

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 548.734

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ
НА ПРИМЕРЕ ФТАЛОЦИАНИНА КОБАЛЬТАА.С. Сухих^{1,2}, Т.В. Басова^{1,2}, С.А. Громилов^{1,2}¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: a_sukhikh@niic.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 27 августа 2015 г.

Описана методика рентгенографического исследования тонких слоев с использованием монокристалльного дифрактометра, оснащенного микрофокусной трубкой. Показано, что слои α -фталоцианина кобальта, нанесенные методом термического испарения в вакууме на полированные поверхности подложек (стекло, кварц), имеют идеально ориентированную поликристаллическую структуру. Все кристаллиты ориентированы плоскостью (00l) вдоль поверхности подложки. Проведен анализ структурной организации слоев.

DOI: 10.15372/JSC20160322

Ключевые слова: фталоцианин кобальта, рентгенографическое исследование тонких пленок.

В настоящее время фталоцианины металлов, и фталоцианин кобальта (далее CoPc) в частности, вызывают повышенный интерес, так как рассматриваются в качестве перспективных материалов для использования в различных электронных компонентах, таких как тонкопленочные органические диоды и полевые транзисторы [1–3], солнечные батареи [4, 5] и газовые сенсоры [6–8]. Во всех указанных устройствах образцы CoPc представляют собой тонкие слои (порядка нескольких десятков нанометров), нанесенные методами термического испарения в вакууме или молекулярно-лучевой эпитаксией на предварительно отполированные и подготовленные подложки. Рентгенофазовый анализ образцов такой толщины возможен: в геометрии "скользящего пучка" [9] на синхротронном источнике излучения либо с использованием мощных рентгеновских трубок с вращающимся анодом [10]. В работе [11] описана процедура исследования слоев CoPc толщиной 100 нм на порошковом дифрактометре, оснащенный специальной приставкой (длинные щели Соллера 0,4°). В настоящей работе описана методика рентгенографического исследования тонких слоев CoPc на серийном монокристаллическом дифрактометре, оснащенный микрофокусной трубкой и двухкоординатным CCD-детектором.

Синтез α -CoPc описан в работе [12]. Тонкие слои были получены конденсацией паров CoPc на подложки в вакууме (вакуумная установка ВУП-5, вакуум $\sim 10^{-5}$ мм рт. ст., источник — камера Кнудсена, температура 450 °С). В качестве подложек использовали полированные поверхности из плавленого кварца: шайбы диаметром 20–30 мм и торцы цилиндров диаметром 3 мм. Второй тип подложек — стеклянные пластинки толщиной 0,1 мм. В процессе нанесения подложки имели комнатную температуру и располагались на расстоянии 50 мм от источника. Образцы представляли собой сплошные прозрачные слои голубого цвета. Толщина полученных слоев была оценена при помощи эллипсометра ЛЭФ-3М и составила ~ 37 нм.

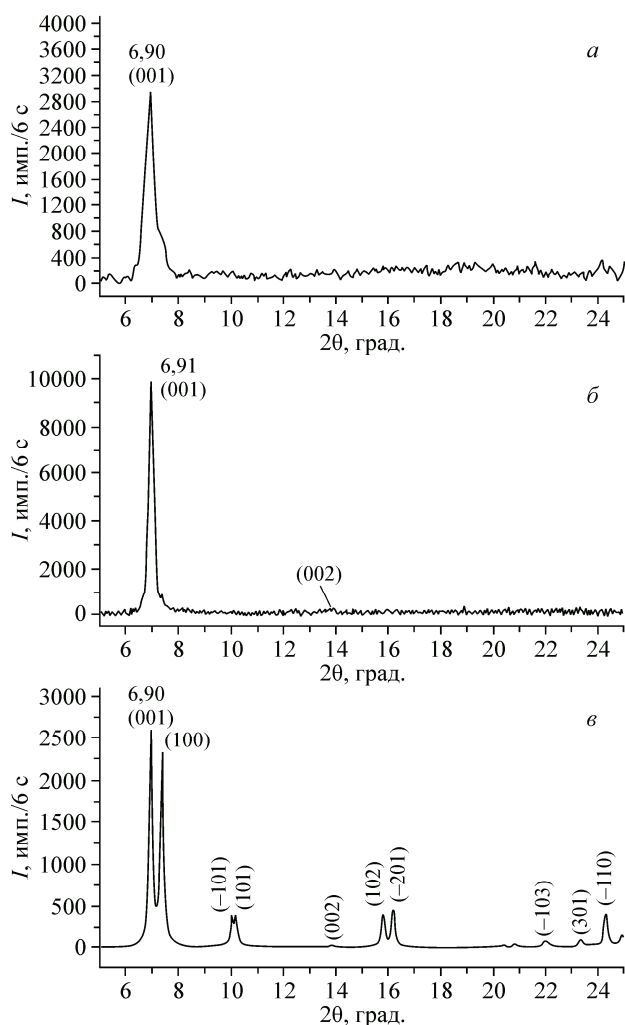


Рис. 1. Дифрактограммы изученных образцов CoP (дифрактометр Shimadzu XRD-7000, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$): образец на подложке из плавленого кварца (а), образец на стеклянной подложке (б), теоретическая дифрактограмма (в)

Общая схема исследования слоев на монокристалльном дифрактометре Bruker DUO ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, микрофокусная рентгеновская трубка Incoates $\text{I}\mu\text{Cu}$, 45 кВ, 0,64 мА, диаметр выходного коллиматора 0,6 мм, разрешение 1024×1024) представлена на рис. 2. Образцы на цилиндрических подложках устанавливали непосредственно в гониометрическую головку. Образцы на стеклянных подложках (отдельные фрагменты стеклянных пластин с линейными размерами до 5 мм) закрепляли на торце держателя (стеклянный цилиндр диаметром 3 мм) при помощи монтажной смолы и далее устанавливали в гониометрическую головку. Центрировку образцов проводили с помощью штатной видеокамеры. Во всех экспериментах угол между первичным пучком и детектором ($\theta_{\text{дет}}$) составлял 10° , а расстояние от центра образца до детектора $L = 40 \text{ мм}$. Угол между первичным пучком и образцом ($\theta_{\text{обр}}$) в разных опытах изменяли в интервале $0 \div 4^\circ$. Также четырехкружный гониометр позволял наклонять образец относительно первичного пучка на произвольный угол (χ) и вращать образец в собственной плоскости (угол ϕ).

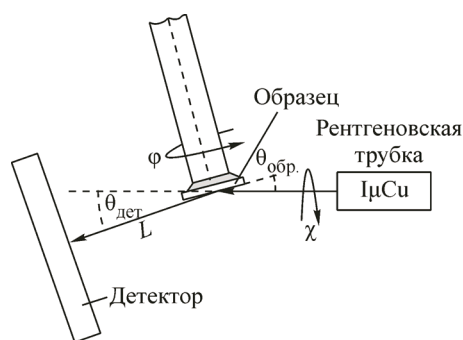


Рис. 2. Схема эксперимента на дифрактометре Bruker DUO. Четырехкружный гониометр позволяет варьировать углы ϕ , χ , $\theta_{\text{обр}}$, $\theta_{\text{дет}}$ и расстояние L

Рентгенографическое исследование было проведено на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, 40 кВ, 30 мА, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, Ni-фильтр, детектор сцинтилляционный с амплитудной дискриминацией, схема Брэгга—Брентано, шаг $0,03^\circ 2\theta$) при комнатной температуре. Полученные дифрактограммы представлены на рис. 1, а, б в сравнении с теоретической дифрактограммой (использована программа Powder Cell 2.5 [14]), построенной по данным [13]: $a = 12,090$, $b = 3,754$, $c = 12,800 \text{ \AA}$, $\alpha = 88,96$, $\beta = 90,97$, $\gamma = 95,09^\circ$, $V = 578,48 \text{ \AA}^3$. Попытки обнаружить дополнительные дифракционные пики, используя геометрию скользящего пучка (угол между первичным пучком и плоскостью образца варьировали в диапазоне $1 \div 2^\circ$), привели к уширению ранее обнаруженных дифракционных пиков (00l), но не выявили новых.

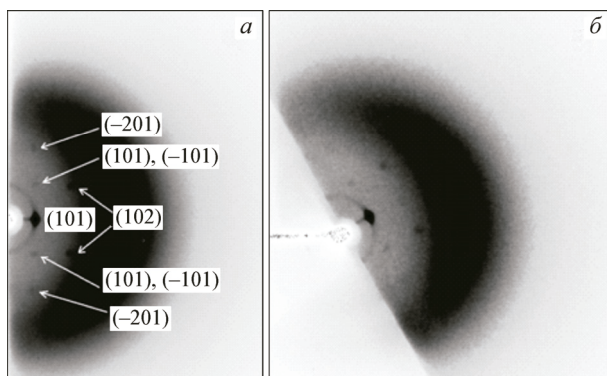


Рис. 3. Дифракционные картины слоев α -CoPc на стеклянной подложке (дифрактометр Bruker DUO, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, $L = 40$ мм, $\theta_{\text{дет}} = 10^\circ$): *a* — фиксированный угол φ , сканирование $\theta_{\text{обр}}$ $0 \div 4^\circ$, *б* — образец повернут по χ на 30°

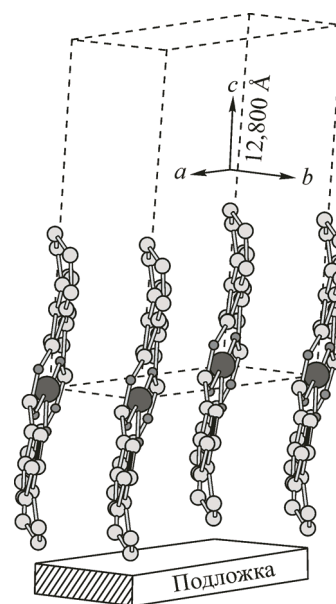


Рис. 4. Упаковка молекул α -CoPc в плоскости (001). Атомы Н не показаны

Для образцов на стеклянных подложках были получены серии дифракционных картин при постоянных значениях φ , значения этого угла варьировали в диапазоне $0 \div 360^\circ$ (шаг 30°). Угол $\theta_{\text{обр}}$ варьировали в диапазоне $0 \div 4^\circ$. При этом общий вид наблюдаемых дифракционных картин оставался постоянным. Во всех случаях наблюдались локальные дифракционные пятна, характерные для монокристалла (рис. 3, *a*). Обширное гало обусловлено рассеянием $\text{CuK}\alpha$ -излучения на материале подложки и флуоресценцией атомов кобальта. При наклонах образца относительно первичного пучка по углу χ наблюдался соответствующий наклон дифракционной картины (см. рис. 3, *б*). Индексирование дифракционных пятен проведено по данным измерения межплоскостных расстояний (d). Наибольшую интенсивность имели рефлексы (001) с $d = 12,80$ Å. Кроме этого, надежно зафиксированы рефлексы с $d = 8,75$, $5,65$ и $5,45$ Å, относительная интенсивность которых не превышала 5%. Их индексирование проведено в соответствии с теоретической дифрактограммой. Так как межплоскостные расстояния пар рефлексов (101)/(-101), (102)/(-102) и (-201)/(201) имеют близкие значения, то при выборе конкретных индексов было учтено, что в первой паре рефлексы имеют сравнимые интенсивности, а (102) и (-201) значительно (на три порядка) интенсивнее, чем (-102) и (201) соответственно. Для проверки возможного расщепления (101) и (-101) были проведены дополнительные опыты при увеличенном до 80 мм расстоянии L . Даже при накоплении дифракционной картины в течение 1 ч расщепление зарегистрировать не удалось.

Сравнение экспериментальных дифракционных картин с теоретической дифрактограммой позволяет сделать вывод о практически идеальной ориентации поликристаллических слоев α -CoPc в направлении [001]. Такой же результат для слоев α -CoPc наблюдали авторы [15—18], однако рефлексы с индексами ($h0l$) не были зафиксированы.

В работе [19] были изучены закономерности ориентирования слоев летучих координационных соединений и отмечено, что обычно выделенное семейство плоскостей имеет наибольшее межплоскостное расстояние. Такая же картина реализовалась и в нашем случае. На рис. 4 представлена упаковка молекул CoPc в кристаллографической плоскости (001). При построении использована программа Diamond 3.2 [20]. Молекулы укладываются в отдельные стопки, внутри которых расстояния $\text{Co}\dots\text{Co}$ $3,754$ Å, а между ними $12,090$ Å. Угол между плоскостью (001) и среднеквадратичной плоскостью молекулы составляет $83,1^\circ$.

Предложенная нами методика съемки отличается от классической схемы скользящего пучка, предполагающей фиксированный угол падения первичного пучка [21, с. 50], значение которого определяется условием полного внешнего отражения и зависит от материала подложки. В нашей схеме угол падения не надо специально подбирать, так как он в процессе съемки проходит широкий диапазон значений. Использование микрофокусной трубки, т.е. высокоинтенсивного параллельного первичного пучка, позволило зарегистрировать малоинтенсивные отражения. Такая дополнительная информация может быть востребована при проведении *in situ* исследований подобных образцов и индентировании дифрактограммы при отсутствии кристаллографических данных.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. В.Р. Шаяпову за предоставленные данные эллипсометрии изученных образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-13-10014.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang J., Wang J., Wang H., Donghang Y. // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – **84**. – P. 142.
2. Wahab F., Sayyad M.H., Tahir M., Khan D.N., Aziz F., Shahid M., Munawar M.A., Chaudry J.A., Khan G. // *Synthetic Metals*. – 2014. – **198**. – P. 175 – 180.
3. Wahab F., Sayyad M.H., Khan D.N., Tahir M., Aziz F., Shahid M., Munawar M.A., Chaudry J.A. // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2014. – **26**. – P. 101 – 106.
4. Soliman H.S., Farag A.A.M., Khosifan N.M., El-Nahass M.M. // *Thin Solid Films*. – 2008. – **516**. – P. 8678 – 8683.
5. Kwong C.Y., Djurišić A.B., Chui P.C., Lam L.S.M., Chan W.K. // *Appl. Phys. A*. – 2003. – **77**. – P. 555 – 560.
6. Sizun T., Bouvet M., Chen Y., Suisse J.M., Barochi G., Rossignol J. // *Sensors and Actuators, B*. – 2011. – **159**. – P. 163 – 170.
7. Kumar A., Joshi N., Samanta S. et al. // *Sensors and Actuators, B*. – 2015. – **206**. – P. 653 – 662.
8. Singh A., Samanta S., Kumar A., Debnath A.K., Prasad R., Veerender P., Balouria V., Aswal D.K., Gupta S.K. // *Organic Electronics*. – 2012. – **13**. – P. 2600 – 2604.
9. Dutta P. // *Current Science*. – 2000. – **78**, N 12. – P. 1478 – 1483.
10. Tarey R.D., Rastogi R.S., Chopra K.L. // *The Rigaku J.* – 1987. – **4**. – P. 11.
11. Singh A., Samanta S., Kumar A., Debnath A.K., Aswal D.K., Gupta S.K., Yakhmi J.V., Hayakawa Y., Deshpande S.K. // *Organic Electronics*. – 2010. – **11**. – P. 1835 – 1843.
12. Tomoda A., Saito S., Shiraishi S. // *Chem. Lett.* – 1983. – **12**, N 3. – P. 313 – 316.
13. Ballirano P., Caminiti R., Ercolani C., Maras A., Orru M.A. // *J. Am. Chem. Soc.* – 1998. – **120**. – P. 12798 – 12807.
14. Kraus W., Nozle G. // *J. Appl. Cryst.* – 1996. – **29**. – P. 301 – 303.
15. Schuster B., Basova T., Plyashkevich V., Peisert H., Chassé T. // *Thin Solid Films*. – 2010. – **518**. – P. 7161 – 7166.
16. Peisert H., Biswas I., Aygül U., Vollmer A., Chassé T. // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – **493**. – P. 126 – 129.
17. Singh A., Kumar A., Kumar A. et al. // *Appl. Phys. Lett.* – 2012. – **101**. – P. 222102-1 – 222102-5.
18. Samanta S., Aswal D., Singh A., Debnath A., Senthil Kumar M., Hayakawa Y., Gupta S., Yakhmi J. // *Appl. Phys. Lett.* – 2010. – **96**. – P. 013305-1 – 013305-3.
19. Громилов С.А. Определение структурных мотивов координационных соединений на основе точных рентгенодифрактометрических данных поликристаллов. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. – Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2004.
20. *Diamond — Crystal and Molecular Structure Visualization // Crystal Impact* – K. Brandenburg & H. Putz GbR, Rathausgasse 30, D-53111 Bonn.
21. *X-Ray characterization of materials // Lifshin E. (ed.) Wiley—VCH, 1999.*