

УДК 539.2.544.023.221

А. И. Александров, Д. В. Барахтенко, Т. В. Пашкова, А. В. Пятунин

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ДВУОСНЫХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-БЛОДЖЕТТ

FORMATION AND STRUCTURAL INVESTIGATIONS OF BIAXIAL FULLERENE CONTAINING LANGMUIR-BLODGETT FILMS

ГОУ ВПО «Ивановский государственный университет»,
кафедра экспериментальной и технической физики
153025 Иваново, ул. Ермака, 39. E-mail: alan@ivanovo.ac.ru

Проведены исследования по ориентации магнитным полем плавающих слоев тройной системы фуллерен C_{60} – дизамещенный дибензо-24-краун-8 – комплекс тербия и получению на их основе двуосных пленок Ленгмюра-Блоджетт. Показано, что пленки имеют регулярную слоевую структуру, образованную комплексами краун-эфир – фуллерен, и обладают анизотропией планарной проводимости, которая обеспечивается макроскопической ориентацией цепочечных контактов фуллерен-фуллерен в каждом отдельном слое.

Ключевые слова: фуллерены, краун-эфир, пленки Ленгмюра-Блоджетт, эффект Фредерикса, анизотропия проводимости.

Investigations on orientation of floating layers of triple system fullerene C_{60} – disubstituted dibenzo-24-crown-8 – terbium complex by magnetic field and receiving of biaxial Langmuir-Blodgett films on their base were carried out. It was shown that the films have regular multilayered structure, formed by crown-ether – fullerene complexes, and possess anisotropy of planar electric conductivity, which is provided by macroscopic orientation of fullerene-fullerene chain contacts in each separate layer.

Key words: fullerenes, crown-ethers, Langmuir-Blodgett films, effect of Fredericks, anisotropy of conductivity.

Введение

Технология Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ), позволяющая проводить операции на уровне монослоев с молекулами различного типа [1 – 2], может быть использована для создания сверхтонких пленок с наноразмерными проводящими элементами, учитывая определенный интерес к таким системам в аспекте их применения в нанoeлектронике. Использование для этих целей краун-эфиров, способных захватывать своей активной полостью не только ионы, но и нейтральные молекулы, позволяет получать мультислоевые структуры, в которых полости макроциклов образуют проводящие каналы, локализованные в пределах отдельного слоя [3]. Тип проводимости может зависеть от природы образованного краун-эфиром комплекса.

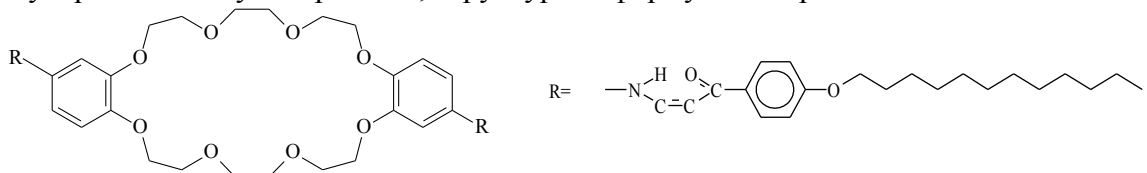
Фуллерен C_{60} привлекает внимание своими проводящими свойствами, но для формирования на его основе квазидвумерных плёнок необходимо учитывать его

склонность к трехмерной агрегации. Выяснено, что в плавающем слое незамещенный дибензо-18 краун-6 способен подавить агрегацию фуллерена C_{60} путем образования комплекса типа *сэндвич*, который становится базовым элементом в структуре сформированной ЛБ-пленки [4]. При этом структура такова, что молекулы C_{60} контактируют друг с другом, образуя цепочки, не выходящие за пределы отдельного слоя, но и не имеющие преимущественной ориентации (одноосная пленка).

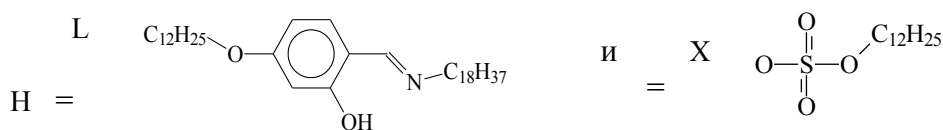
Цепочечным контактам, можно попытаться придать преимущественную ориентацию, путем создания планарной текстуры у плавающего слоя за счет эффекта Фредерикса в магнитном поле. На основе таким образом ориентированных слоев можно получить двуосную ЛБ-пленку [5]. Для реализации этого необходимо выполнение ряда условий: 1) плавающий монослой при формировании должен проходить стадию образования жидкокристаллической фазы; 2) в составе монослоя необходим мезогенный компонент с большими магнитными моментами; 3) в системе «гость-хозяин» не должно быть фазового расслоения, по крайней мере в отношении молекул краун-эфира и ориентирующих молекул. При учете последнего условия кажется целесообразным использовать для комплексообразования мезогенный дизамещенный краун-эфир, длина которого сопоставима с длиной молекулы мезогенного редкоземельного комплекса, который будет использоваться для ориентации монослоя, а полость короны больше, чем у дибензо-18 краун-6.

Экспериментальная часть

В работе использовались фуллерен C_{60} (98 %), приобретенный у компании Sigma-Aldrich Lodistic GmbH, мезогенный дизамещенный дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8), синтезированный О.Б. Акоповой из Института наноматериалов Ивановского государственного университета, структурная формула которого имеет вид



и мезогенный комплекс тербия со структурой $[Tb(LH)_3[X]]_3$, где




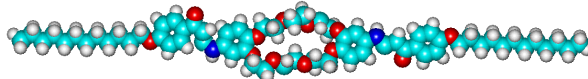
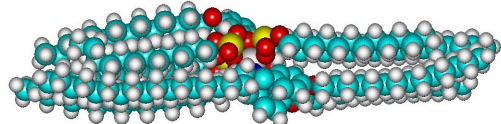
синтезированный Ю. Г. Галяметдиновым из Физико-технического института Казанского филиала РАН.

Формирование монослоев и мультислойных пленок проводилось на установке Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) собственной разработки. Установка позволяет проводить формирование плавающих слоев в присутствии магнитного поля с индукцией 0,05 Тл, направленного вдоль водной поверхности и перпендикулярно длине ванны. Оценка критического поля Фредерикса [6] показывает, что при легировании монослоя молекулами комплекса тербия с магнитной анизотропией $\Delta\chi = -6,3 \cdot 10^{-9} \text{ м}^3/\text{кмоль}$ даже в случае их малой концентрации возможна его ориентация таким относительно слабым полем. При исследовании структурных превращений в плавающих слоях, содержащих фуллерен C_{60} , ДБ24К8 и комплекс тербия, их молекулы наносились на поверхность воды из растворов в бензоле (C_{60}) и хлороформе в количествах, обеспечивающих мольное соот-

ношение 10:20:(1) соответственно. Такое соотношение молекул C_{60} и ДБ24К8 выбрано по причине ожидания, что образующийся комплекс, как и в случае с незамещенным дибензо-18-краун-6 [4], будет иметь структуру сэндвича, так как полость макроцикла у ДБ24К8 меньше размера C_{60} . Во всех случаях коэффициент покрытия находился в пределах 0,4–0,5. Мультислоевые пленки в зависимости от проводимых экспериментов собирались на кремниевой, коллодиевой или стеклянной подложках из монослоев в жидкорасширенной фазе с использованием метода горизонтального лифта.

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

Молекулярные модели и занимаемые площади

Соединение	Модель	Площадь, нм ²
C_{60}		при плотной упаковке на плоскости – 1,02
ДБ24К8		плосколежащая – 3,27 на ребре – 2,07 без алифатических заместителей – 2,14/1,07
Комплекс Tb		лежащая с плотноупакованными лигандами – 4,00

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.

При исследовании структуры ЛБ-пленок применялась универсальная рентгеновская камера URK-3 (CuK_{α} излучение, Ni фильтр, съемка на плоскую пленку) и электронный микроскоп ЭМВ-100Л (ускоряющее напряжение 50 кВ, режим электронографа).

Измерение проводимости ЛБ-пленок проводилось с помощью универсального измерителя иммитанса Е7-40 на частоте 10 кГц. Для этих целей на нанесенную на стеклянную подложку пленку напыляли алюминиевые электроды с учётом ориентации подложки относительно направления магнитного поля при нанесении пленки.

Результаты и обсуждение

Зависимости поверхностного давления от площади, приходящейся на условную молекулу (π -А изотермы), для гетеромолекулярных плавающих слоев на основе C_{60} и ДБ24К8 в соотношении 1:2 и схема превращений в нем представлены на рис. 1. Начало роста давления на изотерме соответствует площади на молекулу, заметно превышающей максимальную площадь, приходящуюся на условную молекулу при таком соотношении компонент (2,53 нм²), что как и в случае системы C_{60} – ДБ18К6 [4] можно объяснить способностью краун-эфира удерживать молекулы растворителя в монослое. Характерный для краун-эфиров «горб» на изотерме, соответствующий фазовому переходу

из жидкорасширенной в конденсированную фазу, здесь не столь явно выражен и наблюдается при существенно большем давлении. Последний факт вполне объясним с позиции процесса комплексообразования, так как для переворота молекулы краун-эфира с фуллереном, находящемся в полости короны, требуется большее давление. Положение горба указывает на то, что алифатические фрагменты молекулы краун-эфира частично вытеснены с поверхности монослоя. Гистерезис у π -А изотерм прямого и обратного хода для гетеромолекулярного монослоя существенно больше, чем у изотермы для системы фуллерен – незамещенный краун-эфир [4], что указывает на то, что структурные превращения в гетеромолекулярном монослое, содержащем краун-эфиры с енаминокетонными заместителями, в большей части необратимы из-за прошивки структуры монослоя водородными связями [7].

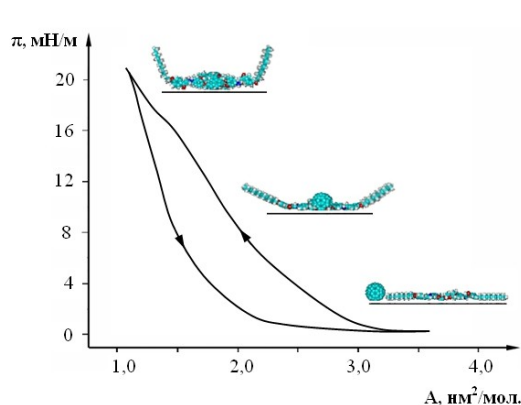


Рис. 1. Прямая и обратная π -А изотермы и схема превращений в гетеромолекулярном плавающем слое на основе C_{60} и ДБ24К8

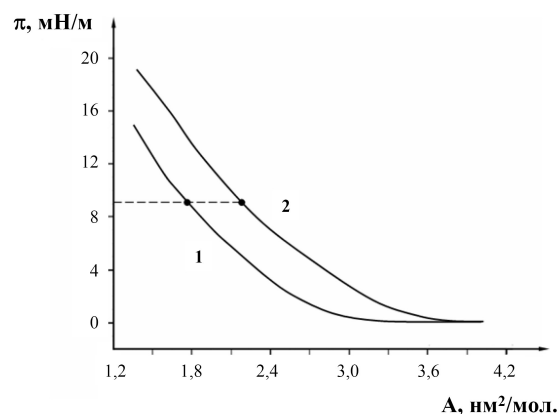


Рис. 2. π -А изотермы для тройной системы C_{60} – ДБ24К8 – комплекс Tb, полученные в присутствии магнитного поля (1) и без него (2)

Легирование плавающего слоя на основе C_{60} и ДБ24К8 молекулами комплекса тербия приводит к увеличению площади, приходящейся на условную молекулу, что сказывается на ходе π -А изотермы, рис. 2 (2). При формировании такого гетеромолекулярного монослоя в магнитном поле за счет ориентации происходит уплотнение слоя и соответственно наблюдается сдвиг изотермы в сторону меньших площадей на молекулу, рис. 2 (1). Формирование ЛБ плёнок на твердых подложках на основе такой тройной системы производилось при относительно низком давлении (обозначены точками на рис. 2), чтобы избежать нежелательных эффектов при изменении конформации молекулы комплекса тербия.

ЛБ-пленка (20 слоев), сформированная на основе системы C_{60} – ДБ24К8 – комплекс Tb на кремниевой подложке, дает дифракционную картину в виде двух штриховых брэгговских максимумов второго и третьего порядков, рис. 3. Так как парные максимумы не регистрируются, то расчет слоевого периода пленки проводился методом итераций с использованием формулы Вульфа-Брэгга по расстоянию между зарегистрированными максимумами. Искомый период оказался равным 0,943 нм, что сопоставимо с поперечным размером короны ДБ24К8, т. е. молекулы краун-эфира в слое должны лежать на ребрах, а молекулы C_{60} и комплекса тербия должны быть встроены в слои без фазового расслоения.

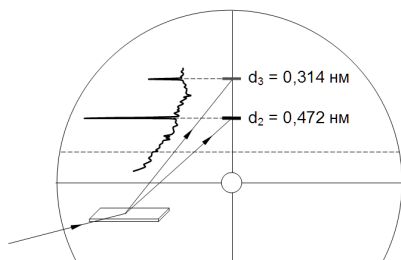


Рис. 3. Геометрия рентгено съемки, схема рентгенограммы от ЛБ пленки на основе системы C_{60} – ДБ24К8 – комплекс Tb и соответствующая дифрактограмма

АСМ изображения поверхности ЛБ-пленки, сформированной на кремниевой подложке, представлены на рис. 4. Их можно интерпретировать на основе структурной модели многослойного «бутерброда» (или *стопки*) из чередующихся молекул краун-эфира и фуллерена, которая несколько отличается от структуры, образованной комплексами ДБ18К6 с C_{60} [4]. Молекулы C_{60} в *стопке* контактируют друг с другом, проникая с двух сторон в полости корон, лежащих *на ребре* молекул ДБ24К8, и образуя проводящие цепочки, не выходящих за пределы отдельного слоя. При этом концевые фрагменты заместителей молекулах краун-эфира, принадлежащие одной *стопке* перекрываются с заместителями молекул из соседней *стопки*. Сами *стопки* упакованы с нарушениями, но явно просматривается их параллельная ориентация в целом, однако из-за ограниченного размера площади АСМ изображения нельзя оценить насколько далеко сохраняется эта ориентация. Геометрия АСМ изображения достаточно хорошо соответствует параметрам модельной структуры построенной с помощью программы Nupur Chemistry.

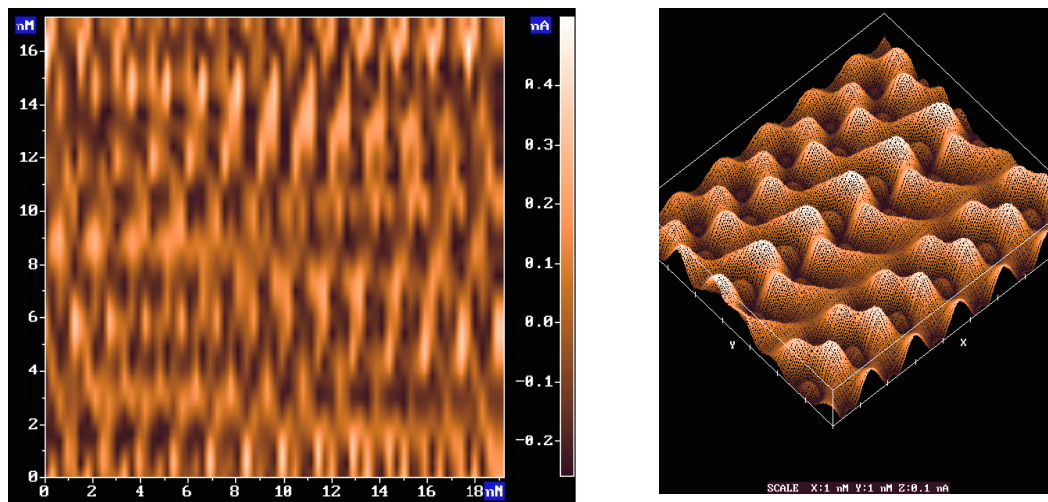


Рис. 4. АСМ изображения ЛБ-пленки на основе тройной системы C_{60} – ДБ24К8 – комплекс Tb

Электроннограмма, полученная *на просвет* от ЛБ-пленки на основе тройной системы C_{60} – ДБ24К8 – комплекс Tb, сформированной в присутствии магнитного поля и нанесенной на коллодиевую подложку, приведена на рис. 5. Вид электроннограммы указывает на появление планарной текстуры у ЛБ-пленки, ось которой совпадает с направлением магнитного поля. Периоды, рассчитанные из серповидных максимумов электроннограммы 0,433 нм и 0,389 нм, соответствуют боковой укладке молекул краун-эфира, а их ориентация указывает на поперечное расположение молекул по отношению к направлению магнитного поля. Образованные молекулами C_{60} проводящие цепочки при этом будут иметь направление вдоль магнитного поля.

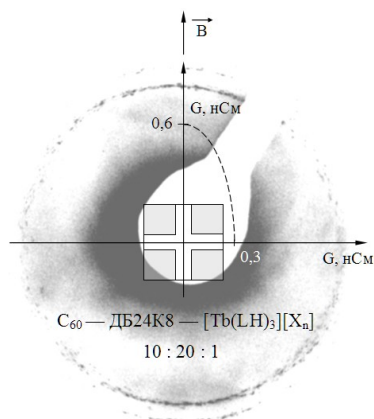


Рис. 5. Электронограмма гетеромолекулярной ЛБ-пленки, сформированной в присутствии магнитного поля, конфигурация электродов и значения электропроводности G в зависимости от направления магнитного поля

Непосредственное измерение электропроводности пленки в различных направлениях позволяет сделать вывод о том, что наибольшая электропроводность совпадает с направлением магнитного поля, рис. 5.

Заключение

Проведенные исследования показали, что молекулы C_{60} и ДБ24К8 образуют устойчивые монослои, которые при легировании их молекулами комплекса тербия становятся чувствительными к воздействию магнитного поля. Ориентирующий эффект магнитного поля подтверждается электронографическим экспериментом, демонстрирующим появление текстуры в плоскости ЛБ-пленки, собранной из модифицированных полей монослоев, и обнаружением планарной анизотропии электропроводности. По данным рентгеновской дифракции пленка имеет регулярную слоистую структуру, период которой задается лежащими на ребрах молекулами краун-эфира. Из данных АСМ следует, что слои образованы комплексами C_{60} – ДБ24К8, упакованных таким образом, что C_{60} контактируют друг с другом внутри полостей корон ДБ24К8 с образованием изолированных друг от друга цепочек, параллельных плоскости слоя. Максимальная электропроводность регистрируется в направлении, совпадающем с направлением этих контактов.

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. Becher J., Schamburg K.* NATO ASI Series, Series C: Math. and Phys. Sci. 1995. Vol. 1995. P. 68 – 92.
3. *Александров А. И., Пащикова Т. В., Пятунин А. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2007. Вып. 4 (22). С. 91 – 98.
4. *Александров А. И., Пащикова Т. В., Пятунин В. А., Лупунов И. В.* // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2008. Вып. 4 (26). С. 73 – 80.
5. *Alexandrov A. I., Krasnov A. V., Pashkova T. V.* // Synthetic Metals. 2004. Vol. 147/1-3. P. 205 – 208.
6. *П. Де Жен.* Физика жидких кристаллов. М. : Мир, 1977. 400 с.
7. *Александров А. И., Пащикова Т. В., Пятунин А. В., Аконова О. Б.* // Изв. ВУЗов. Химия и хим. техн. 2007. Т. 50. Вып. 12. С. 48 – 53.

Поступила в редакцию 12.10.2009 г.