

02;06

Характеристические потери энергии электронов в органических NTСDA-пленках

© С.А. Комолов, Н.Б. Герасимова, А.Г. Сидоренко,
Ю.Г. Аляев, В.А. Новолодский

Научно-исследовательский институт физики
С.-Петербургского государственного университета

Поступило в Редакцию 21 июля 2000 г.

В окончательной редакции 9 декабря 2000 г.

Проведены исследования характеристических потерь энергии медленных электронов в тонкой пленке NTСDA на поверхности ZnO (0001). Показано, что в области низких энергий электронов (< 60 eV) спектр энергетических потерь ($E_p = 4.0; 5.6; 12.5$ и 14.5 eV) отражает структуру переходов между валентной зоной и зоной проводимости. С ростом энергии первичных электронов преобладающими становятся потери энергий на возбуждение плазменных колебаний ($\hbar\omega_1 = 6.5$ eV — возбуждение π -плазмона и $\hbar\omega_2 = 25$ eV — возбуждение π - σ -плазмона).

Макромолекулярные пленки, в том числе содержащие полиароматическую основу, привлекают повышенный интерес исследователей в связи с их многообещающими свойствами, перспективными для применения в нано-, микро- и оптоэлектронике. Тонкие пленки 1, 4, 5, 8-нафталантетракарбокисилик диангидрида (NTСDA) исследовались на различных полупроводниковых [1–2] и металлических [3–5] подложках в ультравысоком вакууме в связи с обнаруженной у этого вещества способностью образовывать упорядоченные пленки. Исследование формирования электронной структуры NTСDA при его адсорбции является актуальной задачей в связи с возможностью применения этого материала в электротехнике и микроэлектронике, что связано с интересными фотоэлектронными и структурными свойствами пленок NTСDA [2,6]. В связи с этим исследовался процесс вакуумного осаждения пленок NTСDA на поверхность кристалла ZnO (0001) с использованием вторично-электронных методик: спектроскопии полного тока (СПТ), Оже-электронной спектроскопии (ОЭС), спектроскопии

характеристических потерь энергии электронов (СХПЭ). В настоящем сообщении представлены новые результаты, полученные при измерении СХПЭ тонких слоев NTCDА на поверхности ZnO (0001).

Эксперимент. Работа проводилась на сверхвысоковакуумной установке, содержащей квазисферический четырехсеточный энергоанализатор, позволяющий применять для исследования поверхности твердого тела целый комплекс электронно-спектроскопических методик. Предусматривались также возможность напыления пленок исследуемых веществ *in situ* и измерение спектров ХПЭ в процессе напыления. Там же были оборудованы подогреватель образца и ионная пушка для очистки исследуемых поверхностей. Конструкция подогревателя позволяла осуществлять контролируемый прогрев до 1000 К. Температура контролировалась хромель-алюмелевой термопарой. Порошок NTCDА помещался в ячейку Кнудсена, напыление производилось при температуре ячейки 450 К после длительного низкотемпературного обезгаживания вещества. Подложка ZnO предварительно очищалась в вакууме высокотемпературным прогревом до температуры ~ 1000 К. Чистота поверхности контролировалась Оже-спектрометром, на Оже-спектрах интенсивность пиков цинка (59 eV), кислорода (503 eV) и углерода (272 eV) соотносились как 100:50:1, что указывало на достаточно чистую поверхность образца, обогащенную цинком. Напыление пленки производилось при комнатной температуре подложки и контролировалось по спектрам полного тока (ПТ), что гарантирует формирование сплошного покрытия. Кроме того, толщина пленки, измеряемая в монослоях, контролировалась по времени напыления. Время напыления монослоя оценивалось по изменению работы выхода пленки. После напыления пленки записывались спектры характеристических потерь энергии электронов при разных энергиях падающих электронов при условии нормального падения электронного пучка. Плотность тока в пучке не превышала 10^{-5} А/см². При снятии спектров ХПЭ регистрировалась зависимость $N(E)$ — распределение электронов по энергии.

Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлена серия спектров ХПЭ, измеренных при энергиях 44–155 eV. Особенности на спектрах выделены пунктирными линиями и обозначены буквами. Кривые 1 и 2 сняты при относительно низких для используемого анализатора энергиях первичного пучка, что привело к искажению формы спектров. Для лучшего выявления особенностей спектры были подвергнуты математической обработке, в ходе которой производилось вычитание

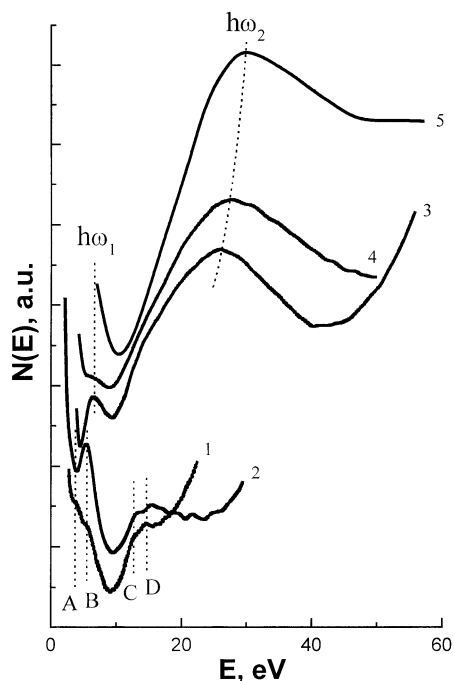


Рис. 1. Спектры ХПЭ пленки NTCDA, снятые при разных энергиях первичных электронов E_p : 1 — 44 eV; 2 — 56; 3 — 85; 4 — 125; 5 — 155 eV.

бесструктурного фона, определяемого упругоотраженными и истинно вторичными электронами. Полученные после обработки спектры представлены на рис. 2. Таким образом, удалось более точно определить величины характеристических потерь энергии электронов в низкоэнергетических спектрах: *A* (4.0 eV), *B* (5.6 eV), *C* (12.5 eV) и *D* (14.5 eV).

Известно, что спектр ХПЭ содержит информацию как о межзонных переходах из максимумов плотности электронных состояний валентной зоны в максимумы плотности электронных состояний зоны проводимости, так и о коллективных электронных возбуждениях (плазмонах) [7]. При низких энергиях возбуждения (рис. 2) проявляются главным образом межзонные переходы. Согласно данным спектроскопии NEXAFS [3,5], в пленках NTCDA выше дна зоны проводимости

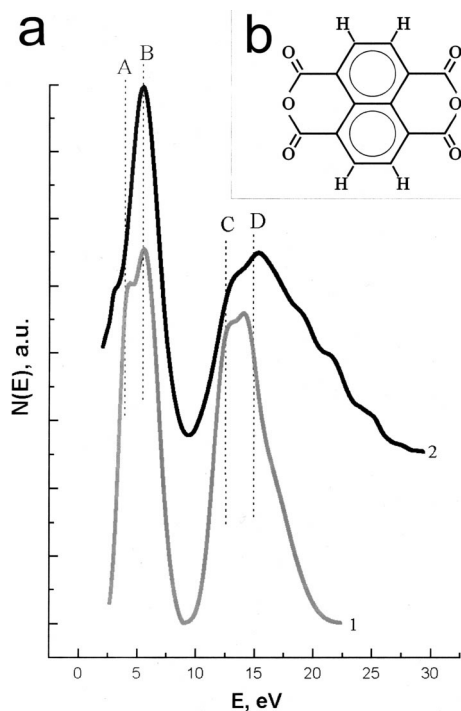


Рис. 2. *a* — спектры ХПЭ, подвергнутые математической обработке: *1* — снят при $E_p = 44$ eV, *2* — снят при $E_p = 56$ eV. *b* — схематическое изображение молекулы NTCDA.

существует 4 максимума плотности незаполненных состояний π_1^* , π_2^* , π_3^* и π_4^* соответственно на расстоянии порядка 0.5, 2.0, 4.5 и 5.5 eV от края зоны и по меньшей мере 3 максимума плотности σ^* -состояний соответственно на расстоянии (по нашим оценкам) порядка 11, 19 и 30 eV. В работе [3] приведены данные фотоэмиссионного исследования пленок NTCDA. Согласно им, в валентной зоне NTCDA существуют максимумы плотности заполненных состояний на расстояниях порядка 0.5, 1.8, 2.4, 3.8, 5.0, 6.2, 7.3, 9.7 eV, считая от края валентной зоны. По данным работ [2.8], ширина запрещенной зоны E_g пленки NTCDA близка к 3.1 eV, что совпадает с величиной E_g , полученной нами при

исследовании фотопоглощения пленки NTCDA, нанесенной в условиях вакуума на стекло. Таким образом, потеря *A* (4 eV) объясняется межзонным переходом между π_1 и π_1^* состояниями, пик *B* (5.6 eV) — переходом между π_1 и π_2^* и, возможно, между π_2 и π_1^* состояниями. Пики потерь *C* (12.5 eV) и *D* (14.5 eV) могут быть связаны с рядом энергетически возможных межзонных переходов.

При увеличении энергии первичных электронов до 85 eV и выше в спектре потерь появляются две новые особенности: узкий максимум $\hbar\omega_1$ — 6.5 eV и широкий максимум $\hbar\omega_2$ — 25–28 eV. Обе эти потери характерны для углерода и его соединений. Представляется весьма вероятным, что первая потеря характеризует возбуждение объемного плазмона π -оболочки углерода, а вторая обусловлена возбуждением плазменного колебания π и σ -связанных электронов углерода.

Авторы признательны проф. D.R.T. Zahn (TU Chemnitz) за предоставление NTCDA для проведения исследований.

Работа выполнена при поддержке Государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект № 4.3.99) и РФФИ (грант № 99-03-33427).

Список литературы

- [1] Karl N., Guenther Ch. // Cryst. Res. Technol. 1999. 34. N 2. P. 243–254.
- [2] Strohmaier R., Ludvig C., Petersen J., Gompf B., Eisenmenger W. // Surf. Sci. 1996. 351. P. 292–302.
- [3] Gador D., Buchberger C., Fink R., Umbach E. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1998. V. 96. P. 11–17.
- [4] Gador D., Zou Y., Buchberger C., Bertram M., Fink R., Umbach E. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1999. V. 101–103. P. 523–528.
- [5] Gador D., Buchenberger C., Fink R., Umbach E. // Europhys. Lett. 1998. V. 41. N 2. P. 231–236.
- [6] Forrest S.R. // Chemical Reviews. 1997. V. 97. N 6. P. 1793–1896.
- [7] Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности / Под ред. Х. Ибаха. Рига, 1980. 315 с.
- [8] Jayraman A., Kaplan M.I., Schmidt P.H. // J. Chem. Phys. 1985. V. 82. N 4. P. 1682.