

ДОСЛІДЖЕННЯ СПЕКТРУ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ ТА ШИРИНИ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ ВИСОКООРІЄНТОВАНИХ ТОНКИХ ПЛІВОК ДИГІДРОДИБЕНЗОТЕТРААЗААНУЛЕНУ

В.Г. Удовицький

Науковий фізико-технологічний центр МОН та НАН України (Харків)
Україна

Надійшла до редакції 26.02.2009

В УФ-видимому діапазоні довжини хвиль досліджено оптичні спектри поглинання високоорієнтованих тонких плівок органічного напівпровідника дигідродибензотетраазаанулену. Плівки для досліджень отримувались методом термічної сублимації та конденсації в вакуумі на скляні підкладки з кварцу. Спектри записувались спочатку для плівок, що знаходились в чистому повітрі, а потім для цих же плівок після дії на них повітря з незначною домішкою ($\sim 1 \text{ мг/м}^3$) хлору. Для обох цих випадків визначалась оптична ширина забороненої зони E_g . Знайдено, що дія хлору призводить до зменшення E_g , а потім, після витримки плівок в чистому повітрі, величина E_g плівок знову повертається до свого початкового значення.

ВСТУП

Органічні напівпровідники зараз привертають велику увагу дослідників, що обумовлюється можливостями їх практичного використання при виготовленні різноманітних приладів мікро- та наноелектроніки з покращеними характеристиками. Вони вже знайшли використання в якості чутливих шарів в ксерографії та лазерних принтерах. Зараз широким фронтом йдуть дослідження по створенню на їх основі сонячних елементів [1 – 3] та світловипромінюючих діодів [4, 5], а також транзисторів, сенсорів та ін. [6 – 8].

Одним з найбільш перспективних класів органічних молекул, які можуть утворювати молекулярні кристали з високим ступенем впорядкованості, що є визначальним для досягнення високої рухливості носіїв заряду в них, є молекули з макроциклічною будовою, наприклад, фталоціанін (Pc, рис. 1) та дигідродибензотетраазаанулен (ТАА, рис. 2).

Завдяки особливостям своєї молекулярної та кристалічної будови ці органічні напівпровідники мають кон'юговану π -електронну

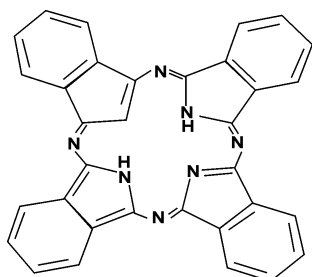


Рис. 1. Фталоціанін

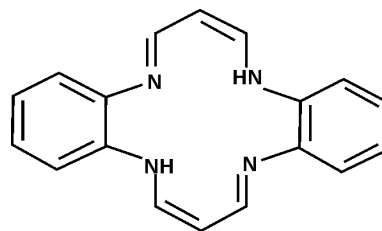


Рис. 2. Дигідродибензотетраазаанулен

систему, досить високу термічну та хімічну стабільність, а також значну залежність фізико-хімічних властивостей від різних чинників фізичної та хімічної природи, що дає змогу створювати на їх основі високочутливі сенсори. Висока термічна стабільність молекул з макроциклічною будовою дозволяє отримувати тонкі плівки таких органічних напівпровідників добре розвиненим та високотехнологічним методом термічної сублимації та конденсації в вакуумі, або за допомогою плазмових методів нанесення тонких плівок, тощо.

Плівки Pc зараз вже досить добре вивчені і на їх основі створено майже весь ряд пасивних та активних електронних пристроїв молекулярної мікро- та наноелектроніки. ТАА і його похідні вже також знайшли використання в різних хімічних технологіях та біохімії [9], електрохімічних джерелах живлення [10], композитних матеріалах з фулеренами [11], сенсорах токсичних газів [7, 8, 12]. В попередніх дослідженнях, присвячених вивченню структури плівок, було встановлено, що плівки незміщеного безметального ТАА

можуть утворювати високовпорядковану текстуру навіть на аморфних підкладках [13 – 15]. Але вивченість напівпровідникових властивостей плівок ТАА на цей час ще дуже слабка, що не дозволяє в повній мірі реалізувати високі потенційні можливості його практичного використання в мікро- та наноелектроніці.

Метою цієї роботи є дослідження оптичного поглинання в УФ та видимому діапазоні довжин хвиль високоорієнтованих нанорозмірних плівок ТАА, що знаходились в чистому повітрі, а також після дії на них повітря з незначною домішкою хлору. Такі дослідження важливі, і зазвичай виконуються, оскільки дають змогу визначити деякі напівпровідникові властивості плівок, зокрема, величину оптичної ширини забороненої зони та її залежність від дії на плівки газів акцепторної або донорної природи.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В фізиці тонких плівок досить часто бувають випадки, коли експериментальні результати, які стосуються дослідження одних і тих же об'єктів, але отримані різними авторами, значно різняться між собою. Це зазвичай обумовлюється деякими відмінностями, які існують при виготовленні плівок, або при їх наступних обробках. Тому при порівнянні результатів важливо враховувати цю обставину.

Плівки ТАА для досліджень отримували методом термічної сублимації та конденсації речовини в вакуумі $\sim 10^{-4}$ Па на установці ВУП-5М. Використовували резистивні випарувачі ефузійного типу. Обов'язковою умовою отримання якісних плівок без вкраплень був повільний розігрів випарувача. Це досягалось тонким регулюванням електричного живлення, що подавалось на випарувач. В якості підкладок використовували типові підкладки плівкової технології ситал та полікор, а для спектроскопічних досліджень – скло з кварцу. Підкладки розташовували по нормалі до молекулярного потоку. У всіх технологічних процесах підкладки спеціально не підігрівались, а підвищення їх температури за рахунок радіаційного нагріву від випарувача та молекулярного потоку не перевищувало 20 °С. Товщину плівок при

конденсації контролювали за допомогою кварцового вимірювача, а також визначали потім інтерферометричним методом та порівнювались по оптичній густині з опублікованою [14] залежністю оптичної густини від товщини плівок ТАА. Спектроскопічні дослідження виконувались на приладі „Spectord-M40” з використанням в якості зразків для порівняння чистих підкладок з кварцу.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 3 приведено спектр оптичного поглинання (в координатах довжина хвилі λ – оптична густина D) плівок ТАА, які декілька днів після препарування знаходились в чистому повітрі. За своєю структурою, тобто кількістю основних смуг поглинання, їх відносним положенням та приблизним розташуванням на вісі довжини хвиль, отриманий нами спектр ТАА добре узгоджується з опублікованими електронними спектрами розчину ТАА, наприклад, в ДМФА [16]. При цьому, звичайно, спектр плівки має деякі відмінності, які завжди існують між спектрами молекул в розчині та в твердому тілі. Це підтверджує збереження хімічної природи речовини ТАА після термічної сублимації та конденсації в вакуумі.

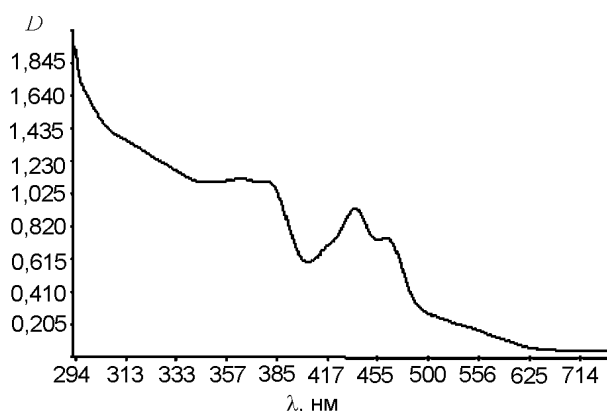


Рис. 3. Спектр оптичного поглинання плівок ТАА в чистому повітрі.

Вимірювання та аналіз спектрів поглинання є одним з прямих методів дослідження електронних властивостей матеріалів, зокрема, структури енергетичних зон в напівпровідниках. Змінюючи енергію фотонів, можна селективно збуджувати локалізовані і нелокалізовані стани електронів, що дає змогу досліджувати їх енергетичний спектр в широ-

кому інтервалі енергій. Однією з найбільш важливих характеристик напівпровідників, що є дуже важливими як при теоретичному розгляді явищ в них, так і при практичному їх використанні, є ширина забороненої зони E_g . Аналіз оптичних спектрів в зоні довгохвильової межі власного поглинання успішно використовується для визначення оптичної E_g в напівпровідниках. При цьому використовується загальне співвідношення, справедливе як для прямозонних, так і для непрямозонних напівпровідників [17]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^m, \quad (1)$$

де: α – коефіцієнт поглинання матеріалу; $h\nu$ – енергія оптичних квантів; A – деяка константа, яка залежить від ефективної маси носіїв заряду в матеріалі; m – показник, який визначається механізмом процесів поглинання фотонів в напівпровіднику. При прямих дозволенних переходах електронів з валентної зони в зону провідності $m = 1/2$, а при непрямих переходах – $m = 2$.

З аналізу залежності (1) випливає, що екстраполяція на вісь енергій фотонів лінійного відрізка графіка, побудованого для зони червоної межі власного поглинання в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, або $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$, дозволить отримати значення E_g досліджуваного напівпровідника при, відповідно, прямих, або непрямих міжзонних переходах в ньому. При цьому в разі використання тонких плівок ТАА при створенні сенсорів токсичних газів важливо також отримати інформацію про те, чи впливає і яким чином впливає на ширину забороненої зони дія газів донорного або акцепторного типу на плівки ТАА, що, як встановлено раніше [7, 8, 12], викликає досить значні зміни їх електропровідності. Аналіз інформації стосовно оптичних властивостей плівок фталоціаніну [18, 19] дозволяє стверджувати, що при оптичному поглинанні в них відбуваються прямі переходи між зонами. Стосовно плівок ТАА інформації про характер переходів в них знайти не вдалось, тому на основі отриманих експериментальних спектрів були побудовані графіки як в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, так і в координатах $(\alpha h\nu)^{1/2} - h\nu$. Добре спрямлення і чітка лінійна ділянка спостерігається на графіку, побудованому в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$, що є свід-

ченням, як і в плівках Рс, прямих переходів при оптичному поглинанні в плівках ТАА.

На рис. 4 приведено отриманий нами графік (в координатах $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$) для плівок ТАА, що зберігались в чистому повітрі (крива 1) та після дії на них хлороповітряної суміші з концентрацією хлору на рівні його гранично допустимої концентрації для повітря робочих зон – 1 мг/м^3 (крива 2). При побудові графіка коефіцієнт поглинання матеріалу α вираховували по формулі (2), яка впливає з закону Ламберта:

$$\alpha = 2,303 (D/t), \quad (2)$$

де: D – оптична густина плівки; t – товщина плівки, яка в цьому дослідженні становила $\sim 160 \text{ нм}$.

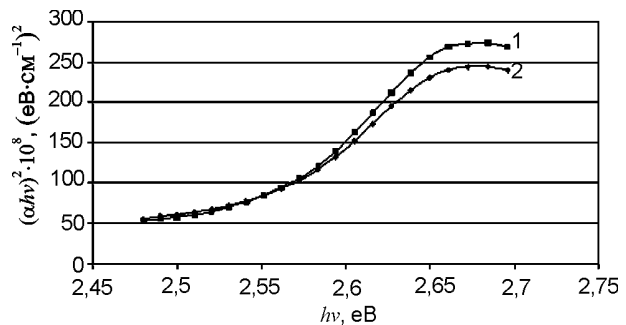


Рис. 4. Графік для визначення ширини забороненої зони плівок ТАА.

Екстраполяція лінійного відрізка кривої 1 на вісь енергій квантів дає значення ширини забороненої зони для плівок ТАА, що знаходились в чистому повітрі, рівне $\sim 2,533 \text{ eV}$, а аналогічна екстраполяція кривої 2 для плівок ТАА одразу після дії на них хлороповітряної суміші $\sim 2,524 \text{ eV}$. При ретельному пошуку не вдалось знайти інших публікацій, де б приводилось значення ширини забороненої зони в плівках ТАА, тому, на жаль, порівняльний аналіз в цьому питанні зараз виконати неможливо з причини відсутності інформаційної бази для порівнянь. В одній з перших публікацій, що стосувались досліджень цього нового органічного напівпровідника [20], для порошку металокомплексу NiТАА наводилось значення $E_g \sim 2,25 \text{ eV}$. Це значення було отримане з ухилу термічної залежності електропровідності порошкоподібних зразків, але коректного порівняння з отриманим в цьому дослідженні значенням E_g виконати, безумовно, неможливо з ряду зрозумілих причин. Важли-

вою і цікавою є отримана інформація про зменшення ширини забороненої зони плівок ТАА при дії на них хлору, який виступає в цьому випадку в якості акцепторної домішки і його дія суттєво підвищує електропровідність p -типу плівок ТАА, що і використовується для створення високочутливих мікроелектронних сенсорів хлору. Встановлено також, що спектр плівок, як і їх електропровідність, що змінювались внаслідок дії на них хлороповітряного середовища з незначною концентрацією хлору ($\sim 1 \text{ мг/м}^3$), після витримки плівок знову в чистому повітрі повністю відновлювалися до початкового стану. При цьому варто відмітити, що хлор в незначній кількості помітно впливав на величину E_g плівок ТАА, що уже знаходились в повітрі, тобто вже зазнали дії кисню. Дія ж кисню на плівки органічних напівпровідників з p -провідністю після виймання їх з вакуумної камери суттєво підвищує їх провідність і зменшує величину E_g . Це надійно доведено в багатьох дослідженнях, виконаних раніше на плівках Рс.

ВИСНОВКИ

В УФ- та видимому діапазоні довжини хвиль виконано спектроскопічні дослідження отриманих конденсацією в вакуумі високоорієнтованих плівок ТАА, що знаходились в чистому повітрі, а також в повітрі з незначною домішкою хлору ($\sim 1 \text{ мг/м}^3$). Визначено оптичну ширину забороненої зони E_g цих плівок, яка для зразків, що знаходились в чистому повітрі, становила $\sim 2,533$ еВ, а після їх витримки в хлороповітряному середовищі зменшувалась до значення $\sim 2,524$ еВ. Встановлено також, що спектр плівок, як і їх електропровідність, що змінювались внаслідок дії на них хлороповітряного середовища з незначною концентрацією хлору, після витримки плівок знову в чистому повітрі повністю відновлювалися до початкового стану. Отримані результати дозволяють краще зрозуміти фізико-хімічні процеси, що відбуваються в плівках ТАА, зокрема, при адсорбції на них газів, і в подальшому більш активно та обґрунтовано реалізувати високі потенційні можливості практичного використання цього нового органічного напівпровідника при

створенні різноманітних приладів молекулярної електроніки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Shirota, Y. Organic materials for electronic and optoelectronic devices//Journal of Materials Chemistry. – 2000. – Vol. 10. – № 1. – P. 1-25.
2. Rajaputra S. Gayatri S., Singh V.P. Schottky diode solar cells on electrodeposited copper phthalocyanine films Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2009. – Vol. 93. – № 1. – P. 60-64.
3. Spanggaard H., Krebs F.C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics//Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2004. – Vol. 83. – № 2-3. – P. 125-146.
4. Kalinowski J. Optical materials for organic light-emitting devices//Optical Materials. – 2008. – Vol. 30. – № 5. – P. 792-799.
5. Dimitrakopoulos, C.D., Mascaro D.J. Organic thin-film transistors: A review of recent advances//IBM Journal of Research and Development. – 2001. – Vol. 45. – № 1. – P. 11-27.
6. Facchetti A. Semiconductors for organic transistors//Materials Today. – 2007. – Vol. 10. – № 3. – P. 28-37.
7. Slipchenko N.I., Udovutskiy V.G., Orlov V.D. Thin films of organic semiconductor for gas sensor development//Functional Materials. – 2003. – Vol. 10. – № 3. – P. 559-564.
8. Удовицький В.Г. Напівпровідникові сенсори хлору для автоматизованих систем екологічного моніторингу//Автоматизированные системы управления и автоматика. – 2002. – Вып. 119. – С. 10-12.
9. Mountford P. Dibenzotetraaza[14]annulenes: versatile ligands for transition and main group metal chemistry//Chemical Society Reviews. – 1998. – Vol. 27. – № 2. – P. 105-115.
10. Exnar I., Hunziker M. Lithium-iodine batteries based on metal dibenzo(b, i)-1,4,8,11) Tetraaza (14)annulene -iodine charge transfer complexes//Journal of Power Sources. – 1988. – Vol.22. – № 1. – P. 69-76.
11. Ishii T., Aizawa N., Kanehama R. et al. Cocrystallites consisting of metal macrocycles with fullerene//Coordination chemistry Reviews. – 2002. – Vol. 226. – № 1. – P. 113-124.
12. Yamana M., Shinozaki M., Kashiwazaki N. Gas-sensing properties of Cu-tetraazaannulene thin films//Sensors and Actuators. – 2000. – Vol. B66. – № 1. – P. 299-302.
13. Орлов В.Д., Удовицький В.Г., Орлова Н.М. та ін. Вакуумне нанесення тонких плівок органічних напівпровідників і дослідження їх бу-

- дови: Mat. V Міжн. конф. з фізики і технології тонких плівок. – Івано-Франківськ. – 1995. – Ч. II. – С. 333.
14. Snopok V.A., Lampeka Y.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.
 15. Удовицкий, В.Г. Рентгеновское исследование кристаллической структуры тонких пленок дигидротетрааза[14]аннулена//Фізична інженерія поверхні. – 2003. – Т. 1. – № 3-4. – С. 310-315.
 16. Sakata K., Hashimoto M., Tagami N. et al. Preparation and spectral properties of Oxovanadium(IV), Nickel(II), Copper(II), and Palladium(II) Complexes of Tetraaza[14]annulenes//Bulletin of the Chemical Society of Japan.– 1980. – Vol. 53. – № 2. – P. 2262-2270.
 17. Панков, Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – М.: Мир, 1973. – 456 с.
 18. Benny J., Menon C.S. Studies on the Optical Properties and Surface Morphology of Cobalt Phthalocyanine Thin Films Electronic resource//E-J. of Chemistry.–2008.–Vol. 5.– № 1. – P. 86-92. – Mode access: <http://www.e-journals.net>.
 19. El-Nahass M.M., Bahabri F.S., Al-Harbi R. Optical Properties of Copper Phthalocyanine (CuPc) Thin Films//Egyptian Journal of Solids. – 2001. – Vol. 24. – № 1. – P. 11-19.
 20. Lang-Sheng Lin, Marks T.J., Kannewurf C.R. New Class of Electrically Conductive Metallo-macrocycles: Iodine – doped Dihydrodibenzo-[b, i][1, 4, 8, 11] tetraazacyclotetradecine Complexes//Journal of the Chemical Society. Chemical Communications. – 1980. – № 20. – P. 954-955.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРА
ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ
И ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ
ВИСОКООРИЕНТИРОВАННЫХ
ТОНКИХ ПЛЕНОК
ДИГИДРОДИБЕНЗОТЕТРААЗААННУЛЕНА
В.Г. Удовицкий**

В УФ-видимом диапазоне длин волн исследовано оптические спектры поглощения высокоориентированных тонких пленок органического полупроводника дигидродибензотетраазааннулена. Пленки для исследований получали методом термической сублимации и конденсации в вакууме на стеклянные подложки из кварца. Спектры записывались вначале для пленок, которые находились в чистом воздухе, а затем для этих же пленок после воздействия на них воздуха с незначительной примесью (~1 мг/м³) хлора. Для обоих случаев определялась ширина запрещенной зоны E_g . Установлено, что влияние хлора приводит к уменьшению E_g , а затем, после выдержки пленок в чистом воздухе, величина E_g пленок снова возвращается к своему первоначальному значению.

**THE OPTICAL ABSORPTION SPECTRA
AND BAND GAP ENERGIES
INVESTIGATION FOR HIGHLY ORDERED
THIN FILMS OF
DIHYDRODIBENZOTETRAAZAANNULENE
V.G. Udovutskiy**

The optical absorption spectra in UV-VIS region of highly ordered organic semiconductor thin films of dihydrodibenzotetraazaannulene (TAA) have been investigated. The films used in this research were thermally evaporated in vacuum on to quartz glass substrates at room temperatures. The absorption spectra initially recorded in the presence of clean atmospheric air, and then also after exposition of this films to small concentration of chlorine (~1 mg/m³) in air. The optical band gap energies E_g of TAA thin films has been determined for these both cases. It has been established that influence of chlorine resulted in reduction of E_g , however after removal of chlorine from films in pure air this parameter again came back to its initially value.