

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЛЕНГМЮРОВСКИХ ПЛЕНОК: ТЕТРАЦИАНОХИНОДИМЕТАН + N-ОКТАДЕЦИЛПИРИДИН

Ю.М.Львов, В.И.Калинин, М.Петти¹⁾, А.Диндза¹⁾

Изучена структура проводящих пленок Ленгмюра–Блоджетт из органических комплексов ТЦХМ + N-октадецилпиридина толщиной от 300 до 600 Å в исходном состоянии и после допирования иодом. При допировании структура пленок меняется незначительно, а электропроводность падает от $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в исходных пленках до $2 \cdot 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Метод Ленгмюра–Блоджетт (Л–Б) позволяет формировать на поверхности воды монослой амфифильных молекул и затем переносить его на подложки, осуществляя таким образом управляемую послойную кристаллизацию. В получаемых "сверхтонких" Л–Б пленках может содержаться точно 1, 2, 3, 4 и т. д. слоев молекул^{1, 2}. Созданы Л–Б пленки диэлектрические, полупроводниковые и наконец в 1985 г.³ были впервые получены проводящие пленки комплексов тетрацианохинодиметана + N-докосилпиридина (ТЦХМ + N-пир $\text{C}_{22}\text{H}_{45}$), причем проводимость в них возникла после насыщения в парах иода. Возникновение проводимости сопровождалось уменьшением периода повторяемости в укладке слоев и изменением ориентации в расположении молекул ТЦХМ от параллельного пленке на перпендикулярное⁴. Это привело к обсуждению возможных механизмов проводимости в этих пленках, связанных как с окислением ТЦХМ, так и с изменением их взаиморасположения в слоях^{5, 6}.

В 1987 г. в Центре молекулярной электроники университета Дарема (Англия) получены Л–Б пленки ТЦХМ + N-октадецилпиридина (ТЦХМ + N-пир $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$), которые оказались проводящими без допирования иодом⁵. Структура этих пленок и исследовалась нами в предположении, что электропроводность может быть обусловлена особым типом упорядочения молекул ТЦХМ.

Для получения пленок использовались комплексы ТЦХМ + N-пир $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ и ТЦХМ + N-пир $\text{C}_{22}\text{H}_{45}$, синтезированные в университете Дарема. Эти комплексы растворяли в хлороформе и раствор по каплям наносили на поверхность бидистиллированной деионизированной воды. Мультислойное осаждение по методу Л–Б на стеклянные подложки при поверхностном давлении 48 мН/м, осаждение происходило по Y-типу, то есть предположительно молекулы в пленке организованы в бислои. Исследовано две группы образцов, отличающиеся длиной углеводородной цепочки и содержащие от 19 до 41 мономолекулярных слоя.

Для рентгеноструктурного анализа использовался малоугловой дифрактометр с позиционно-чувствительным детектором АМУР-К, угловое разрешение детектора $0,02^\circ$, излучение Cu K_α . Съемка осуществлялась по методу качания², дифракционные картины выводились на дисплей и графопостроитель и анализировались.

На этих же образцах проводились измерения электропроводности в латеральном направлении. Измерения выполнялись по двухэлектродной схеме как на постоянном, так и на переменном токе. На пленках на расстоянии 1 – 2 мм друг от друга проводящей серебряной краской, проникающей вглубь пленки, наносились контакты, к которым приклеивались провода. Для измерений использовались тераомметр Е6-13А и мост емкостей Е8-2 с внешним генератором ГЗ-36 А и нуль-индикатором Ф-852. На постоянном токе измерения проводились при напряжении на контактах 10 В и 100 В в температурной области 278 – 341 К.

¹⁾ Центр молекулярной электроники, университет Дарема, Англия.

На рис. 1 приведены кривые рентгеновского малоуглового рассеяния от Л-Б пленки ТЦХМ + N-пир $C_{18}H_{37}$, содержащей 31 монослой. Было зарегистрировано 3 порядка отражений, соответствующих мультиламеллярной укладке молекул с периодом повторяемости $D = 33,4 \pm 0,2 \text{ \AA}$ и параметром порядка в укладке слоев (радиус корреляции) $R_c = 400 \text{ \AA}$. Для Л-Б пленок из ТЦХМ + N-пир $C_{22}H_{45}$ зарегистрировано тоже 3 рефлекса, $D = 37,2 \pm 0,2 \text{ \AA}$, $R_c = 370 \text{ \AA}$. Рассмотрим возможные типы упаковок молекул в этих пленках. Длины молекул без ТЦХМ соответственно составляют 28,5 и 33,5 \AA , размеры молеку-

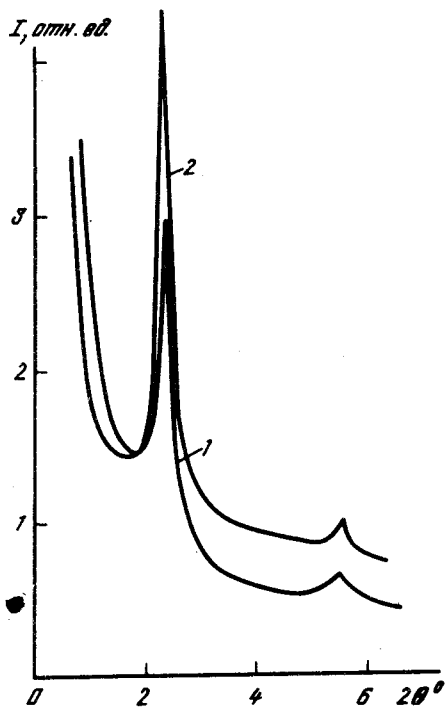


Рис. 1. Кривые интенсивности рентгеновского малоуглового рассеяния $I(2\theta)$ от Л-Б пленок ТЦХМ + N-пир $C_{18}H_{37}$ в недопированном состоянии - 1 и после допирования - 2

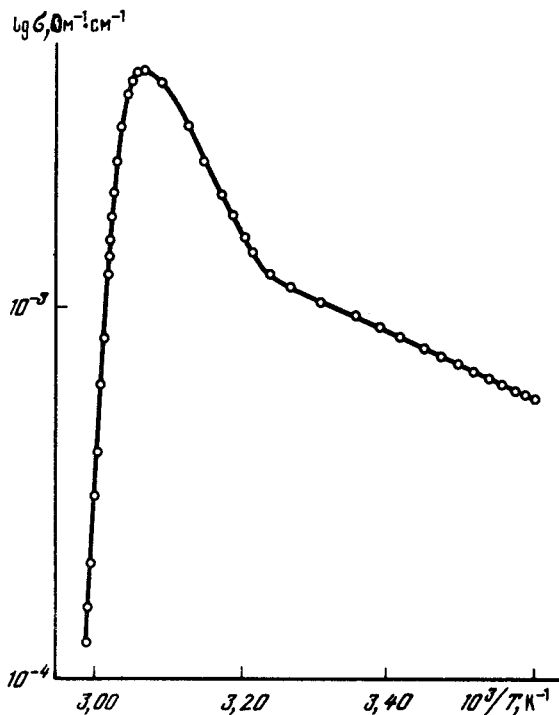


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности пленки ТЦХМ + N-пир $C_{18}H_{37}$, измеренная на постоянном токе, толщина пленки 41 монослой

лы ТЦХМ в плоскости кольца примерно $7 \times 4 \text{ \AA}$. Сопоставление размеров комплекса с периодами повторяемости позволяет предположить, что молекулы упакованы в бислои, причем произошло взаимопроникновение углеводородных цепочек соседних рядов молекул друг между другом. Тогда наклон молекул должен быть равен 30° по отношению к нормали к поверхности пленки. Отметим согласие величин D для обеих пленок: разница в D составляет 3,8 \AA , что соответствует удлинению углеводородной цепочки с учетом наклона молекул $(33,5 - 28,5) \cos 30^\circ$.

Недостаточное упорядочение в укладке слоев и следовательно малое число зарегистрированных брегговских отражений не позволили провести фурье-синтез профилей электронной плотности для недопированных Л-Б пленок,

На рис. 2 представлена температурная зависимость электропроводности пленки ТЦХМ + N-пир $C_{18}H_{37}$, измеренная на постоянном токе. В области 278 - 308 К энергия активации при нагреве образца составила $(0,20 \pm 0,01) \text{ эВ}$, а при охлаждении $(0,22 \pm 0,1) \text{ эВ}$. При 325 К начинается плавление пленки, при этом происходит нарушение слоистой структуры

(по данным рентгеновского анализа) и резкое необратимое падение электропроводности на 5 порядков. Электропроводность пленки при комнатной температуре составила $1 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для сравнения с величиной проводимости $0,02 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, приведенной в ⁵ следует отнести приведенную цифру не к общей толщине пленки, а только к проводящим участкам — слоям молекул ТЦХМ ($\sim 7 \text{ \AA}$) и не учитывать непроводящую часть бислоя, содержащую кристаллически упакованные углеводородные цепочки. Тогда получаем значение $0,005 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что в четыре раза меньше величины, приведенной в ⁵.

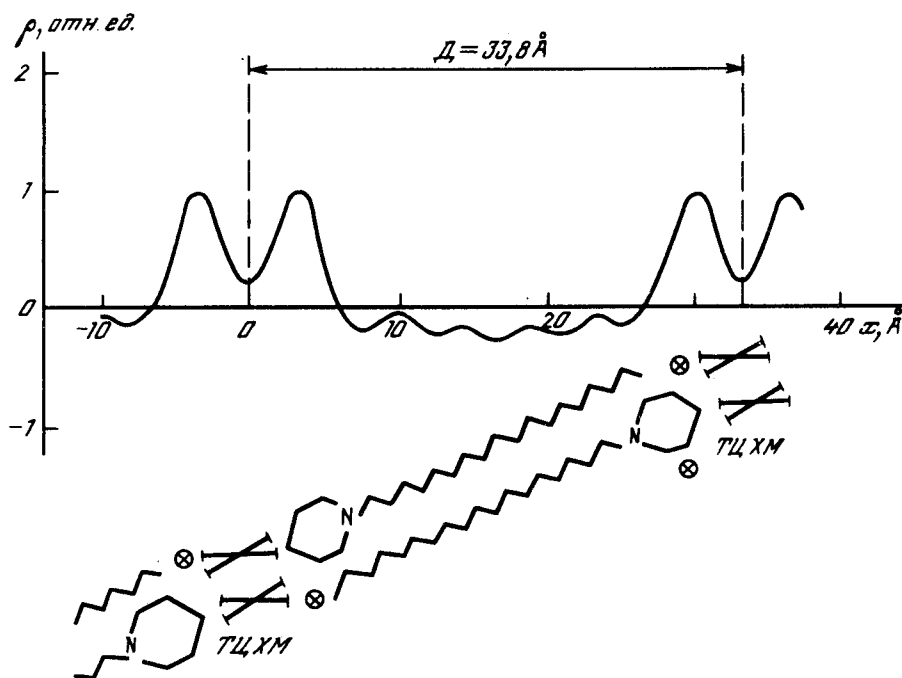


Рис. 3. Профиль электронной плотности $\rho(x)$ допированной Л-Б пленки ТЦХМ + N-пир $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ и разложение молекул в бислое. Крестики — ионы иода

Затем эти же образцы были помещены в бокс с насыщенными парами I. Через 1 — 2 секунды первоначально голубые пленки приобрели красный, а затем оранжевый цвет. Пленки стали "непроводящими", сопротивление увеличилось в 10^5 раз. От этих образцов были получены рентгенограммы (рис. 1), которые показали улучшение слоистого упорядочения в допированных пленках: зарегистрировано 7 рефлексов, период повторяемости в пленках ТЦХМ + N-пир $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ стал $D = 33,8 \pm 0,2 \text{ \AA}$, $R_c = 800 \text{ \AA}$, а в пленках ТЦХМ + N-пир C_{22}H_5 , $D = 38,0 \pm 0,2 \text{ \AA}$, $R_c = 700 \text{ \AA}$. С использованием интенсивностей рефлексов по методике изложенной в ² был рассчитан профиль электронной плотности поперек пленок (рис. 3). Максимум плотности в области "головок" молекул разделен на две части, что указывает на наличие двух рядов "головок", где расположены ионы иода. На функции Паттерсона присутствует пик 7 \AA , что коррелирует с величиной разрешения плотности на профиле. Под профилем приведено вероятное расположение молекул в допированных Л-Б пленках. Достигнутое разрешение профиля указывает на примерную перпендикулярную ориентацию молекул ТЦХМ и доказывает взаимопроникновение углеводородных "хвостов" молекул в соседних монослоях. Близкие значения периода повторяемости для недопированных Л-Б пленок позволяют предположить для них такую же упаковку молекул.

Отметим, что в нашей работе не контролировалась исходная степень окисления ТЦХМ, обусловленная технологией приготовления пленок, но показано, что молекулы ТЦХМ расположены в Л-Б пленках в упорядоченных рядах и образуют как бы нитевидные кристал-

лические образования. Интересно, что в ^{4, 6, 7}, где в ТЦХМ содержащих Л—Б пленках проводимость возникала только после допирования иодом, этот процесс сопровождался поворачиванием молекул ТЦХМ из горизонтального по отношению к плоскости пленки в вертикальное положение. У нас же ряды молекул уже в исходном недопированном иодом состоянии расположены вертикально, что имеет существенное значение.

Литература

1. Блинов Л.М. УФН, 1988, 155, 443.
2. Львов Ю.М., Фейгин Л.А. Кристаллография, 1987, 32, 800.
3. Ruaudel-Teixier A., Vandevyver M., Barraud A. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1985, 120, 319.
4. Belbouch B., Roullia M., Tournaric M. Thin Sol. Films, 1985, 134, 89.
5. Dhindsa A., Bryce M., Lloyd J., Petty M. Thin Sol. Films, 1988, 159.
6. Richard J., Vandevyver M., Lesieur P., Ruaudel-Teixier A., Barraud A. J. Chem. Phys., 1987, 88, 2428.
7. Barraud A. British Polimer J., 1987, 19, 409.

Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8 октября 1988 г.