

УДК 620.179.118 https://doi.org/10.32603/2071-8985-2022-15-1-5-13

Научная статья

Качественный и количественный анализ морфологии поверхности порфириновых пленок

Д. У. Беков¹, И. Б. Захарова¹, Н. М. Романов^{2,3}, М. А. Елистратова^{4⊠}

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия ² АО «Светлана-Полупроводники», Санкт-Петербург, Россия ³ Лаппеэнрантский технологический университет (LUT), Лаппеэнранта, Финляндия ⁴ Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия ¹⁰ marina.elistratova@mail.ioffe.ru

Аннотация. Проведен анализ морфологии поверхности тонких поликристаллических пленок тетрафенилпорфиринов – H₂TPP и ZnTPP, полученных методом вакуумной конденсации в квазиравновесных условиях. Применение аналитических методов для обработки изображений поверхности органических пленок, полученных с помощью растровой электронной микроскопии, позволило выявить не только качественные, но и численные характеристики структуры поликристаллических пленок: средний размер зерен, их распределение по размеру, наличие текстуры и характерные ориентации кристаллитов. Показано, что при конденсации в одинаковых условиях пленки тетрафенилпорфирина со свободным основанием H₂TPP имеют более выраженную текстуру и больший размер кристаллитов, чем ZnTPP, что связано с особенностями самоорганизации молекул. Показана применимость аналитических методов анализа изображений поверхности наноструктурированных пленок для получения информации о структуре и морфологии поверхности тонких органических пленок при вакуумной конденсации.

Ключевые слова: тетрафенилпорфирин, H₂TPP, ZnTPP, металлопорфирины, тонкие пленки, текстура, метод вакуумного напыления, растровая электронная микроскопия

Для цитирования: Качественный и количественный анализ морфологии поверхности порфириновых пленок / Д. У. Беков, И. Б. Захарова, Н. М. Романов, М. А. Елистратова // Изв. СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2022. Т. 15, № 1. С. 5–13. doi: 10.32603/2071-8985-2022-15-1-5-13.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Original article

Qualitative and quantitative analysis of porphyrin films surface morphology

D. U. Bekov¹, I. B. Zakharova¹, N. M. Romanov^{2,3}, M. A. Elistratova^{4⊠}

¹ Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Saint Petersburg, Russia

² JSC Svetlana-Semiconductors, Saint Petersburg, Russia

³ LUT University, Lappeenranta, Finland

⁴ loffe Institute, Saint Petersburg, Russia

[™]marina.elistratova@mail.ioffe.ru

Abstract. The surface morphology of tetraphenylporphyrin thin polycrystalline films – H_2 TPP and ZnTPP obtained by vacuum condensation under quasi-equilibrium conditions is analyzed by sc. The use of analytical methods for processing images of the organic films surface obtained by standard methods, allows to identify not only qualitative, but also quantitative characteristics of the polycrystalline films structure: the average grain size, grain size distribution, the presence of texture and characteristic of crystallites orientations. It is shown that free based H_2 TPP tetraphenylporphyrin films have a more pronounced texture and a larger crystallite size than ZnTPP, which is due to the peculiarities of self-organization of molecules, if condensation occurs under the same conditions. The applicability of this method of image analysis for obtaining information about the structure and morphology of the surface of thin organic films during vacuum condensation is shown.

Keywords: tetraphenylporphyrin, H₂TPP, ZnTPP, metalloporphyrins, thin films, texture, vacuum deposition method, scanning electron microscopy

For citation: Bekov D. U., Zakharova I. B., Romanov N. M., Elistratova M. A. Qualitative and quantitative analysis of porphyrin films surface morphology // LETI Transactions on Electrical Engineering & Computer Science. 2022. Vol. 15, no. 1. P. 5–13. doi: 10.32603/2071-8985-2022-15-1-5–13.

Conflict of interest. The authors declare no conflicts of interest.

В настоящий момент органические материалы на основе тетрафенилпорфиринов широко применяются в различных областях микро- и наноэлектроники для создания свето- и фотодиодов, сенсорных датчиков, солнечных элементов и других устройств [1], [2]. Использование органических полупроводников дает возможность создавать гибкие, легкие, прозрачные [3], но при этом эффективные и недорогие приборные структуры. Среди прочих известных органических материалов широкое применение для этих целей нашли металлопорфирины и их молекулярные комплексы. Стоит отметить их способность к образованию донорно-акцепторных комплексов уже в растворе, что позволяет значительно упростить технологию их изготовления [4].

Порфирины – тетрапирольные циклические соединения, в основе которых лежит молекула порфина. Порфин образован четырьмя пиррольными кольцами, объединенными метинными мостиками в общую систему сопряжения, которую часто называют π -системой, что обусловливает основные свойства данного класса структур – высокую степень поглощения света и наличие донорных свойств [5]. Наиболее вероятный сценарий практического применения органических материалов – это использование тонких пленок, получаемых промышленными методами, например методом термического напыления [6].

В настоящее время структуры и морфология тетрафенилпорфириновых пленок изучены достаточно подробно с использованием методов оптической, растрово-электронной спектроскопии и энергодисперсионного микроанализа [7]–[9]. В этих и других работах показано значительное влияние кристаллической структуры пленок на их физические и оптические свойства. Однако до сих пор анализ морфологии поверхности таких объектов остается в основном качественным, что существенно затрудняет оптимизацию технологии получения тонких пленок с заданными определенными параметрами структуры. Изучение морфологии поверхности пленок с помощью программ анализа изображения позволяет выявить не только качественные, но и численные характеристики структуры поликристаллических пленок – средний размер зерен, их распределение по размеру, наличие текстуры, характерные ориентации кристаллитов и т. п.

Методика эксперимента. Тонкие пленки 5,10,15,20-тетрафенилпорфиринов H₂TPP и ZnTPP были получены методом вакуумного напыления (модифицированным методом горячей стенки) в квазиравновесных условиях при низком пересыщении пара и интенсивном обмене между конденсатом вещества и его паровой фазой [10]. Были изучены пленки толщиной 200...600 нм, полученные в вакууме 10⁻⁶ торр на различных подложках: стекло с покрытием оксида индия-олова (ІТО) (аморфные проводящие); кремний (111) с дырочной электропроводностью, легированный бором (КДБ-10) (кристаллические полупроводниковые); свежий скол слюды, КВr (диэлектрические). Температура испарителя и подложки варьировалась в диапазонах 573...673 и 473...523 К соответственно. Значения температуры испарителя и подложки подбирались с учетом процессов самоорганизации при росте пленок. Температура конденсации поддерживалась примерно на 100 К ниже температуры испарителя. Во время напыления повышалась температура подложки, что создавало условия для рекристаллизации и улучшения структуры пленки из-за поверхностной миграции и реиспарения дефектных участков и докритических зародышей.

Скорость роста пленок составляла 1...2 нм/с. Для исследования морфологии поверхности полученных образцов использовался растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6390 с предельным разрешением 3 нм. Состав пленок в выбранных областях исследовали с помощью энергодисперсионной приставки микроанализа к растровому электронному микроскопу Oxford INCA Energy с предельной чувствительностью 0.1 вес%.

В качестве материала референса для проверки процедуры численного анализа морфологии поверхности с помощью программного обеспечения были использованы пленки сульфида свинца толщиной 0.8 мкм на слюде, полученные тем же методом горячей стенки, так как такие пленки имеют ярко выраженную текстуру и понятный рельеф. Нами был выбран стандартный маршрут работы с изображениями [11], а именно исследование изображений на основе последовательного применения различных приемов обработки и анализа.

Первый этап анализа морфологии поверхности сводился к получению наилучшего изображения и выявления границ раздела с помощью изменения контраста и яркости изображения, а также с применением различных инструментов анализа. На втором этапе проводился анализ полученного изображения, т. е. обработка данных растровой электронной микроскопии математическими алгоритмами для получения отдельных характеристик, изучения объектов в поле изображения, выделения некоторых количественных параметров. Анализ проводился программами ImageJ и GIMP, которые представляют собой средства обработки изображений, изначально созданные для количественного анализа биологических изображений, полученных с помощью микроскопов. Выделяя интересующие нас группы пикселей с определенным значением, программа позволяет вычислять некоторые статистические показатели в нашей области интересов (площади, расстояния, углы объектов поликристаллической пленки).

Третий этап сводится к параметрическому анализу изображения, с выделением численной (количественной) информации и преобразования полученных результатов в визуализированную информацию. Полученные данные были использованы для анализа текстуры пленки.

В нашем исследовании мы поставили задачу количественно сравнить средний размер зерен и их преимущественную ориентацию для пленок различных тетрафенилпорфиринов. Для достижения этих целей были проанализированы данные РЭМ для пленок H₂TPP и ZnTPP на кремнии (111).

Экспериментальные результаты и их анализ. На рис. 1 приведены данные РЭМ для тестового реперного образца – пленки PbS толщиной 1 мкм с ярко выраженной текстурой: а – исходное изображение поверхности пленки PbS, полученное методом РЭМ: б – изображение поверхности пленки PbS после 1-го этапа аналитической обработки; в – сопоставление а и б; г – преобразование б в эллипсы. Визуальный анализ показывает, что поверхность представляет собой скопление тетраэдров и имеет текстуру в направлении (111), где кубические кристаллиты ориентированы осью (111) перпендикулярно плоскости подложки. Полученные после 2-го этапа изображения были представлены в виде модельных полюсных фигур – эллипсов, для которых были определены следующие параметры: площадь, длина больших и малых полуосей, ориентация большой полуоси.



Puc. 1: а – исходное изображение поверхности пленки PbS; б – изображение поверхности пленки PbS после 1-го этапа обработки; *в* – сопоставление *а* и б; *г* – преобразование б в эллипсы
Fig. 1: a – the initial image of the PbS film surface; б – the image of the PbS film surface after the 1st stage of the image processing; *в* – the comparison of *a* and б; *г* – the transformation of б into ellipses







.....



их средней площади (*a*) и по углам больших осей модельных полюсных фигур (*б*). Распределение

частиц по размерам отличается от нормального (гауссова) распределения и не является случайной величиной. Отмечаются два максимума с площадями частиц ~0.25 и ~1 мкм² [12].

Анализ углового распределения модельных эллипсов дает ярко выраженную угловую зависимость, что определяет высокую степень текстурированности пленки, совпадающую с результатом визуального анализа образца. Положения осей углов с наибольшим числом ориентированных вдоль них частиц (10, 70, 120, 180°) отличаются на ~60°, что соответствует текстуре в направлении (111). Кроме того, отмечается значительный промежуточный максимум примерно посередине (под углом ~100°) между максимумами при 70 и 120...130°.

Таким образом, анализ модельной крупнокристаллической текстурированной пленки показывает применимость выбранного метода для анализа изображений поликристаллических пленок, что позволяет получить адекватную информацию о размерах кристаллитов, их распределении и о степени текстурирования пленки.



Рис. 3: а – изображение поверхности пленки H₂TPP, полученное с помощью РЭМ; δ – совмещение слоев с эллипсами и разделенных зерен H₂TPP *Fig. 3: a* – the SEM image of the H₂TPP film surface; δ – the combination of layers with ellipses and separated H₂TPP crystallites



ис. 4. Диаграммы распределения числа частиц для тонкой пленки H_2 ГРР: *a* – по средней площади, *б* – по углам больших осей модельных полюсных фигур *Fig.* 4. Number of particles distribution diagrams for H_2 TPP thin film: *a* – over the average area;

 δ – at the angles of the large axes of the model pole figures

Анализ морфологии поверхности пленок H_2TPP и ZnTPP. По аналогичному алгоритму был проведен анализ изображений пленки H_2TPP . На рис. 3, *а* и *б* приведены результаты исследования морфологии поверхности пленки безметального тетрафенилпорфирина H_2TPP , где *a* – исходное изображение поверхности пленки H_2TPP по данным PЭM; *б* – совмещение слоев с эллипсами и разделенными частицами H_2TPP .

Как показано на рис. 4, *а* средний размер кристаллитов составляет 0.1...0.2 мкм. Размеры кристаллитов убывают по закону, близкому к экспоненциальному. Математическая обработка распределе-

a

ния преимущественной ориентации модельных объектов на образце выявила четко выраженную текстуру, а именно наличие преимущественной ориентации по двум осям, повернутым относительно друг друга на угол около 105° (рис. 4, δ). Эти результаты соответствуют результатам [12], где методом рентгеновской дифрактометрии показано, что при данном методе конденсации пленки имеют триклинный тип сингонии кристаллитов.

На рис. 5 и 6 представлены результаты аналогичного анализа для пленки другого типа – металлопорфирина ZnTPP. Средний размер зерен пленки, полученной при тех же условиях, что и

б



Рис. 5: а – изображение поверхности пленки ZnTPP, полученное с помощью РЭМ; δ – совмещение слоев с эллипсами и разделенных зерен ZnTPP *Fig. 5: а* – the SEM image of the ZnTPP film surface; δ – the combination of layers with ellipses and separated ZnTPP crystallites



Рис. 6: Диаграммы распределения числа частиц для тонкой пленки ZnTPP: *a* – по средней площади; *б* – по углам больших осей модельных полюсных фигур



для первой пленки, существенно меньше и имеет больший разброс по площади зерна. Существенные отличия наблюдаются для данных углового распределения модельных полюсных фигур. Хотя ориентация кристаллитов не полностью случайная (в этом случае фигура на рис. 6, б представляла бы собой полуокружность), текстура пленки выражена гораздо слабее, чем в случае конденсации безметального порфирина. Такое различие может быть объяснено на основе теоретических данных по самоорганизации порфиринов, полученных методом квантово-химических расчетов [7]. Показано, что при начальных стадиях роста пленки самоорганизация тримеров (структур из трех нековалентно-связанных комплексов молекул) имеет различный характер для порфиринов H₂TPP и ZnTPP. При этом первый материал склонен образовывать линейные структуры (наностержни), срастание которых приводит к формированию крупных кристаллитов с определенной ориентацией. В противоположность этому, для ZnTPP основным, энергетически выгодным состоянием тримера является структура, способствующая разрастанию планарных кристаллитов с хаотической ориентацией.

Выводы. Таким образом, в результате исследования были получены образцы тонких пленок тетрафенилпорфиринов на кремнии методом вакуумного напыления в квазизамкнутом объеме и была изучена морфология их поверхности. Численный анализ результатов РЭМ позволил выявить не только качественные характеристики структуры поликристаллических пленок, но и количественные - средний размер зерен, их распределение по размеру, наличие текстуры и характерные ориентации кристаллитов [13]. В результате получены новые данные о структуре тетрафенилпорфириновых пленок и показана применимость предложенного метода анализа изображений для получения информации о самоорганизации пленок порфиринов при вакуумной конденсации. Показано, что при конденсации в квазиравновесных условиях пленки свободного тетрафенилпорфирина H₂TPP, в отличие от ZnTPP, проявляют способность к самоорганизации в крупные линейные текстурированные структуры, срастающиеся между собой под углами около 105°. Полученные результаты хорошо согласуются с данными квантово-химических расчетов о различных типах самоорганизации молекулярных структур на начальных стадиях роста H₂TPP и ZnTPP [13].

Список литературы

1. Suzuki A., Nishimura K., Oku T. Effects of germanium tetrabromide addition to zinc tetraphenyl porphyrin/fullerene bulk heterojunction solar cells // Electron. 2014. Vol. 3, no. 1. P. 112–121.

2. Peumans P., Yakimov A., Forrest S. R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells // J. of Appl. Physics. American Institute of Physics AIP, 2003. Vol. 93, no. 7. P. 3693–3723.

3. Flexible transparent conducting electrodes based on metal meshes for organic optoelectronic device applications: A review / H. B. Lee, W.-Y. Jin, M. M. Olvhal, N. Kumar, J. W. Kang // J. of Materials Chemistry C. Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 7, no. 5. P. 1087–1110.

4. New possibilities of the porphyrin application. Galvanic covers / O. A. Golubchikov, A. V. Larionov, A. V. Balmasov, A. S. Semeikin // Macroheterocycles. 2014. Vol. 7, no. 3. P. 225–232.

5. Walter M. G., Rudine A. B., Wamser C. C. Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells // J. Porphyr. Ins and Phthalocyanines. World Scientific Publishing Co. Pte Ltd. 2010. Vol. 14, no. 9. P. 759–792.

6. Zeyada H. M., El-Nahass M. M., Ali M. A. Transport mechanisms and photovoltaic properties of zinc tetraphenylporphyrin/n-type silicon heterojunction solar cell // The European Physical J. – Appl. Physics. 2011. Vol. 56, no. 1. P. 10201.

7. Elistratova M. A., Zakharova I. B., Kvyatkovskii. Self-organization features of tetraphenylporphyrins according to quantum chemical calculations // Macroheterocycles. 2019. Vol. 12, no. 4. P. 370–374.

8. Diethynyl-Zn-porphyrin-based assemblies: Optical and morphological studies of nanostructured thin films / I. Fratoddi, C. Battocchio, R. D'Amato, G. P. Di Egidio, L. Ugo, G. Polzonetti, M. V. Russo // Mater. Sci. Eng. C. Elsevier BV, 2003. Vol. 23, no. 6–8. P. 867–871.

9. Li Y., Han W. W., Liao M. X. Spectroscopic and crystal structural analyses of zinc (II) tetraphenylporphyrin Jaggregates // Acta Phys.-Chim. Sin. 2009. Vol. 25, no. 12. P. 2493–2500.

10. Романов Н. М., Захарова И. Б. Состав и структура тонких пленок на основе металлопорфириновых комплексов // Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2018. Т. 11, вып. 4. С. 34–46.

11. Коротков К. Г., Крылов Б. А. Параметрический анализ полутоновых изображений // Науч.-техн. вестн. информационных технологий, механики и оптики. 2002. Т. 20, № 2. С. 153–155.

12. Структура тонких пленок ZnTPP, ZnTPP-C60 и влияние рентгеновского излучения на их фотолюминесценцию / Н. М. Романов, И. Б. Захарова, М. А. Елистратова, Э. Лахдеранта // Науч.-техн. ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2018. Т. 11, № 2. С. 26–40. 13. Беков Д. У. Анализ морфологии поверхности тонких органических пленок, полученных методом вакуумного напыления: выпускная квалиф. работа бакалавра. СПб., 2020. 345 с.

Информация об авторах

Беков Джон Усманович – Высшая инженерно-физическая школа, СПбПУ. Email: bekov-d@yandex.ru

Захарова Ирина Борисовна – канд. физ.-мат. наук, доцент, доцент Высшей инженерно-физической школы, СПбПУ.

E-mail: irinab.zakharova@gmail.com https://orcid.org/0000-0002-3994-6739

Романов Николай Михайлович – канд. физ.-мат. наук, начальник физико-химической лаборатории AO «Светлана-Полупроводники», Санкт-Петербург, LUT University, Лаппеенранта, Финляндия.

E-mail: nikromanov.90@gmail.com https://orcid.org/0000-0002-7814-7569

Елистратова Марина Анатольевна – канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник лаборатории нелинейных оптических и фотоэлектрических явлений в полупроводниках, Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН.

E-mail: marina.elistratova@mail.ioffe.ru https://orcid.org/0000-0002-1573-1151

References

1. Suzuki A., Nishimura K., Oku T. Effects of germanium tetrabromide addition to zinc tetraphenyl porphyrin/fullerene bulk heterojunction solar cells. Electron. 2014. Vol. 3, no. 1. P. 112–121.

2. Peumans P., Yakimov A., Forrest S. R. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. J. of Appl. Phys., 2003. Vol. 93, no. 7. P. 3693–3723.

3. Lee H. B., Jin W.-Y., Olvhal M. M., Kumar N., Kang J. W. Flexible transparent conducting electrodes based on metal meshes for organic optoelectronic device applications: A review // J. of Materials Chemistry C. Royal Society of Chemistry. 2019. Vol. 7, no. 5. P. 1087–1110.

4. Golubchikov O. A., Larionov A. V., Balmasov A. V., Semeikin A. S. New possibilities of the porphyrin application. Galvanic covers // Macroheterocycles. 2014. Vol. 7, no. 3. P. 225–232.

5. Walter M. G., Rudine A. B., Wamser C. C. Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells. J. of Porphyrins and Phthalocyanines. 2010. Vol. 14, no. 9. P. 759–792.

6. Zeyada H. M., El-Nahass M. M., Ali M. A. Transport mechanisms and photovoltaic properties of zinc tetraphenylporphyrin/n-type silicon heterojunction solar cell. The European Physical J. – Appl. Physics. 2011. Vol. 56, no. 1. P. 10201.

7. Elistratova M. A., Zakharova I. B., Kvyatkovskii, Self-organization features of tetraphenylporphyrins according to quantum chemical calculations. Macroheterocycles. 2019. Vol. 12, no. 4. P. 370–374.

8. Fratoddi I., Battocchio C., D'Amato R., Di Egidio G. P., Ugo L., Polzonetti G., Russo M. V. Diethynyl-Zn-porphyrinbased assemblies: Optical and morphological studies of nanostructured thin films. Materials Science and Engineering: C, Elsevier BV. 2003. Vol. 23, no. 6–8. P. 867–871.

9. Li Y., Han W. W., Liao M. X. Spectroscopic and crystal structural analyses of zinc (II) tetraphenylporphyrin Jaggregates. Acta Phys.-Chim. Sin. 2009. Vol. 25, no. 12. P. 2493–2500.

10. Romanov N. M., Zakharova I. B. Composition and structure of thin films based on metalloporphyrin complexes. Scientific and Technical Bulletin of St. Petersburg State Polytechnic University. Physical and mathematical sciences. 2018. Vol. 11, Iss. 4. P. 34-46. (In Russ.)

11. Korotkov K. G., Krylov B. A. Parametric analysis of halftone images, scientific and technical. J. of Information Technologies, Mechanics and Optics. 2002. Vol. 20, no. 2. P. 153–155. (In Russ.).

12. Romanov N. M., Zakharova I. B., Elistratova M. A., Lähderanta E. The structure of ZnTPP, ZnTPP-C60 thin films and x-ray effect on their photoluminescence. St. Petersburg Polytechnic University J. Physics and Mathematics. 2018. Vol. 11, no. 2. P. 26–40. (In Russ.).

13. Bekov D. U. The surface morphology analysis of thin organic films obtained by vacuum deposition, bachelors work. Saint Petersburg, 2020. P. 3–45. (In Russ.).

Information about the authors

Dzhon U. Bekov, Higher School of Engineering Physics, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University. Email: bekov-d@yandex.ru

Irina B. Zakharova, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Higher school of engineering physics, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: irinab.zakharova@gmail.com https://orcid.org/0000-0002-3994-6739

Nikolai M. Romanov, Cand. Sci. (Phys.-Math.), head of the physico-chemical laboratory, JSC Svetlana-Semiconductors, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland.

E-mail: nikromanov.90@gmail.com

https://orcid.org/0000-0002-7814-7569

Marina A. Elistratova, Cand. Sci. (Phys.-Math.), Photoelectric and nonlinear optical phenomena in semiconductors, Ioffe Institute.

E-mail: marina.elistratova@mail.ioffe.ru https://orcid.org/0000-0002-1573-1151

Статья поступила в редакцию 20.10.2021; принята к публикации после рецензирования 25.11.2021; опубликована онлайн 30.01.2022.

Submitted 20.10.2021; accepted 25.11.2021; published online 30.01.2022.