

Изменение адсорбционных и оптических свойств сверхтонких ленгмюровских пленок фталоцианина ванадила вблизи фазового перехода

В. Б. Зайцев^{1а}, Н. Л. Лёвшин¹, С. Г. Юдин²

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет, кафедра общей физики и молекулярной электроники. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.
E-mail: ^аvzaitsev@phys.msu.ru. ²Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН.

Россия, 119333, Москва, Ленинский пр-т, д. 59.

Методами адсорбционных измерений и оптической спектроскопии исследован структурный переход в тонких пленках фталоцианина ванадила, созданных по ленгмюровской технологии. Обратимый структурный фазовый переход, наблюдаемый лишь в сверхтонких ленгмюровских пленках, сопровождается необратимыми изменениями в пленке, при нагреве. Такая трансформация пленки, обладающей дефектами и аморфизованными областями, происходит при переходе из метастабильного состояния в более стабильное, характеризующееся меньшим значением свободной энергии.

PACS: 68.47.Pe, 68.18.Jk.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра–Блоджетт, фталоцианин, фазовый переход, адсорбция, спектр поглощения.

Статья поступила 13.05.2008, подписана в печать 29.09.2008.

Введение

Пленки Ленгмюра–Блоджетт являются удобным модельным объектом для изучения систем с пониженной размерностью, перспективным материалом для создания структур молекулярной электроники. Наибольший интерес представляют пленки, в которых в узком температурном интервале происходит кардинальное изменение свойств при фазовом переходе. В настоящее время синтезированы сегнетоэлектрические [1] и магнитные [2] ленгмюровские пленки. В более ранних публикациях нами была продемонстрирована тесная взаимосвязь между адсорбционно-десорбционными свойствами твердых тел и изменением симметрии их кристаллической структуры при фазовом превращении на примере фазового перехода полупроводник-металл [3, 4] и сегнетоэлектрик — параэлектрик [5]. На основании проведенного цикла исследований был предложен метод обнаружения структурных фазовых переходов, заключающийся в изучении адсорбции молекул при различных температурах. Прхождение температуры структурного фазового перехода сопровождается резким возрастанием числа адсорбированных молекул. Вместе с тем предложенный метод не позволяет сделать заключение о природе фазового перехода. Для решения этой задачи необходимо привлечение дополнительных методов. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача обнаружения фазовых переходов в пленках фталоцианина ванадила и исследования оптических свойств этих ленгмюровских пленок вблизи температуры фазового перехода.

Методика измерений

В работе использовались пленки модифицированного фталоцианина ванадила $\text{PcVO}(\text{R}_4)$, где $\text{R} = \text{SO}_2\text{NHC}_{18}\text{H}_{37}$. Пленки $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ получали методом Ленгмюра–Шефера при комнатной температуре посредством снятия с поверхности воды их монослоев при поверхностном давлении 5–12 мН/м, рН 6.0. Этот метод позволяет получать пленки Х-типа с одной стороны подложки. В качестве подложек для образцов, предназначенных для адсорбционных измерений, использовались кварцевые резонаторы с частотой колебаний 5 МГц, на которые наносились пленки толщиной 5, 10

и 15 монослоев. Измерение количества адсорбированных молекул N_a проводилось методом «пьезорезонансных кварцевых весов» [6]. Рабочая площадь геометрической поверхности ленгмюровской пленки на резонаторе $\sim 0.3 \text{ см}^2$. Чувствительность метода при адсорбции составляла $6 \cdot 10^{12}$ молекул. Погрешность измерения N_a задавалась точностью определения давления паров адсорбата и не превышала 5%. Температура образцов измерялась с помощью платинового термометра сопротивления и поддерживалась с точностью до $\pm 0.5 \text{ К}$. Для получения стандартной поверхности пленки перед измерением изотерм адсорбции образец в течение суток выдерживался в вакууме $\sim 10^{-5} \text{ Па}$.

В качестве адсорбата, как и в предыдущих работах, были выбраны молекулы воды. В работах [1, 5] нами было показано, что адсорбция большинства молекул на ленгмюровских пленках приводит к их набуханию, т.е. в процессе адсорбции изменяется площадь свободной поверхности адсорбентов. Поэтому в настоящей работе мы не нормировали количество адсорбированных молекул на величину площади поверхности образца.

Для оптических измерений использовались пленки $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ толщиной 5, 10 и 15 монослоев, полученные в аналогичных условиях на стеклянных и кварцевых подложках. Спектры поглощения исследовались на UV-VIS спектрофотометре Shimadzu UV-3600 на воздухе с использованием специально изготовленной термоприставки, позволяющей устанавливать и контролировать температуру образца с точностью $\pm 1 \text{ К}$.

Результаты и обсуждение

Рассмотрим результаты адсорбционных измерений. В качестве примера на рис. 1 представлены изотермы адсорбции молекул воды на пленке $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ при нескольких температурах измерений. Значения N_a на рисунке приведены без учета шероховатости поверхности. Время установления адсорбционного равновесия, как и в случае других ленгмюровских пленок [1, 5], при всех использованных давлениях и температурах не превышало 30 мин. Изотермы адсорбции были полностью обратимы. Их форма также была аналогична форме изотерм, которые наблюдались нами в работах [1, 5].

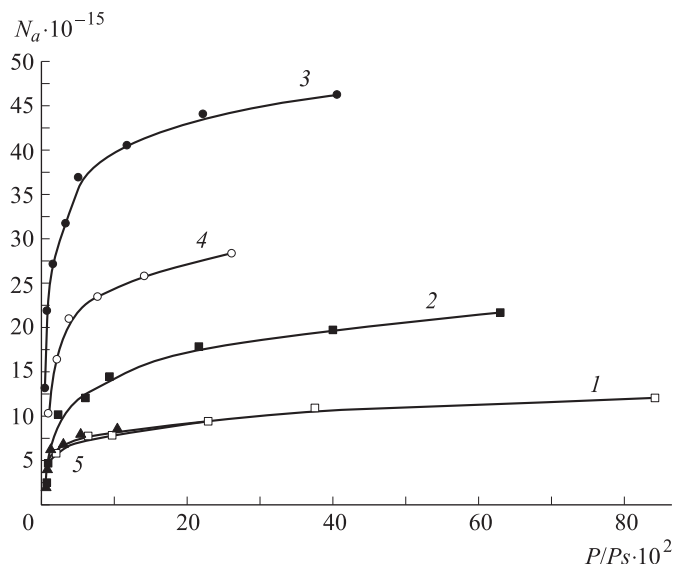


Рис. 1. Изотермы адсорбции молекул воды на пленке $\text{PcVO}(\text{R}_4)$. Температуры измерений T , К: 283 (1), 303 (2), 313 (3), 323 (4) и 343 (5). Толщина пленки 5 монослоев

Как видно из рис. 1, с повышением температуры измерений величина адсорбции достаточно резко возрастала (при одном и том же значении относительного давления паров воды p/p_s , где p — давление паров адсорбата, p_s — давление насыщенных паров адсорбата) вплоть до температуры $T = 313$ К, а затем уменьшалась. Аналогичные изотермы адсорбции молекул H_2O при различных температурах измерений были получены на пленках $\text{PcVO}(\text{R}_4)$, содержащих 10 и 15 монослоев.

На основании данных, полученных при адсорбционных измерениях, были построены зависимости числа адсорбированных молекул H_2O от температуры для пленок $\text{PcVO}(\text{R}_4)$, содержащих различное количество монослоев (рис. 2). Отчетливый максимум, наблюдаемый для всех образцов при температуре $T = 313$ К, указывает на протекание при этой температуре структурного фазового перехода. Действительно, увеличение числа адсорбированных молекул с ростом температуры нельзя объяснить,

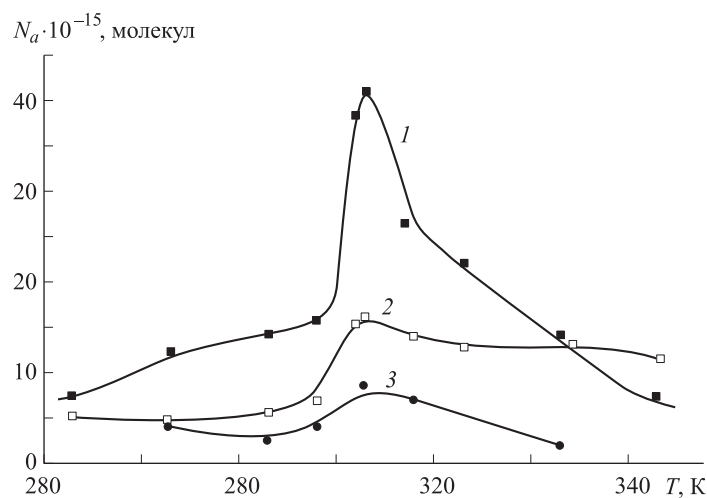


Рис. 2. Зависимость количества адсорбированных молекул воды на пленке $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ толщиной 5 (1), 10 (2) и 15 (3) монослоев от температуры. Относительное давление паров воды $p/p_s = 0.1$

если предположить, что площадь образца, на которой происходит адсорбция, остается постоянной. Давление газа на адсорбент может приводить к структурным изменениям в пленке, особенно в пленке, обладающей капиллярами [7]. В нашем случае такими капиллярами являются значительные промежутки между молекулами PcVO . Слабые связи между молекулами молекулярного кристалла могут разрушаться под действием давления адсорбата. Капилляры будут расширяться, в результате чего возрастает пространство, доступное для молекул адсорбата. Заполнения микропор молекулами адсорбата носит объемный характер [8]. Перестройка структуры пленки при фазовом переходе облегчает доступ молекул адсорбата в адсорбент и приводит к возрастанию адсорбционной способности. После завершения структурного фазового перехода в пленке ее адсорбционная способность вновь уменьшается.

Из рис. 2 видно, что при увеличении толщины пленки рост ее адсорбционной способности при температуре фазового перехода становится менее заметным, т.е. при увеличении числа слоев лентгмюровской пленки фазовый переход подавляется. Подобные «поверхностные» фазовые переходы наблюдались нами также на лентгмюровских пленках полимеров [1]. «Поверхностный» характер обнаруженного фазового перехода, по-видимому, связан с тем, что в пленке, имеющей малое число слоев, легче осуществить перестройку структуры.

Остановимся на спектрах поглощения лентгмюровских пленок $\text{PcVO}(\text{R}_4)$. На рис. 3 для примера представлены спектры для образцов толщиной 10 и 15 слоев. Спектры поглощения имеют два основных максимума в районе $\lambda_1 = 370$ нм («S-полоса») и $\lambda_2 = 705$ нм («Q-полоса») (рис. 3). Эти полосы поглощения обычно соотносят с электронными переходами между дважды вырожденными уровнями молекулярных орбиталей — высшей занятой (ВЗМО) и низшей вакантной (НВМО), образованных системой сопряженных π -связей центрального кольца в молекулах фталоцианинов. Положение этих максимумов близко к литературным данным, в которых исследовались пленки PcVO , полученные осаждением паров на кварцевую подложку [9]. Наши измерения на пленках различной толщины показали, что амплитуда поглощения была прямо пропорциональна толщине пленки.

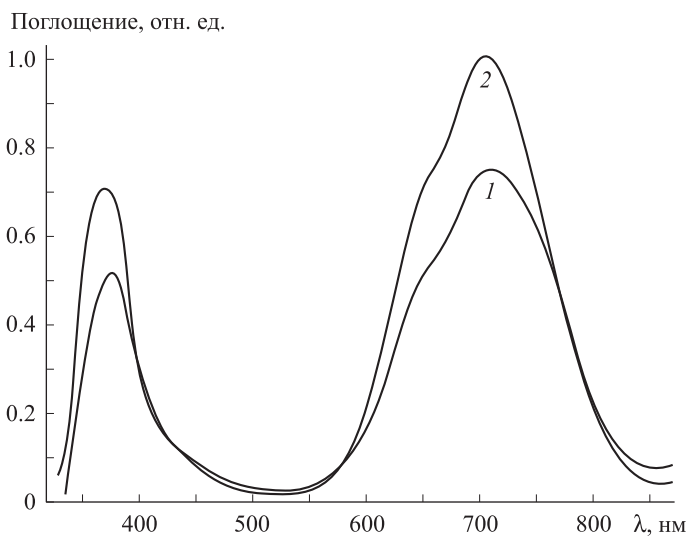


Рис. 3. Спектр поглощения пленок $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ толщиной 10 монослоев (1) и 15 монослоев (2) при $T = 296$ К

Пик поглощения с максимумом на длине волны λ_2 имеет сложную форму (рис. 3). Поэтому для установления структуры этого пика была проведена аппроксимация его формы в области длин волн 500–900 нм с помощью суммы двух гауссовых кривых. В результате такого анализа было установлено, что пик с максимумом на длине волны $\lambda_2 = 705$ нм состоит из линий, имеющих максимумы на длинах волн $\lambda_{21} = 651$ нм и $\lambda_{22} = 705$ нм. Появление небольшого по амплитуде пика поглощения на длинах волн λ_{21} авторы работ [10–12] связывают с вибранным повторением длинноволнового максимума λ_{22} . Отметим, что с ростом толщины пленки наблюдается относительное увеличение пика λ_{21} (от 0.08 от амплитуды пика λ_{22} при толщине пленки 10 монослоев до 0.15 при толщине пленки 15 монослоев). Относительная величина пика λ_{21} на лентгмюровских пленках $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ была несколько меньше, чем для пленок, осажденных из паров [9]. Такое различие можно отнести за счет большей упорядоченности лентгмюровских пленок по сравнению с осажденными.

Остановимся на зависимости спектров поглощения от температуры. Измерялись спектры поглощения в интервале температур 290–340 К, т.е. при температурах как выше, так и ниже обнаруженного структурного фазового перехода ($T = 313$ К). В указанном диапазоне температур линия с максимумом поглощения на длине волны $\lambda_1 = 370$ нм оставалась неизменной, а полуширина линии $\lambda_2 = 705$ нм уменьшалась примерно на 10%. Указанное сужение спектра происходило за счет наиболее интенсивного пика λ_{22} , а его вибранный повтор λ_{21} не менялось. Зависимости полуширины линии поглощения от температуры для пика λ_{22} представлены на рис. 4.

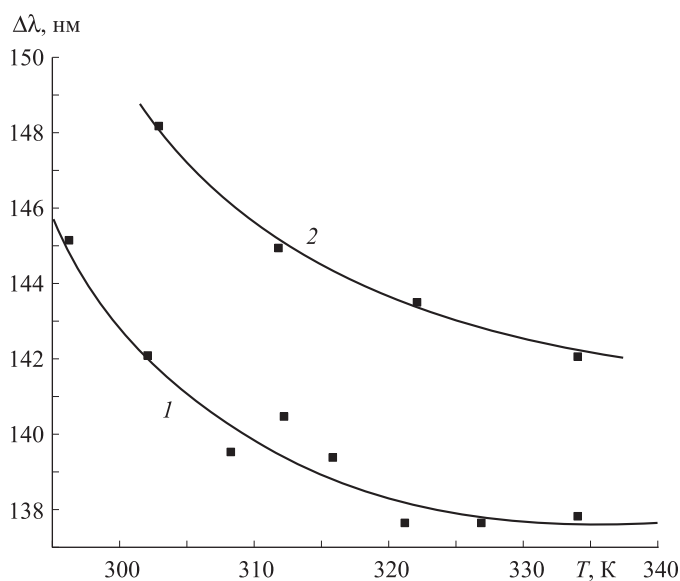


Рис. 4. Температурные зависимости полуширины спектральной линии поглощения ($\lambda_{22} = 705$ нм) для пленки $\text{PcVO}(\text{R}_4)$ толщиной 10 монослоев (1) и 15 монослоев (2)

Результаты исследования спектров поглощения пленок различной толщины коррелируют с данными адсорбционных измерений. Изменение линии поглощения носит «поверхностный» характер — эффект сужения уменьшается с 8.0 ± 0.4 нм для пленок из 10 моно-

слоев до 6.0 ± 0.4 нм — для 15 монослоев. Сверхтонкие пленки обладают большим количеством дефектов и аморфных областей из-за существования переходного слоя пленка-подложка. Поэтому в сверхтонкой дефектной пленке легче осуществить структурную перестройку.

Эффект сужения линии поглощения λ_{22} был частично необратим. Обратимая часть эффекта, по-видимому, связана со структурным фазовым переходом. Как правило, высокотемпературная фаза является более симметричной, а следовательно, упорядоченной. Вместе с тем в лентгмюровских пленках имеется определенное число дефектов и аморфизованных областей. В этих условиях неизбежно возникают метастабильные структуры в пленке. Нагрев образца облегчает переход таких структур в более стабильное состояние, характеризующееся меньшей энергией. И пленка в целом становится более упорядоченной, что и отражается в некотором необратимом сужении полосы спектра поглощения после «отжига» дефектов.

Закключение

Таким образом, в настоящей работе была предпринята попытка описания обнаруженного нами «поверхностного» фазового перехода в пленках $\text{PcVO}(\text{R}_4)$. Сравнение данных адсорбционных и оптических измерений показало, что при увеличении температуры мы имеем дело с двумя одновременно происходящими процессами: обратимым структурным фазовым переходом (наблюдаемым только в сверхтонких пленках) и необратимыми изменениями в дефектных областях, индуцированными нагревом образца. Такая трансформация пленки, обладающей дефектами и аморфизованными областями, происходит при переходе из метастабильного состояния в более стабильное, характеризующееся меньшим значением свободной энергии.

Авторы выражают глубокую благодарность профессору Е. А. Лукьянцу (ФГУП РФ НИОПИК) за предоставление материала фталоцианина ванадила.

Список литературы

1. Левшин Н.Л., Юдин С.Г. // Высокомолекулярные соединения. 2004. **46**, № 11. С. 1981.
2. Tishin A.M., Koksharov Yu.A., Bohr J., Khomutov G.B. // Phys. Rev. B. 1997. **55**, № 17. P. 11064.
3. Киселев В.Ф., Левшин Н.Л., Поройков С.Ю. // ДАН СССР. 1991. **317**, № 6. С. 1408.
4. Левшин Н.Л. // ФТТ. 1997. **39**, № 3. С. 573.
5. Зайцев В.Б., Левшин Н.Л., Пестова С.А. и др. // Химическая физика. 2000. № 5. С. 86.
6. Bashanova A.E., Kiselev V.F., Saveljeva S.I. // Zeit. Chem. 1969. **9**, N 2. P. 52.
7. Де Бур Я. Динамический характер адсорбции. М., 1962.
8. Дубинин М.М., Сарахов А.И., Кононюк В.Ф. // ДАН СССР. 1972. **206**, № 4. С. 90.
9. Griffiths C.H., Walker M.S., Goldstein P. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1976. **33**. P. 149.
10. Tamaki Y., Asahi T., Masuhara H. // J. Phys. Chem. A. 2002. **106**. P. 2135.
11. Nilson K., Ahlund J., Brena B. et al. // J. Chem. Phys. 2007. **127**. P. 114702.
12. Zhang Y.J., Li L.S., Jin J. et al. // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 1999. **337**. P. 257.

Changes in adsorption and optical properties near the phase transition of super thin vanadyl phthalocyanine Langmuir films**V. B. Zaytsev^a, N. L. Levshin, S. G. Yudin**¹*Department of General Physics and Molecular Electronics, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.**E-mail: ^avzaitsev@phys.msu.ru.*

Structural transition in thin vanadyl-phthalocyanine films deposited by Langmuir technology was studied in detail with the help of adsorption measurements and optical spectroscopy techniques. The reversible structural transition was observed only in super thin Langmuir films, which is accompanied by nonreversible changes during heating. This transformation of the film comprising defects and amorphous regions occurs during the film transition from a metastable into more stable state and is characterized by a lower free energy.

PACS: 68.47.Pe, 68.18.Jk.

Keywords: Langmuir-Blodgett films, phthalocyanine, phase transition, adsorption, light absorption spectrum.*Received 13 May 2008.*English version: *Moscow University Physics Bulletin* 2(2009).*Сведения об авторах*

1. Зайцев Владимир Борисович — к. ф.-м. н., доцент, доцент; тел.: 939-17-92, e-mail: vzaitsev@phys.msu.ru.

2. Лёвшин Николай Леонидович — д. ф.-м. н., доцент, профессор; тел.: 939-17-92.

3. Юдин Сергей Георгиевич — д-р техн. наук, ст. научн. сотр., вед. научн. сотр.; тел.: 334-24-83.