

**ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА СТРУКТУРУ
И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЕВ ФТАЛОЦИАНИНА ТИТАНИЛА****С.Е. Дюсенова^{1,2}, Д.Д. Клямер¹, А.С. Сухих^{1,2}, И.М. Щудло^{2,3}, С.Ю. Таскаев^{2,3},
Т.В. Басова¹, С.А. Громилов^{1,2}**¹*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

E-mail: a_sukhikh@niic.nsc.ru

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*³*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск, Россия**Статья поступила
22.11.2022**С доработки
13.01.2023**Принята к публикации
16.01.2023*

Представлено исследование влияния магнитного поля на структурную организацию и сенсорные свойства тонких слоев фталоцианина титанила (TiOPc), нанесенных методом термического испарения в вакууме. Показано, что наличие магнитного поля (направлено перпендикулярно к поверхности подложки) не влияет на фазовый состав слоев – в обоих случаях они представлены двумя кристаллическими модификациями: II-триклинной и I-моноклинной. Кристаллиты обеих фаз преимущественно ориентированы, углы между плоскостями молекул и подложкой составляют 62.53° и 5.30° соответственно. Исследование в схеме 2D GIXD показало, что наличие магнитного поля существенно улучшило кристалличность полученных тонких слоев, при этом проводимость увеличилась в ~10 раз, но величина сенсорного отклика на аммиак не изменилась. Облучение слоя, полученного в магнитном поле, быстрыми нейтронами (флюенс $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$) привело к уменьшению проводимости на два порядка, в параллельном эксперименте без магнитного поля эффект не проявился.

DOI: 10.26902/JSC_id106824
EDN: GGPMSX

Ключевые слова: фталоцианины металлов, пленка, рентгенофазовый анализ, 2D GIXD, структурная организация пленки, проводимость, сенсорный отклик, быстрые нейтроны.

ВВЕДЕНИЕ

Среди многочисленных органических полупроводников особый интерес представляют фталоцианины металлов (MPc) благодаря их высокой термической и химической стабильности в сочетании с уникальными электронными свойствами. Способность MPc к сублимации в вакууме позволяет получать тонкие однородные высокоориентированные поликристаллические слои методом термического испарения в вакууме, которые все более широко применяются не только в производстве полевых транзисторов, солнечных элементов, диодов и т.д. [1], но и как активные слои химических сенсоров [2].

Строение и ориентация молекул в упорядоченных слоях MPc имеют особое значение для их использования в электронных устройствах. Так, авторы [1] утверждают, что для достижения более эффективного переноса заряда в органических полевых транзисторах молекулы должны быть упакованы вдоль направления тока в проводящем канале. Важная особенность слоев

МРс – отсутствие сильных взаимодействий терминальных молекул при нанесении их на гладкую поверхность подложки. Это приводит к тому, что выбор условий осаждения может существенно влиять на процесс роста и структурную организацию слоев. Помимо традиционных методов воздействия на ориентацию молекул в слоях МРс (температурные параметры, скорость роста, материал подложки) [3–5], относительно недавно внимание исследователей привлекло воздействие внешних электрического [6–8] и магнитного полей [9, 10]. Например, в [6] показано, что наличие электрического поля приводит к изменению направления ориентации и фазового состава слоев незамещенного фталоцианина (H_2Pc). Кроме того, у слоев, осажденных при воздействии электрического поля, может улучшаться проводимость, что продемонстрировано в [8] на примере слоев $CuPc$. В [7] исследовано влияние электрического поля на структурную организацию и морфологию поверхности слоев $TiOPc$ при осаждении на сапфировую подложку. Установлено, что при осаждении слоев без электрического поля образуется I-моноклинная модификация $TiOPc$, в то время как наличие электрического поля, направленного перпендикулярно плоскости подложки, приводит к формированию II-триклинной модификации $TiOPc$, а угол наклона плоскости молекулы относительно подложки изменяется от $\sim 90^\circ$ до $\sim 60^\circ$.

Работ, посвященных изучению влияния магнитного поля на структурную организацию слоев МРс, значительно меньше. В [9] влияние магнитного поля описано на примере $CuPc$. Осаждение проводили в магнитном поле (6 мТл), направленном перпендикулярно плоскости подложки. На дифрактограмме наблюдалось отражение от семейства кристаллографических плоскостей $\{010\}$ с межплоскостным расстоянием, равным $d = 4.0 \text{ \AA}$. Авторы пришли к выводу, что такое значение наиболее близко к параметру $b = 3.769 \text{ \AA}$, соответствующему α -модификации $CuPc$ [11]. Это означает, что большинство кристаллитов $CuPc$ ориентированы по оси b , т.е. перпендикулярно плоскости подложки. Сделанный вывод, однако, сомнителен, так как межплоскостное расстояние d_{010} не может быть больше параметра b . Более того, полученная авторами дифрактограмма слоев $CuPc$ не соответствует ни одной из известных кристаллических модификаций $CuPc$. Подобная проблема проведения достоверного фазового анализа актуальна и в случае слоев $TiOPc$, для которого известно пять полиморфных модификаций: II-триклинная [12], I-моноклинная [12], Y-моноклинная [13], IV-триклинная [14] и C-моноклинная [15] (далее II, I, Y, IV и C).

Хотя нам не удалось найти исследования слоев $TiOPc$, полученных в магнитном поле, существует несколько статей, посвященных его структурному аналогу, фталоцианину ванадила ($VOpc$). В [10] изучены структура и морфология тонких слоев $VOpc$, осажденных во внешнем магнитном поле, направленном перпендикулярно поверхности подложки. Авторы показали, что наличие магнитного поля не влияет на кристалличность и морфологию поверхности слоев. При этом по данным спектральной эллипсометрии для слоев, осажденных в магнитном поле, по сравнению с таковыми, осажденными в нормальных условиях, угол наклона молекул относительно поверхности подложки уменьшается с 24° до 3° . В [16, 17] показано, что наличие магнитного поля, направленного параллельно поверхности подложки, приводит к увеличению проводимости пленок $VOpc$.

Для объяснения влияния магнитного поля на структурную организацию слоев $VOpc$ в [10] предположили, что с приложением сильного магнитного поля перпендикулярно плоскости диамагнитной молекулы МРс, содержащей бензольные кольца или ароматические гетероциклы, в ней индуцируется электрический ток, направленный в перпендикулярном направлении. Этот ток, в свою очередь, приводит к образованию магнитного диполя с вектором, ориентированным в направлении, противоположном приложенному полю. Таким образом, молекула МРс находится в неустойчивом состоянии с повышенной энергией и потому должна занять такую ориентацию, при которой ароматические кольца расположены параллельно линиям приложенного поля. Надо также понимать, что образование кристаллита на поверхности подложки – процесс, в котором принимает участие огромное число молекул.

В случае неплоских молекул, таких как $VOpc$ и $TiOPc$, описание кристаллизации может быть значительно сложнее из-за собственного электрического дипольного момента молекул.

Также стоит учитывать, что, несмотря на структурную схожесть, молекулы TiOPc – диамагнетики, в то время как молекулы VOPc проявляют парамагнетизм [18]. Так, характер влияния магнитного поля на слои TiOPc может значительно отличаться от результатов, полученных для VOPc . Приведенные примеры показывают, что магнитное поле можно использовать для управления структурной организацией тонких слоев в процессе их роста.

Стандартный рентгенодифракционный анализ в геометрии Брэгга–Брентано плохо подходит для анализа структурной организации высокоориентированных тонких слоев: под таковыми понимают поликристаллические слои, в которых подавляющее количество кристаллитов ориентировано по определенному кристаллографическому направлению. Вследствие этой ориентации кристаллитов, дифрактограммы описанных образцов малоинформативны и представлены только порядками отражений от одного семейства кристаллографических плоскостей. Для TiOPc известно пять указанных ранее полиморфных модификаций, поэтому рентгенофазовый анализ затруднен: наблюдаемые дифракционные пики можно приписать к двум и более фазам одновременно. Чтобы обойти подобное ограничение, можно применить съемку в геометрии со скольльзящим пучком и двухмерным детектором (2D Grazing Incidence X-ray Diffraction, 2D GIXD). Для съемки в геометрии 2D GIXD используется монокристалльный дифрактометр, в который при помощи специального адаптера крепится образец фталоцианина. Узкий коллимированный пучок рентгеновского излучения падает на образец под малым (от 0° до 1°) углом, а полученная дифракционная картина регистрируется 2D детектором. Для геометрии 2D GIXD преимущественная ориентация исследуемого образца положительное качество, поскольку на дифракционной картине такого образца будут наблюдаться не дифракционные кольца или дуги, а отдельные, хорошо локализованные дифракционные пятна. Более подробно реализация геометрии 2D GIXD описана в [19].

Цель настоящей работы – исследование кристаллической структуры и морфологии тонких слоев TiOPc , полученных методом термического испарения в вакууме в присутствии магнитного поля и без него. Также проведено исследование роли условий осаждения слоев TiOPc в их адсорбционно-резистивном сенсорном отклике на аммиак.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез TiOPc . TiOPc синтезировали нагреванием смеси фталонитрила, тетрабутоксититана, мочевины и октанола в молярном соотношении 4:1:2:5 до 160°C в течение 6 ч при постоянном перемешивании. Полученную густую смесь зеленого цвета промывали этиловым спиртом, сушили в течение суток, затем двукратно очищали методом градиентной сублимации в вакууме ($1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.) при $420\text{--}440^\circ\text{C}$. Полученный продукт представлял собой поликристаллический порошок, состоящий из мелких (до 300 мкм длиной и 30 мкм шириной) игольчатых кристаллов темно-синего цвета с металлическим отблеском. Проведенный рентгенофазовый анализ (рис. 1) показал, что синтезированный продукт состоит из двух модификаций TiOPc – II и I. Точное соотношение фаз не определяли из-за значительной преимущественной ориентации кристаллитов в образце.

Осаждение пленок TiOPc . Слои TiOPc получены методом вакуумного термического испарения в установке ВУП-5М при остаточном давлении $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Порошок TiOPc загружали в камеру Кнудсена и нагревали до 450°C . Контроль температуры осуществляли с помощью термостата Термодат-131 с применением хромель-алюмелевой термопары. В качестве подложек использовали стеклянные пластинки размером $10 \times 10 \times 0.1$ мм (покровные стекла для оптического микроскопа), которые устанавливали на расстоянии 10 см над камерой Кнудсена (рис. 2). Время напыления составляло 1 ч.

Для изучения влияния магнитного поля на структурную организацию пленок напыление проводили в магнитном поле и без магнитного поля. Магнитное поле, создавалось неодимовым магнитом кубической формы (марка N35, $1 \times 1 \times 1$ см, ~ 0.5 Тл), который прикладывали к верхней стороне подложки таким образом, чтобы магнитное поле было направлено перпендикулярно

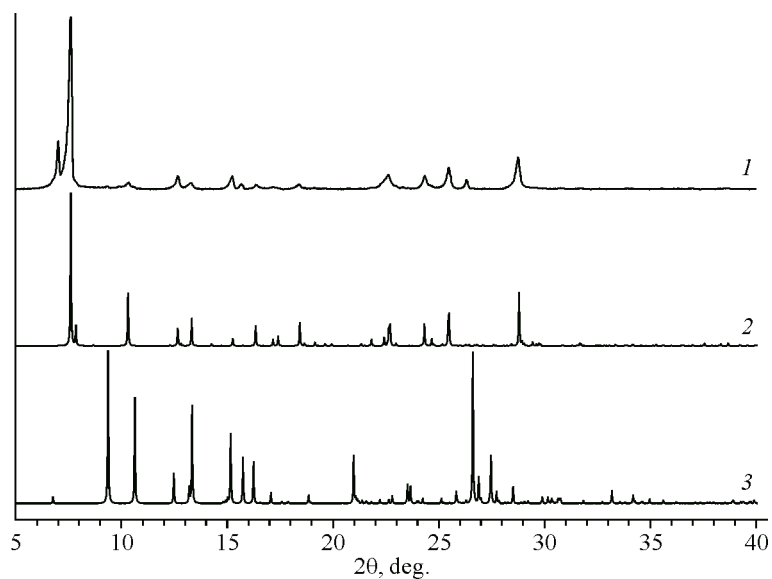


Рис. 1. Дифрактограмма (Shimadzu XRD-7000, $\text{CuK}\alpha$ излучение, схема Брэгга–Брентано) синтезированного продукта (1) в сравнении с теоретическими дифрактограммами для II-триклинной (2) и I-моноклинной (3) полиморфных модификаций TiOPc

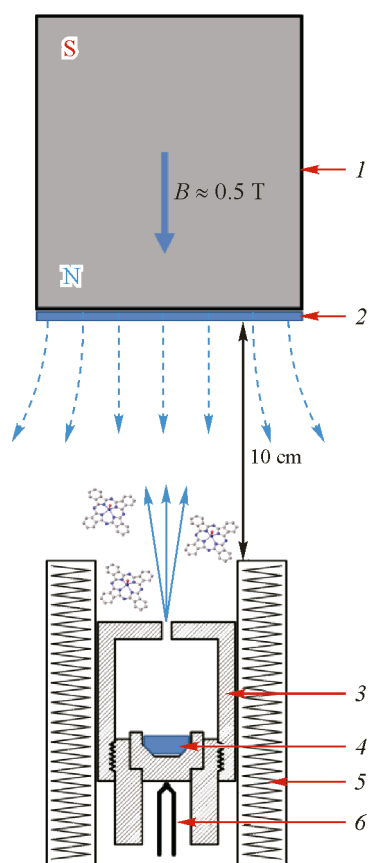


Рис. 2. Схема установки для нанесения тонких слоев TiOPc в магнитном поле методом термического испарения в вакууме: 1 – неодимовый магнит, 2 – подложка, 3 – ячейка Кнудсена, 4 – порошок TiOPc, 5 – нагреватель, 6 – термопара

поверхности подложки (далее образец TiOPc_M). Следует отметить, что используемый в процессе напыления магнит обладает заметной тепловой массой, что позволяет выступать в роли своеобразного охлаждающего «радиатора» для подложки и может оказывать влияние на свойства получаемых слоев. Поэтому для образцов, полученных без магнитного поля, к обратной стороне подложки прикладывали магнит, предварительно прогретый выше температуры Кюри и потерявший магнитные свойства (далее образец TiOPc_0). В общей сложности было исследовано три пары тонких пленок.

Рентгенодифракционный анализ и атомно-силовая микроскопия. Рентгенофазовый анализ тонких слоев TiOPc в геометрии Брэгга–Брентано проводили на порошковом дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK_α излучение, 40 кВ, 30 мА, вертикальный θ – θ гониометр с радиусом 200 мм, Ni-фильтр, SSD детектор OneSight). Съемки проведены в диапазоне углов 2θ от 5° до 40° с шагом сканирования 0.03° и суммарным временем накопления 120 с на точку. Для уменьшения преимущественной ориентации образец во время съемки вращался в собственной плоскости со скоростью 60 об/мин. Полученные дифрактограммы приведены на рис. 3.

Исследование пленок TiOPc в геометрии 2D GIXD выполняли на монокристалльном дифрактометре Bruker DUO (микрофокусная трубка Incoatec $1\mu\text{S}$, CuK_α излучение, CCD-детектор APEX II с разрешением 1024×1024 , размер пикселя 60×60 мкм). От исходных образцов отрезали полоски шириной 2–3 мм, которые с помощью специального адаптера крепили в гониометрической головке дифрактометра. Во время съемки детектор был расположен перпендикулярно первичному пучку ($2\theta_D = 0^\circ$) на расстоянии 80 мм от образца. Угол падения первичного пучка на плоскость образца составлял $\sim 0.5^\circ$. Суммарное время накопления для каждой дифракционной картины – 10 мин. Обработку полученных 2D дифракционных картин (рис. 4, 5) проводили в программе XRD2DScan 4.1.1 [20].

Анализ морфологии поверхности и толщины синтезированных образцов осуществляли с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT NEXT II (НГУ, Молодежная лаборатория функциональной диагностики наносистем ФФ, заведующий П. Гейдт) в полуконтактном режиме при комнатной температуре. Обработку полученных изображений проводили в программе Gwyddion v.2.61 [21]. Результаты представлены на рис. 6.

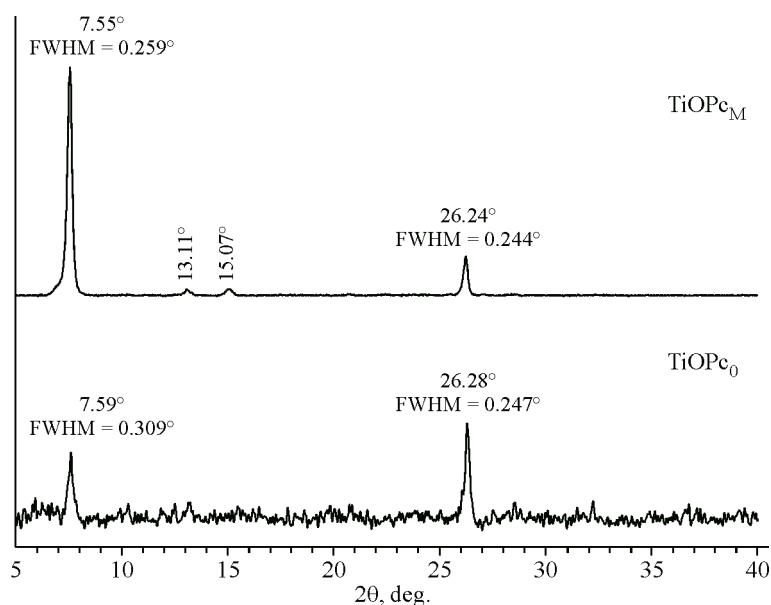


Рис. 3. Дифрактограммы (Shimadzu XRD-7000, CuK_α излучение, схема Брэгга–Брентано) слоев TiOPc , напыленных в магнитном поле (TiOPc_M) и без него (TiOPc_0). Интенсивность верхней дифрактограммы уменьшена в 80 раз

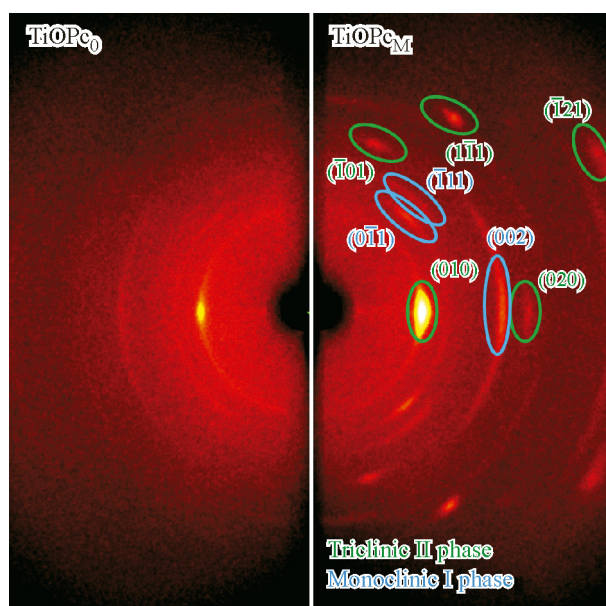


Рис. 4. Дифракционные картины пленок TiOPc_M и TiOPc_0 (Bruker DUO, CuK_α излучение, геометрия 2D GIXD)

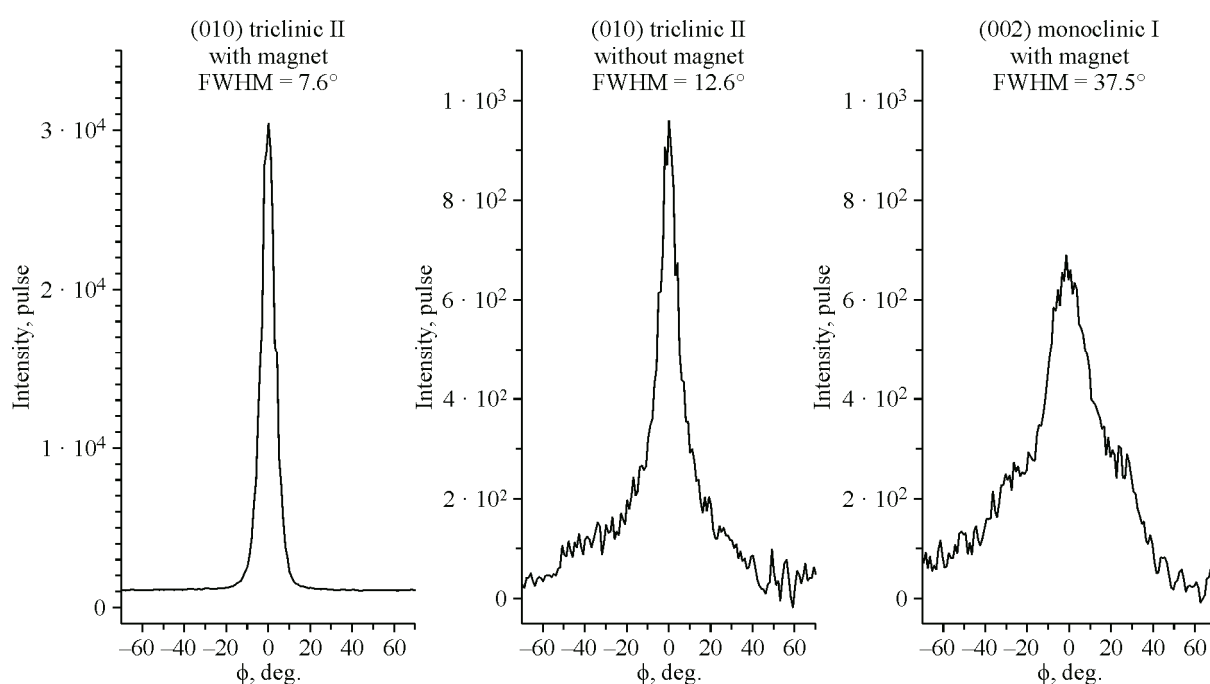


Рис. 5. Азимутальные профили пиков (010) II-триклинной и (002) I-моноклинной модификаций в пленках TiOPc_M и TiOPc_0

Исследование адсорбционно-резистивного сенсорного отклика пленок. Для исследования адсорбционно-резистивного сенсорного отклика слоев на аммиак пленки TiOPc (параллельно с основными образцами) осаждались на стеклянные подложки с платиновыми встречно-штыревыми электродами (ВШЭ, DropSens) с расстоянием 10 мкм между ними. Измерение сенсорного отклика основывается на изменении сопротивления пленки фталоцианина металла при смене состава газовой смеси. Полученные образцы помещали в проточную газовую ячейку, ко-

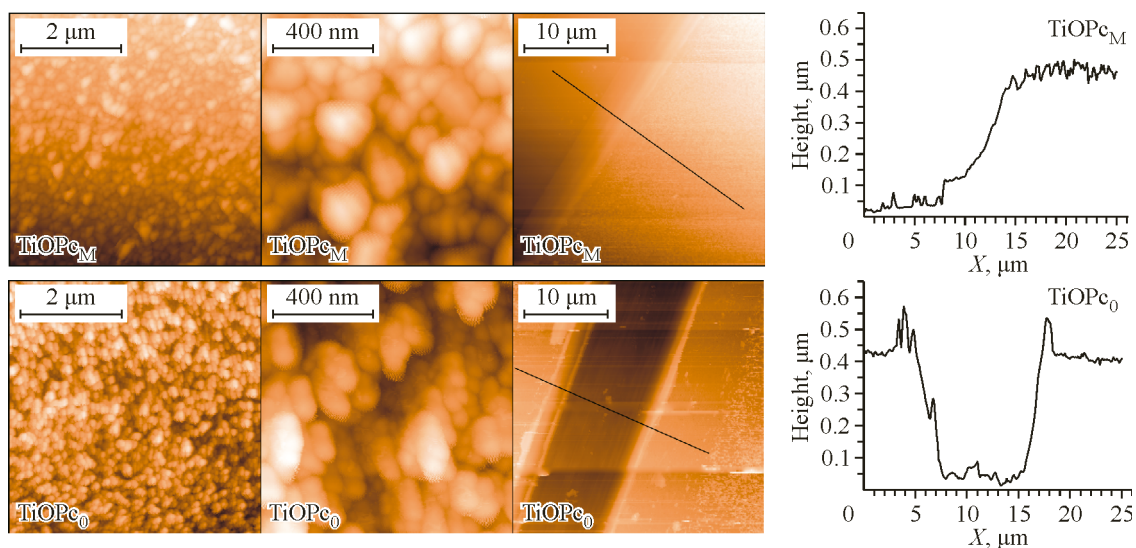


Рис. 6. AFM изображения и профиль толщины пленок TiOPc_M и TiOPc_0

торая постоянно продувалась газом-разбавителем (воздухом). Затем в ячейку подавали аммиак заданной концентрации. При измерении сенсорного отклика использовали динамический режим. Напуск газа-аналита в газовую ячейку осуществлялся в течение 15 с, в результате чего сопротивление пленки резко изменялось, после этого проводилась продувка воздухом до возвращения сопротивления к исходному значению. Сопротивление пленки измеряли при помощи универсального электрометра Keithley-236 при постоянном напряжении 10 В, адсорбционно-резистивный отклик пленок – в диапазоне концентраций аммиака от 10 мкМ до 50 мкМ. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На дифрактограмме пленки TiOPc_M (получена в магнитном поле), представленной на рис. 3, можно выделить две пары дифракционных пиков с угловым положением по 2θ , равным $7.55^\circ/15.07^\circ$ и $13.11^\circ/26.24^\circ$, которые, очевидно, соответствуют двум группам кристаллографических плоскостей. В обеих группах межплоскостные расстояния соотносятся как 2:1. Ни одна из пяти полиморфных фаз TiOPc не объясняет эти рефлексы одновременно, поэтому образец, скорее всего, является двухфазным. Нельзя исключить и возможность образования новой модификации. Наличие лишь порядков отражений указывает на сильную преимущественную ориентацию. Первую пару дифракционных пиков можно приписать как модификации II (теоретические угловые положения дифракционных пиков (010) и (020) – 7.61° и $15.26^\circ 2\theta$), так и модификации IV: (010) – 7.53° и (020) – $15.09^\circ 2\theta$. Модификация Y с дифракционными пиками (100) – 7.39° и (200) – $14.81^\circ 2\theta$ также возможна, хотя и менее вероятна. Вторая пара дифракционных пиков, скорее всего, принадлежит к модификации I: (002) – 13.20° и (004) – $26.58^\circ 2\theta$. Другие варианты, а именно модификации IV и Y, совпадают по угловым положениям дифракционных пиков, но не совпадают по отношению интенсивностей первого и второго порядков.

Дифракционные рефлексы на дифрактограмме пленки TiOPc_0 в сравнении с TiOPc_M (рис. 3) обладают значительно меньшей интенсивностью (в ~ 100 раз при примерно равной площади и толщине слоев), что указывает на худшую кристалличность. Угловые положения двух наиболее интенсивных дифракционных пиков отличаются от TiOPc_M незначительно, таким образом, можно с большой долей уверенности утверждать, что наличие/отсутствие магнитного поля не меняет фазовый состав полученных слоев. В то же время изменилось отношение интенсивностей дифракционных пиков на 7.59° и на 26.28° , что указывает на возможную разницу в способах ориентации и/или в количественном соотношении фаз.

Поскольку провести достоверный рентгенофазовый анализ пленок TiOPc в стандартной геометрии Брэгга–Брентано не представляется возможным, съемка тех же образцов выполнена в геометрии 2D GIXD. Полученные дифракционные картины показаны на рис. 4.

На 2D дифракционной картине TiOPc_M наблюдаются отдельные и хорошо локализованные дифракционные пятна, а также более размытые дифракционные дуги, что подтверждает предположение о двухфазности образца. Дифракционные пятна на 2D картине, помимо 2θ углового положения, обладают также азимутальным (φ). Если брать азимутальное положение центрального пика (пик, который соответствует плоскости преимущественной ориентации) за 0°, то таковое другого дифракционного пятна позволяет определить угол между плоскостью преимущественной ориентации и соответствующей кристаллографической плоскостью [19]. В нашем случае указанный подход позволяет однозначно определить более ориентированную фазу, как модификацию II и приписать основным наблюдаемым рефлексам индексы: (010), (020), ($\bar{1}01$), ($1\bar{1}1$) и ($\bar{1}21$). Экспериментальные азимутальные положения пятен ($\bar{1}01$), ($1\bar{1}1$) и ($\bar{1}21$) равны 71.6°, 55.4° и 30.0° и вполне приемлемо совпадают с рассчитанными по кристаллографическим данным – 72.6°, 53.6° и 32.4°. Дифракционные дуги второй кристаллической фазы сильно размыты, что указывает на меньшую преимущественную ориентацию и не позволяет с той же точностью определить азимутальные положения максимумов. Тем не менее, сравнивая угловые положения дифракционных дуг с расчетными, можно однозначно идентифицировать вторую кристаллическую фазу, как модификацию I и приписать наблюдаемым дифракционным дугами индексы: (002), (0 $\bar{1}1$) и ($\bar{1}11$).

Дифракционные дуги на 2D картине TiOPc₀ (рис. 4) значительно более протяженные, однако общий вид дифракционной картиной совпадает с TiOPc_M. Вместе с данными, полученными в схеме Брэгга–Брентано, это позволяет однозначно утверждать, что наличие/отсутствие магнитного поля не повлияло на фазовый состав пленок TiOPc.

Измеряя азимутальную полуширину пика 2D GIXD, соответствующую плоскости преимущественной ориентации, можно количественно оценить степень преимущественной ориентации пленки. На рис. 5 показаны азимутальные профили для пиков (010) модификации II в обоих образцах и пика (002) модификации I в образце TiOPc_M: ширина пиков на половине высоты (FWHM) 7.6° и 12.6° соответственно. В случае образца TiOPc₀ рефлекс (002) модификации I слишком слабый и размытый для построения адекватного азимутального профиля. Таким образом, наличие магнитного поля при напылении улучшает не только кристалличность, но и степень преимущественной ориентации кристаллитов. Принимая во внимание инструментальное уширение, равное ~3° (азимутальное значение FWHM для монокристалла), можно сделать вывод о том, что пленка TiOPc_M имеет примерно в два раза более сильную преимущественную ориентацию, чем TiOPc₀. При этом степень ориентированности кристаллитов модификации II в 7 раз выше, чем у модификации I.

Информация о кристаллическом строении модификации TiOPc [12] и направлении преимущественной ориентации позволяет вычислить углы между плоскостью подложки и плоскостью молекул (среднеквадратичная плоскость, проведенная через все атомы C и N). Для кристаллитов модификации II, ориентированных по плоскости (010), такой угол составляет 62.53°. Кристаллиты модификации I ориентированы по плоскости (002), и молекулы практически параллельны поверхности подложки – угол составляет всего 5.30°. Расположение молекул относительно подложки показано на рис. 7.

Рентгенодифракционные методы позволяют изучать внутреннее строение слоев, но при этом не дают информации об их толщине и поверхностной морфологии. Поэтому образцы слоев TiOPc были исследованы при помощи атомно-силовой микроскопии (АСМ). На рис. 6 приведены изображения поверхности образцов TiOPc_M и TiOPc₀, а также профили толщины после нанесения царапины на пленку. Видно, что TiOPc_M состоит из множества округлых зерен размером 50–150 нм, в то время как поверхность TiOPc₀ – из вытянутых конгломератов более мелких зерен. Среднеквадратичная шероховатость обоих образцов примерно одинаковая и составляет 16 нм. Профиль высоты показывает, что толщина обеих пленок составляет ~400 нм.

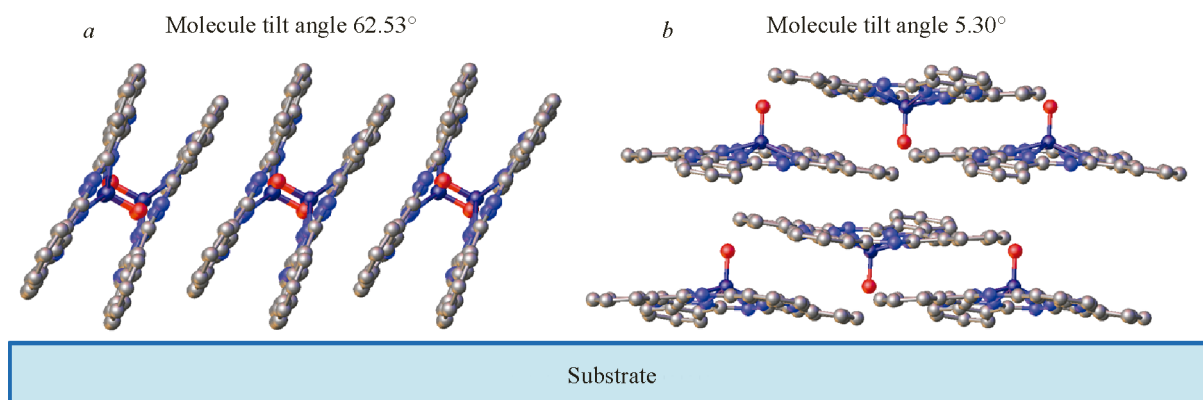


Рис. 7. Расположение молекул II-триклинной (а) и I-моноклинной (b) модификаций TiOPc относительно поверхности подложки

Для сравнения, зная полуширину дифракционных пиков (рис. 3), можно оценить размер области когерентного рассеяния (ОКР) с помощью формулы Шеррера. Инструментальное уширение определено с использованием эталонного образца порошка LaB₆ SRM-660a, изученного в тех же геометрических условиях (Shimadzu XRD-7000, CuK_α излучение, схема Брэгга–Брентано), и равно 0.09°. Для TiOPc_M размеры ОКР составляют 52 нм и 59 нм для II-триклинной и I-моноклинной фаз соответственно. В образце TiOPc₀ аналогичные значения близки: 40 нм и 58 нм. Таким образом, наличие магнитного поля незначительно увеличивает размеры ОКР для модификации II и практически не сказывается на I.

В целях изучения влияния магнитного поля на сенсорные свойства слоев исследован адсорбционно-резистивный сенсорный отклик пленок TiOPc_M и TiOPc₀ на аммиак в диапазоне концентраций от 10 м.д. до 50 м.д. Сравнение вольтамперных характеристик (рис. 8а) свидетельствует, что проводимость пленок TiOPc₀ в ~10 раз ниже таковой пленок TiOPc_M. Из рис. 8b видно, что магнитное поле незначительно (в 1.1–1.2 раза) улучшило величину сенсорного отклика на аммиак, который тем не менее находится в пределах от 0.7 % до 2 %. При этом слои TiOPc_M имеют более длительное время релаксации. Для концентрации аммиака 20 м.д. время отклика составляет 16–17 с, тогда как время релаксации для пленок TiOPc₀ составляет 60 с, а для TiOPc_M – более 75 с (рис. 8с). Облучение TiOPc₀ и TiOPc_M, осажденных на ВШЭ, быстрыми нейтронами флюенсом $3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ на ускорительном источнике нейтронов ИЯФ СО РАН [22, 23] в первом случае (без магнитного поля) не привело к изменению проводимости слоев, а в случае TiOPc_M проводимость уменьшилась на два порядка (рис. 8а, кривые TiOPc_{0N} и TiOPc_{MN}).

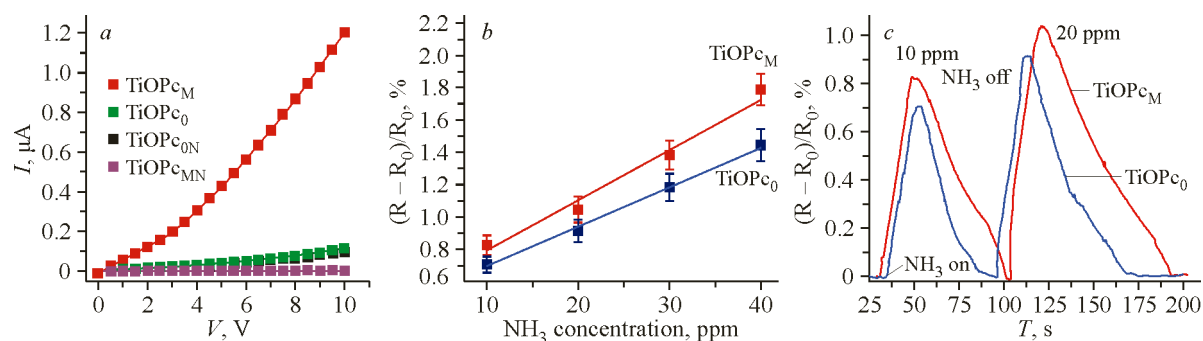


Рис. 8. Вольтамперные характеристики слоев TiOPc_M и TiOPc₀, а также слоев после облучения быстрыми нейтронами TiOPc_{MN} и TiOPc_{0N} (а); зависимость сенсорного отклика слоев TiOPc_M и TiOPc₀ от концентрации аммиака (b); типичный сенсорный отклик (с)

ВЫВОДЫ

Представлено исследование пленок фталоцианина титанила – TiOPc, напыленных методом вакуумного термического испарения на стеклянные подложки в присутствии магнитного поля, направленного перпендикулярно плоскости подложки, и без него. Показано, что в обоих случаях пленки состоят из двух полиморфных модификаций (II-триклинной и I-моноклинной) и имеют сильную преимущественную ориентацию. Наличие магнитного поля не влияет на фазовый состав пленок, но при этом значительно увеличивает их кристалличность и степень ориентированности. Результаты АСМ показали, что магнитное поле привело к небольшому увеличению размеров отдельных зерен, при этом общая толщина пленок и их шероховатость были одинаковы. Основной положительный эффект от воздействия магнитного поля – заметно возросшая проводимость полученных слоев. Величина сенсорного отклика на аммиак несущественно возрастает, как и время релаксации.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации: синтез, нанесение пленок и изучение сенсорных свойств выполнены в рамках проекта № 121031700314-5, рентгенографические и кристаллохимические исследования – в рамках проекта № 121031700313-8 и программы «Приоритет 2030».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. C. Wang, H. Dong, W. Hu, Y. Liu, D. Zhu. Semiconducting π -conjugated systems in field-effect transistors: A material odyssey of organic electronics. *Chem. Rev.*, **2012**, 112(4), 2208–2267. <https://doi.org/10.1021/cr100380z>
2. D. Mukherjee, R. Manjunatha, S. Sampath, A.K. Ray. Phthalocyanines as Sensitive Materials for Chemical Sensors. In: *Materials for Chemical Sensing*. Cham: Springer International Publishing, **2017**, 165–226. https://doi.org/10.1007/978-3-319-47835-7_8
3. Y.-L. Lee, W.-C. Tsai, J.-R. Maa. Effects of substrate temperature on the film characteristics and gas-sensing properties of copper phthalocyanine films. *Appl. Surf. Sci.*, **2001**, 173(3–4), 352–361. [https://doi.org/10.1016/s0169-4332\(01\)00019-8](https://doi.org/10.1016/s0169-4332(01)00019-8)
4. K. Xiao, Y. Liu, G. Yu, D. Zhu. Influence of the substrate temperature during deposition on film characteristics of copper phthalocyanine and field-effect transistor properties. *Appl. Phys., A*, **2003**, 77(3–4), 367–370. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2169-6>
5. C. Schünemann, C. Elschner, A.A. Levin, M. Levichkova, K. Leo, M. Riede. Zinc phthalocyanine – Influence of substrate temperature, film thickness, and kind of substrate on the morphology. *Thin Solid Films*, **2011**, 519(11), 3939–3945. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.356>
6. S. Zhu, C.E. Banks, D.O. Frazier, B. Penn, H. Abdeldayem, R. Hicks, H.D. Burns, G.W. Thompson. Structure and morphology of phthalocyanine films grown in electrical fields by vapor deposition. *J. Cryst. Growth*, **2000**, 211(1–4), 308–312. [https://doi.org/10.1016/s0022-0248\(99\)00773-3](https://doi.org/10.1016/s0022-0248(99)00773-3)
7. B.-E. Schuster, T. V. Basova, H. Peisert, T. Chassé. Electric field assisted effects on molecular orientation and surface morphology of thin titanyl(IV)phthalocyanine films. *ChemPhysChem*, **2009**, 10(11), 1874–1881. <https://doi.org/10.1002/cphc.200900087>
8. W. Hu. Highly ordered vacuum-deposited thin films of copper phthalocyanine induced by electric field. *Thin Solid Films*, **1999**, 347(1–2), 299–301. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(99\)00010-3](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(99)00010-3)
9. Z.G. Ji, K.W. Wong, P.K. Tse, R.W.M. Kwok, W.M. Lau. Copper phthalocyanine film grown by vacuum deposition under magnetic field. *Thin Solid Films*, **2002**, 402(1–2), 79–82. [https://doi.org/10.1016/s0040-6090\(01\)01702-3](https://doi.org/10.1016/s0040-6090(01)01702-3)
10. V. Kolotovska, M. Friedrich, D.R.T. Zahn, G. Salvan. Magnetic field influence on the molecular alignment of vanadyl phthalocyanine thin films. *J. Cryst. Growth*, **2006**, 291(1), 166–174. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.02.016>
11. A. Hoshino, Y. Takenaka, H. Miyaji. Redetermination of the crystal structure of α -copper phthalocyanine grown on KCl. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **2003**, 59(3), 393–403. <https://doi.org/10.1107/s010876810300942x>
12. W. Hiller, J. Strähle, W. Kobel, M. Hanack. Polymorphie, Leitfähigkeit und Kristallstrukturen von Oxophthalocyaninato-titan(IV). *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.*, **1982**, 159(1–4), 173–184. <https://doi.org/10.1524/zkri.1982.159.14.173>

13. K. Oka, O.O. Okimasa Okada, K.N. Katumi Nukada. Study of the crystal structure of titanylphthalocyanine by Rietveld analysis and intermolecular energy minimization method. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1992**, 31(7R), 2181. <https://doi.org/10.1143/jjap.31.2181>
14. T. Bluhm. The application of Rietveld analysis to crystal structures of titanyl phthalocyanine. *Proc. SPIE*, **1992**, 1670, 16. <https://doi.org/10.1117/12.2322225>
15. O. Okada, K.O. Kozo Oka, M.I. Masakazu Iijima. Study of the crystal structure of titanylphthalocyanine by Rietveld analysis. II. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1993**, 32(8R), 3556. <https://doi.org/10.1143/jjap.32.3556>
16. B.-A. Paez-Sierra, V. Kolotovska, V.-T. Rangel-Kuoppa, J. Ihm, H. Cheong. Engineered molecular layers for organic electronic applications: A confocal scanning raman spectroscopy (CSRS) investigation. **2011**, 873–874. <https://doi.org/10.1063/1.3666654>
17. B.A. Paez-Sierra, F. Mesa, A. Dussan. Raman analysis of vanadyl phthalocynine layers for plastic electronic applications. *Appl. Mech. Mater.*, **2015**, 789–790, 170–175. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.789-790.170>
18. M. Atzori, L. Tesi, E. Morra, M. Chiesa, L. Sorace, R. Sessoli. Room-temperature quantum coherence and Rabi oscillations in vanadyl phthalocyanine: Toward multifunctional molecular spin qubits. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(7), 2154–2157. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13408>
19. A.S. Sukhikh, T. V. Basova, S.A. Gromilov. The use of 2D diffractometry data for oriented samples in the choice of a unit cell. *J. Struct. Chem.*, **2017**, 58(5), 953–963. <https://doi.org/10.1134/s0022476617050146>
20. A.B. Rodriguez-Navarro. XRD2DScan: new software for polycrystalline materials characterization using two-dimensional X-ray diffraction. *J. Appl. Crystallogr.*, **2006**, 39(6), 905–909. <https://doi.org/10.1107/s0021889806042488>
21. D. Nečas, P. Klapetek. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Open Phys.*, **2012**, 10(1). <https://doi.org/10.2478/s11534-011-0096-2>
22. S. Taskaev, E. Berendeev, M. Bikchurina, T. Bykov, D. Kasatov, I. Kolesnikov, A. Koshkarev, A. Makarov, G. Ostreinov, V. Porosev, S. Savinov, I. Shchudlo, E. Sokolova, I. Sorokin, T. Sycheva, G. Verkhovod. Neutron Source Based on Vacuum Insulated Tandem Accelerator and Lithium Target. *Biology*, **2021**, 10(5), 350. <https://doi.org/10.3390/biology10050350>
23. D.A. Kasatov, A.M. Koshkarev, A.N. Makarov, G.M. Ostreinov, S.Y. Taskaev, I.M. Shchudlo. A fast-neutron source based on a vacuum-insulated tandem accelerator and a lithium target. *Instrum. Exp. Tech.*, **2020**, 63(5), 611–615. <https://doi.org/10.1134/s0020441220050152>