

06;11

Длина свободного пробега медленных электронов в тонких пленках Си-фталоцианина

© С.А. Комолов, Э.Ф. Лазнева, А.С. Комолов

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
С.-Петербургского государственного университета
E-mail: sak@paloma.spbu.ru

Поступило в Редакцию 5 июня 2003 г.

Процесс формирования тонких органических слоев Си-фталоцианина (CuPc) на поверхности кварцевого резонатора, покрытой пленкой золота, исследован в условиях сверхвысокого вакуума с применением низкоэнергетической электронной спектроскопии полного тока (СПТ) при параллельном измерении толщины осаждаемого слоя с помощью кварцевых весов. В результате анализа изменения интенсивности тонкой структуры СПТ в зависимости от толщины слоя CuPc в диапазоне толщин 0–8 nm определены значения длины свободного пробега электронов в тонких органических пленках CuPc, составляющие 6.4, 3.9, 2.6 и 2.3 nm при энергиях электронов соответственно 5.0, 7.2, 14.4 и 18.0 eV выше уровня Ферми.

1. Введение

Тонкие полупроводящие органические пленки в контакте с неорганическими материалами обладают рядом электронных свойств, позволяющих использовать их в качестве новых материалов при разработке фотовольтаических ячеек, излучающих диодов и других устройств молекулярной электроники [1–3]. Электронно-энергетическая структура интерфейса между органическим и неорганическим материалами, определяющая специфику электронных и фотоэлектронных свойств, исследуется с помощью методов электронной спектроскопии в процессе осаждения макромолекул на неорганические подложки [4–6]. Было показано, что формирование потенциального барьера и электронного спектра завершается при осаждении нескольких монослоев макромолекул [5,7,8]. В связи с этим представляется актуальным определение таких параметров, как толщина осаждаемого слоя органических молекул

и длина свободного пробега электронов низких энергий (в диапазоне 0–25 eV), поскольку использование низкоэнергетических электронов позволяет исключить эффекты электронно-стимулированного разрушения органических молекул. Толщина осаждаемой пленки d определяется, как правило, по толщине пленки, осаждаемой на поверхность кварцевого резонатора, расположенного в той же экспериментальной камере. При этом нельзя быть уверенным в правильности полученных результатов, поскольку коэффициенты прилипания органических молекул к поверхности кварцевого резонатора и исследуемого образца могут существенно различаться. Длина свободного пробега электронов L вычисляется на основе анализа ослабления (увеличения) интенсивности характерных линий электронных спектров подложки (осаждаемого материала) в зависимости от толщины покрытия [9–11].

В данной работе поверхность кварцевого резонатора использовалась в качестве подложки, на которую осуществлялось термическое осаждение органических молекул и производилось параллельное измерение толщины осажденного слоя и низкоэнергетических спектров полного тока. При этом удается исключить ошибку в определении толщины и длины свободного пробега, обусловленную различными коэффициентами прилипания молекул к поверхности кварцевого резонатора и исследуемого образца.

2. Эксперимент

Исследования выполнены в условиях сверхвысокого вакуума (рабочее давление в камере $5 \cdot 10^{-8}$ Pa). В качестве подложки использовалась поверхность стандартного кварцевого резонатора (резонансная частота 11000045 Hz, чувствительность $9 \cdot 10^{-10}$ Hz, площадь поверхности 0.5 cm^2). В нашем эксперименте на поверхность кварцевого резонатора наносился слой золота толщиной 40 nm и затем на поверхность золота производилось осаждение молекул CuPc. Слой золота обеспечивал хорошую проводимость подложки и высокий коэффициент прилипания. Существенно, что золото не вступает в химическое взаимодействие с адсорбированными молекулами CuPc и практически не изменяет их электронную структуру [5]. Последовательное осаждение золота и CuPc на поверхность кварцевого резонатора и параллельные измерения толщины и спектров полного тока производились *in situ*. Молекулы CuPc (Aldrich) термически осаждались из ячейки Кнудсена,

расположенной на расстоянии 10 см от подложки под углом 45° , со скоростью 0.1 nm/min. Химическая структура молекулы CuPc показана в верхней части рис. 1. Ее молекулярный вес составляет 576 атомных единиц. Для определения толщины пленки с помощью кварцевых весов необходимо знать плотность осаждаемой пленки. По данным туннельной микроскопии [12] площадь молекулы CuPc, адсорбированной на поверхности твердого тела, составляет 1.9 nm^2 . Используя для оценки высоты молекулы величину 0.4 nm, для объема молекулы получаем значение 0.76 nm^3 , что для плотности осажденного слоя CuPc дает величину $(1.3 \pm 0.1) \text{ g/cm}^3$. Погрешность измерения частоты кварцевого резонатора 3 Hz соответствует определению толщины пленки CuPc с точностью 0.05 nm.

В процессе осаждения пленки измерялись спектры ПТ. При измерениях электронный пучок в диапазоне энергий 0–25 eV и током порядка 10 nA направлялся перпендикулярно к поверхности образца и регистрировалась производная по энергии от полного тока $I(E)$ в цепи образца: $S(E) = dI/dE$ — спектр полного тока [13]. Положение первичного максимума в спектре соответствует уровню вакуума E_V исследуемой поверхности, и в процессе осаждения пленки можно проследить изменение работы выхода: $W = E_V - E_F$, где E_F — уровень Ферми системы. Тонкая структура спектра полного тока определяется энергетической зависимостью упругого отражения электронов, обусловленной структурой плотности незаполненных электронных состояний в рассматриваемом энергетическом диапазоне [13,14].

Если толщина осажденного слоя $d < L$, где L — длина свободного пробега, то измеряемый спектр представляет собой суперпозицию ослабленного спектра подложки и спектра, характерного для напыляемого материала. Интенсивность характерных особенностей подложки $S_1(d)$ ослабляется по закону [10,11]:

$$S_1(d) = S_{10} \exp(-2d/L), \quad (1)$$

где S_{10} — исходная интенсивность характерной особенности подложки. Интенсивность особенностей в спектре осаждаемой пленки $S_2(d)$ увеличивается по закону:

$$S_2(d) = S_{20}(1 - \exp(-2d/L)), \quad (2)$$

где S_{20} — интенсивность характерной особенности массивной пленки, когда $d \gg L$. Измерив в процессе осаждения толщину пленки и спектры

ПТ и проведя анализ спектров в соответствии с соотношениями (1) и (2), можно определить длину свободного пробега электронов L при энергиях, соответствующих положению характерных особенностей в спектрах.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлено семейство спектров ПТ, измеренных в процессе осаждения молекул CuPc. Кривая 1 на рис. 1 соответствует спектру свеженанесенной золотой пленки, характеризуемой работой выхода 5.3 eV (стрелка 1 на оси энергий отмечает положение уровня вакуума для золотой пленки). Кривые 2–7 представляют спектры ПТ при разных толщинах покрытий CuPc: 0.25, 0.5, 1.25, 2.0, 3.0 и 6.0 nm соответственно. По мере увеличения покрытия в спектрах наблюдается ослабление характерной структуры золота (минимум **a** и максимум **b** в диапазоне энергий 16–18 eV) и формирование структуры, характерной для CuPc (основные максимумы **A**, **B** и **F** при энергиях 5.0, 7.2 и 14.4 eV соответственно). Максимум **A** соответствует верхней полосе пи-зоны, а максимумы **B** и **F** — нижним полосам сигма-1 и сигма-2 зон незаполненных электронных состояний в CuPc [15]. Следует отметить, что в процессе осаждения молекул CuPc происходит уменьшение работы выхода до 4.5 eV при достижении толщины покрытия 1 nm и эта величина не изменяется при дальнейшем увеличении покрытия (стрелка 7 на рис. 1 отмечает положение уровня вакуума для поверхности пленки CuPc).

Тонкая структура спектра ПТ CuPc (максимумы **A**, **B** и **F**) начинает проявляться при субмонослойных толщинах, когда на поверхности золота адсорбированы отдельные молекулы CuPc или их кластеры, и с увеличением покрытия наблюдается увеличение интенсивности этой структуры. Такое поведение спектра свидетельствует о том, что электронная структура отдельных макромолекул CuPc практически не претерпевает изменений при их объединении в массивную пленку. Анализ изменения интенсивностей основных максимумов в спектрах в зависимости от толщины покрытия показывает, что низкоэнергетические максимумы характеризуются замедленным ростом. Эти различия наиболее наглядны при построении экспериментальных полулогарифмических графиков: $\ln(S_1/S_{10}) = f(d)$ — для максимума **b**; $\ln((S_{20} - S_2)/S_{20}) = f(d)$ — для максимумов **A**, **B** и **F**.

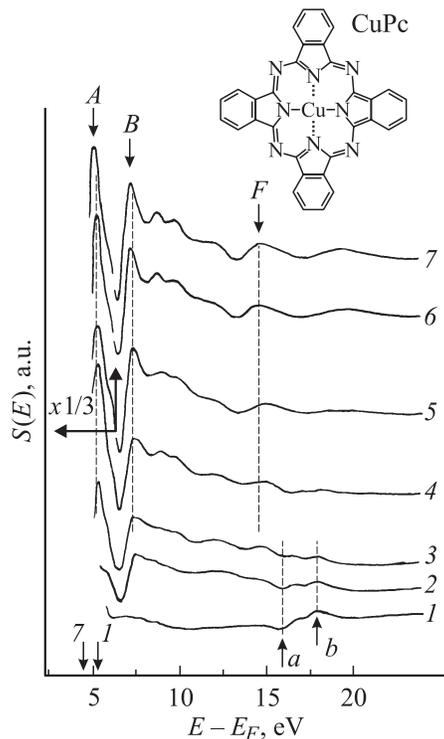


Рис. 1. Изменение спектров ПТ в процессе осаждения пленки CuPc (2–7) на Au подложку (1). Кривые 2–7 соответствуют следующим толщинам: 0.25, 0.5, 1.25, 2.0, 3.0 и 6.0 нм. Стрелки 1 и 7 обозначают положение уровня вакуума для соответствующих кривых.

Такие зависимости представлены на рис. 2 (кривые 1, 2 и 3 соответствуют максимумам **A**, **B** и **F**; кривая 4 — максимуму **b**). В полулогарифмическом масштабе они с достаточной точностью допускают линейную аппроксимацию. Величины угловых коэффициентов графиков позволяют определить длины свободного пробега электронов в тонких слоях CuPc при рассматриваемых энергиях: $L = 6.4, 3.9, 2.6$ и 2.3 нм при энергиях электронов 5.0, 7.2, 14.4 и 18.0 eV выше уровня Ферми. Наблюдаемое уменьшение длины свободного пробега электронов нахо-

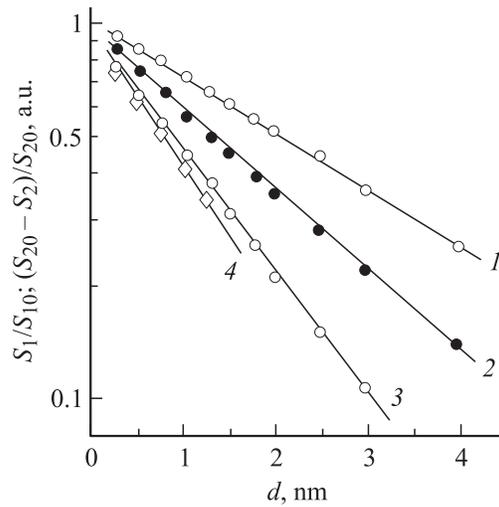


Рис. 2. Полулогарифмические графики, характеризующие изменение интенсивности максимумов **A** (1), **B** (2), **F** (3) и **b** (4), указанных на рис. 1.

дится в соответствии с представлениями об увеличении вероятности рассеяния электронов с ростом энергии (в рассматриваемом энергетическом диапазоне) в предположении электрон-электронного рассеяния с возбуждением межзонных переходов [9,16]. Полученные абсолютные значения длины свободного пробега по порядку величин соответствуют данным, обобщенным в работе [9].

4. Заключение

Длина свободного пробега медленных электронов исследована в процессе *in situ* осаждения тонких органических пленок CuPc на покрытую золотом поверхность кварцевого резонатора. В зависимости от толщины осажденного слоя прослежена динамика изменения спектров ПТ, которые отражают структуру незаполненных электронных состояний в диапазоне энергий 5–25 eV выше уровня Ферми. В результате анализа спектров определены значения длины свободного пробега электронов в тонких органических пленках CuPc, составляющие: $L = 6.4, 3.9, 2.6$

и 2.3 nm при энергиях электронов $E - E_F = 5.0, 7.2, 14.4$ и 18.0 eV. В эксперименте покрытая золотом поверхность кварцевого резонатора (используемого для измерения толщины покрытия) одновременно являлась и образцом, на котором измерялись спектры полного тока в процессе осаждения CuPc. При этом устранялось влияние различий коэффициента прилипания к поверхности образца и кварцевого резонатора на результаты определения длины свободного пробега.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ (02-03-32751) и программы „Поверхностные атомные структуры“, а также при поддержке Копенгагенского университета (Дания) и Danish Research Agency (STVF-26-02-0223).

Список литературы

- [1] *Nierengarten J.F., Hadziioannou G., Armaroli N.* // *Materials Today*. 2001. V. 4. N 2. P. 16.
- [2] *Wang J., Yu G., Heeger A.J., Srdanov G.* // *Organic Electronics*. 2000. V. 1. P. 33.
- [3] *Fahlman N., Salaneck W.R.* // *Surface Science*. 2002. V. 500. P. 904.
- [4] *Seki K., Hayashi N., Oji H. et al.* // *Thin Solid Films*. 2001. V. 393. P. 298.
- [5] *Hill I.G., Schwartz J., Kahn A.* // *Organic Electronics*. 2000. N 1. P. 5.
- [6] *Komolov A.S., Møller P.J.* // *Synthetic Metals*. 2002. V. 128. P. 205.
- [7] *Komolov A.S., Aliaev Yu.G.* // *Phys. Low-Dim. Struct.* 2001. V. 5/6. P. 37.
- [8] *Комолов С.А., Герасимова Н.Б., Сидоренко А.Г., Аляев Ю.Г.* // *Письма в ЖТФ*. 2000. Т. 26. В. 24. С. 80.
- [9] *Seah M.P., Dench W.A.* // *Surf. Interface Analysis*. 1979. V. 1. N 1. P. 2.
- [10] *Komolov S.A., Chadderton L.T.* // *Surf. Interface Analysis*. 1979. V. 1. N 3. P. 82.
- [11] *Комолов С.А.* // *ЖТФ*. 1979. Т. 49. В. 11. С. 2361.
- [12] *Ludvig C., Strohmaier R., Petersen J.* // *J. Vac. Sci. Technol.* 1994. V. B12. N 3. P. 1963.
- [13] *Komolov S.A.* // *Total Current Spectroscopy of Surfaces*. Philadelphia: Gordon and Breach, 1992.
- [14] *Komolov S.A., Møller P.J., Lazneva E.F., Komolov A.S.* // *Appl. Surf. Sci.* 2001. V. 175. P. 663.
- [15] *Komolov A.S., Møller P.J.* // *Synthetic Metals*. 2002. V. 128. P. 205.
- [16] *Krolikovski W.F., Spicer W.E.* // *Phys. Rev.* 1970. V. B1. N 2. P. 478.