

Формирование электронной структуры зоны проводимости при осаждении сверхтонких пленок дикарбосимидзамещенного перилена на поверхность окисленного кремния

© А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, Ю.А. Панина, А.В. Барамыгин, А.Д. Овсянников

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.komolov@spbu.ru

(Поступила в Редакцию 2 февраля 2015 г.)

Приведены результаты исследования электронной структуры зоны проводимости и пограничного потенциального барьера при осаждении сверхтонких пленок дикарбосимидзамещенного перилена (PTCBI-C₈) на поверхность окисленного кремния. Для проведения измерений использована методика регистрации отражения от поверхности тестирующего пучка медленных электронов, реализованная в режиме спектроскопии полного тока (СПТ) при изменении энергии падающих электронов от 0 до 25 eV. Проведен анализ изменения интенсивностей максимумов, измеряемых СПТ, исходящих от осаждаемой пленки PTCBI-C₈ и от подложки, в процессе увеличения толщины органического покрытия до 7 nm. При сравнении структуры максимумов пленок PTCBI-C₈ и перилена-тетракарбонowego диангидрида (PTCDA) удалось выделить энергетический диапазон (на 8–13 eV выше E_F), в котором наблюдаются отчетливые различия в структуре максимумов для пленок PTCDA и PTCBI-C₈. Этот энергетический диапазон соответствует низколежащим σ^* -состояниям зоны проводимости исследованных пленок. Формирование пограничной области пленки PTCBI-C₈ и подложки (SiO₂)/n-Si сопровождалось увеличением значений работы выхода поверхности на 0,6 eV, что соответствует переносу электронной плотности от подложки (SiO₂)/n-Si в сторону пленки PTCBI-C₈.

Работа выполнена при поддержке грантов СПбГУ (№ 11.38.219.2014) и РФФИ (№ 14-03-00087a).

1. Введение

Формирование гибридных органических материалов и явления переноса электронного заряда в таких материалах предоставляют широкие возможности для устройств органической электроники [1–4]. Одним из методов оптимизации характеристик пограничной области в гибридных материалах является введение в состав молекул поляризующих заместителей, которое может приводить к изменению значений потенциала ионизации и электронного сродства материала [5,6]. Значительный интерес представляют материалы на основе молекул замещенных периленов, такие как перилена-тетракарбонowego диангидрид (PTCDA) и перилена-тетракарбонowego бисоктилмид (PTCBI-C₈) (рис. 1) [7,8]. Было показано, что введение акцепторных заместителей, содержащих диангидрид или имид карбоновой кислоты, в молекулу перилена приводит к понижению положения энергетических уровней, соответствующих границам запрещенной зоны, что можно было наблюдать по изменениям в спектрах оптического поглощения и спектрах ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии [8,9]. В результате исследований методом спектроскопии края поглощения рентгеновских лучей удалось различить максимумы вакантных энергетических состояний в зоне проводимости, соответствующие ароматическому остову молекулы (перилена) и фрагментам заместителей (карбоновых кислот) [10]. При исследовании пограничной области пленок замещенных периленов с поверхностями

некоторых металлов был определен характер переноса электронного заряда, в том числе отмечено образование ковалентных связей между этими молекулами и поверхностью магния [7]. Положения максимумов плотности состояний зоны проводимости сверхтонких пленок на основе молекул PTCDA на поверхности окисленного кремния хорошо согласуются с положением вакантных орбиталей изолированной молекулы PTCDA, как было показано с помощью методик низкоэнергетической электронной спектроскопии и теоретических расчетов [11,12]. Это свидетельствует о сохранении электронной структуры молекулы при адсорбции на данной поверхности. В настоящей работе приведены результаты исследования электронной структуры зоны проводимости в процессе формирования интерфейса сверхтонких пленок дикарбосимидзамещенного перилена (PTCBI-C₈) и поверхности окисленного кремния, проведенного с помощью методики отражения от поверхности тестирующего пучка медленных электронов (very low energy electron diffraction, VLEED), реализованной в режиме спектроскопии полного тока (СПТ) [13].

2. Эксперимент

Для приготовления исследованных пленок использовались реактивы N,N'-диоктил-3,4,9,10-перилена-дикарбосимид (PTCBI-C₈) и перилена-3,4,9,10-тетракарбонowego диангидрид (PTCDA) (рис. 1), доступные коммерчески (Sigma-Aldrich). В целях обезгаживания реактивы

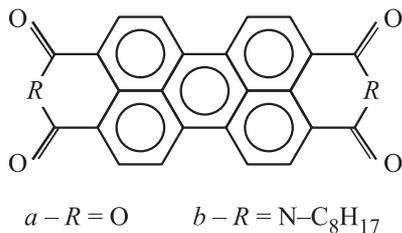


Рис. 1. Структурная формула молекул: *a* — PTCDA, *b* — PTCBI-C₈.

выдерживались *in situ* в течение нескольких часов в вакуумной камере при базовом давлении 10^{-6} Па и температуре 100°C . В качестве подложек для нанесения пленок использовались пластины $(\text{SiO}_2)n\text{-Si}$, предварительно очищенные в 10% растворе HF и смеси $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$. После такой процедуры очистки на поверхности кремния формируется слой оксида кремния толщиной около 3–5 нм с составом, близким к стехиометрическому [14]. Для формирования пленок проводилось термическое осаждение в вакууме органического материала (PTCBI-C₈ или PTCDA) на поверхность подложки со скоростью ~ 0.1 нм/мин. Непосредственно в процессе увеличения толщины органического покрытия до 8 нм проводились измерения методом VLEED в режиме СПТ [13–15]. Во время осаждения пленок допускалось повышение давления на порядок от базового давления в вакуумной камере, при этом не производилось дополнительного нагрева подложки или отжига осажденного органического слоя. Такая процедура приводит к формированию неупорядоченных пленок замещенных периленов [16]. В методике СПТ параллельный пучок электронов с площадью поперечного сечения 0.2–0.4 нм² направляется по нормали к исследуемой поверхности и регистрируется производная по энергии от полного тока $S(E)$, проходящего через образец, как функция энергии падающих электронов, которая варьируется в диапазоне от 0 до 25 эВ [13–15]. СПТ предоставляет возможность определять работу выхода исследуемой поверхности относительно уровня Ферми системы ($E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}$) с учетом калибровки инструмента [13]. Тонкая структура спектров полного тока (ТССПТ) отражает структуру расположения нижних границ особенностей плотности электронных состояний в зоне проводимости [11,17,18].

3. Результаты и обсуждение

Электронная структура зоны проводимости пленок PTCDA, полученная путем измерения ТССПТ, представлена на рис. 2, *a*. Толщина PTCDA-покрытия составляла примерно 7 нм, этому соответствует ТССПТ сформированной пленки, как нами было показано ранее при исследованиях PTCDA-покрытий на поверхности $(\text{SiO}_2)n\text{-Si}$ и поверхностях других полупроводников [12,15,19]. ТССПТ пленки PTCDA (рис. 2, *a*) демонстрирует четы-

ре основных максимума: первый с двойной вершиной при 6.0 и 7.0 эВ, второй с максимумом при 10.0 эВ, третий и четвертый максимумы более широкие, вершины расположены примерно на 15.5 и 18.5 эВ соответственно. Процесс формирования интерфейса пленки PTCDA/ $(\text{SiO}_2)n\text{-Si}$ и других подложек исследовался нами ранее в работах [12,15,19], где было показано, что ТССПТ PTCDA практически не зависит от выбора подложки при толщине органического покрытия более 7 нм. Это соответствует результатам исследований интерфейсов PTCDA с поверхностями металлов и полупроводников другими авторами, которые свидетельствуют в пользу того, что влияние поверхности подложки в большинстве случаев ограничено тонким пограничным слоем толщиной до 2 нм [7,20,21]. С учетом результатов исследований методами спектроскопии края поглощения рентгеновских лучей, обращенной фотоэмиссионной спектроскопии и теоретических расчетов [10,20,21] можно установить соответствие между наблюдаемыми максимумами ТССПТ пленок PTCDA и расположением энергетических областей π^* - и σ^* -зон незаполненных электронных состояний [11]. Так, максимум при 6.0 и 7.0 эВ соответствует области π^* -электронных состояний, максимум при 10.0 эВ имеет $\sigma^*(\text{C}-\text{C})$ -характер, а максимумы при 15.5 и 18.5 эВ отвечают границе области $\sigma^*(\text{C}=\text{C})$ плотности вакантных электронных состояний

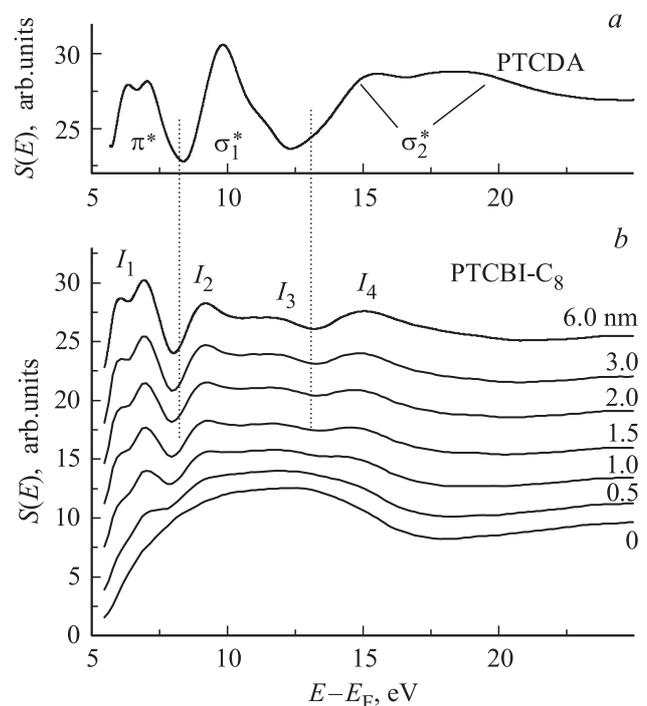


Рис. 2. *a*) ТССПТ покрытия PTCDA на поверхности $(\text{SiO}_2)n\text{-Si}$. Обозначены π^* - и σ^* -максимумы. *b*) ТССПТ в процессе осаждения покрытия PTCBI-C₈ на поверхность $(\text{SiO}_2)n\text{-Si}$. I_1 – I_4 — максимумы ТССПТ, характерные для пленок PTCBI-C₈. Около кривых указана соответствующая толщина пленки PTCBI-C₈. Вертикальные пунктирные линии проведены для удобства сравнения положений максимумов.

в пленке PTCDA (рис. 2, *a*) [11,19]. Серия ТССПТ, измеренная в процессе осаждения пленок PTCBI-C₈ на поверхность (SiO₂)*n*-Si, представлена на рис. 2, *b*. ТССПТ, измеренная при толщине органического покрытия 0 nm, исходит от подложки и обладает характерной для поверхности (SiO₂)*n*-Si формой, наблюдавшейся ранее для других образцов (SiO₂)*n*-Si [13,14]. По мере осаждения органического покрытия интенсивность ТССПТ подложки затухала, одновременно нарастала интенсивность новой ТССПТ (рис. 2, *b*). При толщине пленки PTCBI-C₈ 6 nm сформировалась стабильная ТССПТ поверхности со следующими характерными максимумами: I_1 (с двойной вершиной при 6.0 и 7.0 eV) и I_2 – I_4 (расположены при энергиях 9.0, 12.0 и 15.0 eV (рис. 2, *b*). При увеличении толщины органического покрытия до 8–11 nm данная ТССПТ практически не изменялась, дальнейшее осаждение пленки PTCBI-C₈ приводило к искажениям вследствие зарядки поверхности под действием падающего электронного пучка.

Рассмотрим влияние имид-замещения на ТССПТ исследованных пленок путем сравнения ТССПТ пленок PTCBI-C₈ и PTCDA (рис. 2). В области энергий выше 13 eV максимуму I_4 пленки PTCBI-C₈ при толщине покрытия 6 nm (рис. 2, *b*) соответствует σ^* -максимум в пленке PTCDA при энергии 15.5 eV (рис. 2, *a*). Второй достаточно широкий σ^* -максимум, который в случае PTCDA наблюдается при энергии 18.5 eV, в случае пленки PTCBI-C₈ отчетливо не прослеживается. Авторы предполагают, что ввиду достаточно большой ширины максимума I_4 энергетические особенности в спектре PTCBI-C₈ при энергиях от 16 до 19 eV сливаются с максимумом I_4 (рис. 2, *b*). Это предположение согласуется с тем, что при замещении других малых сопряженных органических молекул изменений структуры зоны проводимости в области энергий выше 15 eV над уровнем Ферми практически не наблюдается [13,22]. Наиболее отчетливые изменения структуры электронных состояний при замещении органических молекул электрон-притягивающими заместителями получили название перфлюороэффекта. Среди таких изменений можно выделить понижение энергетического положения π^* -максимумов на 1–2 eV, а также более значительное смещение в сторону меньших энергий электрона, достигающее 5 eV, части орбиталей в составе низколежащего σ^* -максимума [23,24]. В энергетическом диапазоне на 8–13 eV выше E_F в случае пленки PTCDA расположен отчетливый σ_1^* -максимум (рис. 2, *a*). ТССПТ пленки PTCBI-C₈ в этом энергетическом диапазоне демонстрирует два максимума I_2 и I_3 (рис. 2, *b*). При этом появление максимума I_2 можно связать со смещением части низколежащих σ^* -орбиталей в сторону меньших энергий электрона [23,24]. В энергетическом диапазоне от 5 до 8 eV, соответствующем π^* -максимуму пленки PTCDA (рис. 2, *a*), ТССПТ пленки PTCBI-C₈ также демонстрирует максимум I_1 с двумя вершинами, однако их положение смещено в пределах 1 eV в сторону

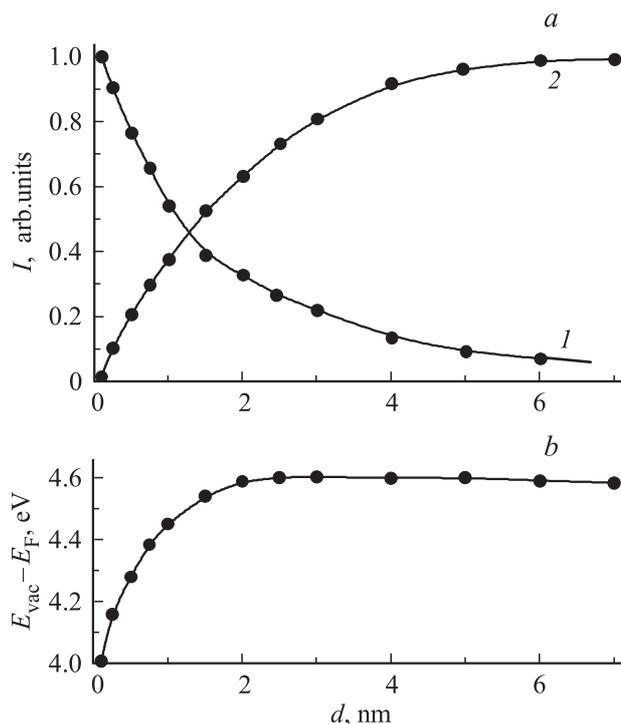


Рис. 3. Анализ формирования пограничной области пленки PTCBI-C₈ на подложке (SiO₂)*n*-Si. *a* — уменьшение интенсивности ТССПТ подложки (I_1) и нарастание интенсивности ТССПТ пленки PTCBI-C₈ (I_2). *b* — изменение положения уровня вакуума E_{vac} относительно E_F в зависимости от толщины покрытия PTCBI-C₈.

меньших энергий электрона по сравнению с вершинами π^* -максимума пленки PTCDA (рис. 2).

В процессе увеличения толщины осаждаемого слоя PTCBI-C₈ изменялась интенсивность основных максимумов измеряемой ТССПТ (рис. 2, *b*). Как подробно обсуждалось в работах [13,25], при условии отсутствия разрушения органических молекул в пограничном слое и формирования сплошного напыляемого органического покрытия следует ожидать, что интенсивность вкладов сигналов, исходящих от подложки и от осаждаемого слоя, в измеряемую ТССПТ изменяется экспоненциально с изменением толщины покрытия d . Показатель этой экспоненциальной зависимости дается выражением $-2d/\lambda$ [25], где λ — длина свободного пробега электронов при данной энергии падающего электрона. В качестве оценки интенсивности ТССПТ сигнала, исходящего от подложки (SiO₂)*n*-Si, удобно выбрать разницу между высотой максимума при 12 eV и минимума, расположенного на 17.5 eV (рис. 2, *b*). При энергии электрона на 12 eV выше уровня E_F величина λ составляет приблизительно 3 nm [25,26]. Интенсивность убывания вклада подложки (SiO₂)*n*-Si в измеряемую ТССПТ (рис. 3, *a*, кривая I_1) уменьшается по экспоненциальному закону, что свидетельствует о равномерном формировании сплошного органического покрытия [13,25]. Для анализа увеличения интенсивности ТССПТ пленки PTCBI-C₈

удобно выбрать максимум I_2 (рис. 2, *b*) при энергии на 9 eV выше E_F . Длина свободного пробега λ в этом случае составляет примерно 4.0 nm [25]. Влияние вклада осаждаемой пленки РТСВІ-С₈ в измеряемую ТССПТ начинает проявляться на ранней стадии осаждения при усредненной толщине покрытия менее 0.5 nm (рис. 3, *a*, кривая 2). Это наблюдение соответствует тому, что влияние подложки (SiO₂)*n*-Si не приводит к изменению электронной структуры незаполненных состояний молекул РТСВІ-С₈, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью этой подложки. Такие результаты свидетельствуют в пользу того, что при адсорбции РТСВІ-С₈ на данной поверхности электронная структура вакантных электронных состояний сохраняется. Аналогичные результаты были получены нами и другими авторами при исследованиях различных органических пленок на поверхности подложки (SiO₂)*n*-Si [14,27].

Изменение значения $E_{vac}-E_F$ в процессе осаждения пленки РТСВІ-С₈ на поверхность подложки (SiO₂)*n*-Si с использованием методики VLEED в режиме СПТ иллюстрирует процесс формирования интерфейсного барьера в пограничной области (рис. 3, *b*). Значение $E_{vac}-E_F$ для подложки (SiO₂)*n*-Si было определено как 4.0 ± 0.1 eV, что является характерным значением работы выхода для этой поверхности [14,27]. При осаждении покрытия РТСВІ-С₈ значения $E_{vac}-E_F$ увеличивались до 4.6 ± 0.1 eV при росте толщины органического покрытия до 2–2.5 nm (рис. 3, *b*). При такой толщине покрытия РТСВІ-С₈ покрытие ТССПТ, характерная для этого покрытия, еще не была полностью сформирована (рис. 3, *a*, кривая 1). При дальнейшем осаждении РТСВІ-С₈ зависимость $E_{vac}-E_F$ от толщины покрытия пришла к насыщению. Формирование поверхностного потенциального барьера в достаточно узком пограничном слое наблюдалось ранее для ряда интерфейсов органических пленок, особенно в случае малоактивных поверхностей подложек, таких как Au [21,28,29]. Увеличение работы выхода при осаждении пленки соответствует переносу отрицательного заряда в органическую пленку из подложки. Измеренное таким образом значение работы выхода пленок РТСВІ-С₈ (4.6 ± 0.1 eV) несколько меньше значения работы выхода, известного для пленок РТСДА (4.8–4.9 eV) [7,15,20,21].

4. Заключение

Исследованы закономерности формирования электронной структуры зоны проводимости пленок дикарбоксимидзамещенного перилена на поверхности (SiO₂)*n*-Si в энергетическом диапазоне от 5 до 20 eV над уровнем Ферми при использовании методики низкоэнергетической электронной спектроскопии полного тока. Впервые установлена структура максимумов в спектрах полного тока пленок РТСВІ-С₈ толщиной до 6 nm. При сравнении структуры максимумов пленок РТСВІ-С₈ и РТСДА обнаружено, что имид-замещение в меньшей

степени влияет на электронную структуру зоны проводимости в энергетическом диапазоне на 13–20 eV выше E_F , соответствующем области высоколежащих σ^* -состояний в исследованных органических пленках. В энергетическом диапазоне от 5 до 8 eV, отвечающем области π^* -состояний пленки РТСДА, наблюдается аналогичный максимум в пленке РТСВІ-С₈, смещенный в пределах 1 eV в сторону меньших энергий электрона. В энергетическом диапазоне на 8–13 eV выше E_F , соответствующем низколежащим σ^* -состояниям зоны проводимости, различия в структуре максимумов пленок РТСДА и РТСВІ-С₈ наиболее существенны. Формирование пограничной структуры РТСВІ-С₈/(SiO₂)*n*-Si сопровождалось увеличением работы выхода поверхности на 0.6 eV. Измеренное значение работы выхода 4.6 ± 0.1 eV поверхности пленок РТСВІ-С₈ меньше значения работы выхода, известного для пленок РТСДА.

Список литературы

- [1] J. Min, H. Zhang, T. Stubhan, Y.N. Luponosov, M. Kraft, S.A. Ponomarenko, T. Ameri, U. Scherf, C.J. Brabec. *J. Mater. Chem. A* **1**, 37, 11 306 (2013).
- [2] А.Н. Алешин, И.П. Щербаков, И.Н. Трапезникова. *ФТТ* **56**, 2, 399 (2014).
- [3] A.Y. Sosorev, O.D. Parashchuk, S.A. Zapunidi, G.S. Kashtanov, D.Y. Parashchuk. *J. Phys. Chem. C* **117**, 14, 6972 (2013).
- [4] F. Meng, X. Yan, Y. Zhu, P. Si. *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 179 (2013).
- [5] F. Babudri, G.M. Farinola, F. Naso, R. Ragni. *Chem. Commun.* **10**, 1003 (2007).
- [6] J.L. Brédas, A.J. Heeger. *Chem. Phys. Lett.* **217**, 507 (1994).
- [7] I.G. Hill, J. Schwartz, A. Kahn. *Organic Electron.* **1**, 5 (2000).
- [8] N. Hiroshiba, R. Hayakawa, T. Chikyow. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 6280 (2011).
- [9] F. Wurthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Thalacker. *Chem. Eur. J.* **7**, 10, 2245 (2001).
- [10] J. Taborski, P. Vaterlein, U. Zimmermann, E. Umbach. *J. Electron. Spectrosc. Related. Phenom.* **75**, 129 (1995).
- [11] С.А. Пшеничный, А.В. Кухто, И.Н. Кухто, А.С. Комолов. *ЖТФ* **81**, 6, 8 (2011).
- [12] A.S. Komolov, S.A. Komolov, E.F. Lazneva, A.A. Gavrikov, A.M. Turiev. *Surf. Sci.* **605**, 1449 (2011).
- [13] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik, N.S. Chepilko, A.A. Gavrikov. *J. Phys. Chem. C* **117**, 24, 12 633 (2013).
- [14] A.S. Komolov, P.J. Moller. *Synth. Met.* **128**, 205 (2002).
- [15] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 2419 (2010).
- [16] S. Heutz, A.J. Ferguson, G. Rumbles, T.S. Jones. *Org. Electron.* **3**, 119 (2002).
- [17] I. Bartos. *Progr. Surf. Sci.* **59**, 197 (1998).
- [18] S.A. Pshenichnyuk, A.S. Komolov. *J. Phys. Chem. A* **116**, 1, 761 (2012).
- [19] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, Y.G. Aliaev, S.A. Akhremchik, F.S. Kamounah, J. Mortenson, K. Schaumburg. *J. Molec. Struct.* **744/747**, 145 (2005).
- [20] Y. Hirose, C.I. Wu, V. Aristov, P. Soukiasian, A. Kahn. *Appl. Surf. Sci.* **113/114**, 291 (1997).

- [21] I. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, A. Kahn. Appl. Surf. Sci. **166**, 354 (2000).
- [22] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, С.А. Пшеничнюк, А.А. Гавриков, Н.С. Чепилко, А.А. Томилов, Н.Б. Герасимова, А.А. Лезов, П.С. Репин. ФТП **47**, 7, 948 (2013).
- [23] A.P. Hitchcock, P. Fischer, A. Gedanken, M.B. Robin. J. Phys. Chem. **91**, 531 (1987).
- [24] J. Ren, Sh. Meng, Y.-L. Wang, X.-C. Ma, Q.-K. Xue, E. Kaxiras. J. Chem. Phys. **134**, 194 706 (2011).
- [25] С.А. Комолов, Э.Ф. Лазнева, А.С. Комолов. Письма в ЖТФ **29**, 23, 13 (2003).
- [26] T. Graber, F. Forster, A. Schoell, F. Reinert. Surf. Sci. **605**, 878 (2011).
- [27] L. Grzadziel, M. Krzywiecki, H. Peisert, T. Chassé, J. Szuber. Org. Electron. **13**, 10, 1873 (2012).
- [28] A.S. Komolov, P.J. Moller. Appl. Surf. Sci. **244**, 573 (2005).
- [29] L. Yan, Y. Gao. Thin Solid Films **417**, 101 (2002).