

Поверхностный структурный переход в тонких плёнках фталоцианина ванадила

Драгинда Юлия Андреевна

студентка

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 5 курс, кафедра общей физики и молекулярной электроники, Москва, Россия

E-mail: draginda@mail.ru

Введение

Металло – фталоцианины весьма перспективны с точки зрения их использования в различных молекулярных приборах. Для этого они обладают целым набором уникальных свойств: термической и химической стабильностью, а также хорошей способностью к структурным перестройкам. Одним из наиболее ценных свойств металло – фталоцианинов является кристаллический полиморфизм. Благодаря своим свойствам фталоцианин ванадила (VOPc) уже сейчас широко используются в аналоговых записывающих системах. Кроме того, VOPc представляет особый интерес для оптоэлектроники из-за сильной зависимости его свойств от молекулярной структуры пленки. Он обладает такими свойствами, как быстрый оптический отклик (меньше 10 пс), сверхбыстрый эффект Керра, эффект Штарка и пр. Полиморфизм VOPc заключается в наличии трех фаз, I, II, или III. Образование конкретной фазы зависит от условий изготовления пленки и свойств её подложки [1]. Наиболее термодинамически стабильной является фаза III, фазы I и II метастабильны. В фазе I молекулы выстраиваются параллельно главной оси, причем соседние молекулы оказываются повернутыми на 180°. Фаза II характеризуется триклинной структурой, в которой соседние молекулы как бы вставлены друг в друга. При высоких температурах (около 80°С) происходит довольно широко исследованный фазовый переход I–II [2,3].

Объектом нашего исследования стали тонкие лэнгмюровские плёнки VOPc. Такие лэнгмюровские пленки наиболее перспективный вариант применения VOPc благодаря их упорядоченной структуре и возможности точного контроля их толщины [4]. Они также являются удобной моделью для изучения размерных эффектов. В данном случае становится возможным выделить эффекты, характерные для структур с пониженной размерностью, из множества других свойств, что в случае массивных образцов не представлялось возможным. Кроме того, в тонких пленках, по сообщению некоторых исследователей, появляется ряд новых свойств, как, например, поверхностная структурная перестройка при температурах около 40°С.

Метод

Исследованные тонкие пленки VOPc на стеклянной подложке были изготовлены по технологии Лэнгмюра-Блоджетт, что гарантирует заданную толщину пленки с точностью до одного монослоя, а также заранее заданную упорядоченность монослоев. С помощью метода сканирующей туннельной микроскопии было проведено исследование структуры пленки. Получено значение периода кристаллической решетки VOPc в различных фазах, доказано наличие упорядоченной структуры начиная с одного монослоя. С помощью спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda-45* исследованы температурные зависимости спектров поглощения в диапазоне длин волн 250 – 900 нм для двух серий образцов толщиной 10 и 15 монослоев.

Результаты

Для каждого образца были получены спектры поглощения при комнатной температуре (23°С). В спектре отчетливо видны две линии, 370 нм. (Soret band) и 705 нм. (Q-band), обусловленные двумя нижними синглет-синглетными электронными переходами в связанной системе. Слабый пик в области длины волны 650 нм, по-

видимому, является вибранным повторением сигнала Q-band. Указанные линии были аппроксимированы гауссовыми кривыми. Было изучено поведение спектра поглощения при последовательном нагреве в интервале температур от 20°C до 70°C и обратно, при охлаждении. По данным, полученным в нашей лаборатории, известно, что в этой области (около 40°C) должен происходить поверхностный структурный переход, во время которого слабые Ван-дер-Ваальсовы силы, связывающие молекулы VOPc, разрушаются, происходит активизация движения молекул. Нами было обнаружено, что в указанном диапазоне температур спектральная линия Q-band (705 нм) сужается на величину порядка 10%, в то время как полуширина S-band остается неизменной.

Данную зависимость можно объяснить следующим образом. Структура сверхтонких пленок непосредственно после их создания, как правило, несовершенна, они обладают большим количеством дефектов и аморфизированных областей из-за существования переходных слоев подложка (стекло) - ленгмюровская пленка. При нагреве за счет дополнительной энергии возникает упорядочивание молекул приповерхностного слоя, стремящихся занять наиболее выгодное энергетическое положение. Повышается однородность внутренних полей, что приводит к сужению спектра. Величина же среднего межмолекулярного поля остается неизменной, поэтому частотного сдвига спектральной линии не наблюдается. О поверхностном характере данной структурной перестройки свидетельствует также тот факт, что с увеличением толщины пленки величина эффекта уменьшается (на 8 ± 0.4 нм и 6 ± 0.4 нм для 10 и 15 монослоев, соответственно). При обратном охлаждении до комнатной температуры полоса Q-band снова несколько расширяется, однако, ее полуширина уже не достигает прежнего значения. Это свидетельствует о необратимости процесса структурной перестройки в тонких пленках VOPc. Таким образом, можно говорить о наличии эффекта типа "отжига структурных дефектов" в тонких пленках VOPc.

Литература

1. A. Maeda, L.C. Zhu, H. Furuhashi, T. Yoshikawa, A. Ohashi, K. Kojima, Y. Uchida, S. Ochiai, M. Ieda. TSC Study of Phase Transition of Vanadyl Phthalocyanine Thin Film Produced on Glass by Molecular Beam Epitaxy Technique. 1997 IEEE Annual Report - Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Minneapolis, Oct 19-22 1997.
2. Y. L. Pan, Y. J. Wu, L. B. Chen, Y. Y. Zhao, Y. H. Shen, F. M. Li, S. Y. Shen, D. H. Huang. Structure and spectroscopic characterization of polycrystalline vanadyl phthalocyanine (VOPc) films fabricated by vacuum deposition. Appl. Phys. A 66, 569-573 (1998).
3. Y. Amao, O. Sato, A. Fujishima, K. Hashimoto. Photo-thermally Induced Phase Transition in Vanadyl Phthalocyanine Thin Film. Chem. Lett., 1998.
4. Блинов Л. М. Ленгмюровские пленки. УФН, 1988, т. 155, №3, с. 443-456.

*) Автор благодарит А. М. Салецкого и И. М. Власову за предоставление возможности использования этого прибора.