

УДК 539.2:543.42:544.22:548.3

## ТОНКАЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И МИКРОМОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК 1,3,5-ТРИАМИНО-2,4,6-ТРИНИТРОБЕНЗОЛА, 1,1-ДИАМИНО-2,2-ДИНИТРОЭТИЛЕНА И БЕНЗОТРИФУРОКСАНА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

© 2023 г. А. В. Станкевич<sup>а</sup>, \*, А. В. Соболевская<sup>а</sup>, А. Н. Грецова<sup>а</sup>, М. С. Стрельцова<sup>а</sup>, О. А. Фролова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский НИИ технической физики имени академика Е.И. Забабахина, Снежинск, 456770 Россия

\*e-mail: A.V.Stankevich@vniitf.ru

Поступила в редакцию 12.01.2023 г.

После доработки 20.03.2023 г.

Принята к публикации 20.03.2023 г.

Проведены исследования структуры тонких пленок различной толщины из бензотрифуроксана, 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола и 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена, полученных методом кристаллизации из газовой фазы на различных подложках: алюминия, полиэтилентерефталата, подпергамента, кварцевого стекла, полимерной смолы, кремния и сапфира. Проведена предварительная подготовка газообразных продуктов, которые были получены методом термовакuumной сублимации. Установлено, что молекулярное строение получаемых тонких пленок соответствует исследуемым веществам. Определена текстура пленок. В основной массе их морфология определяется частицами, имеющими столбчатую форму, неравновесную огранку и развитую поверхность. Измерения проводили методами рентгеновской дифрактометрии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопии, спектрофотометрии в видимой, ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областях, оптической и электронной микроскопии. Проведены исследования топологии поверхности и электронных свойств полученных текстурированных пленок.

**Ключевые слова:** структура поверхности, текстура, микроморфометрические характеристики, габитус, микродисторсия, сверхчистые вещества, бензотрифуроксан, 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензол, 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, эпитаксия, газофазное осаждение, спектральные свойства.

DOI: 10.31857/S1028096023100205, EDN: PWYIGZ

### ВВЕДЕНИЕ

Фундаментальные основы процессов кристаллизации веществ из газовой фазы [1] имеют практическое значение при изготовлении сверхчистых материалов и различных калибровок для физико-химических методов анализа, отвечающих определенным требованиям, предъявляемым к геометрическим размерам, чистоте и структуре. В данном направлении пробоподготовка в виде тонких пленок, содержащих несколько десятков или сотен молекулярных слоев, актуальна для изучения склонности веществ к образованию различного вида текстуры: молекулярной и/или кристаллической. Кроме того, получение сверхчистых веществ позволяет верифицировать физико-математические модели, построенные из первых принципов без учета примесей и текстуры, для понимания природы строения и взаимо-

связи структуры со свойствами. Практическое приложение данных работ обусловлено необходимостью развития микроэлектронной базы и полупроводниковых устройств [2], а также построения моделей инициирования химических превращений в веществах [3].

В настоящей работе интерес, проявленный к формированию молекулярных кристаллов энергоемких соединений из газовой фазы, обусловлен прежде всего возможностью получения сверхчистых образцов равновесной огранки, а также высокодефектных образцов и калибровок для различных методов анализа. Очевидно, что параметры технологических процессов, в которых получают сверхчистые бездефектные вещества и высокодефектные кристаллические образования, могут существенно различаться. Известные работы по исследованию свойств и морфологии энергетиче-

ческих веществ [4–7], полученных методом осаждения из газовой фазы, указывают на формирование кристаллических структур, образованных по большей части сростками частиц, имеющих неравновесную огранку. Авторы [4–6] указывают на возможность изменения некоторых энергетических свойств за счет наблюдаемых структурных изменений – формирования дефектов различной природы.

Стоит отметить, что в значительной степени отклонения кристаллической структуры от равновесного состояния в процессах кристаллизации из газовой фазы обусловлены множеством термодинамических, молекулярно-кинетических и структурно-физических параметров, среди которых немаловажную роль играют материал и строение подложки. Зачастую микроискажения (микродисторсия) кристаллической структуры и трансляционной симметрии (блочного строения) вещества формируются за счет различия параметров элементарной ячейки материалов подложки и субстрата. Тем не менее прямой учет дальнедействующих сил и образование текстуры при росте кристаллов так же важны, как и химический состав исходного вещества. Поэтому при получении веществ заданной структуры и химического состава поле анализируемых параметров в значительной степени расширяется.

## ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Тонкие пленки различной толщины из бензотрифуроксана (БТФ), 1,3,5-триамино-2,4,6-тринитробензола (ТАТБ) и 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена (ДАДНЭ) были получены методом кристаллизации из газовой фазы на различных подложках: алюминия, меди, полиэтилентерефталата, подпергамента, кварцевого стекла, полимерной смолы, кремния и сапфира.

Предварительную подготовку газообразных продуктов, которые были получены методом термовакuumной сублимации в ячейках Кнудсена, проводили с минимальной степенью переохлаждения. Температуру в зоне кристаллизации контролировали в диапазоне от 20 до 30°C. Снижения вклада влаги в процесс кристаллизации достигали путем предварительной подготовки высоковакуумных ростовых камер с помощью отжига при температурах до 150°C и выдерживании в вакууме при давлении ниже  $10^{-7}$  Па.

Внешний вид образцов, полученных при исследованиях технологии изготовления тонких пленок молекулярных кристаллов энергоемких соединений, различался по цвету: образцы, содержащие БТФ, имели белый и бледно-розовый цвет, а ТАТБ и ДАДНЭ – оттенки желтого.

Стоит отметить, что при увеличении толщины слоя вещества в процессе напыления на подлож-

ку растут микронапряжения в зоне контакта подложки и слоя вещества после извлечения пленок, что через непродолжительное время в случае фиксации краев пленки приводит к локальному отслаиванию и появлению характерных полос на поверхности слоя вещества. Если пленка находится в свободном состоянии, то она скручивается, и отслаивание не происходит. В данном случае отслаивание не приводит к растрескиванию. Подобная картина наблюдается при локальности анализа более 3 мм, т.е. методами статической фоторегистрации.

Подготовленные образцы диаметром от 25 до 100 мм позволяют выполнять прямые измерения электронного строения, текстуры и зонной структуры веществ разными методами. Применение различных сочетаний методик рентгеновского рассеяния и дифракции, спектроскопии и микроскопии, дало возможность получить достаточную информацию для предварительных оценок влияния структуры на свойства.

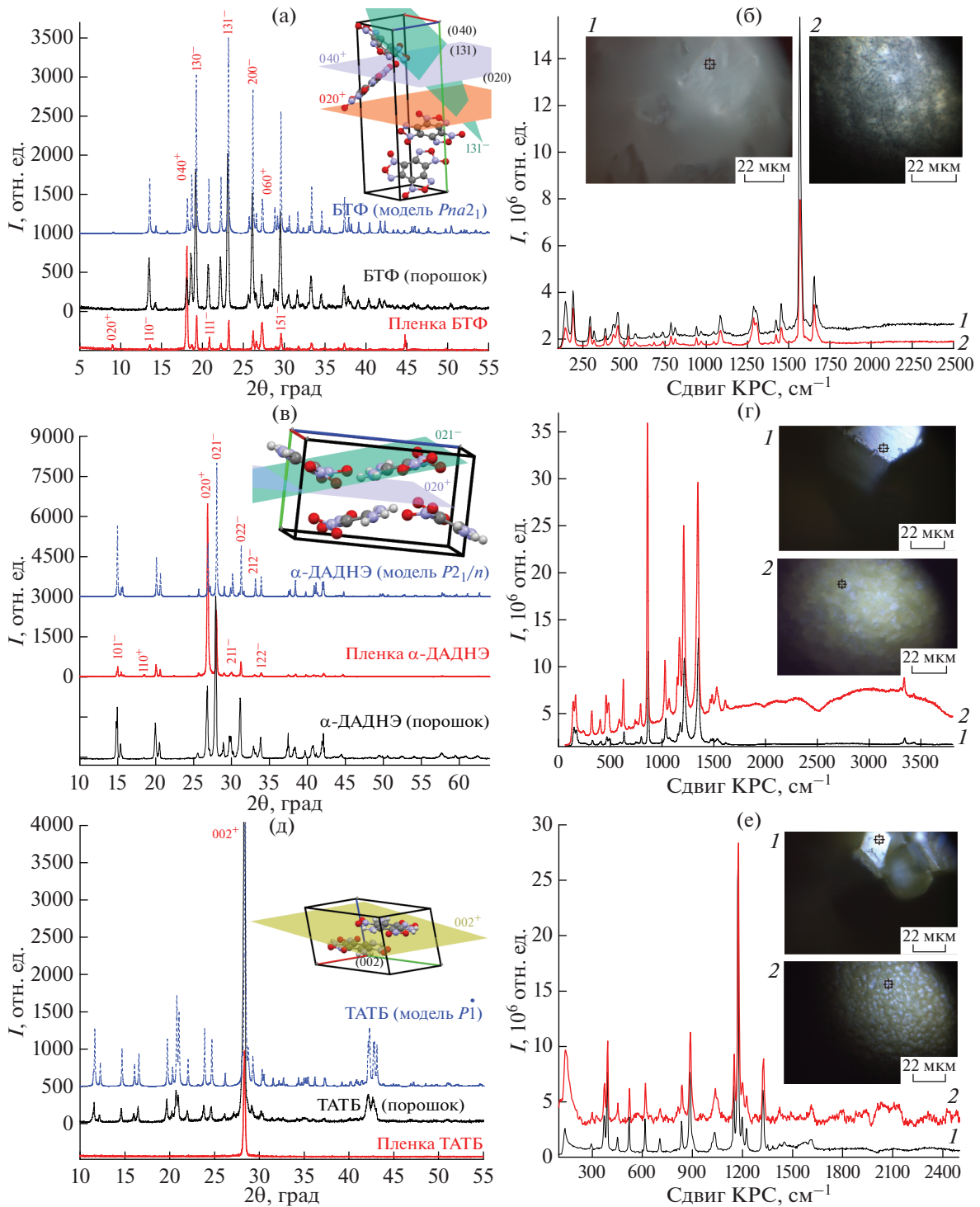
В работе измерения проводили методами рентгеновской дифрактометрии (ARL X'TRA, ThermoFisher), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), поверхностного картирования и отражения (Интегра-Спектра, НТ-МДТ), ИК-фурье-спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (Perkin Elmer), спектروفотометрии в видимой, ультрафиолетовой и ближней инфракрасной областях (УФ-Вид-БИК-спектrophотометрии) (Perkin Elmer), оптической (Leica) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) (Lyra, Tescan).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### *Химический состав, молекулярная и кристаллическая структура пленок*

Исследования химического состава, молекулярного строения и фазового анализа проводили методами ИК-фурье-спектроскопии, спектроскопии КРС и рентгеновской дифрактометрии. В ходе исследований существенных отклонений спектральных данных, указывающих на изменение молекулярного строения изготовленных образцов пленок, по сравнению с исходными продуктами не зафиксировано (рис. 1, 2). Полученные ИК-фурье-спектры и спектры КРС исследуемых веществ сильно коррелируют (95–98%) со спектрами известных чистых порошкообразных веществ [8–15] в части положения основных полос поглощения. Это свидетельствует о целостности молекулярного строения исследуемых веществ в виде тонких пленок и идентичности их химического состава.

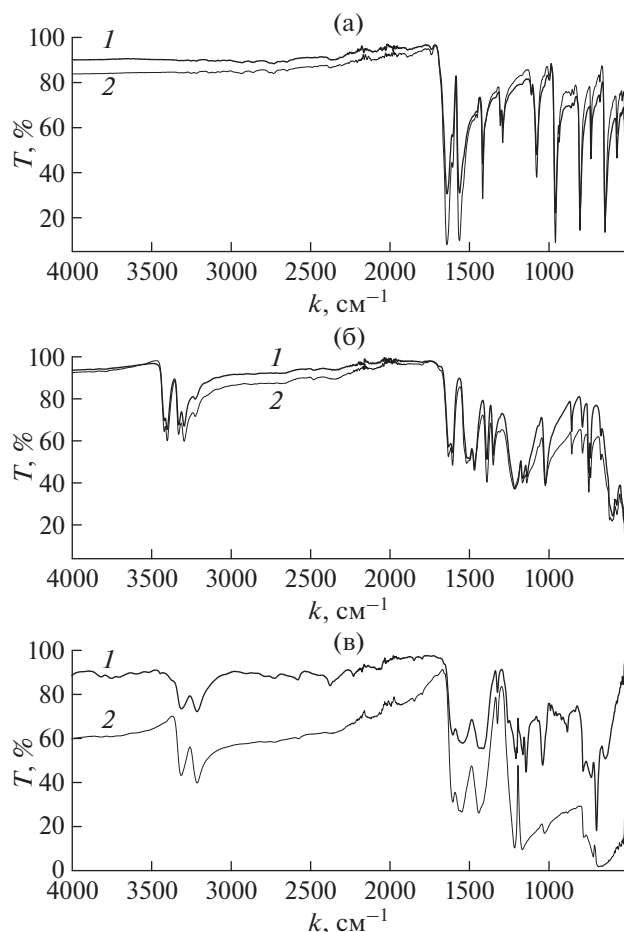
Стоит также отметить, что авторы не исключают присутствия продуктов частичного молекулярного распада в образцах при протекании процесса



**Рис. 1.** Дифрактограммы и структуры образцов БТФ (а), ДАДНЭ (в), ТАТБ (д) и спектры КРС (длина волны 532 нм) порошков (1) и пленок (2) БТФ (б),  $\alpha$ -ДАДНЭ (г), ТАТБ (е). На вставках – фотографии поверхности пленок и частиц порошка в местах регистрации сигнала КРС, полученные с помощью оптического микроскопа.

кристаллизации из газовой фазы на подложке. Выявленные отклонения в данных ИК-фурье-спектроскопии могут быть причиной различных процессов, в том числе изменения химического

состава, а также текстуры, образовавшейся в процессе изготовления образцов. Данный факт требует дальнейшей проработки и более детального анализа спектральных свойств с привлечением



**Рис. 2.** ИК-фурье-спектры пленок (1) БТФ (а),  $\alpha$ -ДАДНЭ (б) и ТАТБ (в) в сравнении с порошкообразными веществами (2).

расчетно-теоретических моделей, и постановки других экспериментов.

В дальнейшем планируется провести исследование методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии, а также теоретическими методами квантово-химического анализа для разделения влияния химических примесей и структуры на спектральные свойства пленок.

Методами КРС и рентгеновской дифрактометрии была зарегистрирована кристаллическая текстура (рис. 1в, 1г) в образцах пленок из ДАДНЭ, однако отклонений в молекулярном строении выявлено не было (рис. 2б). При высоких температурах паров (более  $140^\circ\text{C}$ ) появляются различные полиморфные модификации.

Данные спектроскопии (рис. 1е, 2в) и дифракции (рис. 1д) пленок ТАТБ существенно отличаются по интенсивности отражения электромагнитного излучения от чистых порошкообразных веществ в рентгеновском, инфракрасном и видимом диапазонах, что, вероятно, свидетельствует о

проявлении как кристаллической, так и молекулярной текстуры. В текстурированной по грани (002) пленке ТАТБ отчетливо просматривается плоскостная деформация групп  $\text{NH}_2$  и деформация связи  $\text{C}-\text{NO}_2$ , о чем свидетельствует увеличение максимумов полос поглощения  $697, 780 \text{ cm}^{-1}$ , а также большое разрешение дублета  $1270-1240 \text{ cm}^{-1}$ . Связано это, по-видимому, с постановкой эксперимента, нарушенного полного внутреннего отражения и подготовкой образцов к исследованию в виде пленок. В результате происходила поверхностная, а не объемная регистрация спектров тонких плоскопараллельных слоев ТАТБ подобно регистрации спектров на просвет, что позволило разрешить ряд пиков полос поглощения и более точно определить их положение в сравнении со спектрами объемных порошков (рис. 2в). При выполнении измерений авторами было отмечено проявление как молекулярной, так и кристаллической текстуры.

Проведенные исследования тонкой кристаллической структуры пленок методом порошковой рентгеновской дифрактометрии показали идентичность кристаллографической системы образцов, полученных методами эпитаксии, и порошков (рис. 1). Однако было установлено, что образцы, полученные методом термовакуумного испарения и десублимации на алюминийевую подложку, склонны к образованию кристаллической текстуры (ТАТБ {002}; БТФ {040};  $\alpha$ -ДАДНЭ {101}, {021}), причем текстура является комплексной величиной (может иметь знак “+” и “-”) и остается в образцах, подверженных измельчению в агатовой ступке. Текстура может влиять на некоторые свойства вещества, в том числе и спектральные.

Методом спектрофотометрии в УФ-диапазоне получены электронные спектры (рис. 3) исследуемых образцов и определены основные энергетические уровни кристаллического состояния вещества. Проводили анализ адсорбции электромагнитного излучения по результатам измерения пропускания и многократного полного внутреннего отражения от тонких пленок вещества и подложки. Стоит отметить, что зонная структура кристаллов некоторых веществ, полученных в виде пленок на поверхности подложки, имеет неоднородную конфигурацию. Например, кристаллы ТАТБ в своей основе можно отнести к полупроводникам, однако запрещенная зона может быть разбита на участки с различной кинетикой движения электронов (рис. 3).

В целом по результатам исследования электронных спектров можно сделать вывод, что БТФ является диэлектриком. Однако  $\alpha$ -ДАДНЭ и ТАТБ могут проявлять свойства полупроводников, по-видимому, из-за наличия плотных сеток водородных связей, обеспечивающих транспорт

электронов и снижение энергетического барьера в запрещенной зоне ( $E_g$ ). В табл. 1 приведены результаты структурного анализа исследуемых образцов.

На начальном этапе обработка картины дифракции рентгеновских лучей на тонких пленках ТАТБ, БТФ и ДАДНЭ выполнена методом Ле Беля [23] и Паули [24] без учета молекулярного и атомного строения вещества. Далее структура была уточнена методом Ритвельда [25], затем с помощью процедуры Whole Powder Pattern Modelling (WPPM) [26]. После выявления первичных признаков изменения молекулярного строения произведен квантово-химический анализ на предмет оптимизации геометрии молекул при конкретных температурах. Далее в алгоритм метода Ритвельда и WPPM внедрен цикл квантовой обработки и создан скрипт в программе GNU Octave [27], проведен полный анализ всех дифрактограмм сопряженным методом [28, 29]. Вклад текстуры учитывали при разложении структурного фактора рассеяния на сферические гармоники и методом построения сверхъячейки.

Принятые начальные условия для расчета дифрактограмм рентгеновских лучей: кристаллографическая модель – результат первичного рентгеноструктурного анализа [16–22], источник излучения – рентгеновская трубка с медным анодом ( $\text{CuK}_{\alpha 1}$ ,  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), детектор полупроводниковый, профильная функция Псевдо-Войта и Пирсон-VII, моделируемый диапазон  $2\theta 5^\circ\text{--}60^\circ$ , начальный параметр полуширины на полувысоте 0.01.

Полученные образцы имеют различные толщину и адгезию к подложке. Кроме того, пленки имеют многоосную кристаллическую текстуру. Детальный анализ влияния текстуры и полиморфных модификаций на спектральные и другие свойства образцов является целью дальнейших исследований.

Стоит также отметить, что кристаллическая текстура проявляется у всех образцов, а молекулярная характерна только для ТАТБ. Авторы связывают данный факт с упаковкой и ориентацией молекул внутри кристаллической решетки: в ТАТБ она плоскопараллельная, в БТФ – торсионное centrosymmetric смещение, а в ДАДНЭ – ступенчато-параллельная. Экспериментальная регистрация молекулярной текстуры возможна только при строгой укладке молекулярных слоев, состоящих преимущественно из симметричных плоских молекул, при тепловом колебании которых отсутствует или минимален аддитивный вклад смежных и энергетически подобных фрагментов молекул.

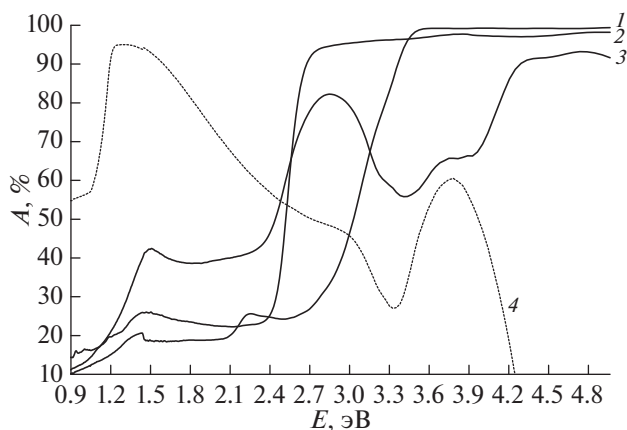


Рис. 3. Электронные спектры образцов БТФ (1), ДАДНЭ (2), ТАТБ (3) и Si (4) (для калибровки).

### Микроморфология полученных тонких пленок

Морфологию тонких пленок и частиц порошков, изготовленных методом кристаллизации из газовой фазы, исследовали, последовательно анализируя данные измерений с различной локальностью методами статической фоторегистрации ( $G > 500 \text{ мкм}$ ), оптической микроскопии ( $G = 20\text{--}500 \text{ мкм}$ ) (рис. 4) и электронной микроскопии ( $G = 0.5\text{--}200 \text{ мкм}$ ) (рис. 5, 6).  $G$  – локальная однородность анализа, показывающая минимально возможное определение неоднородностей прямо пропорционально разрешающей способности метода.

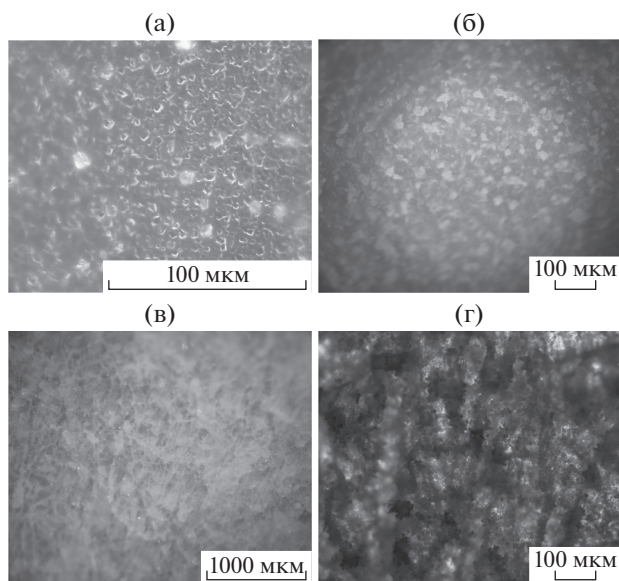
Анализ морфологии тонких пленок исследуемых веществ показал, что они представляют собой тонкие сплошные массы, образованные сросшимися кристаллами различной формы. Во всех исследованных образцах тонких пленок, выращенных на алюминиевых подложках, у поверхности раздела веществ наблюдается столбчатая зона, состоящая из узких кристаллов, вытянутых преимущественно вдоль нормали к поверхности. Таким образом, полученные пленки поликристаллические. Кроме того, морфология поверхности пленок определяется типом и строением подложки, а также технологическими параметрами, механизмом и стадией роста пленки (образование зародышей – рост зародышей – образование и рост агломератов). В работе также фиксировали процесс зародышеобразования, формирования сростков и образования тонких пленок, например, БТФ (рис. 6).

Внешняя поверхность пленки ТАТБ сильно развита и представляет собой сростки удлиненных, столбчатых кристаллов, принимающих гексагональную форму у поверхности (рис. 5в), в объеме пленки присутствуют как кристаллы, имеющие некоторую слоистость, так и кристаллы с гладкой поверхностью граней и равновесной огранкой.

Таблица 1. Результаты структурного анализа исследуемых пленок

Вещество	Кристаллографическая система, пр. гр.	Модель		Уточнение (после снятия с подложки)				Ширина запрещенной зоны, эВ
		параметры ячейки	плотность, г/см <sup>3</sup>	параметры ячейки	текстура	кристаллическая плотность, г/см <sup>3</sup>	средний размер кристаллитов, нм; микроискажений	
ТАГБ	Триклинная $P\bar{1}$ (2)	$a = 9.0112 \text{ \AA}$ $b = 9.0307 \text{ \AA}$ $c = 6.8123 \text{ \AA}$ $\alpha = 108.603^\circ$ $\beta = 91.821^\circ$ $\gamma = 120.017^\circ$ $Z = 2$ $V = 442.392 \text{ \AA}^3$	1.937 $R = 2.8\%$ [16–18] (100–550 K)	$a = 9.023 \text{ \AA}$ $b = 9.030 \text{ \AA}$ $c = 6.812 \text{ \AA}$ $\alpha = 108.60^\circ$ $\beta = 91.82^\circ$ $\gamma = 120.02^\circ$ $Z = 2$ $V = 442.916 \text{ \AA}^3$	99% {002 <sup>+</sup> } ~1% ср	1.936 ± 0.002	476.0 ± 9.8 (4.17 ± 0.2) × 10 <sup>-3</sup>	2.85 (4.79)
		$a = 6.923(1) \text{ \AA}$ $b = 19.516(1) \text{ \AA}$ $c = 6.518(1) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $Z = 4$ $V = 880.642 \text{ \AA}^3$	1.9013 $R = 1.43\%$ [19, 20] (140–450 K)	$a = 6.926 \text{ \AA}$ $b = 19.515 \text{ \AA}$ $c = 6.541 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $Z = 4$ $V = 884.09 \text{ \AA}^3$	48% {040 <sup>+</sup> } 52% ср	1.895 ± 0.002	243.0 ± 7.6 (8.34 ± 0.5) × 10 <sup>-3</sup>	3.58
α-ДАДНЭ	Моноклиная $P2_1/n$ (14)	$a = 6.9410(10) \text{ \AA}$ $b = 6.5690(10) \text{ \AA}$ $c = 11.315(2) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 90.55(2)^\circ$ $Z = 4$ $V = 515.889 \text{ \AA}^3$	1.907 $R = 3.12\%$ [21, 22] (140–480 K)	$a = 6.950 \text{ \AA}$ $b = 6.561 \text{ \AA}$ $c = 11.373 \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 91.09^\circ$ $Z = 4$ $V = 518.289 \text{ \AA}^3$	49% {020 <sup>+</sup> } 34% {101 <sup>-</sup> }; {021 <sup>-</sup> }; {212 <sup>-</sup> } 17% ср	1.898 ± 0.005	293.0 ± 6.2 (5.47 ± 0.8) × 10 <sup>-3</sup>	2.87

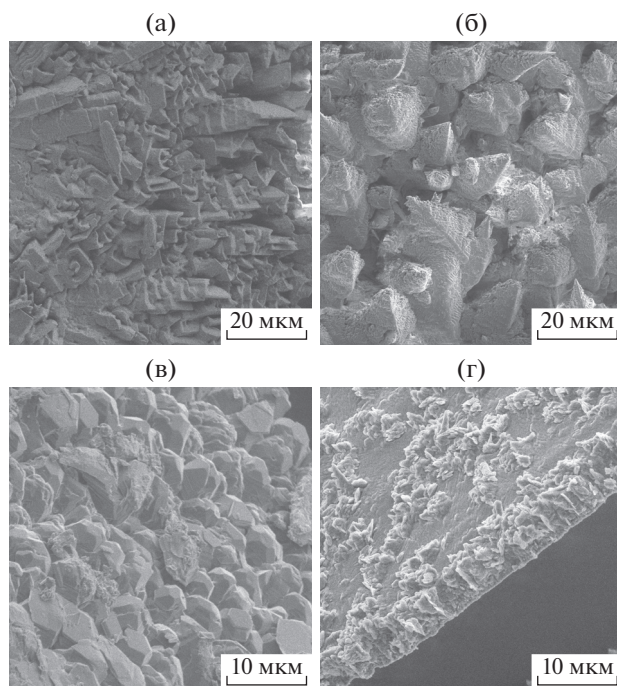
Примечание. Пр. гр. – пространственная группа,  $R$  –  $R$ -фактор, ср – остаточная текстура, относительный показатель текстурованного материала по остаточным отражающим плоскостям, отличным от основной плоскости. Для пленки ТАГБ в скобках указана часть запрещенной зоны (4.79 эВ), энергетического барьера. В сложных неоднородных кристаллах со смещением трансляционной симметрии может следовать за зоной наведенной проводимости.



**Рис. 4.** Фотографии, сделанные с помощью оптического микроскопа, поверхности образцов пленок ТАТБ (а), ДАДНЭ (б) и БТФ (в, г), изготовленных на алюминиевой и медной подложках. Фото получены в режимах отражения (а–в) и на просвет (г).

На поверхности пленок ДАДНЭ (рис. 5б, 5г) наблюдаются конусные и пирамидальные образования, представляющие собой дендриты и дру́зы кристаллов таблитчатой и столбчатой форм, не имеющих равновесной огранки и габитуса. Поверхность высокопористая и шероховатая.

Внешняя поверхность пленки БТФ (рис. 5а) сильно развита и представляет собой дру́зу удлиненных пластинчатых и игольчатых кристаллов с неравновесной огранкой. Пленки из БТФ различной толщины на разных подложках из алюминия, фторопласта и подпергамента (рис. 6, 7, табл. 2) представляют собой тонкие сплошные массы, образованные сросшимися кристаллами БТФ. Зародыши кристаллов на подложке ориентированы хаотично, однако в процессе роста “выживают” те из них, у которых направление максимальной скорости роста перпендикулярно подложке. В результате у поверхности наблюдается столбчатая зона, состоящая из узких кристаллов,



**Рис. 5.** РЭМ-изображения поверхности образцов пленок БТФ (а), ДАДНЭ (б, г) и ТАТБ (в) при увеличении: а, б –  $\times 2500$ ; в, г –  $\times 5000$ .

вытянутых преимущественно вдоль нормали к поверхности.

Внешняя поверхность пленок из БТФ, выращенных на подложках из фторопласта, полимерной смолы, алюминия и меди, имеет зернистую структуру и схожую морфологию: кристаллы внешней поверхности гладкие, имеют различную форму и размер (от 1 до 10 мкм), огранка плохо выражена, присутствуют дефекты в виде углублений.

Внешняя поверхность пленки из БТФ на подпергаменте по сравнению с пленками БТФ на алюминии и фторопласте более развита (наблюдается хаотичный рост кристаллов): крупные, хорошо образованные кристаллы имеют удлиненную пластинчатую форму, характерную для ромбической системы БТФ, размером от 10 до 30 мкм, поверхность кристаллов шероховатая.

**Таблица 2.** Измеренные толщины пленок

Измерения	Толщина пленок, мкм			
	Al	ТФ	Al	ТП
РЭМ1	6.957	8.050	24.051	28.306
РЭМ2	6.559	9.037	23.700	26.108
Микрогравиметрия	6.32	10.08	24.73	30.15

Примечание. ТФ – подложка из тонкого слоя фторопласта (10–20 мкм); ТП – подложка из тонкого слоя подпергамента (15–30 мкм); Al – подложка из тонкого слоя алюминия (10–15 мкм).

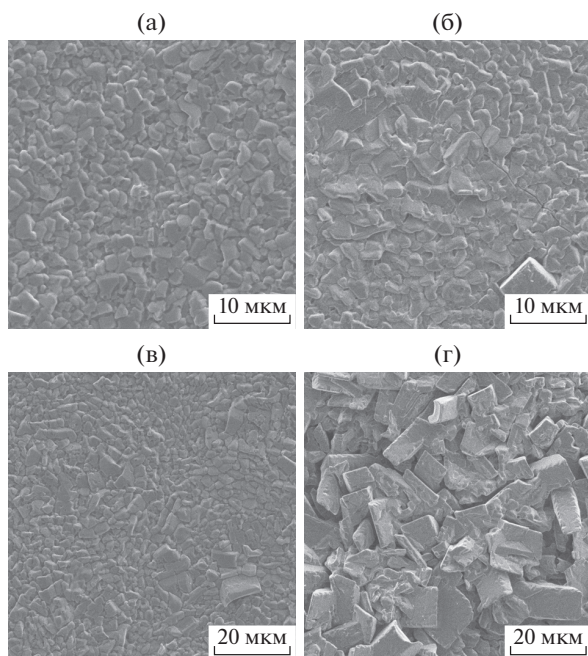


Рис. 6. РЭМ-изображения поверхности пленок БТФ на подложках: а – алюминия; б – фторопласта; в – меди; г – подпергамента.

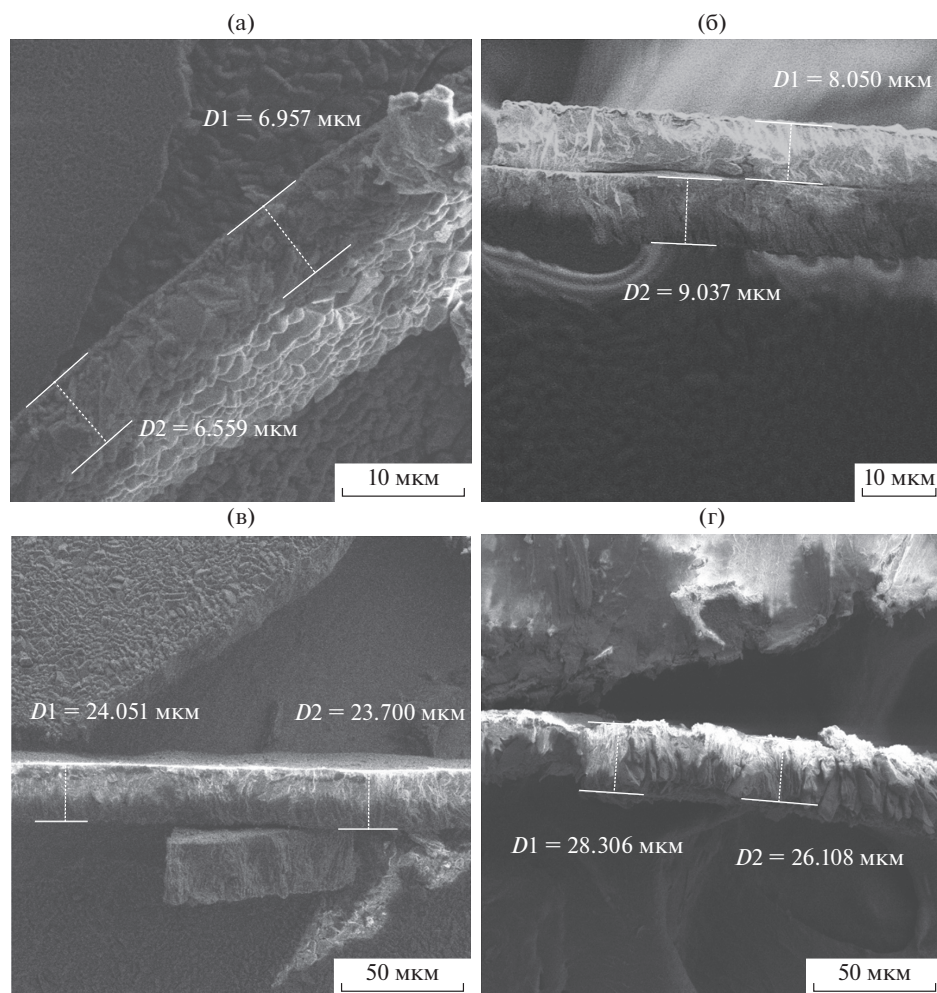


Рис. 7. Оценка толщины  $D$  тонких пленок из БТФ на подложках: а – алюминия; б – фторопласта; в – меди; г – подпергамента.



Толщину пленок оценивали методом микро-взвешивания и определяли путем анализа изображений, полученных с помощью РЭМ (рис. 7). Результаты измерений толщины пленок представлены в табл. 2. Неоднородность пленок по толщине от центра к периферии не превышала 7%. Стоит отметить, что по мере увеличения толщины пленок частицы вещества приобретают характерный габитус и огранку, что указывает на соответствие минимума энергии кристаллов в глубоком вакууме и при атмосферном давлении.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физико-химические исследования тонких пленок из сверхчистых энергетических материалов позволяют получать новые данные о различном состоянии и свойствах веществ, в том числе изучать электронное строение и наличие в материалах зон проводимости, обусловленных текстурой и суперпозицией электронных состояний. Полученные в работе результаты могут найти применение при калибровках в спектральных и дифракционных методах измерения, развитии моделей физики молекулярных кристаллов и процессов кристаллизации веществ на поверхности различных материалов.

Установлено, что молекулярное строение получаемых тонких пленок соответствует исследуемым веществам. Наличие кристаллической текстуры в ромбическом БТФ и моноклинном  $\alpha$ -ДАДНЭ не гарантирует появление молекулярной текстуры из-за отсутствия плоскопараллельной укладки молекул в объеме элементарной ячейки. Плоскопараллельная укладка молекул ТАТБ позволила провести экспериментальное исследование влияния молекулярной текстуры на спектральные свойства пленок. Морфология поверхности полученных пленок на ранних стадиях роста представлена поликристаллами неравновесной огранки, на более поздних стадиях появляются характерный габитус и огранка, столбчатые кристаллы образуют друзы и конгломераты. В основной массе морфология пленок определяется частицами, имеющими столбчатую форму, неравновесную огранку и развитую поверхность. По мере роста кристаллов различима огранка, близкая к равновесной. Наиболее равновесные кристаллы были получены на поверхности аморфных субстратов из стекла и сапфира. Кроме того, проведены исследования топологии поверхности и электронных свойств текстурированных пленок. Предположительно, ДАДНЭ, как и ТАТБ, может проявлять полупроводниковые свойства, а БТФ является диэлектриком.

**Конфликт интересов:** авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А.* Термохимия паробразования органических веществ. М.: Наука, 1981. 216 с.
2. *Минайчев В.Е.* Нанесение пленок в вакууме. Технология полупроводниковых приборов и изделий микроэлектроники. Кн. 6. М.: Высшая школа, 1989. 110 с.
3. *Гребенкин К.Ф.* Полупроводниковая модель иницирования детонации ТАТБ // Тр. V междунар. конф. "Забабахинские научные чтения", Снежинск, 21–25 сентября, 1998. Ч. 1. С. 189.
4. *Мильченко Д.В., Губачев В.А., Андриевских Л.А., Вахмистров С.А., Михайлов А.Л., Бурнашов В.А., Халдеев Е.В., Пятойкина А.И., Журавлев С.С., Герман В.Н.* // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 1. С. 96.
5. *German V.N., Fisenko A.K., Khokhlov N.P.* Laser Radiation Induced Detonation in HE Samples Produced by Thermovacuum Deposition // Proc. 1998 Life Cycles of Energetic Material Conf. USA, 1998. P. 67.
6. *Мильченко Д.В., Губачев В.А., Михайлов А.Л., Вахмистров С.А., Титова Н.Н.* Перспективы применения аддитивных технологий в ИФВ РФЯЦ-ВНИИЭФ для изготовления изделий, содержащих взрывчатые материалы // Науч.-практ. конф. "Аддитивные технологии в российской промышленности". Москва, 10 февраля 2015. С. 197.
7. *Тайбинов Н.П., Станкевич А.В., Костицын О.В., Лобойко Б.Г., Гармашев А.Ю.* Перспективы развития комплекса аддитивные технологии для энергетических материалов на базе РФЯЦ-ВНИИТФ // Науч.-практ. конф. "Аддитивные технологии в российской промышленности". Москва, 10 февраля 2015. С. 217.
8. *Deopura B.L., Gupta V.D.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 54. P. 4013. <https://doi.org/10.1063/1.1675458>
9. *Towns T.G.* // Spectrochim. Acta. A. 1983. V. A. P. 801.
10. *Vergoten G., Fleury G., Blain M., Odier S.* // J. Raman Spectr. 1985. V. 16. P. 143.
11. *Latypov N.V., Bergman J., Langlet A., Wellmar U., Bemm U.* // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 11525.
12. *Bishop M.M., Chellappa R.S., Pravica M., Coe J., Liu Zh., Dattlebaum D., Vohra Y., Velisavljevic N.* // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. P. 174304.
13. *Gao B., Wu P., Huang B.* // New J. Chem. 2014. V. 38. Iss. 6. P. 2334.
14. *Zhao X., He D., Ma X., Liu X., Xu Z., Chen L., Wang J.* // RSC Adv. 2021. V. 11. P. 33522.
15. *Chugunova E.A., Timasheva R.E., Gibadullina E.M., Burilov A.R., Goumont R.* // Propellants Explos. Pyrotech. 2012. V. 37. P. 390. <https://doi.org/10.1002/prep.201200080>
16. *Cady H.H., Larson A.C.* // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. P. 485.
17. *Станкевич А.В., Смирнов Е.Б., Костицын О.В., Тэн К.А., Шмаков А.Н., Толочко Б.П.* Анизотропное тепловое расширение молекулярного кристалла 1,3,5-триамино 2,4,6-тринитробензола при нормальном давлении // Тез. Школы по подготовке молодых

- специалистов “Использование синхротронного и терагерцового излучения для исследования высокоэнергетических материалов”. Новосибирск, 15–20 сентября 2015. С. 46.
18. Станкевич А.В., Слепухин П.А., Лобойко Б.Г., Русинов Г.Л., Костицын О.В., Тайбинов Н.П. Совмещенный рентгеноструктурный анализ термического расширения кристаллов ТАТБ // Тез. междунар. конф. “XIII Забалахинские научные чтения”. Снежинск, 20–24 марта, 2017. С. 99.
  19. Cady H.H., Larson A.C., Cromer D.T. // *Acta Crystallogr.* 1966. V. 20. P. 336.
  20. Stankevich A.V., Loboilko B.G., Garmashev A.Yu., Kostitsyn O.V., Taibinov N.P. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1147. P. 012009.
  21. Bemm U., Ostmark H. // *Acta Crystallogr. C.* 1998. V. 54. P. 1997.
  22. Stankevich A.V., Kostitsyn O.V., Taibinov N.P., Garmashev A.Yu., Petrov D.V. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 1787. P. 012006.
  23. Le Bail A. // *J. Solid State Chem.* 1989. V. 83. P. 267.
  24. Pawley G.S. // *J. Appl. Crystallogr.* 1981. V. 14. P. 357.
  25. Pecharsky V.K., Zavalij P.Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials.* Kluwer Academic Publishers, 2003. 703 p.
  26. Scardi P., Leoni M. // *Acta Crystallogr. A.* 2002. V. 58. P. 190.
  27. Eaton J.W., Bateman D., Hauberg S., Wehbring R. GNU Octave. A High-Level Interactive Language for Numerical Computations. Ed. 4 for Octave Version 4.2.1. CARLOS ALBERTO SANTOS UMAÑA, 2017. 1004 p.
  28. Патент 2566399 (РФ). МПК G01N 23/20. Способ определения структуры молекулярных кристаллов / ФГУП РФЯЦ–ВНИИТФ. Станкевич А.В., Костицын О.В., Тайбинов Н.П. // 17.04.2014. 13 с.
  29. Станкевич А.В., Тайбинов Н.П., Костицын О.В., Лобойко Б.Г. Модельно-усиленный анализ дифракционных спектров рентгеновского излучения для определения структуры веществ в порошкообразном виде // Матер. Всеросс. науч. конф. с междунар. участием “II Байкальский материаловедческий форум”. Улан-Удэ, 29 июня–5 июля 2015 г. Ч. 2. С. 195.

## Fine Crystal Structure, Spectral Properties and Surface Micromorphology of 1,3,5-Triamino-2,4,6-trinitrobenzene, 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene, and Benzotrifuroxane Films Obtained by Crystallization from a Gas Phase

A. V. Stankevich<sup>1</sup>\*, A. V. Sobolevskaya<sup>1</sup>, A. N. Gretsova<sup>1</sup>, M. S. Streltsova<sup>1</sup>, O. A. Frolova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Russian Federal Nuclear Center – Zababakhin All-Russia Scientific Research Institute of Technical Physics, Snezhinsk, 456770 Russia

\*e-mail: A.V.Stankevich@vniitf.ru

We studied the structure of thin films of various thicknesses made of benzotrifuroxan, triaminotrinitrobenzene, diaminodinitroethylene, obtained by crystallization from the gas phase on various substrates: polyethylene terephthalate, parchment, aluminum, quartz glass, polymer resin, silicon and sapphire. Preliminary preparation of gaseous products, which were obtained by the method of thermal vacuum sublimation, was carried out. It has been established that the molecular structure of the obtained thin films corresponds to the studied substances. The texture of the films has been determined. In the bulk, their morphology is determined by particles having a columnar shape, nonequilibrium faceting, and a developed surface. The measurements were carried out by X-ray powder diffraction, Raman spectroscopy, IR spectroscopy, spectrophotometry in the visible, ultraviolet, and near infrared regions, optical and electron microscopy. The surface topology and electronic properties of the obtained textured films were studied.

**Keywords:** surface structure, texture, micromorphometric characteristics, habit, microdistortion, ultrapure substances, benzotrifuroxan, triaminotrinitrobenzene, diaminodinitroethylene, epitaxy, gas-phase deposition, spectral properties.