

ДИХРОИЗМ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК ПЕНТАЦЕНА
И ВЛИЯНИЕ ПОДЛОЖЕК НА ОРИЕНТАЦИЮ КРИСТАЛЛИТОВ

М. Е. Юдович и Г. В. Сайдюв

Определена ориентация кристаллитов в поликристаллических пленках пентацена (ППП), сублимированных на различные по своей природе подложки. Оценка ориентации кристаллитов выполнена на основе теории резонансных взаимодействий в молекулярных кристаллах и электронных спектров PPP, измеренных в поляризованном свете методом жидкостной спектроскопии внутреннего отражения. Найдена корреляция между ориентацией кристаллитов в PPP и потенциалом межмолекулярного взаимодействия, зависящим от собственных свойств подложки (показателя преломления и потенциала ионизации). Результаты работы свидетельствуют о возможности количественного учета влияния собственных свойств подложки на формирование структуры поликристаллических пленок.

1. Влияние силового поля подложки на процесс образования поликристаллических пленок (слоев) органических соединений заключается «в принудительном формировании фазы, состоящей из пачек параллельно ориентированных молекул, примыкающих друг к другу» [1]. В настоящей работе предпринята попытка получить прямые экспериментальные доказательства наличия корреляции между собственными характеристиками подложек и ориентацией кристаллитов в пленках.

Объектами нашего исследования служили поликристаллические пленки пентацена (ППП). Пентацен ($C_{22}H_{14}$) является типичным представителем класса линейных аценов и образует молекулярные кристаллы, содержащие по две молекулы в элементарной ячейке [2]. Согласно кристаллографическим данным [3], элементарная ячейка кристалла пентацена представляет собой параллелепипед, вытянутый вдоль оси *c*. Электронные спектры поглощения кристалла пентацена и PPP в целом (по числу полос, их положению и величине давидовского расщепления) соответствуют друг другу [4]. Интенсивность полос в электронных спектрах PPP зависит от ориентации кристаллитов и может изменяться в широких пределах [4, 5]. Анализ электронных спектров PPP, сублимированных на различные по своей природе подложки, свидетельствует о существенном влиянии силового поля поверхности на структуру пленок и прежде всего на ориентацию кристаллитов [4-6].

Экспериментальная часть работы состояла в приготовлении PPP и измерении спектров внутреннего отражения пленок в области 400–700 нм.

Пленки были получены сублимацией пентацена в вакууме (10^{-5} тор) на «теплые» подложки ($t=25^\circ\text{C}$) при температуре испарителя $\leq 250^\circ\text{C}$. Подложками служили таблетки, спрессованные из мелкодисперсных препаратов NaF, LiF, CaO, KBr, KCl, NaCl, LiCl, NaBr, NaJ. Перед напылением таблетки прокаливались при 400°C в токе кислорода и тренировались в вакууме в течение часа. Толщина пленок составляла ~ 0.3 мкм.

Регистрация спектров внутреннего отражения $R(\nu)$ производилась с помощью жидкостной методики, подробно описанной нами в работе [7],

Таблица 1

№ п./п.	Подложка	$\alpha_{\text{max}}^{\parallel}$, см ⁻¹	$\alpha_{\text{max}}^{\perp}$, см ⁻¹	D	γ_0 , град
1	NaF	3780	14400	6.7	20.3
2	LiF	3490	13700	7.0	19.7
3	CaO	2810	11000	7.3	19.3
4	KBr	2970	14300	12.1	13.9
5	KCl	3010	16200	15.1	11.8
6	NaCl	2640	15500	22.4	8.3
7	LiCl	3500	21200	25.2	7.3
8	NaBr	2720	18000	35.7	3.1
9	NaJ	600	21600	42.2	0.0
10	Совершенный кристалл	—	—	4.6	25.05

на спектрофотометре Perkin-Elmer-402 в \perp и \parallel -поляризованном свете. Поляризаторы устанавливались в обоих каналах спектрофотометра непосредственно перед кюветами жидкостных элементов внутреннего отражения.

Пересчет спектров $R(\nu)$ в спектры бугеровского показателя поглощения $\alpha(\nu)$ производился по методу Крамерса—Кронига с помощью программ, составленных и апробированных нами ранее [7, 8].

Дихроизм ППП оценивался по интенсивности длинноволнового максимума полосы поглощения в области 15 000 см⁻¹ (0—0-компонента длинноволновой ветви давидовского дублета [9]).

На рис. 1 в качестве примера приведены спектры $\alpha_{\perp}(\nu)$ и $\alpha_{\parallel}(\nu)$ для ППП с подложкой

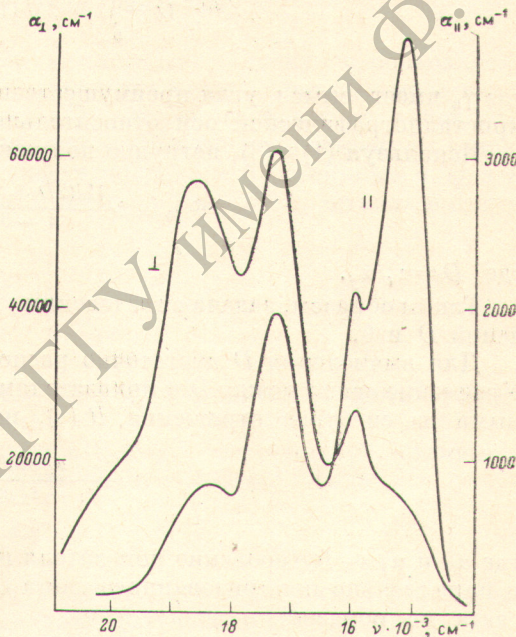


Рис. 1. Бугеровские показатели поглощения ППП с подложкой из NaF, рассчитанные по спектрам отражения, измеренным в поляризованном свете.

из NaF. Аналогичные спектры были получены и во всех других случаях. Значения α_{\perp} и α_{\parallel} в максимуме полосы поглощения 15 000 см⁻¹, характерные для ППП с различными подложками, приведены в табл. 1.

2. На основе экспериментальных данных, полученных нами при исследовании дихроизма ППП, были определены углы преимущественной ориентации γ_0 кристаллитов. Расчет углов γ_0 проводился в приближении адекватности элементарных ячеек кристаллитов ППП и монокристаллов пентацена. Такое приближение является, на наш взгляд, достаточно строгим, поскольку для ППП и монокристаллов пентацена характерна практически одинаковая (в пределах точности эксперимента) величина давидовского расщепления [4].

Выражение для расчета углов ориентации γ , описывающее случай частичной осевой ориентации, имеет вид [10]

$$\frac{\alpha_i}{\alpha_j} = \frac{\sin^2 \theta + S}{2\cos^2 \theta + S}, \quad (1)$$

Исходя из общих соображений, можно было предположить, что форма равнина IIIII в силовом поле квазикристаллической подложки связано с ориентацией (в направлении поля) длинной кристаллографической оси с элементарной ячейки ($a : b : c = 1 : 0.7 : 2.2$). В связи с этим, а также учитывая природу поглощения в области 15000 см^{-1} (0—0-компонента длинноволновой ветви дэвидовского дублета), которая использовалась нами в настоящей работе для оценки дихроизма IIIII, мы проводили расчеты углов γ_0 при $\theta = 96.22 \text{ град}$.

Новоделовая ветвь дэвидовского дублета (и ортов a, b, c , — $16.46, 90.84, 76.45 \text{ град}$, соответственно; b) для дипольного момента перехода P_2 (длинноволновая ветвь дэвидовского дублета) и ортов a, b, c , — $89.05, 14.65, \theta$ два набора значений; θ : а) для дипольного момента перехода P_1 (коротковолновая ветвь дэвидовского дублета), как показали наши расчеты, выполненные на основе данных характеристик, как показали наши расчеты, выполненные на основе данных характеристик кристаллографических параметров. Для ячейки кристалла пентагона в молекуле, взаимного расположения молекул в элементарной ячейке и ее ориентации θ зависит от направления дипольного момента перехода света на образце.

где α_1 и α_2 — дэвидовские показатели поглощения для перпендикулярно и параллельно поляризованного света соответственно; ϕ — угол падения

$$D = \frac{\alpha_1 \sin^2 \phi}{\alpha_2 \sin^2 \phi} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \cos^2 \phi \quad (5)$$

Для выяснения D достаточно располагать спектрами $\alpha_1(\nu)$ и $\alpha_2(\nu)$. Уравнение связи между D и показателями поглощения α_1 и α_2 , рассчитанными из спектров отражения $R(\nu)$, имеет вид [10]

Таким образом, задача определения угла γ_0 сводится к нахождению значений $D = \alpha_1/\alpha_2$ и θ .

$$\sin^2 \gamma_0 = 2 \frac{|1(2D+1) - \cos^2 \theta|}{1 - 3 \cos^2 \theta} \quad (4)$$

Используя (1)–(3), нетрудно получить выражение для расчета угла γ_0 кристаллографической оси относительно выбранного направления.

$$\langle \sin^2 \gamma \rangle = \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sin^2 \gamma f(\gamma) d\gamma \equiv \sin^2 \gamma_0 \quad (3)$$

Учитывая (2), определяем среднее значение квадрата синуса угла ориентации

Бранному направлению соответственно). Вектора падающей световой волны (перпендикулярно и параллельно выровские показатели поглощения для двух направлений элементарного ориентации расматриваемой кристаллографической оси; α_1 и α_2 — дэвидовские показатели поглощения на единицу функции распределения кристаллографической осью и дипольным моментом перехода, ответственные за поглощение; $f(\gamma)$ — нормированная на единицу функция распределения к поверхности поликристаллического слоя; θ — угол между той же кристаллографической осью и произвольным выбранным направлением (например, нормалью к поверхности кристаллографической осью элементар-

$$S = \frac{2 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sin^2 \gamma f(\gamma) d\gamma}{2 - 3 \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \sin^2 \gamma f(\gamma) d\gamma} \quad (2)$$

Результаты расчетов угла преимущественной ориентации кристаллографической оси с ячейки пентацена относительно нормали к поверхности поликристаллического слоя приведены в табл. 1.

3. Очевидно, что процесс формирования поликристаллических пленок происходит под влиянием межмолекулярных взаимодействий двух типов, конкурирующих между собой: взаимодействий, приводящих к образованию элементарной ячейки кристалла, и взаимодействий молекул с полем подложки. В частном случае бездипольных молекул пентацена оба типа взаимодействий носят дисперсионный характер.

Анализ литературных данных показывает, что для описания межмолекулярных взаимодействий молекул пентацена друг с другом в наибольшей степени подходит анизотропный потенциал типа Леннарда—Джонса, предложенный в [11], а для описания взаимодействий молекул пентацена с подложкой — потенциал, представленный в работе [12]. Используя результаты этих работ и выполнив ряд несложных преобразований, можно записать выражение для полного потенциала $\Phi_{\text{дисп.}}$ дисперсионных взаимодействий, формирующих структуру поликристаллической пленки, в виде

$$\Phi_{\text{дисп.}} = C \sum_{(ij)} \left\{ \frac{\sigma}{R_{ij}^{12}} + \frac{Q}{R_{ij}^3} \left[F(\vartheta) - P \frac{M(\vartheta)}{R_{ij}} \right] + K \frac{S(z)}{R_{ij}^3} (1 - \cos^2 \vartheta) \right\}. \quad (6)$$

Здесь ϑ — угол между нормальными к плоскости молекул и поверхности поликристаллического слоя; R — расстояние между центрами масс взаимодействующих молекул; $F(\vartheta)$, $M(\vartheta)$ — простые функции углов [11]; $S(z)$ — функция, зависящая от энергии взаимодействия молекулы с подложкой; z — расстояние от поверхности до молекулы. Постоянные σ , Q и P могут быть определены из условия минимума энергии кристалла в отсутствие поля поверхности

$$\left(\frac{d\Phi_{\text{дисп.}}}{d\vartheta} \right) \Big|_{\substack{\vartheta=\vartheta_0 \\ R=R_0 \\ S(z)=0}} = 0, \quad (7)$$

где ϑ_0 и R_0 — равновесные значения углов и расстояний, соответствующие структуре совершенного кристалла.

Учитывая, что реальной структуре пленки соответствует минимальное значение $\Phi_{\text{дисп.}}$, нетрудно получить из (6) выражение вида

$$\cos^2 \vartheta - AS(z) - B = 0, \quad (8)$$

где A , B — постоянные, не зависящие от свойств подложки. Приближенное выражение для функции $S(z)$ было получено в [12]

$$S(z) \approx \frac{\alpha_a}{4} \frac{2I_a + I_s}{I_a + I_s} E_{\text{дисп.}}, \quad (9)$$

где α_a — поляризуемость молекулы; I_a , I_s — потенциалы ионизации молекулы и подложки соответственно; $E_{\text{дисп.}}$ — энергия дисперсионного взаимодействия молекулы с подложкой.

Выбор явного вида функции $E_{\text{дисп.}}$ зависит от характера взаимодействующих молекул и подложек. В частном случае пленок, рассматриваемых в настоящей работе, для описания энергии дисперсионного взаимодействия $E_{\text{дисп.}}$ следовало бы использовать соотношения, полученные в теории поверхностного поля [13]. К сожалению, эти соотношения не приемлемы для экспериментальной апробации, поскольку содержат интегралы от диэлектрических функций по полубесконечному частотному интервалу. Более простыми, хотя и существенно менее строгими применительно к многоатомным молекулам, являются формулы Слэтера—Кирквуда, Кирквуда—Мюллера и Лондона [14], выражающие $E_{\text{дисп.}}$ через поляризуемости

и потенциалы ионизации молекулы и подложки. Наиболее широкую известность получила формула Лондона

$$E_{\text{дисп.}} = L \frac{\alpha_a \alpha_s}{z^3} \frac{I_a I_s}{I_a + I_s}, \quad (10)$$

где z — расстояние от поверхности подложки. Комбинируя (8)–(10), и полагая $\alpha_s \sim (n_s^2 - 1)/(n_s^2 + 2)$ [15], находим соотношение, связывающее

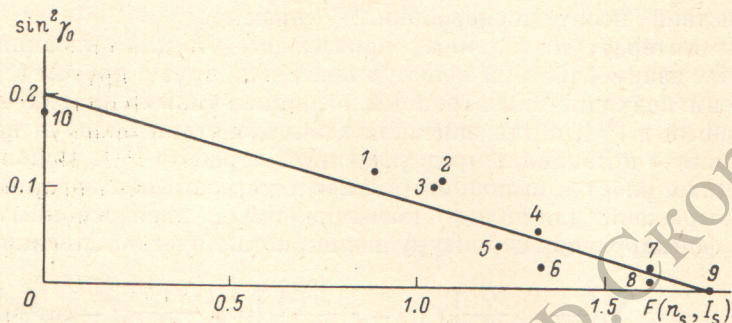


Рис. 2. Вид зависимости $\sin^2 \gamma_0 = A * F(n_s, I_s) + B^*$; коэффициент корреляции $R=0.935$ (нумерация точек приведена в табл. 1, 2).

ориентацию молекулы с собственными характеристиками подложки

$$\cos^2 \vartheta = A \frac{\alpha_a^2 n_s^2 - 1}{z^3 n_s^2 + 2} \frac{I_a I_s (2I_a + I_s)}{(I_a + I_s)^2} + B, \quad (11)$$

где n_s — показатель преломления подложки.

Принимая во внимание связь между углами ϑ и γ ($\vartheta + \gamma = 90^\circ$), перепишем (11) в виде, удобном для экспериментальной проверки

$$\sin^2 \gamma_0 = A * \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} \frac{I_a I_s (2I_a + I_s)}{(I_a + I_s)^2} + B^* = A * F(n_s, I_s) + B^*. \quad (12)$$

В табл. 2 приведены углы преимущественной ориентации кристаллитов в ППП, рассчитанные на основе экспериментальных данных, и значения функции $F(n_s, I_s)$, фигурирующей в (12). Характер корреляции между $\sin^2 \gamma_0$ и $F(n_s, I_s)$ иллюстрирует рис. 2.

Т а б л и ц а 2

№ п.п.	Подложка	γ_0 , град.	$\sin^2 \gamma_0$	n_s [16]	I_s , эВ [17, 18]	$F(n_s, I_s)$
1	NaF	20.3	0.120 ± 0.008	1.32	9.5	0.878
2	LiF	19.7	0.114 ± 0.008	1.39	9.8	1.057
3	CaO	19.3	0.109 ± 0.008	1.84	1.9	1.045
4	KBr	13.9	0.058 ± 0.006	1.54	7.5	1.325
5	KCl	11.8	0.042 ± 0.004	1.48	8.1	1.221
6	NaCl	8.3	0.021 ± 0.003	1.53	8.2	1.330
7	LiCl	7.3	0.016 ± 0.003	1.66	8.4	1.598
8	NaBr	3.1	0.003 ± 0.002	1.69	7.3	1.604
9	NaJ	0.0	0.000 ± 0.001	1.77	7.6	1.758
10	Совершенный кристалл	25.05	0.179	—	5.07 [19]	—

Не переоценивая значения полученной корреляции,¹ мы все же полагаем, что она достаточно полно отражает роль силового поля подложки

¹ При рассмотрении вопроса о влиянии силового поля подложки на структуру ППП мы не учитывали влияния микрорельефа поверхности, что а priori должно было несколько ухудшить найденную корреляцию.

в формировании структуры поликристаллических пленок и служит хорошим подтверждением справедливости качественных представлений А. Н. Теренина [1].

Авторы выражают признательность Н. Г. Бахшиеву за постоянный интерес и помощь в работе.

Литература

- [1] А. Н. Теренин. Фотоника молекул красителей. «Наука», Л., 1967.
- [2] А. С. Давыдов. Теория молекулярных экситонов. «Наука», М., 1968.
- [3] R. V. Campbell, G. M. Robertson, G. Trotter. Acta Cryst., 14, 705, 1961.
- [4] Г. В. Сайдов, М. Е. Юдович, М. Л. Петрова. Опт. и спектр., 41, 337, 1976.
- [5] Я. И. Верцимаха, М. В. Курик, Э. А. Силиньш, Л. Ф. Тауре. Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук, 2, 47, 1977.
- [6] M. Ashida, T. Watanabe. Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 53, 117, 1975.
- [7] Г. В. Сайдов, М. Е. Юдович. В сб.: Спектрохимия внутри- и межмолекулярных взаимодействий, под ред. Н. Г. Бахшиева, вып. 2, 101. Изд. ЛГУ, 1978.
- [8] М. Е. Юдович, Г. В. Сайдов. Тез. докл. Всесоюз. научно-техн. совещания, 59, Сумгаит, 1976.
- [9] А. Ф. Прихотько, А. Ф. Скоробогатько, Л. И. Цикора. Опт. и спектр., 26, 966, 1969.
- [10] Р. Збинден. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. «Мир», М., 1966.
- [11] Ю. Б. Малыханов. ТЭХ, 11, 732, 1975.
- [12] O. Sinanoğlu, K. S. Pitzer. J. Chem. Phys., 32, 1279, 1960.
- [13] Ю. С. Бараш, В. Л. Гинзбург. Усп. физ. наук, 116, 5, 1975.
- [14] P. A. Pierotti, G. D. Halsey. J. Phys. Chem., 63, 680, 1959.
- [15] Г. Фрëлих. Теория диэлектриков. ИЛ. М., 1960.
- [16] Е. М. Воронкова, Б. Н. Гречушников, Г. И. Дистлер, И. П. Петров. Оптические материалы для инфракрасной техники. «Наука», М., 1965.
- [17] R. T. Poole, J. A. Genkin, G. Liesegang, R. G. Leskey. Phys. Rev. B., 111, 5179, 1975.
- [18] Поверхностные свойства твердых тел, сб. под ред. М. Грина. «Мир», М., 1972.
- [19] Д. Р. Балодэ, А. И. Белкинд, А. Я. Бисенице, Я. И. Верцимаха, В. В. Грехов, Я. В. Каднач, М. В. Курик, Э. А. Силиньш, Л. Ф. Тауре. В сб.: Органические полупроводники, 15. «Наукова думка», Киев, 1976.

Поступило в Редакцию 14 декабря 1979 г.
В окончательной редакции 16 июня 1980 г.