

## Незаполненные электронные состояния ультратонких пленок тиофен-фенилен со-олигомеров на поверхности поликристаллического золота

© А.С. Комолов<sup>1</sup>, Э.Ф. Лазнева<sup>1</sup>, Н.Б. Герасимова<sup>1</sup>, В.С. Соболев<sup>1</sup>, С.А. Пшеничнюк<sup>2</sup>,  
О.В. Борщев<sup>3</sup>, С.А. Пономаренко<sup>3</sup>, В. Handke<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики молекул и кристаллов, Уфимский научный центр, РАН,  
Уфа, Россия

<sup>3</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
Москва, Россия

<sup>4</sup> AGH University of Science and Technology, Faculty of Material Science and Ceramics,  
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Poland

E-mail: a.komolov@spbu.ru

Поступила в Редакцию 22 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 22 апреля 2020 г.

Принята к публикации 30 апреля 2020 г.

Приведены результаты исследования незаполненных электронных состояний в энергетическом диапазоне от 5 до 20 eV выше уровня Ферми ультратонких пленок диметил-замещенных тиофен-фенилен со-олигомеров  $\text{CH}_3$ -фенилен-тиофен-тиофен-фенилен- $\text{CH}_3$  ( $\text{CH}_3$ -PTTP- $\text{CH}_3$ ) на два вида поверхности поликристаллического золота: *ex situ* Au слоя, термически осажденного в отдельной камере, и на поверхности *in situ* Au, приготовленной внутри аналитической камеры. Исследования структуры пленок проводили методом дифракции рентгеновских лучей (*X-ray diffraction*, XRD). Обсуждается формирование суперпозиции аморфной фазы и кристаллической с периодом 3.8 nm. Исследования энергетического расположения максимумов незаполненных электронных состояний и характера формирования пограничного потенциального барьера проводили методом спектроскопии полного тока (СПТ). Структура максимумов ТССПТ пленки  $\text{CH}_3$ -PTTP- $\text{CH}_3$  толщиной 5–7 nm не отличалась при использовании разных видов Au подложек и поверхности полупроводника ZnO, приготовленной методом молекулярного наслаивания (*atomic layer deposition*, ALD). При осаждении слоя  $\text{CH}_3$ -PTTP- $\text{CH}_3$  как на поверхность *ex situ* Au, так и на поверхность *in situ* Au наблюдалось незначительное, около 0.1 eV, повышение электронной работы выхода с увеличением толщины покрытия до 5–7 nm. При таких толщинах пленок  $\text{CH}_3$ -PTTP- $\text{CH}_3$  значения электронной работы выхода составили  $4.7 \pm 0.1$  eV в случае подложки *ex situ* Au и  $4.9 \pm 0.1$  eV в случае подложки *in situ* Au. Обсуждается возможное влияние процессов физико-химического взаимодействия на границе пленки и подложки на формирование пограничного потенциального барьера в исследованных структурах.

**Ключевые слова:** тиофен-фенилен со-олигомеры, ультратонкие пленки, поверхность поликристаллического Au, ZnO, электронные свойства, низкоэнергетическая электронная спектроскопия, метод молекулярного наслаивания (*atomic layer deposition*), метод дифракции рентгеновских лучей (*X-ray diffraction*).

DOI: 10.21883/FTT.2020.10.49931.097

### 1. Введение

Изучение электронных характеристик поверхностных структур на основе малых сопряженных органических молекул предоставляет значительный интерес ввиду возможного применения таких структур в разработке транзисторных, светоизлучающих устройств органической электроники [1–5]. Физико-химическое взаимодействие на границе органического материала и твердотельной поверхности сопровождается изменением электронной работы выхода поверхности, а также изменением структуры максимумов плотности электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости [4,6]. Термически осажденные сверхтонкие пленки [7,8] и монокристаллы

тиофен-фенилен со-олигомеров (ТФСО) [9,10] продемонстрировали электронные свойства, которые могут найти применение в устройствах органической электроники. При исследованиях монокристаллических образцов ТФСО были зарегистрированы значения квантового выхода фотолюминесценции, достигающие 60% [11–13]. В органических полевых транзисторах (OFET) на основе ТФСО значения подвижности носителей заряда достигали порядка  $10^{-1} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$  [12]. Увеличения подвижности носителей заряда примерно на порядок можно ожидать при использовании гибридных органических/неорганических слоев в составе OFET [14,15]. Была продемонстрирована возможность конструирования вакуумно-осажденных полупроводниковых пленок

ТФСО *n*- и *p*-типа проводимости [7,8]. При этом различия в электронных характеристиках были обусловлены использованием допантов и присоединением электроактивных функциональных групп к молекулам ТФСО. Исследования некоторых видов пленок ТФСО методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (UPS) позволили установить в них структуру электронных состояний валентной энергетической зоны и зарегистрировать различия значений работы выхода исследованных пленок *n*- и *p*-типа [7,8,16].

Ранее нами были исследованы электронные состояния зоны проводимости пленок на основе бис-метил замещенных и бис-трифторометил замещенных молекул ТФСО [17,18]. В этих работах ультратонкие пленки формировали путем термического осаждения в вакууме на поверхность окисленного кремния, а измерения проводили методом спектроскопии полного тока (СПТ), которую успешно применяли для исследований и ряда других полупроводниковых органических тонкопленочных материалов [19,20]. СПТ результаты по установлению структуры максимумов плотности незаполненных электронных состояний плотности (DOUS) сопряженных органических материалов хорошо соответствуют результатам, полученным другими электронно-спектроскопическими методами, такими как спектроскопия электронного захвата (electron attachment spectroscopy) и спектроскопия края поглощения рентгеновских лучей (NEXAFS) [21,22]. С помощью СПТ и ряда других методик были установлены различия в характере переноса электронного заряда с поверхности кремниевой подложки в пленки ТФСО с различными замещающими функциональными группами [18,23]. При конструировании OFET устройств в качестве истокового и стокового электродов обычно используются области подложки с термически осажденным слоем золота [12]. В этой связи исследование электронных характеристик пограничной области пленок ТФСО и поверхности поликристаллического золота представляет значительный интерес. В данной статье приведены результаты исследования методом СПТ незаполненных электронных состояний зоны проводимости сверхтонких пленок бис-метил замещенных тиофен-фенилен со-олигомеров ( $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ ) и поверхностью поликристаллического золота. Приведены результаты по исследованию формирования потенциального барьера в пограничной области органической пленки и подложки.

## 2. Эксперимент

В качестве подложек для нанесения органического материала использовали поверхности с термически осажденным поверх пластин ( $\text{SiO}_2$ )*n*-Si слоем Au. Толщина слоя Au составляла приблизительно 50 nm. Использовали два варианта осаждения Au слоя: в отдельной камере для вакуумного осаждения и последующий перенос в камеру для дальнейших исследований (*ex situ*)

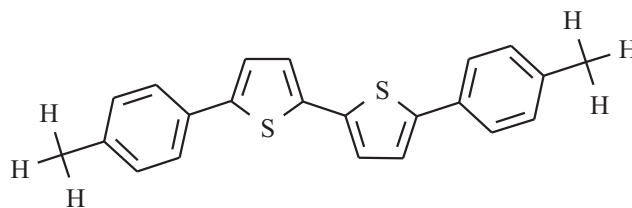


Рис. 1. Структурная формула молекул тиофен-фенилен со-олигомеров с  $\text{CH}_3$  концевыми терминалами ( $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ ).

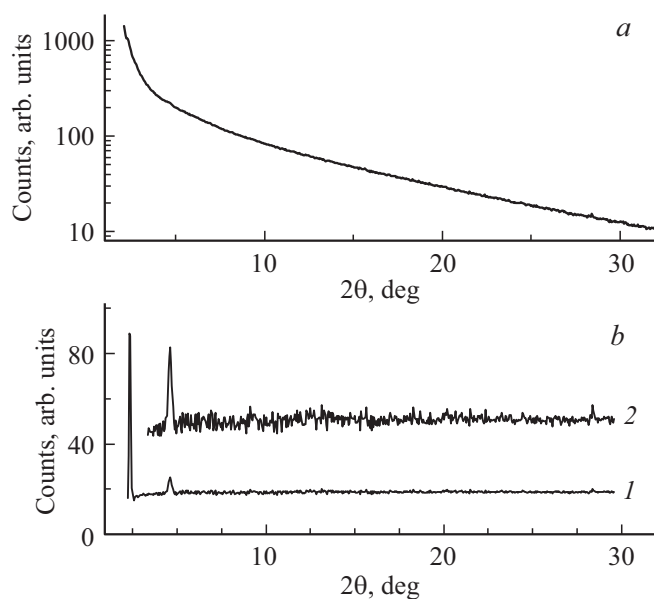
и осаждение внутри аналитической камеры (*in situ*). В обоих случаях давление в процессе осаждения Au не повышалось более  $10^{-3}$  Pa. Поверхности металлов и полупроводников адсорбируют кислород- и углеродсодержащие примеси из воздуха, а также и в условиях вакуума [24–26]. Поэтому непосредственно перед нанесением органического покрытия проводили дальнейшую очистку поверхностей Au подложек действием фокусированного пучка Хе лампы высокого давления, которой за счет светового воздействия приводил к нагреву поверхности до  $300^\circ\text{C}$ . Анализ атомного состава поверхностей Au подложек методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) показал приблизительно 50% относительную концентрацию атомов Au на фоне примесных атомов С и О. Методом молекулярного наслаивания (atomic layer deposition, ALD) на поверхность кремниевой пластины была приготовлена подложка ZnO. Для синтеза использовали реагенты диэтил-Zn и деионизированную воду. Температуру во время синтеза поддерживали  $200\text{--}250^\circ\text{C}$  и производили поочередное нанесение слоев атомов О и Zn, как описано в работе [27]. Для осаждения органических пленок использовали покрытие ZnO толщиной около 100 nm, шероховатость не превышала 5 nm.

Для приготовления органических пленок использовали реактивы бис-метил замещенных тиофен-фенилен со-олигомеров,  $\text{CH}_3\text{-phenylene-thiophene-thiophene-phenylene-CH}_3$  ( $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ ) (рис. 1), синтезированные, как описано в работе [10]. В целях обезгаживания реактивы выдерживали в аналитической камере при базовом давлении  $10^{-6}$  Pa и температуре  $100^\circ\text{C}$  в течение 2–3 h. Осаждение покрытий  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  толщиной до 10 nm проводили со скоростью примерно 0.1 nm/min. Во время осаждения пленок допускали повышение давления в вакуумной камере на порядок от базового давления ( $10^{-6}$  Pa). Соответствие атомного состава органических покрытий химической формуле исследованных молекул было подтверждено с помощью XPS, что более подробно описано в работе [17]. Возможное структурирование пленок  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  исследовали с помощью методики дифракции рентгеновских лучей (*X-ray diffraction*, XRD). Пленки были нанесены на *ex situ* Au подложку. XRD измерения проводили на дифрактометре D8 Discover (Bruker), оснащенного источником с энергией излучения  $\text{Cu } K_\alpha$  (0.15406 nm).

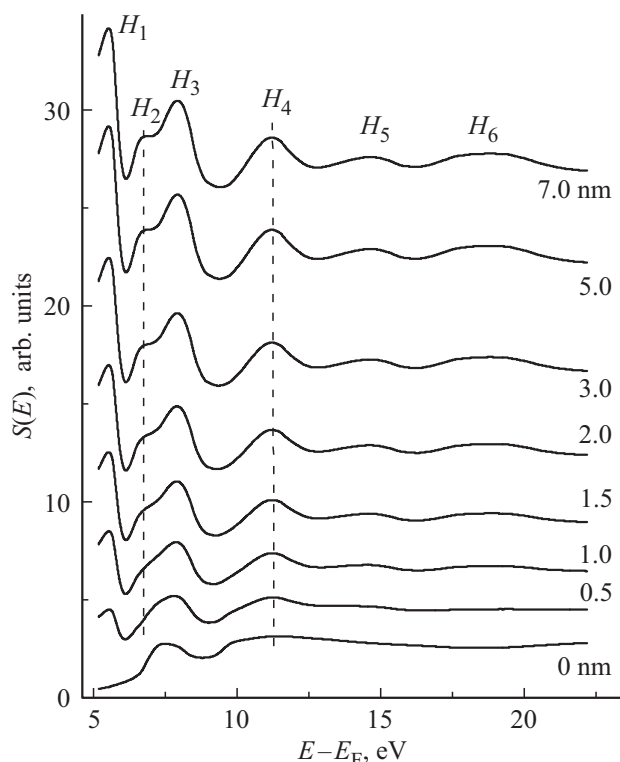
Измерения электронных свойств пленок  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  проводили методом спектроскопии полного тока (СПТ) [19,28] в процессе термического осаждения органического покрытия толщиной до 8 nm на поверхности подложек поликристаллического Au. При СПТ измерениях тестирующий пучок электронов площадью поперечного сечения 0.2–0.4 mm<sup>2</sup> направляли по нормали к исследуемой поверхности и регистрировали производную по энергии от полного тока  $S(E)$ , проходящего через образец в зависимости от энергии падающих электронов в диапазоне от 0 eV до 25 eV [19,28]. СПТ предоставляет возможность определять работу выхода исследуемой поверхности относительно уровня Ферми системы, то есть величины  $(E_{\text{vac}} - E_F)$  с учетом калибровки инструмента [19]. Тонкая структура спектров полного тока (ТССПТ) отражает структуру расположения нижних границ особенностей DOUS в зоне проводимости [29,30].

### 3. Результаты и обсуждение

XRD дифрактограмма пленок  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  на *ex situ* Au подложке представлена на рис. 2. Угол падения тестирующего рентгеновского пучка и угол отражения имели величину  $\theta$ , которую варьировали для получения дифрактограммы. В диапазоне углов  $2\theta$  от 2 до 30 градусов явно выраженных максимумов в измеренной дифрактограмме обнаружено не было (рис. 2, *a*). Однако после вычитания фоновой составляющей стали заметны два пика при значениях углов  $2\theta$  2.3 и 4.6 градуса (рис. 2, *b*). Такие значения углов  $2\theta$  соответствуют ре-



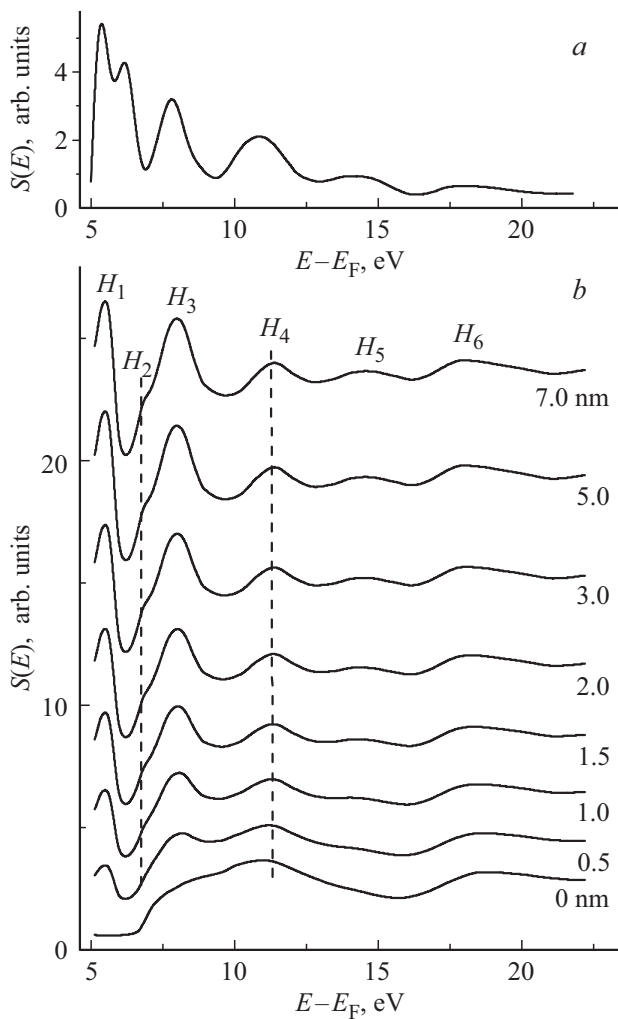
**Рис. 2.** XRD дифрактограмма пленок  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  на поверхности *ex situ* Au. *a* — измеренная зависимость, *b* — результат вычитания фоновой составляющей (кривая 1). Кривая 2 — участок кривой 1 в пятикратно увеличенном масштабе по оси Counts.



**Рис. 3.** ТССПТ пленок  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  в процессе осаждения на поверхность *ex situ* Au.  $H_1$ – $H_6$  — максимумы ТССПТ, характерные для пленок  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ . Подписи около кривых указывают соответствующую толщину органического покрытия. Вертикальные пунктирные линии в области максимума  $H_2$  и  $H_4$  показаны для удобства сравнения положений максимумов.

флексам от структур с периодами 3.8 и 1.9 nm. Согласно результатам рентгеновской дифракции на монокристаллах на основе аналогичных РТТР олигомеров [10], эти значения соответствуют периоду решетки в одном из кристаллографических направлений. Ввиду малой интенсивности рефлексов и их малого количества авторы предполагают, что пленки  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  на *ex situ* Au подложке образованы суперпозицией кристаллической и аморфной фаз.

Серии зависимостей ТССПТ, измеренные в процессе осаждения пленок  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  на два вида поверхностей поликристаллического золота: поверхность *ex situ* Au и поверхность *in situ* Au — представлены на рис. 3 и 4, *b*. ТССПТ, измеренные при толщине органического покрытия 0 nm, исходят от подложек *ex situ* Au (рис. 3) и *in situ* Au (рис. 4, *b*). ТССПТ обоих видов подложек демонстрируют по два достаточно широких максимума в области энергий 7–9 eV и 10–13 eV выше  $E_F$ . Максимумы ТССПТ в этих диапазонах энергий от поверхности термически осажденного Au наблюдались нами и ранее [31]. Вместе с тем форма максимумов от подложки *ex situ* Au и от подложки *in situ* Au несколько отличается. Наиболее вероятно, что различия связаны со степенью очистки поверхностей. При осаждении



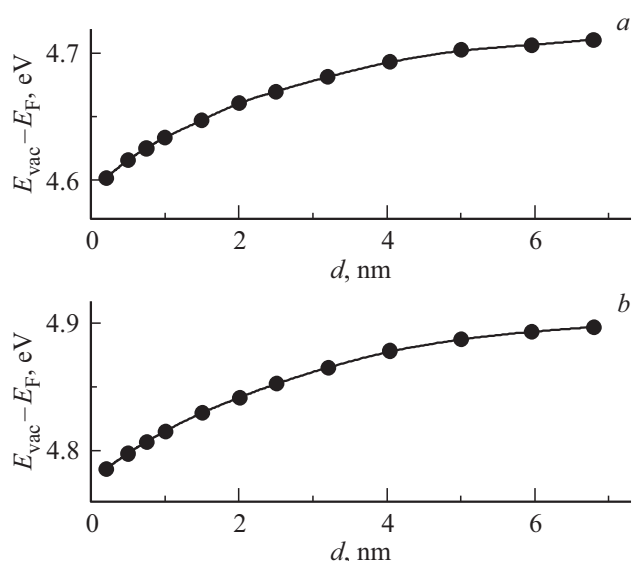
**Рис. 4.** *a* — ТССПТ пленок  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  на поверхности  $\text{ZnO}$ , приготовленной методом ALD. *b* — ТССПТ пленок  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  в процессе осаждения на поверхность *in situ* Au.  $H_1$ – $H_6$ , максимумы ТССПТ, характерные для пленок  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ . Подписи около кривых указывают соответствующую толщину органического покрытия. Вертикальные пунктирные линии в области максимума  $H_2$  и  $H_4$  показаны для удобства сравнения положений максимумов.

органического покрытия ТССПТ Au подложек затухала, и одновременно нарастала интенсивность новой ТССПТ (рис. 3 и 4, *b*). При толщине пленки  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  5–7 нм сформировалась стабильная ТССПТ поверхности с характерными максимумами  $H_1$ – $H_6$ . Эти же максимумы ТССПТ были обнаружены нами при исследованиях пленки  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  на поверхности окисленного кремния [17]. Энергетическое положение ТССПТ максимумов  $H_1$ – $H_6$  хорошо воспроизводимо и при использовании подложки  $\text{ZnO}$ , приготовленной методом ALD (рис. 4, *a*). Следует отметить увеличение относительной интенсивности максимума  $H_2$  в случае пленки  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  на  $\text{ZnO}$  подложке, по сравнению с пленкой на подложке Au (рис. 4). При увеличении толщины

органического покрытия до 8–10 нм ТССПТ практически не изменялась. А при дальнейшем осаждении пленки наблюдалось размытие максимумов и сдвиг их энергетического положения, вызванные зарядкой поверхности под действием падающего электронного пучка.  $\pi^*$  или  $\sigma^*$  характер наблюдаемых ТССПТ максимумов был установлен в работах [17,18] с помощью теоретических расчетов методом теории функционала плотности для пленок  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  [18] и с учетом результатов теоретических расчетов и NEXAFS исследований для пленок на основе других сопряженных органических молекул [19,32]. Таким образом, максимумы  $H_1$ – $H_3$  ТССПТ (рис. 3 и 4, *b*) можно связать с границами  $\pi^*$ -состояний DOUS в пленках  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ , а максимумы  $H_4$ – $H_6$  (рис. 3 и 4, *b*) находятся в диапазоне, характерном для  $\sigma^*$  (C–C) и  $\sigma^*$  (C=C) максимумов DOUS.

Формирование сплошного органического покрытия  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  на рассматриваемых поверхностях *ex situ* Au и *in situ* Au было показано в результате анализа интенсивностей основных максимумов подложки и пленки в ходе осаждения органического покрытия (рис. 3 и 4, *b*). Оценку интенсивностей максимумов ТССПТ проводили аналогично методу, рассмотренному в работах [17,18]. Так, для анализа увеличения интенсивности ТССПТ пленки  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  был выбран максимум  $H_4$ . Для анализа затухания особенностей подложки *ex situ* Au удобно выбрать разницу интенсивностей ТССПТ максимума при 10 эВ и минимума при 8 эВ, а для анализа затухания особенностей подложки *in situ* Au удобно рассматривать разницу интенсивностей при 11 и 16 эВ. Как подробно обсуждалось в работе [19], следует ожидать экспоненциального роста интенсивностей ТССПТ осаждаемого покрытия и затухания особенностей ТССПТ подложки с изменением толщины покрытия (*d*) в случае формирования сплошного органического покрытия. Показатель этой экспоненциальной зависимости дается выражением  $-2d/\lambda$  [19], где  $\lambda$  — длина свободного пробега электронов при данной энергии падающего электрона. При энергии электрона 11–12 эВ выше уровня  $E_F$  величина  $\lambda$  составляет приблизительно 3 нм [19,33]. На фоне экспоненциального характера нарастания интенсивностей максимумов  $H_1$ – $H_6$  (рис. 3 и 4, *b*) их появление было обнаружено на ранней стадии осаждения, когда толщина осаждаемого слоя еще не достигла 0.5 нм. Следует предположить, что поверхность Au подложек не повлияла на структуру максимумов ТССПТ от слоя молекул, находящихся в непосредственном контакте с поверхностью подложки. Действительно, одним из механизмов формирования пограничного слоя принято считать перенос целого электронного заряда (integer charge transfer) [4,34,35]. Это соответствует формированию слоя молекулярных ионов на поверхности подложки, что в случае СПТ эксперимента привело бы к формированию промежуточной структуры ТССПТ, отличной от наблюдаемых максимумов  $H_1$ – $H_6$  (рис. 3 и 4, *b*), при толщине органического слоя до 1–1.5 нм [19,36].





**Рис. 5.** Изменение положения уровня вакуума  $E_{vac}$  относительно  $E_F$  в зависимости от толщины покрытия пленкой со-олигомеров  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  поверхности *ex situ* Au (a) и *in situ* Au (b).

При использовании СПТ методики значение электронной работы выхода поверхности, то есть значение  $E_{vac}$  поверхности относительно  $E_F$  регистрируется как энергетическое положение первичного СПТ максимума. Энергия обнаружения первичного максимума отражает пороговое значение энергии электронов в падающем пучке достаточное для того, чтобы электроны стали достигать исследуемую поверхность. При увеличении напряжения смещения катода, то есть при повышении энергии электронов в пучке выше  $E_{vac}$  поверхности эксперимент дает возможность зарегистрировать ТССПТ — максимумы, отражающие незаполненные электронные состояния исследуемой поверхности. Численные значения работы выхода можно определить в результате калибровки инструмента на известных поверхностях: поверхность атомно-чистого Au при давлении не выше  $10^{-6}$  Па [19,26], поверхность высокоупорядоченного пиролитического графита (HOPG) [1]. Изменение значения  $E_{vac} - E_F$  в процессе осаждения пленки  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  на поверхности *ex situ* Au и *in situ* Au показано на рис. 5. Значение  $E_{vac} - E_F$  исходной поверхности *ex situ* Au составило приблизительно 4.6 eV, а исходной поверхности *in situ* Au — приблизительно 4.8 eV. С учетом размытия энергий электронов в тестирующем пучке и конечной ширины первичного СПТ максимума погрешность определения значений  $E_{vac} - E_F$  составляет 0.1 eV. Установленные значения работы выхода исследованных поверхностей Au ниже значений работы выхода, характерных для атомно-чистого Au и лежащих в пределах 4.9–5.2 eV [1,26,31]. Это различие обусловлено наличием примесей атмосферных газов на поверхностях *ex situ* Au и *in situ* Au, как обсуждалось в разделе 2, несмотря на проведенную предварительную фотоочистку и термическую очистку. Достижение

полной атомной чистоты исследованных поверхностей Au подложек не стояло среди задач данной работы, так как, с точки зрения дизайна устройств органической электроники, интерес представляет функционирование этих устройств в условиях атмосферы, либо инертных газов, либо низкого вакуума.

При осаждении органического покрытия  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  на поверхности *ex situ* Au и *in situ* Au в обоих случаях наблюдалось незначительное, около 0.1 eV, повышение работы выхода с увеличением толщины покрытия до 5–7 nm (рис. 5). Таким образом, экспериментально установленные значения работы выхода пленок  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  различаются при использовании Au подложек разного вида и составляют  $4.7 \pm 0.1$  eV в случае подложки *ex situ* Au и  $4.9 \pm 0.1$  eV в случае подложки и *in situ* Au. При исследованиях пленок  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  на поверхности  $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$  подложки нами ранее было установлено значение работы выхода этих пленок  $4.0 \pm 0.1$  eV [17]. При исследованиях с помощью методики ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии пленок ТФСО, достаточно близких по структуре к исследованным в данной работе пленкам, было обнаружено, что значения электронной работы выхода лежат в пределах от 4.0 до 4.3 eV [8,16]. Из литературных данных известно, что при отсутствии взаимодействия на границе подложка/органическая пленка значение работы выхода органической пленки при толщине покрытия более 5 nm не зависит от выбора подложки, причем в большом количестве случаев формирование значения работы выхода происходит в еще более узком слое, толщиной 1–3 nm [6,34–36]. Авторы предполагают, что наблюдаемые достаточно высокие и различающиеся между собой значения работы выхода пленок  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  на подложках *ex situ* Au и *in situ* Au являются следствием процессов физико-химического взаимодействия на границе пленки и подложек. Среди таких процессов, которые непосредственно влияют на взаимное расположение уровней  $E_{vac}$  и  $E_F$ , часто выделяют пиннинг (pinning)  $E_F$  [4,35], диффузию молекул из газовой фазы и диффузию атомов металлов в органическую пленку [26,37,38].

#### 4. Заключение

Установлены закономерности формирования незаполненных электронных состояний пленок диметил замещенных тиофен-фенилен со-олигомеров ( $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ ) на поверхности поликристаллического Au при использовании методики СПТ в энергетическом диапазоне от 5 до 20 eV выше  $E_F$ . Обнаружено, что закономерности формирования пленки  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  на поверхности *ex situ* Au слоя, термически осажденного в отдельной камере, и на поверхности Au, приготовленной внутри аналитической камеры (*in situ*), имеют сходный характер. Энергетическое положение максимумов ТССПТ пленки  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  толщиной 5–7 nm не изменилась при использовании разных видов

Au подложек и подложки послойно осажденного ZnO. Экспериментально установленные значения энергии  $E_{vac}$  относительно  $E_F$ , то есть электронной работы выхода пленок  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  при толщине пленки 5–7 nm составляют  $4.7 \pm 0.1$  eV в случае подложки *ex situ* Au и  $4.9 \pm 0.1$  eV в случае подложки *in situ* Au.

### Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (18-03-00020, 18-03-00179). Синтез  $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$  выполнен в рамках Госзадания ИСПМ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования. Исследования слоев ZnO выполнены при поддержке гранта РФФИ (20-03-00026). В работе использовали оборудование Научного парка СПбГУ „Физические методы исследования поверхности“, „Инновационные технологии композитных наноматериалов“, „Рентгенодифракционные методы исследования“.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] Y. Zhou, C. Fuentes-Hernandez, J. Shim, J. Meyer, A.J. Giordano, H. Li, P. Winget, T. Papadopoulos, H. Cheun, J. Kim, M. Fenoll, A. Dindar, W. Haske, E. Najafabadi, T.M. Khan, H. Sojoudi, S. Barlow, S. Graham, J.L. Brédas, S.R. Marder, A. Kahn, B. Kippelen. *Science* **336**, 327 (2012).
- [2] А.С. Сизов, Е.В. Агина, С.А. Пономаренко. *Успехи химии* **87**, 1226 (2018).
- [3] L. Grzadziel, M. Krzywiecki, G. Genchev, A. Erbe. *Synth. Met.* **223**, 199 (2017).
- [4] M. Gruenewald, L.K. Schirra, P. Winget, M. Kozlik, P.F. Ndione, A.K. Sigdel, J.J. Berry, R. Forker, J.-L. Brédas, T. Fritz, O.L.A. Monti. *J. Phys. Chem. C* **119**, 4865 (2015).
- [5] B. Handke, L. Klita, W. Niemiec. *Surf. Sci.* **666**, 70 (2017).
- [6] I.G. Hill, J. Schwartz, A. Kahn. *Organic Electr.* **1**, 5 (2000).
- [7] T. Sengoku, T. Yamao, S. Hotta, J. Non-Cryst. Solids **358**, 2525 (2012).
- [8] F. Sasaki, Y. Kawaguchi, H. Mochizuki, S. Haraichi, T. Ishitsuka, T. Ootsuka, T. Tomie, S. Watanabe, Y. Shimoi, T. Yamao, S. Hotta. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **620**, 153 (2015).
- [9] M.S. Kazantsev, V.G. Konstantinov, D.I. Dominskiy, V.V. Bruevich, V.A. Postnikov, Y.N. Luponosov, V.A. Tafeenko, N.M. Surin, S.A. Ponomarenko, D.Y. Paraschuk. *Synt. Met.* **232**, 60 (2017).
- [10] V.A. Postnikov, Y.I. Odarchenko, A.V. Iovlev, V.V. Bruevich, A.Y. Pereverzev, L.G. Kudryashova, V.V. Sobornov, L. Vidal, D. Chernyshov, Y.N. Luponosov, O.V. Borshchev, N.M. Surin, S.A. Ponomarenko, D.A. Ivanov, D.Y. Paraschuk. *Cryst. Growth Des.* **14**, 1726 (2014).
- [11] А.С. Сизов, Е.В. Агина, С.А. Пономаренко. *Успехи химии* **88**, 1220 (2019).
- [12] L.G. Kudryashova, M.S. Kazantsev, V.A. Postnikov, V.V. Bruevich, Y.N. Luponosov, N.M. Surin, O.V. Borshchev, S.A. Ponomarenko, M.S. Pshenichnikov, D.Y. Paraschuk. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 10088 (2016).
- [13] Y. Yomogida, T. Takenobu, H. Shimotani, K. Sawabe, S.Z. Bisri, T. Yamao, S. Hotta, Y. Iwasa. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 173301 (2010).
- [14] А.Н. Алешин, И.П. Щербаков, Д.А. Кириленко, Л.Б. Матюшкин, В.А. Мошников. *ФТТ* **61**, 388 (2019).
- [15] П.С. Крылов, А.С. Берестенников, С.А. Фефелов, А.С. Комолов, А.Н. Алешин. *ФТТ* **58**, 2476 (2016).
- [16] Y. Kawaguchi, F. Sasaki, H. Mochizuki, T. Ishitsuka, T. Tomie, T. Ootsuka, S. Watanabe, Y. Shimoi, T. Yamao, S. Hotta. *J. Appl. Phys.* **113**, 083710 (2013).
- [17] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, Ю.А. Панина, Г.Д. Зашихин, С.А. Пшеничнюк, О.В. Борщев, С.А. Пономаренко, В. Handke. *ФТТ* **60**, 1012 (2018).
- [18] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, N.B. Gerasimova, Yu.A. Panina, V.S. Sobolev, A.V. Koroleva, S.A. Pshenichnyuk, N.L. Asfandiarov, A. Modelli, B. Handke, O.V. Borshchev, S.A. Ponomarenko. *J. Electron Spectr. Rel. Phenom.* **235**, 40 (2019).
- [19] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik, N.S. Chepilko, A.A. Gavrikov. *J. Phys. Chem. C* **117**, 24, 12633 (2013).
- [20] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, Ю.А. Панина, А.В. Барамыгин, Г.Д. Зашихин, С.А. Пшеничнюк. *ФТТ* **58**, 367 (2016).
- [21] S.A. Pshenichnyuk, A. Modelli, E.F. Lazneva, A.S. Komolov. *J. Phys. Chem. A* **120**, 2667 (2016).
- [22] Y. Tong, F. Nicolas, S. Kubsy, H. Oughaddou, F. Sirotti, V. Esaulov, A. Bendounan. *J. Phys. Chem. C* **121**, 9, 5050 (2017).
- [23] A.Y. Sosorev, M.K. Nuraliev, E.V. Feldman, D.R. Maslennikov, O.V. Borshchev, M.S. Skorotetcky, N.M. Surin, M.S. Kazantsev, S.A. Ponomarenko, D.Y. Paraschuk. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 11578 (2019).
- [24] A.S. Komolov, Y.M. Zhukov, E.F. Lazneva, A.N. Aleshin, S.A. Pshenichnyuk, N.B. Gerasimova, Yu.A. Panina, G.D. Zashikhin, A.V. Baramygin. *Mater. Des.* **113**, 319 (2017).
- [25] И.А. Аверин, А.А. Карманов, В.А. Мошников, И.А. Пронин, С.Е. Игошина, А.П. Сигаев, Е.И. Теруков. *ФТТ* **57**, 2304 (2015).
- [26] J. Hwang, A. Wan, A. Kahn. *Mater. Sci. Eng. R* **64**, 1 (2009).
- [27] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, А.И. Романычев. *ФТТ* **58**, 1398 (2016).
- [28] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik. *App. Surf. Sci.* **256**, 2419 (2010).
- [29] I. Bartos. *Progr. Surf. Sci.* **59**, 197 (1998).
- [30] A.S. Komolov, P.J. Møller, Y.G. Aliaev, E.F. Lazneva, S.A. Akhremchik, F.S. Kamounah, J. Mortenson, K. Schaumburg. *J. Molec. Struct.* **744/747**, 145 (2005).
- [31] A.S. Komolov, P.J. Moeller. *Appl. Surf. Sci.* **244**, 573 (2005).
- [32] Y. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer, Berlin (2003).
- [33] T. Graber, F. Forster, A. Schoell, F. Reinert. *Surf. Sci.* **605**, 878 (2011).
- [34] A.L. Shu, W.E. McClain, J. Schwartz, A. Kahn. *Organic Electron.* **15**, 2360 (2014).
- [35] S. Braun, W. Salaneck, M. Fahlman. *Adv. Mater.* **21**, 1450 (2009).
- [36] A.S. Komolov, P.J. Moeller. *Synth. Met.* **138**, 119 (2003).
- [37] A.S. Komolov, S.N. Akhremtchik, E.F. Lazneva. *Spectrochim. Acta A* **798**, 708 (2011).
- [38] M. Krzywiecki, L. Grzadziel, P. Powroznik, M. Kwoka, J. Rechmann, A. Erbe. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 16092 (2018).

Редактор К.В.Емцев