УДК 537.29, 539.2, 541.64

ISSN 1729-4428

М.Ю. Барабаш¹, Е.Л. Мартинчук¹, Ю.А. Куницький²

Газофазний синтез сполук карбазолу та властивості плівок нанокомпозитів

¹ Технічний центр НАН України вул. Покровська, 13, 04070 Київ, Україна +38(044)4254424, e-mail: <u>bashik 77@ukr.net</u> ²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 01033, Київ-033, Володимирська 64, Україна

Досліджувались плівки, виготовлені на основі Poly (*N*-vinylcarbazole (PVCa), допованих акцепторними органічними та неорганічними напівпровідниковими сполуками та золотом. Показано, що допувння PVCa донорно- акцепторними сполуками, зокрема CdSe, призводить до збільшення значень фотоіндукованого заряду. Комбінація провідних властивостей PVCa з іншими матеріалами робить їх привабливими багатофункціональними системами з великими можливостями, що можуть бути використані для електрофотогафії, у якості сенсорів та в темплатних технологіях.

Ключові слова: хімічне осадження з газової фази, гетероструктура, темплат, плівки, фотопровідник, самоорганізація, нанокомпозити, донор, акцептор, карбазол.

Стаття поступила до редакції 23.10.2013; прийнята до друку 15.12.2013.

Вступ

Розвиток фотоніки, оптоелектроніки та сенсорики вимагають створення нових матеріалів та методів організації їх структури та взаємодій в нанометровому масштабі. Процеси самоорганізації молекулярних сполук піл час формування молекулярно координованих комплексів мають вирішальне значення для синтезу фотопровідних, електрофотографічних матеріалів, сонячних перетворювачів [1-3] та моделювання живих систем.

Темплати є одним із видів технологічних інструментів для цілеспрямованого керування процесами самоорганізації. Темплатом організований функціонально просторі y мікроінструмент для спрямування у просторі та часі фізико-хімічних процесів самоорганізації нанооб'єктів його поверхні за на рахунок ближнєполевої взаємодії [4, 5]. Сильне, просторово організоване електростатичне поле темплату впливає на процеси кінетичного та дифузійного транспорту речовини, сорбції, зародкоутворення, фазоутворення, хімічні реакції та транспорт заряджених носіїв заряду.

Ефективним та технологічно привабливим способом виготовлення електростатичних темплатів ϵ електрофотографічний метод [6,7] а середовищем для формування полів заданої топології ϵ плівки на основі Poly (*N*-vinylcarbazole (PVCa), доповані акцепторними органічними та неорганічними напівпровідниковими сполуками та золотом що виготовлені осадженням з газової фази.

РVСа є високоефективним фотопровідними полімером, що широко використовується в електрофотографії, зокрема в технології сучасних лазерних принтерів. Переважна більшість даних щодо чутливих до структурно-хімічної будови молекулярних фотопровідних властивостей напівпровідників одержано на плівках, створених синтезом із розчинів [3, 8, 9]. Газофазні методи виготовлення тонкоплівкових електрофотографічних реєструючих середовищ у порівнянні з рідинними дозволяють використовувати інші чинники для молекулярної організації таких нанокомпозитів та інші технологічні фактори впливу на властивості таких матеріалів [8, 10]. Газофазне осадження надає технологічний інструмент для формування чітких меж у гетероструктурах та для створення об'ємних гетеропереходів із вбудованим локальним полем, які можуть бути використані, наприклад, для синтезу сонячних перетворювачів [11] та в сенсориці [12]. Комбінація провідних властивостей РVCa з іншими робить матеріалами ïχ привабливими багатофункціональними системами з великими можуть можливостями [3, 13-23], що бути використані для електрофотогафії у якості сенсорів та в темплатних технологіях [6].

В даній роботі досліджуються плівки, виготовлені на основі Poly (*N*-vinylcarbazole (PVCa), допованого акцепторними органічними та неорганічними напівпровідниковими сполуками та золотом в газофазних процесах. Передбачається, що допувння PVCa донорно- акцепторними сполуками, зокрема CdSe, призводить до збільшення значень фотоіндукованого заряду.

I. Об'єкти та методи досліджень

Методика газофазного синтезу композитів РVСа. Плівки нанокомпозитів були отримані шляхом випаровування у вакуумі з декількох джерел і спільного осадження компонентів, переведених у газову фазу, за допомогою модифікованої установки ВУП-5 під управлінням комп'ютеризованої системи керування [6].

Компоненти плівок осаджували шляхом часткового термічного розкладання у вакуумі, переносу продуктів у молекулярному пучку на відстань 15 см та конденсації на підкладинці при тиску залишкових газів до 3×10^{-2} Па. В окремих експериментах додаткове осадження плівок супроводжувалось впливом на пари електронного пучка енергією 0,7 – 1 кеВ густиною струму 1 – 3 мA/сm^2 .

Випаровування більшості полярних органічних молекулярних сполук нестабільне при постійній температурі субліматора, що створює проблеми для одержання багатокомпонентних композитів заданої сполуки. Тому для одержання плівок нанокомпозитів із заданим розподілом компонентів по товщині плівки та інтегральним складом була використана система автоматичного регулювання процесу вирощування плівок. Функціональна схема керування таким технологічним процесом наведена на рис. 2.

Сигнали кварцових датчиків-свідків маси, що випаровувались, кожного з компонентів плівки використовувались для керування їх молекулярними потоками в реальному масштабі часу. Чутливість датчиків становила 6...10⁻⁸ $\kappa\Gamma/M^2$, кварцових програмно контрольований дрейф частоти не перевищував 10 Гц/год. Програмування комплексу виконане мовою LabVIEW. Для переміщення підкладок у камері, в процесі вирощування використовувався програмно-керований маніпулятор планетарного типу. Експозиція підкладок у пучках сублімованих молекул та вільних радикалів здійснювалася за допомогою керованих заслінок. Спектрофотометр на основі фотодіодної лінійки та дифракційної гратки дозволяє реєструвати спектри поглинання плівок безпосередньо в процесі росту, а також досліджувати та контролювати процеси хімічної взаємодії, агрегації та адсорбції композитах.

Необхідний профіль концентрації компонентів по товщині плівки композиту та кінетика росту програмувалися як цільові функції.

Виготовлення структур на основі РVCa. Плівки РVСа товщиною близько 300 нм отримували з газової фази шляхом часткового термічного розкладення у вакуумі порошку полімеру РVCa (сер. 10 000), переносу мол. маса продуктів в відстань 15 см молекулярному пучку на та конденсації на підкладинці. Процес осадження плівки РVCа супроводжувався додатковим впливом

на пари електронним пучком.

Плівки CdSe були виготовлені шляхом термічного випаровування з вольфрамового випарника.

Плівки нанокомпозитів CdSe/PVCa одержували одночасним осадженням у вакуумі, шляхом термічного випаровування, з двох джерел методом пошарового нашарування на підкладці. При напиленні використовувались різні типи підкладок: скляні, ITO, Si, KBr та скляні із шаром золота.

Схема гетероструктури CdSe-PVCa і структура плівки нанокомпозиту CdSe/PVCa приведена на рис Гетероструктура CdSe/PVCa складається з 1. шарів. Часова залежність лекількох процесу CdSe/PVCa вирощування нанокомпозиту контролювалася програмно. Спочатку вирощували шар PVCa, потім відбувалося одночасне осадження CdSe i PVCa. При t = 770 с швидкість випаровування CdSe була збільшена для того, щоб створити CdSe/PVCa. градієнтну структуру Потім



Рис. 1. Схема гетероструктури плівки на основі нанокомпозиту CdSe/PVCa (*a*): δ – зміна частоти кварцових датчиків маси в процесі вирощування гетероструктури CdSe/PVCa: *I* – CdSe; *2* – PVCa; *в* – параметрична залежність частоти резонаторних кварцових датчиків, пропорційної масі двох компонентів у процесі вирощування гетероструктури CdSe/PVCa.



Рис. 2. Спектри поглинання в діапазоні $a - 1700-500 \text{ см}^{-1}$, $\delta - 2700-3600 \text{ см}^{-1}$: 1 - TPVCa, 2 - IPVCa, 3 - PVCa, 4 - MNVCa.

випаровування PVCa було припинено і структура була закрита зверху тонким шаром CdSe. Ідентифікація форм карбазолу за інфрачервоними спектрами. З метою дослідження особливостей будови одержаних осадженням із газової фази плівок були виміряні IЧ спектри плівок, що містять карбазол та порошків (Poli) *N*-vinylcarbazole і (Mono) *N*vinylcarbazole.

Речовини наносилися на підкладки із кремнію марки КДБ, покриті плівкою золота товщиною близько 200 нм, термічно напиленого у вакуумі.

Плівки РVCa товщиною близько 300 нм отримували з газової фази шляхом часткового термічного розкладення у вакуумі порошку полімера PVCa (сер. мол. маса 10 000), переносу продуктів в молекулярному пучку в камері і конденсації на підкладці (позначені TPVCa). Також було виготовлено плівки РVCа, процес осадження яких супроводжувався додатковим впливом на пари електронним пучком (позначені IPVCa). Отримані з газової фази у вакуумі плівки, що містять карбазол порівнювали з осадами із вихідного РVCa (позначені PVCa) i (Mono) N-vinylcarbazole (позначені MNVCa), нанесеними у вигляді тонкорозмеленого порошку на ті ж підкладки у звичайних умовах.

Вимірювання спектрів поглинання проводили у відбитому від підкладок з об'єктом пучка у проточній кюветі в атмосфері осушеного азоту. Спектри реєструвалися в діапазоні 400-4000 см⁻¹ із часом накопичення 30-60с.

II. Результати досліджень та їх обговорення

Спектри поглинання в діапазонах 2700 - 3600 см⁻¹ і 1700 - 500см⁻¹ наведені на рис. 2. У спектрах всіх об'єктів можна виділити [24] характеристичну для карбазолу область 650-1650 см⁻¹ (рис. 4, *a*, *б*) з інтенсивними коливаннями (коливання К) 722 см⁻¹ (деформаційні коливання ароматичного кільця), 1220см⁻¹ (плоскі коливання груп СН ароматичного кільця), 1230 см⁻¹ (СN коливання), 1450 см⁻¹ (несиметричні коливання карбазолу). У спектрах також є смуги середньої інтенсивності 744, 700-750, 2900 - 3000 см⁻¹ (група А1), які можна віднести до коливань СН груп вуглеводнів алканового ряду, 530 – 640 см⁻¹ (коливання V (коливання олефінових і вінілових груп) і 3390 – 3180 см⁻¹, 1480 – 1580 см⁻¹, 1300 – 1350 см⁻¹ (коливання N (коливання NH груп у різному валентному оточенні).

Коливання в плівках ТРVCа і ІРVCа 530 - 640 см⁻¹ відсутні, тоді як вони яскраво проявляються в зразку МNVCa і слабше в РVCa, що свідчить про наявність вінілових груп. Смуги 850 - 1074 см⁻¹ (коливання A2) 3-3' коливання олефінових груп) слабко проявляються в ТРVК і мають відносно високу інтенсивність для MNVK. Інтенсивність коливань N мінімальна в РVCA. В області несиметричних коливань ароматичних груп (850 – 950 см⁻¹, 1095 см⁻¹, 1369 см⁻¹, 1599 – 1700 см⁻¹) є відмінності в спектрах MNVCa і РVCa, що свідчать про значно більше демпфіювання таких коливань, так само і в плівках ТРVCa і ІРVCa.

Відносна інтенсивність смуг, нормованих на інтенсивність смуг групи К, наведена в табл. 1.

Таблиця 1

Відносні інтенсивності смуг, нормованих на інтенсивність смуг групи карбазолів (К)

Група коливань	PVCa	MNVCa	TPVCa	IPVCa
К(карбазоли)	1	1	1	1
V(вініли)	0,044	0,375	0	0
А1+А2(алкіли)	1,06	1,362	1,37	1,56
N (NH та NH ₂ групи)	0,746	0,48	3,6	2,75



Рис. 3. Спектри поглинання нанокомпозитів РVCа з акцепторами: 1 –РVCа, 2 – композит РVCa /CdSe 15% ваг., 3 – композит РVCa /C₆₀ 11% ваг., 4 – композит РVCa /TNF 15% ваг.

дозволяє співставити молярну долю різних структурно-хімічних фрагментів по відношенню до



a

10 нм

в



карбазолу. Таким чином:

вінілові групи присутні як в MNVCa так і в невеликій концентрації в PVCa, і відсутні в продуктах газофазного осадження;

несиметричні коливання карбазольних ядер у більшому ступені проявляються в MNVCa, що свідчить про більшу взаємодію карбазольних груп в PVCa і плівках TPVCa, ПРVCa, що призводить до демпфіювання;

відносна інтенсивність коливань полімерного каркасу на основі алканів свідчить про дещо меншу олігомерність продукту газофазного осадження ТРVК порівняно з IPVCa і PVCa;

у вихідному РVCa концентрація груп NH незначна і помітно більша в продуктах ТРVCa, IPVCa.

Композити PVCa із сильними акцепторами. Одержані плівки нанокомпозитів із сильними акцепторами фулереном C60 та тринітрофлуореноном (TNF). В спектрах поглинання нанокомпозитів (рис. 3) присутні смуги поглинання,



Рис. 4. Нанокластерна структура композитної плівки Au/PVCa 24% мас. металу: *а* – просвічуюча електронна мікроскопія, *б* – розподіл золотих нанокластерів за розмірами, *в* – топологія просторового розташування агрегатів із золотих нанокластерів (колір передає кількість нанокластерів в агрегаті), *г* – функція розподілу відстаней в цих агрегатах.

які можуть бути віднесені до комплексів із переносом заряду. Формування КПЗ у композитах PVCa/C₆₀ також спостерігалося у [25] як результат неадитивності спектрів люмінесценції окремих компонентів.

Більша ширина смуг КПЗ в композитах (рис. 3) у порівнянні із плівками, одержаними з розчинів [6,24] може бути пов'язана з більшею розупорядкованністю плівок та відповідно більшим розкидом значень енергії кулонівської взаємодії поляризованних станів молекулярного композиту з екрануючим оточенням.

Композити **PVCa** iз золотом. Плівки нанокомпозитів Au/PVCa виготовляли одночасною конденсацією з газової фази. Золото випаровували терморезистивним методом. Нанокластерна структура композитної плівоки Au/PVCa 24 % ваг. металу, товщиною біля 40 нм, досліджена методом просвічуючої електронної мікроскопії за допомогою мікроскопу JEM-1230 (фірма JEOL, Японія) з роздільною здатністю 0,5 нм., представлена на рис. 4,а. Нанокластери мають форму, близьку до сферичної із розміром середньостатистичного нанокластера золота біля 5 нм. Розподіл золотих нанокластерів за розмірами рис. 4,6, топологію просторового розташування агрегатів із золотих нанокластерів (рис. 4, в) та функцію розподілу відстаней в цих агрегатах (рис. 4,г) визначали за допомогою чисельного Фурє- та кореляційногоаналізу фрагментів вихідного зображення [6, 24, 25].

Аналіз розподілу оптичної густини на ТЕМзображеннях свідчить про те, що агрегація золотих нанокластерів є суттєвою особливістю композитної плівоки Au/PVCa. Відстань між нанокластерами в агрегатах лежить в інтервалі 2-5 нм з найімовірнішим значенням 4 HM, тобто менше розміру середньостатистичного нанокластеру. Розподіл більше 10 нм слід віднести до міжагрегатних відстаней. Агрегати суттєво анізотропні, мають еліпсоподібну форму із більшою напіввіссю в напрямі росту плівки, як це видно з рис. 4,6.

Агрегація нанокластерів золота проявляється в оптичних спектрах поглинання, одержаних безпосередньо в процесі росту плівок. Еволюція спектра поглинання в області плазмонного резонансу під час росту композитної плівки рис.4 представлена на рис.5.

Для золотих нанокластерних плівок y діелектричній матриці характерно проявлення анізотропних локальних плазмонів, коливань положення яких визначається формою кластерів, поляризовністю матриці та міжкластерною взаємодією [22]. Для латерально орієнтованих нанокластерів характерний зсув у синю область по відношенню до плазмонних коливань золотого сфероїда. Нормально орієнтовані локальні плазмони проявляються у червоному зсуві. Слабка взаємодвя між нанокластерами призводить до уширення спектру [22].

3 рис. 5 видно, що у плівках нанокомпозиту із товщиною 10–15 нм переважають латерально орієнтовані кластери, тоді як із збільшенням товщини відносна доля нормально орієнтованих кластерів



Рис. 5. Процес об'єднання нанокластерів золота в оптичних спектрах поглинання.

швидко збільшується. Співставляючи нанокластерну топологію, одержану з даних ТЕМ, з еволюцією спектрів рис. 5, можна зробити висновок, що коливання окремих нанокластерів в агрегатах є зв'язаними і в спектрах присутні частоти, характерні саме для агрегатів.

Процес агрегації нанокластерів золота під час росту композитної плівки з газової фази обумовлений корельованим рухом надкритичних металевих кластерів у склоподібній розм'якшеній матриці в результаті ближнєполевої взаємодії з зарядженими центрами. Ймовірність утворення заряджених результаті фотоелектронної центрів В та термоелектронної емісії з металевих нанокластерів обговорювалася в [24-27].

Висновки

Тонкі однорідні шари фотопровідників на основі РVCa у вигляді двохтрьох компонентних нанокомпозитів органіка-неорганіка можна ефективно виготовляти осадженням з газової фази. Газофазне осадження продуктів карбазолу супроводжується частковою деполімерізацією та збагаченням продуктами розкладу карбазольного зокрема азотовмістними, ядра, шо викликає необхідність контролю низькомолекулярної фази. Одержані в результаті газофазного осадження плівки ефективними фотопровідниками внаслідок € фотоіндукованого переносу заряда. Утворення комплексів переносу заряду РУСа при газофазному допуванні фулереном С₆₀ підтверджується високою електрофотографічною чутливістю плівок у видимій області, неадитивністю спектрів люмінесценції окремих компонентів та нелінійною залежністю поглинання комплексу карбазолу з фулереном від інтенсивності освітлення.

Осадженням з газової фази отримані нанокомпозити золото- PVCa і оцінені їх оптичні властивості. Важливою особливістю нанокомпозитів золото- PVCa є агрегація золотих нанокластерів. В межах анізотропного агрегату, де середня відстань між нанокластерами золота менше за їх середній діаметр, створюються умови для колективного плазмонного резонансу та керування його резонансними характеристиками за рахунок топології матеріального середовища. В подібних композитах слід очікувати яскравих проявів внутрішньої фотоемісії.

На основі газофазного РVСа виготовлено ефективні електретні темплати, в яких фотогенеровані та захоплені на глибокі пастки носії

- [1] A.P. Alivisatos, J. Phys. Chem. 100, 13226 (1996).
- [2] M.V. Alfimov, Izvestija AN. Ser. him. (7), 1357 (2004).
- [3] E.L. Aleksandrova, Fizika i tehnika poluprovodnikov. 38(10), 1153 (2004)
- [4] D.O. Grin'ko, Ju.M. Barabash, C.G. Borshhagivs'kij, M.A. Zabolotnij, L.Ju. Kunic'ka, O.C. Litvin, S.O. Sperkach, M.Ju. Barabash, Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii. 6(1), 91 (2008).
- [5] D.O. Grin'ko, E.O. Andreev, Ju.M. Barabash, M.A. Zabolotnij, M.Ju. Barabash, I.E. Matjash, L.Ju. Kunic'ka, Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologiï. 6(3), 977 (2008).
- [6] G.G. Vlajkov, M.Ju. Barabash, M.A. Zabolotnij ta in., Formuvannja nanostruktur templantnim sintezom (IMF NANU, Kiïv, 2010).
- [7] M.A. Zabolotnyj, M.Ju. Barabash, D.A. Grin'ko, Ju.M. Barabash, O.P. Dmitrenko, N.P. Kulish. Polimernij zhurnal 33(4), 361 (2011).
- [8] Svojstva svetochuvstvitel'nyh materialov i ih primenenie v golografii //sb.nauch.tr. / red. Barachevskij V.A. (Nauka, Leningrad, 1987).
- [9] I.A. Akimov, Ju.A. Cherkasov, M.I. Cherkashin, Sensibilizirovannyj fotojeffekt (Nauka, Moskva, 1980).
- [10] H. Hoegl, Joyrn. Chem. Phys. 39(3), 755 (1965).
- [11] D.A. Grynko, V.V. Kislyuk, P.S. Smertenko and O.P. Dimitriev, J. Phys. D: Appl. Phys. 42(19), 195104 (2009)/
- [12] A.L. Kukla, D.A. Grin'ko, A.S. Pavljuchenko, V.A. Kotljar, Ju.M. Barabash, Optojelektronika i poluprovodnikovaja tehnika, 40, 127 (2005).
- [13] Je.A. Silin'sh, V.A. Kolesnikov, I.Ja. Muzikante, D.R. Balode, A.K. Gajlis, Izvestija Akademii Nauk Latvijskoj SSR serija fizicheskih i tehnicheskih nauk. 5(14), 14 (1981).
- [14] Yu. Barabash, V. Kharkyanen, M. Kulish, O. Dmitrenko, M. Zabolotny, E. Kobus and N. Sokolov, Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. 5(2), 641 (2007).
- [15] L. Valkunas, V. Gubinas, A. Undzenas, Proc. Int Conf. Electronic Processes in Organic Materials. 22B, 54 (1998).
- [16] Peter J Melz, J. Chem. Phys. 57(4), 1694 (1972).
- [17] L. Onsager, Journ. Chem. Phys. 2(9), 599 (1934).
- [18] Yu.M. Barabash, M.A. Zabolotny, N.I. Sokolov, Semiconductors physics, quantum electronics and optoelectronics. 2(4) (1), 51 (1999).
- [19] E.L. Alexandrova, Proc. conf. Silverlos and unusual photographic processes 1(1), 95 (1984).
- [20] M. Baibarac, P. Gomez-Romero, M. Lira-Cantu, N. Casan-Pastor, N. Mestres, European Polymer Journal. 42, 2302 (2006).
- [21] Jin-Woo Park, Eung-Kyoo Lee, Myon Cheon Choi, Hwajeong Kim, Jihwan Keum, Chang-Sik Ha and Youngkyoo Kim, Journal of Nanomaterials. 1, 1 (2006).
- [22] Mohamed Ben Khalifa, David Vaufrey, Abdelaziz Bouazizi, Jacques Tardy, Hassen Maaref, Materials Science and Engineering. 21, 277 (2002).
- [23] Li. Engying, Li. Yuliang, Guo Zhixin, MO. Yiming, Fan. Louzhen, Solid State Communications. 107(4), 189 (1998).
- [24] A.V. Goncharenko, D.A. Grynko, K.P. Grytsenko, V.Z. Lozovsky, J. of Nanosci. and Nanotechnol. 5(11), 1919 (2005).
- [25] E.S. Kobus, O.P. Dmytrenko, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutskyy, D.A. Grynko et.al., Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 10(4), 67 (2007).
- [26] M.A. Zabolotny, N.P. Kulish, Yu.I. Prylutsky, Yu.M. Barabash, D.A. Grynko, O.P. Dmytrenko, E.S. Kobus, Mol.Cryst. Liq. Cryst. 497, 84 (2008).
- [27] N.P. Kulish, Yu.M. Barabash, M.A. Zabolotny, D.A. Grin'ko, O.P. Dmitrenko, E.S. Kobus, Physics of the Solid State. 50(7), 1321 (2008).

заряду мають достатньо велику концентрацію для впливу на процеси самоорганізації на поверхні та мають час релаксації порядку діб. Темплати використані для формування наноструктур в процесах керованої самоорганізації. M.Yu. Barabash¹, E.L. Martynchuk¹, Yu.A. Kunitsky²

Gas-Phase Synthesis of Carbazole Compounds and Properties of the Films Nanocomposites

¹Technical Center, National Academy of Science of Ukraine, Kiev, Ukraine ²Taras Shevchenko Kyiv National University, Kyiv, Ukraine

Thin films made on the basis of Poly (N-vinylcarbazole (PVCa) doped with acceptor organic and inorganic semiconducting compounds and gold is investigated. It is envisaged that the doping PVCa donor-acceptor compounds in particular CdSe, should lead to an increase in the values of the photoinduced the charge. The combination of the properties held by PVCa with other materials makes these materials attractive multifunctional systems with great potential that can be used to elektrophoto as sensors and templating technologies.