

06

Структурные особенности и свойства пленок и порошков на основе нафталоцианинов по данным АСМ и РФА

© А.Г. Рамонова, А.Т. Накусов, В.Г. Созанов, А.П. Блиев, Т.Т. Магкоев

Северо-Осетинский государственный университет, Центр коллективного пользования
„Физика и технологии наноструктур“,
362025 Владикавказ, Россия
e-mail: ramonova_alena@mail.ru, shasha_nat@mail.ru, bliev@mail.ru, t_magkoev@mail.ru

(Поступило в Редакцию 7 июля 2014 г.)

С использованием метода темплатной сборки проведен синтез порошков и пленок на основе нафталоцианинов и их металлокомплексов (Pc, CuPc и NiPc). Методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и рентгенофазового анализа (РФА) проведены структурное и фазовое исследования высокодисперсных порошков и наноструктурированных пленок. По данным АСМ определены тип, ориентация и плотность упаковки первичных частиц в пленке. Методом РФА исследованы химический состав и кристаллические структуры синтезированных образцов. Выявлены закономерности, связанные со структурными особенностями, влияющими на электрофизические свойства исследуемых пленок.

Введение

Развитие новых научных направлений, связанных с исследованием и направленным формированием молекулярной структуры материалов, дало импульс применению органических полупроводников в качестве элементов различных электронных устройств. Одними из наиболее перспективных для использования в современных устройствах являются органические полупроводники на основе металлофталоцианинов и их производных (нафталоцианинов). Сочетание химической инертности, высокой термической, механической и электрической устойчивостей данных материалов, а также воспроизводимые электрофизические характеристики, обуславливают простоту технологии изготовления электронных устройств на основе МРс, и широкий спектр их применения в различных областях современной техники.

В настоящее время уже реализовано применение различных модификаций фталоцианинов в качестве эффективных катализаторов окислительно-восстановительных процессов [1,2], материалов для нелинейной оптики [3,4], газовых сенсоров в восстановительных средах [5,6], материалов для преобразователей, применяемых в солнечной энергетике [7,8], и т. д.

Обширная область применения вышеуказанных материалов была бы невозможна без углубленного исследования их структурных особенностей современными методами с привлечением новейших методик и оборудования. Особенности структуры кардинально влияют на спектральные и электрофизические параметры материалов, что делает актуальными работы, связанные с исследованием закономерностей формирования образцов и зависимости их свойств от особенностей строения.

Одним из оптимальных и эффективных методов исследования тонких пленок и порошков на основе МРс являются атомно-силовая микроскопия (АСМ) и рентгенофазовый анализ (РФА). Данные методики позво-

ляют получать результаты, связанные с морфологией поверхности, химическим составом и кристаллическими структурами исследуемых материалов.

Характеристики и синтез образцов

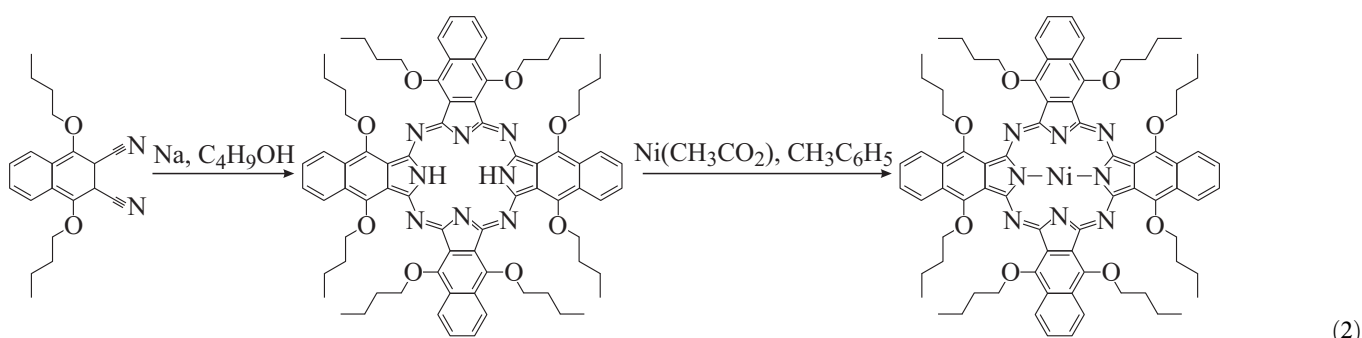
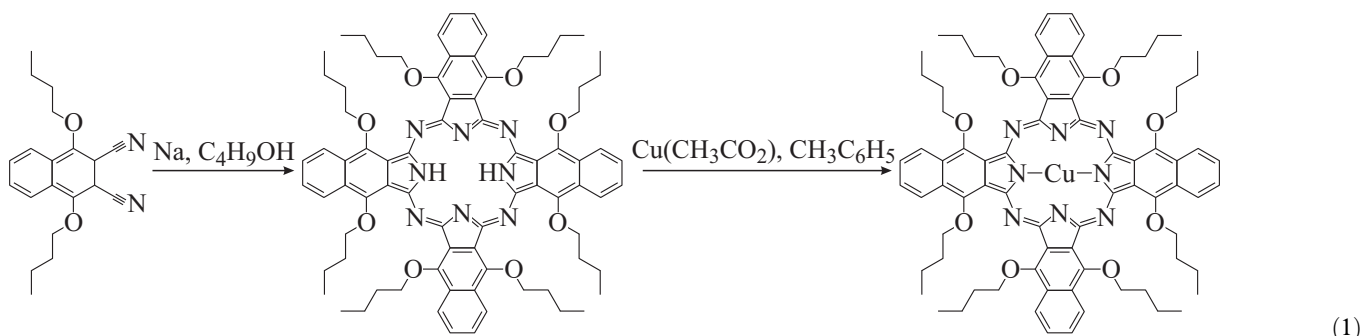
В качестве образцов для изучения использовались высокодисперсные порошки и наноструктурированные пленки на основе нафталоцианинов и их металлокомплексов с центральными атомами Cu и Ni.

Обоснованием выбора данных материалов для исследования является то, что они имеют ряд принципиальных отличий от слоев металлов, оксидов или неорганических полупроводников. Во-первых, собственные размеры исходных молекул могут достигать нескольких десятков ангстрем [9]. Во-вторых, для них характерен преимущественно ван-дер-ваальсовый характер связи как между молекулами в пленке, так и между молекулами пленки и подложкой [10]. В-третьих, они отличаются зонной структурой и типом формирования носителей зарядов [11]. В-четвертых, внедрение различных ионов металлов и бензольных колец увеличивает разнообразие структуры и свойств этих веществ [12]. Перечисленные особенности во многом определяют как функциональные параметры, так и области использования этих материалов.

Синтез образцов в виде порошков в настоящей работе проводился методом темплатной сборки (синтез на темплате), алгоритм которого был предложен Р.П. Линстедом [13]. Впервые осуществленный еще в 1934 году данный метод и в настоящее время является наиболее оптимальным из существующих методов синтеза фталоцианинов и их металлокомплексов.

Данный процесс проходил в две стадии, а именно:

- 1) образование о-динитрила фталевой кислоты,



2) группирование фталодинитрила в своей мезомерной форме вокруг иона металла с дальнейшим образованием макроцикла.

Схематический процесс можно представить в виде реакции (1) и (2).

Более подробно методика синтеза описана в работах [13–15].

Формирование наноструктурированных пленок на основе Pс и МРс осуществлялось путем нанесения растворов толуола ($C_6H_5-CH_3$) с Pс, CuPс и NiPс на поверхность подложки. В дальнейшем синтезированные образцы в течение 2 h выдерживались при температуре $24^\circ C$ и давлении 80 Pa.

Важным фактором при изучении наноструктурированных пленок на основе Pс и их металлокомплексов является выбор подложки, на которых они сформированы, поскольку структура поверхности подложки в значительной степени влияет на морфологию пленок и соответственно на их электрофизические свойства. В настоящей работе пленки формировались на подложках из Al_2O_3 (сапфир). Выбор оксида алюминия (сапфир) в качестве подложечного материала обусловлен тем, что его микроструктура довольно хорошо развита, что может быть использовано при создании пленочных газовых сенсоров и материалов для каталитических ячеек.

Методы исследования

Рентгенофазовый анализ

Исследование фазового и химического составов синтезированных образцов осуществлялось методом РФА

на дифрактометре фирмы Shimadzu MAZima XRD-7000. Образцы при проведении исследований использовались в виде как высокодисперсных порошков, так и наноструктурированных пленок. Исследование проводилось с помощью вертикального гониометра на медном излучении ($CuK_{\alpha}\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) с монохроматором в интервале углов $\theta/2\theta = 5^\circ - 130^\circ$.

В ходе проведения исследования образцов в виде пленок использовался микродифрактометр MDA-1101. Фокусировка рентгеновского луча осуществлялась с помощью щели диаметром 2 mm. Изображение исследуемой части поверхности, равное диаметру рентгеновского луча, с помощью камеры с высоким разрешением передавалось на компьютер. Для подтверждения однородности распределения МРс по поверхности подложечного материала, исследование проводилось в различных точках образца. Параметры, при которых проводились исследования, представлены в таблице.

Определение фаз и кристаллической структуры осуществлялось по соотношению интенсивностей характеристических пиков этих фаз на дифрактограммах. В качестве базы данных фаз использовалось программное обеспечение PDF-2 Release 2012. ver. 4.12.3.3.

Атомно-силовая микроскопия

Для исследования рельефа поверхности синтезированных пленок применялась АСМ, в частности, зондовая нанозондовая лаборатория „NTegra Aura“ фирмы NT-MDT. Регистрация информационного сигнала осуществлялась посредством отражения луча лазерного диода на координационно-чувствительный фотоприемник. Съемка

Параметры исследования

Тип гониометра	Материал анода рентгеновской трубки	Длина волны рентгеновского излучения, Å	Диапазон углов сканирования, $\theta/2\theta$	Скорость сканирования	Диаметры щелей			Скорость вращения образцов
					DS	SS	RS	
Вертикальный	Cu	1.54	$5^\circ-130^\circ$	4.0	1	1	0.3	60

поверхности образцов осуществлялась в полуконтактном режиме, т.е. при проведении съемки игла и пружина вибрировали при частоте несколько сотен герц с амплитудой 0.5–2 мм (игла периодически находилась в контакте с образцом). Уменьшение амплитуды колебаний иглы за счет взаимодействия зонда с шероховатостью было пропорционально высоте ее неровностей. Во время сканирования по координатам XY образец перемещали вверх–вниз с помощью пьезотранслятора (для поддержания постоянной амплитуды колебаний), и таким образом регистрировали рельеф поверхности. Исследования проводились на кантилеверах NSG 10 с кремниевой иглой, имеющей радиус закругления 10 нм. При анализе результатов использовалось программное обеспечение фирмы Nova, обеспечивающее возможность снятия и обработки данных, проведения фильтрации и сглаживания, а также статистический анализ полученных картин.

Результаты и их обсуждение

Исходя из результатов, полученных РФА и представленных на рис. 1–3, 5, можно отметить следующее.

Представленные на рис. 1–3 дифрактограммы порошков нафталоцианинов содержат рефлексы следующих фаз: Pс, CuPс и NiPс без каких либо примесей, что подтверждается значениями базы данных PDF-2, а также

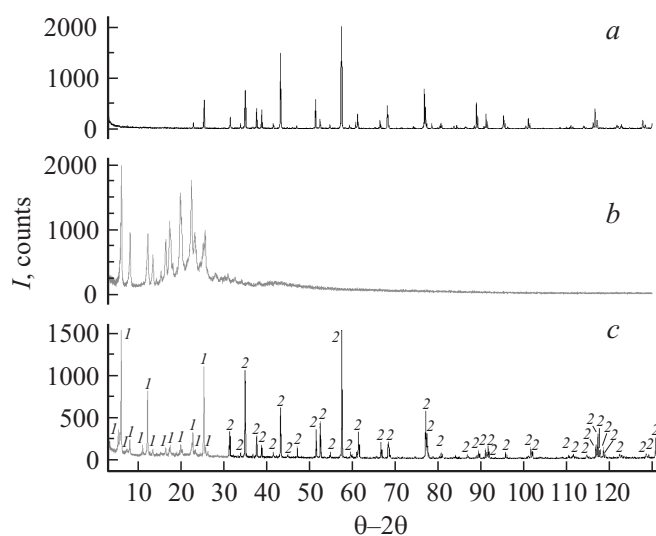


Рис. 1. Дифрактограммы подложки Al_2O_3 (a), порошка Pс (b) и пленки Pс (1) на подложке Al_2O_3 (2) (c).

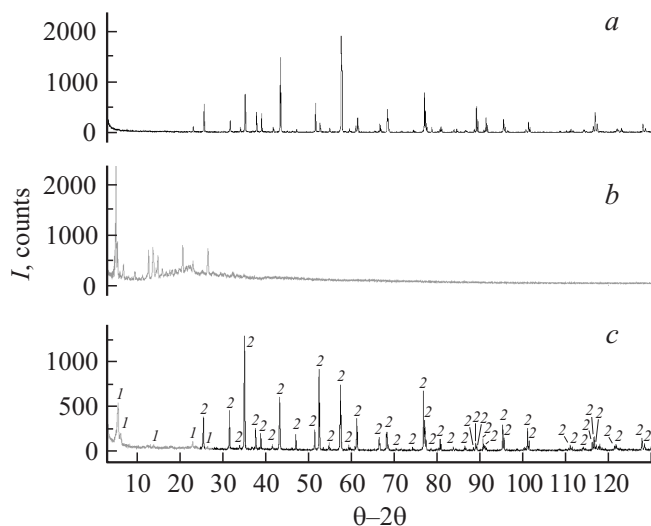


Рис. 2. Дифрактограммы подложки Al_2O_3 (a), порошка CuPс (b) и пленки CuPс (1) на подложке Al_2O_3 (2) (c).

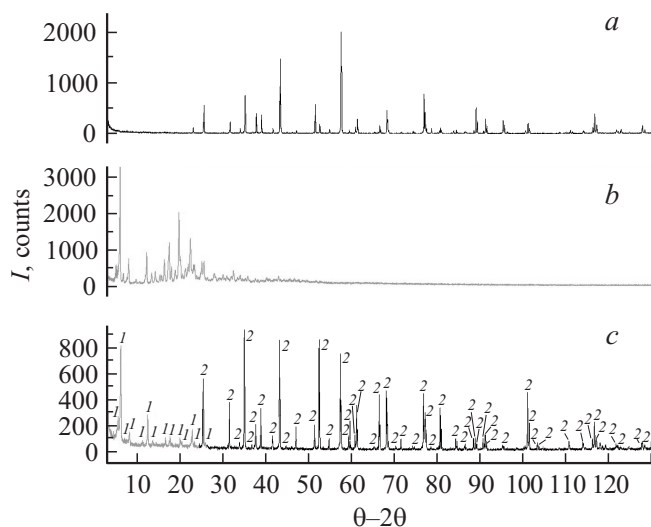


Рис. 3. Дифрактограммы подложки Al_2O_3 (a), порошка NiPс (b) и пленки NiPс (1) на подложке Al_2O_3 (2) (c).

экспериментальными данными, полученными авторами работ [16–18].

Образцы на основе нафталоцианинов имеют полиморфную форму β -типа, и кристаллизуются с образованием базоцентрированной моноклинной решетки [12,19]. Схематически это можно представить в виде изображения на рис. 4. Полиморфные модификации α - и χ -

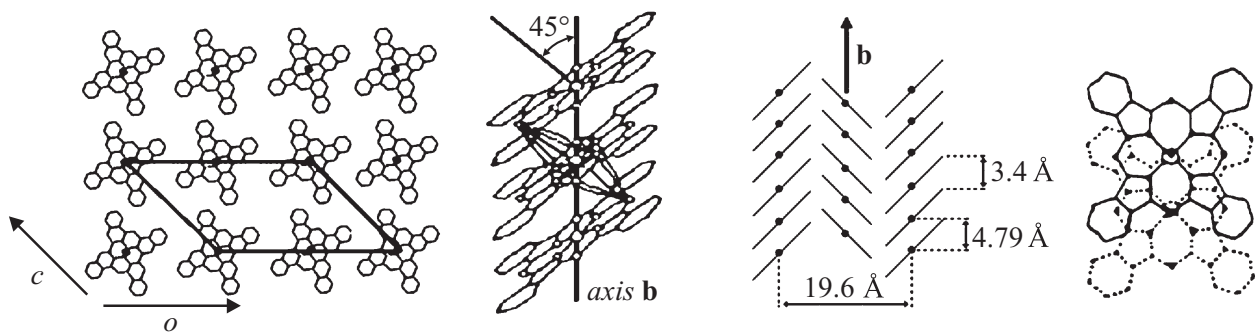


Рис. 4. β -тип упаковки молекул фталоцианинов по данным авторов работы [12].

типа в настоящей работе не наблюдаются по следующим причинам: во-первых, образцы состоят из крупных кристаллов, которые в обычных условиях без какого либо внешнего воздействия имеют структуру β -типа [19], во-вторых, структура α -типа возможна только для определенных материалов и при синтезе в вакууме [12,19,20], чего в настоящей работе не проводилось, в-третьих, структура χ -типа образуется из α -типа при размалывании исходного материала [12].

Дифрактограмма чистой подложки позволяет идентифицировать только одну фазу — Al_2O_3 (сапфир), которая кристаллизуется в объемно-центрированной кубической структуре со средними параметрами элементарных ячеек $a_{sr} = 4.04 \text{ \AA}$ (значения базы данных PDF-2).

Идентификация рефлексов, соответствующих центральным атомам металлов (Cu и Ni), внедренных в структурную решетку нафталоцианинов, не представляется возможной. Данный фактор объясняется тем, что рентгеновский луч отражается не от отдельного атома металла, а от молекулы с внедренным атомом в целом, в результате чего детектор принимает сигнал молекулы нафталоцианина, а не атома металла, находящегося в центре молекулы.

На рис. 5 представлены дифрактограммы пленок Pс и МРс, нанесенных на подложку Al_2O_3 , на которых видны рефлексы как пленки, так и подложки. Однако наблюдается небольшое смещение рефлексов, соответствующих Pс и МРс по углам сканирования, и уменьшение их интенсивности по сравнению с пиками на дифрактограммах, полученных по методу порошков. Данный фактор можно объяснить влиянием подложки и малой толщины пленки, поскольку при малых размерах пленок и больших углах сканирования отражение рентгеновского луча происходит как от пленки, так и от материала подложки, за счет чего и происходит изменение интенсивности.

Изучение структурных особенностей тонких пленок в настоящее время невозможно без применения современных электронно-микроскопических методов исследования. Из обширного многообразия различных видов электронной микроскопии наиболее перспективным является АСМ, которая позволяет обрабатывать образцы

в воздушной атмосфере с разрешением на атомарном уровне, а так же позволяет получать информацию о поверхностном заряде, поверхностной емкости, поверхностной проводимости и о магнитных свойствах исследуемых образцов [21].

В ходе настоящей работы методом АСМ проведено исследование морфологии поверхности пленок на основе Pс и МРс оценены размеры и структура первичных частиц и образовавшихся из них агломератов, исследованы перепады высот на различных участках пленок. Результаты, полученные с помощью данной метода, представлены на рис. 6–8.

Для пленки на основе нафталоцианина без центрального атома характерен рельеф поверхности, представленный на рис. 6. При анализе АСМ-изображений, полученных при сканировании на участке пленки $20 \times 20 \mu\text{m}$, видны бугристые образования со сравнительно плавными очертаниями. Микроструктура поверхности выражена относительно слабо с размерами агломератов порядка $1.3 \mu\text{m}$ и перепадом высот 80 nm . Оценивая

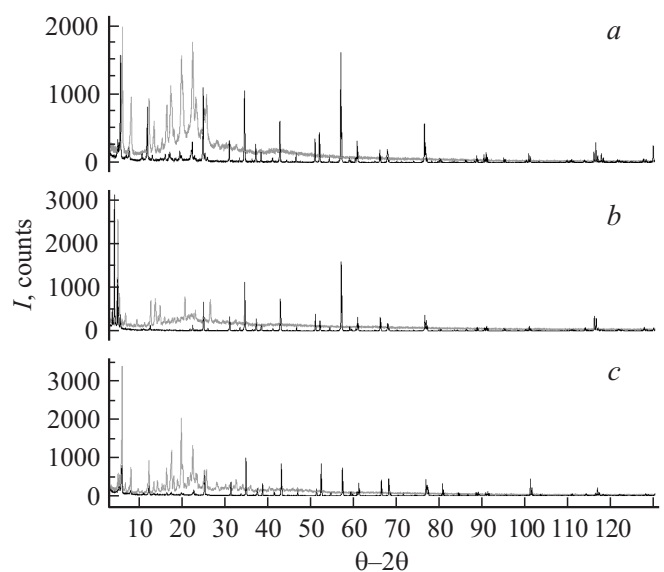


Рис. 5. Дифрактограммы порошков и пленок Pс (a), CuPс (b) и NiPс (c).

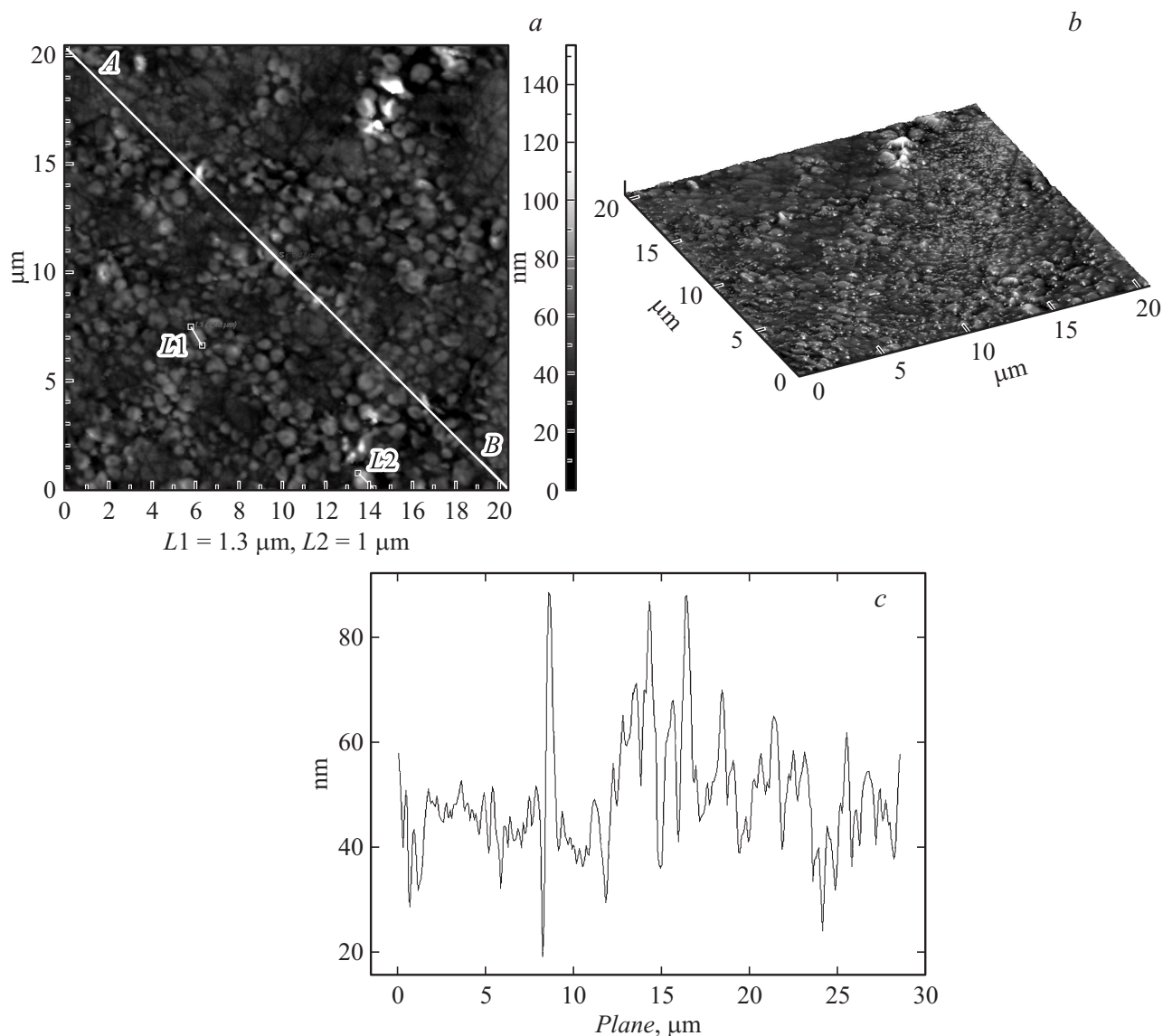


Рис. 6. АСМ-изображение (вид сверху) (а) и квазитрехмерное АСМ-изображение (b) участка пленки на основе Рс $20 \times 20 \mu\text{m}$, а также поперечное сечение в направлении А–В (с).

размеры агломератов и перепад высот пленки, можно сделать вывод о том, что наблюдается плоскопараллельная неориентированная структура, характерная для фталоцианинов и их производных (рис. 4).

В случае NiPc микроструктура пленки, образована зернами, которые в дальнейшем объединяются в агломераты игловидной формы. Происходит послойное формирование пленки. Размеры агломератов достаточно высоки (порядка $8.5 \mu\text{m}$). Перепад высот на участке $25 \mu\text{m}$ составляет 600 nm (рис. 7).

Исследованию рельефа поверхности пленок на основе CuPc посвящено достаточно большое количество работ. В некоторых публикациях представлены результаты исследования микроструктуры пленок, полученные различными методами [22,23], в некоторых работах для

изменения структуры образцы подвергались различным видам внешнего воздействия [24–26], в других описаны результаты изменения структуры пленок в зависимости от материала подложки [27,28].

В настоящей работе проведено исследование структуры пленок CuPc только лишь при внешнем воздействии давления.

Исходя из результатов, представленных на рис. 7, наблюдаются следующие закономерности:

- пленки состоят из зерен, которые в дальнейшем формируются в беспорядочно расположенные игловидные кристаллиты длиной порядка $15 \mu\text{m}$,
- соседние кристаллиты начинают сплавляться друг с другом, и поверхность становится волнистой,

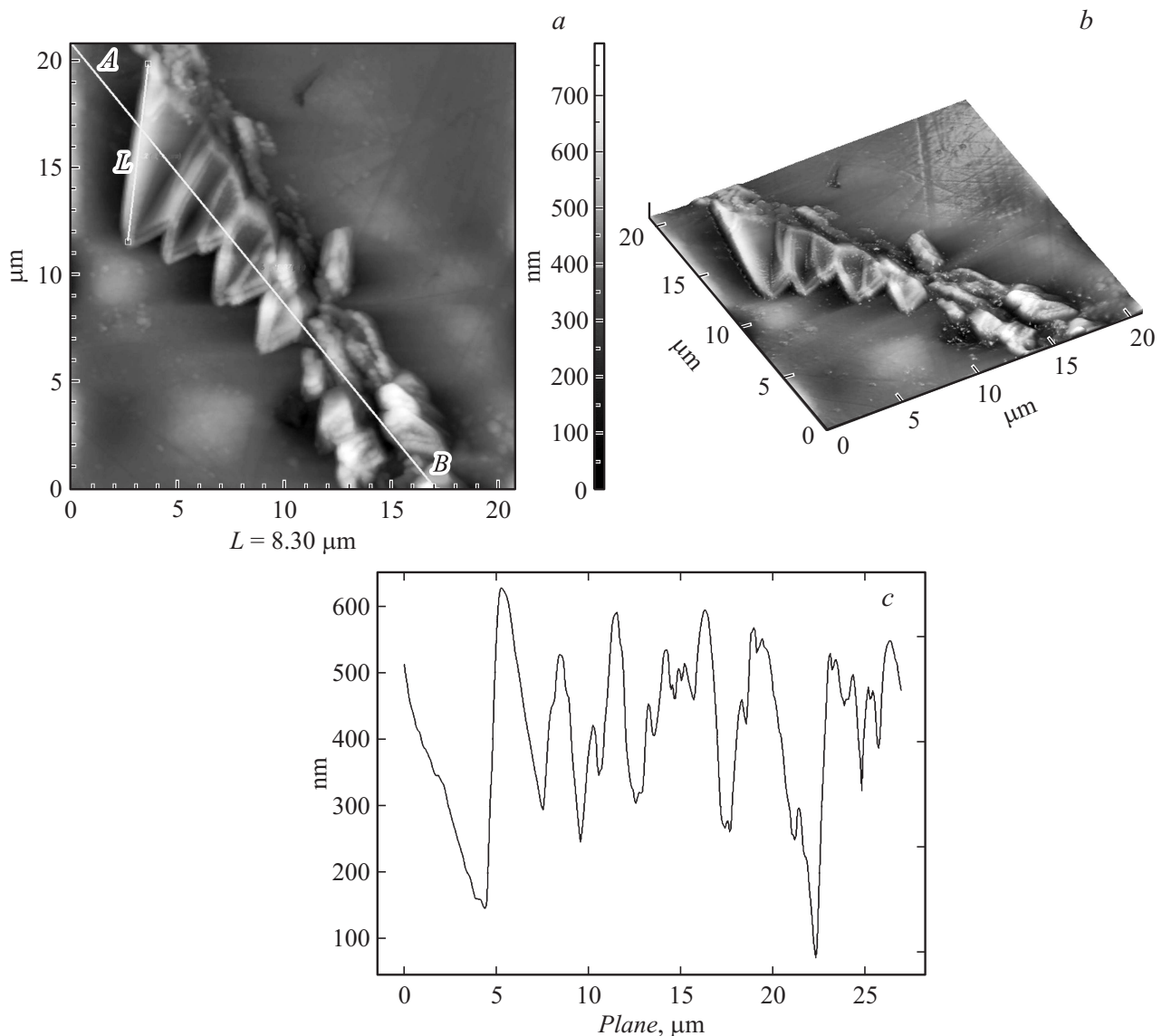


Рис. 7. АСМ-изображение (вид сверху) (а) и квазитрехмерное АСМ-изображение (b) участка пленки на основе NiPc $20 \times 20 \mu\text{m}$, а также поперечное сечение в направлении A–B (c).

— перепад высот пленок на участке $50 \times 50 \mu\text{m}$ составляет 600 nm . Как и в случае с другими исследуемыми образцами, наблюдается неориентированная плоскопараллельная морфология,

— рост игольчатых кристаллитов на поверхности пленки является основной причиной заметного изменения электрофизических свойств образца, что может быть использовано при создании газовых сенсоров и каталитических ячеек,

— синтез пленок с упорядоченной структурой не был осуществлен по причине отсутствия на поверхности полупроводника химически пассивированных оборванных связей. Формирование упорядоченной структуры органических полупроводников на неорганической подложке является труднодостижимым процессом.

Результаты исследования пленок подтверждаются данными, полученными эмпирическим путем, и теоретическими выводами, опубликованными различными авторами.

Заключение

Проведя анализ полученных в настоящей работе результатов, можно сделать следующие основные выводы:

1) методом темплатной сборки синтезированы пленки на основе нафталоцианинов и их металлокомплексов с центральными атомами Cu и Ni с мелкокристаллической неориентированной плоскопараллельной структурой и равномерным распределением компонентов фталоцианиновых материалов по поверхности подложки,

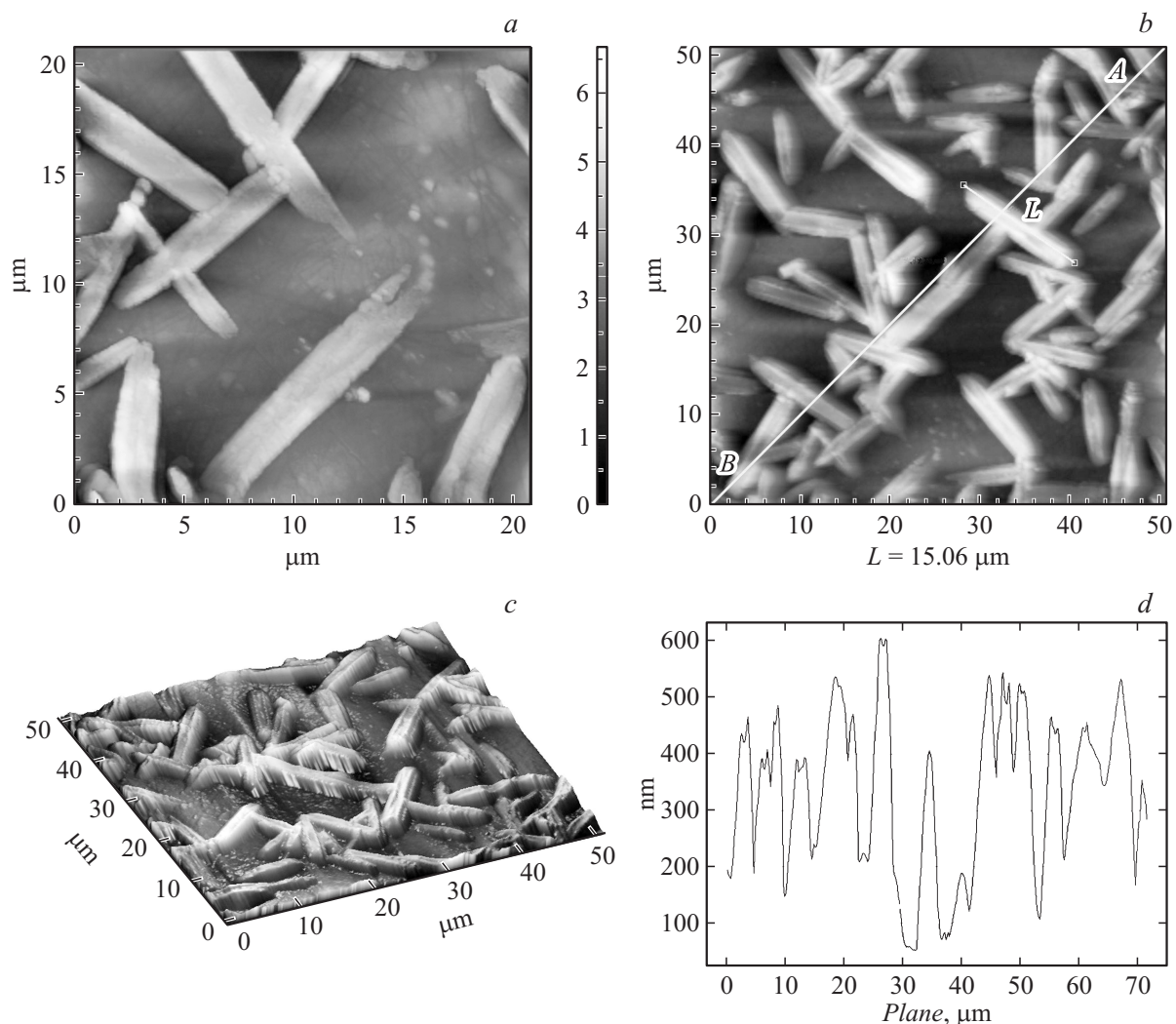


Рис. 8. АСМ-изображение (вид сверху) участков $20 \times 20 \mu\text{m}$ (а) и $50 \times 50 \mu\text{m}$ (б) и квазитрехмерное АСМ-изображение (с) пленки на основе CuPc, а также поперечное сечение в направлении А–В (d).

2) по данным РФА образцы имеют полиморфную форму β -типа и кристаллизуются с образованием базоцентрированной моноклинной решетки,

3) размеры агломератов, формирующих пленку, оцененные методом АСМ, варьируют в пределах от 1.5 до $15 \mu\text{m}$ в зависимости от материала образца,

4) структурные особенности синтезированных образцов позволяют использовать их в качестве материалов для газовых сенсоров, каталитических ячеек, преобразователей в солнечной энергетике.

В заключение хотелось бы отметить, что результаты, полученные в ходе проведения настоящей работы, являются начальным этапом исследования структурных особенностей фталоцианинов и их производных с целью создания материалов с заданными свойствами. Основное направление дальнейших исследований будет связано с созданием новых материалов для преобразователей, применяемых в солнечной энергетике, активных слоев газовых сенсоров и материалов для каталитических

ячеек. В следующих работах будут представлены результаты изучения структурных особенностей и химического состава Pс и МРс в зависимости от материала подложки при помощи РФЭС, ИК- и УФ-спектроскопии, а также данные по электрофизическим свойствам пленок.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП СОГУ „Физика и технологии наноструктур“ в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] Харпли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов / Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 122 с.
- [2] Wöhrle D., Suvorova O., Gerdes R., Bartels O., Lapok L., Baziakina N., Makarov S., Slodek A. // Porphyrins Phthalocyanines. 2004. Vol. 8. P. 1020–1041.

- [3] Torre P.V., Agullo-Lopez F., Torres T. // Chem. Rev. 2004. Vol. 104. P. 3723–3750.
- [4] Москалев П.Н. // Координационная химия. 1990. Т. 6. № 2. С. 147–158.
- [5] Basova T., Plyashkevich V., Hassan A., Gurek A.G., Gümüs G., Ahsen V. // Sen. Actuat. B. 2009. Vol. 139. N 2. P. 557–562.
- [6] Wang L., Fine D., Dobadapur A. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 85. N 26. P. 6386–6388.
- [7] Tang C.W. // Appl. Phys. Lett. 1986. Vol. 48. N 2. P. 183–185.
- [8] Peumans P., Forrest S.R. // Ibid. 2001. Vol. 79. N 1. С. 126–128.
- [9] Djuricic A.B., Kwong C.Y., Law T.W., Guo W.L., Li E.H., Liu Z.T., Kwok H.S., Lam L.S.M. // Opt. Commun. 2002. Vol. 205. P. 155.
- [10] Кутайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971. 160 с.
- [11] Casu M.B., Zou Y., Kera S., Batchelor B., Schmidt Th., Umbach E. // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. P. 193 311–193 311-4.
- [12] Симон Ж., Андре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. М.: Мир, 1988. 304 с.
- [13] Linstead R.P., Phthalocyanines // J. Chem. Soc. 1934. P. 1016.
- [14] Ломова Т.Н. Основы синтеза и механизмы химических превращений порфиринов и их аналогов. Рецензированный курс лекций. Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, 2006.
- [15] Tolbin A.Yu., Tomilova L.G., Zefirov N.S. // Rus. Chem. B. 2005. Vol. 54. N 9. P. 2099–2103.
- [16] Автореф. канд. дис. Басова Т.В. Физико-химические закономерности формирования пленок фталоцианинов металлов: Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2011. 40 с.
- [17] Гломб Л.М. Физико-химические технологии выпускных форм красителей. Л.: Химия, 1974. 224 с.
- [18] Автореф. канд. дис. Белогорохов И.А. Оптические и электрические свойства полупроводниковых структур на основе молекулярных комплексов фталоцианинов, содержащих ионы лантанидов в качестве комплексообразователя. М.: 2009. 22 с.
- [19] Filoti G., Kuz'min M.D., Bartolomé J. // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 74. P. 134 420-1–134 420-13.
- [20] Yim S., Jones T.S. // Phys. Rev. B. 2006. Vol. 73. P. 161 305-1–161 305-4.
- [21] Давыдов А.И. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 8. С. 818–883.
- [22] Почтенный А.Е., Сагайдак Д.И., Федорук Г.Г., Мисевич А.В. // ФТТ. 1998. Т. 40. Вып. 4. С. 773–775.
- [23] Стукалов О.М., Мисевич А.В., Почтенный А.Е. // Матер. конф. БелЗСМ-4. Гомель, 2000. С. 69–74.
- [24] Туриев А.М., Рамонова А.Г., Магкоев Т.Т., Цидаева Н.И. // Перспективные материалы. 2011. Вып. 10. С. 402–405.
- [25] Turiev A.M., Butkhuzi T.G., Ramonova A.G., Magkoev T.T., Tsidaeva N.I. // J. Phys. Conf. Ser. 2011. Vol. 291. P. 01.
- [26] Ramonova A., Butkhuzi T., Tsidaeva N., Abaeva V., Turiev A., Tvauri I., Khubezhov S., Magkoev T. // Key Eng. Mat. 2013. Vol. 543. P. 30–34.
- [27] Yim S., Jones T.S. // Surf. Sci. 2002. Vol. 521. P. 151–159.
- [28] Turiev A., Butkhuzi T., Ramonova A., Magkoev T., Tsidaeva N., Abaeva V., Tvauri I., Khubezhov S. // Key Eng. Mat. 2013. Vol. 543. P. 322–325.