

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Лаврехин Даниил Владимирович

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Исследование влияния магнитного поля при напылении тонких слоев
фталоцианинов на их структурные особенности и проводимость**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа №20304

Научный руководитель:

к.ф.-м.н. А.С.Сухих

Оценка научного руководителя

«_____» _____ 20__ г.

Преподаватель практикума

к.ф.-м.н. Ю.В.Шестаков

Оценка преподавателя практикума

«_____» _____ 20__ г.

Куратор практикума:

к.т.н. В.Т. Астрелин

Итоговая оценка

«_____» _____ 20__ г.

Новосибирск 2021

Аннотация

Целью работы являлось исследование влияния магнитного поля при напылении тонких слоев фталоцианинов на их структурные особенности и проводимость. Для этой цели была проведена очистка методом градиентной сублимации синтезированного фталоцианина титанила. После напыления пленок на подложки (для трех положений магнита) были получены вольт-амперные характеристики, графики изменения проводимости от времени и, с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-7000, дифрактограммы готовых пленок. На основании полученных дифрактограмм проведен рентгенографический анализ, в программе Crystal Impact Diamond определено расположение атомов на подложке, с помощью графиков ВАХ были рассчитаны значения сопротивлений пленок.

Ключевые слова: фталоцианин, тонкие пленки, сублимация, рентгенографический анализ, рентгеновские лучи, проводимость.

Оглавление

1. Введение.....	3
2. Очистка вещества методом градиентной сублимации.....	5
3. Получение пленок и экспериментальная установка.....	6
4. Процесс регистрации дифрактограмм и рентгенографический анализ.....	8
5. Получение ВАХ и зависимости проводимости от времени.....	11
6. Обработка экспериментальных данных.....	12
7. Основные результаты.....	13
8. Список литературы.....	14
9. Приложение 1.....	15

1. Введение

Молекула фталоцианина представляет собой органическое соединение с 16-членным макроциклом, образованным чередующимися атомами углерода и азота. Молекула фталоцианина содержит 18-электронную π -систему с обширной делокализацией π -электронов. Благодаря электронной делокализации молекула фталоцианина обладает плоским строением и множеством уникальных свойств, что делает эти соединения применимыми в различных областях материаловедения. Фталоцианины термически и химически стабильны: они выдерживают нагрев до 500°C в высоком вакууме без разложения и остаются неизменными при воздействии неокислительных кислот или оснований. Большинство из них легко образуют упорядоченные тонкие пленки и обладают фотопроводимостью, а также высокой каталитической активностью. В так называемом незамещенном или не содержащем металлов фталоцианине молекулярный центр состоит из двух атомов водорода. Эти атомы водорода могут быть замещены более чем на 70 различных химических элементов, в основном металлов.

Фталоцианины металлов (МРС) – это синтетические красители синего или зеленого цвета, содержащие в центре молекулы атомы металлов — меди, железа, кобальта и т.п. Использование различных металлов позволяет регулировать физические свойства, которые проявляют эти соединения. Благодаря своим физическим свойствам МРС имеют способность к образованию высокоориентированных тонких слоев (толщина которых может находиться в

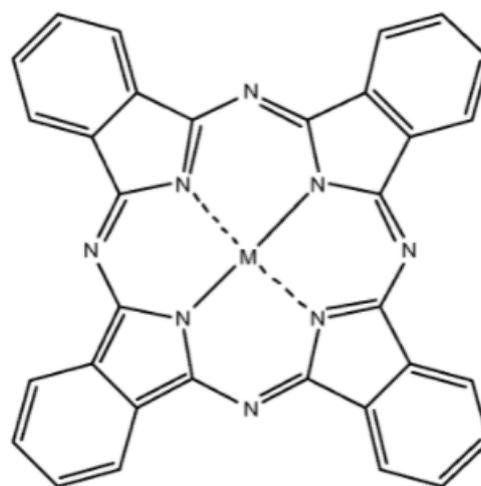


Рис. 1: Молекула фталоцианина металла

диапазоне от нескольких нанометров до нескольких микрон) на поверхности подложки.

Состав, структура и физические свойства таких тонких слоев могут отличаться от таковых для объемной фазы, из которой образовалась тонкая плёнка. Объекты, имеющие столь малые размеры, в ряде случаев кардинально меняют свои свойства. Например, у таких объектов могут заметно изменяться межплоскостные расстояния по сравнению с массивными объектами или может наблюдаться другой характер упаковки молекул. Структурные состояния и физические свойства пленок могут также зависеть от способа нанесения пленки на подложку.

Соединения фталоцианинов со времени их открытия широко используются как в качестве красителей и катализаторов, так и в передовых технологических областях, например, в качестве активных слоев солнечных элементов, диодов и транзисторов. Поскольку проводимость пленок фталоцианинов может изменяться при адсорбции газов, особый интерес представляет их применение в качестве активных слоев газовых сенсоров. Функциональные свойства пленок фталоцианинов существенным образом зависят от их структурных особенностей, а именно фазового состава и ориентации молекул относительно поверхности подложки.

В данной работе была произведена очистка фталоцианина титанила (TiOPc) от примесей, нанесение его с помощью вакуумного поста ВУП-5М методом термической сублимации с использованием магнита (три раза для трех ориентаций магнита) на поверхность подложки, после этого проведен рентгенографический анализ, получены вольт-амперные характеристики и зависимость протекающего тока от времени при постоянном напряжении. Цель: изучить влияние магнитного поля при напылении тонких слоев фталоцианинов на их структурные особенности и проводимость.

2. Очистка вещества методом градиентной сублимации

Использованный в работе фталоцианин титанила был синтезирован в Лаборатории спектроскопии неорганических соединений и Лаборатории химии летучих координационных и металлоорганических соединений ИХХ СО РАН. Синтез фталоцианинов является отдельной исследовательской задачей и выходит за рамки данной работы, однако дальнейшие результаты исследования тонких пленок фталоцианина зависят от чистоты полученного вещества. По этой причине уменьшение примесей является важной задачей. Очистка проводилась методом градиентной сублимации в вакууме. Механизм этого процесса основан на температурном градиенте, который создается за счет ступенчатого нагрева сублимационной трубки, что позволяет основному продукту и примесям с различной сублимационной способностью конденсироваться по отдельности.

Установка состоит из четырех секций: испаритель, область кристаллизации чистого вещества, область осаждения летучих соединений (азотная ловушка) и система создания вакуума.

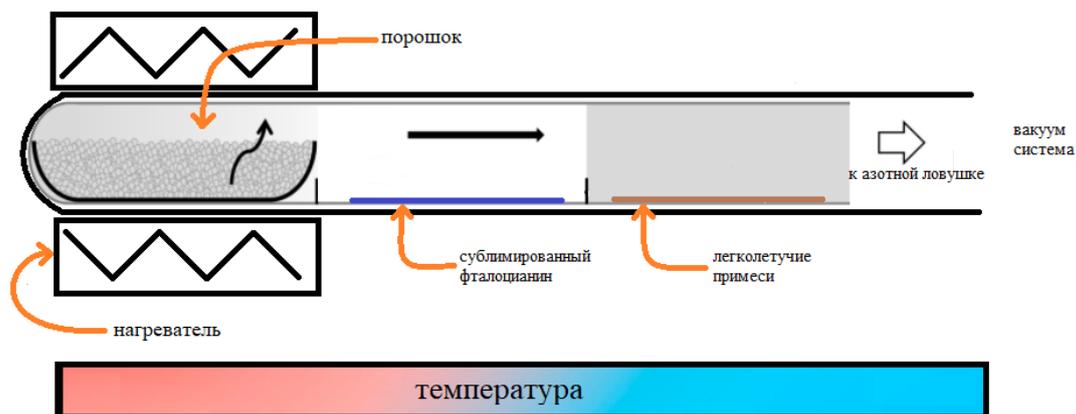


Рис. 2: Схема установки для очистки фталоцианинов методом градиентной сублимации в вакууме

Порошок TiO_2 в небольшой стеклянной емкости помещали на дно тонкостенной стеклянной ампулы, которая в свою очередь находилась в сублиматоре, представляющем собой стеклянную или кварцевую трубку с

закрытым дном. На открытый конец подается высокий вакуум — примерно 10^{-5} миллибар, а конец трубки помещается в печь и нагревается до 410-430 градусов Цельсия. Емкость нагревается, в результате чего вещество сублимируется, перемещается по трубе и переосаждается на стенках внутренней ампулы. Плавное изменение температуры по длине печи и достаточная длина сублиматора позволяют отделить зону кристаллизации искомого вещества. Тяжелые примеси, как правило, остаются в стеклянной емкости в начале горячей области трубки, в то время как легкие примеси перемещаются дальше по трубе. Стеклянную ампулу с осажденным фталоцианином извлекали из сублиматора и разрезали, после чего материал собирали вручную, соскабливая его со стенок ампулы. Процесс сублимации занимал 1-2 часа.

3. Получение пленок и экспериментальная установка

Методы нанесения тонких пленок путем осаждения делятся на две основные группы: химические — когда формирование пленки происходит в результате химической реакции прекурсоров на подложке и физические - процесс осаждения протекает без каких-либо химических реакций. При физическом методе нанесения тонких пленок в вакууме одновременно протекают три основных процесса: генерация пара из частиц, составляющих напыление; транспорт пара от источника к подложке; конденсация частиц на поверхности с образованием слоев.

В работе пленки были получены с использованием метода термической сублимации в вакууме. Данный метод основан на нагреве пленкообразующего вещества до температуры, при которой начинается заметный процесс испарения. При нагревании до определенной температуры кинетическая энергия частиц возрастает, в результате чего увеличивается вероятность разрыва межмолекулярных связей. Отрываясь от поверхности, частицы вещества распространяются в вакууме, образуя пар. Приближаясь к подложке,

частицы попадают в поле сил притяжения ее поверхностных атомов и при конденсации образуют зародыши новой фазы. Рост зародышей происходит в результате присоединения новых частиц, мигрирующих по поверхности или попадающих на зародыш из пространства. При росте и объединении зародышей в конечном итоге образуется сплошная пленка. Ключевым для процесса напыления является то, что он происходит в вакууме. Вакуум должен быть таким, чтобы частицы не сталкивались с молекулами остаточного газа при своем движении к подложке, то есть их траектории должны быть прямолинейными. Это условие выполняется, если в камере создается давление порядка 10^{-5} мм ртутного столба. В этом случае расстояние от испарителя до подложки достаточно мало по сравнению со средней длиной свободного пробега молекул газа и большая часть частиц будет достигать подложки, не испытывая столкновений с молекулами остаточного газа.

При создании пленок в работе использовался вакуумный пост ВУП-5М, который фактически представляет собой рабочую камеру и, подсоединенные к ней, масляный диффузионный и форвакуумный насосы.

Для получения молекулярного пучка испарение фталоцианина происходило с использованием эффузионной ячейки - камеры Кнудсена: небольшое количество фталоцианина находилось внутри молибденовой камеры диаметром 10 мм, которая в свою очередь была окружена нагревательным

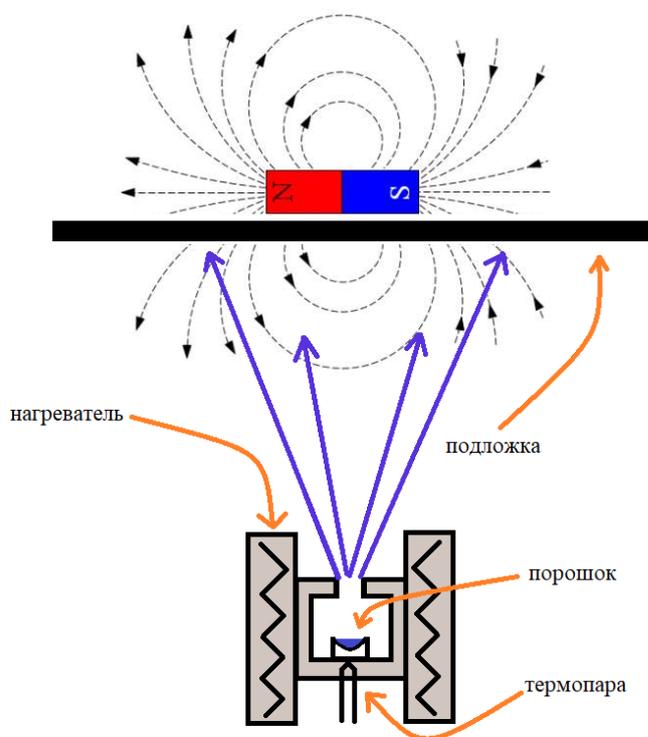


Рис. 3: Внешний вид камеры Кнудсена и схема напыления тонких слоев фталоцианинов

элементом и помещена в вакуум. Стеклоподложки располагались на расстоянии 5-6 см от нагревательной камеры, плоскость подложек была перпендикулярна молекулярному пучку, выходящему из камеры Кнудсена. Для напыления в магнитном поле сзади стеклянной подложки был установлен неодимовый магнит. Основное отличие от обычного напыления заключалось только лишь в том, что осаждение молекул происходило в магнитном поле. Температуру испарителя задавали с помощью терморегулятора Термодат-13-1 и контролировали термопарой. Температура испарения составляла 440-460°C. Перед напылением подложки очищались с помощью растворителей (кипячение в ацетоне). Напыление проводили в вакууме 1×10^{-5} мм. рт. ст. Время самого напыления занимало 1 час.

4. Процесс регистрации дифрактограмм и рентгенографический анализ

Рентгенографический анализ применяется для исследования атомной структуры вещества. В результате интерференции рентгеновских лучей на регистрируемой дифрактограмме образуются дифракционные линии, по положению которых можно провести качественный фазовый анализ вещества, заключающийся в сравнении полученных значений с эталонными и позволяющий идентифицировать различные кристаллические фазы. В данной работе образцы совпадают по своему молекулярному составу, т.е. нам требуется только узнать, в каком из 5 известных вариантов упаковались молекулы на поверхности подложки.

Для получения рентгеновских лучей используется рентгеновская трубка. В ней рентгеновские лучи образуются за счет бомбардировки анода ускоренными электронами. Электроны, покинувшие катод, ускоряются за счет большой разницы потенциалов между анодом и катодом. При взаимодействии их с атомами анода, рентгеновский луч может быть одновременно получен двумя разными способами. Первый создает тормозное излучение, возникающее в результате рассеяния разогнанных электронов в электрическом поле

положительно
заряженного ядра. Во
втором случае, по
причине выбивания
ускоренной частицей
электрона из внутренней
оболочки атома анода,
происходит переход
другого электрона с

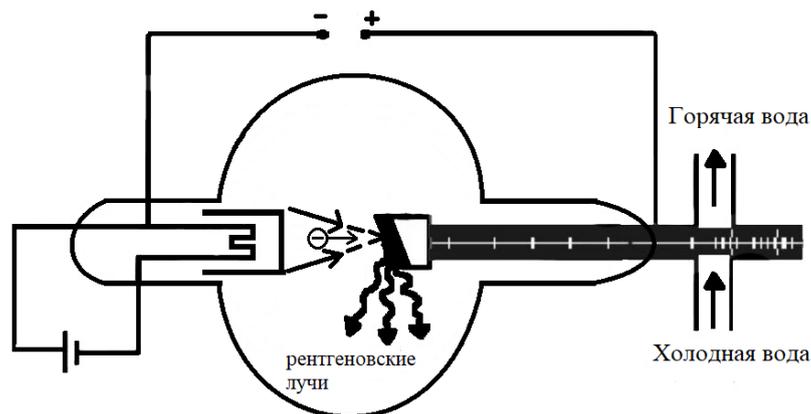


Рис. 4: Схема рентгеновской трубки

вышележащей оболочки на вакантное место. Возникающая за счет перехода положительная разность энергий является причиной испускания рентгеновского фотона со строго определенной энергией (или длиной волны, которая называется характеристической). Все это показывает, что спектр рентгеновской трубки состоит из тормозного и характеристического излучений. Большая часть энергии трубки преобразуется в тепло, поэтому рентгеновскую трубку снабжают системой охлаждения. В данной работе в качестве материала анода трубки выступает медь, рабочий режим трубки – 30кВ, 40мА, мощность – 1.2кВт. На выходе стоит никелевая фольга, которая выступает как β -фильтр, который ослабляет тормозное излучение, практически полностью поглощает характеристическую линию $\text{CuK}\beta$ и пропускает дублет $\text{CuK}\alpha_1$ и $\text{CuK}\alpha_2$, то есть после β -фильтра излучение трубки можно считать условно монохроматическим.

При направлении рентгеновского луча на кристалл происходят различные виды взаимодействия. Интересующим нас является дифракция рентгеновских лучей. Поскольку атомные плоскости расположены в кристалле периодически, то его можно рассматривать как дифракционную решетку. Тогда, при попадании на кристалл лучей с длиной волны примерно равной межатомным расстояниям, о наблюдающихся явлениях можно говорить как об аналогичных явлениям при падении света на дифракционную решетку.

Как известно, при направлении луча, каждая щель в решетке действует как вторичный источник света, из которого свет распространяется во всех направлениях. Возникающие вторичные лучи интерферируют между собой, что может привести к изменению интенсивности на дифракционной картине. Если лучи находятся при этом в одной фазе, то произойдет, соответственно, усиление интенсивности света.

Аналогично, при попадании рентгеновского луча на кристалл, каждый атом согласно принципу Гюйгенса становится центром испускания вторичной волны. Тогда, если атомную решетку рассматривать как совокупность бесконечного числа параллельных атомных плоскостей, расположенных на равном расстоянии d друг от друга, то при прохождении луча через кристалл будет происходить его отражение от одной из плоскостей. Так как рентгеновский луч имеет способность проникать сквозь вещество (конечно, степень поглощения слоя зависит от количества электронов атома, в определенных пределах фталоцианиновый слой «пробивается» насквозь, а например свинцовая фольга – уже не очень. Углерод, азот, водород – «легкие» атомы, свинец, вольфрам, йод – «тяжелые», в данной работе – титан – «средний»), то отражение будет происходить от нескольких атомных плоскостей. Если учесть, что рентгеновские лучи распространяются в веществе практически без преломления, угол отражения для каждой плоскости будет равен одному и тому же углу падения θ . Если вторичные дифракционные волны будут сдвинуты по фазе на расстояние,

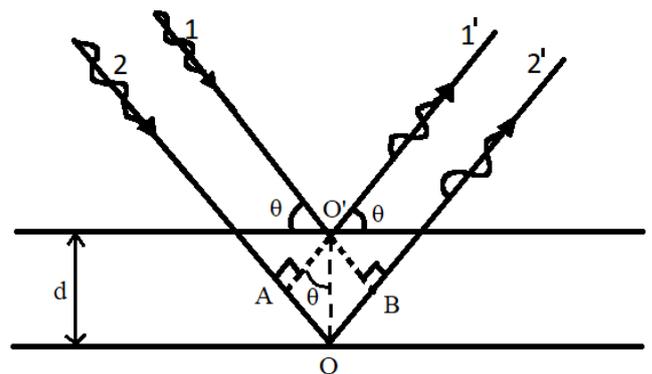


Рис. 5: К выводу уравнения Брэгга-Вульфа

равное целому числу длин волн $n\lambda$, то произойдет их взаимное усиление и мы увидим пик. Из прямоугольных треугольников AOO' и BOO' на Рис.5 видно, что

$AOB = 2d\sin\theta$. Следовательно, условие дифракции рентгеновских лучей (Вульфа - Брэггов) будет иметь вид:

$$2d\sin\theta = n\lambda; \quad (1)$$

Уравнение (1) при известной длине волны можно использовать для нахождения межплоскостных расстояний d для каждой фазы вещества. Зная углы θ , расстояния d и имея эталонные дифрактограммы, можно узнать, смесь из каких веществ представляет собой исследуемый порошок. Часто используется машинный метод определения состава вещества. Так как экспериментальная дифрактограмма является результатом наложения друг на друга дифрактограмм всех имеющихся в образце фаз, то, просто загрузив экспериментальный график, программа сама узнает и предоставит ответ на поставленный вопрос. Как уже было сказано, состав вещества известен, поэтому основная задача в данной работе — определить как молекулы фталоцианина располагаются на подложке.

Рентгеновские дифрактограммы пленок $TiOPc$ в диапазоне $3\div 35^\circ 2\theta$ были получены при помощи рентгеновского порошкового дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK α рентгеновская трубка с Ni β -фильтром, SSD детектор OneSight, шаг съемки 0.0143° , эквивалентное время накопления в каждой точке – 120 сек.) в геометрии Брэгга-Брентано с использованием т.н. θ - θ сканирования.

Схема Брэгга-Брентано основана на следующем свойстве окружности: если из точки A , лежащей на окружности, направить пучки лучей в разные точки,

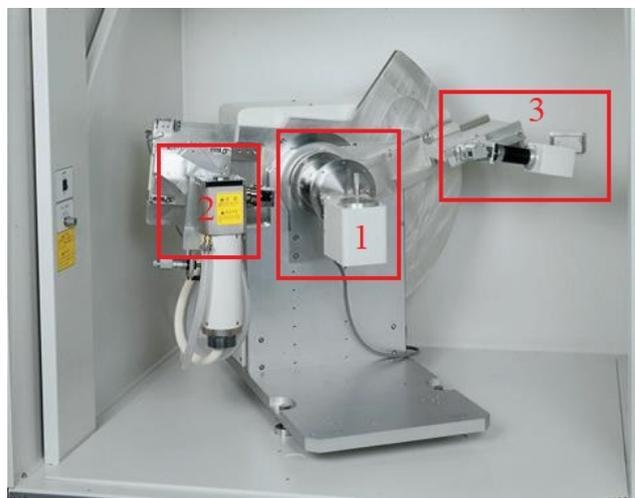


Рис.6. Внешний вид дифрактометра Shimadzu XRD-7000: 1-Вертикальный гониометр (θ - θ), 2-CuK α рентгеновская трубка с Ni β -фильтром, 3- SSD детектор OneSight

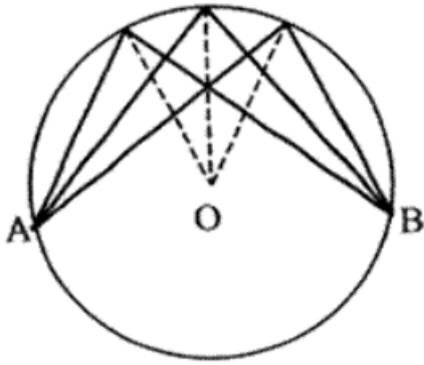


Рис. 7: К описанию схемы Брэгга-Брентано

также лежащие на окружности, то после отражения от этой окружности все лучи вновь соберутся в одной точке **В**, то есть осуществится фокусировка. θ - θ сканирование предполагает, что источник рентгеновского излучения и детектор продифрагированных лучей всегда находятся в таком положении, что углы первичного и отраженного пучков, отсчитываемые от поверхности подложки всегда равны.

5. Получение ВАХ и зависимости проводимости от времени

Для получения вольт-амперной характеристики и зависимости тока от времени использовался универсальный электрометр Keithley-236. Прибор в автоматическом режиме регистрирует напряжение и ток, протекающий через пленку, а так же значения тока в текущий момент и сохраняет в файл на компьютере. В последствии эти данные могут быть обработаны на компьютере.

6. Обработка экспериментальных данных

Зависимости интенсивности рассеянного излучения от угла 2θ , полученные напрямую с дифрактометра, представлены в Приложении 1.

Для проведения рентгенографического анализа из Кембриджской структурной Базы данных (Cambridge Structural Database, CSD) были взяты данные по всем известным кристаллическим структурам TiOPc и по этим данным рассчитаны теоретические дифрактограммы.

На экспериментальных графиках видно, что для ориентации магнита «С» (как и для пленки, нанесенной без использования магнита) всего наблюдается два пика на 2θ углах: $7,528^\circ$ и $26,2^\circ$. В ходе рентгенографического анализа с использованием программы «Crystal Impact Diamond» обнаружено, что лишь один пик ($2\theta = 7,528^\circ$) и его соответствующее межплоскостное расстояние ($d =$

11,74 Å), вычисленное по уравнению (1), соответствуют пику на одной из известных дифрактограмм, то есть уже известно как располагаются молекулы в первом случае. Но второй пик ($2\theta = 26,2^\circ$; $d = 3,4$ Å) найден не был. Предполагается что это какая-то примесь или, может быть, новая неизвестная фаза. Если выполняется первое условие, то все кристаллиты на поверхности подложки лежат одной стороной и, вычислив в программе угол между плоскостью подложки и плоскостью молекул, мы можем утверждать, что все молекулы лежат под углом $85,57^\circ$ к поверхности подложки (Приложение 1).

Для стороны «А» ситуация немного отличается. Единственному пику ($2\theta = 7,54^\circ$; $d = 11,72$ Å) соответствует тот же самый, что и для ориентации магнита «С». Можно с уверенностью сказать, что пленка получилась кристаллической и все молекулы лежат относительно подложки под углом $85,57^\circ$ (Приложение 1).

В случае ориентации «В» пленка неожиданно получилась практически аморфной.

Полученные ВАХи были аппроксимированы (см. Рис.8) и рассчитаны значения сопротивлений для каждой пленки.

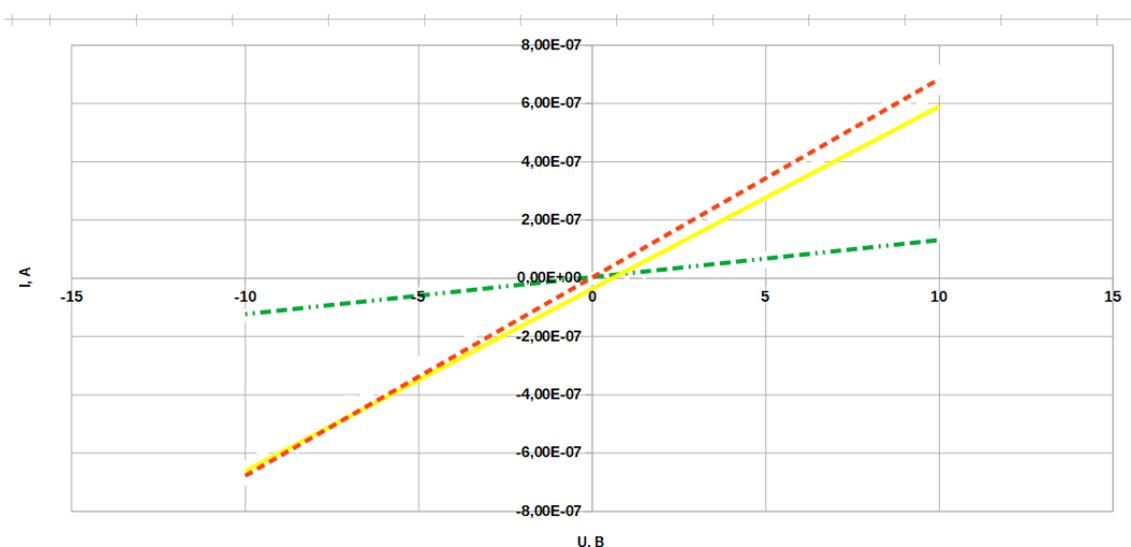


Рис. 8. Аппроксимированные ВАХи для сторон магнита: "А"(сплошная, $R_A=62,6$ нОм), "В"(штриховая, $R_B=68,1$ нОм) и "С"(штрихпунктирная, $R_C=12,7$ нОм)

На Рис.9 представлены графики изменения проводимости при постоянном напряжении 10 Вольт, подаваемом на контакты электродов. Все эксперименты проводились при комнатной температуре в одинаковых условиях.

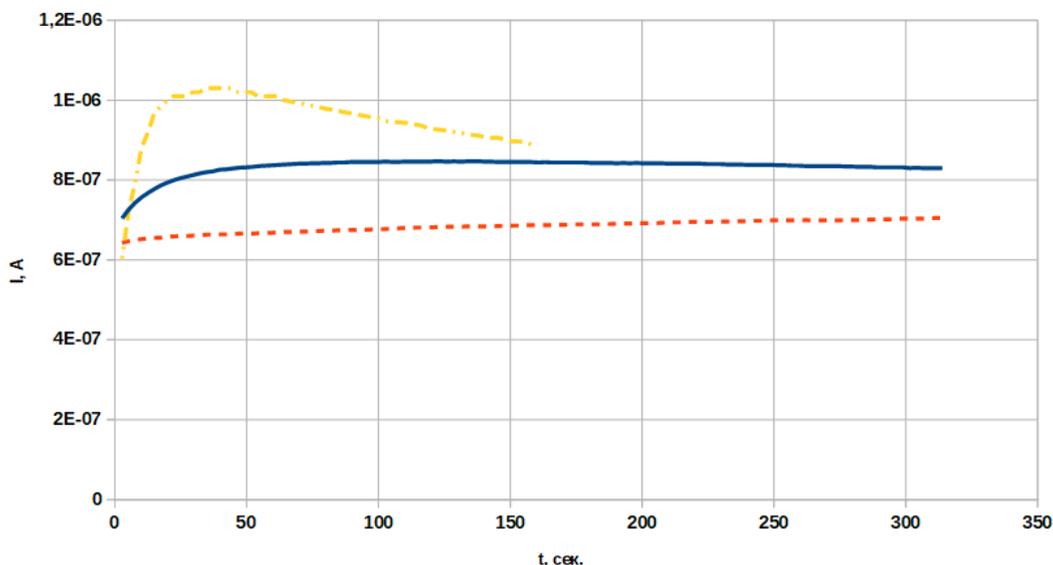


Рис. 9. Графики зависимости тока, протекающего через пленку, от времени: "А"(сплошная), "В"(штриховая) и "С"(штрихпунктирная)

7. Основные результаты

В ходе работы был очищен порошок фталоцианина титанила и нанесен на подложки в присутствии магнитного поля. Получены дифрактограммы напыленных пленок, их вольт-амперные характеристики и графики проводимости, рассчитаны сопротивления для каждой пленки.

В ходе рентгенографического анализа было выяснено, что две полученные пленки (для сторон магнита «А» и «С») являются кристаллическими. Пленка, нанесённая в ориентации магнита «В» неожиданно оказалась полностью аморфной. По-видимому, магнитное поле все-таки оказывает свое влияние на напыление тонких слоев фталоцианина.

8. Список литературы

1. Шапошников Г.П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги/ Г.П. Шапошников, В.П. Кулинич, В.Е. Майзлиш; под ред. О.И.

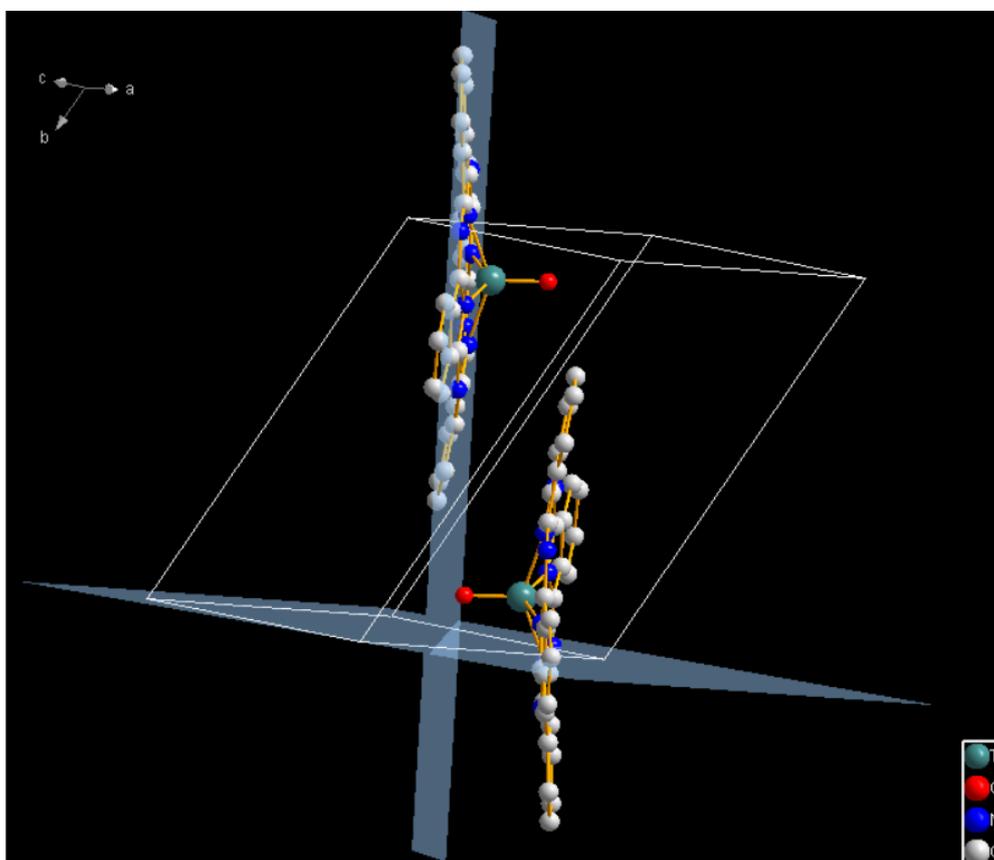
Койфмана. – М.: КРАСАНД, 2012.

2. Березин Б.Д. К вопросу о структурных особенностях молекулы фталоцианина // ЖФХ. – 1965. – Т. 39. № 2.

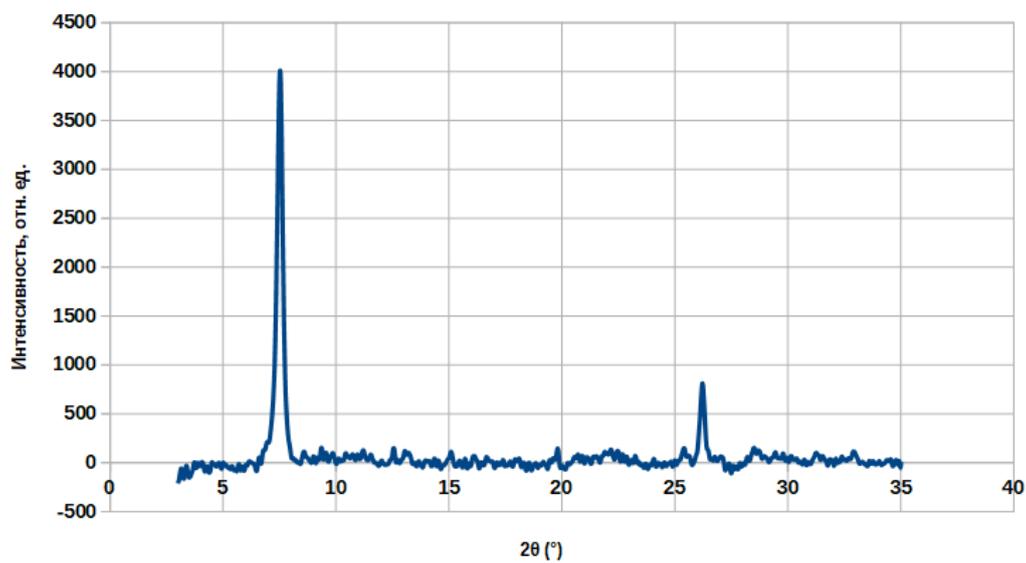
3. Шаскольская М.П. Кристаллография: учебное пособие для студентов высших технических учебных заведений. 1984.

4. С.А.Громилов, Учебно-методическое пособие: Введение в рентгенографию поликристаллов, 2008.

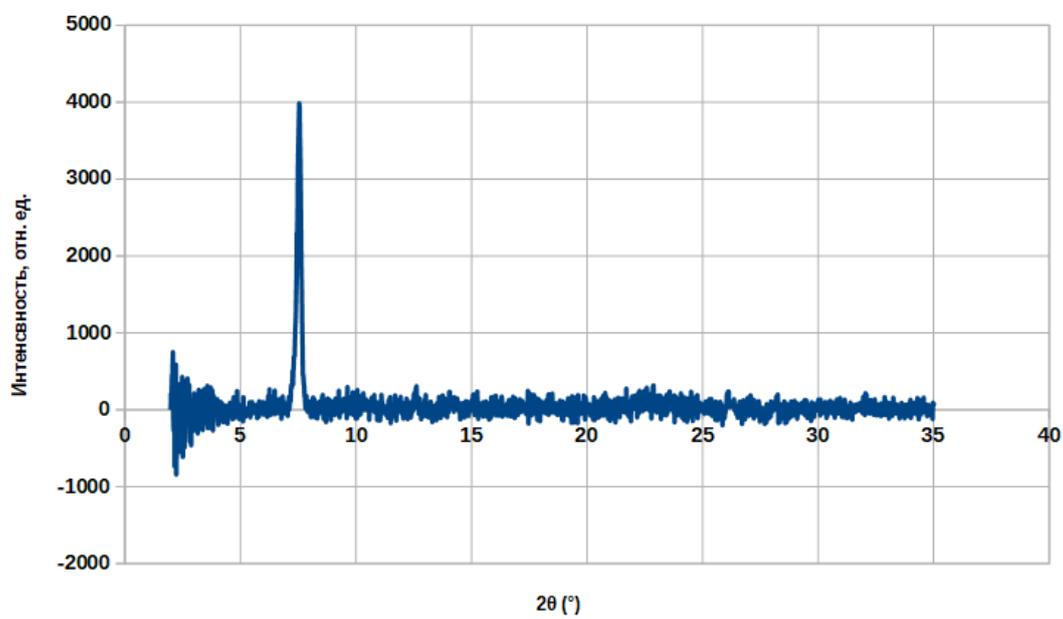
9. Приложение 1



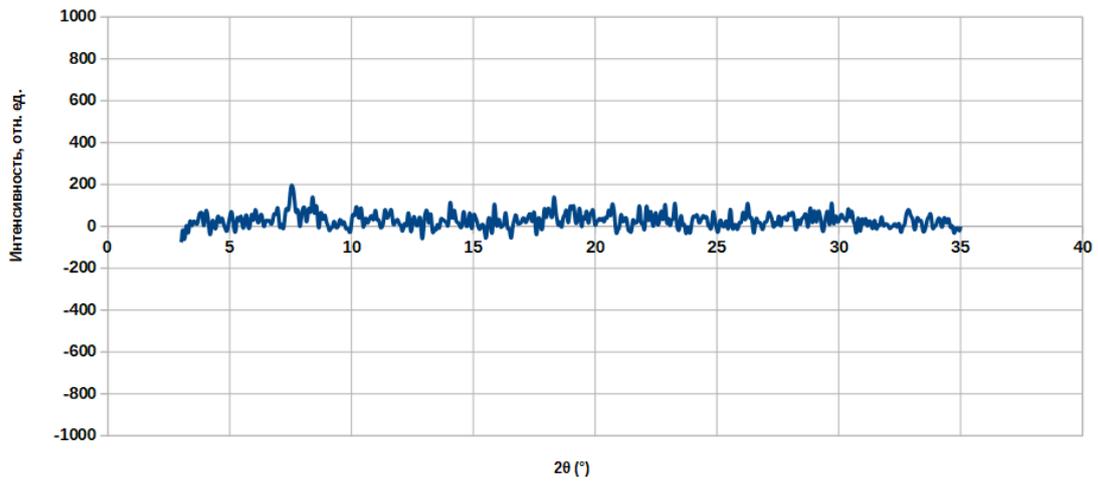
Расположение молекул относительно подложки при напылении с магнитом со сторонами "А" и "С"



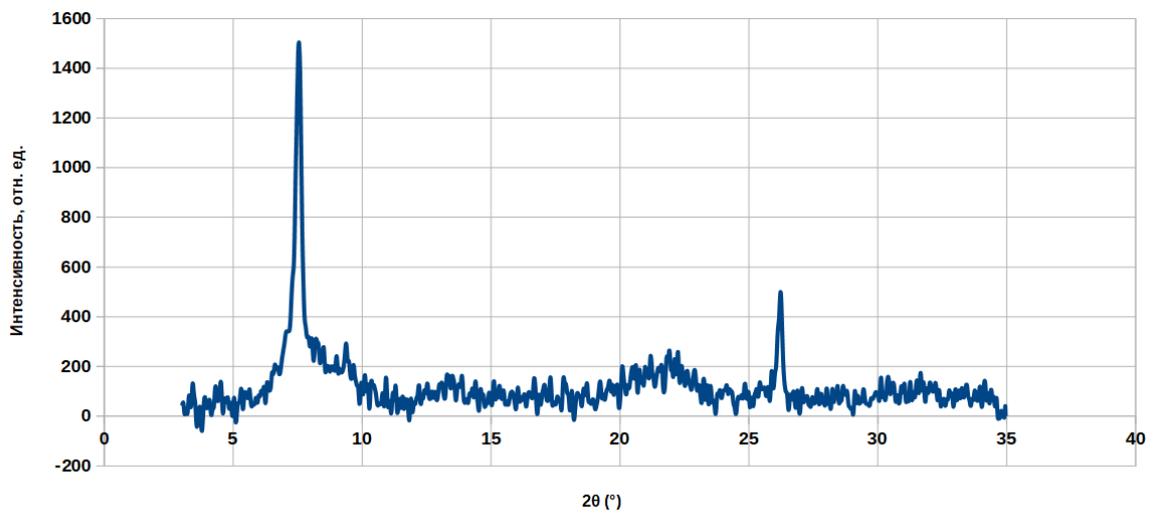
Дифрактограмма для TiO₂ без использования магнита



Дифрактограмма для TiO₂ с использованием магнита в ориентации "А"



Дифрактограмма для TiO₂ с использованием магнита в ориентации "B"



Дифрактограмма для TiO₂ с использованием магнита в ориентации "C"