

УДК 539.2.544.023.221

А. И. Александров, Т. В. Пашкова, А. В. Пятунин, И. В. Липунов

**ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЁНОК  
ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ  
КРАУН-ЭФИР – ФУЛЛЕРЕН**

**FORMING AND STRUCTURAL INVESTIGATIONS  
OF LANGMUIR-BLODGETT FILMS BASED ON  
CROWN ETHER – FULLERENE SYSTEM**

ГОУ ВПО «Ивановский государственный университет»  
Кафедра экспериментальной и технической физики  
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: [alan@ivanovo.ac.ru](mailto:alan@ivanovo.ac.ru)

*Исследованы структурные превращения в гомо- и гетеромолекулярных плавающих слоях фуллерена  $C_{60}$  и дибензо-18-краун-6 и структура гетеромолекулярной пленки Ленгмюра-Блоджетт на их основе. Исследования проводились методами  $\pi$ -А изотерм, атомно-силовой микроскопии и рентгеновской дифракции. Показано, что в гетеромолекулярных плавающих слоях возможно комплексообразование, подавляющее агрегацию молекул  $C_{60}$ . Сандвичеобразный комплекс, образованный молекулами фуллерена и краун-эфира, является базовым элементом пленочной структуры, в которой реализуются контакты фуллерен-фуллерен цепочечного типа.*

*Investigations of structural transformations in floating layers of fullerene  $C_{60}$ , dibenzo-18-crown-6 and their mixture and structure of Langmuir-Blodgett film formed on the base of the mixture were carried out by methods of  $\pi$ -A isotherms, atomic force microscopy and X-ray diffraction. It was shown that in floating layers an aggregation of  $C_{60}$  molecules is inhibited by complexation of molecules of fullerene and crown ether. Sandwich-like complex formed by the molecules of fullerene and crown ether is basic element of the film structure in which fullerene-fullerene contacts of chain type are realized.*

**Ключевые слова:** фуллерены, краун-эфир, пленки Ленгмюра-Блоджетт, структура.  
**Key words:** fullerenes, crown ethers, Langmuir-Blodgett films, structure.

### Введение

Создание регулярной пленочной структуры с наноразмерными проводящими элементами может представлять определенный интерес для наноэлектроники. Для решения такой задачи возможно использование технологии Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), которая позволяет проводить операции на уровне монослоев с молекулами различного типа [1 – 3], включая молекулы, у которых отсутствует баланс между гидрофобной и гидрофильной частями. К последним можно отнести непривитые фуллерены и незамещенные макроциклические молекулы. Фуллерены, в частности  $C_{60}$ , привлекают внимание благодаря своим проводящим свойствам, склонны к образованию трехмерных агре-

гатов, что делает весьма проблематичным формирование только на их основе ленгмюровских монослоев и регулярных мультислоевых ЛБ-пленок. Использование макроциклических молекул, таких, как краун-эфиры, способных захватывать своей активной полостью не только ионы, но и нейтральные молекулы, позволяет получать мультислоевые структуры, в которых полости макроциклов образуют проводящие каналы [4]. Локализованным в пределах отдельного слоя каналам при необходимости можно придать преимущественную ориентацию [5]. В настоящей работе молекулам краун-эфира отводится роль комплексообразователя для подавления собственной агрегации молекул фуллерена в плавающем слое. Использование незамещенного краун-эфира для этой цели представляется более целесообразным, так как увеличивается площадь, приходящаяся на активные полости макроциклов на поверхности субфазы, а, следовательно, и вероятность захвата этими полостями молекул фуллерена. Возможность сформировать ЛБ-пленку с пространственно локализованными контактами фуллерен-фуллерен тогда уже будет зависеть от поведения образовавшихся комплексов в плавающем слое.

### Экспериментальная часть

В работе использовались фуллерен  $C_{60}$  (98 %), приобретенный у компании Sigma-Aldrich Lodistic GmbH, и незамещенный дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), предоставленный О. Б. Акоповой из Института наноматериалов Ивановского государственного университета.

Формирование монослоев и мультислоевых пленок проводилось на установке Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) собственной разработки. При исследовании структурных превращений в плавающих слоях ДБ18К6 и  $C_{60}$  их молекулы наносились на поверхность воды из растворов в хлороформе и бензоле соответственно. В случае формирования гетеромолекулярного слоя использовались смеси этих растворов в количестве, обеспечивающем мольное соотношение 2:1. Такое соотношение выбрано по причине ожидания, что образующийся комплекс будет иметь структуру сэндвича, так как полость макроцикла у ДБ18К6 меньше размера  $C_{60}$ . Во всех случаях коэффициент покрытия находился в пределах 0,4 – 0,5. Мультислоевые пленки собирались на кремниевой подложке из монослоев в конденсированной фазе с использованием метода горизонтального лифта.

Пространственные характеристики молекул, необходимые при анализе зависимостей поверхностного давления от площади, приходящейся на молекулу ( $\pi$ -А изотерм), определялись из моделей, построенных с помощью компьютерной программы молекулярного моделирования *Hyper Chemistry* (метод ММ+, геометрическая оптимизация), табл. 1.









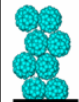


Изучение поверхности гетеромолекулярных пленок проводилось с помощью зондового микроскопа Р4 NT-MDT в режиме контактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) с заданным постоянным расстоянием зонд-поверхность.

Для исследования структуры ЛБ-пленок применялась малоугловая рентгеновская камера КРМ-1 с линейным координатным детектором РКД-1. Рентгеносъемка проводилась в фильтрованном (Ni-фильтр)  $CuK_{\alpha}$  излучении. Анализ кривых малоуглового рентгеновского рассеяния, полученных от ЛБ-пленок, проводился с помощью структурного моделирования и дифракционных расчетов на моделях. На основании экспериментально полученного периода задавался структурообразующий фрагмент для слоевой структуры, и рассчитанная от нее дифракционная картина подгонялась по R-фактору к экспериментальной путем варьирования подгоночными параметрами (накло-

ном молекул, азимутальным углом при наклоне, перекрытием концевых фрагментов молекул и их конформацией) [6].

Таблица 1

Площади, занимаемые молекулами в монослое

	Положение молекул в слое и площадь, приходящаяся на одну молекулу, Å <sup>2</sup>					
ДБ18К6	 130	 35	 69			
C <sub>60</sub>	 102	 81	 76	 51	 34	 25
Комплекс ДБ18К6-C <sub>60</sub>	 59	 30				

### Результаты и обсуждение

#### Структурные превращения в плавающих слоях

Зависимости поверхностного давления от площади, приходящейся на молекулу ( $\pi$ -А изотермы) для гомо- и гетеромолекулярных плавающих слоев на основе C<sub>60</sub> и ДБ18К6 представлены на рис. 1 – 3.

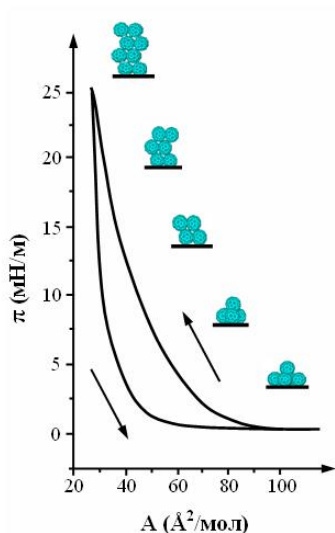


Рис. 1.  $\pi$ -А изотермы и схема структурных превращений в плавающем слое на основе C<sub>60</sub>

Важной особенностью  $\pi$ -А изотермы C<sub>60</sub> (рис. 1) является начало роста давления при площади на молекулу в плавающем слое, заметно меньшей площади, занимаемой молекулой при плотной упаковке на плоскости, что является признаком образования

трехмерных агрегатов. По-видимому, молекулы  $C_{60}$  начинают агрегировать на исходной стадии формирования слоя сразу после испарения растворителя, что исключает возможность формирования монослоя. Перегиб изотермы, при площади на молекулу  $70 \text{ \AA}^2$  соответствует переходу из жидкорасширенной в конденсированную фазу, в которой рост давления сопровождается ростом толщины слоя. Такой плавающий слой не может быть гладким, а ЛБ-пленка, сфабрикованная из таких слоев, не будет иметь регулярную слоевую структуру.

$\pi$ -А изотерма ДБ18К6 в отличие от изотермы дизамещенного краун-эфира [7] не имеет характерного плато (или горба), соответствующего фазовому превращению, при котором плосколежащие молекулы наползают друг на друга и затем переворачиваются *на ребро*. Однако анализ положений слабо выраженных перегибов на изотерме (в проекции на ось площадей) и сопоставление этих значений с площадями, приведенными в таблице 1, позволяет заключить, что плавающий слой ДБ18К6 является монослоем и в нем идут те же превращения, что и в монослое дизамещенного краун-эфира.

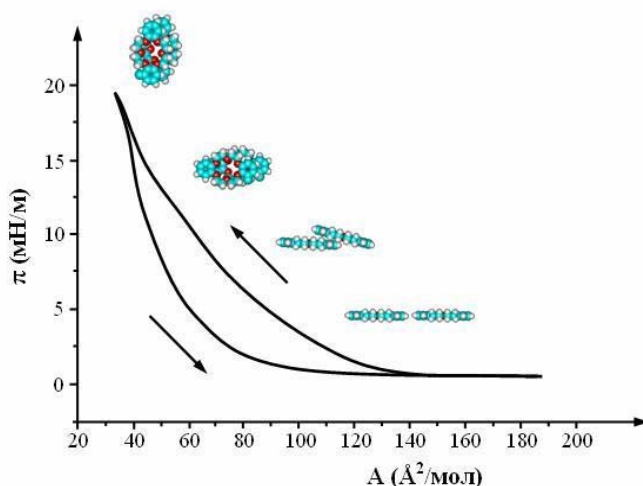


Рис. 2.  $\pi$ -А изотермы и схема структурных превращений в плавающем слое ДБ18К6

Следует отметить, что  $\pi$ -А изотермы обратного хода и у  $C_{60}$ , и у ДБ18К6 круто идут вниз, что является признаком того, что структурные превращения в плавающих слоях необратимы. Слои просто распадаются на крупные фрагменты. Это означает, что молекулы ДБ18К6 способны образовывать устойчивые агрегаты, которые, в отличие от агрегатов  $C_{60}$ , являются двумерными.

Начало роста давления на  $\pi$ -А изотерме, полученной при формировании плавающего слоя на основе  $C_{60}$  и ДБ18К6 (рис. 3), соответствует площади на молекулу, заметно превышающей максимальную площадь, приходящуюся на условную молекулу при соотношении 2:1 молекул ДБ18К6 и  $C_{60}$  в монослое. Так как подобная картина наблюдается и для изотермы ДБ18К6, то это можно объяснить способностью молекул краун-эфира удерживать молекулы растворителя в монослое. Сдвиг начала роста давления на изотерме для гетеромолекулярного слоя по сравнению с изотермой ДБ18К6 в сторону больших площадей означает, что газовая фаза гетеромолекулярного монослоя имеет большую протяженность. Каких-либо ярко выраженных признаков агрегации молекул  $C_{60}$ , что должно выразиться в существенном сдвиге характерных перегибов на

изотерме в сторону меньших площадей, не наблюдается. Перегибы соответствуют структурным превращениям в монослое, представленным на рис. 3. Их положения достаточно хорошо соответствуют площадям, приведенным в табл. 1.

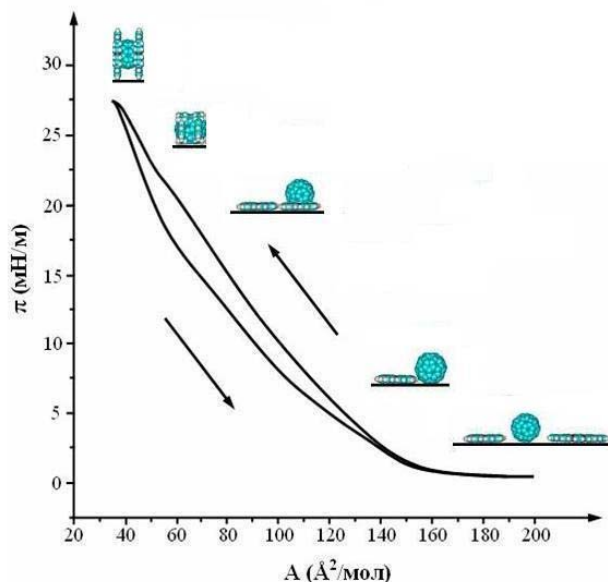


Рис. 3.  $\pi$ -A изотермы и схема структурных превращений в плавающем слое на основе ДБ18К6 и  $C_{60}$

Гистерезис у  $\pi$ -A изотерм прямого и обратного хода для гетеромолекулярного монослоя существенно меньше, чем у изотерм  $C_{60}$  или ДБ18К6, что указывает на то, что структурные превращения в гетеромолекулярном монослое в большей части обратимы. Однако необратимые превращения присутствуют и могут быть связаны с агрегацией какой-то доли молекул  $C_{60}$  и оставшихся лишними молекул ДБ18К6.

#### *Поверхность гетеромолекулярной ЛБ-пленки*

При АСМ исследовании ЛБ-пленки, содержащей 10 монослоев с ДБ18К6 и  $C_{60}$ , нанесенных при давлении 26 мН/м, удалось получить изображение поверхности, на котором после фурье-фильтрации можно видеть периодически повторяющиеся светлые овальные пятна, образующие прямоугольную сетку, которые отделяются парными светлыми волнистыми полосами, рис. 4. Изображение можно интерпретировать на основе структурной модели комплекса, имеющего вид «сэндвича», в которой молекула фуллерена  $C_{60}$  оказывается в полостях макроциклов двух молекул ДБ18К6, зажимающих ее с противоположных сторон. Размеры модели комплекса краун-эфир – фуллерен, построенной с помощью программы Hyper Chemistry достаточно хорошо вписывается в геометрию АСМ изображения поверхности пленки. Комплексы контактируют друг с другом в слое торцами бензольных фрагментов в одном направлении и плоскостями макроциклов в перпендикулярном направлении. При этом реализуется контакт фуллерен-фуллерен с образованием проводящих цепочек, не выходящих за пределы отдельного слоя. С учетом того, что для получения интерпретируемого изображения пришлось применять фурье-фильтрацию, можно сделать вывод о том, что ЛБ-пленка содержит дефектные участки с внедрением небольших агрегатов молекул  $C_{60}$  и отдельных высвободившихся молекул ДБ18К6 или их агрегатов.

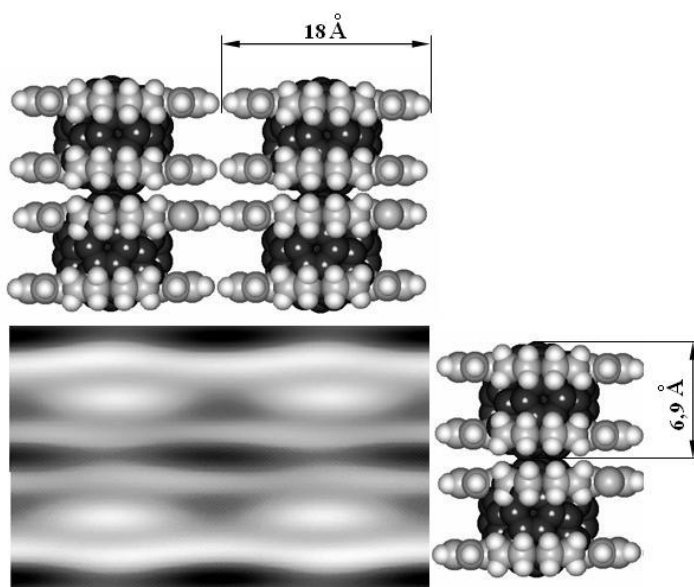


Рис. 4. Модельная структура и АСМ изображение ЛБ-пленки на основе комплексов, образованных молекулами ДБ18К6 и  $C_{60}$

#### Слоевая структура гетеромолекулярной ЛБ-пленки

Кривая малоуглового рентгеновского рассеяния, зарегистрированная от гетеромолекулярной ЛБ-пленки на основе  $C_{60}$  и ДБ18К6 (20 монослоев, нанесенных при давлении 26 мН/м) содержит лишь один широкий дифракционный максимум с периодом 9,5 Å, соответствующим ширине молекулы ДБ18К6, рис. 5.

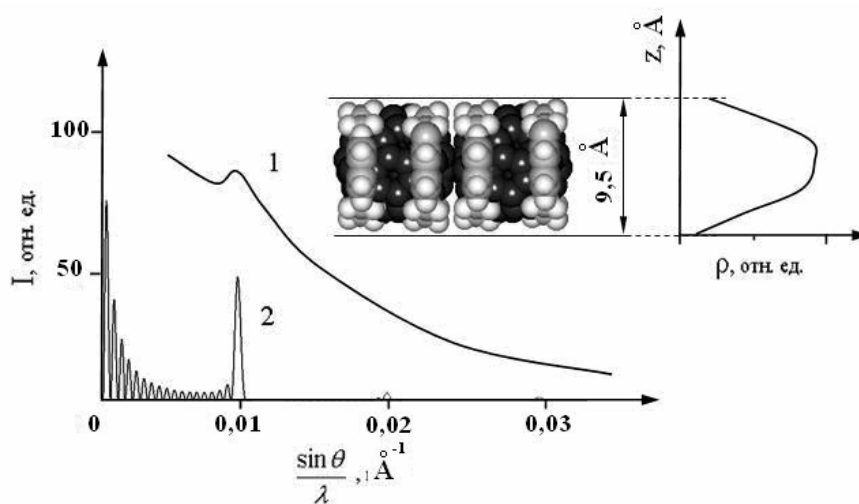


Рис. 5. Структурная модель и проекция электронной плотности слоя, экспериментальная (1) и расчетная (2) дифракционные кривые для ЛБ-пленки на основе системы ДБ18К6 –  $C_{60}$  (R-фактор = 0,04)

Структурное моделирование проводилось с учетом данных АСМ. Дифракционные расчеты от модели слоевой структуры ЛБ-пленки, выстроенной на базе сэндвичеобразного комплекса, дали хорошее соответствие с экспериментальными данными ( $R$ -фактор = 0,04). Однако большая ширина экспериментального малоуглового пика указывает на то, что слои в пленке упакованы с нарушениями, причиной которых, по видимому, являются локальные включения в структуру слоя все же образовавшихся агрегатов  $C_{60}$  и агрегатов из молекул ДБ18К6, оказавшихся *лишними* из-за агрегации молекул  $C_{60}$ .

### Заключение

Проведенные исследования плавающих слоев показали, что молекулы  $C_{60}$  при степени покрытия 0,4 – 0,5 начинают агрегировать уже в газовой фазе, что исключает возможность формирования монослоя и, как следствие, возможность получения сверхтонкого проводящего слоя на твердой подложке.

При той же степени покрытия молекулы ДБ18К6, несмотря на отсутствие гидрофильногидрофобного баланса, способны образовывать устойчивый монослой на поверхности воды, который в результате структурно-фазовых превращений не трансформируется в бислой и не коллапсирует.

В гетеромолекулярном плавающем слое агрегация молекул  $C_{60}$  в значительной степени подавлена процессом комплексообразования, в результате которого образуются комплексы типа *сэндвич*. Результат прогнозируемый, так как по причине малого размера полости макроцикла ДБ18К6 по сравнению с размером  $C_{60}$  должны образовываться комплексы именно этого типа. Образовавшиеся комплексы, также как и молекулы ДБ18К6, образуют на поверхности воды устойчивые монослои.

АСМ исследование поверхности ЛБ-пленки, собранной из гетеромолекулярных монослоев на основе ДБ18К6 и  $C_{60}$ , показало, что сэндвичеобразный комплекс является базовым элементом в структуре слоя. При этом структура такова, что  $C_{60}$  контактируют друг с другом, образуя цепочки, параллельные плоскости слоя.

Размеры комплекса и их укладка в слое достаточно хорошо вписываются в структуру мультислоевой ЛБ-пленки, соответствующей данным малоуглового рентгеновского рассеяния. При этом цепочки контактов  $C_{60}$  друг с другом не выходят за пределы отдельного слоя. Слоевая упаковка в пленке дефектна из-за весьма вероятных гетерогенных включений, которыми могут быть все же образовавшиеся агрегаты  $C_{60}$  и агрегаты из *лишних* молекул ДБ18К6.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 07-02-00768.*



### Список литературы

1. *Lehn J. M.* Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH. 1995. P. 125 – 158.
2. Molecular engineering for advanced materials / Eds. J. Becher, K. Schamburg. NATO ASI Series, Series C: Math. and Phys. Sci. 1995. Vol. 1995. P. 68 – 92.
3. *Yitzchaik S., Marks T.* // *Acc. Chem. Res.* 1996. Vol. 29. P. 197 – 202.
4. *Александров А. И., Пашкова Т. В., Пятунин А. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 4. С. 91 – 98.
5. *Александров А. И., Краснов А. В., Пашкова Т. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2005. Вып. 3/4. С. 86 – 92.
6. *Александров А. И., Пашкова Т. В., Дронов В. М., Курносов А. В.* // Изв. Акад. наук. Сер. физ. 1996. Т. 60. Вып. 4. С. 4 – 11.
7. *Александров А. И., Курносов А. В., Пашкова Т. В., Аконова О. Б.* // Изв. вузов. Сер. Хим. и хим. технол. 2005. Т. 48. Вып. 5. С. 38 – 43.

Поступила в редакцию 19.10.2008 г.