

РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК ДИБЕНЗОТЕТРААЗА[14]АННУЛЕНА

В.Г. Удовицкий

Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины (Харьков)
Украина

Поступила в редакцию 17.08.2003

Приводятся результаты рентгеновских исследований кристаллической структуры тонких пленок органического полупроводника – дибензотетрааза[14]аннулена, сконденсированных на неподогретые аморфные подложки. Установлено, что совершенная текстура, наблюдаемая в пленках, сохраняется при их длительном хранении, а также после многократных термообработок. Высказано предположение о возможности двухфазного состава пленок (одновременном существовании в них двух полиморфных модификаций), которое хорошо согласуется с наблюдаемыми особенностями дифрактограмм, а также экспериментальными результатами, опубликованными другими авторами.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки органических полупроводников (ОП), обладающих макроциклической структурой, например, фталоцианина (Pc) и дибензотетраазааннулена (ТАА) в настоящее время привлекают все большее внимание исследователей. Обусловлено это широкими возможностями их практического применения, в частности, при создании различных устройств молекулярной электроники. Обладая хорошей чувствительностью электрофизических характеристик к газам донорной и акцепторной природы, эти ОП с успехом используются для создания полупроводниковых газовых сенсоров.

Фталоцианин и дибензотетраазааннулен являются молекулярными кристаллами, характерной особенностью которых является полиморфизм [1]. Для Pc известны три полиморфные модификации – α , β , χ . Каждая из этих форм устойчива в определенном температурном диапазоне [2]. Для безметалльного и незамещенного лиганда ТАА ($C_{18}H_{16}N_4$) по информации, содержащейся в Кембриджском центре структурных данных, известно две полиморфные формы, образующие решетки моноклинной сингонии. Одна из них (шифр “GAGVAL”) имеет следующие параметры элементарной ячейки: $a - 9,096 \text{ \AA}$; $b - 10,648 \text{ \AA}$; $c - 14,915 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 95,93^\circ$ [3], а вторая (шифр “GAGVAL 01”): $a - 14,926 \text{ \AA}$; $b - 5,234 \text{ \AA}$; $c - 19,570 \text{ \AA}$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 112,20^\circ$ [4]. Эти результаты получены при температуре 295К. Вопрос о температурном диапазоне стабильности каждой из этих форм и условиях их взаимного превращения остается еще невыясненным, однако в [4] отмечалось различие кристаллических структур вещества ТАА, полученного кристаллизацией из ксилола и сублимацией в ампуле. Ранее нами [5 – 7] наблюдалось образование

высокотекстурированных пленок ТАА, полученных методом термического испарения и конденсации в вакууме на неподогретые аморфные подложки. Аналогичное явление ориентированности в пленках ТАА наблюдали также авторы [8, 9]. Но сравнение кристаллической структуры пленок ТАА и порошка ТАА с учетом возможности полиморфизма данного ОП, а также оценка временной и температурной стабильности структуры пленок в этих работах не проводились. В [10] методом дифференциального термического анализа изучалась термическая стабильность мелкодисперсного порошка ТАА при его нагревании в воздухе и не было замечено каких-либо фазовых превращений в образце вплоть до $T \sim 232^\circ \div 235^\circ \text{ C}$. Однако известно, что в тонкопленочном виде вещества могут обладать “предельными” по степени термодинамической и структурной неравновесности состояниями, что может вызывать нестабильность их свойств во времени в процессе эксплуатации или хранения [11]. Явления кристаллизации из аморфной фазы или полиморфных превращений в вакуумных конденсатах наблюдаются довольно часто и важными факторами, определяющими протекание таких процессов, являются характер подложки, толщина пленки, кинетика процесса конденсации, температура [12]. Текстура в пленках ТАА хорошо проявляется на рентгеновских дифрактограммах: от исходного порошка ТАА фиксируется много рефлексов отражений, а от тонких пленок – всего два сильных рефлекса [5 – 9]. При этом в данных работах не рассматривался вопрос об угловом положении рефлексов отражения от пленки и их совпадение с рефлексами, полученными от порошка ТАА. Однако тщательный сопоставительный анализ дифрактограмм показывает незначительное рас-

хождение углового положения двух сильных рефлексов от пленки и от порошка (всего на несколько сотых град). Выяснение причин такого расхождения, постоянно наблюдаемого экспериментально на различных дифрактометрах и пленках ТАА, полученных в разных технологических процессах, представляет интерес, т.к. может содержать информацию об особенностях кристаллической структуры ТАА.

Целью настоящего исследования является изучение особенностей кристаллической структуры и возможного (согласно литературным данным) полиморфизма исходного вещества ТАА в виде порошка и в виде тонких пленок, полученных конденсацией в вакууме на аморфных подложках, а также стабильности структуры пленок в процессе их хранения и эксплуатации.

Информация о кристаллической структуре тонких пленок ТАА, их структурной упорядоченности и ее временной стабильности, важна для практического использования этих пленок, поскольку перенос носителей тока в них определяется двумя процессами – переносом внутри макромолекул, обладающих сопряженной π -электронной системой, и переходом с одной макромолекулы на другую. Второй из этих процессов существенно зависит от структуры пленок и ее стабильности.

МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Вещество H_2 ТАА (5, 14-дигидро[*o*, *i*]дibenзо-[1, 4, 8, 11]тетразааннулен) синтезировано на кафедре органической химии Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина, а также в Институте химии Уральского научного центра РАН (г. Екатеринбург, Россия) по методике, описанной в [13]. Очистка веществ осуществлялась их двукратной перекристаллизацией из диметилформамида. Пленки получали конденсацией в вакууме из полученного термическим методом парового потока (ВУП-5М, давление $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ Па) на ситалловые и стеклянные подложки. Ситалл, являясь аморфным в основной массе материалом, может содержать в объеме и на поверхности случайно распределенные микроучастки кристаллической фазы входящих в его состав окислов. Выбор ситалла в качестве подложки, наряду с аморфными стеклянными подложками, диктовался его широким использованием в технологии различных тонкопленочных устройств, а также имел целью проверить влияние микроучастков кристаллической фазы, имеющих на поверхности, на рост и ориентацию пленок ТАА.

Исследовались пленки толщиной ~ 400 нм, которые конденсировались со скоростью ~ 100 нм/мин на специально не подогреваемые и не охлаждаемые подложки, расположенные перпендикулярно направлению испаритель-подложка. Температура рабочей поверхности подложки в начале напыления составляла 298 ± 3 К, а в конце напыления – 318 ± 5 К.

Рентгеновские исследования выполнялись при комнатной температуре образцов на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в режиме непрерывной записи дифракционной картины с различной угловой скоростью (диапазон исследований $2\theta = 5^\circ + 60^\circ$) и на дифрактометре фирмы “Siemens” в дискретном режиме с шагом сканирования $0,01^\circ$. Использовали CuK_α -излучение.

Выполнялось исследование пленок непосредственно после их препарирования, а также этих же образцов после их пятилетнего хранения в обычных лабораторных условиях. Проводилось также исследование пленок, подвергавшихся многократному нагреву в циклическом режиме нагрев-охлаждение ($25 \div 200$)° С, т.к. нагрев может использоваться при эксплуатации газовых сенсоров на основе пленок ТАА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже упоминалось во введении, на данный момент известны две полиморфные модификации безметалльного и незамещенного ТАА – “GAGVAL” и “GAGVAL 01”. В дальнейшем обсуждении эти формы будут обозначаться в сокращенном виде как формы G и G01.

На рис. 1 приведен наиболее информативный участок дифрактограмм, полученных от пленки (дифрактограмма с двумя интенсивными рефлексами) и порошка ТАА и совмещенных на одном рисунке путем компьютерной обработки. Для

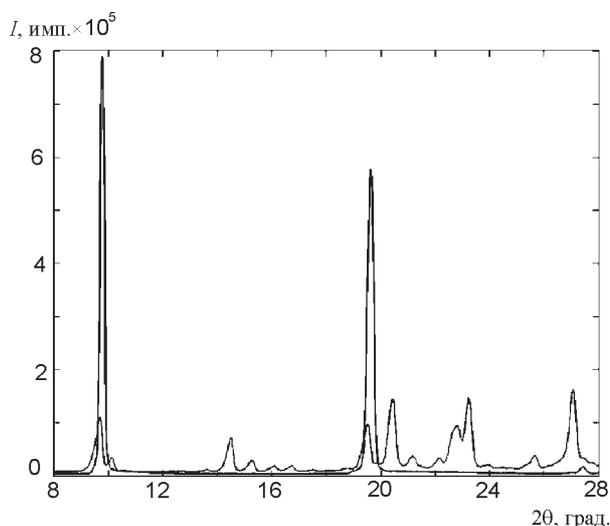


Рис. 1. Фрагмент совмещенных дифрактограмм от пленки и порошка ТАА.

сравнения интенсивностей рефлексов обе дифрактограммы приведены в одном масштабе.

Как видно из рис. 1, пленки ТАА имеют высокую степень структурной упорядоченности. Об этом свидетельствует наличие только двух сильных рефлексов на их дифрактограмме (рефлекс 1 – $2\theta \sim 9,77^\circ$, рефлекс 2 – $2\theta \sim 19,61^\circ$). Рефлекс $2\theta \sim 27,43^\circ$ является сложносоставным, но основная часть его интенсивности обусловлена отражением от микрокристаллической фазы ситалловой подложки. Это подтверждено экспериментально путем снятия дифрактограммы от чистой подложки. Однако этот рефлекс является уширенным и в нем также присутствует и слабый рефлекс отражения от пленки. В табл. 1 сведены данные по двум самым интенсивным рефлексам от пленки и близко расположенным к ним рефлексам от порошка, полученные в настоящем исследовании, а также опубликованные в [8, 9].

Таблица 1
Рефлексы отражения от пленки и близкие к ним рефлексы отражения от порошка

Реф-лекс	Порошок		Пленка		Пленка [8, 9]	
	2θ	$\frac{\sin \theta_2}{\sin \theta_1}$	2θ	$\frac{\sin \theta_2}{\sin \theta_1}$	2θ	$\frac{\sin \theta_2}{\sin \theta_1}$
1	9,68	2,01	9,77	2,00	9,68	2,01
2	19,49	–	19,61	–	19,55	–

При расчете отношения $\sin\theta$ для этих двух рефлексов (и для пленки, и для порошка) оно оказалось равным 2,0. Вполне обоснованным, поэтому, будет предположение о том, что это рефлексы разного порядка отражения от одной системы плоскостей. Соотношение интенсивностей этих рефлексов также говорит в пользу данного предположения. Однако, как представляется, важная информация может содержаться и в наблюдаемом сдвиге углового положения рассматриваемых рефлексов от пленки и порошка. Сдвиг очень незначителен (см. рис. 1 и табл. 1) и без тщательного сопоставительного анализа может быть отнесен даже к приборной или методической погрешности съемки дифрактограмм. Тем не менее, неоднократная съемка на разных дифрактометрах в трех лабораториях, а также компьютерная обработка дифрактограмм позволяют все же считать, что наблюдаемый сдвиг является закономерностью.

Анализ дифрактограмм пленки и порошка, снятых в широком диапазоне углов, дает осно-

вание для следующего объяснения наблюдаемого сдвига рентгеновских рефлексов. Кристаллические решетки ТАА в исходном порошке и пленке (на начальном этапе конденсации) являются весьма близкими, но не идентичными – они принадлежат различным полиморфным модификациям ТАА. Возможно также, что в порошке присутствуют обе полиморфные формы, т.к. рефлексы от порошка очень уширены и могут содержать инструментально неразделяемые близкие рефлексы обеих форм, но на начальном этапе конденсации пленки преимущественно образуется ориентированная упорядоченная структура только одной полиморфной формы ТАА. С увеличением толщины пленки существенно изменяются также и условия конденсации (прежде всего температурные), что может приводить как к образованию стохастически ориентированных кристаллитов, как это предполагается в [8, 9], так и другой полиморфной фазы.

Предварительные расчеты показывают, что в силу одинаковой кристаллографической симметрии, а также близости объемов элементарных ячеек (различие составляет всего 1,5%) известные полиморфные формы ТАА – G и G01 имеют ряд очень близких значений межплоскостных расстояний. Это относится, например, к семействам плоскостей (100) для G и (002) для G01-форм. Данное обстоятельство и может являться причиной близкого углового положения рефлексов отражения, наблюдаемых на дифрактограммах пленки и исходного порошка ТАА.

Полная идентификация рефлексов отражений на дифрактограммах пленки и порошка ТАА выходит за рамки данной работы и может быть сделана только после выполнения машинных расчетов теоретически возможных межплоскостных расстояний для G и G01 – полиморфных форм ТАА с учетом всех факторов, влияющих на интенсивность рефлексов отражения. При этом следует также иметь в виду возможность изменения параметров решетки в тонкой пленке по сравнению с макроскопическим образцом.

В плане высказанного предположения о конденсации на начальном этапе текстурированных пленок преимущественно только в одной полиморфной форме и последующем образовании в более толстых пленках также и другой полиморфной формы представляло интерес выяснить имеется ли уже в исследованных образцах пленок толщиной ~400 нм заметное рентгеновским методом количество зародышей другой полиморфной формы или другой ориентации. Подтверждением этого могло бы служить наличие

на дифрактограмме пленки хотя бы слабых рефлексов, которые являются интенсивными на дифрактограмме порошка. Компьютерная обработка дифрактограмм позволила обнаружить очень незначительное увеличение интенсивности при $2\theta \sim 10,13^\circ$, но этот всплеск еще сравним с уровнем флуктуационных колебаний. Однако уже хорошо видны рефлексы при $2\theta \sim 14,55^\circ$; $20,50^\circ$; $27,07^\circ$ (см. рис. 2, 3, 4), угловое положение которых точно соответствует угловому положению аналогичных рефлексов, наблюдаемых на дифрактограмме порошка. Рефлекс $2\theta \sim 27,07^\circ$ практически является плечом достаточно интенсивного рефлекса $2\theta \sim 27,43^\circ$, о котором уже говорилось.

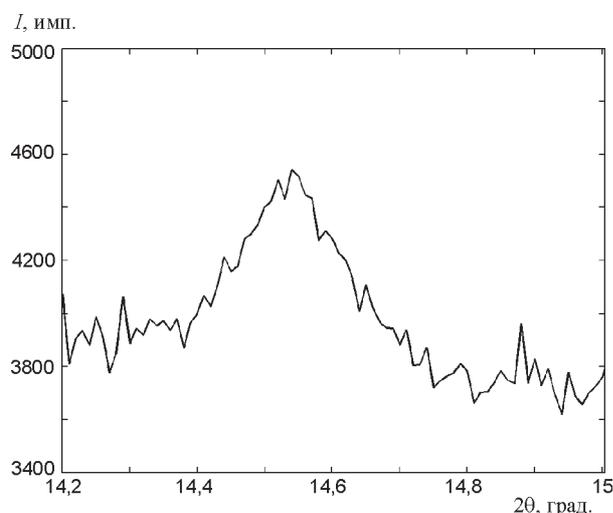


Рис. 2. Рефлекс $2\theta \sim 14,55^\circ$ на дифрактограмме пленки.

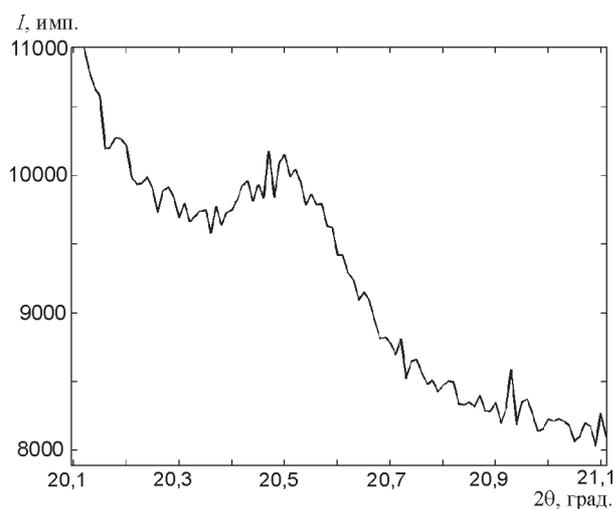


Рис. 3. Рефлекс $2\theta \sim 20,55^\circ$ на дифрактограмме пленки.

Интересные результаты по рентгеновскому исследованию пленок ТАА различной толщины, опубликованные в [8,9], а именно – появление на дифрактограммах при увеличении толщины пленок новых рефлексов, находятся в хорошем согла-

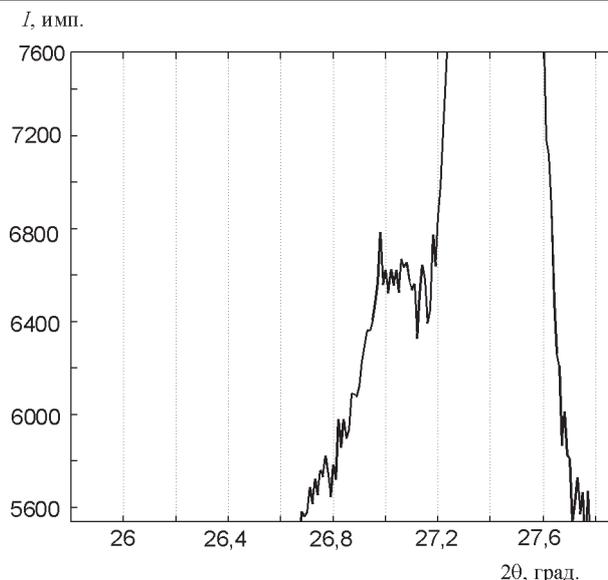


Рис. 4. Рефлекс $2\theta \sim 27,07^\circ$ на дифрактограмме пленки.

сии с высказанным предположением о начальной конденсации пленок преимущественно в одной полиморфной форме и образовании в более толстых пленках другой полиморфной формы.

Аналогичное явление конденсации пленок в иной полиморфной форме, чем порошок, наблюдается также и в тонких пленках Рс [2,14]. Следует ожидать, что с увеличением толщины пленок ТАА объемная доля другой полиморфной формы в них будет возрастать. Эффект изменения фазового состава пленок при изменении их толщины уже хорошо известен для металлических пленок [15 – 17] и объясняется изменением термодинамических условий (поверхностной энергии) при изменении толщины пленки.

С точки зрения практического применения тонких пленок ТАА в различных устройствах важным является вопрос о термодинамической стабильности фаз G и G01, в частности, при их совместном присутствии в одном образце, и о динамике протекания в пленках т.н. фазового (полиморфного) старения, которое может иметь место в пленках при наличии в них нескольких фаз [12]. Для получения ответа на этот вопрос сравнивались записанные на ДРОН-3М дифрактограммы свежепрепарированных пленок и этих же образцов пленок после пятилетнего хранения, а также пленок, подвергавшихся многократному нагреву (не менее 1000 раз) до температуры $\leq 200^\circ\text{C}$. Процесс фазового старения по данным этих исследований не наблюдается. Этот результат хорошо согласуется с ранее сделанным А.И. Китайгородским выводом о том, что две полиморфные модификации одного и того же вещества (речь идет о молекулярных кристаллах) способны неограниченно долго существовать в состоянии

равновесия [1]. Однако такая способность не является обязательным свойством всех молекулярных кристаллов и их полиморфных фаз и поэтому экспериментальные структурные исследования важны для выяснения данного вопроса.

Изменений в структурном упорядочении пленок, подвергавшихся нагреву, а также после длительного хранения замечено не было. Наличие участков микрокристаллических фаз на поверхности ситалловых подложек в данном исследовании не влияло на свойства пленок, т.к. не было замечено каких-либо различий между пленками, полученными конденсацией на ситалл или аморфное стекло.

Свойства пленок, полученных из веществ, синтезированных в различных лабораториях, при соизмеримой степени их очистки (это контролировалось методом ИК-спектроскопии), также были идентичными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Пленки органического полупроводника ТАА, полученные конденсацией на неподогретые аморфные подложки, обладают совершенной текстурой, которая сохраняется при длительном хранении, а также многократных термообработках.
2. На начальном этапе пленки конденсируются с преимущественным образованием только одной полиморфной формы ТАА.
3. По мере увеличения толщины пленок в них возможно как нарушение текстуры, так и появление другой полиморфной формы.
4. В пленке толщиной ~ 400 нм уже присутствует заметное рентгеновским методом количество зародышей иной ориентации или иной полиморфной формы.
5. Явление фазового старения в пленках после их пятилетнего хранения, а также подвергнутых многократным циклическим нагревам до температуры ~ 200 °С, не обнаружено.
6. Опубликованные результаты других авторов хорошо согласуются с данными результатами и подтверждают высказанное предположение о возможном двухфазном составе пленок ТАА и об изменении соотношения количества полиморфных фаз в процессе изменения толщины пленки.

Полученные результаты представляют научный интерес для выяснения сути процессов и явлений, протекающих в тонких пленках ОП с макроциклическим строением, а также выработки механизмов управления этими процессами.

Для более глубокого понимания явлений полиморфизма пленок ТАА представляется интересным в дальнейшем исследовании его тонких пленок, полученных другими методами, например, с использованием плазменных СВЧ технологий, которые существенно изменяют механизм массопереноса и осаждения пленок. Эти результаты также имеют и прикладное значение, т.к. позволяют научно-обоснованно подходить к разработке новых материалов, актуальных для современных практических применений. Возможности практического использования тонких пленок ТАА явно не исчерпываются только их применением для создания газовых сенсоров. Этот ОП согласно литературным данным обладает также высокой фоточувствительностью и представляется перспективным его использование для создания различных приборов оптоэлектроники или улучшения характеристик кремниевых солнечных элементов. Найденны методы получения ТАА с металлическим характером проводимости, что также открывает возможности практического применения. Поэтому всесторонние исследования физических свойств данного макроциклического соединения и, в частности, его тонких пленок, позволят устранить отставание от широкого, но чисто «химического» или «биологического» использования данного вещества [18] и успешно решать задачи инженерии, т.е. конструирования на молекулярном, уже наноуровне, материалов с требуемыми характеристиками для технических применений.

Автор благодарит проф. Орлова В.Д за постоянный интерес и поддержку проводимых исследований, доц. Колос Н.Н. за синтез ТАА, а также к.х.н. Баумера В.Н. и ст. инж. Вернигору К.П. за помощь в проведении дифрактометрических измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971. – 424с.
2. Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. Фотоэлектрические свойства и солнечные элементы. – М.: Мир, 1988. – 344с.
3. Sister E., Gottfried V., Kapon M. et. al. Structural characterization of the product of oxidation of a macrocyclic cobalt (II) complex in pyridine solution//Inorg. Chem. – 1988. – Vol. 27, № 4. – P. 600-604.
4. Azuma N., Tani H., Ozawa T. et. al. A Crystal Modification of Dibenzo(b,i)(1,4,8,11)tetraaza[14]-annulene: X-Ray Molecular Structure and Proton Tautomerism of the Highly n-Conjugated Form //J. Chem. Soc. Perkin Trans., II. – 1995, № 2. – P. 343-348.

5. Орлов В.Д., Удовицкий В.Г. Физико-химические исследования некоторых фталоцианинов и тетраазааннуленов – газочувствительных компонентов химических сенсоров//Тез. Межд. конф. "SENSOR-TECHNO-93". – Санкт-Петербург (Россия). – 1993. – С. 283.
6. Орлов В.Д., Удовицкий В.Г., Орлова Н.М. та ін. Вакуумне нанесення тонких плівок органічних напівпровідників і дослідження їх будови//Мат. Міжн. конф. з фізики і технології тонких плівок. Ч. II. – Івано-Франківськ (Україна). – 1995. – С. 333.
7. Орлов В.Д., Удовицкий В.Г. Вакуумное напыление тонких пленок органических полупроводников и исследование их структуры//Технол. и конструир. в электрон. аппарат. – 2001. – № 6. – С. 9-11.
8. Снопко Б.А., Лампека Я.Д. О механизме формирования тонких пленок дибензотетраазааннулена на аморфной подложке//Теорет. и эксперим. химия. – 1995. – Т. 31, № 6. – С. 365-369.
9. Snopok B.A., Lampeka Ya.D. Thin films of organic molecular crystals (OMC) possessing type B lattice: spatial structure of dibenzotetraazaannulene film is related to its thickness//Semiconductor Physics. Quantum Electronics and Optoelectronics. – 1999. – Vol. 2, № 2. – P. 69-72.
10. Slipchenko N.I., Udovitsky V.G., Orlov V.D. Thin films of organic semiconductor for gas sensor development//Functional Materials. – 2003. – Vol. 10, № 3. – P. 559-564.
11. Палатник Л.С., Черемской П.Г., Фукс М.Я. Поры в пленках. – М.: Энергоиздат, 1982. – 216 с.
12. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
13. Yuzo Nishida et. al. Synthesis and properties of new dibenzotetraaza[14]annulenes and its metal chelates //J. Coord. Chem. – 1979. – Vol. 9. – P. 161-166.
14. Marsan B., Grine J., Belanger G. Impurities in phthalocyanines and structural modifications induced during thin film deposition//Materials Chemistry and Physics. – 1986. – Vol. 14. – P. 269-278.
15. Бублик А.И., Пинес Б.Я. Фазовый переход при изменении толщины в тонких металлических пленках//ДАН СССР. – 1952. – Т. 87, № 2. – С. 215 - 218.
16. Бойко Б.Т. Электронографическое исследование структуры и физических свойств островковых и сплошных пленок: Дис. докт. физ.-мат. наук: 01.04.07. – Харьков, 1971. – 293 с.
17. Гладких Н.Т. Фазовый размерный эффект в конденсированных пленках: Дис. докт. физ.-мат. наук: 01.04.07 – Харьков, 1974. – 296с.
18. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. – К.: Наукова думка, 1985. – 256 с.

**РЕНТГЕНІВСЬКЕ ДОСЛІДЖЕННЯ
КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТОНКИХ
ПЛІВОК ДИБЕНЗОТЕТРААЗА[14]АНУЛЕНУ**

В.Г. Удовицький

Наводяться результати рентгенівських досліджень кристалічної структури тонких плівок органічного напівпровідника – дибензотетрааза[14]анулену, конденсованих на не підігріті аморфні підкладки. Встановлено, що досконала текстура, яка спостерігається в плівках, залишається незмінною при їхньому тривалому зберіганні, а також після багаторазових термообробок. Висловлено припущення про можливість двофазного складу плівок (одночасного існування в них двох поліморфних модифікацій), яке добре узгоджується з особливостями дифрактограм, а також експериментальними результатами, опублікованими іншими авторами.

**X-RAY INVESTIGATION OF
DIBENZOTETRAAZA[14]ANNULENE THIN
FILMS CRYSTAL STRUCTURE**

V.G. Udovitsky

The results of X-ray crystal structure investigation of organic semiconductor – dibenzotetraaza[14]annulene as thin films are given. The thin films were deposited on unheated amorphous substrates by vacuum condensation. It is established that the films had high structural order (texture) which is stable during long-term preservation and also under repeated thermal treatment. Polymorphic structure (presence of two polymorphic modifications) for the films is assumed. The assumption has a good agreement with X-ray diffractogram peculiarities and experimental results published by other authors