молекулы TBDба и выбранной плотной упаковки молекул, была построена модель монослоя TBDба на поверхности жидкой субфазы, определена элементарная ячейка (рис. 6) с параметрами:  $a=1.54$ ,  $b=1.50$ ,  $c=1.75$  нм,  $\alpha= 80.0^\circ$ ,  $\beta= 90.0^\circ$ ,  $\gamma= 90.0^\circ$  (пространственная группа P1) и определены координаты атомов, входящих в элементарную ячейку.



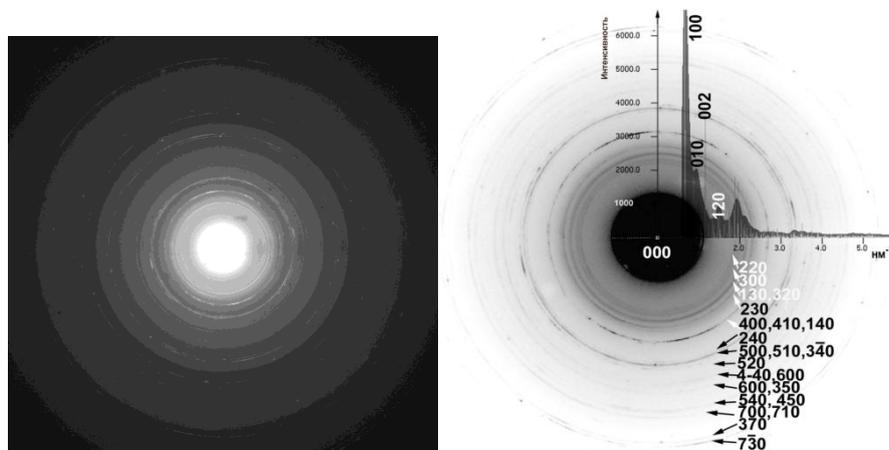
*Рис. 6 Модель упаковки молекул диад TBDба в монослое и выбранная элементарная ячейка.*

С помощью электронографа были получены дифракционные картины «на отражение» и «на просвет» (рис. 7а) от монослоев, перенесенных на кремниевые подложки и медные сеточки с углеродным покрытием соответственно. Экспериментальные электронограммы содержат как кольца, так и точечные рефлексы, что означает присутствие в изученных образцах монослоев диад TBDба трехмерных нанокристаллов.

На рис.7б показано сравнение профиля интенсивности (от областей размером  $5 \times 5 \times 1$  ячеек) с экспериментальной электронограммой от осажденного монослоя TBDба. Видно хорошее согласие дифракционной картины от предложенной модели

структуры монослоя с экспериментальной. Заметим, что на электронограмме присутствуют только рефлексы  $hk0$ , то есть домены в пленке ориентированы плоскостью  $XU0$  параллельно подложке.

На экспериментальных электронограммах имеется рефлекс 120 (рис.7б), который отсутствовал на электронограмме, рассчитанной от чистого монослоя. Было сделано предположение, что при формировании монослоя или при переносе методом ЛШ в некоторых областях происходит образование малых трехмерных кристаллических областей исследуемой диады. Была рассчитана дифракционная картина от пленок, состоящих из  $2 \times 2 \times 3$  и  $5 \times 5 \times 1$  ячеек. Рассчитанные профили интенсивностей от этих моделей показали, что в случае присутствия «объемного» кристаллита появляется рефлекс 120.



*Рис. 7 а) Экспериментальная электронограмма, полученная от монослоя диады ТВДба, перенесенного на медную сеточку, покрытую углеродом методом ЛШ; б) Сравнение экспериментальной электронограммы с теоретической, построенной от модели монослоя размерами  $5 \times 5 \times 1$  элементарную ячейку*

Монослои диады ТВДба, перенесенные на кремниевые подложки были исследованы методом рентгеновской рефлектометрии (рис. 8).

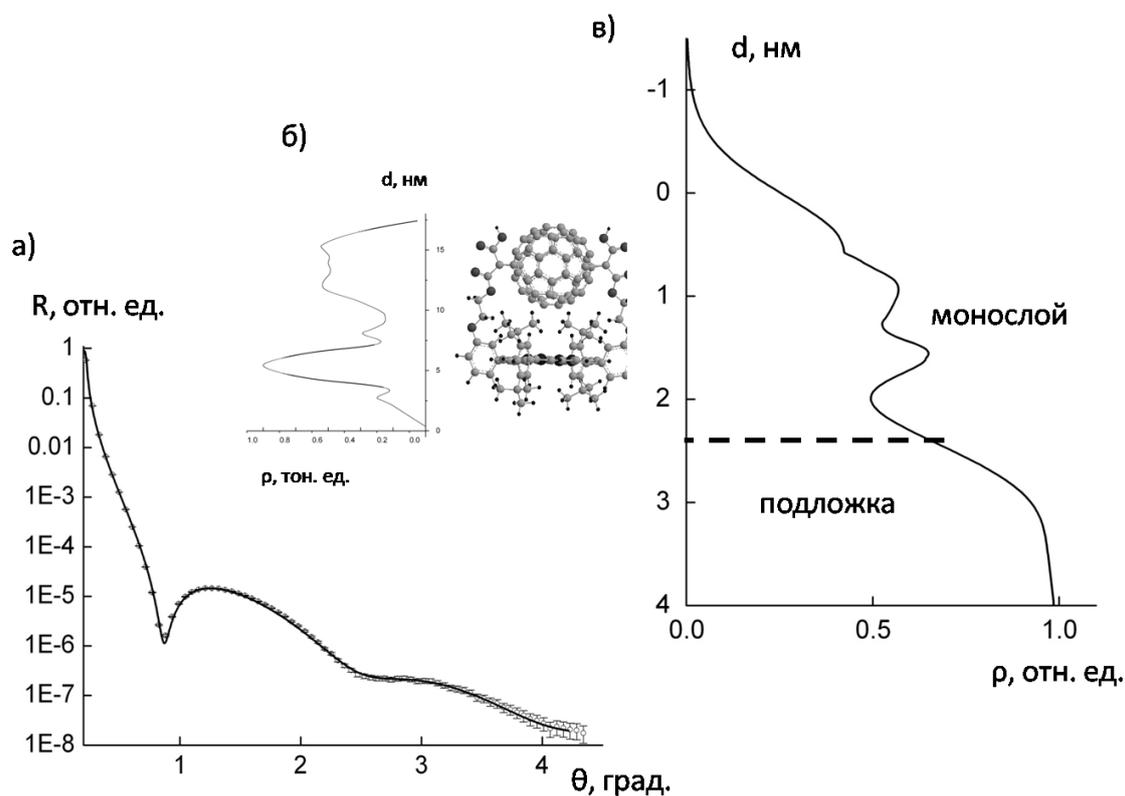


Рис.8. а) кривая рентгеновской рефлектометрии от монослоя диад ТВДба на Si подложке; б) –рассчитанный профиль распределения электронной плотности по высоте молекулы ТВДба в) – профиль распределения электронной плотности по глубине монослоя восстановленный по кривой рефлектометрии

На рис. 8 представлена полученная кривая угловой зависимости рентгеновского отражения, а также восстановленный из экспериментальных данных и рассчитанный профиль распределения электронной плотности в монослое диад. Сравнение профилей распределения электронной плотности указывает на наличие преимущественного расположения диад гидрофобной (порфириновой) частью к подложке, что указывает на сохранение ориентации молекул при переносе монослоев ЛШ методом на твердую подложку.

### Выводы и основные результаты работы.

1. Проведена отработка условий формирования монослоев DHDбее и ТВДба на поверхности жидкости и условий их переноса на твердые подложки методами ЛБ и ЛШ, получены образцы для проведения структурных исследований.
2. Применен комплексный подход к исследованию тонких органических пленок, который позволяет за счет использования взаимодополняющих методов (оптических и рентгеновских методов, дифракции электронов, а также молекулярного моделирования) получать информацию о структуре монослойных

пленок на поверхности жидкости и твердых подложках на микро и наноровне.

3. Проведены комплексные исследования структурной организации ленгмюровских монослоев порфирин-фуллереновых диад DHDбее и TBDба на поверхности водной субфазы и твердых подложках.

3.1 Построены модели единичных молекул и их упаковки в конденсированных монослоях, скорректированные с учетом взаимодействия гидрофильных групп с водной субфазой.

3.2 Проведены оптические исследования процесса формирования монослоев диад на поверхности жидкости методом брьюстеровской микроскопии, показавшие формирование сплошных жидкокристаллических монослоев с наличием трехмерных областей.

3.3 На основе электронографических исследований монослоев диад TBDба и DHDбее в режимах «на отражение» и «на просвет» получены данные о латеральной упорядоченности монослоев диад на твердых подложках, упаковке диад в монослое. Определены параметры элементарных ячеек: для диады TBDба:  $a=1.54$ ,  $b=1.50$ ,  $c=1.75$  нм,  $\alpha=80.0^\circ$ ,  $\beta=90.0^\circ$ ,  $\gamma=90.0^\circ$  (пространственная группа P1); для диады DHDбее:  $a=1.37$  нм,  $b=1.40$  нм,  $c=2.47$  нм,  $\alpha=89.6^\circ$ ,  $\beta=90.0^\circ$ ,  $\gamma=91.0^\circ$ . Показано формирование в монослоях пластинчатой текстуры, то есть поликристалла, с преимущественной ориентацией доменов направлением [001] перпендикулярно подложке с присутствием малых трехмерных кристаллических областей размерами  $2 \times 2 \times 3$  элементарных ячеек.

3.4 Исследования, проведенные рентгеновскими методами, позволили определить структурную организацию монослоев в направлении нормали к границам раздела пленка/подложка и пленка/жидкая субфаза. Было установлено распределение электронной плотности в монослоях диад TBDба и DHDбее, а также атомов цинка в монослоях диады ZnDHDбее по толщине, на основании которых была определена преимущественная ориентация диад в монослое на поверхности водной субфазы и показано сохранение ориентации при переносе монослоев на твердые подложки.

## СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ РАБОТ

- 
- [1] Tracey M. Clarke and James R. Durrant; *Chem. Rev.* 2010, 110, 6736–6767
- [2] Д. Ю. Парашук, А. И. Кокорин; *Рос. хим. ж.*, 2008, т. LI, № 6
- [3] Michael G. Waltera, Alexander B. Rudineb and Carl C. Wamser; *J. Porphyrins Phthalocyanines* 2010; 14 : 759–792
- [4] Jenny Nelson; *95Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (2002) 87–
- [5] Riccardo Po, Michele Maggini, and Nadia Camaioni; *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 695–706
- [6] P. Liddlell, A. N Macpherson, J. Sumida, L. Demanche, A. L. Moore, T. A. Moore, D. Gust, *Photochem. Photobiol.* (1994) 60, 537
- [7] Alexander W. Hains, Ziqi Liang, Michael A. Woodhouse, and Brian A. Gregg; *Chem. Rev.* 2010, 110, 6689–6735
- [8] Mamoru Fujitsuka, Hisashi Shimakoshi, Yui Tei, a Kazumasa Noda, Sachiko Tojo, Yoshio Hisaeda and Tetsuro Majima *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, 15, 5677–5683
- [9] Nishizawa, T.; Lim, H. K.; Tajima, K.; Hashimoto, K. *Chem. Commun.* 2009, 2469
- [10] Efimov, A.; Vainiotalo, P.; Tkachenko, N. V.; Lemmetyinen H. J., *Porphyrins Phthalocyanines* 2003, 7, 610
- [11] *Roberts G. Ed.// Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, N.Y. 1990
- [12] N. V. Tkachenko, E. Vuorimaa, T. Kesti, A. S. Alekseev, A. Y. Tauber, J. Helaja, P. H. Hynninen and H. Lemmetyinen; *J. Phys. Chem. B* , 2000, 104, 6371.
- [13] Vuorinen T., Kaunisto K., Tkachenko N. V. et al. // *Langmuir*. 2005. V.21. P. 5383
- [14] Emanuel Schneck, Erzsebet Papp-Szabo, Bonnie E. Quinn et al.// *Journal of the Royal Society Interface*.-2009.-Vol.6.-P.671-678.
- [15] Le-Thu T. Nguyen, Andrew J. Musser, Eltjo J. Vorenkamp et al.//*Langmuir*. -2010.-Vol. 17.-P.14073–14080.
- [16] Luigi Cristofolini, Tatiana Berzina, Victor Erokhin et al.// *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*.-2008.-Vol. 321.-P.158–162.
- [17] Pedersen J., Hamley I. // *J. Appl. Crystallography*.1994. V.27.P.36.
- [18] Ghose S. K., Dev B. N. // *Physical Review B*, 2001. V.63. P. 245409.
- [19] Zheludeva S.I., Novikova N.N., Konovalov O.V. et al. // *J. Appl. Cryst.*2003. V.36.P.727
- [20] Zheludeva S.I., Novikova N.N., Stepina N.D. et al. // *Spectrochimica Acta Part B*. 2008. V.63.P.1399.
- [21] Zheludeva S.I., Kovalchuk M.V., et al. // *Thin Solid Films*. 1991. V.193. P.395.

### Список авторских публикаций по теме диссертации:

- 1. Дьякова Ю.А.**, Суворова Е.И., Орехов А.С., Алексеев А.С., Клечковская В.В., Терещенко Е.Ю., Ткаченко Н. В., Лемметюйнен Х., Фейгин Л.А., Ковальчук М.В. О структуре монослоев порфирина-фуллереновой диады на поверхности водной субфазы и твердой подложке // Кристаллография 2011, Т. 56, С. 157-163.
- 2. Дьякова Ю.А.**, Суворова Е.И., Орехов А.С., Орехов А.С., Алексеев А.С., Гайнутдинов Р.В., Клечковская В.В., Терещенко Е.Ю., Ткаченко Н. В., Лемметюйнен Х., Фейгин Л.А., Ковальчук М.В. Исследование структурной упорядоченности монослоев порфирина-фуллереновой диады ZnDHD бее методами дифракции электронов и атомно-силовой микроскопии. // Кристаллография 2013, -Т.58,№6. -С.930-936.
- 3. Серегин А.Ю.**, **Дьякова Ю.А.**, Якунин С.Н., Махоткин И.А., Алексеев А.С., Клечковская В.В., Терещенко Е.Ю., Ткаченко Н.В., Лемметюйнен Х., Фейгин Л.А., Ковальчук М.В. Определение преимущественной ориентации молекул в монослоях порфирина - фуллереновой диады ZnDHD бее методами стоячих рентгеновских волн и рентгеновской рефлектометрии. // Кристаллография 2013 -Т.58,№6. -С.937-941.
- 4. Dyakova Yu.A.**, Seregin A.Yu., Chembeleeva M.A., Orekhov A.S., Yakunin S.N., Suvorova E.I., Klechkovskaya V.V., Alekseev A.S., Tereschchenko E.Yu., Tkachenko N.V., Kovalchuk M.V. Structural investigations of the active layer of photovoltaic systems //International Conference on Bioinspired and Biobased Chemistry & Materials, Nice, France, 3-5 October 2012. P.234.
- 5. Dyakova Yu. A.**, Seregin A.Yu., Chembeleeva M.A., Yakunin S.N., Tereschchenko E.Yu. Investigation of organic monolayers by XSW method //4th Russian-German Travelling Seminar. (Берлин – Гамбург-Гренобль), 3-15 сентября, стр. 4.
- 6. Dyakova Yu. A.**, Orekhov A.S., Seregin A.Yu, Suvorova E.I., Alekseev A.S., Klechkovskaya V.V. , Tereshchenko E.Yu. «Donor-Acceptor Dyads Monolayers and Their Structural Investigation»// First Euro-Mediterranean Conference on Materials and Renewable Energies (EMCMRE-1) Marrakesh, Morocco, 21-25 November 2011, P 110.
- 7. Дьякова Ю.А.**, Серегин А.Ю. Фотоиндуцированный перенос зарядов и пространственная ориентация молекул в органических монослоях. III Международный конкурс научных работ молодых ученых в области нанотехнологий, Москва, 1-3 ноября 2010 г.
- 8. Dyakova Yu .A.**, Seregin A.Yu., Chembeleeva M. A., Yakunin S.N., Tereschchenko E. Yu. The investigations of orientational properties of porphyrin-fullerene dyads by XSW method. 11th Biennial Conference on High Resolution X-Ray Diffraction and Imaging (ХТОР 2012), Saint-Petersburg, Russia, 15-20 September 2012. P.221.
- 9. Дьякова Ю.А.**, Суворова Е.И., Орехов А.С., Алексеев А.С., Клечковская В.В., Терещенко Е.Ю., Ткаченко Н. В., Лемметюйнен Х., Фейгин Л.А., Ковальчук М.В.,

«Структура ленгмюровских монослоев порфирина-фуллереновой диады на твердой подложке» XIV Национальная конференция по росту кристаллов, Москва, 2010

**10.** Дьякова Ю.А., Орехов А.С., Серегин А.Ю., Якунин С.Н., Суворова Е.И., Клечковская В.В., Алексеев А.С., Терещенко Е.Ю., Ткаченко Е.Ю., Лемметюйнен Х., Ковальчук М.В. «Структурные исследования органических пленок порфирина-фуллереновых диад» // VIII Национальная Конференция "Рентгеновское Синхротронное излучение, Нейтроны и Электроны для исследования наносистем и материалов. Нано-Био-Инфо-Когнитивные технологии» РСНЭ-НБИК, Москва, 14-18 ноября 2011, С. 107

**11.** Дьякова Ю.А., Чембелеева М.А., Серегин А.Ю., Орехов А.С., Рогачев А. В., Якунин С.Н., Терещенко Е.Ю., Клечковская В.В., Алексеев А.С «Исследования процессов образования и структурной организации слоев фотоактивных диад» // VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» г. Иваново, 24 - 27 июня 2014.