

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ КРИСТАЛЛОГРАФИИ ИМ. А.В. ШУБНИКОВА  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Дьякова Юлия Алексеевна

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

01.04.18 – кристаллография, физика кристаллов

ДИССЕРТАЦИЯ  
на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научные руководители:

член-корреспондент РАН, профессор,

доктор физико-математических наук      Ковальчук Михаил Валентинович

доктор физико-математических наук      Алексеев Александр Сергеевич

Москва – 2014

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>	<b>6</b>
<b>ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ. ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ .....</b>	<b>12</b>
1.1. ОРГАНИЧЕСКИЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ.....	12
1.2. ОРГАНИЧЕСКИЕ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ.....	14
1.2.1. <i>Схема фотоиндуцированного переноса заряда.....</i>	<i>16</i>
1.2.2. <i>Схема фотовольтаического элемента .....</i>	<i>19</i>
1.2.3. <i>Эффективность фотовольтаического элемента .....</i>	<i>20</i>
1.2.4. <i>Материалы и архитектура активных слоев .....</i>	<i>23</i>
1.2.5. <i>Исследования структуры и функциональных свойств фотоактивных слоев .....</i>	<i>34</i>
1.3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК .....	39
1.3.1. <i>Обзор методов получения органических фотоактивных слоев. .</i>	<i>39</i>
1.3.2. <i>Технология Ленгмюра-Блоджетт.....</i>	<i>44</i>
1.4. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ПОРФИРИН-ФУЛЛЕРЕНОВЫЕ ДИАДЫ TVD6A И DHD6EE .....	52
1.5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	56
<b>ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МОНОСЛОЕВ ПОРФИРИН-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ДИАД .....</b>	<b>57</b>
2.1 МЕТОД БРЮСТЕРОВСКОЙ МИКРОСКОПИИ .....	58
2.2 МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ.....	62
2.3 МЕТОД ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ.....	64
2.4 РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ .....	70
2.4.1 <i>Метод рентгеновской рефлектометрии.....</i>	<i>71</i>
2.4.2 <i>Метод стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения.....</i>	<i>76</i>
2.5 ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	81

<b>ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МОНОСЛОЕВ ДИАДЫ DHD6EE.....</b>	<b>83</b>
3.1 Приготовление образцов - монослоев порфирин-фуллереновых диад (Zn)DHD6EE на поверхности жидкости и твердых подложках .....	83
3.2 Исследования монослоев диады DHD6EE методом Брюстеровской микроскопии.....	86
3.3 Молекулярное моделирование монослоев диады DHD6EE .....	89
3.3.1 Анализ изотермы сжатия монослоя диады DHD6ee .....	89
3.3.2 Моделирование упаковки молекул диад DHD6ee в монослое.....	90
3.4 Исследования структуры монослоев диады DHD6EE методом дифракции электронов .....	95
3.5 Исследования диады DHD6EE методом стоячих рентгеновских волн в условиях полного внешнего отражения.....	100
3.6 Исследования монослоя диады DHD6EE методом рентгеновской рефлектометрии.....	106
3.7 Заключение.....	112
<b>ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МОНОСЛОЕВ ДИАДЫ TVD6A.....</b>	<b>114</b>
4.1 Приготовление образцов - монослоев порфирин-фуллереновых диад TVD6A на поверхности жидкости и твердых подложках .....	114
4.2 Исследования монослоев диады TVD6A методом Брюстеровской микроскопии .....	115
4.3 Молекулярное моделирование монослоев диады TVD6A.....	118
4.3.1 Анализ изотермы сжатия монослоя диады TVD6a.....	118
4.3.2 Моделирование упаковки молекул диад TVD6a в монослое .....	119
4.4 Исследования структуры монослоев диады TVD6A методом дифракции электронов .....	124
4.5 Исследования структуры монослоев диады TVD6A методом рентгеновской рефлектометрии.....	127
4.6 Заключение.....	132
<b>ВЫВОДЫ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ.....</b>	<b>134</b>

**ЛИТЕРАТУРА..... 136**

## **ВВЕДЕНИЕ**

Развитие возобновляемых источников энергии имеет большое значение для устойчивости нашей экосистемы. Токсичные и изменяющие климат побочные продукты наших нынешних источников энергии приносят серьезный ущерб планете. Одним из наиболее перспективных направлений в решении этой проблемы является использование солнечной энергии. В отличие от всех других источников, энергия солнечного света может быть преобразована в электричество, минуя промежуточные механизмы и устройства, на которых происходят значительные потери в виде выделения тепла.

В настоящее время создание новых устройств и разработка новых материалов для фотовольтаики является одним из приоритетных направлений фундаментальных и поисковых исследований 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, фотовольтаические устройства на их основе уже заняли свою нишу на мировом рынке элементов и устройств нанoeлектроники и нанoфотоники, и в скором будущем область их применения будет расширяться.

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 для направленного фотоиндуцированного переноса электронов в пленочной структуре. Добиться выполнения этих двух условий можно, используя органические донорно-акцепторные диады. Изучению направленного фотоиндуцированного переноса электрона в таких молекулярных структурах уделяется повышенное внимание на протяжении последних десяти лет. Сформировать активный слой из таких диад, можно используя

технологии Ленгмюра-Блоджетт, которая позволяет получать молекулярные пленки с определенной ориентацией молекул в слоях. Такие высокоупорядоченные пленки могут стать перспективной основой для создания функциональных элементов с необходимыми физическими характеристиками.

Традиционная схема разработки новых функциональных материалов, синтезируемых с заданными свойствами, включает в себя: молекулярное моделирование, синтез, исследование функциональных свойств молекул в состоянии растворов, формирование пленочных наносистем, исследования свойств наносистем. На основе полученных результатов разрабатываются рекомендации по коррекции химических свойств синтезированного соединения, архитектуре и способу формирования функциональных слоев. Введение в такую схему дополнительных исследований, направленных на выявление взаимосвязи "структура-свойство", расширение спектра структурных исследований формируемых наносистем и выработку на основании полученных 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 наносистем, создаваемых на их основе. Комплексные исследования органических тонкопленочных наносистем предусматривают, помимо изучения оптических и фотоэлектрических характеристик, детальное изучение их структуры. Такой подход позволит установить зависимость фотоэлектрических характеристик и структурной организации комплексов функциональных молекул в монослоях, оперативно вносить коррективы в процессы химического синтеза и, таким образом, добиться повышения эффективности направленного фотоиндуцированного переноса электронов в прототипах устройств нанoeлектроники и нанofотоники.

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

Комплекс методов, подобранный в работе для исследования монослоев диад, включает в себя метод брюстеровской микроскопии, молекулярное моделирование, рентгеновские методы и метод дифракции электронов.

- Метод брюстеровской микроскопии позволяет непосредственно визуализировать процесс формирования ленгмюровского слоя на поверхности жидкости.
- Молекулярное моделирование дает первичное представление о возможной упаковке молекул в монослое, что является стартовой моделью для анализа экспериментальных структурных данных.
- Метод дифракции электронов позволяет определить степень кристалличности структуры в латеральном направлении, определить элементарную ячейку и расположение в ней атомов.
- С помощью метода рентгеновской рефлектометрии можно определить профиль распределения электронной плотности в пленке по направлению нормали к подложке и, следовательно, сделать выводы о толщине пленки, однородности, шероховатости границ раздела.
- Метод стоячих рентгеновских волн дает возможность установить профиль распределения флуоресцирующих атомов в монослое. Предложенный подход позволяет получить подробную информацию о структуре функциональных слоев.

## ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучение организации монослоев органических донорно-акцепторных порфирин-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 порфирин-фуллереновых диад на поверхности жидкости.
2. Получение монослойных пленок 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 порфирин-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 брестеровской микроскопии, дифракции электронов, рентгеновской рефлектометрии, стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения.

### **Научная новизна:**

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, благодаря привлечению комплекса взаимодополняющих методов исследований:

- с помощью метода брюстеровской микроскопии получены данные о латеральной однородности монослоев диад TBD6a и DHD6ee в процессе их формирования;
- определено наличие плотной упаковки молекул диад в монослоях из сопоставления данных изотерм сжатия и молекулярного моделирования, 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 обнаружено формирование в пленках диад TBD6a и DHD6ee, перенесенных на твердые подложки, монослойной пластинчатой текстуры с осью «с», перпендикулярной подложке с включениями трехмерных кристаллитов высотой до трёх молекул;
- 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:**

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.

# ГЛАВА 1. ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ. ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

## 1.1. ОРГАНИЧЕСКИЕ ТОНКИЕ ПЛЕНКИ

Органические тонкие пленки и планарные органические системы толщиной от нескольких до сотен нанометров в последнее время вызывают особый интерес как перспективные объекты для создания новых устройств. Возможность варьировать состав таких систем позволяет получать органические тонкие пленки с заранее заданными свойствами и широким спектром функциональных возможностей. Так пленки органических молекул применяются в качестве эффективных сверхтонких диэлектрических покрытий. Органические пленки могут также использоваться для детектирования химических и биологических частиц, что становится центральной задачей в развитии биологического и медицинского диагностирования. Тонкие пленки являются перспективными материалами для таких детекторов, благодаря возможности включения в них специальных функциональных групп, что способствует развитию сенсорной техники и каталитических технологий [1]. Белково-липидные пленки представляют интерес как адекватная модель биологических мембран. Исследования таких систем позволяют получить новую информацию о структурно-функциональном состоянии клеточных мембран, изучить механизмы процессов, происходящих в них под действием различных внешних факторов [2].

На данный момент существует несколько основных подходов к созданию тонких пленок из органических материалов. Органические тонкие пленки получают путем термического напыления молекул в вакууме, нанесения полимерных пленок с помощью центрифуги, метода полиионной сборки в растворе, технологии Ленгмюра-Блоджетт и др. Эти методы не требуют при производстве высоких температур глубокого вакуума, что делает их менее затратными по сравнению с методами получения планарных структур на ос-

нове неорганических материалов. К тому же для получения органических тонких пленок с заданными свойствами могут использоваться недорогие, экологически чистые материалы.

В последнее время особый интерес вызывает возможность применения органических тонких пленок как элементов для создания приборов органической наноэлектроники и фотовольтаики. Развитие этого направления стало возможным в результате открытия органических веществ, обладающих полупроводниковыми свойствами.

С момента создания первого образца фотоэлемента (что произошло более 50 лет назад) в мире ведутся активные работы по разработке фотоэлектрических устройств, обладающих высокой квантовой эффективностью. Последние годы пристальное внимание уделяется органическим веществам, способным преобразовывать энергию солнечного света непосредственно в электричество. В природе процесс преобразования энергии солнечного света в электрохимический потенциал имеет квантовую эффективность близкую к 100%.

## 1.2. ОРГАНИЧЕСКИЕ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

Ряд живых организмов использует энергию солнца согласно механизму: свет поглощается ансамблем хромофоров в реакционных центрах фотосинтеза и преобразуется в энергию электронного возбуждения, которая посредством фотоиндуцированного многоступенчатого переноса электрона между донорами и акцепторами инициирует последовательность переходов электрона, приводящих в конечном итоге к разделению зарядов поперек фотосинтетической мембраны.

Искусственную систему, функционирующую на тех же принципах, можно создать из органических молекул, обладающих свойствами электронных доноров и акцепторов, путем выстраивания их в определенной последовательности. Изучение этих принципов и глубокое понимание фотофизических процессов ведет к созданию искусственных фотореакционных структур (прототипов фотовольтаических устройств), которые могут быть использованы в различных областях нанотехнологии, включая создание органических солнечных батарей и различных детекторов. Последнее утверждение может быть проиллюстрировано на примерах быстрого развития органических фотовольтаических устройств [3, 4, 5].

Другой важной областью применения, основанной на возникновении фотоотклика в молекулярных наноструктурах в результате переноса электрона, является создание химических и биохимических сенсоров, в которых перенос электрона либо индуцируется, либо изменяется в результате химической реакции [6, 7].

Возрастающий интерес к использованию тонких органических пленок для создания новых типов фотоэлектрических устройств обусловлен как перспективой создания искусственных аналогов природных фотосинтетических органических систем на основе органических и гибридных материалов, так и наличием ряда преимуществ перед неорганическими материалами. К таким преимуществам, в первую очередь, можно отнести разнообразие способов

химического синтеза материалов, и возможность изготовления недорогих солнечных элементов на поверхностях легких и гибких подложек [8]. На смену традиционным неорганическим материалам для фотовольтаики постепенно приходят органические, особенно в тех областях, когда комбинация низкой стоимости, большой площади покрытия и гибкости является важной, но допустимы невысокие скорости переключения. Например, в производстве светодиодов, экранов, матриц преобразования изображения в фотоаппаратах органические полупроводниковые материалы прочно заняли свои позиции.

Хотя исследованию органической фотовольтаики более 50 лет, интерес к этой области постепенно растет вместе с необходимостью современной индустрии в производстве недорогих солнечных элементов. На данный момент устройства на основе органических материалов, являющихся по принципу действия «обратными» по отношению к солнечным элементам – органические светоизлучающие диоды – уже прочно завоевали место на мировом рынке, а разработки в этой области продолжаются. Например, компания Philips работает над созданием гибких органических светодиодов. Специалистам компании удалось согнуть стекло на 30 градусов и при этом не потерять светоотдачу. В ближайшие пять лет будут созданы органические диоды на основе пластика, и тогда можно будет придавать им абсолютно любую форму [9]. Современные светодиоды могут выдерживать протекание тока высокой плотности более 10 000 часов, что свидетельствует о том, что вопрос стабильности органических фотовольтаических ячеек не будет препятствовать их коммерциализации.

В то же время, Panasonic и Fujifilm работают над созданием новой CMOS-матрицы на основе органического слоя фотоэлектрического преобразования, который по своим электрическим и композиционным свойствам оказывается лучше и эффективнее традиционного кремния [10].

Хотя в целом гибкость не является необходимым свойством для активных слоев в фотовольтаических устройствах, однако преимущества гибких элементов могут проявляться в двух случаях. Во-первых, для производства

гибких элементов можно использовать высокоскоростной рулонный процесс обработки, снижая тем самым стоимость органических фотовольтаических модулей. Во-вторых, использование гибких элементов сводит к минимуму стоимость системы (всех частей системы, за исключением солнечного элемента) за счет использования легких подложек, которые могут быть легко установлены на многие поверхности. На данный момент эффективность преобразования энергии света органическими фотовольтаическими элементами (5 – 7%) уступает эффективности неорганических устройств, однако предел для органики еще не достигнут. Задача увеличения квантовой эффективности органических фотовольтаических структур является приоритетной для их коммерческого производства.

Таким образом, разработка методов, позволяющих улучшать эффективность органических устройств, является на настоящий момент актуальной задачей, вызывающей интерес во всем мире.

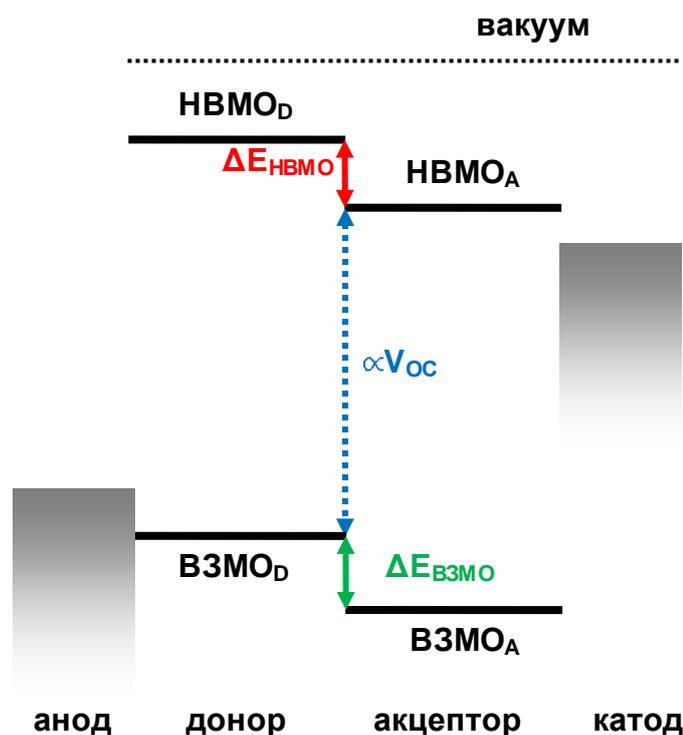
### *1.2.1. Схема фотоиндуцированного переноса заряда*

Моделирование природных фотореакционных центров считается одной из важнейших задач современной науки, поскольку реакции переноса электрона определяют функциональные свойства многих биологических, химических и физических систем [11]. Изучение и контроль реакций переноса электрона в молекулярных системах представляют собой одну из наиболее актуальных задач.

К органическим полупроводникам относятся соединения, в основе которых лежат молекулы, содержащие атомы углерода с  $sp^2$  гибридной атомных орбиталей. Органические полупроводники обладают дискретным энергетическим спектром для электронов, являющимся по сути молекулярными орбиталями. Запрещенной зоной в молекулярных проводниках называют разницу между энергиями электрона на высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО). Особенностью энергетического спектра органических полупроводников яв-

ляется узость разрешенных зон и крайне низкие подвижности носителей заряда [12], что приводит к существенному различию механизмов фотоэлектрических явлений. На рис. 1.1 представлена схема энергетических уровней молекулярных орбиталей донорно-акцепторного перехода на границе раздела двух органических полупроводников.

Значение диэлектрической проницаемости неорганических полупроводников составляет порядка  $\epsilon \sim 12$ , а для большинства молекулярных полупроводников  $\epsilon = 3.5 - 5.5$ . Меньшее значение диэлектрической проницаемости приводит к более высокому значению энергии связи между дыркой и электроном, что оказывает большое влияние на электрические свойства молекулярных полупроводников. Под действием света в органических полупроводниках образуется экситон – электрически нейтральная квазичастица, представляющая собой связанную пару электрон-дырка, так как волновая функция электрона локализована кулоновским потенциалом положительно заряженной частицы. Энергия связи экситона обычно составляет 0.1 – 0.5 эВ [13]. В отсутствие механизма диссоциации экситонов на свободные носители зарядов, типичное время жизни экситона составляет от 100 пс до 1 нс, после чего происходит его безызлучательный распад. Для диссоциации экситона на свободные носители зарядов необходима дополнительная энергия, так как электрон и дырка должны преодолеть связывающий их кулоновский потенциал. Эффективная диссоциация экситонов может происходить на границе раздела двух органических полупроводников с соответствующей разницей энергий молекулярных орбиталей.



**Рис. 1.1** Схема энергетических уровней молекулярных орбиталей на границе донорно-акцепторного перехода

Фотоиндуцированный перенос в органических фотовольтаических ячейках состоит из 5 основных стадий [14], рис. 1.1:

1) Фотовозбуждение поглощающего материала приводит к переходу электрона из основного состояния, соответствующего ВЗМО, в возбужденное состояние, соответствующее НВМО. Таким образом, генерируется экситон.

2) Под действием электростатического поля, созданного разницей работы выхода анода и катода, экситоны мигрируют к границе раздела донор/акцептор. При этом экситоны, образовавшиеся на расстоянии длины диффузии, в органических пленках она составляет обычно порядка 10 нм, от границы раздела донора и акцептора могут достичь ее до того, как распадутся.

3) Если разница энергетических уровней донорного и акцепторного материалов больше, чем энергия связи экситона, на границе раздела донор/акцептор экситоны диссоциируют на свободные носители заряда – элект-

трон и дырку. Электрон переходит на НВМО акцептора, а дырка остается в области донорного материала.

4) Образовавшиеся свободные носители заряда диффундируют к электродам сквозь соответствующие материалы.

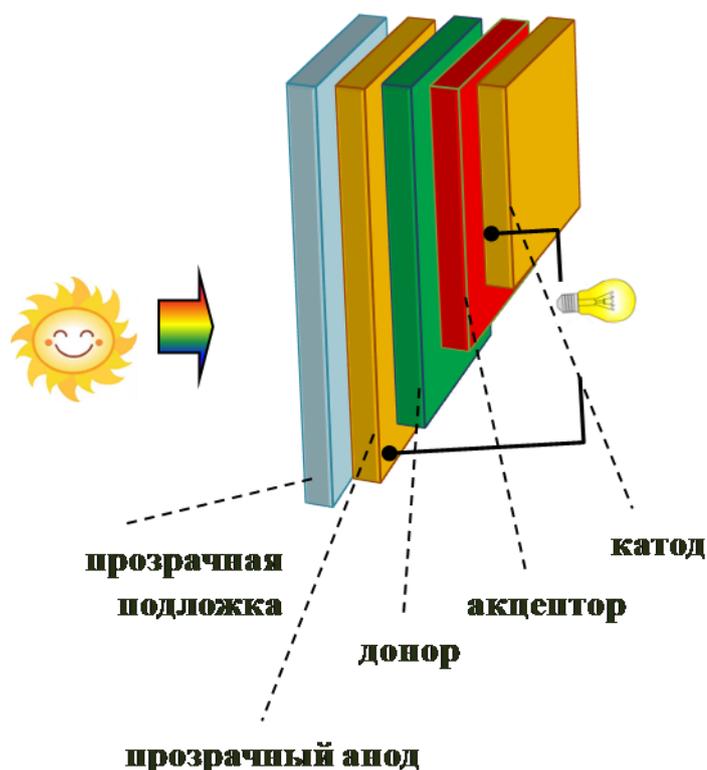
5) Заряды достигают электродов и накапливаются на них. Если соединить анод и катод проводником, по нему потечет ток.

На каждом этапе процесса фотоиндуцированного переноса заряда существуют некоторые явления, которые могут повлиять на эффективность всего процесса в целом. Например, только ограниченная часть фотонов, достигающих ячейки, порождает "полезные" носители заряда.

Таким образом, оптимизация каждого этапа является фундаментальной проблемой для получения максимально возможного количества энергии при помощи данного устройства. Оптимизация включает в себя разработку и совершенствование подходов к созданию материалов и структуры устройств.

### *1.2.2. Схема фотовольтаического элемента*

Принципиальная схема органической фотовольтаической ячейки представлена на Рис.1.2. Как правило, активный элемент солнечной батарейки состоит из прозрачной в оптическом диапазоне подложки, покрытой проводящим слоем, прозрачным в оптическом диапазоне (например, оксид индия-олова, ITO). На слой ITO часто наносят дополнительный проводящий полимерный слой для улучшения контакта между активным органическим слоем и неорганическим анодом. Функциональным элементом ячейки является фотоактивный слой, состоящий из органических полупроводников р-типа, или донора электронов и n-типа, или акцептора. На фотоактивный слой наносят верхний электрод - катод. Материалы каждого слоя, его структура, характеристики границ разделов материалов оказывают влияние на эффективность работы всего элемента в целом [15]. Также в ячейку может быть введен дополнительный слой для транспорта дырок или электронов.



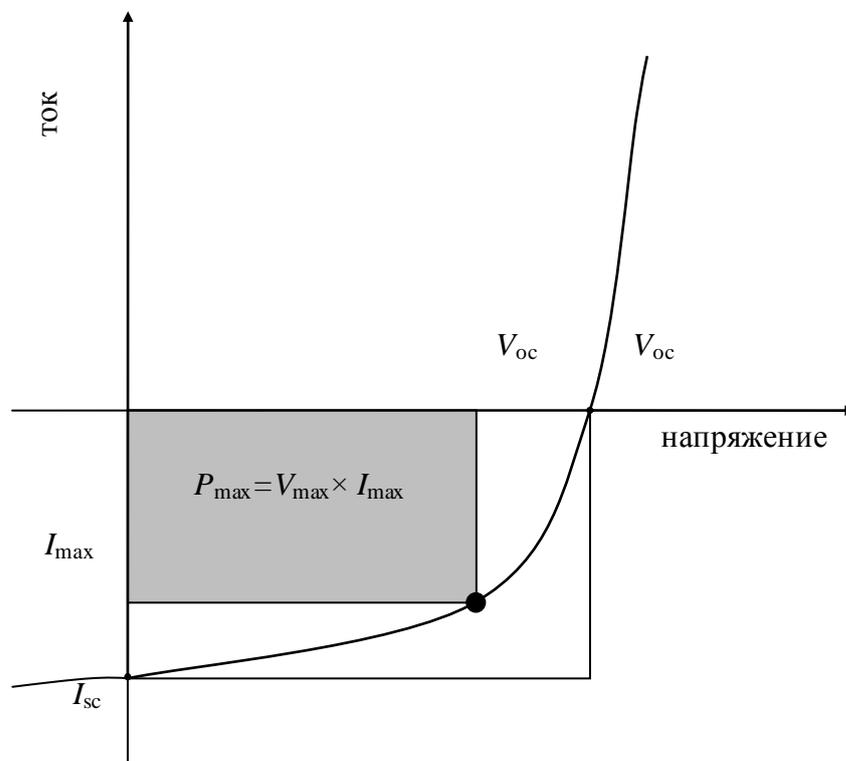
**Рис. 1.2** Принципиальная схема фотовольтаического элемента.

Активный слой может представлять собой как слоистую систему с последовательно нанесенными тем или иным способом слоями донорного и акцепторного материала, так и объемный гетеропереход, для которого характерно смешивание молекул двух типов [16].

### *1.2.3. Эффективность фотовольтаического элемента*

Эффективность солнечного элемента может быть оценена как квантовый выход  $\varphi$  (отношение числа электрон/дырочных пар, достигнувших электродов к количеству поглощенных фотонов (внутренняя квантовая эффективность), или к количеству упавших на поверхность солнечного элемента фотонов (внешняя квантовая эффективность)). Более универсальная мера эффективности солнечного элемента – эффективность преобразования энергии ( $\eta$ ), которая рассчитывается как отношение полной полученной электрической энергии к полной энергии падающего солнечного излучения. Обычно сол-

нечное излучение считается интегрированным по всему спектру, достигающему Земли через толщину, равную 1.5 толщины атмосферы и составляет порядка  $1 \text{ кВт/м}^2$ .



**Рис. 1.3** Вольтамперная кривая фотовольтаической ячейки при освещении [14].

Типичная вольтамперная кривая (ВАК) для органического солнечного элемента представлена на Рис. 1.3. При нулевом значении напряжения значение тока соответствует току короткого замыкания. Напряжение при нулевом токе называется напряжением холостого хода  $V_{oc}$ . Мощность солнечной батареи численно равна площади прямоугольника со сторонами, соответствующими току и напряжению при данной нагрузке. В реальной фотовольтаической ячейке невозможно одновременно достичь максимального тока и напряжения, поэтому максимальная мощность ячейки достигается в некотором промежуточном положении с соответствующим током  $I_{mp}$  и напряжением  $V_{mp}$ . Мерой идеальности фотовольтаической ячейки является фактор за-

полнения  $ff$ , который равен отношению максимальной мощности реальной ячейки к мощности идеальной:

$$ff = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{sc} V_{oc}} \quad (1.1)$$

Тогда эффективность фотовольтаической ячейки можно рассчитать как отношение максимальной мощности к мощности падающего излучения:

$$\eta = \frac{I_{mp} V_{mp}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} V_{oc} ff}{P_{in}} \quad (1.2)$$

Таким образом, наиболее эффективная фотовольтаическая ячейка должна обладать максимальными значениями тока короткого замыкания, напряжения холостого хода и фактора заполнения.

Напряжение холостого хода определяется выбором материалов и соотношением их энергетических уровней. Максимальное напряжение холостого хода приблизительно равно разности работ выхода материалов катода и анода. В работе [17] показано, что для использованной данной пары донор/акцептор напряжение холостого хода равно разнице ВЗМО донора и НВМО акцептора.

Ток короткого замыкания зависит от спектра поглощения, внешней квантовой эффективности разделения зарядов. Чем больше площадь под графиком зависимости внешней квантовой эффективности от длины волны падающего излучения, тем выше значение тока короткого замыкания для данного фотовольтаического элемента.

Фактор заполнения  $ff$  - мера идеальности ВАК солнечного элемента. Он определяется двумя параметрами – последовательным и параллельным сопротивлением элемента. В идеальном случае параллельное сопротивление должно быть бесконечно большим, а последовательное стремиться к нулю. Основным параметром, влияющим на фактор заполнения, являются структурные характеристики слоев фотовольтаической ячейки – толщина активного слоя, структура контакта активного слоя и электродов, взаимное расположение донорного и акцепторного материалов.

Энергетические уровни донора и акцептора могут быть изменены посредством направленного синтеза, что позволяет управлять шириной запрещенной зоны. Согласование этих энергетических уровней (и уровней Ферми электродов) необходимо для создания фотовольтаического элемента. Чтобы произошла диссоциация экситона (разделение зарядов), требуется управляющая сила, превышающая кулоновское притяжение между дыркой и электроном. Для этого разность между энергиями  $E_{нвмо}$  и  $E_{всмо}$  донора и акцептора должна быть не менее 0.3 – 0.5эВ, чтобы уменьшить вероятность процесса рекомбинации зарядов.

Ключевой проблемой на пути создания коммерчески выгодных фотовольтаических приборов на основе органических полупроводников является повышение их эффективности [18, 19]. 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.

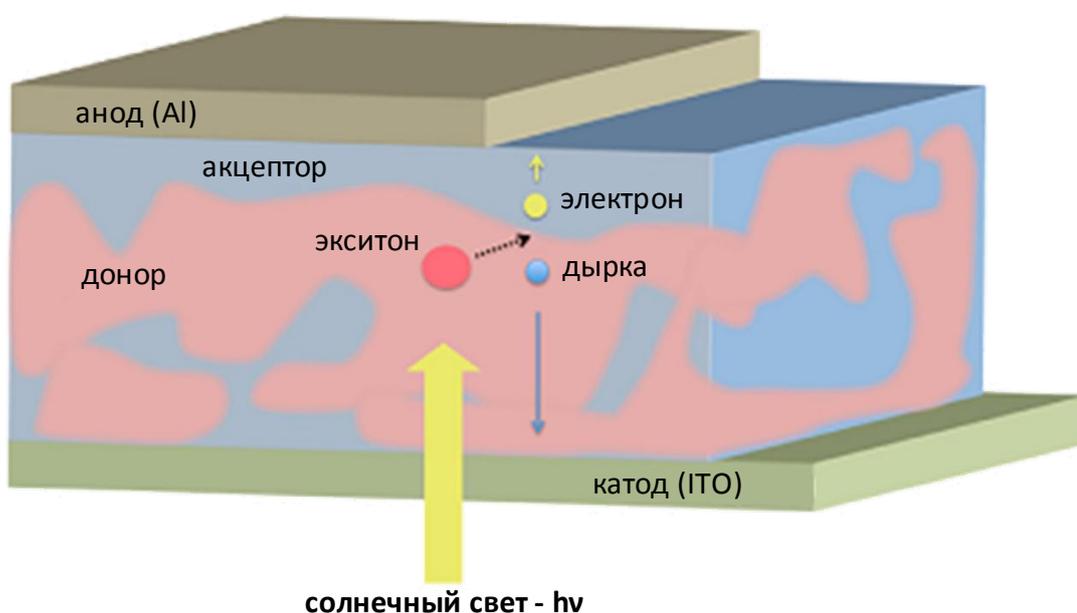
#### *1.2.4. Материалы и архитектура активных слоев*

Об относительно эффективной генерации фототока в органических устройствах впервые было сообщено Тангом в 1986 [20]. Автор использовал напыленные в вакууме производные CuPc (фталоцианина меди) и перилена для создания бислойного донорно-акцепторного устройства. Активные слои подобного типа имеют слоистую структуру с более или менее выраженной границей перехода между донорным и акцепторным материалами. Эффективность бислойных устройств ограничена условиями для диффузии экситона к границе раздела донор/акцептор: как правило, необходимо, чтобы толщина пленки была меньше, чем оптическая глубина поглощения. Обычно органические материалы обладают длиной диффузии экситона порядка 10 нм и оптической глубиной поглощения 100 нм, хотя, отметим, что сейчас наблюдается значительный прогресс в разработке органических материалов с длиной

диффузии экситонов, сравнимой или превосходящей оптическую глубину поглощения [21].

Примером применения планарного гетероперехода могут являться активные слои на основе низкомолекулярных соединений представленных на рис. 1.5. Недостатком использования таких веществ в активных слоях является отсутствие эффективных поглотителей солнечного света с высокой подвижностью носителей зарядов.

Ключевым прорывом в использовании таких материалов было введение объемных гетеропереходов для решения основного вопроса бислойных устройств: малую длину диффузии экситонов, ограничивающую толщину активного слоя (это в целом более строгое ограничение для полимеров, чем для материалов, состоящих из небольших молекул). Объемные гетеропереходы представляют собой взаимопроникающую сеть донора электронов и акцепторного материала (рис. 1.4). Это увеличивает площадь поверхности раздела донор/акцептор, доступную для диссоциации экситона и таким образом



**Рис. 1.4.** Схема миграции экситона и его диссоциации на свободные носители заряда в объёмном гетеропереходе [8].

уменьшает расстояние, которое необходимо пройти экситону до достижения границы раздела. Следовательно, в таком случае увеличивается фотогенерация заряда.

Доноры. К донорам относятся порфирины, фталоцианины, полимеры и другие материалы.

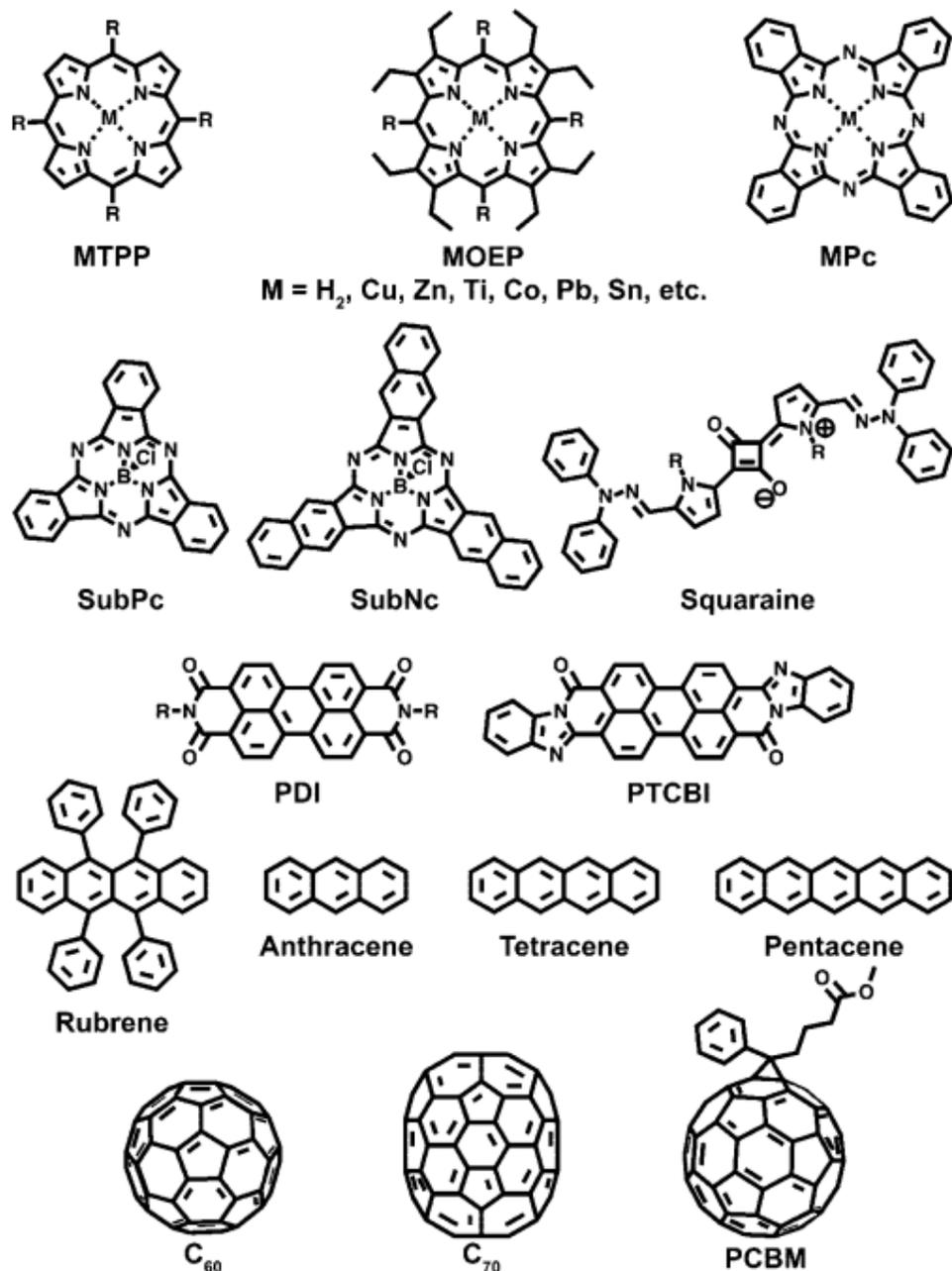
В настоящее время в качестве наиболее подходящих хромофоров для создания фотореакционных систем используются порфирины и фталоцианины, поскольку их интенсивные полосы поглощения покрывают большую часть видимой области спектра и эти молекулы являются хорошими электронными донорами.

Порфирины – производные порфина, молекулы, образованной четырьмя пиррольными кольцами, связанными между собой метановыми мостиками. Порфирины легко образуют металлокомплексы (хелаты) – в центр порфиринового кольца встраивается ион металла, замещая два атома водорода. Макроциклическая структура с большой степенью  $\pi$ -сопряжения порфиринов обуславливает высокую степень поглощения света в области УФ и видимого спектра и хорошие донорные свойства. Спектр поглощения порфиринов имеет резкий максимум поглощения вблизи длины волны 400 нм, так называемую полосу Soret, а также четыре более слабых полосы поглощения в области 450 – 750 нм.

Фталоцианины (тетраазобензопорфирины) являются высшими гетероциклическими соединениями, состоящими из изоиндольных колец, соединённых между собой через  $sp^2$ -гибридизованный атом азота. Фталоцианины структурно родственны порфиринам. Тетраазопорфириновый цикл фталоцианинов представляет собой 18-электронную ароматическую систему. За счёт большой длины цепи сопряжения фталоцианины окрашены в синий цвет, поглощая в видимом диапазоне в области 400 и 700 нм [22]. Фталоцианины обладают хорошей термической и химической стабильностью. Как и в случае порфиринов, добавляя различные функциональные группы путем направленного синтеза можно менять оптические и электрические свойства

фталоцианинов. Фталоцианины поглощают свет в более широком оптическом диапазоне, по сравнению с порфиринами. Впервые фталоцианин использовался в качестве донора электронов в активном слое фотовольтаической ячейки в работе Танга [19]. В продолжение этой работы было проведено много исследований активных слоев на основе фталоцианина и перилена диимидов [23, 24]. Использование в активном слое фталоцианины вместе с фуллеренами позволяет добиться эффективности ячейки  $\eta \sim 4\%$  [25, 26].

Кроме порфиринов и фталоцианинов в качестве доноров успешно используются молекулы SubPC (рис. 1.5) [27], SubNC [28], скварены (квадрены) [29]. Небольшие молекулы, состоящие из нескольких конденсированных бензольных колец – полиароматические углеводороды, такие как антрацен, пентацен, тетрацен, а также его производная – рубрен, могут быть донорами электронов [30, 31], или примесными молекулами. В качестве доноров электронов используют полимеры, например, полиалкилтиофены, дитиенотиофены [32].



**Рис. 1.5.** Структурные формулы и аббревиатуры некоторых донорных и акцепторных материалов активных слоев органических фотовольтаических ячеек. Доноры: MTPP – тетрафенилпорфирин, где R – обычно производные фенила. MOEP октаэтилпорфирин с металлом, MPc фталоцианин с металлом; SubPc хлоро[субфталоцианин]борон(III). SubNc хлоро[субнафталоцианин]борон(III), скварен, rubrene – 5,6,11,12-тетрафенилтетрацен. Акцепторы: PDI – перилен диимиды. PTCBI 3,4,9,10-перилентетракарбоксил бис- бензимидазол. PCBM [6,6]-фенил-C61-метиловый эфир масляной кислоты [33].

### Акцепторы.

Первым органическим акцептором в фотовольтаической ячейке стал перилен диимид [19]. Перилен диимиды, и их производные, например РТСВІ могут быть акцепторами электронов. РDI имеют большой коэффициент поглощения, высокую подвижность зарядов, фотохимическую и термическую стабильность. Перилен диимиды используются для создания различных типов фотовольтаических ячеек, в том числе гибридных [34].

Открытие фуллеренов, эффективных акцепторов электронов, дало значительный толчок конструированию донорно-акцепторных молекулярных систем и позволило поднять эффективность ячейки до  $\eta \sim 2,5\%$  [35]. К числу ключевых факторов для достижения высокой квантовой эффективности при разделении зарядов относится малая энергия реорганизации, связанная с процессом переноса электрона. Фуллерены обладают исключительно низкой энергией реорганизации. Благодаря симметричной форме, большому размеру и свойствам  $\pi$ -электронной системы фуллерен  $C_{60}$  активно используется при создании искусственных фотореакционных систем в качестве акцептора электронов.

Структура фуллеренов имеет ряд интересных физических свойств, и многие из них, такие как высокая подвижность  $n$ -типа  $\sim 10^{-2} - 10^{-1} \text{ см}^2/(\text{В с})$ , являются чрезвычайно ценными для применения фуллеренов в фотовольтаических устройствах. Электрохимические исследования фуллерена  $C_{60}$  показали, что он способен принимать до шести электронов в процессе переноса заряда, а структура его уровней энергии такова, что он является хорошим акцептором для большого количества донорных материалов.

В качестве акцепторов используют специально синтезированные производные фуллерена и фуллеренсодержащие соединения: растворимый пирролидинфуллерен [36], метанофуллерен РСВМ (рис. 1.5), использующийся в органических солнечных элементах с объемным гетеропереходом и другие [37, 38]. Использование в качестве акцепторов инденовых бисаддуктов фуллерена  $C_{60}$  в виде композита с политригексилтеофеном позволило добиться

эффективности  $\eta \sim 6.5\%$  [39]. В настоящее время продолжаются работы, направленные на повышение эффективности солнечных элементов за счет синтеза новых модифицированных соединений фуллеренов и использования их в качестве акцепторов [40, 41].

Можно выделить следующие типы органических фотовольтаических ячеек по типу используемых материалов и архитектуре: полимер-фуллереновые, полимерные, тандемные, ячейки на основе донорно-акцепторных диад и олигомеров и гибридные фотовольтаические ячейки (полимеры с наночастицами, ячейки Гретцеля).

*Полимер-фуллереновые* активные слои имеют структуру объемного гетероперехода, которая реализуется путем добавления в сопряженные полимеры, являющиеся донорами, фуллеренов и их производных как акцепторов. Первые работы, в которых исследовались подобные слои, выполнены в 1994 г. группой А. Хиггера [42]. Работы в данном направлении ведутся путем подбора полимеров и производных фуллерена с целью расширения спектра поглощения активных слоев, уменьшения разницы  $E_D(\text{НВМО}) - E_A(\text{НВМО})$ , создания оптимальной морфологии границы раздела донорного и акцепторного материалов [43, 44]. Кроме того фуллерены обладают недостаточной стабильностью, поскольку морфология полимер-фуллереновых активных слоев меняется со временем, что приводит к снижению КПД. Поэтому проводятся попытки заменить фуллерены другими акцепторами: производные пирроленов, нанотрубки [45], фуллереновые олигомеры и другие вещества.

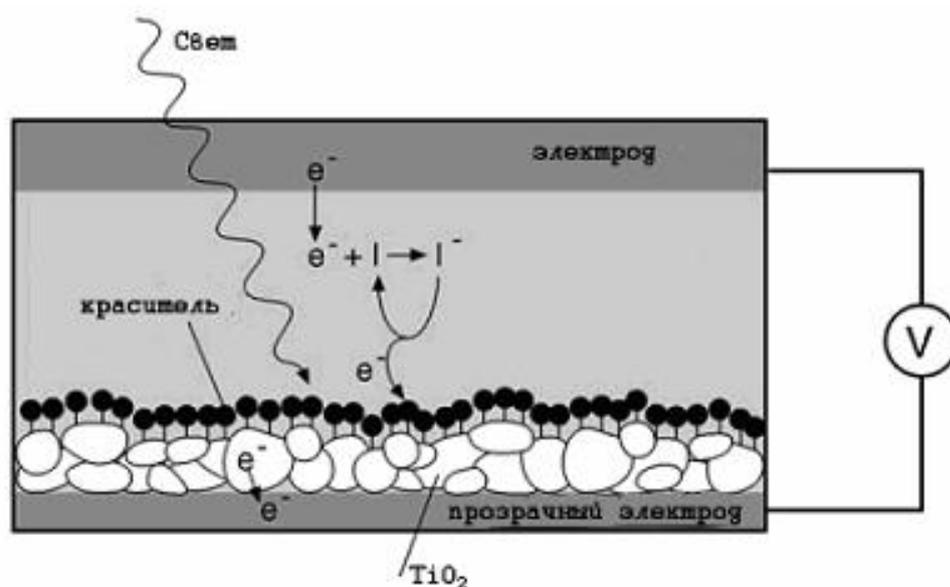
*Полимерные* активные слои представляют собой объемный гетеропереход на основе композита двух сопряженных полимеров [46]. Основные сложности в создании таких активных слоев заключаются в синтезе акцепторного полимера с достаточной подвижностью электронов и оптимизацией морфологии композита.

Идея *тандемных* фотовольтаических элементов заключается в последовательном соединении нескольких гетеропереходов между донором и акцептором. В гетеропереходах могут использоваться различные пары веществ и

материалов, таким образом, они могут быть оптимизированы на поглощение различных частей солнечного спектра. Такая структура позволяет повысить эффективность активного слоя. В работе [47] представлен обзор различных типов тандемных фотовольтаических ячеек.

*Гибридные* активные слои основаны на комбинации органических и неорганических материалов. В качестве органического компонента обычно используют красители и сопряженные полимеры, а в качестве неорганического – наночастицы полупроводников. К таким гибридным активным слоям относятся полимеры с наночастицами и ячейки Гретцеля.

Полимеры с наночастицами – в качестве акцепторного материала используют наночастицы, обладающие сильным поглощением в области щели сопряженного полимера, например халькогениды металлов. В качестве таких наночастиц используются селенид или сульфид кадмия [48], селенид свинца и др. Для создания перколяционной системы в полимерную матрицу внедряют системы наностержней. Одна из основных задач в направлении разработки гибридных активных слоев – получить объемные гетеропереходы с упорядоченной структурой, организованной фазой акцептора, позволяющей осуществить эффективный транспорт зарядов к электродам.



**Рис. 1.6** Схематическое изображение ячейки Гретцеля [16].

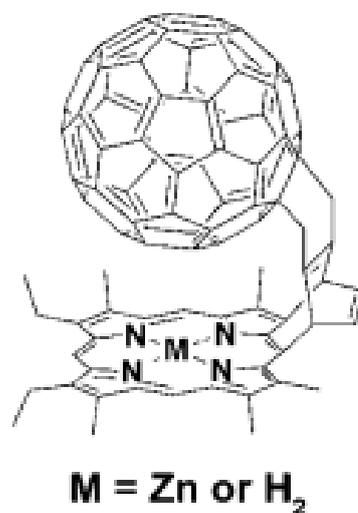
Еще один тип гибридных активных слоев – ячейки, сенсibilизированные органическим красителем, или ячейка Гретцеля. Интерес к ячейкам такого рода значительно возрос с выходом в свет статьи Михаэля Гретцеля, опубликованной в журнале ‘Nature’ [49], в которой были получены фотовольтаические элементы с использованием мезопористого слоя оксида титана, сенсibilизированного черным красителем, содержащим рутений (рис 1.6). Такие ячейки могут обладать эффективностью более 7%. С тех пор попытки оптимизации ячеек Гретцеля позволили преодолеть 11% планку [50] и они уже могут конкурировать с ячейками на основе кремния. Новые разработки включают в себя использование модельных мезопористых слоев оксида титана [51, 52] и новых органических красителей [53, 54]. Основным недостатком таких ячеек является необходимость использования жидкого электролита, который испаряется со временем, ухудшая характеристики ячейки.

#### *Донорно-акцепторные диады.*

Активный слой можно создать на основе упорядоченной донорно-акцепторной молекулярной системы - диады. В таких молекулах,  $\pi$ -сопряженные доноры электронов и  $\pi$ -сопряженные акцепторы связаны между собой в высоко упорядоченные структуры благодаря ковалентному или нековалентному взаимодействию. Расстояние между донором и акцептором в молекулах фиксировано и составляет порядка 10 Å. Диады обладают меньшей энергией реорганизации при переносе электрона от донора к акцептору, что приводит к быстрому разделению зарядов и более медленной рекомбинации.

Впервые донорно-акцепторная диада была синтезирована Liddell с соавторами в 1994 году [55]. Эта диада состояла из фуллерена C<sub>60</sub> и порфирина, связанных между собой ковалентно при помощи углеводородных мостиков. Ее структура представлена на рис. 1.7. С тех пор продолжают работы по синтезу донорно-акцепторных диад, исследованию их фотоэлектрических свойств и созданию на их основе активных слоев [56, 57]. В работе [58] было

показано, что внутримолекулярный перенос энергии в молекуле диады в 4 раза эффективнее, чем в смеси отдельных молекул донора и акцептора.



**Рис. 1.7** Структура первой синтезированной донорно-акцепторной диады [57].

Существует много химических подходов и методов для получения донорно-акцепторных диад. Диады можно разделить на три категории: 1) диады с жесткими ковалентными связями; 2) диады с относительно гибкими ковалентными связями; 3) супрамолекулярные комплексы – диады без ковалентных связей.

Донорно-акцепторные диады с ковалентной связью обладают фиксированным взаимным расположением донора и акцептора в молекуле, то есть гетеропереход регулируется самой молекулярной структурой. Поэтому изучение таких диад дает важную информацию для понимания механизмов, регулирующих фотоиндуцированный перенос заряда в молекулярных системах.

В течение последнего десятилетия в работах [59, 60] изучали фотоиндуцированные реакции переноса электронов в феофитин-, порфириин- и фталоцианин-фуллереновых диадах, в которых донорные и акцепторные фрагменты ковалентно связаны друг с другом. Предполагалось, что в этих соединениях  $\pi$ - $\pi$  взаимодействия в донорно-акцепторной паре могут играть важную роль в реакции переноса электрона. Практически во всех исследованных мо-

лекулах донорно-акцепторных диад формируется внутримолекулярный эксиплекс, как переходное состояние перед формированием состояния с разделенными зарядами. Когда расстояние между центрами донора и акцептора в диаде мало (7 – 10 Å) оба процесса – формирование эксиплекса и последующий первичный перенос заряда протекают крайне быстро. Квантовая теория Маркуса [61] дает удовлетворительное описание всех четырех стадий переноса заряда в подобных диадах: 1) переход от локально возбужденного состояния к эксиплексу; 2) переход от эксиплекса к состоянию разделенных зарядов; 3) релаксация эксиплекса; 4) переход в основное состояние. Изучению этого явления в последние годы посвящено значительное количество научных публикаций, в которых исследовался как внутримолекулярный, так и межслойный перенос зарядов при оптическом возбуждении молекулярных систем [62, 63].

Чтобы использовать диады в фотовольтаических ячейках, из них нужно сформировать монослой с преимущественной ориентацией донорно-акцепторных молекул. Одним из способов получения органических тонких пленок с однородной ориентации молекул является ленгмюровская технология, описание которой дано в пункте 1.3.2. В высоко упорядоченных ленгмюровских пленках толщиной в одну молекулу (~2.5 нм), каждая отдельная диада является функциональным элементом полученной фотореакционной системы.

При фотовозбуждении в пленке происходит первичное разделение зарядов между донорной и акцепторной частями молекул диады, что приводит к появлению фотовольтаического отклика образца. Когда в монослое донорно-акцепторные молекулы выстраиваются параллельно друг другу, время жизни состояния с разделенными зарядами достигает миллисекунд. Процесс разделения зарядов в таких монослоях исследовался методом максвелловского заряда смещения (см. п. 1.2.5). Фотовольтаические сигналы, возникающие в результате импульсного лазерного возбуждения, свидетельствовали о перемещении заряда в пленке от донора к акцептору в направлении перпендикуляра

к плоскости образца, а знак сигнала зависел от ориентации донорно-акцепторных комплексов по отношению к ИТО электроду на поверхности подложки [64].

### *1.2.5. Исследования структуры и функциональных свойств фотоактивных слоев*

Оценка перспективности функциональных характеристик новых типов активных слоев может быть проведена по результатам исследования их структурных особенностей и свойств. При этом весьма важно установить влияние качества структуры пленки на ее функциональные свойства. Это позволит эффективно корректировать основные параметры в процессе получения конкретных типов активных слоев.

Спектроскопические исследования фотоэлектроактивных пленочных структур могут проводиться как при стационарном оптическом возбуждении, так и в импульсном режиме с различным временным разрешением. К стационарным методам относятся измерения спектров поглощения и флуоресценции полученных активных слоев. По результатам измерения спектров поглощения можно судить о качестве перенесенных слоев с учетом степени покрытия ими подложек. Кроме того спектры поглощения позволяют определить области длин волн, в которых поглощают хромофоры материалов активного слоя. Измерения спектров флуоресценции позволяют определить интенсивность эмиссии в видимом диапазоне.

Измерения спектров поглощения и флуоресценции с временным разрешением проводятся методом флеш-фотолиза или импульсного фотолиза. Метод был разработан М. Эйгеном, Р. Норришем и Дж. Портером (1949 г) и на сегодняшний день широко применяется в исследованиях быстрых фотохимических реакций и их короткоживущих продуктов (время жизни от  $\sim 1$  до  $10^{-12}$  с).

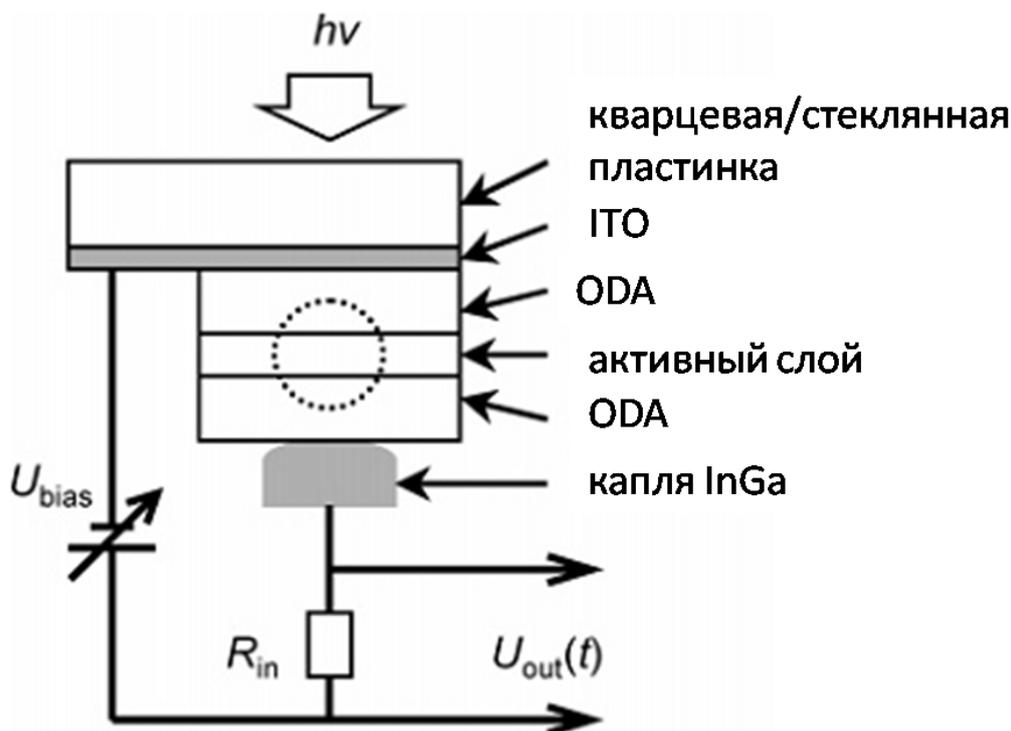
Указанный метод основан на возбуждении молекул коротким световым импульсом. В качестве источников света обычно используются импульсные

лампы с излучением в ближнем УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах. Также используются импульсные лазеры, обеспечивающие узкие спектральные линии с возможностью перестройки длины волны. При переходе материала активного слоя из основного состояния в возбужденное, изменяется его спектр поглощения. Изменения спектра поглощения материалов активного слоя регистрируются во времени, в течение которого молекулы переходят из возбужденного состояния в основное, возможно через промежуточные состояния. Таким образом, метод позволяет определить время перехода молекул активного слоя из возбужденного состояния в основное, что является важной характеристикой, вносящей вклад в эффективность активного слоя.

К электрическим методам исследования характеристик фотовольтаических ячеек можно отнести измерения напряжения и тока, генерируемых ячейкой при ее освещении. Для измерения фотовольтаических откликов ячеек применяется также метод максвелловского заряда смещения с временным разрешением (МЗС), который позволяет определить направление переноса заряда и амплитуду возникающего фотовольтаического отклика в различных временных интервалах.

Схема измерения МЗС представлена на рис. 1.8. Система освещается импульсом лазера, что приводит к фотовозбуждению молекул активного слоя и дальнейшему переносу электрона от донора к акцептору. При этом измеряется напряжение между электродами как функция времени. Фотоактивный слой изолирован от электродов, поэтому вклад дает только направленный перенос заряда в направлении, перпендикулярном плоскости активного слоя [65]. Измерение амплитуды фотовольтаического отклика позволяет определить количество возникших разделенных зарядов.

Структурные исследования фотоактивных слоев представляют собой разрозненные работы, направленные на изучение узких вопросов о структуре слоев и корректировку отдельных параметров процесса их получения. Как правило, применяются традиционные оптические, рентгеновские методы, атомно-силовая микроскопия и т.д.



**Рис. 1.8.** *Схема ячейки для измерения фотовольтаических характеристик методом МЗС [66].*

В работе [66], представлены результаты исследований фотофизических свойств и структуры композиционных пленок на основе поли-N-винилкарбазола с добавлением одностенных углеродных нанотрубок. Структура пленок изучалась методами рентгеновского рассеяния при скользящих углах падения (GISAXS/GIWAXS). Предложены возможные структурные формы, отраженные в спектрах рентгеновского рассеяния. Подвижность электронов и дырок определялась времяпролетным методом и по вольтамперным характеристикам стационарных токов.

В работах [67, 68] изучались фотофизические свойства: мономеров индоло-[3,2-b]-карбазолов (спектры поглощения, люминесценции, светочувствительность и квантовый выход фотогенерации носителей заряда), а их строение изучалось методами инфракрасной и  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии. В работе [69] методом дифракции рентгеновских лучей исследовались структурные характеристики полистирольных композитов.

В работах, рассмотренных ниже, проводились исследования взаимосвязи структуры и свойств активных слоев с объемным гетеропереходом на основе смеси полимера и метанофуллерена P3HT:PCBM. Методом рентгеновской дифракции исследовалась структура объемного гетероперехода, степень ее кристалличности. Изучалось влияние внешних воздействий на структуру активного слоя и его функциональные характеристики.

В работах [70, 71] было показано, что при термическом отжиге активного слоя с объемным гетеропереходом P3HT:PCBM происходит увеличение степени его кристалличности. При этом улучшаются транспортные свойства активного слоя, что приводит к уменьшению последовательного сопротивления и повышению фактора заполнения (*ff*).

В работах [72, 73] было показано, что при микроволновом облучении объемного гетероперехода P3HT:PCBM происходит кристаллизация полимерной фазы. При этом меняется спектр поглощения, активного слоя, увеличивается фотовольтаический отклик.

В работах [74, 75, 76] исследовалось влияние времени высыхания активного слоя при комнатной температуре на его структуру и эффективность.

В работе [77] исследовалось влияние введения примесей в структуру активных слоев с объемным гетеропереходом. Было показано, что добавление сополимеров на основе тиентиофена и пентатиофена, которые использовались в качестве агентов нуклеации для запуска процесса кристаллизации активного слоя P3HT:PCBM, приводит к повышению степени кристалличности активного слоя и производительности соответствующих солнечных элементов.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод, что контроль и характеристика наноразмерной морфологии и, соответственно, структуры активного слоя имеет решающее значение для обеспечения оптимальной фотогенерации носителей заряда. В последние годы было показано, что значительное повышение эффективности преобразования энергии, достигаемое путем различных подходов (термический отжиг, примеси/добавки) определя-

ется формированием структуры (морфологии) с оптимальной фазовой сегрегацией (разделением фаз) с кристаллическими доменами различными по составу.

В связи с этим чрезвычайно важными становятся комплексные исследования создаваемых органических тонкопленочных наноструктур, когда помимо оптических и фотоэлектрических характеристик детально изучается структурная организация донорно-акцепторных слоев. Такой подход позволит установить зависимость фотоэлектрических характеристик создаваемых объектов от структурной организации функциональных молекул в монослоях, оперативно вносить коррективы в процессы химического синтеза активных молекул и, таким образом, добиваться повышения эффективности направленного фотоиндуцированного переноса электронов в прототипах устройств наноэлектроники и нанофотоники.

### 1.3. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

#### 1.3.1. Обзор методов получения органических фотоактивных слоев.

Для получения тонких пленок применяется большое число самых разнообразных методов: нанесение на вращающуюся подложку, термическое осаждение, химическая самосборка, метод Ленгмюра-Блоджетт, послойная сборка полиионов. В зависимости от методов получения пленки различаются по своим характеристикам: качество нанесенного покрытия, толщина, упаковка молекул, стабильность [78].

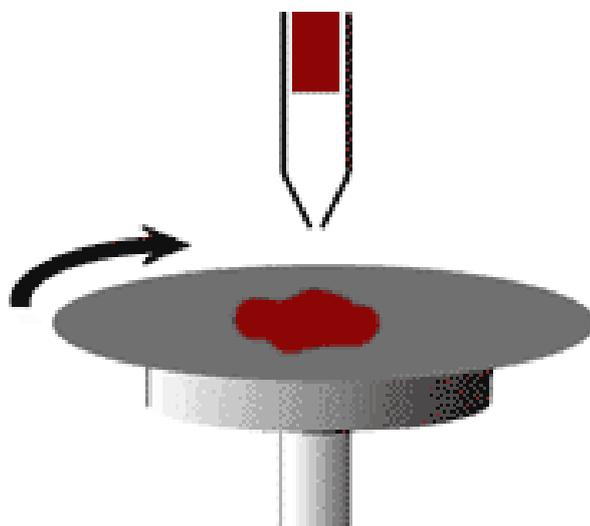
Гибкие, недорогие элементы для органической электроники можно получать с использованием методик нанесения функциональных слоев из раствора. В настоящее время при получении активных слоев органических фотоэлектрических устройств в основном применяются традиционные методы, такие как метод «полива», центрифугирования (spin coating) или ножевой метод. В то же время наиболее перспективными для промышленного производства органических фотогальванических элементов являются недорогие рулонные технологии, в том числе трафаретная печать [79].

Один из первых способов получения органических фотоактивных слоев – метод термического напыления в вакууме, использовавшийся еще Тангом [27]. Данный метод применялся ранее при получении неорганических тонких пленок. К его недостаткам можно отнести необходимость использования высоких температур и высокого вакуума, что повышает цену производства, а также невозможность при таком способе получения активного слоя контролировать его толщину и структуру.

Один из простейших способов получения органических пленок - метод нанесения слоев из раствора или метод «полива». Данный метод заключается в том, что раствор вещества просто наливается на подложку и высыхает. К преимуществам данной техники можно отнести то, что для ее использования не требуется практически никакого оборудования за исключением строго горизонтальной плоскости. Но применение метода «полива» требует хорошей

растворимости компонентов активного слоя в органических растворителях, кроме того, пленка получается толстой и неоднородной.

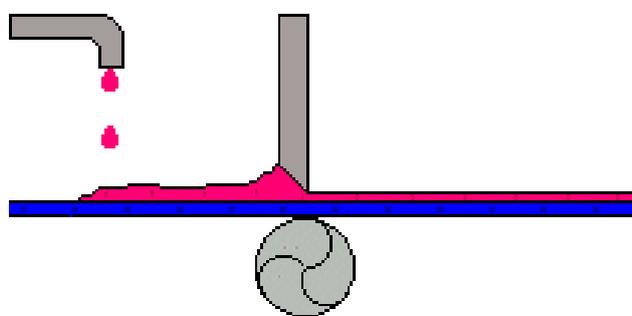
Одной из наиболее распространенных лабораторных методик получения фотоактивных слоев можно считать центрифугирование, или “spin coating”, которая отличается высокой воспроизводимостью и позволяет получать пленки высокой степени однородности на достаточно больших площадях (рис. 1.9). Данный метод заключается в том, что на вращающуюся с определенной скоростью подложку наносят раствор активного вещества. Раствор может быть нанесен и на неподвижную подложку, которую затем раскручивают. При вращении подложки основной объем жидкости слетает с нее, а на поверхности остается тонкая пленка вещества. Толщина пленки, ее структура и качество поверхности зависят от скорости вращения подложки, комбинации вещества, растворителя и концентрации раствора. К недостатком данной технологии относят большой расход материала (только около 5% вещества оседает на подложке), а так же невозможность получения ориентированных слоев молекул [80].



**Рис. 1.9** Принципиальная схема получения тонких пленок методом центрифугирования.

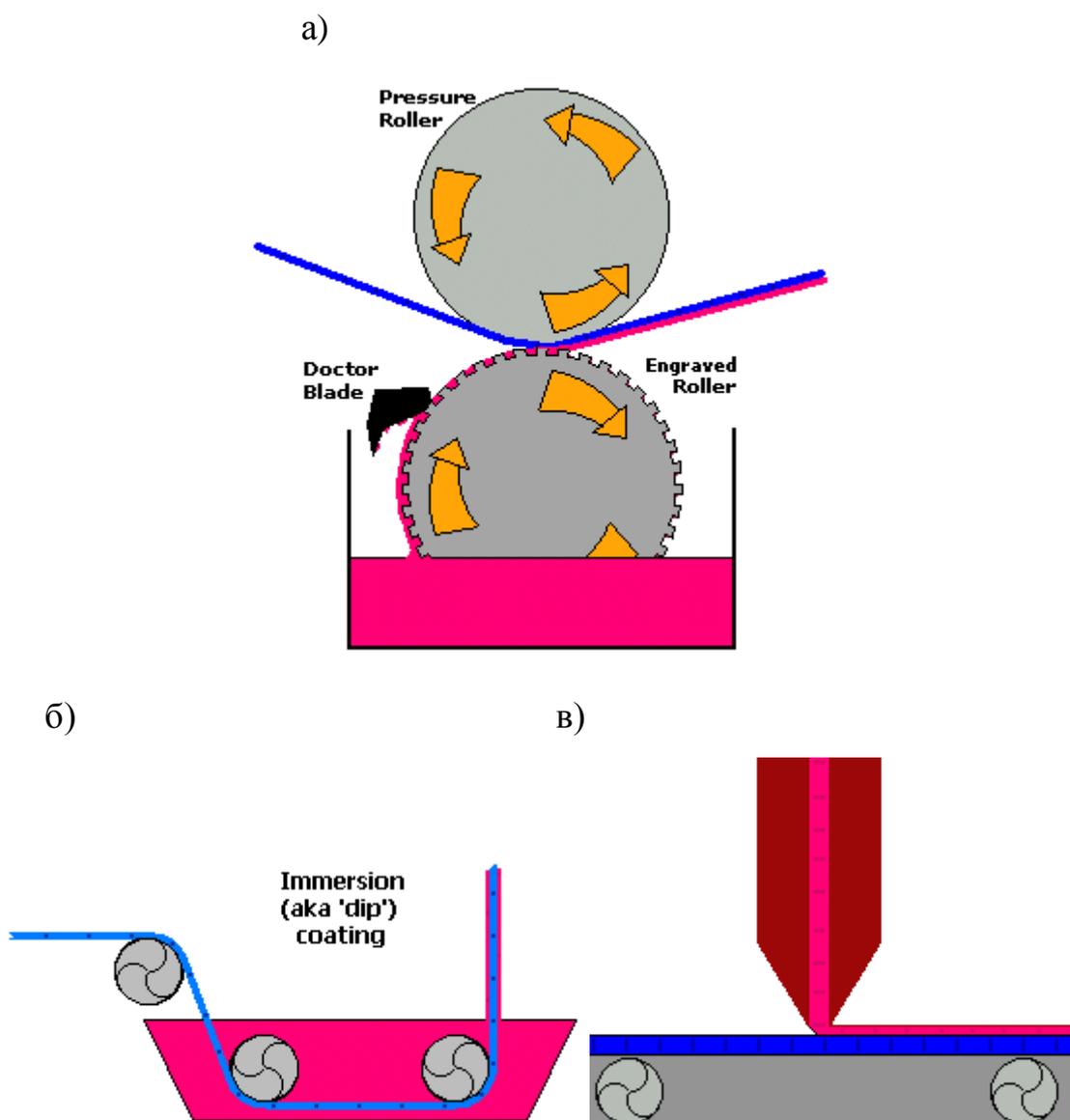
Одним из перспективных методов получения органических фотоактивных слоев является ножевой метод, позволяющий формировать пленки опре-

деленной толщины. При использовании ножевого метода над поверхностью подложки на определенном расстоянии (обычно 10 – 500 мкм) устанавливается острое лезвие (рис. 1.10). Раствор вещества наливается перед лезвием, после чего лезвие или подложка перемещаются в горизонтальной плоскости, при этом формируется органическая пленка. Такой метод легко совместим с рулонными технологиями. Недостатком метода является то, что для каждого конкретного вещества необходимо индивидуально подбирать условия нанесения, кроме того, невозможно получать пленки толщиной менее 1 мкм, с определенной структурой и упорядоченностью функциональных молекул.



**Рис. 1.10.** Принципиальная схема получения тонких пленок ножевым методом [84].

Рулонные технологии – процесс изготовления гибких приборов для фотовольтаики, при котором активные слои наносятся на подложки, сворачиваемые в рулоны гибкого пластика или металлической фольги. Такой способ нанесения активных слоев наиболее перспективен для промышленного производства недорогих органических фотовольтаических элементов. Данная технология находится еще в стадии разработки. При поиске наиболее эффективного сочетания материалов для активного слоя и приготовлении лабораторных образцов рулонные технологии неудобны.



**Рис. 1.11** Принципиальная схема получения тонких пленок с использованием различных рулонных технологий: а) метод глубокой печати; б) метод погружения; в) метод “Slot Die” [81].

Различные механизмы получения тонких органических пленок с использованием рулонных технологий представлены на рис. 1.11. Метод глубокой печати (ротогравюрная печать): краска на гибкую подложку переносится с рельефного металлического печатного вала с выгравированным изображением, избыток краски с пробельных элементов убирается ракелем. На рис. 1.11 (в) представлена схема нанесения покрытия методом “Slot Die”. Процесс состоит в том, что раствор функциональных молекул выдавливается

под действием гравитации или давления из объема через щель на движущуюся подложку. При этом путем подбора условий нанесения можно получить пленки намного более тонкие, чем ширина щели. Нанесение покрытий методом погружения или окунания (Dip coating). В этом простом методе подложка погружается в резервуар с материалом, а затем вытягивается наверх. При этом на подложке оседает тонкая пленка, а излишки вещества стекают обратно в резервуар.

С появлением органических, полимерных материалов для электроники связано развитие такого направления в нанесении активных слоев как печатная электроника [82], включающего в себя трафаретную печать. Метод трафаретной печати - универсальная технология, позволяющая получать органические пленки, используя двухмерные шаблоны [83]. Специально подготовленный трафарет заполняют раствором активного вещества. Ракель надавливает на трафарет, и прокатывается по подложке, нанося тем самым необходимый рисунок. Ограничивающими факторами данной методики являются большая толщина получаемой пленки и особые требования к наносимым растворам.

Ещё один интересный способ получения упорядоченных наноструктур, в том числе тонких пленок - метод самосборки или “self assembling”. Самосборка – процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры, в котором в практически неизменном виде принимают участие только элементы конечной структуры, т.е. включаемые в собирающуюся структуру. Как правило, в этот процесс вовлечены гидрофобные или гидрофильные взаимодействия, кулоновские и ван-дер-ваальсовы силы, как, например, в случае взаимодействия наночастиц в коллоидном растворе [84]. Таким образом, можно получать активные слои, из молекул, обладающих специальными свойствами, необходимыми для реализации процесса самосборки.

Несмотря на простоту применения и невысокую стоимость, все указанные выше методы, кроме последнего, не позволяют получать мономолекулярных высокоупорядоченных пленок. Для повышения эффективности фото-

вольтаических ячеек важную роль играет структурная организация фотоактивных молекул в пленке. Поэтому перспективным направлением стало получение активных слоев на основе донорно-акцепторных диад, триад и олигомеров путем их самосборки. К одному из вариантов метода самосборки можно отнести ленгмюровскую технологию, которая позволяет получать органические пленки заданной толщины, со строгой ориентацией молекул, определенным взаимным расположением донора и акцептора.

### *1.3.2. Технология Ленгмюра-Блоджетт*

Технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) является одним из наиболее перспективных методов получения тонких органических планарных наносистем, поскольку позволяет создавать многослойные структуры с контролируемой толщиной отдельных монослоев различных по составу, и имеющих большую площадь однородности в латеральной плоскости. Еще одним достоинством ЛБ технологии является то, что органические монослои можно наносить на разнообразные твердые подложки.

История исследований мономолекулярных слоев начинается еще с работ Франклина, который делал количественные оценки площади масляной пленки, растекающейся по поверхности воды небольшого озера. В конце 19 века лорд Релей опубликовал работы по исследованию пленок малорастворимых веществ на поверхности жидкости, в которых оценил высоту молекул олеиновой кислоты и предложил модель монослоя на поверхности жидкости [85], Агнес Поккельс показала возможность регулирования площади пленки с помощью подвижного барьера, измеряя при этом поверхностное натяжение [86].

Пионерские работы, положившие начало технологическому развитию данного направления – работы Ленгмюра и Блоджетт в 30-х годах 20-го века. Ирвинг Ленгмюр был первым, кто систематически исследовал поведение нерастворимых мономолекулярных слоев на поверхности жидкости в 1910 – 1920 гг. За работы в этой области он был удостоен Нобелевской премии. Ин-

Интерес к ЛБ методу стал убывать с началом Второй мировой войны и оставался на низком уровне вплоть до 1960-х годов [87, 88].

С 1960-х годов на метод Ленгмюра-Блоджетт взглянули по-новому как на способ создания искусственных молекулярных систем на твердых подложках. С помощью ленгмюровской технологии стали создавать монослои и многокомпонентные гибридные системы из различных молекул: жирных кислот и их производных, ароматических углеводородов, производных порфиринов и фталоцианинов, полимеров, белков и фосфолипидов, а также любых специально синтезированных амфифильных молекул. Такие гибридные системы могут использоваться для создания различных новых биосенсоров, преобразователей сигналов в информационных системах, моделирования мембран живых клеток и для многих других целей.



**Рис. 1.12.** Общая схема ленгмюровской ванны.

Ленгмюровская ванна (Рис. 1.12) в общем случае представляет собой емкость (1), которую заполняют жидкой субфазой (2). На поверхности субфазы с помощью подвижного барьера (3), позволяющего менять площадь поверхности, занятой молекулами (4), формируется монослой. Контроль за состоянием монослоя осуществляется путем измерения поверхностного давления при помощи специальных весов Вильгельми (5). Рассмотрим более подробно процесс формирования монослоя и его переноса на твердые подложки.

## *Монослой органических молекул на поверхности жидкости*

Поверхность жидкости всегда обладает дополнительной свободной энергией, которая возникает из-за разницы окружения молекул в объеме и на поверхности. В частности, на поверхности *не скомпенсированы водородные связи*. Поверхностное натяжение

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T, P, n_i} \quad (1.3)$$

где  $G$  – свободная энергия Гиббса системы,  $S$  – площадь поверхности,  $T$  – температура,  $P$  – давление,  $n_i$  – количество молекул типа  $i$ . (Под поверхностным натяжением понимают силу, отнесенную к единице длины контура, ограничивающего поверхность раздела фаз (размерность Н/м); эта сила действует тангенциально к поверхности и препятствует ее самопроизвольному увеличению.)

Молекулы, формирующие монослой, относятся к типу полярно-неполярных или амфифильных веществ. Классическим примером таких молекул являются жирные кислоты, которые имеют полярную (гидрофильную) часть или головку  $-\text{COH}_2$  группы и неполярную (гидрофобную) часть или хвост – углеводородную цепочку. При этом полярные головки сильно взаимодействуют с водой и могут структурироваться водородными связями, ионной атмосферой и т.д., а неполярные хвосты взаимодействуют только друг с другом.

При нанесении раствора таких молекул в несмешиваемом с водой летучем растворителе (например, в хлороформе) на водную субфазу раствор быстро распространяется по ее поверхности, занимая все свободное пространство. При этом гидрофильные группы встраиваются в локальную структуру субфазы, а гидрофобные хвосты остаются над поверхностью. Пока расстояние между молекулами велико они слабо взаимодействуют друг с другом, и их можно представить как двухмерный газ, при этом наличие монослоя почти не оказывает влияния на поверхностное натяжение субфазы. При движении барьера площадь, занимаемая молекулами, уменьшается, и расстояние

между молекулами также уменьшается. Это двумерный аналог давления, который называют поверхностным давлением, обозначается  $\Pi$  ( $\pi$ ), и определяется как  $\pi = \gamma - \gamma_0$ , где  $\gamma$  – поверхностное натяжение в отсутствие монослоя, а  $\gamma_0$  – значение натяжения в том случае, когда на поверхности субфазы есть монослой.

Ленгмюр измерял поверхностное давление с помощью пленочных весов. Сейчас в подавляющем большинстве случаев для определения поверхностного давления используется метод, предложенный Вильгельми [89]. Данный метод заключается в измерении изменения веса тонкой гидрофильной пластинки, частично погруженной в жидкость, под действием мениска.

### *Изотерма сжатия*

Одной из основных характеристик формируемого монослоя, дающей первое представление об его структуре и физических свойствах, является построенная зависимость поверхностного давления от площади поверхности субфазы, приходящейся на одну молекулу. Такую зависимость, полученную при постоянной температуре, называют изотермой сжатия.

Как правило, изотерму сжатия можно поделить на несколько областей, которые соответствуют разным состояниям монослоя на поверхности жидкости в процессе его формирования (по аналогии с фазовыми состояниями вещества). При больших площадях на молекулу (область G на рис. 1.13) кривая, описывающая изотерму сжатия, имеет практически горизонтальный вид, при этом значение поверхностного давления составляет менее 1 мН/м. Это состояние монослоя называют газообразным, при этом поведение молекул монослоя описывается уравнением идеального газа.

При дальнейшем сжатии монослоя расстояние между молекулами уменьшается, что приводит к возникновению их коллективного взаимодействия, а монослой переходит в состояние, аналогичное трехмерной жидкости (L).

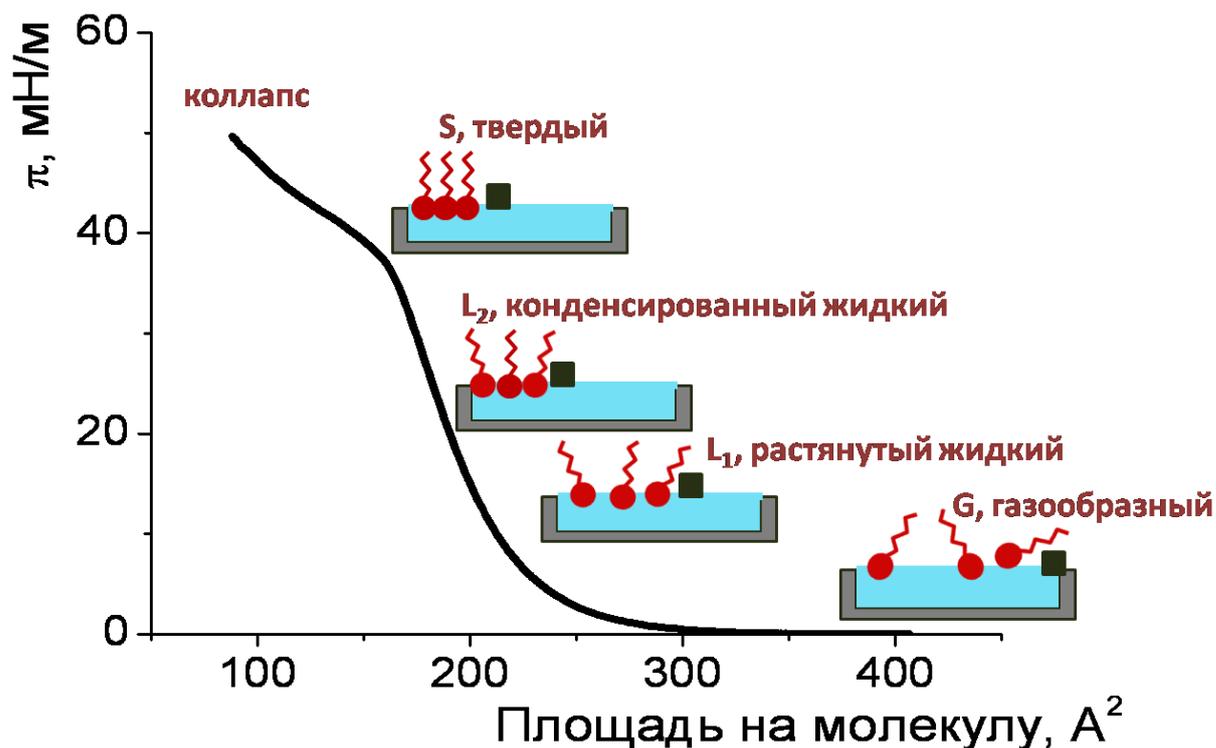


Рис. 1.13. Изотерма сжатия монослоя и фазовые состояния.

Различают, по крайней мере, два жидких состояния монослоя. Согласно классификации Гаркинса [90], первое жидкое состояние монослоя (L1), характеризующееся более высокой сжимаемостью, по сравнению с обычной жидкостью, называют растянутой жидкостью. При экстраполяции на нулевое давление изотермы сжатия монослоя в состоянии растянутой жидкости получается значение площади на молекулу большее, чем в монослое с плотной упаковкой. В состоянии растянутой жидкости ориентационная упорядоченность молекул практически отсутствует. При дальнейшем поджатии монослой переходит во второе состояние (L2), называемое жидко-конденсированным, при этом зависимость имеет, как правило, линейный характер, а сжимаемость практически равна константе. В жидко-конденсированном состоянии головки упаковываются плотно, а хвосты приобретают ориентационную упорядоченность.

Дальнейшее поджатие переводит монослой в твердое состояние (S), подобное двумерному кристаллу. Сжимаемость в этой области так же постоянна.

на и близка к сжимаемости твердого тела, что указывает на плотную упаковку хвостов, которые теряют гибкость. Если экстраполировать в этой области изотерму до нулевого давления, то полученное значение будет соответствовать площади на молекулу в состоянии несжимаемого плотноупакованного слоя.

Наконец, если продолжить сжимать монослой, то он переходит в состояние коллапса, при котором упорядочивание разрушается, молекулы наползают друг на друга, образуя уже трехмерную структуру.

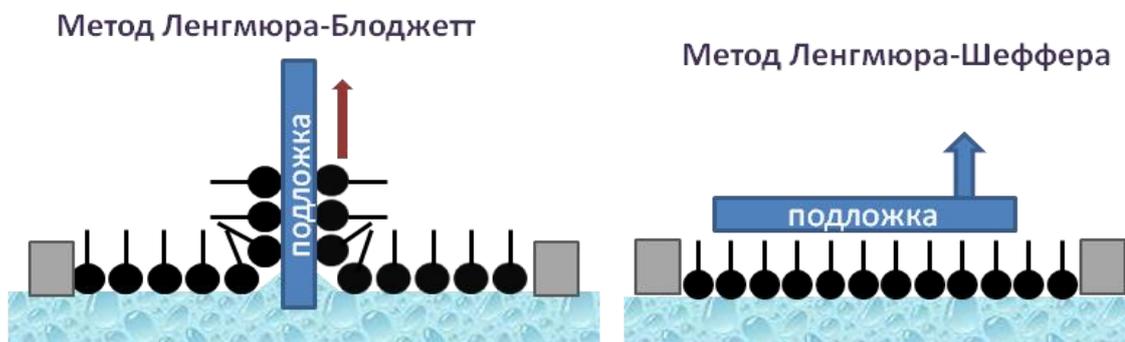
Вид изотермы сжатия может существенно меняться в зависимости от молекул монослоя. Для некоторых веществ не так легко выделить различные состояния и области переходов между ними. Кроме того, вид изотермы и количество состояний, через которые проходит монослой в процессе сжатия, сильно зависит от температуры субфазы и окружающей среды. Существенное влияние на вид изотермы сжатия оказывает состав и степень чистоты субфазы, так как под действием электростатических сил примеси из субфазы могут подтягиваться к монослою и влиять на его структуру. Из анализа изотермы сжатия можно сделать предварительные выводы о размере молекул, силах взаимодействия между молекулами и их упаковке в монослое, его фазовом состоянии, определить параметры формирования монослоя и оптимальное давление для его последующего переноса на твердую подложку.

### ***Перенос монослоев на твердые подложки***

Сформированные монослои могут быть перенесены на твердые подложки для получения моно- или мультислойной организованной структуры, ее дальнейшего исследования и применения в качестве функционального элемента устройства.

Первый способ переноса монослоя на твердую подложку был предложен Катариной Блоджетт, работавшей под руководством Ирвинга Ленгмюра, поэтому получил название – метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) [91]. Метод Ленгмюра-Блоджетт заключается в том, что подложку ориентируют вертикально

и последовательно погружают и вынимают через монослой (Рис. 1.14а), при этом слои последовательно переносятся на подложку.



**Рис. 1.14.** *Схема переноса монослоя на твердую подложку: а) Метод Ленгмюра-Блоджетт; б) Метод Ленгмюра-Шеффера.*

Ориентация молекул относительно подложки зависит от начального положения (в субфазе или в воздухе) относительно монослоя и последовательности направлений движения подложки. Давление при переносе монослоев на подложку поддерживается постоянным благодаря системе обратной связи весов Вильгельми и подвижного барьера. После того как подложку вынимают из субфазы, монослой обычно некоторое время просушивают, чтобы испарились молекулы воды, захваченные гидрофильными частями молекул монослоя. Скорость движения подложки и время высыхания слоя определяются эмпирически и зависят от природы монослоя, подложки и их взаимодействия.

Позже И. Ленгмюр и его коллега В. Ж. Шеффер, исследовавшие монослой белковых молекул, предложили еще один метод переноса монослоя с поверхности жидкой субфазы на твердую подложку, названный методом Ленгмюра-Шеффера (ЛШ) [92]. Метод ЛШ заключается в том, что подложкой, расположенной горизонтально относительно поверхности субфазы, касаются сформированного монослоя. Затем подложку поднимают, при этом на подложке остается монослой, возможно с каплями субфазы (Рис. 1.14б).

Преимуществом метода ЛБ является то, что процесс переноса монослоя легче автоматизировать, добиваясь воспроизводимых результатов, метод ЛБ позволяет переносить на подложку большое количество слоев, а ориентацию слоя можно менять путем выбора направления движения подложки. Но не все типы монослоев могут быть успешно перенесены методом ЛБ, в то время как метод ЛШ позволяет добиваться переноса на твердые подложки с гидрофобной поверхностью монослоев практически любого типа молекул.

Качество переноса оценивают по коэффициенту переноса, который равен отношению изменения площади монослоя на поверхности ванны к площади покрытия подложки.

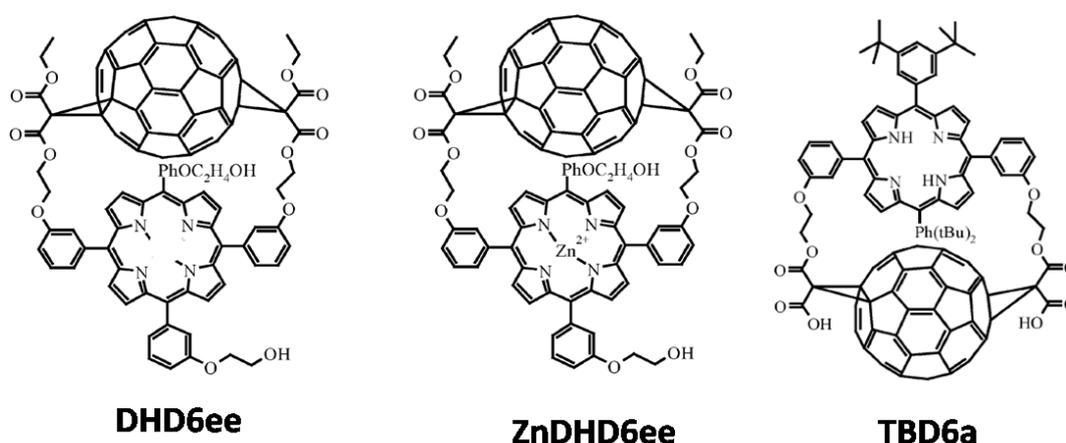
Оптимальное давление для переноса монослоев на твердые подложки зависит от природы монослоя и определяется эмпирическим образом с учетом анализа изотермы сжатия. Как правило, пленки переносят в твердом или жидко-конденсированном состоянии. На качество переноса и структуру полученных органических пленок влияет степень чистоты субфазы, ее ионный состав, показатель рН, адгезия конкретного вещества к выбранной подложке, поверхность подложки (чистота, шероховатость) и способ ее подготовки. Если подложка имеет небольшие дефекты с характерными размерами порядка ангстрем, то перенесенная пленка может выравнивать поверхность, затягивая такие дефекты. Если подложка имеет неоднородности порядка сотен микрометров, то перенесенная пленка может повторять профиль поверхности подложки. В этом случае молекулы при переносе могут менять свою ориентацию.

В целом подбор типа подложки и метода обработки ее поверхности, метода переноса, давления переноса и других параметров является экспериментальной задачей, требующей иногда для ее решения большого количества времени и попыток. Также важно для определения качества полученных органических слоев на твердых подложках и коррекции параметров получения проводить их структурные исследования, в том числе *in situ*.

#### 1.4. ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫЕ ПОРФИРИН-ФУЛЛЕРЕНОВЫЕ ДИАДЫ TBD6a И DHD6ee

В представленной диссертационной работе были получены и исследованы монослои донорно-акцепторных таких диад: 61,62-Диэтил[10,20-(3-(2-гидроксиэтокси) фенил)порфирин-5,15-диилбис(1- фенил-3-окси)-диэтилен] 1,9:49,59-бисметано[60]фуллерен-61,61,62,62-тетракарбоксилат (DHD6ee), 61,62-Диэтил[10,20-(3-(2-гидроксиэтокси) фенил)порфирин-5,15-диилбис(1-фенил-3-окси)-диэтилен цинк (II)] 1,9:49,59-бисметано[60]фуллерен-61,61,62,62-тетракарбоксилат (ZnDHD6ee) и 61,62-[10,20-(3,5-ди-трет-бутил-фенил)порфирин-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 [93], а структурные формулы представлены на Рис. 1.15.

Донорно-акцепторная диада ZnDHD6ee, отличается от диады DHD6ee тем, что в порфириновое кольцо диады ZnDHD6ee включен атом цинка. Наличие атома цинка позволяет применить рентгеновский спектрально-селективный метод стоячих рентгеновских волн (СРВ) для исследования особенностей структурной организации монослоев, а именно, ориентации молекул в монослоях.



**Рис. 1.15** Структурные формулы порфиринов-фуллереновых диад DHD6ee, ZnDHD6ee и TBD6a [66].

Данные диады представляют собой молекулы, в которых порфириновое кольцо (донорная часть) ковалентно связано с фуллереном (акцепторная часть) двумя цепочками с одинарной связью. В таких молекулах имеет место реакция внутримолекулярного направленного фотоиндуцированного переноса заряда.

В работе [94] исследованы спектры поглощения порфирин-фуллереновых диад, показано, что максимумы поглощения лежат для разных диад в области 420-450 нм (рис. 1.16), что близко к максимуму спектра солнечного излучения.

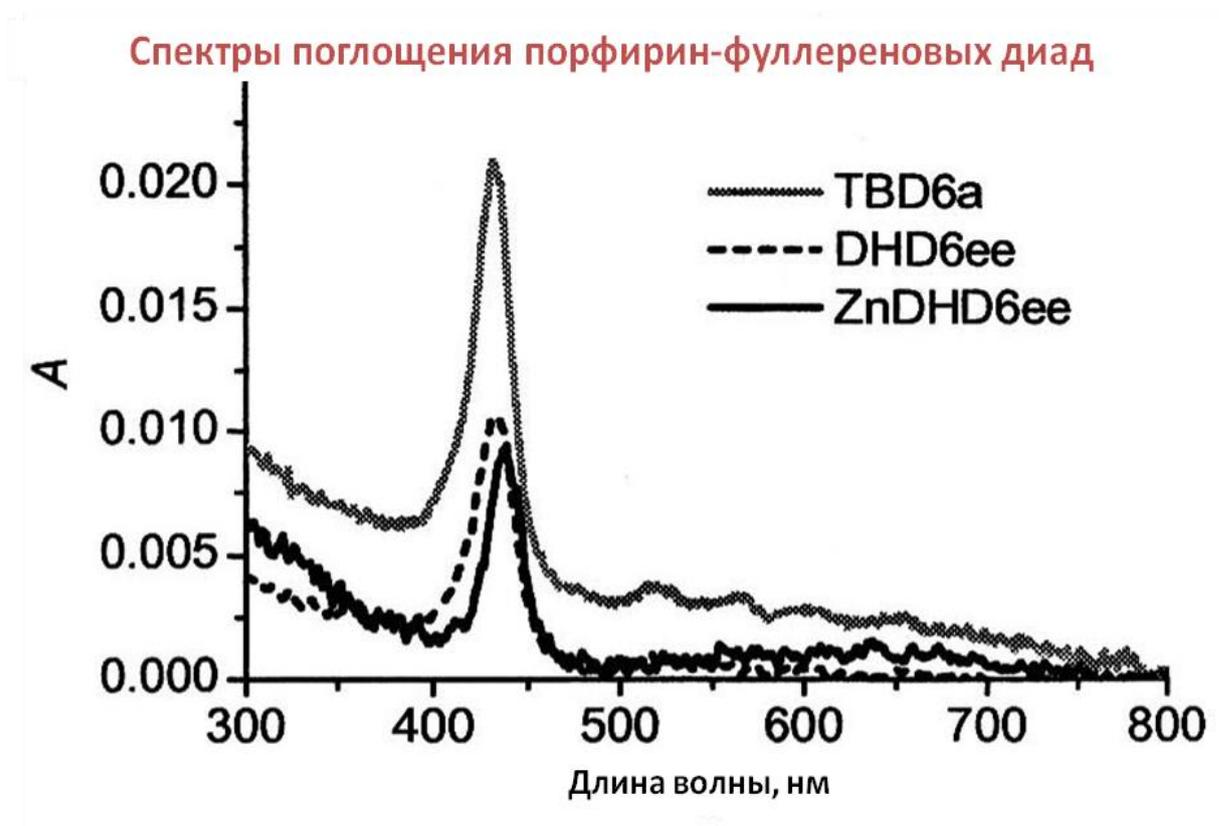
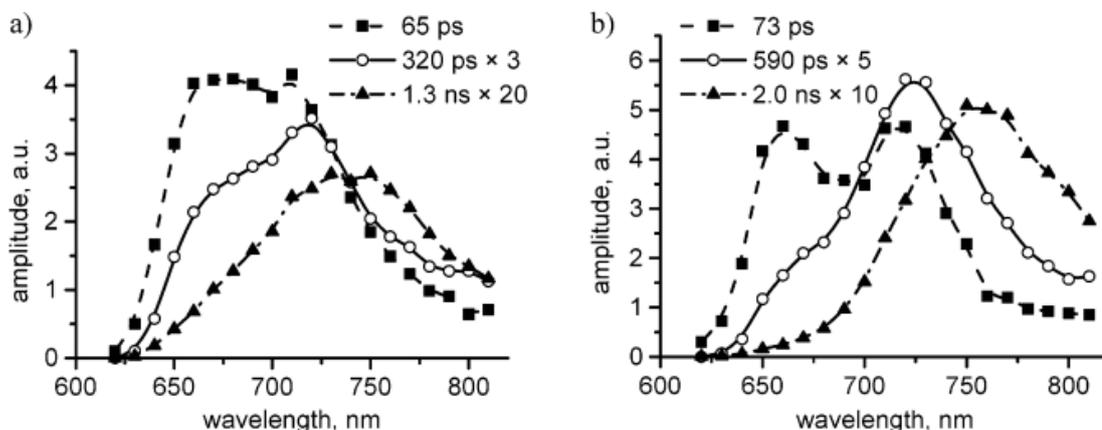


Рис. 1.16 Спектры поглощения молекул диад TBD6a, DHD6ee, ZnDHD6ee [94].

Данные молекулы синтезированы таким образом, что одна из частей диады гидрофобна, а другая гидрофильна, что позволяет получать монослои с однородной ориентацией порфириновых и фуллереновых частей на поверхности жидкости. В работе [95] впервые было продемонстрировано, что высоко симметричные порфирин-фуллереновые диады (DHD6ee и TBD6a)

формируют, при их смешивании с матрицей октадециламина (ODA), высококачественные молекулярные тонкие слои на поверхности воды, и эти слои могут быть перенесены на поверхность твердых подложек.



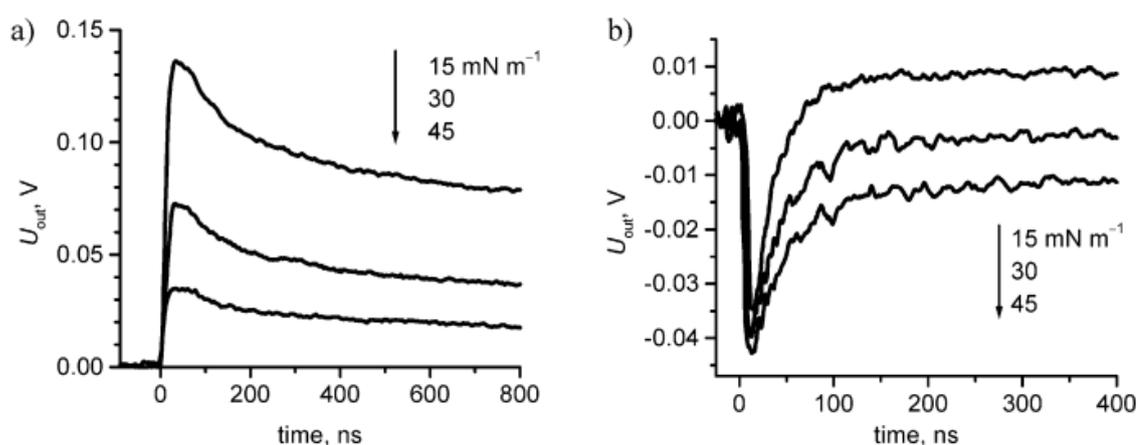
**Рис.1.17** Кинетика изменения спектров флуоресценции диад (a) *DHD6ee* и (b) *TBD6a*. [95]

В работах [99, 100] были представлены результаты исследований пленок диад *DHD6ee* и *TBD6a* методом измерения спектров флуоресценции с временным разрешением. Показано, что для обеих диад затухание флуоресценции можно представить в виде трех экспонент, соответствующих трем состояниям с различными временами жизни. Состояние с наименьшим временем жизни (60 – 70 пс) описывается флуоресценцией порфирина (рис. 1.17 – точки, отмеченные квадратами). Спектр второго состояния имеет максимум в области около 720 нм, при этом время жизни составляет 300пс и 600пс для диад *DHD6ee* и *TBD6a* соответственно (рис. 1.17 – точки, отмеченные кругами). Такой вид спектра характерен для флуоресценции фуллерена. Состояние с наибольшим временем жизни, составляющим 1,3нс и 2нс для диад *DHD6ee* и *TBD6a* соответственно, характерно для эксиплекса (рис. 1.17 – точки, отмеченные треугольниками).

В диадах *ZnDHD6ee* и *DHD6ee* гидрофильные группы присоединены к фенильным группам в порфириновой части молекулы, тогда как в диаде *TBD6a* гидрофильные группы присоединены к фуллереновой части молеку-

лы. Такие химические структуры диад дает возможность чередовать ориентацию молекул в двух противоположных направлениях по отношению к поверхности водной субфазы и формировать молекулярные слои, в которых направление первичного фотоиндуцированного направленного переноса электронов может управляться как направлением переноса монослоя методом ЛБ, так и путем выбора используемой диады.

В работе [96] показано, что при использовании дополнительных слоев доноров – полимера или производных фталоцианина, помимо монослоя диад, можно добиться увеличения сигнала фотовольтаического отклика.



**Рис. 1.18** Зависимость фотовольтаические сигналов ( $\lambda = 430$  нм) монослоев диад (a) DHDбее и (b) TBDба от давления переноса монослоя на твердую подложку методом ЛБ. [95]

Измерения фотовольтаических откликов образцов методом максвелловского заряда смещения с временным разрешением [95] подтвердили, что ориентация диад в монослое управляется положением гидрофильных групп в молекуле. Было исследовано влияние давления переноса монослоев диад на твердые подложки на характер фотовольтаических откликов. Для пленки диады DHDбее увеличение давления переноса от 15 мН/м до 45 мН/м привело к уменьшению амплитуды фотовольтаического отклика (рис. 1.18). Для пленок диады TBDба давление переноса также оказывало влияние на фотовольтаический отклик, но амплитуда сигнала при разных давлениях переноса оставалась практически неизменной.

## 1.5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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. 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 органических 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 структурную организацию.

## ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МОНОСЛОЕВ ПОРФИРИН-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ДИАД

В настоящей главе описаны методы исследования структурной организации монослоев донорно-акцепторных диад на поверхности жидкости и твердых подложках.

В работе применялся комплекс методов, включающий в себя исследования ленгмюровского монослоя непосредственно в процессе его формирования на поверхности жидкости следующими методами:

- брьюстеровская микроскопия;
- молекулярное моделирование;
- метод стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения (СРВ в ПВО).

Для исследования структуры монослоев порфирина-фуллереновых диад, перенесенных на твердые подложки, применялись методы:

- дифракция электронов;
- рентгеновская рефлектометрия;
- СРВ в ПВО.

## 2.1 МЕТОД БРЮСТЕРОВСКОЙ МИКРОСКОПИИ

С момента своего появления [97, 98] брюстеровская микроскопия широко используется для изучения монослоев, как на жидких, так и на твердых поверхностях. Это не удивительно, поскольку брюстеровская микроскопия позволяет выявить неоднородности в латеральном направлении, в частности, фазовые домены в ультратонких слоях без использования специальных флуоресцентных меток. Это явное преимущество перед другими методами, например, флуоресцентной микроскопией, которая требует добавления специальных молекул с метками, нарушающих структуру своего локального окружения, что во многих случаях может привести к ошибочной интерпретации полученных результатов.

Метод брюстеровской микроскопии позволяет получать изображения ленгмюровского монослоя на поверхности жидкой субфазы непосредственно в процессе его формирования. Схематично принцип, на котором основан данный метод, показан на Рис. 2.1.

Брюстеровский микроскоп чувствителен к поверхностной плотности и анизотропии фазовых доменов в монослоях. Его работа основана на свойствах света, падающего на поверхность под углом Брюстера (см. Рис. 2.1).



**Рис. 2.1.** Схема получения изображения от монослоя на поверхности жидкой субфазы методом Брюстеровской микроскопии.

Физические принципы. Коэффициент отражения от плоской границы раздела двух сред с показателями преломления  $n_1$  и  $n_2$ , зависит от поляризации  $\alpha$  падающего света и угла падения  $\theta$ . Для границы раздела Френеля (границы раздела, на которой показатель преломления резко изменяется от  $n_1$  до  $n_2$  для  $z = 0$ ) для  $\pi$ -поляризации электрического поля в плоскости падения коэффициент отражения обращается в нуль при угле падения Брюстера  $\theta_B$ , где  $\operatorname{tg}(\theta_B) = n_2/n_1$ . Для реальной границы раздела, интенсивность отраженного света имеет минимум при падении под углом Брюстера, но не исчезает. Интенсивность отражения при  $\theta_B$  сильно зависит от межфазных свойств. Коэффициент отражения от реальной границы раздела под углом Брюстера для  $\pi$ -поляризованной волны определяется тремя факторами:

1. Толщина переходного слоя на границе раздела. Показатель преломления реальной границы раздела меняется как некая функция  $n(z)$  на переходном слое толщины  $l$ . В первом порядке по Друде коэффициент отражения для амплитуды  $\pi$ -поляризованной электромагнитной волны:

$$r_{pp}(\theta_B) = i r_{\sigma}(\theta_B) \rho_B, \quad (2.1)$$

где  $r_{\sigma}(\theta_B)$  – коэффициент отражения от границы раздела Френеля для амплитуды волны с  $\sigma$ -поляризацией (поляризованной по нормали к плоскости падения) при падении под углом Брюстера,  $i$  указывает на увеличение разности фаз между волнами с  $\sigma$ - и  $\pi$ -поляризацией на  $\pi/2$  после отражения, и  $\rho_B$  – комплексный коэффициент отражения.

2. Наличие плотного монослоя амфифильных молекул приводит к изменению показателя преломления  $n(z)$ , который зависит от фазы той области монослоя, от которой отражается свет. Таким образом, два домена, обладающих разной фазой имеют разные коэффициенты отражения, что позволяет идентифицировать их на изображении монослоя по контрасту интенсивности отраженного света.

3. Шероховатость реальной жидкой границы раздела. Она обусловлена тепловыми флуктуациями, капиллярными волнами. Для монослоев на поверхности водной субфазы поверхностное натяжение велико, в то время как по-

верхностные тепловые флуктуации малы, и ими можно пренебречь в первом приближении.

Некоторые фазы монослоев с плотной упаковкой молекул могут быть оптически анизотропными. Наличие такой анизотропии может значительно увеличить интенсивность отраженного света. Если оптически анизотропный монослой не имеет вертикальную ось симметрии  $z$ , отраженный свет является функцией ориентации монослоя в его плоскости.

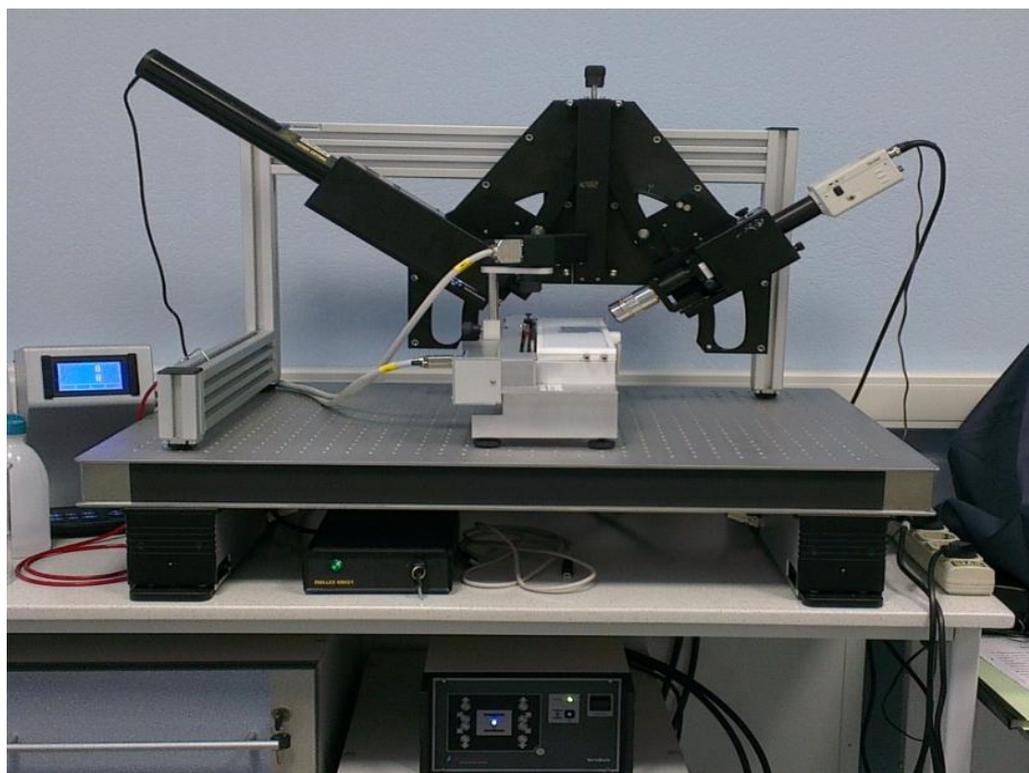
Формирование монослоя может рассматриваться, как изменение толщины переходного слоя и изменения показателя преломления в переходном слое, что и ведет к изменению интенсивности отраженного света. Отраженный свет используется для формирования контрастной картины латеральной морфологии ленгмюровских монослоев.

Метод оказывается полезным для исследования изменений состояния монослоя в процессе его формирования на поверхности жидкой субфазы, например, в результате фазовых переходов в слое, происходящих в процессе его сжатия. Исходя из полученных изображений, можно сделать выводы о латеральной однородности и морфологии формирующегося монослоя.

В работе использовался брюстеровский микроскоп KSV BAM Optrel 3000, производства фирмы KSV Instruments, Финляндия (Рис. 2.2).

В качестве источника света в данной установке используется HeNe лазер с длиной волны излучения 633 нм и мощностью 10 мВт. Гониометр микроскопа позволяет устанавливать угол падения луча лазера в пределах от  $45^\circ$  до  $75^\circ$  с точностью в  $0.01^\circ$ .

Для получения поляризованного света и контрастного изображения используются высокоточные поляризаторы с поляризационным соотношением составляющим  $10^{-8}$ . Изображение увеличивается при помощи сменных объективов ( $\times 5$ ,  $\times 10$ ,  $\times 20$ ), и фиксируется при помощи контролируемой компьютером высококачественной камеры с разрешением  $768 \times 72$  пикселя, пространственное разрешение составляет 2 мкм.



**Рис. 2.2.** Брюстеровский микроскоп *KSV BAM Optrel 3000*.

Брюстеровский микроскоп располагается непосредственно над установкой для получения ленгмюровских слоев и пленок Ленгмюра-Блоджетт KSV 2000, KSV Instruments.

## 2.2 МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Поскольку в работе проводились исследования слоев толщиной всего лишь в одну молекулу достаточно сложной конфигурации, то для обработки и адекватной интерпретации экспериментальных данных привлечение молекулярного моделирования становится необходимым.

Молекулярное моделирование позволяет сделать предположение об укладке молекул в монослое, исходя из данных изотермы сжатия монослоя и структурной формулы соответствующей молекулы.

По структурной модели молекулы можно построить ее трехмерную модель, и предложить возможные укладки молекул в монослое. По изотерме сжатия монослоя можно определить площадь, занимаемую одной молекулой при условии переноса на подложку. При моделировании необходимо учитывать также возможное влияние гидрофильных групп на структуру молекул на поверхности водной субфазы.

Таким образом, из возможных упаковок молекул в монослое на поверхности субфазы должны быть выбраны те, для которых площадь, занимаемая молекулой, совпадает с площадью, приходящейся на молекулу, определенной по изотерме сжатия, а молекулы обращены гидрофильными группами к субфазе. Полученные модели могут дать первое представление о возможной структуре монослоя, которое в дальнейшем должно быть проверено.

Полученные модели использовались для построения теоретических электронограмм, которые в сопоставлении с экспериментальными данными дали представление о структуре полученных образцов.

Также, полученные модели были использованы для точного расчета профиля распределения электронной плотности, на основании которого была выбрана стартовая модель для обработки кривой рентгеновской рефлектометрии.

Сравнение профиля электронной плотности, рассчитанного на основе построенной модели и восстановленного по экспериментальным данным

рентгеновской рефлектометрии, позволило сделать вывод об ориентации молекул диад в монослое без применения метода стоячих рентгеновских волн. Такой подход привлекателен тем, что метод рефлектометрии более распространен и его реализация проще в техническом плане, он применим к более широкому диапазону органических молекул.

### 2.3 МЕТОД ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

К наиболее развитым и распространенным инструментам изучения атомарной структуры вещества относятся методы, основанные на явлении дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов на периодических структурах, в том числе кристаллической решетке.

Условия возникновения дифракции описываются формулой Брэгга-Вульфа:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta, \quad (2.2)$$

которая связывает направление распространения рассеянных лучей (углов  $\theta$ ) с межплоскостными расстояниями в кристаллической решетке  $d_{hkl}$ , длиной волны падающего излучения –  $\lambda$ , при этом  $n$  – порядок отражения.

В классическом представлении методы на основе явления дифракции развивались и использовались с целью определения структуры и исследования совершенства кристаллических материалов. Наиболее чувствительными методами в исследованиях органических материалов являются методы на основе дифракции электронов (ДЭ) и нейтронов. В силу особенности ДЭ – сильного взаимодействия с легкими атомами и сильного поглощения – метод позволяет в лабораторных условиях исследовать тончайшие пленки, в том числе органические.

Движение электронов описывается уравнением Шредингера:

$$\nabla^2 \Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - U) \Psi = 0. \quad (2.3)$$

Здесь  $\Psi$  – волновая функция,  $E$  – полная энергия,  $U$  – потенциальная энергия. Падающая на объект волна имеет вид  $\Psi_0 = a e^{i(\vec{k}\vec{r})}$ . Если электроны ускоряются напряжением  $V$ , то  $E=eV$ ,

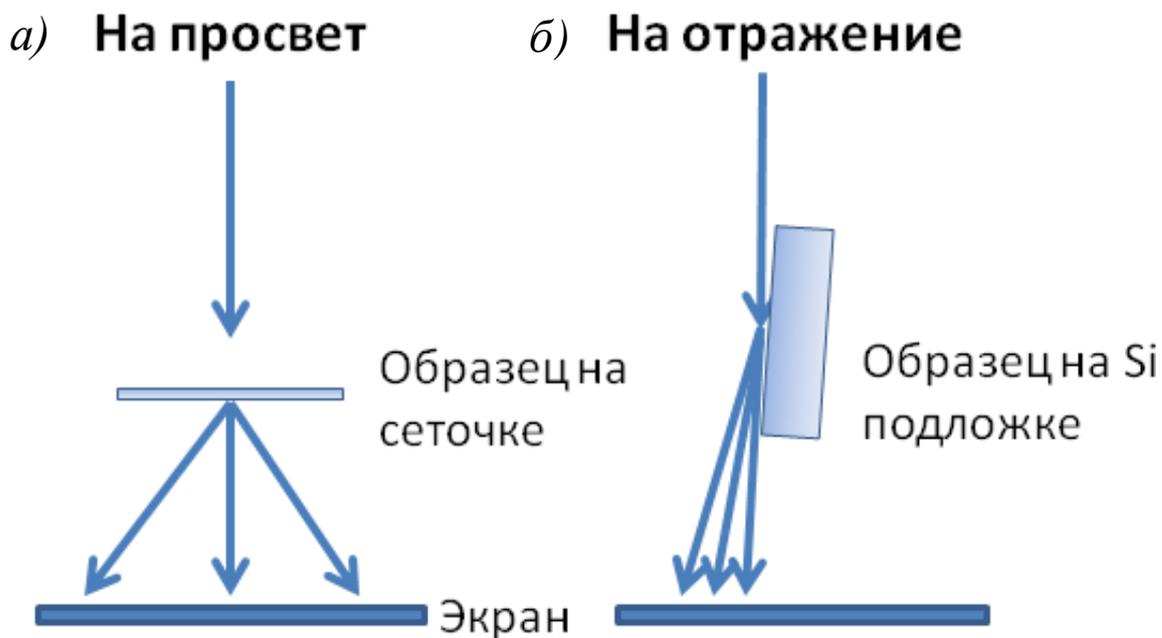
$$\frac{k}{2\pi} = \lambda^{-1} = \frac{\sqrt{2mE}}{h}, \quad (2.4)$$

где  $\lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}$ ,  $V$  выражено в вольтах,  $\lambda$  – в ангстремах. В случае дифракции быстрых электронов  $V \approx 50 - 100$  кВ, тогда  $\lambda \approx 0.05 \text{ \AA}$ .

При рассеянии в каком-либо объекте  $U(r)=e\varphi(r)$ , где  $\varphi(r)$  – распределение электростатического потенциала атомов, который определяется потенциалом положительно заряженного ядра и экранирующих его электронов. Таким образом, при дифракции электроны рассеиваются на электростатическом потенциале [99].

Электроны взаимодействуют с веществом намного сильнее, чем рентгеновские лучи, поэтому электронографический метод имеет ряд особенностей: дифракция электронов происходит в слоях вещества толщиной  $10^{-7} - 10^{-5}$  см; зависимость атомных факторов от атомного номера рассеивающих атомов слабее, чем в рентгенографии,  $f_e \sim Z^{2/3}$ . Таким образом, пики легких атомов в присутствии тяжелых в электронографии выявляются лучше, чем в рентгеновской дифракции, что используется для исследований органических, содержащих водород соединений.

Метод ДЭ позволяет получить трехмерную информацию о структуре тонких пленок («на просвет») и тонких слоев на поверхности («на отражение») (Рис. 2.3).



**Рис. 2.3.** Схемы получения электронограмм: а – «на просвет»; б – «на отражение».

Применение метода ДЭ для исследования тончайших плёнок позволяет проводить полное структурное определение материала вплоть до нахождения координат атомов в кристаллической решетке и уточнения их тепловых колебаний.

Развитый в лаборатории электронографии ИК РАН метод независимого электронографического структурного анализа, при наличии кристаллической организации образца (в виде поликристалла, текстуры или мозаичного монокристалла), позволяет:

- установить симметрию кристаллического образца;
- определить параметры элементарной ячейки кристалла и положение каждого атома;
- оценить степень и тип нарушений в укладке молекул.

По сей день метод независимого электронографического структурного анализа успешно используется и продолжает развиваться.

В работе [100] описано применение метода электронографического анализа для исследования структуры новых объектов – органических пленок Ленгмюра-Блоджетт. Очевидно, что для понимания свойств таких сложных систем существенное значение имеет детальное исследование их структуры, и основанные трудности здесь связаны с малой толщиной ЛБ пленок, малыми размерами кристаллитов в них, т.е. это естественные объекты для исследования методом электронографии.

Сам метод нанесения формирует в пленке упорядоченность типа пластинчатой текстуры. Геометрический анализ полученных электронограмм показывает, что текстура ЛБ пленки зависит от материала и обработки подложки. В случае относительно небольшого размытия рефлексов на дифракционных картинах, также возможен анализ структуры на основе дискретной обратной решетки кристалла.

При исследовании ЛБ пленок различных соединений с помощью дифракции электронов исследователи столкнулись с такими эффектами, как различного вида размытия рефлексов на электронограммах типа косых тек-

стур, очевидно, несущими информацию о нарушениях идеальной укладки молекул в исследуемой пленке. В работе [101] рассмотрены возможности метода дифракции электронов в изучении структуры тонких органических пленок на примере мультислойных ЛБ пленок солей жирных кислот.

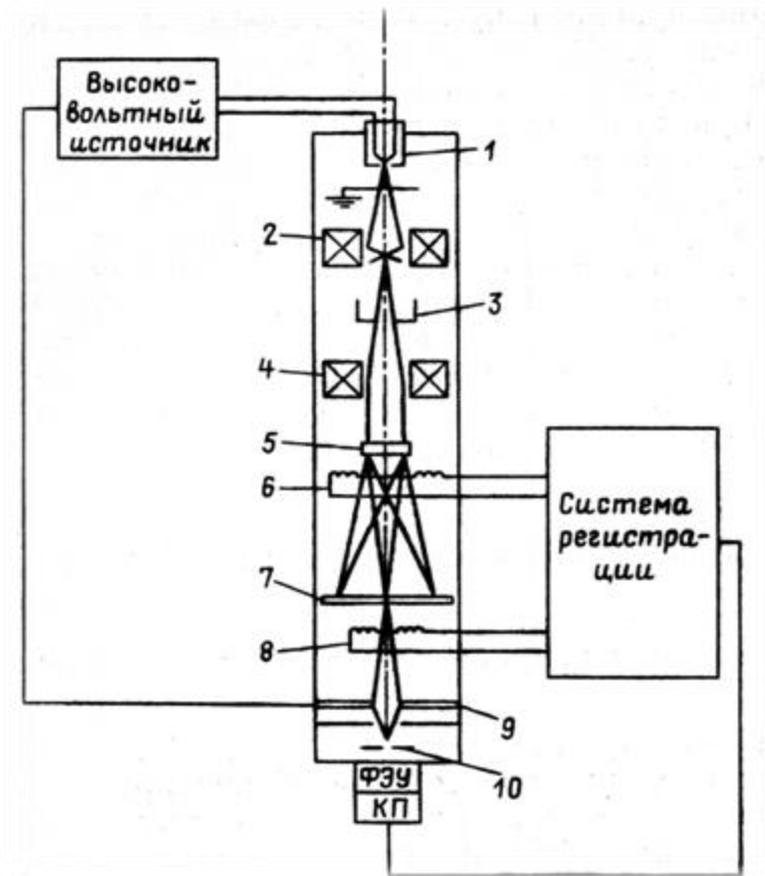
Как и другие методы структурного анализа, проведение исследований методом ДЭ включает в себя четыре этапа:

- получение необходимого типа дифракционных картин и их геометрический анализ;
- определение интенсивностей рефлексов с высокой точностью;
- применение правильных формул пересчета экспериментальных интенсивностей в структурные амплитуды;
- решение «фазовой проблемы».

В настоящей работе метод ДЭ применялся для исследования структуры монослоев, определения параметров решетки и особенностей латеральной упаковки молекул в монослое.

Исследования структуры конденсированных монослоев диад TBDba и DHDbee, перенесенных на медные сетки, покрытые тонкой пленкой углерода методом дифракции электронов «на просвет», и на кремниевых подложках «на отражение», проводились на электронографе ЭМР-102 (Украина), принципиальная схема которого представлена на Рис. 2.4.

Ускоряющее напряжение составляло 75 кэВ, а диаметр сфокусированного пучка электронов  $\sim 0.2$  мм. Дифракционные картины регистрировались на допированных пластинах Image Plate, информация с которых считывалась высокоточной электронной системой DITABIS 5 (DITABIS Digital Biomedical Imaging Systems AG, Germany). Электронограммы калибровались по кольцевым электронограммам от порошковых стандартов MgO и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Анализ электронограмм проводился с помощью программы DigitalMicrograph 3.11.0 (Gatan, Inc., Pleasanton, CA).



**Рис. 2.4.** Принципиальная оптическая схема электронографа ЭМР-102: 1 – электронная пушка; 2, 4 – конденсорные линзы; 3 – коллектор; 5 – образец; 6, 8 – катушки; 7 – экран; 9 – фильтр электронов; 10 – диафрагмы.

Для интерпретации диаграмм использовали специализированное программное обеспечение для электронной микроскопии (JEMS) [102]. В программе при моделировании порошковых (кольцевых) электронограмм использовалась формула Дебая [103], в которой интенсивность рассеяния задается формулой (2.5) в случае произвольной ориентации малых кристаллитов, содержащих  $N$  атомов:

$$I_N(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j(s) \frac{\sin(2\pi s d_{ij})}{2\pi s d_{ij}}, \quad (2.5)$$

где  $s = \frac{\sin \theta}{\lambda}$ ,  $f_i(s)$  – комплексный атомный фактор рассеяния  $i$ -го атома и  $d_{ij}$  – расстояние между  $i$ -тым и  $j$ -тым атомами.

В программе проводилось построение теоретических электронограмм на основе смоделированной элементарной ячейки и рассчитанных координат атомов в элементарной ячейке.

Проводилось построение доменов, размеры которых были определены из полуширин линий дифракционных картин, при этом рассматривались, как «плоские» домены – высотой в одну элементарную ячейку, так и трехмерные домены – высотой в несколько элементарных ячеек. Предложенный подход, основанный на сравнении электронограмм, построенных, исходя из предложенных моделей элементарных ячеек и структуры монослоя, с экспериментальными электронограммами, позволил определить реальную структуру полученных органических монослоев, несмотря на малую толщину слоя.

## 2.4 РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ

С развитием рентгеновской техники и источников синхротронного излучения, и в соответствии с задачами и запросами полупроводниковой индустрии, в последние десятилетия развивались методы на основе дифракции и рассеяния рентгеновских лучей для исследования поверхности, тонких приповерхностных (субмикронных) слоев [104, 105, 106], границ раздела и тонких пленок, как органических, так и неорганических материалов [107, 108] – дифракция в геометрии скользящего падения, рентгеновская дифракция в области полного внешнего отражения, рефлектометрия, метод стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения (СРВ в ПВО). Существенный вклад внесли работы, выполненные сотрудниками ИК РАН [109, 110, 111, 112, 113, 114, 115].

Для исследования тонких слоев эффективно применяются методы на основе рассеяния рентгеновских лучей: рефлектометрия и СРВ в области ПВО. Метод рентгеновской рефлектометрии позволяет определить толщину слоя и профиль плотности по его глубине, оценить качество поверхности, шероховатость, перепад плотностей на границе раздела двух сред.

Эффективным методом определения профиля распределения атомов заданного типа по глубине пленки является метод СРВ в ПВО. Метод основан на одновременной регистрации вторичных процессов (выход флуоресценции, оже-электроны и т.д.) в условиях полного внешнего отражения пучка в геометрии рефлектометрии (в области углов падения ПВО, до величины нескольких критических углов).

В настоящей работе использование взаимодополняющих методов *рентгеновской рефлектометрии и СРВ в ПВО* позволило наиболее точно:

- определить ориентацию диад, содержащих атом цинка, в монослое на поверхности жидкости;
- определить ориентацию диад, не содержащих специальных флуоресцентных меток, в монослоях на твердых подложках;

- установить сохранение ориентации диад при переносе монослоя на твердую подложку.

Указанные методы объединяет то, что они реализуются в геометрии скользящего падения.

#### 2.4.1 Метод рентгеновской рефлектометрии

Метод рентгеновской рефлектометрии наиболее широко используется для исследования качества поверхности и определения параметров (шероховатостей границ раздела, толщин слоев, плотностей по толщине слоистой системы) планарных периодических и аperiodических наносистем, в том числе органических [116, 117] пленок, многослойных систем на их основе и монослоев на поверхности жидкости [118].

Рефлектометрический эксперимент основан на регистрации зависимости интенсивности зеркальной компоненты рентгеновского отражения от угла скользящего падения ( $\Theta$ ) на поверхность пленки. На Рис. 2.5 представлена принципиальная схема рассеяния рентгеновской волны от границы раздела двух сред.

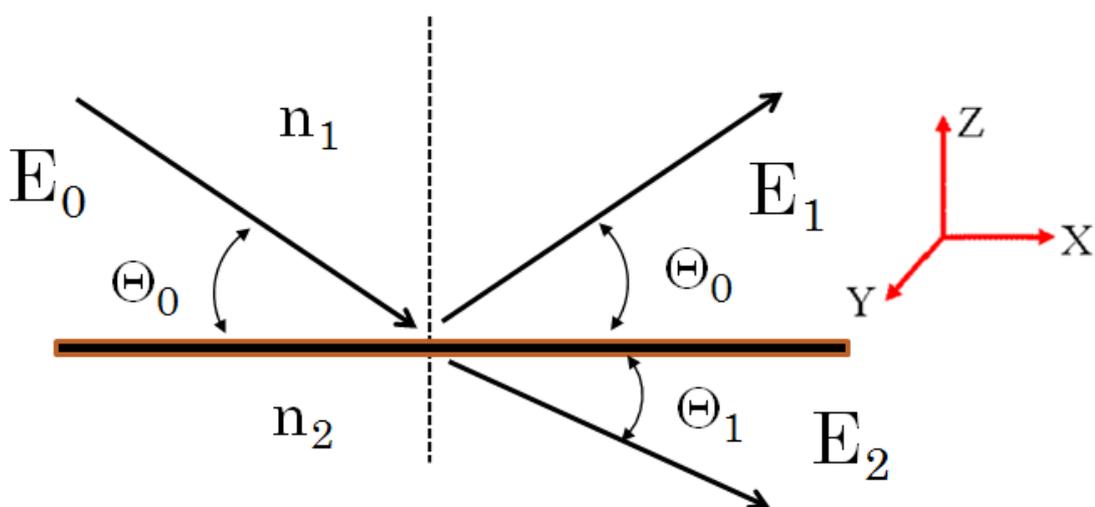


Рис. 2.5. Отражение электромагнитной волны от границы раздела двух сред.

При падении плоской электромагнитной волны  $E_0$  на границу раздела двух сред с различными показателями преломления  $n_0$  и  $n_s$ , происходит расщепление падающей волны на отраженную  $E_1$  и прошедшую (преломленную)  $E_2$ .

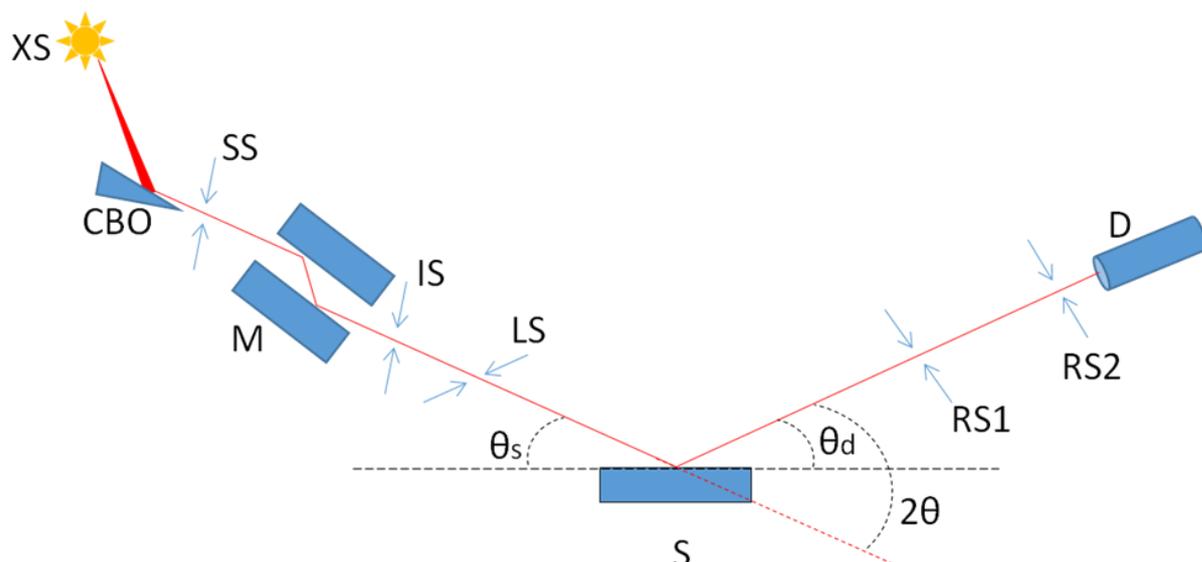
Интенсивность зеркальной компоненты отражения определяется выражением:

$$I_R(\theta) = |R_0|^2 \quad (2.6)$$

где  $|R_0|$  – модуль амплитуды отражения от границы раздела с внешней средой. При изменении угла падения  $\theta$  рентгеновского излучения на образец вследствие интерференции волн, переотраженных от границ раздела, на рефлектометрической кривой наблюдаются модуляции, несущие в себе информацию о распределении электронной плотности по глубине. Решая обратную задачу методом последовательных приближений, из экспериментальных угловых зависимостей рефлектометрии возможно получение профиля распределения электронной плотности по толщине исследуемой структуры

По полученным экспериментальным угловым зависимостям отражения рентгеновского пучка от поверхности образцов (монослоев диад, перенесенных на кремниевые подложки) путем решения обратной задачи можно восстановить профиль распределения электронной плотности монослоев диад. Для решения такой задачи в работе использовался программный комплекс, разработанный Серегиным А.Ю. в ИК РАН. Ниже представлено краткое описание принципов использованного метода обработки данных.

Измерения рентгеновской рефлектометрии от монослоев диад, перенесенных на твердые подложки, проводились на многофункциональном дифрактометре SmartLab фирмы Rigaku, Япония (ИК РАН). Оптическая схема эксперимента приведена на Рис. 2.6. Источником излучения служил источник с вращающимся анодом (Cu). Для монохроматизации и коллимации пучка использовалось зеркало Гебеля и двукратный монохроматор Ge(220)×2. Параметры съемки: угловой шаг  $\Delta\theta = 0.015^\circ$ , время накопления в точке  $t = 6$  с.



**Рис. 2.6.** Принципиальная схема эксперимента по измерению кривой рентгеновской рефлектометрии.

*XS (X-ray source) – источник рентгеновского излучения; CBO (cross beam optics) – многослойное зеркало формирует распределение интенсивности пучка таким образом, что щель SS позволяет отделить расходящийся пучок от параллельного; SS (selection slit) – щель, вырезающая параллельный пучок; M (monochromator) – кристалл-монохроматор,  $Ge(220) \times 2$ ; IS (incidence slit) – щель, ограничивающая пучок в вертикальном направлении; LS (limiting slit) – щель, ограничивающая пучок в горизонтальном направлении; S (sample) – исследуемый образец; RS1 (receiving slit 1) и RS2 (receiving slit 2) – щели перед детектором; D (detector) – детектор;  $\theta_s$  – угол падения пучка на образец;  $\theta_d$  – угол, в котором производится измерение интенсивности пучка после образца.*

Для обработки экспериментальных данных был применен подход на основе представления исследуемого образца в виде модели – слоистой системы (внешняя среда, подслои пленки, подложка), характеризующейся ступенчатым профилем поляризуемости по глубине и ступенчатыми профилями концентрации флуоресцирующих элементов. Каждый элемент такой системы задается следующими параметрами: толщиной, действительной и мнимой компонентой поляризуемости, концентрацией флуоресцирующих элементов.

Подложка задается действительной и мнимой компонентой поляризуемости. Внешняя среда задается нулевыми значениями действительной и мнимой компоненты поляризуемости. Неидеальность межслоевых границ учитывается введением на границах раздела дополнительных подслоев.

Так как в работе проводились исследования слоев толщиной всего в одну молекулу, то для обработки экспериментальных данных использовались детальные теоретические профили распределения электронной плотности в монослоях диад, рассчитанные по полученным моделям слоев как описано в разделе 2.2. На основе рассчитанного элементного состава слоев и плотности упаковки молекул для каждого слоя по формулам (2.7) и (2.8) была рассчитана действительная и мнимая компонента поляризуемости по формулам:

$$\chi_r = - \frac{r_e * N_A * \lambda^2 * \rho_{соед}}{\pi} * \frac{\sum_{i=1}^n (k_i * f1_i)}{\sum_{i=1}^n (k_i * M)_i} \quad (2.7)$$

$$\chi_i = \frac{r_e * N_A * \lambda^2 * \rho_{соед}}{\pi} * \frac{\sum_{i=1}^n (k_i * f2_i)}{\sum_{i=1}^n (k_i * M)_i} \quad (2.8)$$

где  $\chi_r$  и  $\chi_i$ —действительная и мнимая компоненты поляризуемости;  $r_e$ - классический радиус электрона;  $N_A$ -число Авогадро;  $\lambda$  - длина волны падающего излучения;  $\rho_m$ — массовая плотность вещества;  $M$  -молярная масса;  $k$ - доля атомов данного сорта в соединении;  $\rho_{соед}$ -массовая плотность соединения;  $f1$  и  $f2$  - действительная и мнимая часть атомного фактора рассеяния для данной длины волны падающего излучения и данного химического элемента [119].

Электронная плотность слоя вычислялась по формуле (2.9):

$$\rho_e = \frac{|\chi_r| \pi}{r_e \lambda^2}$$

(2.9)

где  $p_e$  – электронная плотность;  $r_e$  – классический радиус электрона;  $\lambda$  – длина волны падающего излучения;  $\chi_r$  – действительная компонента поляризуемости для данного слоя.

В теоретических профилях были выделены несколько подслоев толщиной около  $3\text{\AA}$ , которые были использованы для определения начальных параметров слоистой модели исследованных образцов. Для каждого такого слоя был вычислен элементный состав, толщина и плотность на основании построенной модели монослоя. На основе рекуррентных соотношений Парратта [120] проводился расчет рефлектометрии. Параметры модели уточнялись путем минимизации расхождения между расчетными и экспериментальными данными нелинейным методом наименьших квадратов, основываясь на алгоритмах, реализованных в библиотеке ALGLIB [121].

Производился поиск значений параметров математической модели образца, соответствующих минимуму функции оценки расхождения теоретических и экспериментальных угловых зависимостей (функция «хи-квадрат»), описываемой формулой:

$$\chi^2(p) = \frac{1}{N - k} \sum_{i=1}^N \left( \frac{I_{\text{эксн}}(\Theta_i) - I_{\text{теор}}(\Theta_i | p)}{\sigma(\Theta_i)} \right)^2 \quad (2.10)$$

где  $\chi^2(p)$  – значение функции оценки расхождения теоретической и экспериментальной угловой зависимости;

$N$  – число точек в угловой зависимости;

$i$  – номер угловой точки;

$k$  – число варьируемых параметров слоистой модели;

$p$  – массив значений варьируемых параметров слоистой модели;

$I_{\text{эксн}}(\Theta_i)$  – значение экспериментальной интенсивности, соответствующее угловой точке с текущим номером;

$I_{\text{теор}}(\Theta_i/p)$  – значение теоретической интенсивности, соответствующее угловой точке с текущим номером;

$\sigma(\Theta_i)$  – значение погрешности измерения экспериментальной интенсивности, соответствующее угловой точки с текущим номером.

Поиск минимума функции «хи-квадрат» осуществляется нелинейным методом наименьших квадратов.

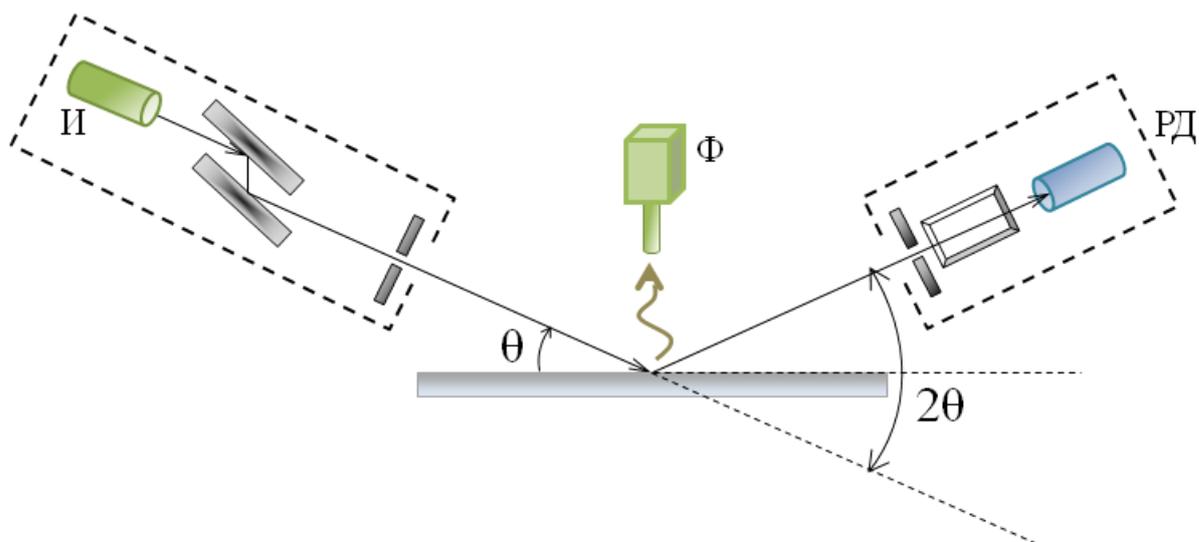
Профили распределения электронной плотности, полученные из экспериментальных данных, сравнивались с теоретическими. На основании такого сопоставления в случае монослоев диад, изученных в работе, оказалось возможным сделать выводы о наличии преимущественной ориентации молекул в пленках.

#### *2.4.2 Метод стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения*

Метод стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения активно применяется для спектрально-селективных исследований слоистых тонкопленочных органических структур на поверхности жидкости и на твердых подложках, в том числе, пленок Ленгмюра-Блоджетт, ленгмюровских монослоёв на поверхности жидкости [123, 122].

В основе метода лежит одновременная регистрация угловых зависимостей интенсивности зеркальной компоненты рентгеновского отражения и выхода рентгеновской флуоресценции от различных атомов, входящих в состав образца. При этом форма кривой рентгеновской рефлектометрии дает информацию о распределении электронной плотности по глубине, определяющей картину волнового поля [123, 124].

Угловая зависимость выхода рентгеновской флуоресценции от атомов определенного сорта определяется как профилем распределения данного элемента по глубине, так и распределением интенсивности СВВ [125]. Принципиальная экспериментальная схема исследований методом СВВ в ПВО представлена на Рис. 2.7.



**Рис. 2.7.** Экспериментальная схема проведения исследований методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения:

*И - источник, Ф – флуоресцентный детектор, РД - детектор*

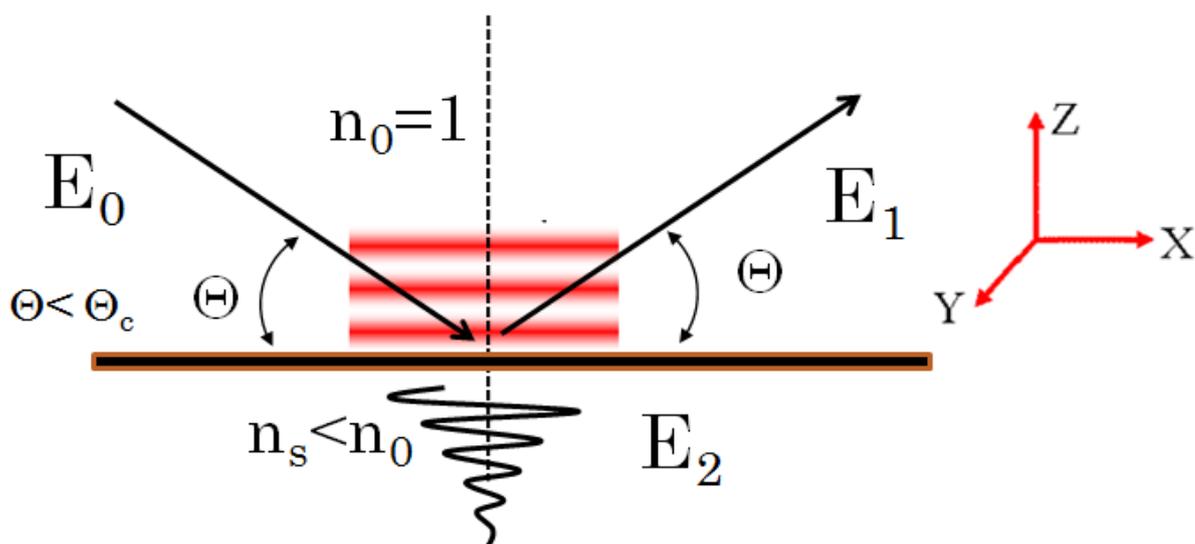
Анализ получаемых угловых зависимостей выхода флуоресценции в области ПВО позволяет определять местоположение атомов – источников вторичного излучения относительно границы раздела.

Так как для рентгеновского излучения показатель преломления,  $n < 1$ , при малых углах падения ( $\theta < \theta_c$ ) наблюдается явление полного внешнего отражения. Над поверхностью в результате интерференции падающей и отраженной волны происходит формирование СВВ. При этом под отражающей поверхностью распространяется эванесцентная (преломленная), которая представляет собой плоскую неоднородную волну, распространяющуюся вдоль поверхности, с фазой, изменяющейся вдоль оси  $x$ , и амплитудой, экспоненциально убывающей вдоль оси  $z$  по нормали к границе раздела (в соответствии с Рис. 2.8).

Благодаря существованию сложной интерференционной картины волнового поля в области ПВО, возможна реализация флуоресцентных экспериментов двух типов.

Во-первых, когда флуоресцентное излучение возбуждается эванесцентной волной. Этот тип экспериментов использует малую глубину проникно-

вения рентгеновского излучения в образец в области ПВО и может применяться для исследования профиля распределения определенных атомов в приповерхностных слоях, характеристик отдельных слоев в слоистых структурах и т.п. Именно на этом основан количественный рентгенофлуоресцентный анализ в ПВО, когда спектры флуоресцентного излучения регистрируются при определенном угле  $\theta \leq \theta_c$ .



**Рис. 2.8.** Формирование СРВ в ПВО при отражении от границы двух сред.

Во втором варианте выход флуоресцентного излучения модулируется за счет движения узлов и пучностей стоячей волны над отражающей границей раздела – при прохождении максимума волнового поля СРВ через атомы-источники флуоресценции выход флуоресцентного излучения максимален (и наоборот, когда на атомы попадают узлы СРВ – выход флуоресценции минимален).

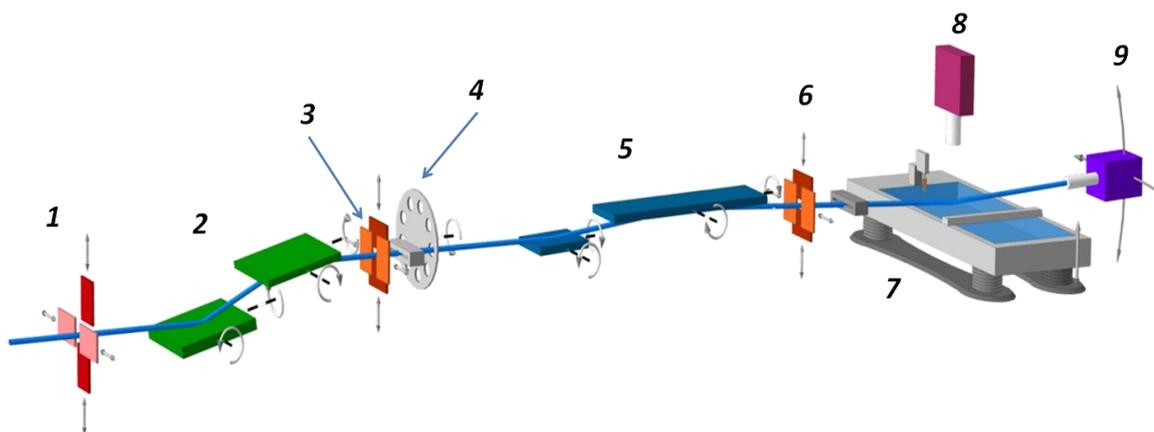
Следовательно, первый тип флуоресцентного эксперимента может использоваться для исследования атомов, расположенных под границей раздела (например, профили распределения концентрации определенных атомов у отражающей поверхности, в том числе, атомов примеси, внедренных в под-

ложки), второй – реализуется на атомах и слоях, нанесенных на отражающую подложку.

В работе метод СРВ в ПВО применялся для определения ориентации диады ZnDHDбее в монослое как на поверхности жидкости, так и на твердой подложке (совместно с Серегиным А.Ю.).

В порфириновое кольцо данной диады был включен атом цинка. Это позволило по угловой зависимости выхода флуоресценции определить и восстановить распределения Zn в монослое. По профилю распределения атома Zn в монослое можно сделать вывод о расположении порфиринового кольца, т. е. донорной части диады. Полученные результаты позволили сделать выводы о наличии преимущественной ориентации диады в монослое.

Исследования ориентации молекул диад ZnDHDбее на поверхности жидкости проводились на уникальной синхротронной станции «Ленгмюр» НИЦ «Курчатовский институт» [126], в состав которой входит ленгмюровская ванна. Оптическая схема станции представлена на Рис. 2.9.



**Рис. 2.9.** Принципиальная оптическая схема синхротронной станции «Ленгмюр» Курчатовского источника СИ. 1,3,6 – щели, 2 – двукратный монокроматор, 4 – аттенюатор, 5- зеркала, управляющие наклоном пучка, 7 - ленгмюровская ванна на вертикальной подвижке, 8 – флуоресцентный детектор (CCD), 9 – сцинтилляционный детектор (NaI).

Исследования ориентации диад в монослоях, перенесенных на твердые подложки проводили на многофункциональном дифрактометре SmartLab, Rigaku (Япония) с молибденовым анодом и дополнительным флуоресцентным детектором.

## 2.5 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами проведен выбор комплекса взаимодополняющих методов структурного анализа для исследования монослоев органических молекул, сочетающий в себе ленгмюровскую технологию, брьюстеровскую микроскопию и молекулярное моделирование, а также электронографию и рентгеновские методы (рефлектометрию и метод СРВ в области ПВО). Указанный комплекс методов позволяет получить полную информацию о структурной организации слоев на различных стадиях их формирования. В настоящей работе данный подход был применен в исследованиях монослоев порфириновых фуллереновых диад.

- Метод брьюстеровской микроскопии позволяет визуализировать и проводить мониторинг процессов формирования конденсированных органических монослоев на поверхности жидкости, получать информацию о латеральной структуре органического монослоя на микроуровне.
- Применение метода молекулярного моделирования в сочетании с данными о формировании ленгмюровского слоя позволяет предложить адекватные теоретические модели для интерпретации экспериментальных данных электронографии и рентгеновских методов, необходимые для исследования пленок толщиной в одну молекулу.
- Метод дифракции электронов позволяет: исследовать латеральную упорядоченность монослоев; экспериментально установить тип упаковки, основываясь на построенных моделях конденсированных монослоев; выбрать элементарную ячейку и определить тип формирующихся кристаллов при анализе полученных экспериментальных и теоретических дифракционных картин.
- Метод СРВ в ПВО позволяет определять распределение ионов флуоресцирующих атомов в тонких пленках. Особенность метода состоит в том, что в изучаемой системе необходимо присутствие маркерного

атома металла, флуоресценция от которого будет хорошо видна по сравнению с фоном. При несимметричном расположении (как для диады ZnDHDбее) маркерного атома по длинной оси молекулы метод позволяет однозначно определить преимущественную ориентацию молекул в монослое с точностью до ангстрема.

- Метод рентгеновской рефлектометрии позволяет получить информацию о распределении электронной плотности по толщине монослоя, и, следовательно, определять такие параметры как толщина, однородность монослоя. А в случае наличия контраста плотностей по направлению нормали к подложке можно делать выводы о наличии преимущественной ориентации молекул в монослое.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МОНОСЛОЕВ ДИАДЫ DHD<sub>66e</sub>

### 3.1 ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ - МОНОСЛОЕВ ПОРФИРИН- ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ДИАД (Zn)DHD<sub>66e</sub> НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ И ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ

Формирование монослоев диад на поверхности водной субфазы и их перенос на твердые подложки различного типа производился с использованием системы LB Minitrough (KSV Instruments). Перенос монослоев на твердые подложки осуществлялся методами Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) и Ленгмюра-Шеффера (ЛШ). Для приготовления водной субфазы использовалась вода Milli-Q, очищенная с помощью системы очистки воды Millipore Elix 3, сопротивление 18 МОм. В субфазу добавляли фосфатный буфер, таким образом, чтобы она содержала 0.7 мМ Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> и 0.1 мМ NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, а pH  $\cong$  7. Температура субфазы поддерживалась постоянной ( $18.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ). Для формирования монослоев на поверхность водной субфазы наносился раствор соответствующих молекул в хлороформе (Merck, analytical grade). Монослой формировался при перемещении барьера ванны вплоть до достижения заданного поверхностного давления в слое, при котором в дальнейшем монослой переносился на специально подготовленные подложки выбранного типа (кремний, медные сеточки для электронографии).

Было подготовлено два типа образцов монослоев диад (Zn)DHD<sub>66e</sub>, 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 мо-

лярным соотношением 1:4. В этом случае пленка переносилась на подложку ЛБ методом при ее перемещении из субфазы на воздух. Для формирования монослоя диады DHDбее на поверхность водной субфазы наносили раствор молекул в хлороформе для диады DHDбее 50 мкл раствора с концентрацией 0.25мкМ, для диады ZnDHDбее 40 мкл раствора с концентрацией 0.31мкМ. При получении пленок диад в матрице ODA перед нанесением раствора ZnDHDбее на поверхность субфазы наносили раствор ODA в хлороформе с концентрацией 1мг/мл, при этом соотношение молекул диады и октадециламина составляло 1 к 4. Перенос на подложки происходил при поверхностном давлении в ленгмюровском монослое, равном 15 мН/м. Значение коэффициентов переноса было близким к единице.

Исследования ориентации молекул диад ZnDHDбее на поверхности жидкости проводились на синхротронной станции «Ленгмюр» НИЦ «Курчатовский институт», в состав которой входит ленгмюровская ванна Nima 601A (производства Nima Technology). Благодаря тому, что в диадах ZnDHDбее гидрофильные группы присоединены к порфириновой части молекулы, следовало ожидать, что на поверхности жидкости молекулы будут иметь определенную ориентацию – порфириновым кольцом к воде. Во время эксперимента поверхностное давление сформированного монослоя поддерживалось постоянным. При этом смещение барьеров было незначительным, что позволяет сделать вывод о высокой стабильности монослоя.

Кремниевые подложки, использованные в работе, имели изначально чистую полированную поверхность с шероховатостью менее 3 Å. Перед нанесением пленок проводили очистку поверхности подложек от возможных загрязнений. Подложки помещали в специальные контейнеры из кварца, таким образом, чтобы они касались контейнера только торцевыми частями и располагались вертикально. Контейнеры помещали в специальной кварцевой кювете в ультразвуковую ванну. Сначала проводили очистку ацетоном – для этого контейнеры с подложками заливали ацетоном, не хуже осч., и подвергали воздействию ультразвука в течении 30 минут. Затем подложки ополас-

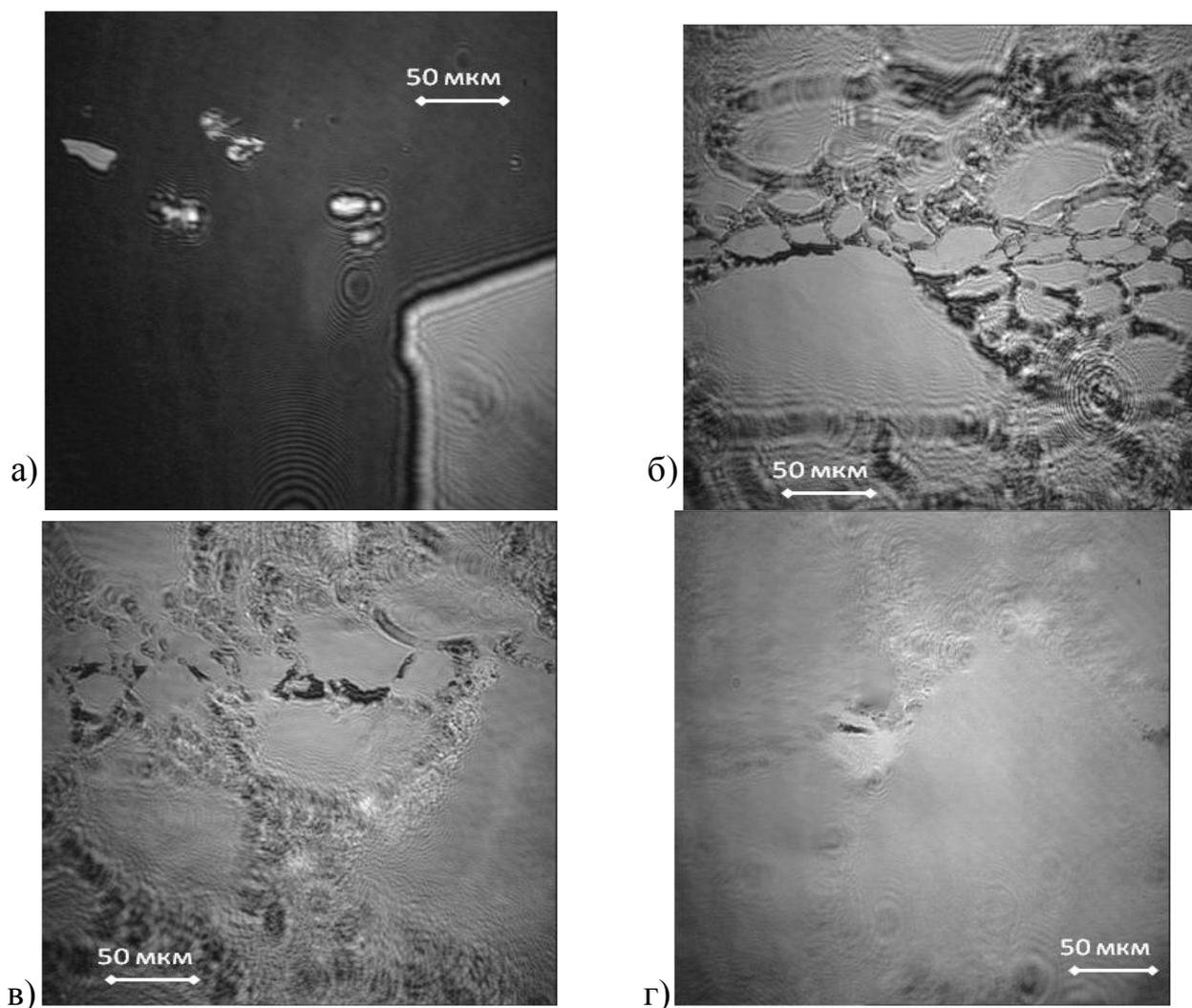
кивали чистой водой и помещали в сушильный шкаф на 20 минут, при температуре 70 °С. На следующем этапе подложки очищали в хлороформе под действием ультразвука 30 минут, с последующим споласкиванием чистой водой и просушиванием. Качество поверхности контролировалось при помощи оптического микроскопа и рентгеновской рефлектометрии.

### 3.2 ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОСЛОЕВ ДИАДЫ DHDбее МЕТОДОМ БРЮСТЕРОВСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Процесс формирования монослоя диады DHDбее на поверхности жидкости изучался *in situ* методом брюстеровской микроскопии. Исследования проводились на брюстеровском микроскопе BAM Optrel 3000 фирмы KSV Instruments, Финляндия. На поверхность жидкой субфазы наносили раствор молекул диады DHDбее в хлороформе с концентрацией 0.31 мкмоль/л, после чего монослой поджимали при помощи двух симметричных подвижных барьеров, при этом площадь поверхности монослоя менялась со скоростью 300 мм<sup>2</sup>/мин. Одновременно по мере формирования монослоя регистрировались его изображения в брюстеровском микроскопе при помощи CCD камеры., Полученные с периодом в 5 сек, изображения фиксировались в виде фотографий.

На рис. 3.1 представлено четыре изображения монослоя диады DHDбее из полученных, которые соответствуют разным областям изотермы сжатия и фазовым состояниям формирующегося монослоя: газообразному, жидкому и жидкокристаллическому.

На полученных в процессе формирования монослоя диады DHDбее изображениях, видно, что уже при нулевом давлении на поверхности субфазы наблюдаются домены ненулевой толщины. Площадь таких доменов в начале процесса формирования невелика и они расположены достаточно далеко друг от друга. По мере поджатия монослоя площадь отдельных доменов увеличивается, при этом домены сближаются.



**Рис. 3.1.** Изображения монослоя диады DHDбее на поверхности жидкой субфазы в процессе его формирования при различных значениях поверхностного давления  $\pi$  и площади на молекулу  $s$ :

а)  $\pi=0\text{мН/м}$ ,  $s=400\text{\AA}^2$ ; б)  $\pi=0\text{мН/м}$ ,  $s=360\text{\AA}^2$ ;

в)  $\pi=6\text{мН/м}$ ,  $s=315\text{\AA}^2$ ; г)  $\pi=15\text{мН/м}$ ,  $s=215\text{\AA}^2$ ;

Скорость движения доменов при сближении барьеров мала, что свидетельствует о формировании достаточно упорядоченного стабильного слоя. По мере сближения доменов поверхностное давление начинает расти быстрее, при этом домены объединяются, и наблюдается формирование достаточно однородного в латеральном направлении монослоя.

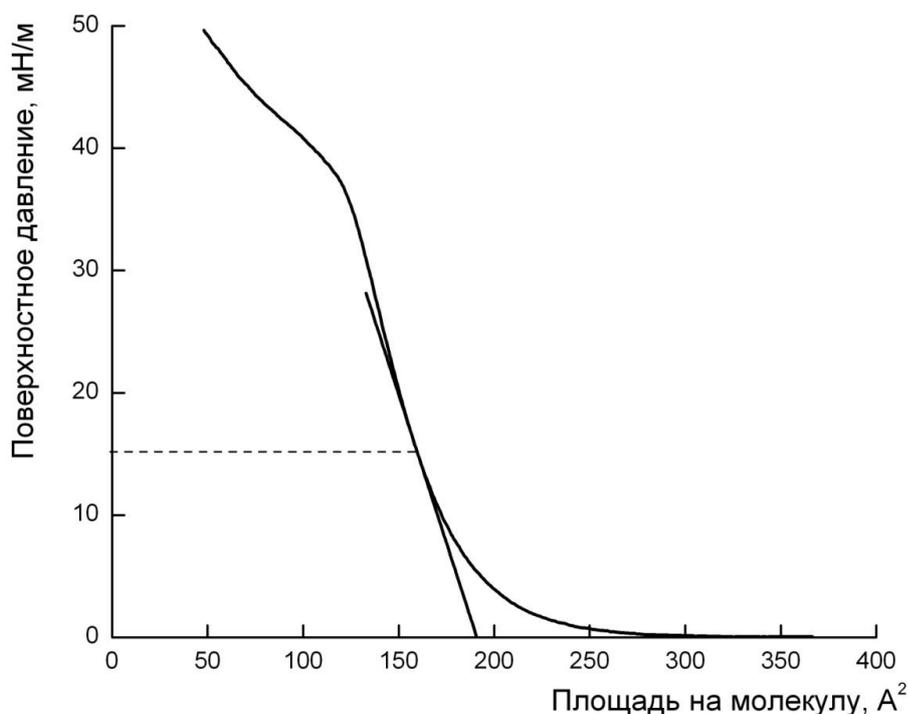
По полученным изображениям монослоя диады DHDбее в процессе его формирования можно сделать вывод о том, что отдельные домены по мере

поджатия укрупняются и формируют стабильный однородный монослой. При давлении, соответствующем давлению переноса (15мН/м) монослой находится в жидкокристаллической фазе, наблюдаются небольшие (порядка 1 - 5 мкм) области с присутствием трехмерных структур, которые образуются на границе объединения отдельных доменов.

### 3.3 МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ДИАДЫ DHDБЕЕ

#### 3.3.1 Анализ изотермы сжатия монослоя диады DHDБее

Для первичного представления о структуре монослоя была получена и проанализирована его изотерма сжатия, представленная на рис. 3.2. Монослои диады DHDБее переносили на подложки при поверхностном давлении 15 мН/м, при таком давлении наблюдалось формирование жидкокристаллической фазы монослоя с небольшим количеством дефектов, вызванных «наполнением» монослоя под действием поджимающих монослоев барьеров.



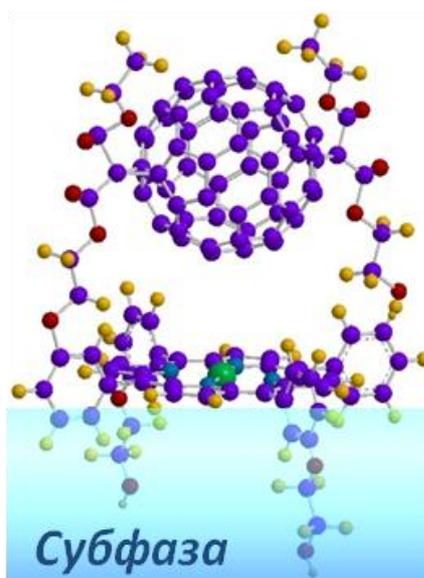
**Рис. 3.2** Изотерма сжатия монослоя DHDБее и касательная к ней, проведенная через точку, соответствующую давлению переноса.

По изотерме сжатия была определена площадь, приходящаяся на одну молекулу диады DHDБее при давлении переноса. Для этого к изотерме сжатия была проведена касательная в точке, соответствующей давлению переноса монослоя. Площадь, занимаемая одной молекулой, соответствует точке на

касательной при нулевом поверхностном давлении, то есть ее пересечению с осью площадей (см. рис. 3.2). Для диады DHDбее площадь на молекулу, определенная экспериментально по изотерме сжатия составила  $190 \text{ \AA}^2/\text{м}$ .

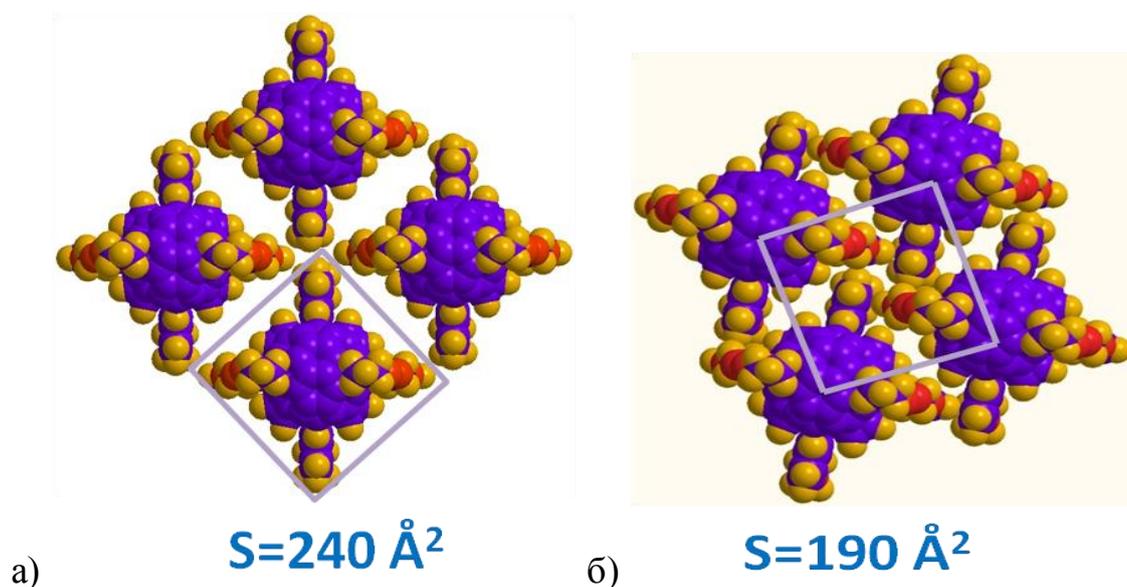
### 3.3.2 Моделирование упаковки молекул диад DHDбее в монослое

Согласно структурной формуле была построена трехмерная модель отдельной молекулы диады DHDбее, а так же ее модификации, содержащей атом Zn в порфириновом кольце – ZnDHDбее. Молекулы были смоделированы в программе ChemBio Ultra, при этом учитывались характерные длины связей и радиусы атомов. При моделировании молекул было учтено наличие гидрофильных групп, оказывающих влияние на расположение диад на поверхности водной субфазы. Было сделано предположение, что происходит встраивание обеих гидрофильных групп в локальную структуру водородных связей. Поскольку для данной диады гидрофильные группы  $\text{OH}^-$  «пришиты» к порфириновому кольцу, предполагалось, что молекулы ориентируются на поверхности водной субфазы так, чтобы кольцо располагалось параллельно поверхности субфазы (рис. 3.3).



**Рис.3.3.** Модель молекулы (Zn)DHDбее и ее ориентация на поверхности субфазы.

Оценка площади, занимаемой отдельной молекулой диады при расположении ее порфириновым кольцом параллельно поверхности субфазы, составила  $240 \text{ \AA}^2$  (рис. 3.4 а), что превышает площадь на молекулу, определенную по изотерме сжатия. В случае наклона молекулы, площадь, занимаемая ей, будет только увеличиваться. Таким образом, можно сделать вывод о том, что молекулы упакованы плотно. Было предложено несколько вариантов упаковок молекул в монослой, и выбрана та, для которой площадь на молекулу соответствовала  $190 \text{ \AA}^2/\text{мол.}$  (см. рис. 3.4 б).

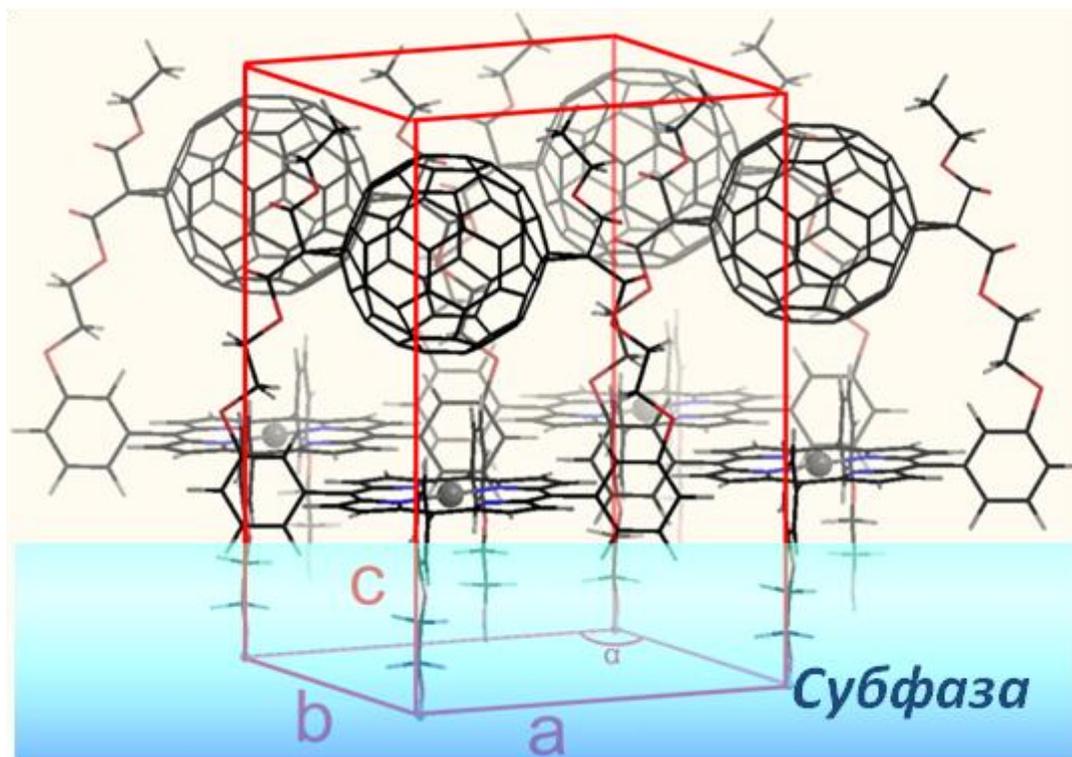


**Рис. 3.4.** а) Проекция отдельной молекулы диады DHDбее на поверхность водной субфазы; б) предложенная укладка молекул в монослой, в которой площадь на молекулу соответствует площади на молекулу, определенной по изотерме сжатия

Исходя из выбранной плотной укладки, была построена модель монослоя DHDбее на поверхности жидкой субфазы. В построенной модели была выделена триклинная элементарная ячейка с параметрами:  $a = 1.54$ ,  $b = 1.50$ ,  $c = 1.75 \text{ нм}$ ,  $\alpha = 80.0^\circ$ ,  $\beta = 90.0^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$  (пространственная группа  $P_1$ ) и определены координаты атомов, входящих в элементарную ячейку (таблица 3.1). При этом различия между упаковкой диады DHDбее и ZnDHDбее проявляются только заменой двух атомов водорода в центре порфиринового

кольца на атом цинка, на рис. 3.5 представлена модель элементарной ячейки диады ZnDHDбее, в которой видно место атома цинка.

Полученная модель элементарной ячейки использовалась для анализа картин дифракции электронов, а также данных рентгеновской рефлектометрии.



**Рис. 3.5.** Модель упаковки молекул диад (Zn)DHDбее в монослое и выбранная элементарная ячейка.

Таблица 3.1. Координаты атомов в элементарной ячейке монослоя ZnDHD6ee

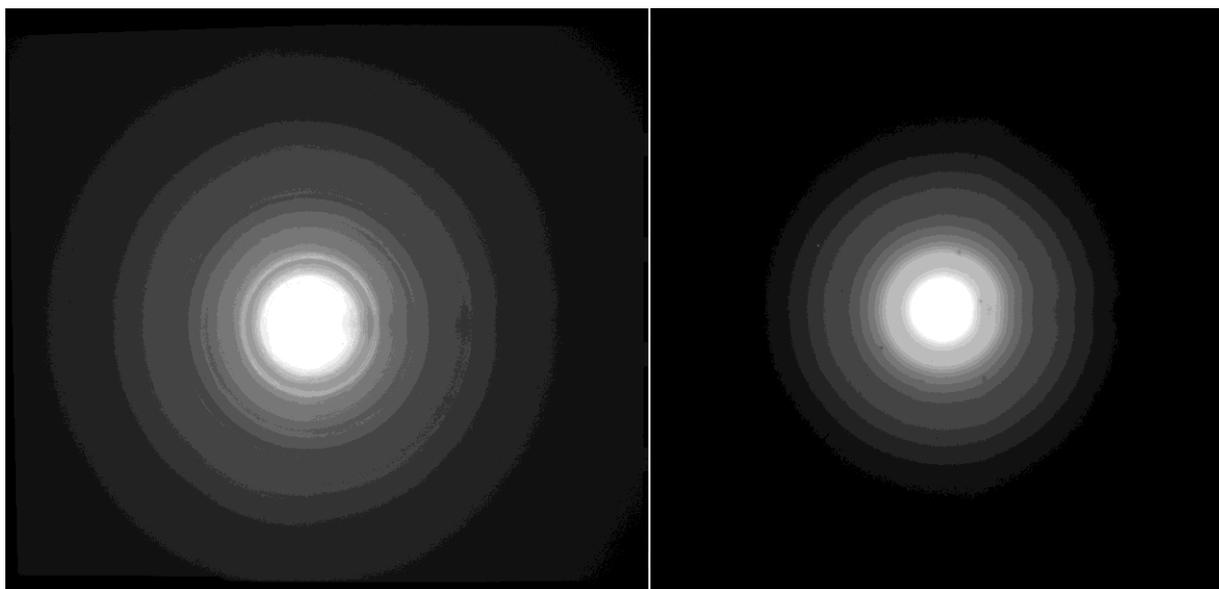
атом	x	y	z	атом	x	y	z
C	0.021	0.552	0.302	C	0.844	0.544	0.557
C	0.016	0.344	0.304	C	0.950	0.442	0.700
C	0.061	0.314	0.248	C	0.751	0.414	0.839
C	0.148	0.258	0.249	C	0.896	0.358	0.700
C	0.191	0.231	0.306	C	0.898	0.474	0.592
C	0.146	0.261	0.363	C	0.751	0.701	0.816
C	0.059	0.317	0.362	C	0.665	0.777	0.727
C	0.110	0.282	0.478	C	0.757	0.503	0.536
C	0.138	0.269	0.547	C	0.666	0.775	0.661
C	0.086	0.302	0.657	C	0.756	0.696	0.575
C	0.006	0.347	0.699	C	0.577	0.737	0.747
C	0.035	0.335	0.768	C	0.579	0.734	0.640
C	0.004	0.365	0.851	C	0.669	0.655	0.555
C	0.012	0.018	0.298	C	0.841	0.334	0.753
C	0.013	0.020	0.089	C	0.663	0.661	0.836
C	0.684	0.851	0.301	C	0.844	0.390	0.592
C	0.589	0.825	0.302	C	0.524	0.711	0.693
C	0.585	0.722	0.302	C	0.580	0.674	0.587
C	0.745	0.759	0.301	C	0.669	0.558	0.535
C	0.897	0.667	0.301	C	0.581	0.518	0.555
C	0.932	0.509	0.302	C	0.757	0.408	0.558
C	0.846	0.755	0.300	C	0.843	0.332	0.646
C	0.739	0.227	0.302	C	0.755	0.292	0.666
C	0.832	0.254	0.302	C	0.526	0.590	0.587
C	0.835	0.356	0.302	C	0.471	0.566	0.641
C	0.676	0.317	0.301	C	0.471	0.471	0.662
C	0.923	0.408	0.303	C	0.470	0.627	0.694
C	0.395	0.518	0.302	C	0.663	0.566	0.857
C	0.415	0.423	0.302	C	0.668	0.310	0.632
C	0.520	0.407	0.301	C	0.576	0.679	0.802
C	0.484	0.569	0.302	C	0.522	0.595	0.802
C	0.494	0.672	0.301	C	0.669	0.368	0.578
C	0.570	0.321	0.301	C	0.753	0.293	0.733
C	0.904	0.848	0.299	C	0.665	0.313	0.765
C	0.932	0.893	0.243	C	0.581	0.423	0.577
C	0.985	0.977	0.242	C	0.526	0.399	0.630
C	0.986	0.978	0.355	C	0.469	0.569	0.748
C	0.933	0.894	0.355	C	0.469	0.472	0.728
C	0.265	0.814	0.357	C	0.579	0.329	0.664

C	0.220	0.838	0.300	C	0.575	0.525	0.836
C	0.264	0.811	0.244	C	0.664	0.373	0.818
C	0.352	0.757	0.244	C	0.578	0.331	0.731
C	0.398	0.731	0.301	C	0.576	0.429	0.817
C	0.354	0.760	0.357	C	0.523	0.402	0.763
C	0.405	0.059	0.301	C	0.460	0.704	0.898
C	0.431	0.101	0.244	C	0.399	0.742	0.843
C	0.485	0.185	0.244	C	0.936	0.406	0.902
C	0.513	0.229	0.301	C	0.982	0.971	0.149
C	0.486	0.185	0.357	C	0.432	0.104	0.154
C	0.433	0.101	0.358	C	0.404	0.053	0.090
C	0.307	0.783	0.471	H	0.000	0.000	0.000
C	0.279	0.799	0.540	N	0.679	0.687	0.302
C	0.327	0.769	0.652	N	0.865	0.580	0.302
C	0.405	0.723	0.694	N	0.739	0.391	0.302
C	0.388	0.781	0.761	N	0.557	0.497	0.302
C	0.842	0.738	0.663	O	0.987	0.015	0.196
C	0.897	0.667	0.631	O	0.189	0.236	0.436
C	0.950	0.597	0.665	O	0.058	0.314	0.588
C	0.949	0.598	0.731	O	0.132	0.278	0.669
C	0.894	0.670	0.763	O	0.078	0.312	0.779
C	0.840	0.740	0.729	O	0.410	0.068	0.199
C	0.844	0.640	0.577	O	0.230	0.829	0.429
C	0.951	0.500	0.645	O	0.356	0.753	0.583
C	0.948	0.503	0.753	O	0.282	0.795	0.662
C	0.839	0.646	0.817	O	0.346	0.795	0.754
C	0.752	0.759	0.761	O	0.433	0.707	0.794
C	0.755	0.756	0.629	O	0.977	0.370	0.798
C	0.838	0.551	0.838	O	0.980	0.970	0.037
C	0.893	0.479	0.806	O	0.433	0.104	0.036
C	0.750	0.510	0.858	Zn	0.706	0.536	0.302
C	0.839	0.395	0.807				

### 3.4 ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МОНОСЛОЕВ ДИАДЫ DHDбее МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Методом дифракции электронов исследовали монослойные пленки диад DHDбее с атомом цинка, включенным в порфириновое кольцо (ZnDHDбее).

Для проведения исследований монослоев диады DHDбее было получено два типа образцов: для получения дифракционных картин «на просвет» монослои были перенесены на электронно-микроскопические медные сетки диаметром 5 мм, покрытые тонкой пленкой углерода или полимера, не дающие собственной дифракционной картины, для получения дифракционных картин «на отражение» исследовали монослои, перенесенные на кремниевые пластинки. Монослой диады ZnDHDбее, сформированный на поверхности субфазы, переносили на твердую подложку методом Ленгмюра-Шеффера при поверхностном давлении 15 мН/м.

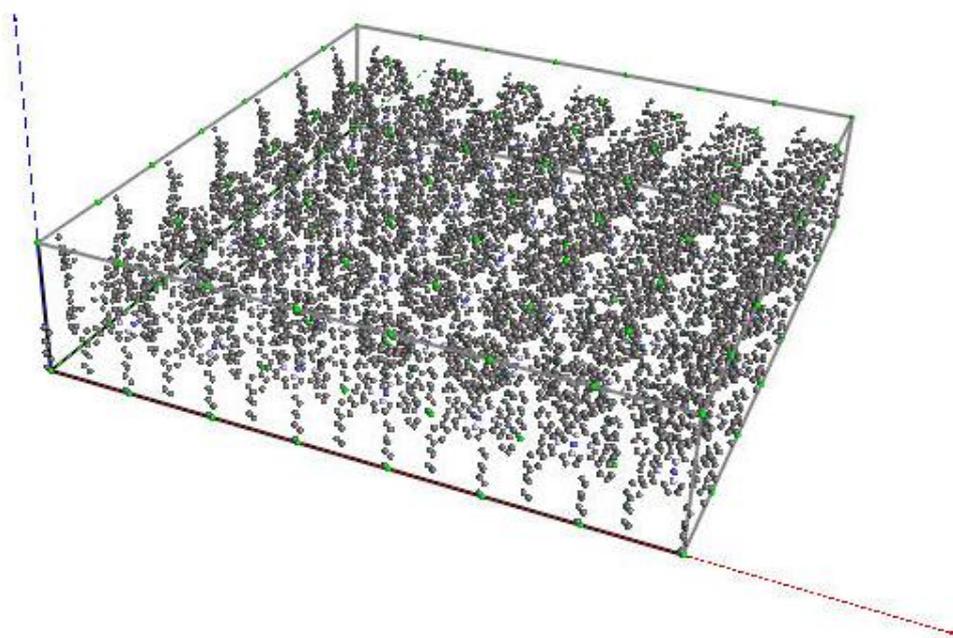


**Рис. 3.6.** Электронограммы от разных участков монослойной пленки диады (Zn)DHDбее.

Исследования проводили в электронографе ЭМР-102. При перпендикулярном падении пучка электронов на образец, были получены кольцевые дифракционные картины, представленные на рис.5.6. При сканировании образ-

ца 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. Присутствие на электронограмме только рефлексов с индексами  $hk0$  свидетельствует о формировании в монослое пластинчатой текстуры, то есть поликристалла, с преимущественной ориентацией доменов направлением  $[001]$  перпендикулярно подложке.

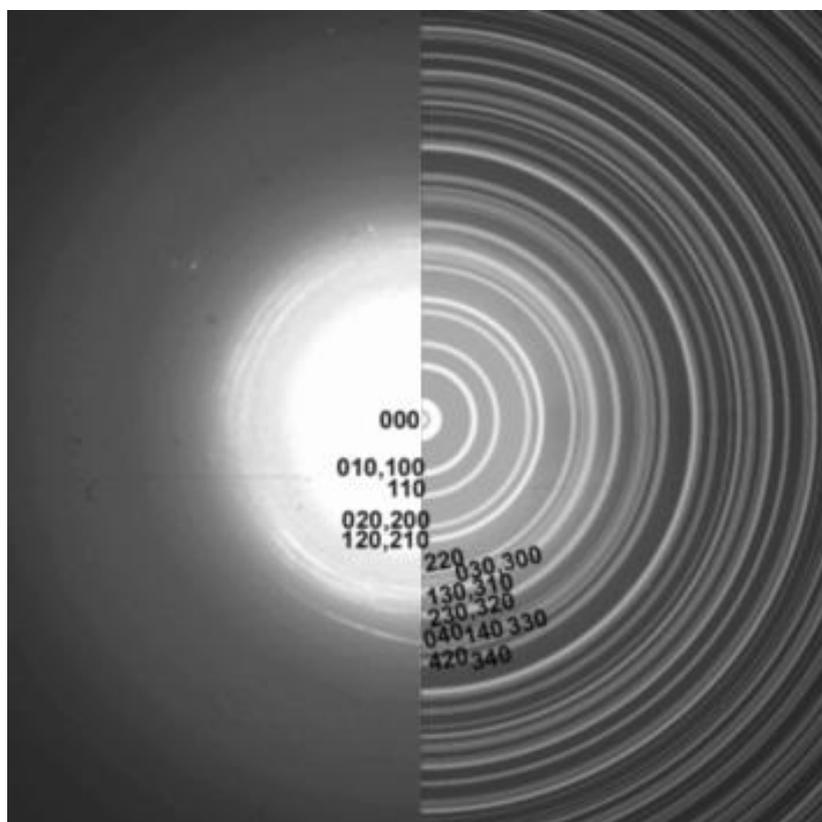
На основании предложенной в пункте 3.3 элементарной ячейки и рассчитанных координат всех атомов, была построена модель плоского домена из  $7 \times 7$  молекул  $ZnDHDbee$  (размер домена  $\cong 10$  нм) (рис.3.7).



**Рис. 3.7.** Модель плоского домена из  $7 \times 7$  молекул  $(Zn)DHDbee$

По этим данным в программе JEMS были вычислены межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов, и построены теоретические электронограммы. В таблице 3.2 дано сравнение экспериментальных и расчетных

межплоскостных расстояний, а на рис. 3.8 приведено наложение расчетной электронограммы на экспериментальную, полученную в режиме «на просвет».



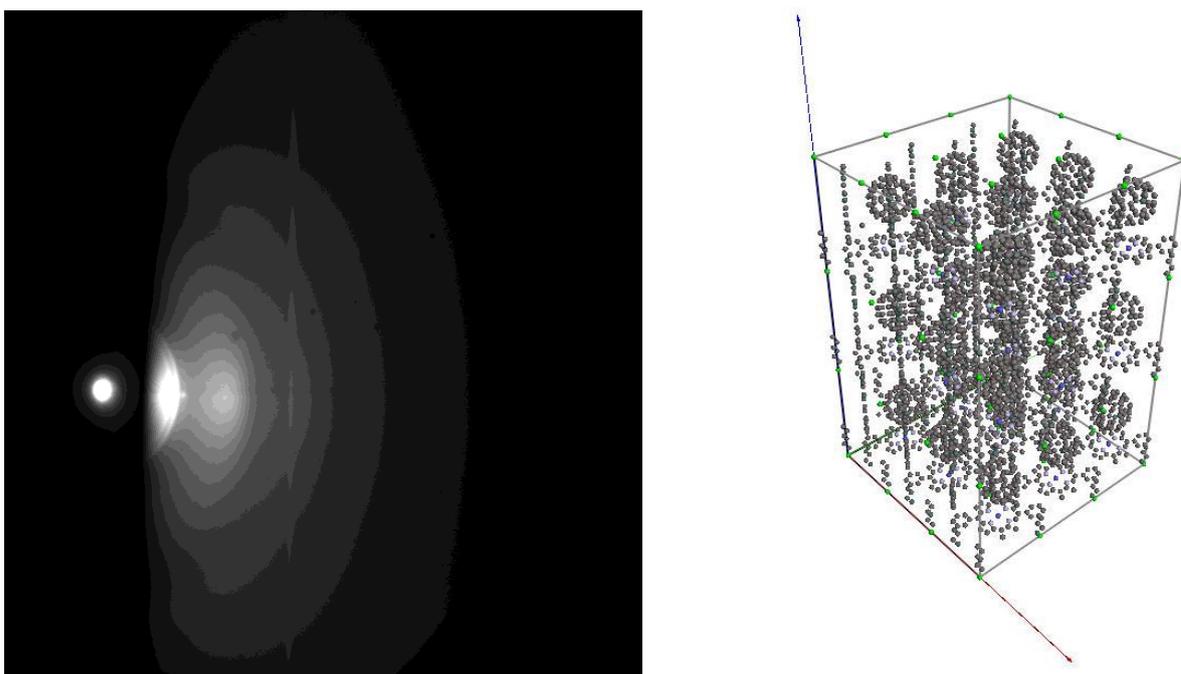
**Рис. 3.8.** Сравнение экспериментальной и модельной электронограмм

Таблица 3.2. Сравнение экспериментальных межплоскостных расстояний и рассчитанных для модели 7x7 элементарных ячеек в домене.

$d_{\text{exp}} (\text{Å})$	$d_{\text{theor}} (\text{Å})$	<b>hkl</b>
4.83	4.85	220
4.61	4.57	300
4.3	4.3	310
3.98	3.93	230
3.76	3.79	320
3.5	3.55	040
3.3	3.26	330

3.14	3.13	240
2.95	3	420
2.72	2.7	340
2.56	2.59	250
2.46	2.45	440
2.39	2.39	350
2.36	2.34	530
2.23	2.22	160

От монослоя, осажденного методом Ленгмюра-Шеффера на кремниевые подложки, были получены электронограммы «на отражение» от поверхности образца, одна из полученных электронограмм представлена на рис.3.9а.



**Рис.3.9.** Электронограмма «на отражение» от монослоя ZnDHDbee, осажденного на кремниевую подложку – а, модель области упорядоченности 3x3x3 молекулы – б.

На электронограмме видно несколько дугообразных размытых рефлексов (угловой разброс дуг по отношению к нормали к тени от образца состав-

ляет  $\pm 10^\circ$ ). Это свидетельствует о наличии преимущественной ориентации в расположении молекул в доменах перенесенного монослоя с возможным отклонением оси молекул в пределах указанного углового интервала, а также о том, что в монослое могут формироваться упорядоченные трехмерные области малого размера (порядка 3-5 нм в латеральном направлении).

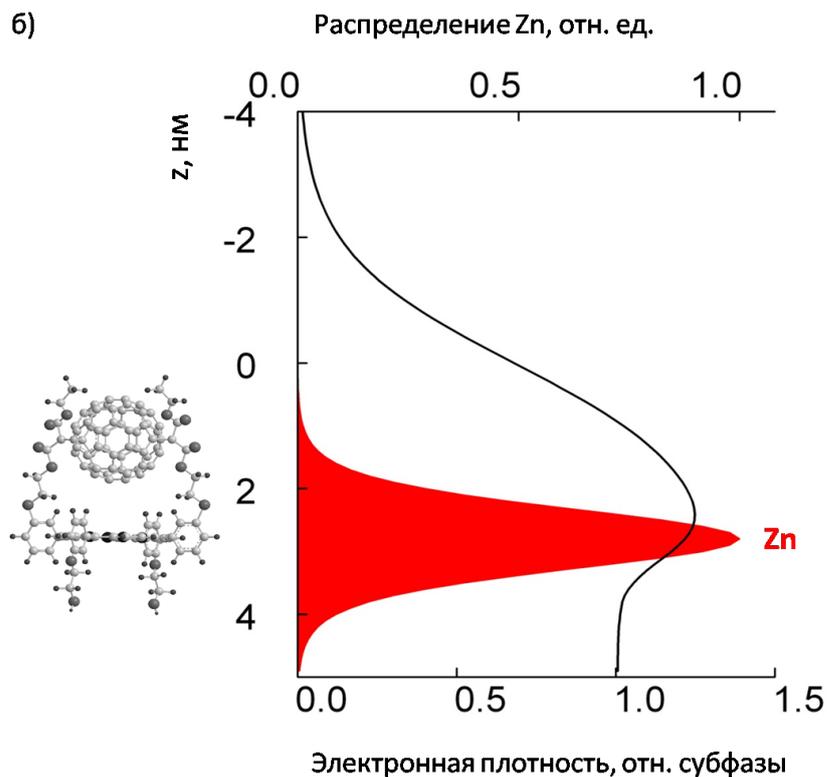
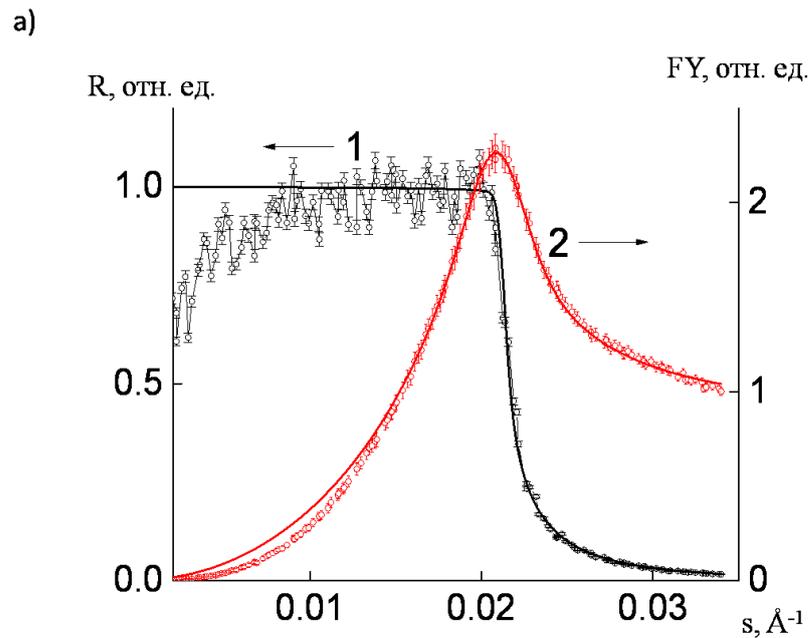
Оценка размеров областей ближнего порядка из полуширины галорефлексов на электронограммах «на просвет» дает ту же величину. Такие области были смоделированы в виде 3D ансамблей 3x3x3 молекул (рис.3.9б), профиль распределения дифракционной интенсивности на теоретической электронограмме, построенной от такой модели оказался близким к эксперименту.

### 3.5 ИССЛЕДОВАНИЯ ДИАДЫ DHD<sub>бее</sub> МЕТОДОМ СТОЯЧИХ РЕНТГЕНОВСКИХ ВОЛН В УСЛОВИЯХ ПОЛНОГО ВНЕШНЕГО ОТРАЖЕНИЯ

Исследования структуры монослоев диад DHD<sub>бее</sub> специально модифицированных атомом цинка, внедренным в порфириновое кольцо, непосредственно на поверхности жидкости в процессе формирования проводились методом СРВ в ПВО на синхротронной станции «Ленгмюр» (НИЦ «Курчатовский институт», Москва). 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 Zn K $\alpha$ ). Получение экспериментальных данных о монослоях методом СРВ в области ПВО и их обработка проводились совместно с Сергиным А.Ю.

Монослой формировали в ленгмюровской ванне, закрытой специальным колпаком, существенно ограничивающим газообмен области над поверхностью субфазы с внешней атмосферой, что приводило к существенному уменьшению испарения субфазы. Монослой с помощью подвижного барьера поджимали до достижения поверхностного давления, соответствующего давлению переноса (15мН/м). В поджатом состоянии монослой был стабилен в течение суток. На одном сформированном монослое проводились измерения угловой зависимости выхода флуоресценции от атома цинка и регистрация зеркальной компоненты рентгеновского отражения.

На **рис. 3.10** представлены угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения и выхода флуоресценции Zn K $\alpha$  для монослоя ZnDHD<sub>бее</sub> 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



**Рис.3.10.** а) Результаты исследования монослоя диады ZnDHDбее на поверхности жидкости. а - угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения ( $R$ , кривая 1) и выхода флуоресценции Zn K $\alpha$  ( $FY$ , кривая 2). Обозначение: точки – экспериментальные данные, сплошная линия – теоретический расчет.

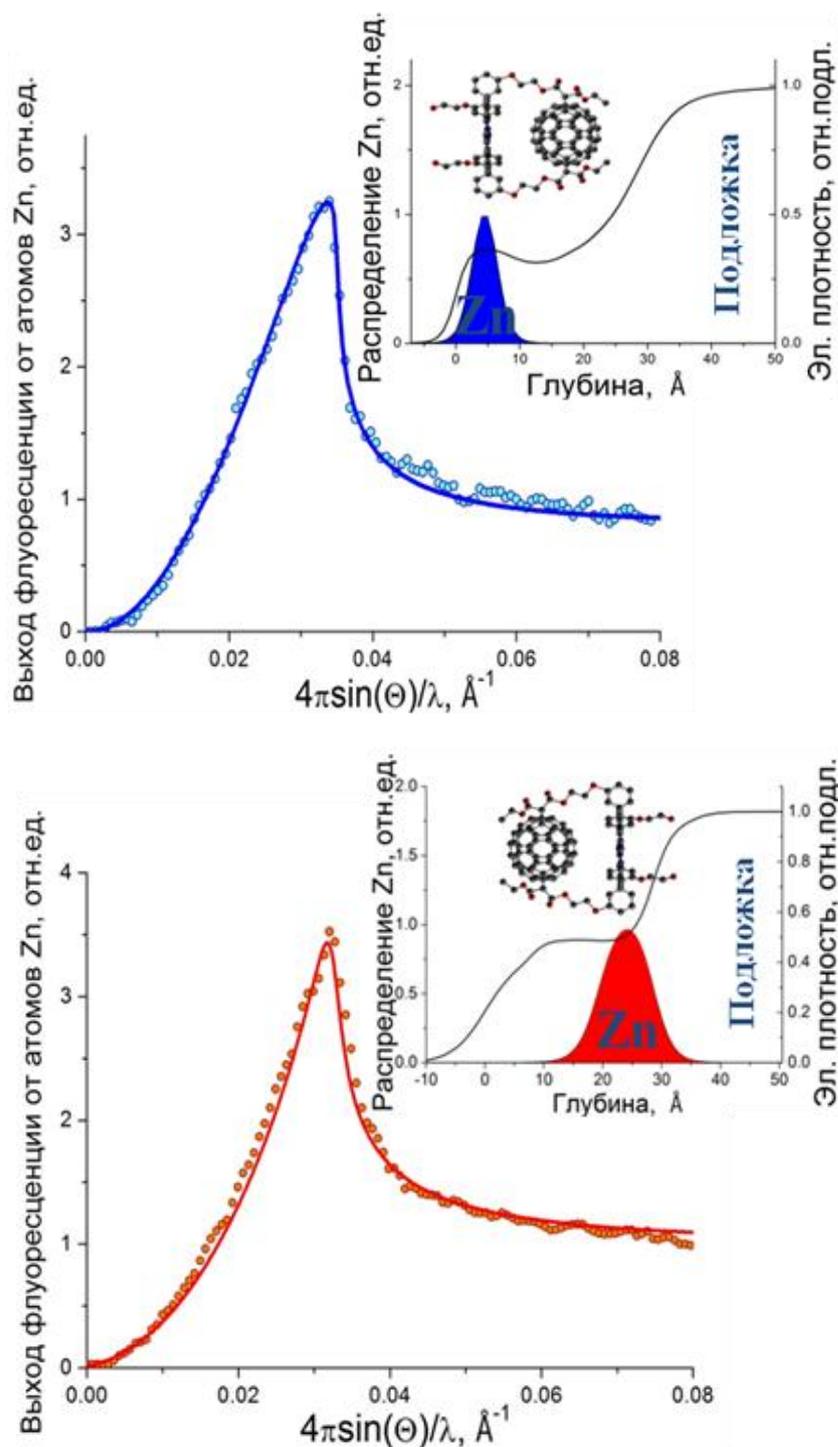
- расчет. б – профили электронной плотности ( $\delta$ , черная линия) и распределения Zn (С, красная линия) по нормали к поверхности жидкой субфазы атомов Zn показывает, что молекулы ZnDHDбее ориентированы порфириновым кольцом (содержащим цинк) к поверхности жидкости, что соответствует исходным данным о свойствах и структуре молекулы и результатам моделирования. Ширина распределения обусловлена наличием капиллярных волн, и областями с присутствием трехмерных доменов.

Для исследования ориентации монослоев диад ZnDHDбее на твердых подложках методом СРВ в области ПВО были получены два типа образцов. В одном случае сформированный монослой переносили с субфазы на кремниевую подложку методом ЛШ, тогда при сохранении ориентации диад в монослое при переносе атомы цинка должны быть расположены ближе к границе раздела воздух пленка. Второй тип образцов получали путем переноса сформированного монослоя диады в матрице ODA методом ЛБ (подробнее см. гл. 2), в таких пленках атомы цинка при сохранении ориентации молекул должны быть расположены ближе к подложке.

Исследования полученных пленок, проводились методом СРВ в области ПВО на дифрактометре «SmartLab» с вращающимся молибденовым анодом (ИК РАН, Москва). На рис. 3.11а показаны угловые зависимости зеркальной компоненты рентгеновского отражения (R) и выхода флуоресценции Zn (FY) для монослоя ZnDHDбее, перенесенного на кремниевую подложку методом Ленгмюра-Шеффера, и профили электронной плотности и распределения Zn по нормали к подложке. Размытия на границах пленки составляют порядка 0.5 нм и обусловлены наследованием рельефа подложки. Выход флуоресценции от атомов Zn показывает, что молекулы ZnDHDбее ориентированы фуллереном к подложке, что соответствует способу переноса пленки – методу ЛШ.

Результаты рентгеновских исследований монослоя молекул диады ZnDHDбее в матрице ODA, перенесенного на кремниевую подложку методом ЛБ при перемещении последней из субфазы на воздух, показаны на

рис. 3.11б. Восстановленный профиль электронной плотности имеет равномерное распределение по глубине, это может быть обусловлено наличием



**Рис. 3.11.** а) Результаты исследования монослоя молекул ZnDHD66 перенесенного на Si подложку методом Ленгмюра-Шеффера; б) Результаты исследования монослоя молекул ZnDHD66 в матрице ODA, перенесенного на Si подложку методом Ленгмюра-Блоджетт. Обозначения: 1 - угловые зависимости выхода флуоресценции Zn (FY); 2 – профили электронной плотности ( $\delta$ ) и распределения Zn (C) по нормали к подложке; точки – экспериментальные данные, сплошная линия - расчет.

молекул ODA. Размытия на границах пленки составляют порядка 0.5 нм и обусловлены рельефом подложки. Выход флуоресценции от атомов Zn показывает, что молекулы диады ориентированы так, что порфириновые части находятся ближе к подложке, чем фуллереновые, в соответствии с условиями переноса монослоя с водной поверхности методом ЛБ (снизу вверх).

Таким образом, методом СРВ в области ПВО было показано наличие преимущественной ориентации молекул диад ZnDHDбее на поверхности водной субфазы при формировании монослоя, а так же сохранение ориентации диад при переносе их на кремниевые подложки методом ЛШ и методом ЛБ при наличие матрицы октадециламина.

### 3.6 ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОСЛОЯ ДИАДЫ DHDбее МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

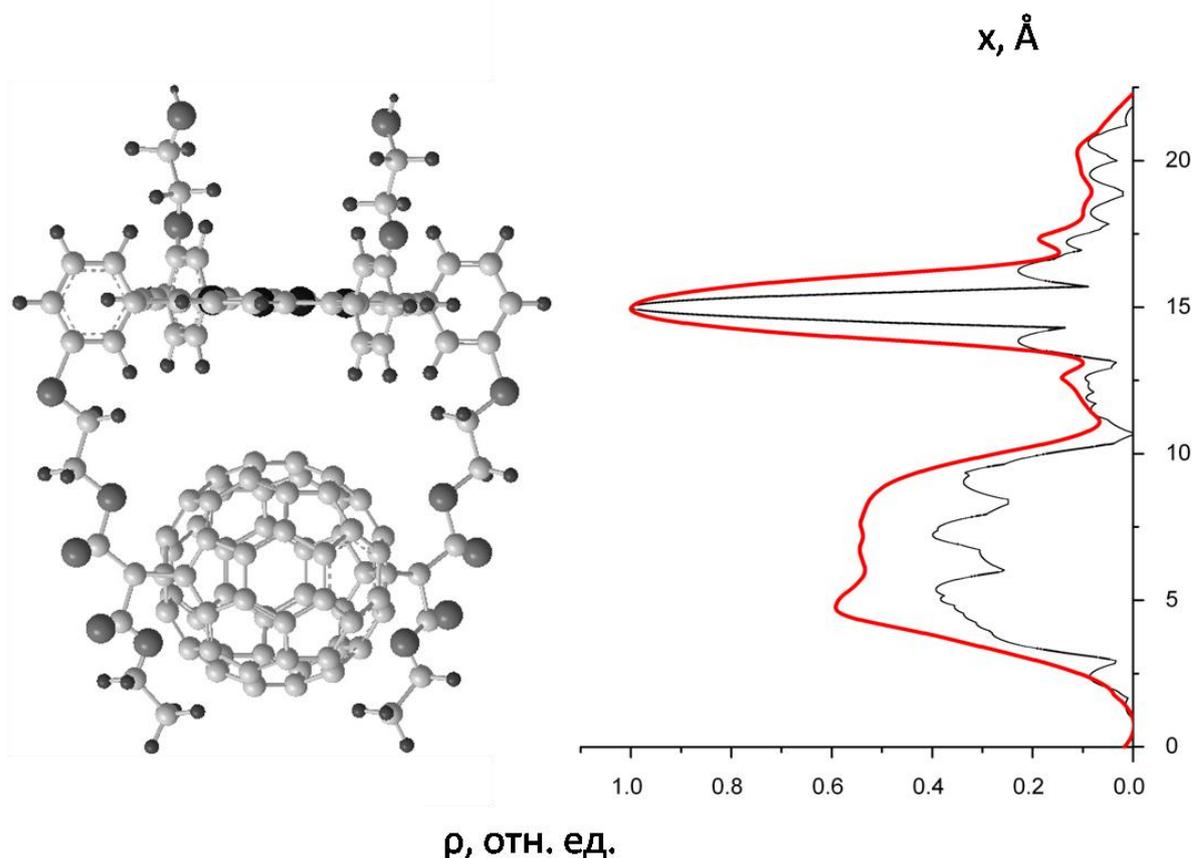
Исследования монослоев диад ZnDHDбее методом стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения позволили определить ориентацию молекул в монослоях на твердых подложках и на поверхности жидкой субфазы, но применение данного метода потребовало введения флуоресцентного маркера - атома цинка в порфириновое кольцо диады DHDбее. Однако включение атома цинка в структуру диады ухудшает ее функциональные свойства – приводит к изменению молекулярных орбиталей порфириновой части молекулы (уменьшается разница энергии молекулярных орбиталей между порфириновой и фуллереновой частями молекулы), что уменьшает эффективность фотоиндуцированного переноса заряда. Таким образом, необходимо было использовать такую методику определения ориентации молекул в монослоях, которая не требовала бы модификации диады, была применима к планарным функциональным элементам и являлась распространенной и применяемой в большинстве лабораторий. В качестве такого метода в данной работе для изучения структурных и ориентационных свойств монослойных пленок диад DHDбее на твердой подложке был использован метод рентгеновской рефлектометрии, который успешно применяется для изучения структуры слоистых систем различной природы, в том числе тонких органических пленок.

Измерения методом рентгеновской рефлектометрии проводились на дифрактометре SmartLab (ИК РАН), источник - рентгеновская трубка с вращающимся Cu анодом. Для монохроматизации и коллимации пучка использовалось зеркало Гебеля и двукратный монохроматор Ge- 220. Параметры съемки: угловой шаг  $\Delta\Theta=0.015^\circ$ , время накопления в точке  $t=6$  сек.

На основе проведенного моделирования молекулы диады DHDбее и предложенной модели монослоя (см. п. 3.2) была построена теоретическая модель распределения электронной плотности в монослое диад.

При построении модели распределения электронной плотности были учтены ковалентные радиусы атомов каждого типа (с точностью до 0,01 Å). В модели допускалась, что электронная плотность постоянна по объему атома, а каждый атом моделировался шаром с соответствующим ковалентным радиусом. С помощью написанного алгоритма на основании данных о координатах и типов атомов в модели по оси, перпендикулярной подложке, были рассчитаны теоретические профили распределения электронной плотности, действительной и мнимой компонент поляризуемости как описано в п. 2.5.3.

На рис. 3.12 представлена рассчитанная модель профиля распределения



**Рис. 3.12.** Расположение атомов в модели молекулы диады DHDбее и рассчитанный профиль распределения электронной плотности по высоте молекулы DHDбее – черная линия рассчитанный по модели, красная - усредненный с учетом шероховатости.

электронной плотности и ее усреднение, которое проводится с учетом того, что монослой диад лежит на неидеальной подложке, обладающей шероховатостью.

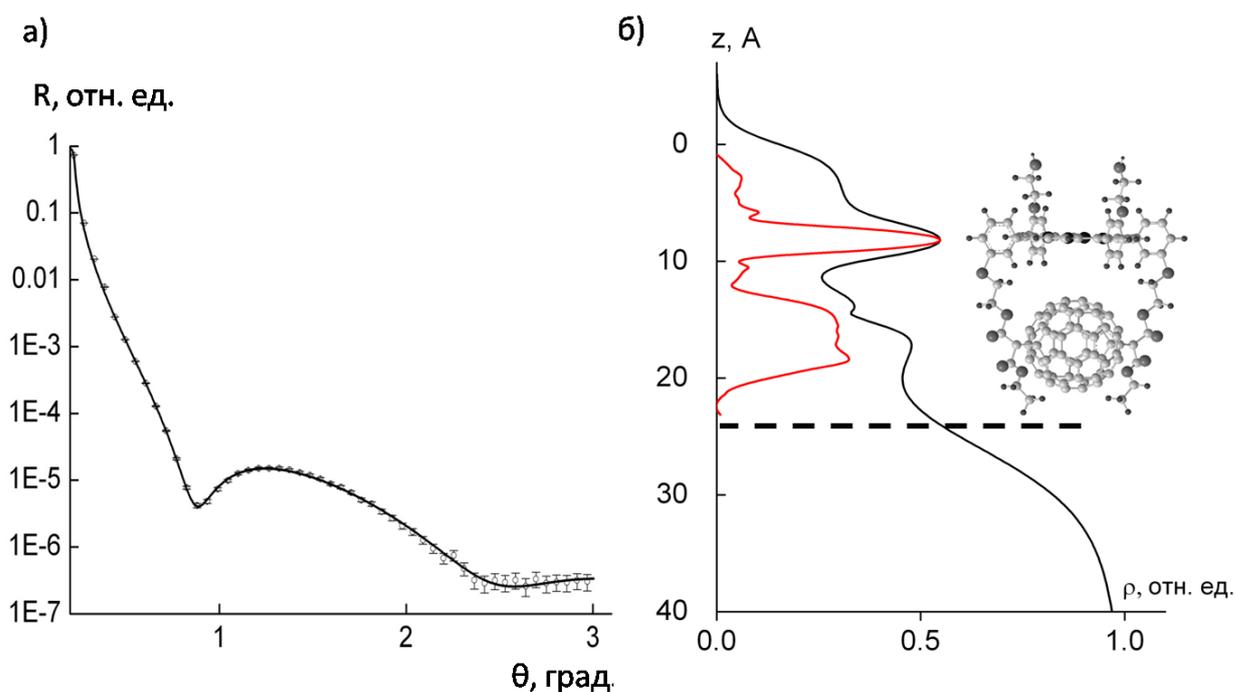
В полученной теоретической модели профиля распределения электронной плотности было выделено несколько подслоев толщиной около 3Å, для которых была рассчитана усредненная электронная плотность. В таблице 3.3 представлены данные о составе и плотности получившейся слоистой модели, которая использовалась как стартовая для обработки данных рентгеновской рефлектометрии.

*Таблица 3.3 – Параметры стартовой слоистой модели монослоя молекул диад DHD на Si подложке для обработки данных рентгеновской рефлектометрии.*

№	Состав	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Толщина, нм
1	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	177.51	0.63
2	C <sub>38</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>	1531.86	0.3
3	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	401.89	0.3
4	C <sub>25</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	978.53	0.3
5	C <sub>29</sub> O <sub>5</sub>	1246.456	0.3
6	C <sub>18</sub> H <sub>8</sub> O	423.86	0.5
7	SiO <sub>2</sub>	2.3	1.5
8	Si	2.33	-

На основании стартовой модели произведен поиск профиля электронной плотности, соответствующего минимуму функции оценки расхождения расчетных и экспериментальных угловых зависимостей (функция «хи-квадрат»). Для кривой рентгеновской рефлектометрии от восстановленного профиля электронной плотности монослоя DHD была рассчитана функция оценки расхождения теоретических и экспериментальных угловых зависимостей, описанная в гл. 2, при этом значение получилось равным :  $\chi^2 = 0.65$ . При рас-

чете величин «хи-квадрат» проводилось суммирование невязки между экспериментальными и расчетными данными начиная со значения угла падения пучка на образец 0.5 градуса. Экспериментальная и расчетная кривая рентгеновской рефлектометрии, а так же восстановленный профиль электронной плотности представлены на рис. 3.13.



**Рис.3.13.** а) угловая зависимость зеркальной компоненты рентгеновского отражения от монослоя диад DHDbee на кремниевой подложке: точки – экспериментальная зависимость, сплошная линия - расчет; б) модель молекулы DHDbee и профили распределения электронной плотности по глубине монослоя: сплошная линия – экспериментальный (восстановленный из кривой рентгеновской рефлектометрии), красная линия – теоретический, рассчитанный на основе молекулярного моделирования; штрихпунктирной линией отмечена граница подложки

С целью определения ориентации молекул в монослоях исследуемых диад DHDbee полученные в результате моделирования теоретические профили распределения электронной плотности сравнивались с эксперимен-

тальными результатами, полученными по данным рентгеновской рефлектометрии. На теоретическом профиле распределения электронной плотности диады DHDбее (см. Рис.3.12) видны две области: узкий и высокой плотностью пик, соответствующий порфириновому кольцу; широкий пик, с меньшей амплитудой, соответствующий фуллерену. Сравнение профилей электронной плотности монослоев диад DHDбее, восстановленных по экспериментальной кривой рентгеновской рефлектометрии, с теоретическими профилями (Рис. 3.13б) показало, что молекулы (с учетом шероховатостей) располагаются фуллереном к подложке, а порфириновым кольцом к границе раздела воздух/пленка. Такое расположение диад говорит о сохранении ориентации молекул DHDбее, имеющих гидрофильные группы в порфириновой части молекулы, при переносе их методом Ленгмюра-Шеффера.

Для проверки достоверности полученного результата было проведено моделирование монослоя диад как при обращенной ориентации молекул, так и при отсутствии преимущественной ориентации. Такие модели использовались в качестве стартовой, при обработке экспериментальных данных. Значение функции оценки расхождения теоретических и экспериментальных угловых зависимостей получилось  $\chi^2 \gg 1$ . При этом восстановленный профиль электронной плотности был далек стартовой модели – то есть не соответствовал предполагаемой обращенной ориентации молекул, или случаю отсутствия преимущественной ориентации.

Так же из восстановленного профиля электронной плотности видно, что толщины пленки диад DHDбее составляют около  $25\text{\AA}$ , что соответствует толщине одного монослоя и совпадает, с учетом шероховатости, с высотой молекулы диады в случае ее ориентации длинной осью перпендикулярно подложке, как было показано ранее методом дифракции электронов. Толщина пленок диад по восстановленному профилю электронной плотности получилась несколько больше, чем для модельного монослоя, что можно объяснить как наличием шероховатости подложки и наследованием ее органиче-

ской пленкой, так и вкладом в шероховатость небольшого числа трехмерных кристаллитов, наличие которых было показано ранее в п. 3.13.

Таким образом, по профилям распределения электронной плотности по толщине монослоев амфифильных порфирин-фуллереновых диад DHDбее, построенным на основании данных рентгеновской рефлектометрии, можно определять наличие и степень преимущественной ориентации этих молекул в пленках. Показано сохранение ориентации молекул при переносе монослоя методом Ленгмюра-Шеффера на кремниевую подложку.

### 3.7 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Монослои порфирина-фуллереновой диады (Zn)DHDбее были сформированы на поверхности водной субфазы и перенесены на твердые подложки методами ЛБ и ЛШ. В процессе формирования монослоя была получена изотерма сжатия, по которой определена площадь, приходящаяся на молекулу в монослое на твердой подложке ( $190 \text{ \AA}^2/\text{мол}$ ).

Проведены исследования монослоев порфирина-фуллереновой диады DHDбее с использованием методов молекулярного моделирования, брьюстеровской микроскопии, дифракции электронов, рентгеновской рефлектометрии, стоячих рентгеновских волн в области полного внешнего отражения.

Исследования процесса формирования монослоя диады DHDбее на поверхности жидкости методом брьюстеровской микроскопии показали, что из отдельных доменов формируется стабильный достаточно однородный монослой при достижении поверхностного давления  $15 \text{ мН/м}$ .

Была построена трехмерная модель молекулы DHDбее. Проведенное моделирование укладки молекул с использованием данных изотермы сжатия показало наличие плотной упаковки. Была предложена модель элементарной ячейки молекул в монослое.

Исследования монослоев диад DHDбее методом дифракции электронов показали, что монослой диад представляет собой пластинчатую текстуру. Установлено наличие в монослоях кристаллических доменов размером  $10\text{-}20 \text{ нм}$ , определены параметры элементарной ячейки:  $a = 1,37 \text{ нм}$ ,  $b = 1,40 \text{ нм}$ ,  $c = 2,47 \text{ нм}$ ,  $\alpha = 89,6^\circ$ ,  $\beta = 90,0^\circ$ ,  $\gamma = 91,0^\circ$ . Показано, что в монослое диад формируются упорядоченные трехмерные области малого размера (порядка  $3 \text{ нм}$  в латеральном направлении).

Методом стоячих рентгеновских волн показано наличие преимущественной ориентации диад ZnDHDбее в монослое на поверхности жидкости. При переносе монослоев диад методами ЛБ и ЛШ на твердые подложки их ориентация сохраняется соответственно способу переноса.

Методом рентгеновской рефлектометрии определены толщины и профиль распределения электронной плотности диад DHDбее в монослое. Сопоставление результатов моделирования и эксперимента показало, что в монослое диад DHDбее наблюдается наличие преимущественной ориентации. Полученные результаты об ориентации диад и их упаковки согласуются с результатами фотовольтаических исследований таких монослоев (пункт 1.4).

## ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ МОНОСЛОЕВ ДИАДЫ TBD6a

### 4.1 ПРИГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ - МОНОСЛОЕВ ПОРФИРИН-ФУЛЛЕРЕНОВЫХ ДИАД TBD6a НА ПОВЕРХНОСТИ ЖИДКОСТИ И ТВЕРДЫХ ПОДЛОЖКАХ

Формирование монослоев диад на поверхности водной субфазы и их перенос на твердые подложки различного типа производился с использованием системы LB Minitrough (KSV Instruments). Для приготовления водной субфазы использовалась вода Milli-Q, очищенная с помощью системы очистки воды Millipore Elix 3, сопротивление 18 МОм. В субфазу добавляли фосфатный буфер, таким образом, чтобы она содержала 0.7 мМ  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  и 0.1 мМ  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , а  $\text{pH} \cong 7$ . Температура субфазы поддерживалась постоянной ( $18.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ ). Для формирования монослоев на поверхность водной субфазы наносился раствор соответствующих молекул в хлороформе (Merck, analytical grade). Ленгмюровский монослой формировался при перемещении барьеров ванны вплоть до достижения заданного поверхностного давления, контролируемого весами Вильгельми (см. подробное описание методики в пункте 1.3.2), при котором монослой переносился на специально подготовленные подложки выбранного типа (кремний и медные сеточки для электронографии).

Поверхностное давление после нанесения 40 мкл раствора TBD6a в хлороформе с концентрацией 0.36 мМ на поверхность субфазы составило 0.0 мН/м. Монослой сжимали при помощи подвижных барьеров со скоростью сжатия  $450 \text{ мм}^2/\text{мин}$ . Сформированный монослой TBD6a переносили при поверхностном давлении 12 мН/м на твердые подложки (медные сеточки, покрытые углеродной пленкой) для дальнейшего исследования структуры. Монослой диады TBD6a переносили на подложки методом ЛШ. Перенос методом ЛБ согласно исследованиям полученных образцов с помощью опти-

ческого микроскопа не позволил получить образца с равномерным покрытием, коэффициент переноса был меньше 1.

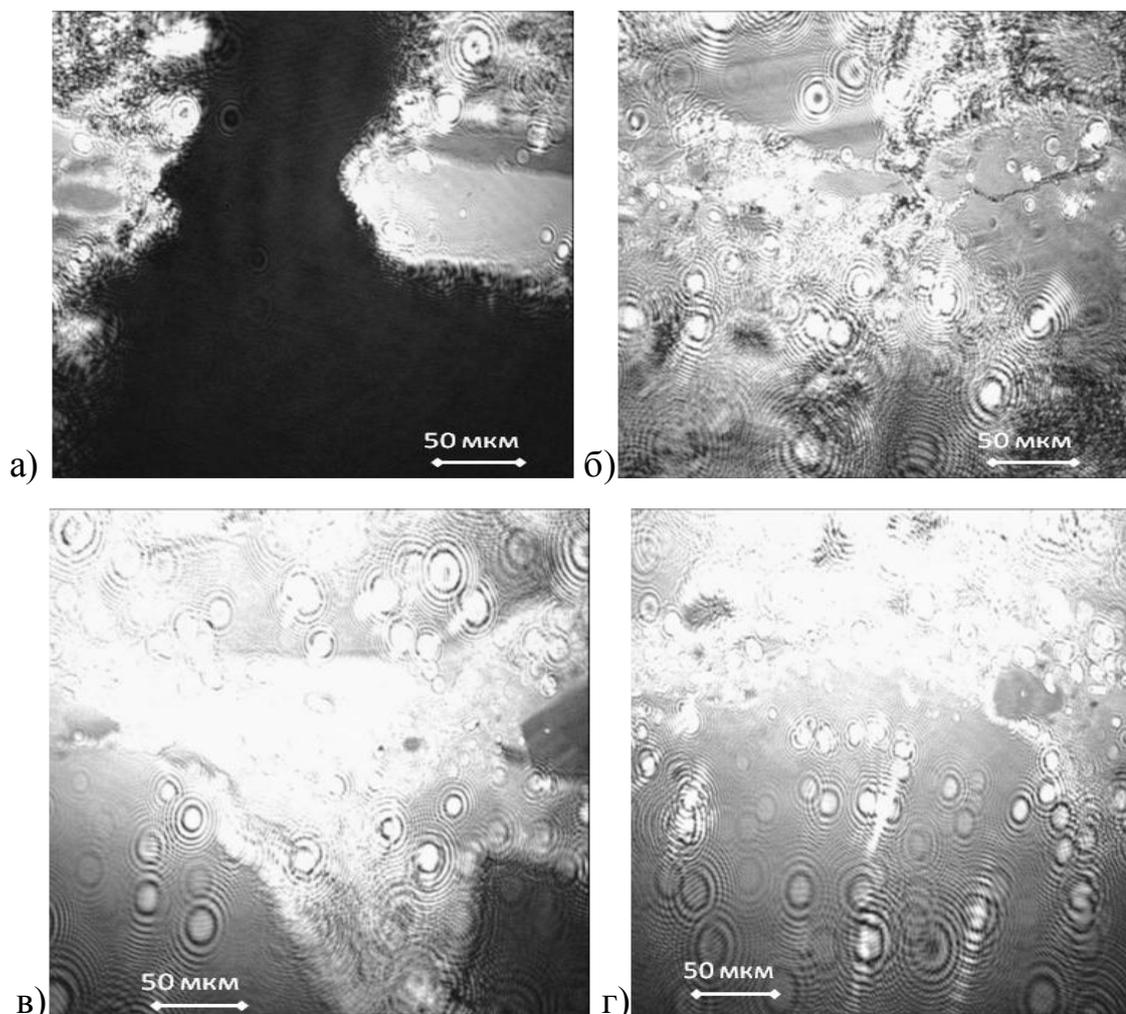
Кремниевые подложки, использованные в работе, были подготовлены так же, как описано в пункте 3.1.

#### 4.2 ИССЛЕДОВАНИЯ МОНОСЛОЕВ ДИАДЫ ТВД6А МЕТОДОМ БРЮСТЕРОВСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Исследования процесса формирования монослоя диады ТВД6а на поверхности жидкости были проведены методом брюстеровской микроскопии. На поверхность жидкой субфазы наносили раствор молекул диады ТВД6а в хлороформе с концентрацией 0.31 мкмоль, после чего монослой поджимали при помощи подвижных барьеров, при этом площадь поверхности монослоя изменялась со скоростью 300 мм<sup>2</sup>/мин. Одновременно с поджатием при помощи ССD камеры регистрировались изображения поверхности субфазы в поляризованном свете лазера, падающим под углом брюстера для чистой воды.

На рис. 4.1 представлено четыре из всех полученных изображения монослоя диады ТВД6а, соответствующие разным областям изотермы сжатия.

На изображениях, полученных в процессе формирования монослоя диады ТВД6а, еще при нанесении вещества (при нулевом давлении) видны области с достаточно высокой интенсивностью отражения. Следовательно, при нулевом давлении на поверхности субфазы образуются домены ненулевой толщины. Площадь таких доменов в начале поджатия монослоя невелика и они расположены далеко друг от друга. По мере формирования монослоя площадь отдельных доменов увеличивается, при этом домены сближаются.



**Рис. 4.1.** Изображения монослоя диады TBDBa на поверхности жидкой субфазы в процессе его формирования при различных значениях поверхностного давления  $\pi$  и площади на молекулу  $s$ :

а)  $\pi=0\text{ мН/м}$ ,  $s=400\text{ \AA}^2$ ; б)  $\pi=0\text{ мН/м}$ ,  $s=350\text{ \AA}^2$ ;

в)  $\pi=6\text{ мН/м}$ ,  $s=315\text{ \AA}^2$ ; г)  $\pi=15\text{ мН/м}$ ,  $s=215\text{ \AA}^2$ .

Небольшая, практически нулевая скорость движения доменов в области засветки лучом лазера свидетельствует о том, что формируется достаточно вязкий, стабильный слой. После сближения доменов друг к другу поверхностное давление начинает расти, наблюдается формирование более однородного монослоя. С ростом давления, по границе отдельных доменов появляются участки с дефектами, неоднородностями, которые являются трехмерными образованиями. Количество таких областей с трехмерными образованиями для диады TBDBa больше, чем в случае диады DHDbee. Можно сделать предположение, что в случае диад TBDBa образуется менее стабильный

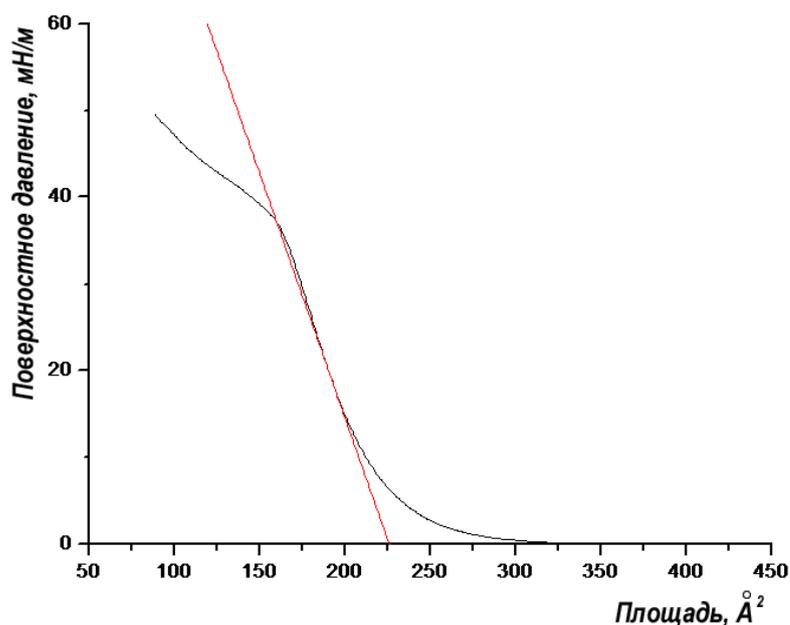
монослой, а сами молекулы более склонны к формированию трехмерных кристаллических структур на поверхности водной субфазы. Причина такого различия между поведением монослоев двух диад может заключаться в различие их химической структуры, в частности в том, что в диаде TBDba гидрофильные группы расположены ближе к фуллерену, а в диаде DHDbee гидрофильные группы удерживают на поверхности субфазы плоское порфириновое кольцо.

### 4.3 МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МОНОСЛОЕВ ДИАДЫ TBD6A

#### 4.3.1 Анализ изотермы сжатия монослоя диады TBD6a

Для первичного представления о структуре монослоя была получена и проанализирована его изотерма сжатия. Исходя из полученной изотермы сжатия и данных о процессе формирования монослоя, взятых из результатов брюстеровской микроскопии, было определено поверхностное давление для переноса монослоя, при котором монослой находился в жидкокристаллической фазе (12 мН/м), но при этом количество дефектов было еще мало. По изотерме сжатия была определена площадь, занимаемая одной молекулой в монослое, перенесенном на твёрдую подложку.

Для определения площади, занимаемой молекулой в монослое, к изотерме сжатия была проведена касательная в точке, соответствующей давлению переноса. Площадь, занимаемая одной молекулой, равна значению, отсекаемому касательной на оси площадей (см. рис. 4.2). Для диады TBD6a площадь на молекулу, определенная экспериментально по изотерме сжатия, составила  $225 \text{ \AA}^2/\text{м}$ .

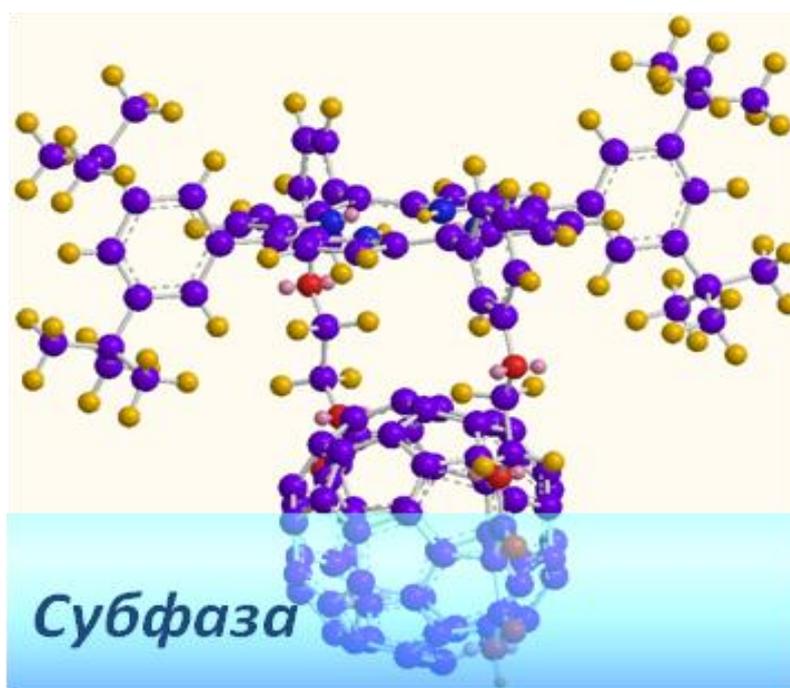


**Рис. 4.2.** Изотерма сжатия монослоя TBD6a и касательная к ней, проведенная через точку, соответствующую давлению переноса.

#### 4.3.2 Моделирование упаковки молекул диад TBDба в монослой

Согласно структурной формуле с учетом характерных длин связей и радиусов атомов была построена трехмерная модель отдельной молекулы диады TBDба. При моделировании учитывали также возможное влияние гидрофильных групп на структуру молекул на поверхности водной субфазы.

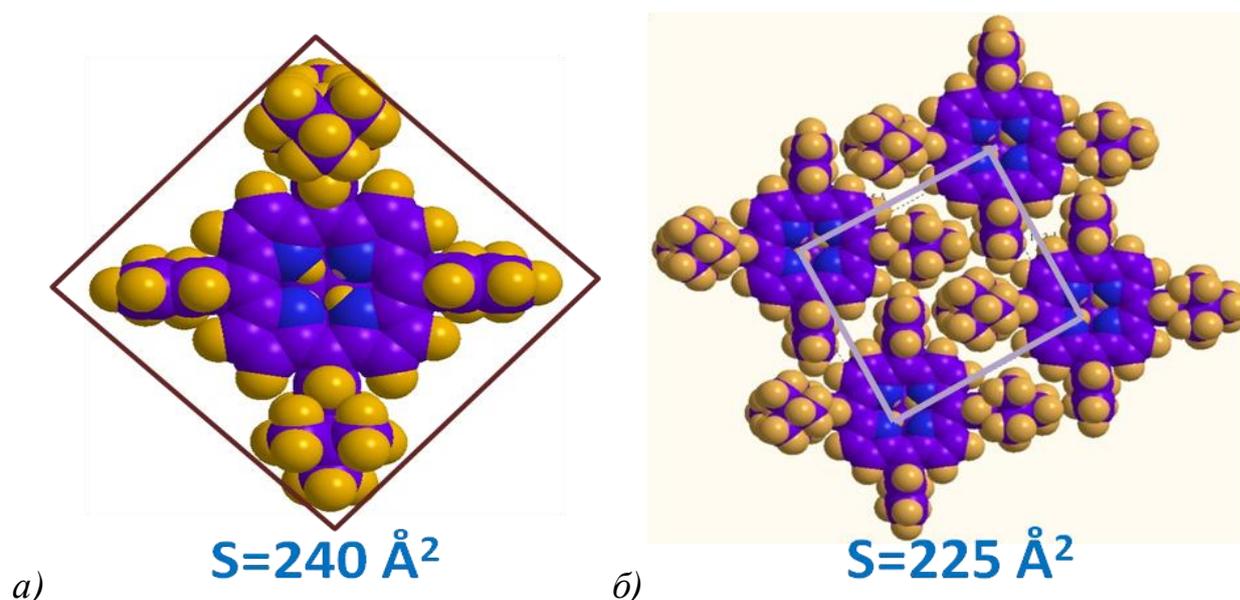
Для данной диады две гидрофильные группы OH- «пришиты» к фуллереновой части симметрично относительно оси перпендикулярной плоскости порфиринового кольца. Таким образом, было сделано предположение, что обе –OH группы встраиваются в локальную структуру водородных связей воды и молекулы ориентируются фуллереном к поверхности водной субфазы, при этом порфириновое кольцо располагалось параллельно границе раздела монослой/воздух (рис. 4.3).



**Рис.4.3.** Модель молекулы TBDба и ее ориентация на поверхности субфазы.

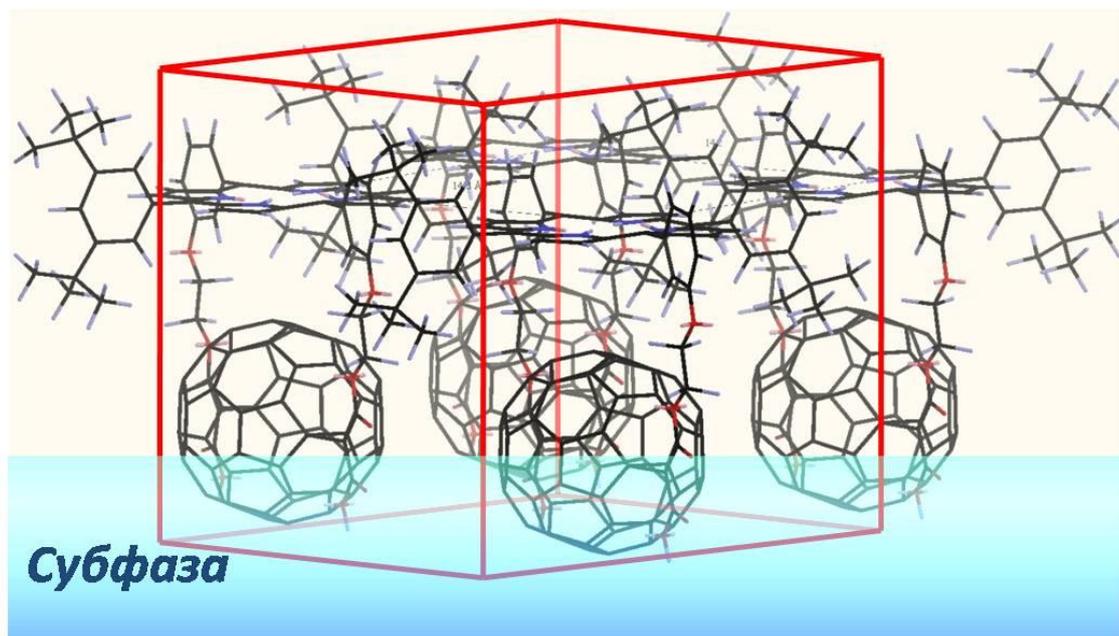
Оценка площади проекции молекулы на поверхность жидкой субфазы, в случае ориентации молекул порфириновым кольцом параллельно субфазе, полученная исходя из предположения, что молекулы упакованы в слое не

плотно, составила  $240 \text{ \AA}^2$  (рис. 4.4а), что превышает площадь на молекулу, определенную по изотерме сжатия. При наклоне молекул площадь, приходящаяся на молекулу в монослое, увеличивается. Было сделано предположение, что молекулы в слое упакованы плотно и предложено несколько вариантов упаковок молекул в монослое. Из возможных укладок диад в монослое была выбрана та, для которой площадь на молекулу соответствовала  $225 \text{ \AA}^2/\text{мол}$  (см. рис. 4.4б).



**Рис. 4.4.** а) Проекция отдельной молекулы диады ТВДба на поверхность водной субфазы; б) предложенная укладка молекул в монослое, в которой площадь на молекулу соответствует площади на молекулу, определенной по изотерме сжатия

Исходя из выбранной плотной укладки, была построена модель монослоя ТВДба на поверхности жидкой субфазы. В построенной модели была выделена триклинная элементарная ячейка (рис. 4.5) и рассчитаны ее параметры:  $a = 1.54$ ,  $b = 1.50$ ,  $c = 1.75$  нм,  $\alpha = 80.0^\circ$ ,  $\beta = 90.0^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$  (пространственная группа  $P_1$ ) и определены координаты атомов, входящих в элементарную ячейку (таблица 4.1).



**Рис. 4.5.** Модель упаковки молекул диад ТВДба в монослой и выбранная элементарная ячейка.

Таблица 4.1. Координаты атомов в элементарной ячейке монослоя ТВДба ( $a=1.54$  нм,  $b=1.50$  нм,  $c=1.75$  нм,  $\alpha=80.0^\circ$ ,  $\beta=90.0^\circ$ ,  $\gamma=90.0^\circ$ ).

атом	x	y	z
C	0.693	0.533	0.244
C	0.610	0.512	0.247
C	0.549	0.597	0.244
C	0.681	0.634	0.242
C	0.774	0.919	0.238
C	0.814	0.825	0.234
C	0.741	0.777	0.237
C	0.683	0.921	0.240
C	0.748	0.684	0.245
C	0.394	0.973	0.242
C	0.296	0.689	0.247
C	0.259	0.777	0.243
C	0.329	0.830	0.242
C	0.389	0.682	0.245
C	0.455	0.602	0.233
C	0.322	0.922	0.240
C	0.839	0.630	0.241
C	0.881	0.607	0.165
C	0.974	0.556	0.162
C	0.979	0.553	0.311
C	0.886	0.603	0.314
C	0.369	0.394	0.330
C	0.344	0.349	0.258
C	0.360	0.384	0.178
C	0.398	0.469	0.166

C	0.422	0.514	0.237
C	0.409	0.477	0.315
C	0.965	0.558	0.023
C	0.231	0.977	0.240
C	0.039	0.992	0.429
C	0.037	0.989	0.055
C	0.975	0.464	0.425
C	0.379	0.425	0.459
C	0.367	0.400	0.543
C	0.387	0.446	0.667
C	0.411	0.505	0.728
C	0.396	0.469	0.806
C	0.405	0.924	0.859
C	0.371	0.842	0.859
C	0.424	0.762	0.886
C	0.510	0.763	0.912
C	0.544	0.844	0.911
C	0.491	0.925	0.885
C	0.319	0.841	0.794
C	0.424	0.680	0.847
C	0.564	0.682	0.888
C	0.631	0.845	0.887
C	0.546	0.976	0.844
C	0.374	0.973	0.793
C	0.685	0.765	0.864
C	0.651	0.683	0.865
C	0.740	0.765	0.800
C	0.686	0.633	0.801
C	0.320	0.760	0.754
C	0.511	0.631	0.848
C	0.741	0.684	0.760
C	0.545	0.581	0.784

C	0.372	0.679	0.781
C	0.633	0.926	0.846
C	0.321	0.760	0.674
C	0.320	0.922	0.752
C	0.322	0.922	0.672
C	0.633	0.582	0.760
C	0.688	0.927	0.782
C	0.407	0.629	0.717
C	0.377	0.973	0.632
C	0.323	0.841	0.633
C	0.378	0.841	0.568
C	0.375	0.679	0.651
C	0.493	0.580	0.719
C	0.549	0.580	0.654
C	0.412	0.922	0.568
C	0.499	0.923	0.544
C	0.553	0.843	0.521
C	0.552	0.974	0.584
C	0.742	0.846	0.758
C	0.517	0.630	0.588
C	0.657	0.976	0.716
C	0.691	0.926	0.652
C	0.431	0.679	0.586
C	0.635	0.582	0.680
C	0.690	0.632	0.640
C	0.432	0.760	0.545
C	0.519	0.761	0.521
C	0.639	0.925	0.586
C	0.639	0.844	0.547
C	0.572	0.681	0.548
C	0.744	0.846	0.678
C	0.743	0.683	0.680

C	0.658	0.682	0.574
C	0.744	0.764	0.639
C	0.692	0.763	0.573
C	0.384	0.074	0.239
C	0.466	0.093	0.237
C	0.526	0.009	0.238
C	0.620	0.001	0.231
C	0.046	0.063	0.240
C	0.093	0.050	0.166
C	0.187	0.001	0.165
C	0.188	0.003	0.315
C	0.095	0.052	0.314
C	0.043	0.079	0.093
C	0.046	0.081	0.386
C	0.656	0.087	0.232
C	0.669	0.138	0.160
C	0.699	0.227	0.169
C	0.714	0.264	0.247
C	0.703	0.212	0.320
C	0.668	0.125	0.309
C	0.102	0.144	0.424
C	0.099	0.141	0.052
C	0.686	0.186	0.450
C	0.700	0.210	0.532
C	0.681	0.157	0.654
C	0.650	0.100	0.713
C	0.670	0.130	0.791
C	0.515	0.025	0.778
C	0.428	0.024	0.753
C	0.570	0.025	0.714
C	0.430	0.024	0.672
C	0.518	0.024	0.648

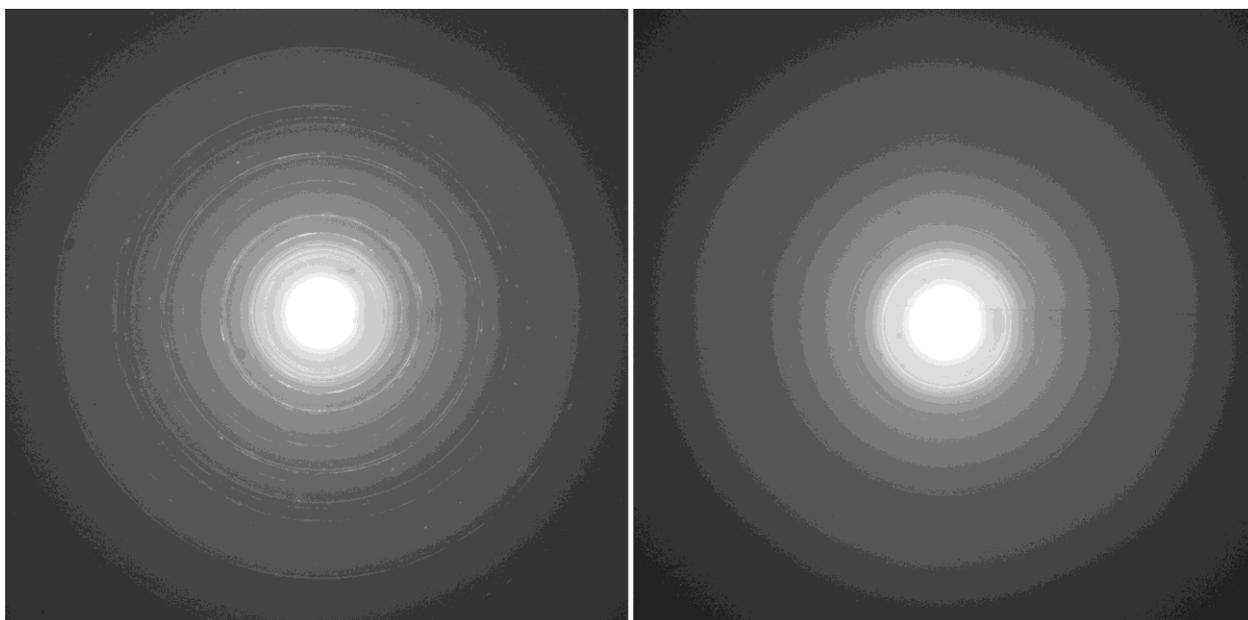
C	0.950	0.132	0.108
C	0.128	0.444	0.370
C	0.039	0.587	0.424
N	0.591	0.669	0.243
N	0.669	0.836	0.242
N	0.482	0.936	0.244
N	0.407	0.771	0.244
O	0.354	0.366	0.404
O	0.396	0.466	0.591
O	0.358	0.379	0.685
O	0.367	0.402	0.823
O	0.419	0.518	0.864
O	0.713	0.244	0.393
O	0.669	0.144	0.579
O	0.716	0.220	0.673
O	0.705	0.194	0.806
O	0.648	0.085	0.853

#### 4.4 ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МОНОСЛОЕВ ДИАДЫ TBD6A МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Методом электронографии исследовались монослои диады TBD6a, перенесенные на медные сеточки, покрытые тонкой углеродной пленкой.

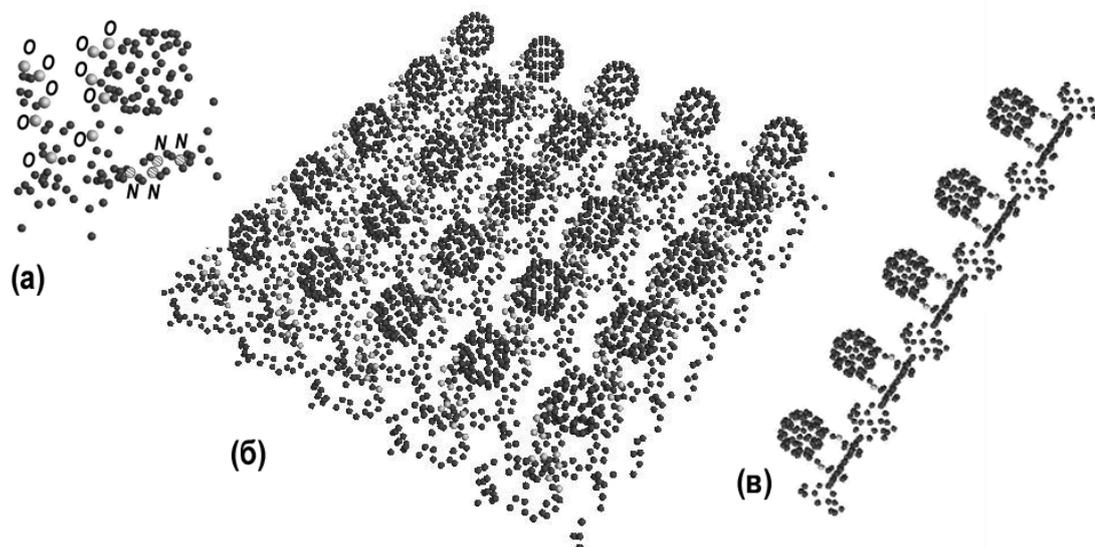
Для анализа экспериментальных данных были построены теоретические электронограммы на основании предложенной в пункте 4.3 модели укладки молекул в монослое с учетом выбранной элементарной ячейки. Построение теоретических электронограмм проводилось в программе JEMS.

Картина электронной дифракции, полученная от монослоя диады TBD6a, перенесенного на медную сеточку, покрытую углеродом, представлена на рис.4.6. На основе предложенной модели монослоя на экспериментальной электронограмме удалось идентифицировать 3 четких, хотя и сильно уширенных, диффузных кольца и два кольца с очень слабой интенсивностью, и определить рефлексы, вносящие существенный вклад в интенсивность этих колец благодаря большому структурному фактору.



**Рис.4.6** Электронограммы от разных участков осажденного методом Ленгмюра-Шеффера на углеродную пленку монослоя TBD6a

Экспериментальные электронограммы (рис.4.6), полученные от слоя, перенесенного на углеродную подложку, содержат как кольца, так и точечные рефлексы, что означает присутствие в осажденной пленке двумерных и трехмерных структур, т.е. монослоя и нанокристаллов TBDба.

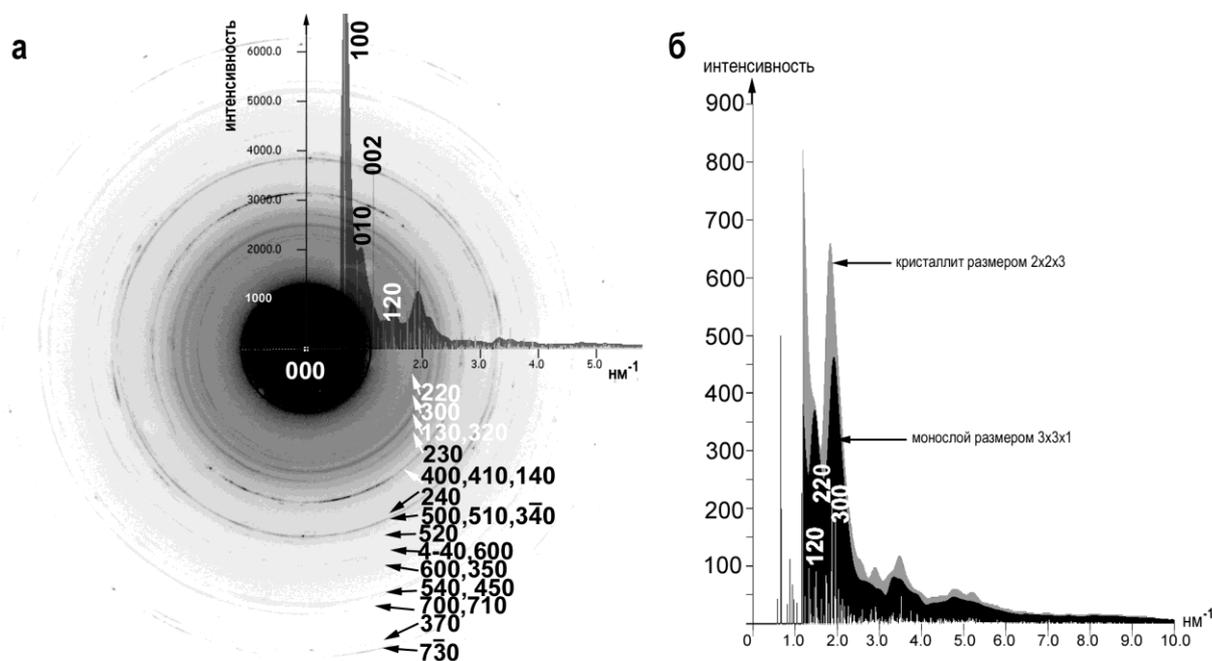


**Рис.4.7.** Модель расположения атомов в элементарной ячейке в расчетах дифракционных картин (а), домен TBDба размером  $5 \times 5 \times 1$  элементарных ячеек, вид в перспективе (б) и вдоль направления  $[010]$  (в).

Таким образом, в моделировании картин электронной дифракции необходимо было учесть структуру монослоя, в котором присутствуют нанокристаллы. Монослой строился путем присоединения элементарных ячеек друг к другу в направлениях  $x$  и  $y$ . После чего по такой модели рассчитывалась кольцевая электронограмма, и сравнивались положения и интенсивности рефлексов с экспериментальными.

На рис.4.7 представлены: используемая для расчетов модель молекулы TBDба (рис.4.7а) с указанием атомов углерода, кислорода и азота (атомы водорода не учитывали); кристаллический домен размером  $5 \times 5$  элементарных ячеек – вид в перспективе и вдоль направления  $[010]$  (рис.4.7б, в). На рис. 4.8а показано сравнение профиля интенсивности (от областей размером  $5 \times 5 \times 1$  ячеек) с экспериментальной электронограммой от осажденного моно-

слоя TBDBa (полосками на профиле отмечена теоретическая порошковая диаграмма). 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  $XY0$  параллельно подложке.



**Рис. 4.8.** Сравнение экспериментальной электронограммы и рассчитанной для модели монослоя  $5 \times 5 \times 1$  элементарных ячеек (а) и сравнение с суммарным профилем электронограммы от смешанного слоя кристаллических доменов размером  $3 \times 3 \times 1$  с кристаллитами размером  $2 \times 2 \times 3$  элементарных ячеек (б).

На экспериментальных электронограммах имеется рефлекс 120, который отсутствовал на электронограмме, рассчитанной от чистого монослоя. (рис.4.8а). Было сделано предположение о том, что при формировании монослоя и/или при переносе методом Ленгмюра-Шеффера может происходить в некоторых местах образование 3D кристаллитов исследуемой диады и рассчитали дифракционную картину от кристалликов, состоящих из  $2 \times 2 \times 3$  и  $3 \times 3 \times 1$  ячеек. На профилях от этих моделей можно видеть, что в случае «объемного» кристаллита появляется рефлекс 120 (рис.4.8б).

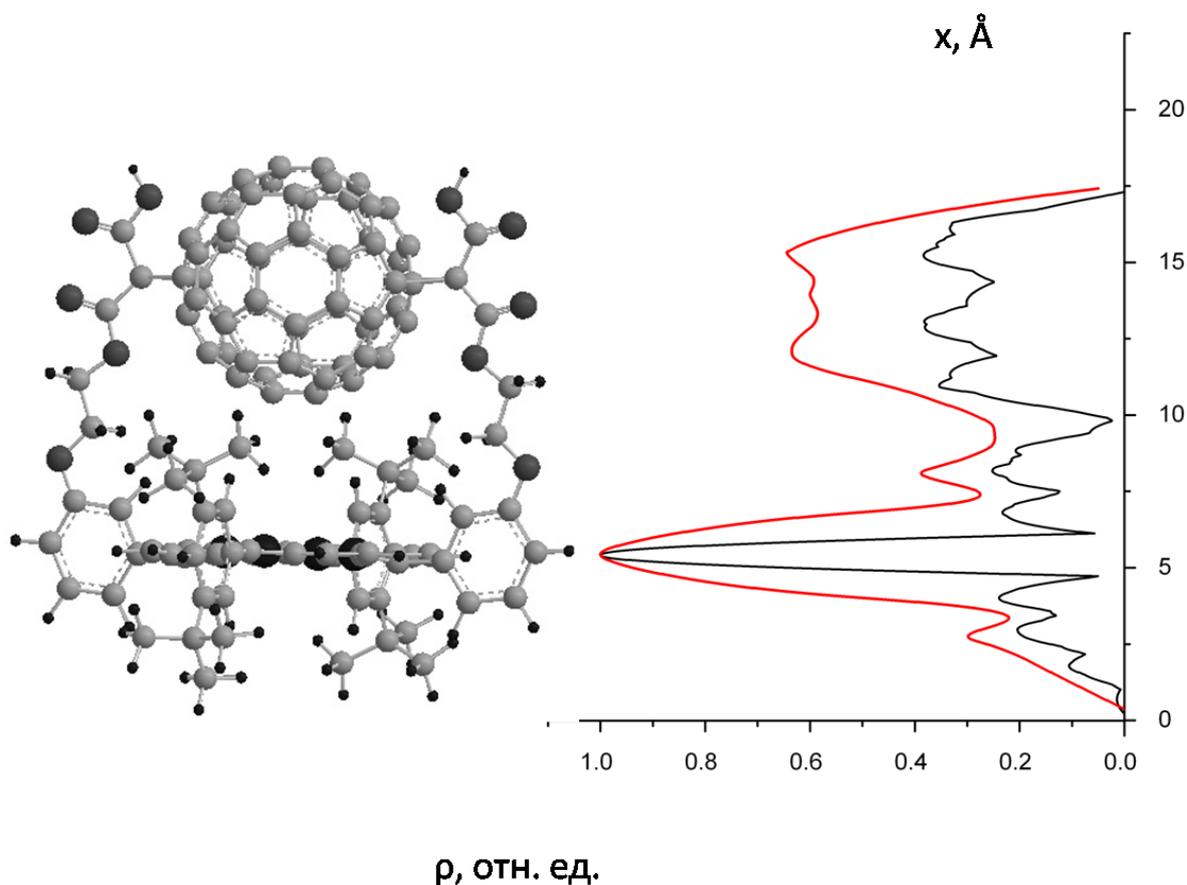
#### 4.5 ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ МОНОСЛОЕВ ДИАДЫ ТВД6А МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ

Для определения наличия преимущественной ориентации молекул в монослое, методом рентгеновской рефлектометрии, были проведены исследования пленок диады ТВД6а на кремниевых подложках.

Измерения методом рентгеновской рефлектометрии проводились на дифрактометре SmartLab (ИК РАН), источник - рентгеновская трубка с вращающимся Cu анодом. Для монохроматизации и коллимации пучка использовалось зеркало Гебеля и двукратный монохроматор Ge-220. Параметры съемки: угловой шаг  $\Delta\Theta = 0.015^\circ$ , время накопления в точке  $t=6$  сек.

На основе проведенного молекулярного моделирования как отдельной молекулы диады ТВД6а, так и упаковки молекул в соответствии с данными изотермы сжатия, описанном в п. 4.2 была построена модель распределения электронной плотности в монослое диад. При построении модели распределения электронной плотности были учтены ковалентные радиусы атомов каждого типа (с точностью до  $0.01 \text{ \AA}$ ). В модели допускалась, что электронная плотность постоянна по объему атома, а каждый атом моделировался шаром с соответствующим ковалентным радиусом. С помощью написанного алгоритма на основании данных о координатах и типов атомов в модели по оси, перпендикулярной подложке, были рассчитаны теоретические профили распределения электронной плотности, действительной и мнимой компонент поляризуемости как описано в п. 2.5.3.

На рис. 4.9 представлена рассчитанная модель профиля распределения электронной плотности и ее усреднение, которое проводится с учетом того, что монослой диад лежит на неидеальной подложке, обладающей шероховатостью.



**Рис. 4.9.** Расположение атомов в модели молекулы диады TBDba и профиль распределения электронной плотности по высоте молекулы TBDba – черная линия рассчитанный по модели, красная - усредненный с учетом шероховатости.

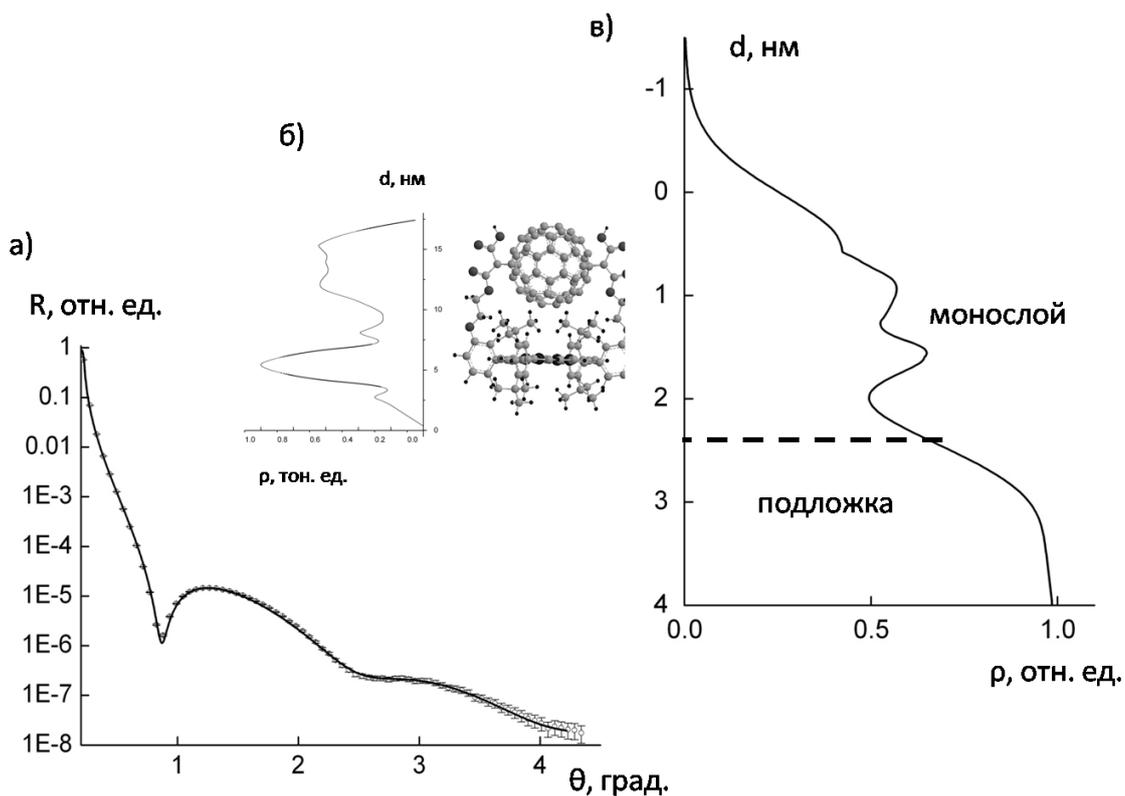
В полученной модели профиля распределения электронной плотности можно выделить несколько областей размером около  $3\text{Å}$ , отличающихся по составу и плотности, то есть и по электронной плотности. Таким образом, полученная модель распределения электронной плотности была приведена к виду слоистой системы. Полученная слоистая модель, которая использовалась как стартовая для обработки данных рентгеновской рефлектометрии, представлена в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Параметры стартовой слоистой модели монослоя молекул диад TBDba на Si подложке для обработки данных рентгеновской рефлектометрии.

№	Состав	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Толщина, нм
1	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	207.21	0.47
2	C <sub>38</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub>	1411.61	0.3
3	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	467.26	0.3
4	C <sub>25</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	914.84	0.3
5	C <sub>29</sub> O <sub>5</sub>	954.19	0.3
6	C <sub>18</sub> H <sub>8</sub> O	560.71	0.25
7	SiO <sub>2</sub>	2.3	1.5
8	Si	2.33	-

На основании стартовой модели произведен поиск профиля электронной плотности, соответствующего минимуму функции оценки расхождения расчетных и экспериментальных угловых зависимостей (функция «хи-квадрат»). Для кривой рентгеновской рефлектометрии от восстановленного профиля электронной плотности монослоя DHDbae была рассчитана функция оценки расхождения теоретических и экспериментальных угловых зависимостей, описанная в гл. 2, при этом значение получилось равным :  $\chi^2 = 2.53$ . При расчете величин «хи-квадрат» проводилось суммирование невязки между экспериментальными и расчетными данными, начиная со значения угла падения пучка на образец 0.5 °.

Экспериментальная и расчетная кривые рентгеновской рефлектометрии, представлены на рис. 4.10а.



**Рис. 4. 10** а) кривая рентгеновской рефлектометрии от монослоя диад TBDBa на Si подложке; б) –рассчитанный профиль распределения электронной плотности по высоте молекулы TBDBa в) – профиль распределения электронной плотности по глубине монослоя восстановленный по кривой рефлектометрии

С целью определения ориентации молекул в монослоях диад TBDBa теоретические профили распределения электронной плотности, полученные в результате моделирования, сравнивались с экспериментальными, полученными по данным рентгеновской рефлектометрии. На теоретическом профиле распределения электронной плотности диады TBDBa (см. Рис.4.9) видны две области: узкий и высокий пик, соответствующий порфириновому кольцу; широкий пик, с меньшей амплитудой, соответствующий фуллерену. Сравнение теоретического и восстановленного из эксперимента профилей распределения электронной плотности от монослоя диады TBDBa (Рис 4.10) указывает на то, что молекулы располагаются порфириновым кольцом к подложке, а фуллереном к границе раздела воздух/пленка. Такое расположение свиде-

тельствует о сохранении ориентации молекул TBDба, имеющих гидрофильные группы в фуллереновой части молекулы, при переносе их методом Ленгмюра-Шеффера.

Из восстановленного профиля электронной плотности видно, что толщины монослоев диад TBDба составляют около 22 Å. Толщина пленок диад по восстановленному профилю электронной плотности получилась несколько больше, чем для модельного монослоя. Это можно объяснить как наличием шероховатости подложки и наследованием ее органической пленкой, так и вкладом в шероховатость небольшого числа трехмерных кристаллитов, наличие которых было показано в п. 4.2.

Таким образом, исследования пленок диад TBDба методом рентгеновской рефлектометрии показали наличие преимущественной ориентации диад в монослое. Полученная ориентация соответствует химической структуре молекул, расположению ее гидрофильной частью ближе к субфазе при формировании монослоя, и сохранению ориентации при его переносе на кремниевую подложку методом ЛШ. Полученная ориентация молекул диад в монослое также согласуется с исследованием фотовольтаических откликов от монослоя диады TBDба методом МЗС (см. п. 1.4).

Большее значение  $\chi^2$  для монослоя диады TBDба по сравнению с монослоем диады DHDбее, а так же большее различие между экспериментальной и модельной толщиной пленки может указывать на то, что монослой диад TBDба менее однороден, в нем имеется большее количество трехмерных областей. Это можно объяснить тем, что в молекуле TBDба гидрофильные группы располагаются ближе к фуллереновой части, в то время как в диаде DHDбее гидрофильные группы расположены так, что на поверхности субфазы она ориентируется порфириновым кольцом к субфазе. Таким образом, можно сделать предположение о том, что при расположении молекулы фуллереном к субфазе уменьшается степень однородности монослоя, единая ориентация диад несколько нарушается.

#### 4.6 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Монослои порфирина-фуллереновой диады TBDba были сформированы на поверхности водной субфазы и перенесены на твердые подложки методом Ленгмюра-Шеффера. В процессе формирования монослоя была получена изотерма сжатия, по которой определена площадь, приходящаяся на молекулу в монослое на твердой подложке ( $225 \text{ \AA}^2/\text{мол}$ ).

Проведены исследования монослоев порфирина-фуллереновой диады TBDba с использованием методов молекулярного моделирования, брьюстеровской микроскопии, дифракции электронов, рентгеновской рефлектометрии.

Исследования процесса формирования монослоя диады TBDba на поверхности жидкости методом брьюстеровской микроскопии показали, что отдельные домены по мере поджатия монослоя до давления  $15 \text{ мН/м}$  формируют стабильный однородный монослой с включением трехмерных областей, причем общая площадь дефектов больше, чем в случае монослоя диады DHDbee.

Построена модель отдельной молекулы, на основании которой предложена плотная упаковка молекул в монослое в согласии с данными изотермы сжатия. В предложенной модели выделена элементарная ячейка.

Исследования монослоев диады TBDba методом дифракции электронов показали, что в монослое формируется пластинчатая текстура, при этом молекулы ориентируются длинной осью перпендикулярно подложке. Анализ дифракционных картин показал, что при переносе в некоторых областях пленки возможно формирование трехмерных кристаллов. Определены параметры ячейки кристаллических доменов:  $a = 1.54$ ,  $b = 1.50$ ,  $c = 1.75$  нм,  $\alpha = 80.0^\circ$ ,  $\beta = 90.0^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$  (пространственная группа P1). Кристаллическая структура доменов соответствует предложенной модели.

Методом рентгеновской рефлектометрии определен профиль распределения электронной плотности в монослое диад, перенесенном на кремниевую

подложку. 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. Наличие такой ориентации диад соответствует фотовольтаическим откликам от монослоев TBD6a.

## ВЫВОДЫ И ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Проведена отработка условий формирования и получены образцы для проведения структурных исследований монослоев порфирин-фуллереновых диад на поверхности жидкости и их переноса на твердые подложки методами ЛБ и ЛШ.

2. Применен комплексный подход к исследованию тонких органических пленок, который позволяет за счет применения 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 наноуровне.

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 брюстеровской микроскопии, показавшие формирование однородных 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. Показано формирование в монослоях пластинчатой текстуры, то есть поликристалла, с преимущественной ориентацией доменов направлением [001] перпендикулярно подложке с присутствием малых трехмерных областей с ближним порядком в расположении молекул. 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,  $\alpha = 89.6^\circ$ ,  $\beta = 90.0^\circ$ ,  $\gamma = 91.0^\circ$ .

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 ТВДба 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.

## ЛИТЕРАТУРА

- 
- [1] Dultsev F.N., Fioroni M.T., Blackburn J.M., Abell C., Ostanin V.P., Kle-  
nerman D., Direct and quantitative detection of bacteriophage by "hearing"  
surface detachment using a quartz crystal microbalance. // *Anal.Chem.* –  
2001 – V.73 – P. 3935-3939.
- [2] Giess F., Friedrich M.G., Heberle J., Naumann R., Knoll W., The Protein-  
Tethered Lipid Bilayer: A Novel Mimic of the Biological Membrane // *Bi-  
ophys. J.* - 2004. - 87. - P.3213-3220.
- [3] Hagfeldt A., Grätzel M., Molecular Photovoltaics // *Acc. Chem. Res.* – 2000  
- Vol. 33. – P.269-277
- [4] Peumans P., Yakimov A., Forrest S., Small molecular weight organic thin-  
film photodetectors and solar cells. // *J. Appl. Phys.* – 2003 - Vol. 93(7) –  
P.3693-3723;
- [5] Kamat P. V., Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architec-  
tures for Solar Energy Conversion. // *J. Phys. Chem. C* – 2007 – V.111(7) –  
P.2834-2860
- [6] Huang X.-J., Choi Y.-K., Chemical sensors based on nanostructured mate-  
rials // *Sensors and Actuators B* – 2007. - Vol. 122. – P.659-671;
- [7] Borisov S.M., Wolfbeis O.S., Optical Biosensors, // *Chem. Rev.* – 2008 -  
Vol. 108(2), - P.423-461
- [8] Michael G. Walter, Alexander B. Rudineb and Carl C. Wamser, Porphyrins  
and phthalocyanines in solar photovoltaic cells // *J. Porphyrins Phthalocya-  
nines* – 2010. – 14. – P.759–792
- [9] <http://www.daysru.com/news/36831-philips-predstavila-novye-svetodiody>
- [10] <http://www.fujifilm.com/news/n130611.html>

- 
- [11] Barbara P. F., Meyer T. J., Ratner M. A., Contemporary issues in electron transfer research. // *J. Phys. Chem.* – 1996 - Vol. 100 - P.13148-13168.
- [12] Alan J. Heeger. Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. // *Synthetic Metals* – 2002 -125(1). – P.23-42.
- [13] Peumans P., Yakimov A., Forrest S. R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells // *J. Appl. Phys.* – 2003 – 93 – P.3693-3723.
- [14] Riccardo Po, Michele Maggini, and Nadia Camaioni, Polymer Solar Cells: Recent Approaches and Achievements // *J. Phys. Chem. C* – 2010 - V.114. – P. 695–706
- [15] Органические и гибридные наноматериалы: тенденции и перспективы. монография под ред. В.Ф. Разумсова, М.В. Ключева. // Иваново. - Иван. гос. ун-т, 2013, 512 с.
- [16] Паращук Д. Ю., Кокорин А. И. Современные фотоэлектрические и фотохимические методы преобразования солнечной энергии. // *Рос. хим. ж.* – 2008. - т. LII, № 6 – С.107-117
- [17] Brabec C.J., Cravino A., Meissener D., Sariciftci N.S., Fromherz T., Rispen M.T., Sanchez L., Hummelen J.C. Origin of the Open Circuit Voltage of Plastic Solar Cells // *Adv. Funct. Mater.* - 2001. - Vol. 11(5) - P.374
- [18] Shaheen S.E., Ginley D.S., Jabbour G.E. Organic-based photovoltaics: toward low-cost power generation // *MRS Bullet.* - 2005. - V. 30. - P.10-15.
- [19] Jenny Nelson, Organic photovoltaic films. // *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* – 2002 – V.6(1) – P. 87-95
- [20] Tang C. W., Two-layer organic photovoltaic cell // *Appl. Phys. Lett.* – 1986. – V.48. – P.183-185
- [21] Tracey M. Clarke and James R. Durrant, Charge Photogeneration in Organic Solar Cells.// *Chem. Rev.* – 2010. – 110. – P.6736–6767

- 
- [22] The Porphyrin Handbook; Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R. Eds. // Academic Press: San Diego, CA, 2003; Vols. 11 20.
- [23] Peumans P.; Bulovic V.; Forrest S. R. Efficient photon harvesting at high optical intensities in ultrathin organic double-heterostructure photovoltaic diodes // *Appl. Phys. Lett.* – 2000. – V. 76. – P.2650-2652
- [24] Rim S.-B., Zhao S., Scully S. R., McGehee M. D., An effective light trapping configuration for thin-film solar cells // *Appl. Phys. Lett.* – 2008 –V.91. - 243501
- [25] Xue J., Rand B. P., Uchida S., Forrest S. R., Organic Doble-Heterostructure Photovoltaic Cells Employing Thick Tris (acetylacetonato) ruthenium (III) Exciton-Blocking Layers // *Ad . Mater.* – 2005. – V.17(22) – P. 2714-2718
- [26] Xue J., Uchida S., Rand B. P., Forrest S. R., Asymmetric tandem organic photovoltaic cells with hybrid planar-mixed molecular heterojunctions // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – V.85(23) – P.5757 -5759
- [27] Verreet B., Schols S., Cheyns D., Rand B. P., Gommans H., Aernouts T., Heremans P., Genoe J., The characterization of chloroboron (III) subnaphthalocyanine thin films and their application as a donor material for organic solar cells. // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V.19. – P. 5295-5297
- [28] Ma B., Woo C., Miyamoto Y., Frechet J.M.J., Solution Processing of a Small Molecule Subnaphthalocyanine for Efficient Organic Photovoltaic Cells. // *J. Chem. Mater.* – 2009. – V.21 – P. 1413-1417
- [29] Silvestri F., Irwin M. D., Beverina L., Facchetti A., Pagani G. A., Marks T. J., Efficient squaraine-based solution processable bulk-heterojunction solar cells. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V.130. – P.17640-17641.
- [30] Sarangerel K., Ganzorig C., Fujihira M., Sakomura M., Ueda K., Influence of the Work Function of Chemically Modified Indium–Tin–Oxide Elec-

- 
- trodes on the Open-circuit Voltage of Heterojunction Photovoltaic Cells // Chem. Lett. – 2008. – V. 37. – P.778.
- [31] Taima T., Sakai J., Yamanari T., Saito K., Annealing effect in the sexithiophene: C70 small molecule bulk heterojunction organic photovoltaic cells. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells – 2009. – V.93. – P.1149-1153
- [32] Sirringhaus H., Friend R. H., Li X. C., Moratti S. C., Holmes A. B., Feeder N. Bis(dithienothiophene) organic field-effect transistors with a high ON/OFF ratio. // Appl. Phys. Lett. - 1997. - V. 71(26). - P. 3871-3873.
- [33] Alexander W. Hains, Ziqi Liang, Michael A. Woodhouse, and Brian A. Gregg, Molecular Semiconductors in Organic Photovoltaic Cells. // Chem. Rev. – 2010. – V. 110. – P.6689–6735
- [34] Katz H. E., Johnson J., Lovinger A. J., Li W., Naphthalenetetracarboxylic diimide-based n-channel transistor semiconductors: Structural variation and thiol-enhanced gold contacts // J. Am. Chem. Soc. – 2000. –V.122, P.7787-7792
- [35] Drechsel J., Mannig B., Kozlowski F., Gebeyehu D., Werner A., Koch M., Leo K., Pfeiffer M. High efficiency organic solar cells based on single or multiple PIN structures // Thin Solid Films. - 2004. - Vol. 45. - P. 515-517
- [36] Troshin P.A., Koeppe R., Peregudov A.S., Peregudova S.M., Egginer M., Lyubovskaya R.N., Sariciftci N.S. Supramolecular Association of Pyrrolidinofullerenes Bearing Chelating Pyridyl Groups and Zinc Phthalocyanine for Organic Solar Cells // Chem. Mater. - 2007. - Vol. 19(22). - P. 5363
- [37] Li G., Shrotriya V., Huang J., Yao Y., Moriarty T., Emery K., Yang Y. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends // Nat. Mater. - 2005. - Vol. 4. - P.864-868
- [38] Kim Y., Cook S., Tuldhar S.M., Choulis S.A., Nelson J., Durrant J.R., Bradley D.D.C., Giles M., McCulloch I., Ha C.-S., Ree M. A strong regioregular-

- 
- ity effect in self-organizing conjugated polymer films and high-efficiency polythiophene:fullerene solar cells // *Nat. Mater.* - 2006. - Vol. 5. - P.197-203
- [39] Zhao G., He Y., Li Y. 6.5% Efficiency of Polymer Solar Cells Based on poly(3-hexylthiophene) and Indene-C60 Bisadduct by Device Optimization // *Advanced Materials.* - 2010. - Vol. 22. - P.4355-4358
- [40] He Y., Chen H.-Y., Hou J., Li Y. Indene-C60 Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells // *J. Am. Chem. Soc.* - 2010. - Vol. 132(4). - P.1377-1382
- [41] He Y., Zhao G., Peng B., Li Y. High-Yield Synthesis and Electrochemical and Photovoltaic Properties of Indene-C70 Bisadduct // *Advanced Functional Materials.* - 2010. - Vol. 20. - P.3383-3389
- [42] Yu G., Pakbaz K., Heeger A.J. Semiconducting polymer diodes: Large size, low cost photodetectors with excellent visible ultraviolet sensitivity // *Appl. Phys. Lett.*-1994.-V. 64.-№ 25.-P. 3422—3424
- [43] Moule A.J., Meerholz K. Controlling Morphology in Polymer-Fullerene Mixtures // *Adv. Mater.* - 2008. - V. 20. - P. 240—245
- [44] Bundgaard E., Krebs F.C. Low band gap polymers for organic photovoltaics. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* - 2007. - V. 91(11). - P. 954—985
- [45] Kymakis E., Amaratunga G.A.J. Photovoltaic cells based on dye-sensitisation of single-wall carbon nanotubes in a polymer matrix // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* - 2003. - V. 80(4). - P. 465—472.
- [46] Bakulin A.A., Elizarov S.G., Ozimova A.E., Paraschuk D.Yu., Novikov Yu.N., Arnautov S.A., Nechvolodova E.M. Photoinduced charge transfer in MEH-PPV/Pt0,75C60 donor-acceptor blends. // *Functional Materials.* - 2006. - V. 13(3) - P. 492—497

- 
- [47] Hadipour A., De Boer B., Blom P.W.M. Organic Tandem and Multi-Junction Solar Cells. // *Adv. Funct. Mater.*, - 2008, V. 18(2). - P.169—181
- [48] Vasiliev R.B., Dorofeev S.G., Dirin D.N., Belov D.A., Kuznetsov T.A. Synthesis and optical properties of PbSe and CdSe colloidal quantum dots capped with oleic acid // *Mendeleev Commun.* – 2004. – V.14(4). - P. 169—171.
- [49] Gratzel M., Photoelectrochemical Cells // *Nature.* – 2001- V.414. – P.338-344.
- [50] Gratzel M., Photovoltaic performance and long-term stability of dye-sensitized mesoscopic solar cells // *C. R. Chim.* – 2006. – V.9. – P.578–583.
- [51] Zukalova M., Zukal A., Kavan L., Nazeeruddin M. K., Liska P., Gratzel M., Organized mesoporous TiO<sub>2</sub> films exhibiting greatly enhanced performance in dye-sensitized solar cells // *Nano Lett.* – 2005. – V.5(9). – P.1789–1792.
- [52] Wei M. D., Konishi Y., Zhou H. S., Yanagida M., Sugihara H., Arakawa H., Highly efficient dye-sensitized solar cells composed of mesoporous titanium dioxide // *J. Mater. Chem.*, - 2006, - V.16, - P.1287–1293.
- [53] K. Hara, M. Kurashige, Y. Dan-oh, C. Kasada, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama and H. Arakawa, Design of new coumarin dyes having thiophene moieties for highly efficient organic-dye-sensitized solar cells. // *New J. Chem.*, 2003, 27, 783–785.
- [54] Li S. L., Jiang K. J., Shao K. F., Yang L. M., Novel organic dyes for efficient dye-sensitized solar cells. // *Chem. Commun.* - 2006. V.26 – P.2792–2794
- [55] Liddell P. A., Sumida J. P., Macpherson A. N., Noss L., Seely G. R., Clark K. N., Moore A. L., Moore T. A., Gust D., Preparation and photophysical studies of porphyrin-C<sub>60</sub> dyads. // *Photochem. Photobiol.* – 1994. – V.60. – P.537-541.

- 
- [56] Fukuzumi, S., Kojima T. J., Photofunctional nanomaterials composed of multiporphyrins and carbon-based  $\pi$ -electron acceptors. // *Mater. Chem.* – 2008. – V.18, - P.1427.
- [57] Imahori H., Fukuzumi S., Porphyrin- and Fullerene-Based Molecular Photovoltaic Devices // *Ad . Funct. Mater.* – 2004. – V.14(6), P. 525-536
- [58] Bauer P., Wietasch H., Lindner S. M., Thelakkat M. Synthesis and characterization of donor-bridge-acceptor molecule containing tetraphenylbenzidine and perylene bisimide // *Chem. Mater.* - 2007, V. 19. –P. 88-94
- [59] Imahori H., Tkachenko N. V., Vehmanen V., Tamaki K., Lemmetyinen H., Sakata Y., Fukuzumi S., An Extremely Small Reorganization Energy of Electron Transfer in Porphyrin–Fullerene Dyad // *J. Phys. Chem. A*, - 2001. – V.105(10). – P.1750-1756
- [60] Lemmetyinen H., Kumpulainen T., Niemi M., Efimov A., Ranta J., Stranius K., Tkachenko N. V., Independence and inverted dependence on temperature of rates of photoinduced electron transfer in double-linked phthalocyanine–fullerene dyads // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2010. – V. 9, P.949-959
- [61] Marcus R. A., Electron transfer reactions in chemistry. Theory and experiment. // *Rev. Mod. Phys.*, - 1993. – V.65 – P.599-610
- [62] F. D'Souza, Chitta R., Sandanayaka A. S. D., Navaneetha K. Subbaiyan, Lawrence D'Souza, Araki Y., Osamu Ito, Supramolecular Carbon Nanotube-Fullerene Donor–Acceptor Hybrids for Photoinduced Electron Transfer // *J. Am. Chem. Soc.*, - 2007. – V.129 – P.15865-15871.
- [63] Araki Y., Chitta R., Sandanayaka A. S. D., Langenwalter K., Gadde S., Zandler M. E., Ito O., D'Souza F., Self-Assembled Supramolecular Ferrocene–Fullerene Dyads and Triad: Formation and Photoinduced Electron Transfer. // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V.112. – P.2222-2229.

- 
- [64] Tkachenko N. V., Vehmanen V., Nikkanen J.-P., Yamada H., Imahori H., Fukuzumi S., Lemmetyinen H., Porphyrin–fullerene dyad with a long linker: formation of charge transfer conformer in Langmuir–Blodgett film // *Chem. Phys. Lett.* – 2002. – V.366, P. 245-252
- [65] Ikonen M., Sharonov A., Tkachenko N.V., Lemmetyinen H. The kinetics of charges in dry bacteriorhodopsin Langmuir-Blodgett films – an analysis and comparison of electrical and optical signals/ *Adv. mater. for optics and electronics.* - 1993. - V.2. - P.211-220
- [66] Степаненко С.Н., Тамеев А.Р., Ванников А.В., Shih-Jie Lin, An-Chung Su и U-Ser Jeng. Структура и электропроводность композиционных пленок из поли-N-винилкарбазола с добавлением одностенных углеродных нанотрубок // *Химия высоких энергий.* – 2013. – Т. 47, № 2. - С. 1-6.
- [67] Светличный В.М., Александрова Е.Л., Мягкова Л.А., Матюшина Н.В., Некрасова Т.Н., Тамеев А.Р., Степаненко С.Н., Ванников А.В., Кудрявцев В.В. Фотофизические свойства индоло[3,2-b]карбазолов — перспективного класса материалов для оптоэлектроники // *Физика и техника полупроводников.* – 2010. – Т.44 (12). - С.1629-1635.
- [68] Светличный В.М., Александрова Е.Л., Мягкова Л.А., Матюшина Н.В., Некрасова Т.Н., Смыслов Р.Ю., Тамеев А.Р., Степаненко С.Н., Ванников А.В., Кудрявцев В.В. Фото- и электрофизические свойства полифенилхинолинов, содержащих фрагменты карбазола или индоло[3, 2-b]карбазола - новых материалов для оптоэлектроники // *Физика и техника полупроводников.* – 2011. – Т. 45(10). - С.1392-1398.
- [69] Алексеева О.В., Багровская Н.А., Кузьмин С.М., Носков А.В., Мелихов И.В., Рудин В.Н. Влияние добавок фуллерена на структуру полистирольных пленок // *Журнал аналитической химии.* -2009. – Т.83(7). – С.1320-1326

- 
- [70] Ma W., Yang C., Gong X., Lee K., Heeger, A. J. Thermally Stable, Efficient Polymer Solar Cells with Nanoscale Control of the Interpenetrating Network Morphology // *Ad . Funct. Mater.* – 2005. – V.15(10). – P.1617-1622.
- [71] Erb T., Zhokhavets U., Gobsch G., Raleva S., Stuhn B., Schilinsky P., Waldauf C., Brabec C. J., Correlation Between Structural and Optical Properties of Composite Polymer/Fullerene Films for Organic Solar Cells // *Ad . Funct. Mater.* – 2005. – V.15(7). – P.1193-1196.
- [72] Ko, C.-J.; Lin, Y.-K.; Chen, F.-C. Microwave Annealing of Polymer Photovoltaic Devices // *Ad . Mater.* – 2007. – V. 19(21). – P. 3520-3523.
- [73] Yoshikawa O., Sonobe T., Sagawa T., Yoshikawa S., Single mode microwave irradiation to improve the efficiency of polymer solar cell based on poly(3-hexylthiophene) and fullerene derivative // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94. – P.083301.
- [74] Mihailetschi V. D., Xie H. X., de Boer B., Koster L. J.A., Blom P. W. M., Charge Transport and Photocurrent Generation in Poly(3-hexylthiophene): Methanofullerene Bulk-Heterojunction Solar Cells // *Ad. Funct. Mater.* – 2006. – V. 16(5) – P.699-708.
- [75] Mihailetschi, V. D.; Xie, H. X.; de Boer, B.; Popescu, L. M.; Hummelen, J. C.; Blom, P. W. M.; Koster, L. J. A. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 89, 012107.
- [76] Shrotriya, V.; Yao, Y.; Li, G.; Yang, Y., Effect of self-organization in polymer/fullerene bulk heterojunctions on solar cell performance. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006 – 89 – 063505.
- [77] Bechara, R.; Leclerc, N.; Leveque, P.; Richard, F.; Heiser, T.; Hadziioannou, G., Efficiency enhancement of polymer photovoltaic devices using thienothiophene based copolymers as nucleating agents for polythiophene crystallization // *Appl. Phys. Lett.*- 2008. – 93. – 013306.

- 
- [78] Ulman A. «An Introduction on Ultrathin Films, from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly», Academic Press: Boston, 1991
- [79] Eugenio Cantatore «Applications of Organic and Printed Electronics: A Technology-Enabled Revolution» Springer Science+Business Media, New York 2013, p. 27
- [80] <http://www.brewerscience.com/>
- [81] <http://www.tciinc.com/>
- [82] Шурыгина В., Печатная электроника //Электроника: Наука, Технология, Бизнес – 2010 – 3 –С. 2-9
- [83] Sheats J.R., Manufacturing and commercialization issues in organic electronics // Journal of Materials Research. - 2004 - 19(7) – P.1974-1989
- [84] Nalwa H.S. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. / Edited by H. S. Nalwa. – 2004, V. X: P.1.
- [85] Lord Rayleigh (J. W. Strutt), Investigations in capillarity:- The size of drops.- The liberation of gas from supersaturated solutions. – Colliding jets. – The tension of contaminated water surfaces. - A curious observation. // Phil. Mag. – 1899. – 48.- P.321-337
- [86] Pockels A., Surface tension // Nature. – 1891. - 43. – P.437-439
- [87] Devaux H., Recherches sur les lames d'huile etendues sur l'eau // J. Phys. Radium. – 1912. – V. 2, № 5. – P. 699 -719, 891-898
- [88] Langmuir I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II Liquids. // J. Am. Chem. Soc. – 1917. – 39. – P. 1848-1906
- [89] Wilhelmy L., Ueber die Abhangigkeit der capillaritates Constanten des Alcohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Korpers // Ann. Phys., - 1863 – 119 – P. 177-217.

- 
- [90] Harkins W.D., *The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New York, 1952
- [91] Blodgett K. B., Lanham I., *Built-Up Films of Barium Stearate and Their Optical Properties* // *Phys. Rev.* – 1937. – 51 – P. 964
- [92] Langmuir, I.; Schaefer, V. J., *Activities of urease and pepsin monolayers* // *Journal of the American Chemical Society* – 1938 – 60 – P. 1351-1360
- [93] Efimov A., Vainiotalo P., Tkachenko N. V., Lemmetyinen H. *Efficient synthesis of highly soluble doubly-bridged porphyrin-fullerene dyad.* // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* – 2003. – V.7(9). –P.610-616
- [94] Chukharev V., Tkachenko N. V., Efimov A., Guldi D. M., Hirsch A., Scheloske M., Lemmetyinen H., *Tuning the Ground-State and Excited-State Interchromophore Interactions in Porphyrin–Fullerene  $\pi$ -Stacks* // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V.108(42) - P.16377-16385
- [95] Chukharev V., Vuorinen T., Efimov A., Tkachenko N. V., Kimura M., Fukuzumi S., Imahori H., Lemmetyinen H., *Photoinduced Electron Transfer in Self-Assembled Monolayers of Porphyrin–Fullerene Dyads on ITO* // *Langmuir.* - 2005. - V.21. - P.6385-6391
- [96] Алексеев А.С., Ткаченко Н.В., Ефимов А.В., Лемметюйнен Х., *Фотоиндуцированный направленный перенос электрона в многослойных пленках Ленгмюра–Блоджетт производных порфирина и фталоцианина.* // *ЖФХ* – 2010 - т. 84, № 7 - с. 1356-1367
- [97] Hönig, D., Möbius D., *Direct visualization of monolayers at the air-water interface by Brewster angle microscopy* // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V.95(12). – P.4590-4592
- [98] Hénon, S.; Meunier J., *Microscope at the Brewster angle: direct observation of first-order phase transitions in monolayers.* // *Rev. Sci. Instrum.* – 1991.- 62. – P. 936

- 
- [99] Вайнштейн Б.К., «Современная кристаллография», т. 1, М.: Наука, 1979. - 384 с.
- [100] Vainstein B.K., Klechkovskaya V.V. Electron diffraction by Langmuir-Blodgett films. // Proc. R.Soc.Lond.A. – 1993 – V.422. – P. 73-84
- [101] Клечковская В.В., Л.А. Фейгин О структуре пленок Ленгмюра-Блоджетт солей жирных кислот по данным электронной, рентгеновской и нейтронной дифракции. // Кристаллография. – 1998- том 43, № 6. - С. 975-982
- [102] . Stadelmann P. JEMS, 2011  
<http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html>
- [103] Guinier A. X-Ray Diffraction In Crystals, Imperfect Crystals And Amorphous Bodies. / New York. - Dover Publications. - 1994. p.378.
- [104] Ковальчук М.В., Желудева С.И., Носик В.Л. Рентгеновские лучи – от объема к поверхности // Природа. - 1997. - № 2. - С. 54.
- [105] Afenasev A. M., Kovalchuk M. V., Kovev E. K., Kohn V. G. X-Ray Diffraction in a Perfect Crystal with Disturbed Surface Layer // Physica Status Solidi. A: Applications and Materials Science. - 1977. - V. 42. - P. 415-422.
- [106] Афанасьев А.М., Александров П.А., Имамов Р.М., Рентгенодифракционная диагностика субмикронных слоев. // М.: Наука. 1989.
- [107] Kovalchuk M.V., Vartanyants I.A. Theory and Applications of X-ray Standing Waves in Real Crystals // Reports on Progress in Physics. - 2001. - V. 64. № 9. - P. 1009-1084.
- [108] Zheludeva S.I., Koval'Chuk M.V., Stepina N.D., Novikova N.N., Erko A.I., Yur'Eva E.A. Investigation of molecular mechanisms of action of chelating drugs on protein-lipid model membranes by x-ray fluorescence. // Crystallography Reports. - 2009. - V. 54. № 7. - P. 1208-1213.

- 
- [109] Bedzyk M.J., Materlik G., Kovalchuk M.V. X-ray standing wave modulated electron emission near absorption edges in centrosymmetric and noncentrosymmetric crystals // *Phys. Rev. B.* -1984. –V.30. –P.2453 –2461.
- [110] Ковальчук М.В., Кон В.Г. Рентгеновские стоячие волны - новый метод исследования структуры кристаллов // *Успехи физических наук.* - 1986. - Т. 149. № 1 – С. 69-103.
- [111] Zheludeva S.I., Kovalchuk M.V., Novikova N.N., Sosphenov A.N. X-Ray standing waves in LSM for characterization of ultra-thin films. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 1993. –V.26. – P. A206 – A209.
- [112] Казимиров А.Ю., Ковальчук М.В., Кон В.Г. Исследование многоволновой дифракции рентгеновских лучей в совершенных кристаллах с помощью синхротронного излучения // *Кристаллография.*- 1994. - Т. 39. № 2. - С. 258-269.
- [113] Kovalchuk M.V., Kazimirov A.Y., Zheludeva S.I. Surface-sensitive X-Ray diffraction methods: physics, applications and related X-Ray and SR instrumentation // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B* - 1995. - V. 101. № 4. - P. 435-452.
- [114] Zheludeva S.I., Kovalchuk M.V., Novikova N.N., Sosphenov A.N., Malyshva N.E., Salashenko N.N., Akhsakhalyan A.D., Platonov Y.Y., Cernik R.I., Collins S.P. New method of ultra-thin film characterization applied to the investigation of C/Ni/C structures under heat load // *Thin Solid Films.* - 1995. - V. 259. № 2. - С. 131-138.
- [115] Novikova N.N., Zheludeva S.I., Konovalov O.V., Kovalchuk M.V., Stepina N.D., Myagkov I.V., Tereschenko E.Yu., Yanusova L.G., Godovsky Y.K., Makarova N.N. Total reflection x-ray fluorescence study of Langmuir monolayers on water surface // *J. Appl. Cryst.*- 2003.–Vol.36.–P. 727–731.
- [116] Schneck Emanuel, Papp-Szabo Erzsebet, Bonnie E. Quinn, et al. Calcium ions induce collapse of charged O-side chains of lipopolysaccharides from

- 
- Pseudomonas aeruginosa*// Journal of the Royal Society Interface.-2009.-Vol.6;Suppl.5.-P.671–679.
- [117] Nguyen Le-Thu T., Musser Andrew J., Vorenkamp Eltjo J., Polushkin E, ten Brinke G, Schouten AJ. Annealing-Induced Changes in Double-Brush Langmuir-Blodgett Films of  $\alpha$ -Helical Diblock Copolypeptides //Langmuir. - 2010.-Vol. 17.-P.14073–14080.
- [118] Cristofolini L., Berzina T., Erokhin V., Tentia M., Fontana Marco P., Erokhina S., Konovalov O. The structure of DNA-containing complexes suggests the idea for new adaptive sensor. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.-2008.-Vol. 321.-P.158–162.
- [119] [http://ftp.esrf.eu/pub/scisoft/xop2.3/DabaxFiles/f1f2\\_Windt](http://ftp.esrf.eu/pub/scisoft/xop2.3/DabaxFiles/f1f2_Windt)
- [120] Parratt L. G. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays// Phys. Rev. - 1954. - Vol. 95, No.2. - P.359-369.
- [121] <http://www.alglib.net>
- [122] Zheludeva S.I., Novikova N.N., Stepina N.D., Yurieva E., Konovalov O. Molecular organization in protein-lipid film on the water surface studied by x-ray standing wave measurements under total external reflection// Spectrochimica Acta Part B.-2008.-Vol.63.-P.1399–1403.
- [123] Pedersen J. S., Hamley I.W. Analysis of neutron and X-ray reflectivity data. // J. Appl. Crystallography. - 1994. - V.27. - P.29-49
- [124] Ghose S. K., Dev B. N. X-ray standing wave and reflectometric characterization of multilayer structures // Physical Review B. - 2001. - V.63. - P. 245409.
- [125] Zheludeva S.I., Kovalchuk M.V., Lagomarsino S., Novikova N.N., Scarinci F. X-ray standing waves in Bragg diffraction and total reflection regions using Langmuir-Blodgett multilayers // Thin Solid Films. - 1991. - V.193. - P.395.

- 
- [126] Лидер В.В., Терещенко Е.Ю., Желудева С.И., Вологин В.И., Шилин Ю.Н., Шишков В.А. Блок управления пространственным положением рентгеновского пучка экспериментальной синхротронной станции "Ленгмюр"//Поверхность.-2004.- № 7. - С. 5-14