

ФОТОХИМИЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ СЛОЕВ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ В РЕНТГЕНОВСКОМ ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН

Е. Ф. Резникова, В. А. Надолинный, П. П. Семянников, Т. В. Басова, С. А. Прохорова,
В. П. Назьмов*, И. К. Игуменов

Институт Неорганической Химии СО РАН, 630090, Новосибирск
** Институт Ядерной Физики им. Г. И. Будкера, 630090, Новосибирск*

1. Введение

В предыдущей работе ^{1/} было показано, что в слоях фталоцианина меди (CuPc), нанесенных на подложку вакуумно-термическим методом, можно получать позитивные и негативные микроструктуры при термическом проявлении этих слоев после экспонирования синхротронным излучением (СИ) с дозами ~ 5 кДж/см² и более 35 кДж/см², соответственно, в рентгеновском диапазоне длин волн (1-13 Å, с максимумом интенсивности при 6 Å). Было также установлено, что электронные, ИК, КР спектры и фазовый состав облученных и необлученных пленок одинаковы. Однако температуры проявления позитивного и негативного рисунка различались (около 300 °C и 400 °C, соответственно).

Задачей данной работы было обнаружить и исследовать изменения, которые происходят в слоях CuPc при экспонировании в зависимости от дозы СИ и при последующем термическом проявлении позитивных и негативных рисунков. Для решения этой задачи мы использовали методы ЭПР, КР-спектроскопии и масс-спектрометрии.

2. Экспериментальная часть

CuPc был синтезирован по методике ^{2/}. Для определения термических свойств синтезированного соединения и пленок CuPc и их молекулярного состава проводились исследования методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием масс-спектрометра МИ-1201. Учитывая полученные результаты, проведена очистка соединений сублимацией в вакууме 10⁻⁶ Торр с использованием установки, позволяющей регулировать градиент температуры.

Осаждение пленок CuPc проводили на установке ВУП-5М при температуре подложки 30-35°C при давлении 10⁻⁵-10⁻⁶ Торр. Испарителем служил многоканальный

источник молекулярного пучка специальной конструкции, изготовленный из нержавеющей стали. Температуру испарителя задавали в интервале 390-420°C, основываясь на данных по давлению пара ^{13/}, и поддерживали с точностью $\pm 2^\circ$ в течение всего периода напыления. Толщина пленки задавалась временем напыления.

Для исследований использовали также слои CuPc, полученные при условиях, указанных в работе ^{11/}.

Для характеристики слоев использовали рентгенофазовый анализ. Толщина пленок измерялась с помощью интерферометра МИИ-4. В данной работе исследовались пленки толщиной 0.1÷0.3 мкм.

Условия экспонирования и термического проявления слоев CuPc указаны в работе ^{11/}. Для исследования влияния облучения СИ выбраны режимы экспонирования, соответствующие следующим дозам поглощенного синхротронного излучения в слое α -CuPc толщиной 0.1 мкм: 5 кДж/см³, 20 кДж/см³, 55 кДж/см³.

Спектры КР слоев CuPc, нанесенных на кремниевые и кварцевые подложки, регистрировались на спектрофотометре Triplemate, Spex в геометрии обратного рассеяния, под микроскопом, с диаметром пучка возбуждающего излучения 2 мкм. Для возбуждения спектров использовалась линия 488 нм аргонового лазера.

Исследование анизотропии сверхтонкого взаимодействия в молекулах CuPc, нанесенных в качестве слоя на кварцевую подложку проводилось на ЭПР спектрометре E-109 фирмы "Varian" в X-диапазоне частот при комнатной температуре.

3. Результаты и обсуждение

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что дифрактограммы полученных в данной работе слоев CuPc соответствуют опубликованным в работе ^{14/} для α -модификации, причем при средней скорости напыления 0.4 Å/с образуются поликристаллические слои α -CuPc, а при условиях напыления ^{11/} со скоростью 10 Å/с образуются аморфные слои с примесью α -CuPc. Во втором случае максимальная толщина пленки, в которой при нагревании проявляется негативный рисунок после экспонирования дозой 55 кДж/см³, составляет 0.15÷0.3 от исходной, тогда как в первом случае это соотношение 0.5÷1. Следовательно, рентгеновское облучение вызывает изменения в более ориентированных слоях.

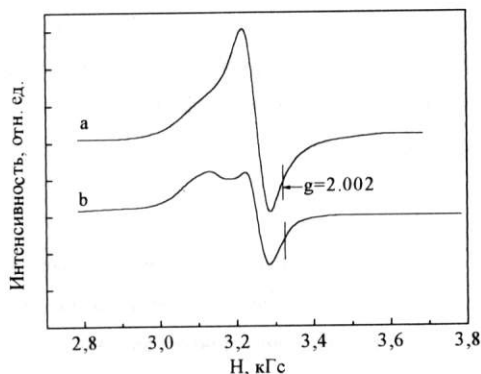


Рис. 1. Спектры ЭПР поликристаллического слоя α -CuPc при H перпендикулярном плоскости слоя (а) и при H , направленном вдоль слоя (б). Спектры ЭПР исходных поликристаллических пленок соответствуют по параметрам спектрам ЭПР α -модификации CuPc ($g_x=2.051$, $g_y=2.034$, $g_z=2.148$) Спектр 1b является типичным спектром для разупорядоченной поликристаллической структуры с анизотропными g и A тензорами.

При вращении подложки со слоем α -CuPc от направления при H параллельном плоскости слоя к направлению при H перпендикулярном плоскости слоя спектр ЭПР трансформируется в одиночную симметричную линию с $g=2.051$. Таким образом, исследование угловой зависимости спектра ЭПР исходных пленок CuPc показало, что они имеют угловую зависимость, характерную для частично упорядоченных структур с одним выделенным направлением g и A тензоров. Поскольку молекула CuPc имеет структуру с типичной аксиальной анизотропией g и A тензоров спектра ЭПР Cu^{2+} , можно сказать, что в структуре слоя молекулы CuPc выстроены перпендикулярно плоскости подложки блоками произвольно развернутыми относительно друг друга. Наблюдаемая ромбичность параметров g -тензоров, по-видимому, обусловлена координацией молекулы CuPc в блоке.

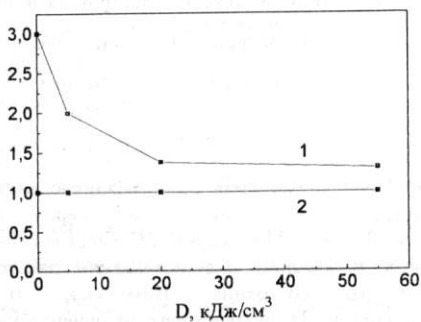


Рис. 2. Дозовая зависимость отношения ориентированной к разупорядоченной составляющей спектра ЭПР; 1 – для поликристаллического, 2 – для аморфного слоя α -CuPc.

Облучение слоев СИ в рентгеновском диапазоне длин волн не приводит к уменьшению сигнала ЭПР с $g=2.051$ при H перпендикулярном плоскости слоя, но появляется характерный спектр для разупорядоченных областей, аналогичный при H параллельном плоскости слоя. При дозе 30 кДж/см^2 уже отсутствует спектр ЭПР с

$g=2.051$ и анизотропия спектра ЭПР Cu^{2+} . Не исключено, что при облучении СИ молекулы CuPc перестраиваются относительно друг друга в структуре слоя, разупорядочивая его. Однако эта перестройка по данным рентгенофазового анализа и КР спектроскопии не вызывает фазовых изменений в слое.

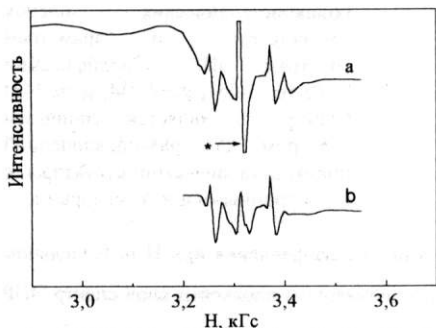


Рис. 3. ЭПР спектр бирадикального состояния молекул CuPc (а) и молекул безметалльного фталоцианина (б).

При дозе 5 кДж/см^3 , используемой для получения позитивных структур в пленках, в облученных пленках наблюдается спектр ЭПР с $g=2.002$ и сложной структурой (см. Рис. 3а), который не зависит от ориентации образца относительно напряженности магнитного поля H . Сравнение линий экспериментального спектра с расчетными в работе ^{15/} линиями для различных анизотропных взаимодействий в неупорядоченных структурах показал, что наблюдаемый спектр соответствует случаю для $S=1$ при $D=152.5 \text{ Гс}$, $E=9.15 \text{ Гс}$ и $g=2.0027$. На Рис. 3б показан для сравнения спектр ЭПР слоя безметалльного фталоцианина, нанесенного на кварцевую подложку в вакууме и затем нагретого до температуры около 300°C . Схожесть спектров 3а и 3б позволяет предположить, что спектр 3а скорее всего соответствует возникновению примеси безметалльного фталоцианина, либо примеси фталоцианина с парамагнитным металлом.

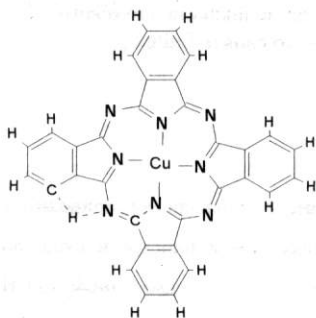


Рис. 4. Предполагаемая схема возникновения неспаренных электронов на атомах углерода в молекуле CuPc с $S=1$. Молекула CuPc имеет восемь одинаковых положений для реализации такого бирадикального состояния. Возможно, что появление спектра 3а, независимого от ориентации слоя по отношению к магнитному полю, и разориентация по направлениям, наблюдаемая при облучении слоев CuPc (см. Рис. 2), обусловлена равновероятностью этих положений.

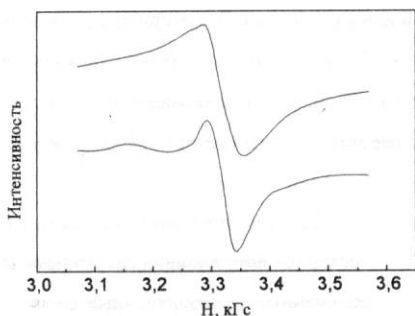


Рис. 5. Спектр ЭПР исходных пленок, нагретых до температуры около 300°C ($g_x=2.051$, $g_y=2.051$, $g_z=2.148$).

После нагревания до температуры проявления облученные и необлученные поликристаллические слои CuPc имеют различные спектры ЭПР. Нагревание исходных необлученных СИ пленок видоизменяет спектр ЭПР Cu^{2+} , что возможно при изменении фазового состава слоя. Спектр ЭПР слоев CuPc , облученных дозой 55 кДж/см^3 и затем нагретых до температуры проявления негативного рисунка, и угловая зависимость этого спектра идентичны спектру ЭПР Cu^{2+} в исходных необлученных и неподвергавшихся нагреванию пленках (Рис. 1). То есть разупорядоченный под действием СИ слой CuPc при нагревании вновь приобретает порядок исходного слоя без изменения фазового состава. Нагревание поликристаллических пленок CuPc , облученных дозой 5 кДж/см^3 и затем нагретых до температуры проявления позитивного рисунка, приводит к проявлению в спектре ЭПР суперпозиции спектров ЭПР Cu^{2+} исходного слоя (Рис. 1) и нагретого исходного слоя (Рис. 5).

На Рис. 6а представлены КР спектры исходных слоев $\alpha\text{-CuPc}$. В работе ^{6/} было показано, что линии с частотами ниже 200 см^{-1} в спектре КР CuPc относятся к решеточным колебаниям, а выше к внутримолекулярным. Спектры облученных слоев CuPc и дозой 5 кДж/см^3 , и дозой 55 кДж/см^3 идентичны спектру КР, указанному на Рис. 6а. Вариантом объяснения индентичности спектров мог бы быть примесный характер "радиационных дефектов" в облученных слоях CuPc . Действительно, при дозе 5 кДж/см^3 только каждая двухсотая молекула в слое $\alpha\text{-CuPc}$ поглощает рентгеновский квант. Однако, при дозе 55 кДж/см^3 таких молекул на порядок больше. Если учесть, что каждый поглощенный фотон выбивает из атома молекулы высокоэнергетичный электрон, который в свою очередь может вызывать изменения электронного и зарядового состояния соседних молекул, то этот вариант объяснения индентичности спектров кажется маловероятным. Следует отметить, что не наблюдается различий в

спектрах КР в области решеточных колебаний для аморфных и более ориентированных слоев, различающихся по ЭПР анизотропии. Если учесть, как было показано в предыдущей работе ^{1/}, что исходные пленки α -CuPc имеют неравномерную плотность по толщине в направлении от подложки, то вероятнее всего спектры КР определяют верхние рыхлые слои пленок.

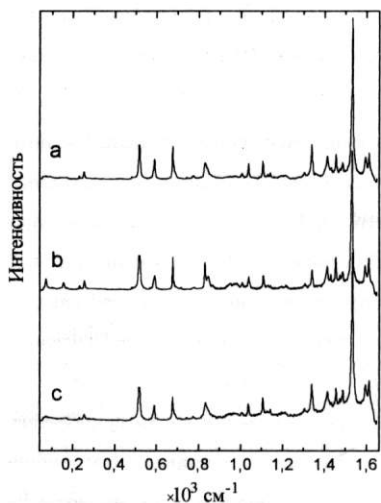


Рис. 6. КР спектры слоя CuPc: а) исходного, б) после нагревания до температуры проявления негативного рисунка, в) после облучения и затем нагревания до температуры проявления негативного рисунка.

Для исследования методом КР спектроскопии влияния нагревания на облученные и необлученные слои α -CuPc была подготовлена подложка, на которой были сформированы как позитивные, так и негативные микроструктуры. Проявление этого образца было остановлено на стадии, когда испарилась только часть вещества в области участков слоя CuPc, экспонированных "позитивной" дозой 5 кДж/см^2 , в области необлученных участков слоя испарилась при этом меньшая часть вещества, а в области участков, экспонированных "негативной" дозой 55 кДж/см^2 , вещество практически не испарилось. Следует отметить, что

при наблюдении в микроскоп поверхность нагретых необлученных участков слоя CuPc выглядит чешуйчатой с размером чешуек около 3 мкм. Во всех остальных случаях поверхность кажется гладкой.

На Рис. 6б представлен КР спектр нагретых необлученных участков исследуемого образца. Участки образца, облученные как "позитивной", так и "негативной" дозой, имеют одинаковый спектр, который показан на Рис. 6в. Поскольку изменения в низкочастотной области спектра 6б связаны с изменением симметрии кристаллической решетки, то при температуре проявления в необлученных α -CuPc слоях происходит фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$. Отсутствие изменений в области КР

спектра выше 200 см^{-1} после проявления "негативно" и "позитивно" облученного α -CuPc слоя говорит о сохранении исходной кристаллической фазы.

Установлено, что в масс-спектре для слоев, облученных 55 кДж/см^2 зарегистрировано испарение протонированных молекул CuPc. Это означает, что при облучении дозами, необходимыми для получения негативного рисунка происходит связывание соседних молекул с помощью водородных связей. Необлученные, "позитивно" и "негативно" облученные α -CuPc слои имеют различные зависимости давления насыщенного пара испаряющихся молекул CuPc от температуры.

4. Заключение

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

- 1) СИ рентгеновского диапазона длин волн вызывает изменения не в аморфных, а в ориентированных слоях.
- 2) При облучении α -CuPc слоя происходит ряд изменений: дезориентация отдельных молекул CuPc относительно других в блоке, возникновение бирадикальных состояний CuPc либо за счет переноса электрона с лиганда на Cu^{2+} , либо за счет перемещения атома водорода по внутримолекулярной или межмолекулярной водородной связи.
- 3) При облучении дозой около 5 кДж/см^2 преобладает дезориентация отдельных молекул в блоке, т.е. разрыв взаимодействий между отдельными молекулами в слое. В результате при одной температуре давление насыщенного пара позитивно облученных пленок выше, чем необлученных.
- 4) При термическом проявлении позитивного рисунка в необлученном слое CuPc происходит фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$.
- 5) При облучении дозой 55 кДж/см^2 отдельные молекулы переходят в бирадикальное состояние. При этом ослабляются C-H связи в молекуле, происходит водородное связывание между соседними молекулами. В результате при одной температуре давление насыщенного пара негативно облученных пленок ниже, чем необлученных. Преобладание связывания между соседними молекулами CuPc удерживает негативно облученный слой α -CuPc при термическом проявлении в исходной фазе.

5. Литература

1. Reznikova E.F., Prokhorova S.A., Basova T.V. et al., Nucl.Inst.Meth.Phys.Res. A 359 (1995) 415-418.
2. C.J.Brown, J.Chem.Soc. A (1968) 2488.
3. P.P.Semyannikov, V.M.Grankin, T.V.Basova, I.K.Igumenov, (не опубликованные результаты).
4. J.H.Sharp, M.Abkowitz, J.Phys.Chem., 77 (1973) 477.
5. Интерпритация сложных спектров ЭПР, Москва: Наука, 1975, 214.
6. Basova T.V., B.A.Kolecov, I.K.Igumenov, Thin Solid Films, (в печати).