

PACS numbers: 07.85.Jy, 61.05.cp, 68.55.ag, 68.55.am, 68.55.jm, 85.65.+h

Исследование кристаллической структуры тонких пленок органического полупроводника — дигидродибензотетраазааннулена

В. Г. Удовицкий

*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины,
пл. Свободы, 6,
61022 Харьков, Украина*

В статье представлены результаты исследования кристаллической структуры тонких пленок дигидродибензотетраазааннулена (ТАА), полученных методом термической сублимации и конденсации в вакууме на различные неподогретые аморфные подложки. Исследование выполнялось рентгенодифрактометрическим методом с использованием CuK_α -излучения. Сейчас для молекулярного кристалла ТАА известны две полиморфные модификации — G и G01, относящиеся к моноклинной сингонии. На рентгеновских дифрактограммах тонких пленок ТАА присутствуют два сильных рефлекса, свидетельствующие об их высокой текстурированности. Установлено, что исходный порошок ТАА содержит обе его полиморфные модификации, однако на начальном этапе конденсации в пленках ТАА преимущественно образуется G-форма. В более толстых пленках присутствуют обе полиморфные модификации. Выполнен теоретический расчет положения рентгеновских рефлексов для обеих полиморфных модификаций ТАА, на основе которого интерпретируются все особенности экспериментальных дифрактограмм. Экспериментально наблюдаемые эффекты объясняются в рамках классической модели минимума свободной поверхностной энергии критических кристаллических зародышей.

В статті наведено результати досліджень кристалічної структури тонких плівок дигідродибензотетраазааннулену (ТАА), одержаних методом термічної сублимації та конденсації у вакуумі на різних невідігрітих аморфних підложках. Дослідження виконано рентгенодифракційною методою на CuK_α -випроміненні. Зараз відомі дві поліморфні модифікації молекулярного кристалу ТАА — G та G01, що відносяться до моноклінної сингонії. На Рентгенових дифрактограмах тонких плівок ТАА присутні два сильних рефлекси, що свідчать про їх високу текстурованість. Виявлено, що вихідний порошок ТАА містить обидві його поліморфні модифікації, але на початку конденсації в плівках ТАА переважно утворюється G-форма. В більш товстих плівках присутні обидві модифікації. Виконано теоретич-

ний розрахунок положень дифракційних рефлексів для поліморфних модифікацій ТАА, на основі якого інтерпретуються всі особливості експериментальних дифрактограм. Експериментальні ефекти пояснюються з позицій класичного моделю мінімальної поверхневої енергії критичних кристалічних зародків.

This paper presents results on crystal-structure investigation of dihydrodibenzotetraazaannulene (TAA) thin films prepared by method of thermal vacuum sublimation and condensation on different non-heated amorphous substrates. The crystalline structure of the films is studied at room temperature by x-ray diffraction (XRD) in $\text{CuK}\alpha$ -radiation. Now two polymorphic modifications G and G01 for TAA molecular crystal with monoclinic form are known. X-ray diffraction patterns of TAA thin films show two strong reflections associated with high-quality texture in these films. As revealed, the initial TAA powder contains both G and G01 forms. However, at the initial stage of TAA films growth, G form is mainly formed. In thicker films, two polymorph modifications coexist. All features of XRD patterns are interpreted on the basis of theoretical calculations of x-ray reflections positions for both polymorphic TAA forms. Experimentally observed effects are explained in terms of classic model for free surface energy minimization of critical crystal nuclei.

Ключевые слова: органические полупроводники, дигидродибензотетраазааннулен, тонкие пленки, кристаллическая структура, рентгеновская дифрактометрия.

(Получено 23 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Органические полупроводники (ОП) являются основой развития молекулярной микро- и наноэлектроники и в связи с этим исследованию их разнообразных свойств в настоящее время уделяется большое внимание. Особый интерес исследователей вызывают ОП, обладающие макроциклическим строением молекул, например, фталоцианин (Pc; рис. 1) и дигидродибензотетраазааннулен (ТАА; рис. 2).

Вследствие особенностей своего молекулярного и кристаллического строения эти ОП обладают сопряженной π -электронной системой, достаточно высокой термической и химической стабильностью, а также хорошей чувствительностью электрофизических свойств к воздействиям химической и физической природы [1]. Это обеспечивает возможность применения их при создании различных приборов микро- и наноэлектроники, где они используются, как правило, в виде тонких пленок. Такие пленки могут быть получены, например, методом термической возгонки и конденсации в вакууме или с помощью плазменных методов нанесения и пр. В физике и технологии тонких пленок хорошо известно, что кристаллическая структура тонких пленок, в значительной мере определяющая

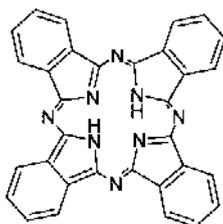


Рис. 1 Фталоцианин.

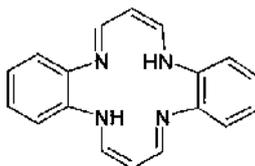


Рис. 2. Дигидродибензотетраазааннулен.

их свойства, существенно зависит от условий нанесения и последующих обработок.

Пленки Pc сейчас уже довольно хорошо изучены и на их основе разработан целый ряд электронных устройств, например, солнечные элементы и фотодиоды [2–4], тонкопленочные транзисторы [5], переключатели тока [6], сенсоры кислорода и токсичных газов [7, 8] и пр. ТАА также уже нашел широкое применение в различных химических технологиях и биохимии [9]. Известно применение пленок ТАА при создании сенсоров токсичных газов [10–13], но изученность таких пленок еще слабая, что не позволяет в полной мере реализовать высокие потенциальные возможности практического применения данного ОП в технике.

ТАА, как и Pc, образуют молекулярные кристаллы, характерной особенностью которых является возможность существования различных полиморфных модификаций кристаллической решетки. 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 Å; b — 10,648 Å; c — 14,915 Å; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 95,93^\circ$ [14], а вторая (шифр ‘GAGVAL 01’): a — 14,926 Å; b — 5,234 Å; c — 19,570 Å; $\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\beta = 112,20^\circ$ [15]. Эти результаты получены при температуре 295 К. Вопрос о температурном диапазоне стабильности каждой из этих форм и условиях их взаимного превращения остается еще невыясненным, однако в [14] отмечалось различие кристаллических структур вещества ТАА, полученного кристаллизацией из ксилола

и сублимацией в ампуле. Ранее нами наблюдалось образование высокотекстурированных пленок ТАА, полученных методом термического испарения и конденсации в вакууме на неподогретые аморфные подложки [12, 16, 17]. Аналогичное явление ориентированности пленок ТАА наблюдали также авторы [18, 19]. В [20] сообщалось, что при тщательном анализе дифрактограмм текстурированных пленок ТАА различной толщины, а также дифрактограммы исходного порошка ТАА, был обнаружен незначительный сдвиг в угловом положении двух сильных рентгеновских рефлексов, величина которого изменялась при изменении толщины пленок. На основании этих экспериментальных результатов было высказано предположение о полиморфном строении более толстых пленок.

Целью настоящей работы является рентенодифрактометрическое исследование кристаллической структуры текстурированных пленок ТАА различных толщин, выполнение теоретических расчетов углового положения разрешенных рефлексов отражения обеих известных полиморфных модификаций ТАА и интерпретация на их основе наблюдаемых экспериментальных эффектов.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований использовали вещество ТАА(5, 14-дигидро[*e*, *i*]дибензо[1, 4, 8, 11]тетраазааннулен), синтезированное на кафедре органической химии Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина [21], а также в Институте химии Уральского научного центра РАН [22]. Перед нанесением пленок исходное вещество для навесок тщательно очищалось химическими и физическими методами, и его чистота контролировалась спектроскопическим методом. Полученные нами ИК- и УФ-спектры исходного вещества и пленок-свидетелей были идентичны спектрам, опубликованным другими исследователями. Пленки получали методом термической возгонки и конденсации вещества в вакууме $\sim 10^{-4}$ Па на установке ВУП-5М. Использовались резистивные испарители эффузионного типа. Обязательным условием получения качественных, не имеющих видимых включений пленок, был очень медленный подъем температуры испарителя, что достигалось тонкой регулировкой подаваемого на испаритель питания. В качестве подложек использовали ситалл, поликор и кварцевое стекло. Подложки располагали по нормали к молекулярному потоку. Во всех технологических процессах подложки специально не нагревались, а увеличение их температуры за счет радиационного нагрева от испарителя и конденсирующегося молекулярного потока не превышало 20°C. Рентгеновские исследования выполнялись при комнатной температуре образцов на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в режиме непрерывной записи дифракционной картины с различной угловой скоростью (диапазон ис-

следований $2\theta=5-60^\circ$) и на дифрактометре фирмы 'Siemens' в дискретном режиме с шагом сканирования $0,01^\circ$. Использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение. Спектроскопические исследования выполнялись на приборах Specord 75IR (ИК-диапазон) и Specord M40 (УФ-диапазон).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как уже отмечалось выше, к настоящему моменту известны две полиморфные модификации кристаллической решетки ТАА, которые в банке Кембриджского центра кристаллоструктурных данных (CCDC) зарегистрированы под шифрами 'GAGVAL' [14] и 'GAGVAL 01' [15] (далее для сокращения будут использоваться обозначения 'G' и 'G01'). Полученная нами экспериментально дифрактограмма исходного порошка ТАА приведена на рис. 3, а типичная дифрактограмма текстурированной пленки ТАА — на рис. 4.

На рисунках 5 и 6 приведены дифрактограммы, соответственно, 'G' и 'G01' модификаций ТАА, которые были получены из CCDC в цифровом виде (шаг сканирования по 2θ равен $0,02$ град) и использовались в данном исследовании в качестве образцовых. Как видно из рис. 4, пленка ТАА, сконденсированная на аморфной подложке без каких либо ориентирующих подслоев, обладает довольно совершенной текстурой. Об этом свидетельствует наличие только двух сильных рефлексов отражений на ее дифрактограмме (рефлекс 1 — $2\theta_1 \sim 9,77^\circ$, рефлекс 2 — $2\theta_2 \sim 19,61^\circ$). Отношение $\sin\theta_2/\sin\theta_1$ для этих рефлексов равняется двум и вполне обоснованным является вывод о том, что это рефлексы первого и второго порядков отражений от одной системы плоскостей.

Для интерпретации экспериментальных и образцовых дифракто-

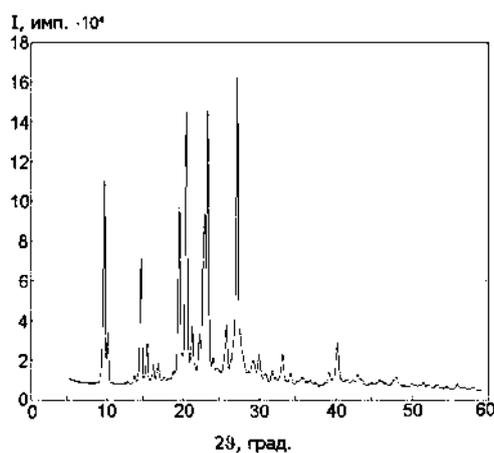


Рис. 3. Дифрактограмма исходного порошка ТАА.

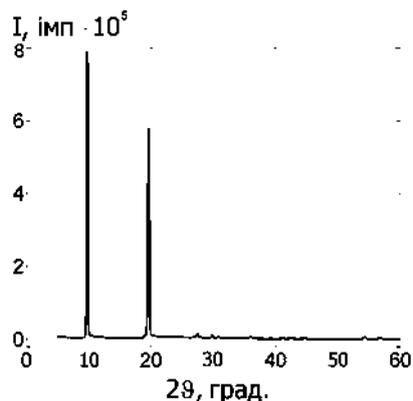


Рис. 4. Диффрактограмма текстурированной пленки ТАА.

грамм был выполнен компьютерный расчет (программа FullProf.2k) параметров разрешенных дифракционных максимумов (их углового положения 2θ , относительной интенсивности I и соответствующих им межплоскостных расстояний d_{hkl}) для обеих полиморфных форм ТАА. Расчет показал, что в диапазоне углов $2\theta < 60$ град. для каждой из полиморфных модификаций имеется > 400 разрешенных отражений. Результаты этого расчета для ряда наиболее сильных рефлексов приведены в таблице.

При сравнительном анализе диффрактограмм пленки и исходного порошка ТАА после их компьютерного совмещения обнаружен незначительный сдвиг в сторону больших углов двух рефлексов, полученных при отражении от пленки, относительно соответствующих им рефлексов от порошка (рис. 7).

Этот сдвиг очень незначительный и первоначально интерпретировался как ошибка измерения, но неоднократная проверка на различных диффрактометрах и образцах пленок, привел к убеждению, что наблюдаемый сдвиг является закономерностью. При этом также было установлено, что наибольшая величина углового сдвига на диффрактограммах наблюдается у самых тонких пленок и уменьшается при увеличении толщины пленок. В более толстых пленках кроме двух сильных рефлексов начинают проявляться также слабые рефлексы отражения на других углах отражения 2θ . Запись диффрактограмм в непрерывном режиме с минимальной скоростью движения детектора позволил обнаружить также существенное изменение формы рефлексов, фиксируемых при отражении от пленки, при изменении ее толщины. Являясь практически идеально симметричным в самих тонких пленках, профиль рефлекса становится все более асимметричным (со стороны меньших углов) при увеличении толщины пленки (рис. 8), что может свидетельствовать о его составной природе.

ТАБЛИЦА. Результаты компьютерного расчета рентгеновских дифракционных отражений ТАА (программа Fullprof.2k, CuK $_{\alpha}$ -излучение).

G-модификация										G01-модификация									
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 Θ , град	<i>I</i> , %	d_{hkl} , Å	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 Θ , град	<i>I</i> , %	d_{hkl} , Å	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 Θ , град	<i>I</i> , %	d_{hkl} , Å		
1	0	0	9,768	50,2	9,047326	0	0	2	9,755	100	9,059644								
0	1	1	10,217	27,5	8,650425	2	0	0	12,801	9,2	6,909772								
1	1	1	14,575	37,9	6,072329	-2	0	2	12,835	6,7	6,891357								
1	0	2	16,203	5,0	5,465967	2	0	1	15,341	42,7	5,770971								
-1	1	2	16,839	7,7	5,260769	-2	0	3	15,398	36,8	5,749548								
2	0	0	19,608	24,1	4,523663	0	1	1	17,623	8,4	5,028412								
-1	2	1	19,936	4,5	4,449909	2	0	2	18,851	5,5	4,703611								
0	2	2	20,517	100	4,325212	-2	0	4	18,921	7,1	4,686213								
-1	2	2	22,222	12,5	3,997043	1	1	1	19,391	6,1	4,573736								
2	1	1	22,706	14,4	3,913002	0	0	4	19,581	51,4	4,529822								
1	1	3	22,923	18,3	3,876409	2	1	0	21,278	50,4	4,172177								
1	2	2	23,304	74,3	3,813839	-2	1	2	21,299	48,8	4,168113								
-1	2	3	25,764	8,2	3,455025	2	1	1	22,920	72,5	3,876969								
1	0	4	26,884	9,9	3,313608	-2	1	3	22,959	72,8	3,870454								
1	2	3	27,173	83,0	3,278977	-3	1	1	24,785	8,5	3,589306								
-1	3	2	29,145	4,3	3,061498	2	1	2	25,439	7,3	3,498489								
-2	0	4	29,500	5,2	3,025424	-2	1	4	25,492	7,9	3,491312								
1	3	2	29,993	7,1	2,976798	3	1	0	25,742	5,4	3,457978								
1	2	4	31,782	3,1	2,813228	4	0	0	25,765	11,1	3,454886								
1	3	3	33,144	11,9	2,700650	-3	1	3	25,781	52,7	3,452776								
1	4	1	35,823	3,5	2,504555	-4	0	4	25,835	11,5	3,445678								
3	2	3	40,298	6,9	2,236178	2	0	4	27,294	5,7	3,264726								
-4	0	2	40,440	3,8	2,228676	-2	0	6	27,377	5,4	3,255018								
-1	2	6	40,493	4,5	2,225883	3	1	1	27,575	58,9	3,252062								
-4	1	3	43,032	3,0	2,100221	-3	1	4	27,637	18,5	3,224990								
2	4	5	51,575	3,2	1,770607	3	1	2	30,138	8,0	2,962787								
						-3	1	5	30,218	23,0	2,955165								

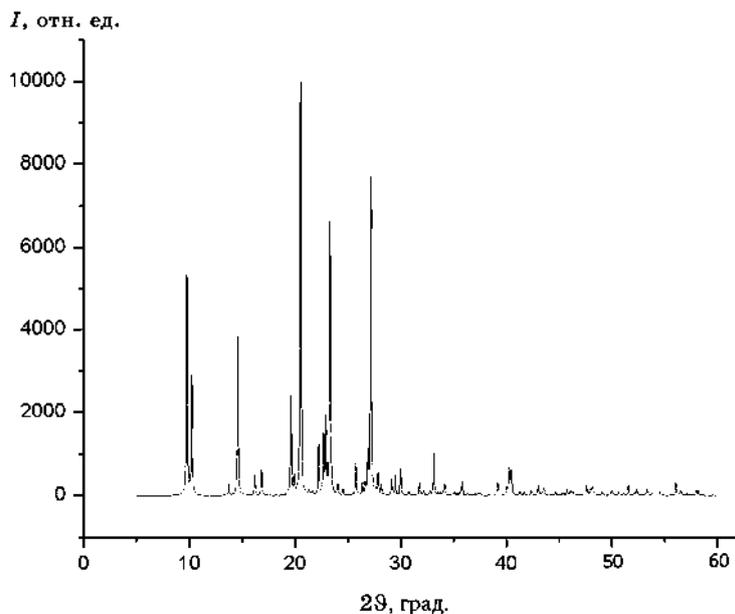


Рис. 5. Образцовая дифрактограмма G-модификации ТАА.

Полученные экспериментальные результаты дифрактометрических исследований с учетом результатов теоретических расчетов (табл.) можно интерпретировать следующим образом. Исходный порошок ТАА является двухфазным, т.к. в его дифрактограмме содержатся рефлексы обеих модификаций. Более толстые пленки ТАА также являются двухфазными. Но на начальном этапе конденсации образуются зародыши преимущественно G-модификации и поэтому рентгеновские рефлексы отражения от наиболее тонких однофазных пленок являются наиболее симметричными. При увеличении толщины пленок, возможно уже на этапе зарастивания каналов и заполнения пустот в пленке, а также при последующем нарастании сплошного слоя, существенно изменяются условия конденсации и более вероятным становится также образование и второй — G01-модификации.

Образование новой фазы проявляется на дифрактограмме появлением асимметрии рефлексов со стороны меньших углов, т.к., к примеру, рефлекс 002 G01-модификации ($2\theta = 9,755$ град) расположен очень близко по угловому положению к рефлексу 100 G-модификации ($2\theta = 9,768$ град). Возможность появления асимметрии рефлексов при двухфазном составе пленки хорошо иллюстрируется рис. 9, на котором показаны совмещенные при компьютерной обработке участки ($2\theta = 19-20^\circ$) образцовых дифрактограмм G и G01-модификаций.

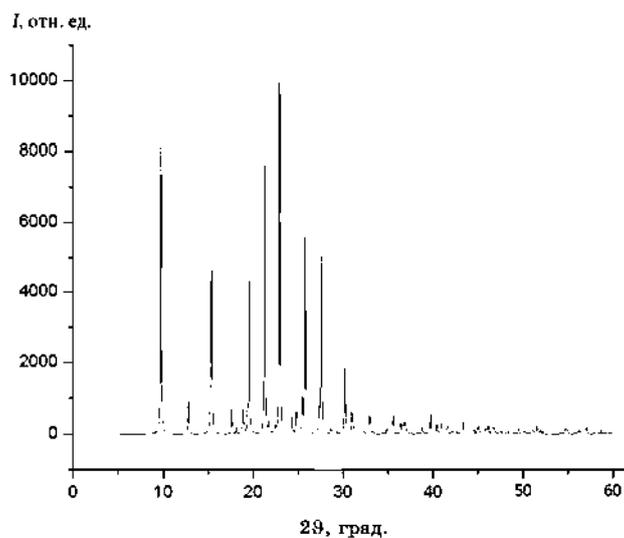


Рис. 6. Образцовая дифрактограмма G01-модификации ТАА.

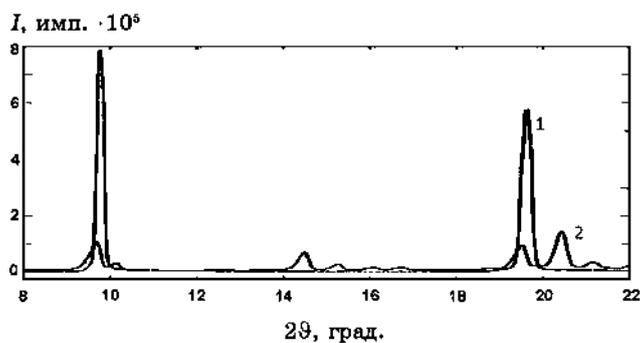


Рис. 7. Фрагмент совмещенных дифрактограмм от пленки (1) и порошка (2).

В рентгеновской дифрактометрии, а также и в ряде других методов физико-химических исследований (хроматографии, спектроскопии и т.д.) хорошо известны и достаточно часто встречаются случаи перекрывания двух и более симметричных, близко расположенных полос разной интенсивности. При этом если интенсивности перекрывающихся полос равны, суммарная полоса симметрична и ее максимум расположен посередине.

Перекрывание близко расположенных полос различной интенсивности приводит к появлению одной асимметричной полосы, максимум которой смещен относительно его положения в первичной более интенсивной полосе. Именно это наблюдается в данном случае. Поскольку вершина экспериментально наблюдаемого суммарного

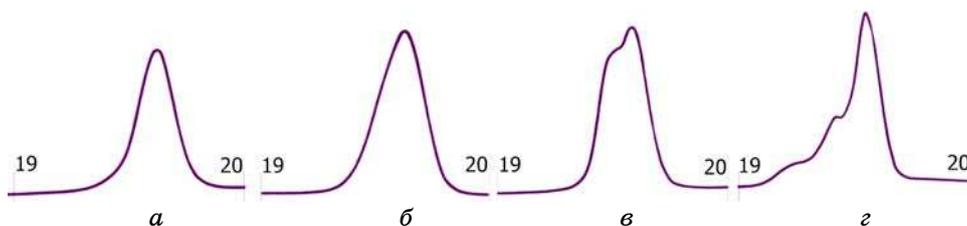


Рис. 8. Профили рентгеновских рефлексов в диапазоне углов $2\theta = 19\text{--}20$ град для пленок ТАА различной толщины и порошка: *а* — 100 нм; *б* — 400 нм; *в* — 1500 нм, *г* — порошок.

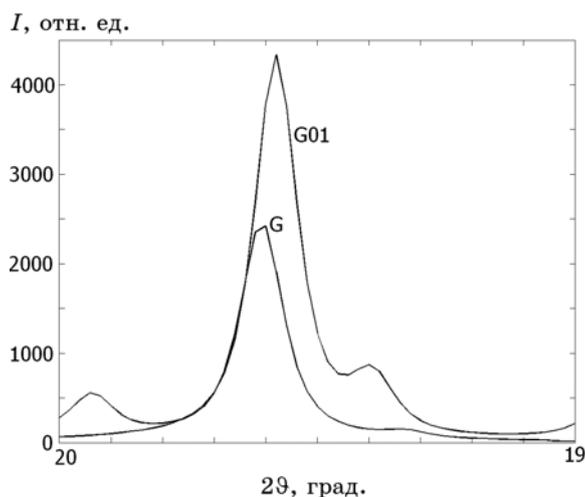


Рис. 9. Совмещенные участки ($2\theta = 19\text{--}20^\circ$) образцовых дифрактограмм G и G01-модификаций ТАА.

пика в наших экспериментах при увеличении толщины пленки смещается в сторону меньших углов и с этой же стороны проявляется его асимметрия, то это дает основание утверждать, что на первом этапе конденсации пленки преимущественно образуется G-модификация (она дает первичный пик при $2\theta = 19,608^\circ$), а на последующих этапах конденсации образуется также и G01-модификация ТАА (она добавляет два близко расположенных пика при $2\theta = 19,581^\circ$ и $2\theta = 19,391^\circ$). В более толстых пленках возможно также и ухудшение текстуры, т.е. образование хаотически ориентированных кристаллитов, дающих новые слабые рефлекссы отражения при других углах 2θ , как это предполагается в интересных работах [18, 19].

Однако только нарушением текстуры нельзя корректно объяснить все обнаруженные нами и изложенные выше особенности дифракто-

грамм, полученных от пленок ТАА различных толщин. Преимущественное образование на начальном этапе конденсации именно G-модификации, вероятнее всего, обусловлено меньшей поверхностной энергией ее критических зародышей по сравнению с зародышами G01-модификации. Такая интерпретация хорошо согласуется с рассуждениями, приведенными еще в пионерской работе [23], в которой была показана возможность фазового перехода в тонких металлических пленках при изменении их толщины.

4. ВЫВОДЫ

По результатам проведенного рентгеноструктурного исследования можно сделать следующие выводы.

1. Выполнен теоретический расчет параметров разрешенных дифракционных максимумов для обеих известных полиморфных форм ТАА. На основании результатов данного расчета, а также образцовых дифрактограмм, полученных из Кембриджского центра кристаллоструктурных данных, проведена идентификация экспериментальных дифрактограмм исходного вещества и его текстурированных пленок.

2. Тонкие пленки ТАА, полученные методом термического испарения и конденсации в вакууме даже на неориентированные и неподогретые подложки могут образовывать совершенную текстуру — (100) для 'GAGVAL' и (002) для 'GAGVAL 01' — полиморфных модификаций ТАА.

3. Тщательный анализ экспериментальных дифрактограмм позволил установить, что исходный порошок ТАА является двухфазным и содержит обе его известные полиморфные модификации, а в пленках на начальном этапе конденсации преимущественно образуется форма 'GAGVAL' [14], а при дальнейшей конденсации в более толстых пленках образуется и форма 'GAGVAL 01' [15], т.е. более толстые пленки обладают полиморфным составом. Эти особенности конденсации пленок ТАА согласуются с классической трактовкой фазовых явлений в пленках, основанной на учете существенной роли поверхностной энергии зародышей при конденсации тонких пленок [23].

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Ж. Симон, Ж.-Ж. Андре, *Молекулярные полупроводники. Фотозлектрические свойства и солнечные элементы* (Москва: Мир: 1988).
2. Ya. I. Verzimakha, A. V. Kovalchuk, M. V. Kurik et al., *Phys. Stat. Sol.*, **A74**, No. 2: K109 (1982).
3. A. Al-Mohamad and M. Soukieh, *Thin Solid Films*, **271**: 132 (1995).
4. Т. А. Юрре, Л. И. Рудая, Н. В. Климова и др., *ФТП*, **37**, вып. 7: 835 (2003).

5. H. Satoshi, K. Toshihide, and Y. Kiyoshi, *J. Appl. Phys.*, **92**, No. 10: 6028 (2002).
6. F. Schayer, I. Zhivkov, and S. Nespurek, *J. Non-Crystal. Solids*, **266–269**, Pt. 2: 999 (2000).
7. А. Б. Вербицкий, Я. И. Верцимаха, Д. В. Корбутяк, *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника* (Киев: Наукова думка: 1995), вып. 29: 57.
8. B. Bott, T. A. Jones, *Sensors and Actuators*, **5**, No. 1: 43 (1984).
9. О. В. Куликов, В. И. Павловский, С. А. Андронати, *ХГС*, № 12: 1763 (2005).
10. C. L. Honeybourne, C. A. S. Hill, R. J. Ewen, *Proceedings of the 2-nd International Conference on Chemical Sensors* (Bordeaux, France: 1986), p. 111.
11. I. V. Kryglenko, B. A. Snopok, V. M. Shirshov, and E. F. Vengher, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, **3**, No. 4: 529 (2000).
12. В. Д. Орлов, В. Г. Удовицкий, *Мат. межд. конф. «SENSOR-TECHNO-93»* (Россия: Санкт-Петербург, 1993), с. 283.
13. M. Yamana, M. Shinozaki, and N. Kashiwazaki, *Sensors and Actuators*, **B66**: 299 (2000).
14. E. Sister, V. Gottfried, M. Karon et al., *Inorg. Chem.*, **27**, No. 4: 600 (1988).
15. N. Azuma, H. Tani, T. Ozawa et al., *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, No. 2: 343 (1995).
16. В. Д. Орлов, В. Г. Удовицкий, Н. М. Орлова та ін., *Мат. міжн. конф. з фізики і технології тонких плівок (1995, Івано-Франківськ)*, ч. II, с. 333.
17. В. Д. Орлов, В. Г. Удовицкий, *Технология и конструир. в электрон. аппаратуре*, № 6: 9 (2001).
18. Б. А. Снопко, Я. Д. Лампека, *Теорет. и эксперим. хим.*, **31**, № 6: 365 (1995).
19. B. A. Snopok and Ya. D. Lampeka, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, **2**, No. 2: 69 (1999).
20. В. Г. Удовицкий, *Фізична інженерія поверхні*, **1**, № 3–4: 310 (2003).
21. В. Г. Удовицкий, Н. М. Колос, С. О. Комихов та ін., *Мат. XVII Укр. конф. з органічної хімії* (Харків, 1995), ч. 1, с. 306.
22. Ю. Г. Ятлук, А. Л. Суворов, *ХГС*, № 3: 376 (1987).
23. А. И. Бублик, Б. Я. Пинес, *Докл. АН СССР*, **87**, № 2: 215 (1952).