

06;11;12

## Незаполненные электронные состояния и формирование интерфейса пленок олиго(фенилен-винилена) с поверхностью Ge(111)

© А.С. Комолов

Санкт-Петербургский государственный университет  
 Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока,  
 198504 Санкт-Петербург, Россия  
 Department of Chemistry, University of Copenhagen,  
 DK-2100, Copenhagen, Denmark  
 e-mail: akomolov@kiku.dk

(Поступило в Редакцию 25 июня 2003 г.)

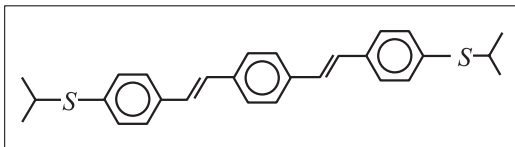
Тонкие пленки три-олиго(фенилен-винилена), замещенного ди-бутил-тиолом (tOPV), были нанесены на Ge(111) и подложку в условиях высокого вакуума. Потенциал поверхности и структура незаполненных электронных состояний (DOUS) в интервале энергий 5–20 eV выше уровня Ферми ( $E_F$ ) измерялись в процессе нанесения пленок посредством пучка низкоэнергетических электронов в соответствии с методом спектроскопии полного тока (TCS). Электронная работа выхода поверхности изменялась в процессе нанесения пленок и достигла стабильного значения  $4.3 \pm 0.1$  eV при толщине tOPV пленок 8–10 nm. Нанесению tOPV пленок до 3 nm соответствовало появление промежуточной DOUS, а при дальнейшем нанесении пленок до 8–10 nm следовало изменение DOUS. Наличие промежуточной DOUS связывается с существенным изменением электронной структуры tOPV вследствие взаимодействия с поверхностью Ge(111). Анализ TCS данных позволил определить зоны незаполненных состояний в tOPV: 5.5–6.5 и 7.5–9.5 eV выше  $E_F$  как  $\pi^*$ -зоны и 11–14 и 16–19 eV выше  $E_F$  как  $\sigma^*$ -зоны.

### Введение

Тонкие пленки олигомеров фенилен-винилена (OPV) обладают электронными свойствами, которые могут найти применение в светоизлучающих диодах и других электронных устройствах [1,2]. Электронная структура интерфейсов между органической пленкой и электродом является одним из важнейших параметров электронных устройств, и формирование интерфейсов является предметом исследований с помощью методов электронной спектроскопии [2–5]. Как и в случае ряда полупроводниковых органических пленок [6,7], перенос электронного заряда оказывает существенное влияние на формирование интерфейсов OPV с металлами и полупроводниками [3,5], что выражается в смещении уровня вакуума ( $E_{vac}$ ) на интерфейсе. Для ряда интерфейсов пленок OPV было обнаружено химическое взаимодействие, приводящее к изменению геометрической и электронной структуры этих молекул [4,5]. Широкий спектр электронных свойств поверхностей неорганических полупроводников предоставляет большие возможности для дизайна свойств интерфейсов при их использовании в качестве контактов к органическим пленкам [8,9]. Как мы показали ранее [10], свойства фотовольтаической ячейки на основе органической пленки в большой степени определялись свойствами интерфейса органической пленки и кремниевой подложки. Поверхности Si(111) и Ge(111) представляют особый интерес, так как на них можно наносить органические покрытия как путем

осаждения из раствора, так и путем напыления в вакууме [9].

Результаты исследований незаполненных электронных состояний дополняют информацию о формировании интерфейсов, полученную при исследовании валентных электронных состояний методами фотоэлектронной спектроскопии [2,6,7]. Структура незаполненных электронных состояний (DOUS) очень чувствительна к химическим изменениям на поверхности за счет значительной пространственной делокализации незаполненных состояний. DOUS может быть экспериментально определена путем регистрации вторичных электронов, образованных в результате взаимодействия падающего низкоэнергетического электронного пучка с исследуемой поверхностью, с помощью методов дифракции низкоэнергетических электронов (VLEED) или спектроскопии полного тока (TCS) [11,12]. Информация об изгибе энергетических зон в полупроводниковой подложке, о переносе заряда и об изменении работы выхода ограниченного покрытия была получена в результате исследований формирования некоторых интерфейсов органических пленок на твердотельных подложках [13]. Введение замещающих групп в молекулы OPV модифицирует их электронную структуру [14]. Тиоловые группы в составе молекул tOPV (рис. 1), исследуемых в этой работе, могут быть ответственными за взаимодействие молекулы и подложки, а также за межмолекулярное взаимодействие. Поверхность Ge(111) была выбрана в качестве химически активной подложки для tOPV пленок [9]. В этой статье мы приводим результаты



**Рис. 1.** Структура молекулы три-олиго(фенилен-винилена), замещенного ди-бутил-тиолом (tOPV).

наших TCS исследований интерфейсов tOPV/Ge(111) и незаполненных электронных состояний тонких пленок tOPV.

## Эксперимент

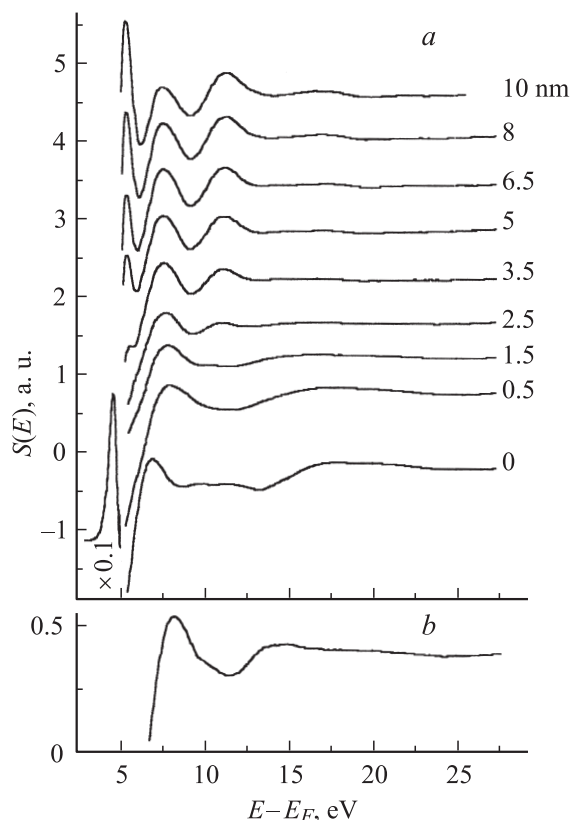
Исследования выполнялись в условиях сверхвысокого вакуума (рабочее давление в камере  $5 \cdot 10^{-8}$  Па) на установке, включающей оже-электронный спектрометр (AES) и аппаратуру для исследования дифракции медленных электронов (LEED). LEED аппаратура использовалась в качестве основного инструмента в методике спектроскопии полного тока (TCS), которая обсуждалась детально в работах [11–13]. При TCS измерениях электронный пучок энергией 0–25 eV и током порядка 10 nA направлялся перпендикулярно к поверхности образца и регистрировалась производная по энергии от полного тока  $J(E)$  в цепи образца:  $S(E) = dJ/dE$  — спектр полного тока. Спектр полного тока состоит из первичного пика и тонкой структуры. Энергетическое положение первичного пика соответствует условию равенства положений уровней вакуума катода и исследуемой поверхности. Поэтому в TCS имеется возможность определять работу выхода исследуемой поверхности с учетом калибровки TCS инструмента на известной поверхности (например, поверхность свеженанпыленного слоя золота (Au) при давлении  $10^{-8}$  Па, имеющая работу выхода 5.2 eV [15]). Тонкая структура спектра полного тока расположена в энергетическом диапазоне 0–25 eV выше уровня вакуума и определяется энергетической зависимостью упругого отражения электронов, связанной со структурой плотности незаполненных электронных состояний (DOUS) [16]. Если энергия электронов соответствует запрещенной зоне, коэффициент упругого отражения велик и полный ток  $J$  достигает минимума, а в случае высокой DOUS полный ток  $J$  достигает максимума. Анализ DOUS обычно проводят с использованием зависимости негативной второй производной полного тока  $-d^2J(E)/dE^2 = -dS(E)/dE$ , максимумы которой соответствуют максимумам DOUS [11,12,15,17].

Поверхность Ge(111) подложки была обработана в смеси HF/HNO<sub>3</sub>/AgNO<sub>3</sub> до внесения в вакуум. После достижения рабочего давления в камере поверхность подложки была подвергнута действию сфокусированного излучения ксеноновой лампы высокого давления. Чистота поверхности подложки была определена с помощью AES и LEED и была обнаружена  $2 \times 8$  реконструкция, типичная для поверхности Ge(111) [9,15]. О синтезе

молекул три-олиго(фенилен-винилена), замещенного ди-бутил-триолом (tOPV) (рис. 1), сообщалось в работе [18]. Тонкие пленки tOPV термически осаждались из ячейки Кнудсена, расположенной на расстоянии 10 см от подложки под углом 45°, со скоростью 0.1 nm/min. Одновременно производилось осаждение tOPV на поверхность кварцевого резонатора с целью контроля толщины органического покрытия с типичной погрешностью 0.1 nm. В AES спектре пленок tOPV наблюдались основные пики C(275 eV) и S(153 eV), и их относительные интенсивности находились в хорошем соответствии с атомным составом молекул tOPV (C<sub>26</sub>S<sub>2</sub>H<sub>28</sub>). Картина LEED поверхности Ge(111) с  $2 \times 8$  угасала в процессе напыления органической пленки, но новой картины при этом не появлялось, что соответствовало процессу формирования неупорядоченной пленки tOPV.

## Результаты и обсуждение

Структура незаполненных состояний и потенциал поверхности контролировались путем измерения серии TCS-спектров в процессе осаждения пленок tOPV. На



**Рис. 2.** *a* — тонкая TCS-структура иллюстрирующая процесс осаждения пленки tOPV на поверхность Ge(111). Первичный пик в масштабе 0.1 представлен для случая нулевой толщины покрытия. Цифры справа от кривых — толщина пленки tOPV в nm; *b* — промежуточная тонкая TCS-структура, соответствующая модифицированной электронной структуре пленок tOPV толщиной до 3 nm на поверхности Ge(111).

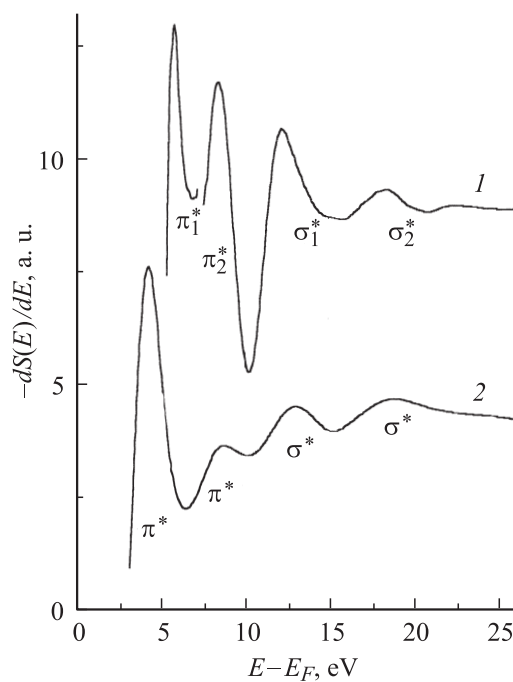
рис. 2, *a* приведен TCS-спектр Ge(111) подложки (покрытие толщиной 0 nm), представленный первичным TCS-пиком и тонкой структурой в интервале энергий 5–25 eV. Положение первичного TCS-пика дает значение работы выхода Ge(111) подложки 4.8 eV, которое хорошо соответствует литературным данным [15]. В процессе напыления органической пленки не было замечено изменения формы первичного пика, что говорит о равномерности распределении молекул tOPV по поверхности подложки. В то же время энергетическое положение первичного TCS-пика постепенно изменялось в процессе осаждения пленки, на что мы обратим внимание позже при обсуждении формирования интерфейса. В процессе напыления пленки tOPV тонкая TCS-структура Ge(111) подложки угасала и появлялась новая тонкая TCS-структура, характерная для пленки (рис. 2, *a*). При примерной толщине органического покрытия 10 nm была зарегистрирована тонкая структура с основными пиками на 5.5, 7.5, 12 и 17.5 eV, которая не изменялась при дальнейшем напылении tOPV до 15 nm, после чего наблюдалась зарядка поверхности под действием падающего электронного пучка.

Изменение тонкой TCS-структуры в процессе напыления анализировалось путем построения разностных кривых, соответствующих тонкой TCS-структуре до и после напыления каждого нового подслоя. При этом принимался во внимание экспоненциальный характер уменьшения интенсивности слоя подложки [12,13]. Эволюция тонкой структуры tOPV покрытия имела две основные стадии. При толщине покрытия 3–10 nm к уже имеющейся тонкой TCS-структуре добавлялась новая с основными пиками на 5.5, 7.5, 12 и 17.5 eV, хотя относительные интенсивности этих пиков несколько варьировались. Эта тонкая структура хорошо соответствует суммарной, наблюдаемой при толщине покрытия 10–12 nm (рис. 2, *a*). На ранних стадиях осаждения tOPV при толщинах менее 3 nm наблюдалась тонкая TCS-структура промежуточного характера (рис. 2, *b*), характеристиками которой являлись пик на 8.5 eV и плечо на 14 eV.

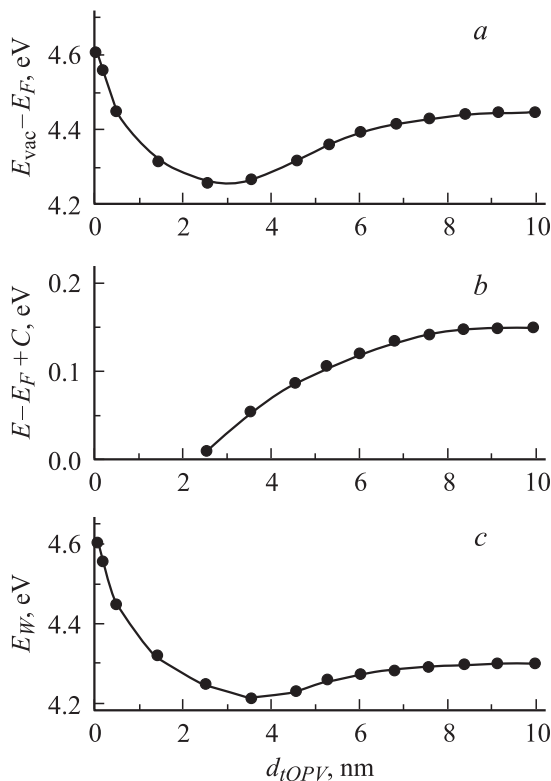
На многих примерах было показано, что исчезновение особенностей DOUS органических материалов соответствует уменьшению длины конъюгации органических молекул [19]. Исследования взаимодействия на интерфейсах пленок на основе перилена [20] и фталоцианинов [13] с кристаллическими поверхностями Si показали, что  $\pi$ -электронная структура этих ароматических молекул подвергалась существенному изменению, и была предположена диссоциация молекул. О диссоциации молекул тиофена вследствие взаимодействия с поверхностью Si(100) сообщалось в работе [21]. В случае интерфейса tOPV/Ge(111) мы также предполагаем, что наблюдение меньшего количества особенностей в тонкой TCS-структуре на рис. 2, *b* указывает на меньшую конъюгацию в tOPV при толщинах 0–3 nm, чем в остальной части пленки (3–10 nm, рис. 2, *a*). Интересно отметить, что толщина промежуточного слоя tOPV 3 nm превышает размеры одной молекулы tOPV в каком-либо

направлении, и это указывает на то, что существенные изменения электронной структуры молекул tOPV произошли в области пленки, превышающей размер одного молекулярного слоя.

Непосредственное определение происхождения пиков DOUS пленок tOPV затруднено из-за отсутствия в литературе теоретических работ, посвященных расчету электронной структуры этих молекул в исследуемом диапазоне энергий. Целесообразно сравнить экспериментальные результаты DOUS пленок tOPV с результатами исследований DOUS конденсированного бензола и его производных [22,23], так как ароматический фрагмент tOPV (рис. 1) вносит существенный вклад в электронный спектр этой молекулы. Спектр  $(-dS(E)/dE)$  пленок tOPV представлен кривой 1 на рис. 3. Мы предлагаем определение природы пиков DOUS пленок tOPV следующим образом: пики в областях 5.5–6.5 и 7.5–9.5 eV соответствуют  $\pi_1^*$ - и  $\pi_2^*$ -зонам электронных состояний, а пики в областях 11–14 и 16–19 eV соответствуют  $\sigma_1^*(C-C)$ - и  $\sigma_2^*(C=C)$ -зоне.  $\pi_2^*$ -,  $\sigma_1^*$ - и  $\sigma_2^*$ -зоны (кривая 1 на рис. 3) хорошо соответствуют аналогичным зонам DOUS бензола (кривая 2 на рис. 3) [22], определенным с помощью исследований тонкой структуры поглощения рентгеновского излучения (NEXAFS). Следует отметить, что полной идентичности спектров TCS и NEXAFS ожидать не следует, так как NEXAFS результаты могут искажать спектр DOUS за счет отклонений энергий возбуждения внутренних электронных уровней [22]. Зона  $\pi_1^*$  (кривая 1 на рис. 3) расположена вблизи границы энергетического диапазона



**Рис. 3.** Спектр  $-dS(E)/dE$ , демонстрирующий пики DOUS пленок tOPV (1). DOUS молекул конденсированного бензола, построенный на основе NEXAFS данных [22] (2).  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -зоны пронумерованы в (1) в порядке возрастания энергии  $E$ .



**Рис. 4.** Анализ осаждения tOPV на поверхность Ge(111). *a* — изменение потенциала поверхности; *b* — изменение энергетического положения тонкой TCS-структуры tOPV; *c* — изменение работы выхода пленки tOPV, полученное при вычитании кривой *b*) из кривой *a*).

регистрации DOUS методом TCS. DOUS tOPV в области энергий  $\pi_1^*$  существенно отличается от DOUS молекул бензола (рис. 3), и мы связываем это различие со вкладом винилового фрагмента в электронный спектр молекул tOPV.

Рассмотрим TCS-данные (рис. 2, *a*) с целью изучения формирования интерфейсного диполя на границе tOPV/Ge(111). Изменение потенциала поверхности, определенное по сдвигу первичного TCS-пика, в процессе осаждения пленки tOPV представлено на рис. 4, *a*. Значение потенциала поверхности уменьшается с увеличением толщины органического покрытия до 3 nm, а затем увеличивается и в итоге достигает 4.4–4.5 eV. Следует отметить, что для пленок с толщинами 2–3 и 10 nm различны как значения потенциала поверхности, так и тонкая TCS-структура (рис. 2). Аналогичные результаты сообщались для пленок олигомеров фениленвинилена на поверхности золота [5]. Начиная с толщины покрытия 3 nm, наблюдался постепенный сдвиг тонкой TCS-структуры пленок tOPV (рис. 4, *b*). Такой сдвиг тонкой структуры соответствует переносу положительного заряда из пленки вне промежуточного слоя (3–10 nm) в направлении области интерфейса пленка/подложка. Перенос заряда можно связать с поляризацией молекул tOPV таким образом, что поляризация становится сла-

бее с увеличением толщины пленки в соответствии с моделью протяженного интерфейсного диполя, которую мы обсуждали ранее [13,24]. Особенностью поляризационного слоя в tOPV является его протяженность порядка 10 nm от геометрической линии интерфейса с Ge(111) подложкой. Вычитание эффекта интерфейса (рис. 4, *b*) из изменения потенциала поверхности (рис. 4, *a*) приводит к определению изменения работы выхода в процессе осаждения пленки tOPV (рис. 4, *c*), которая принимает итоговое значение  $4.3 \pm 0.1$  eV. Перенос электронного заряда наблюдался для большого числа интерфейсов органических пленок с поверхностями металлов [6,7], что объясняли формированием резких интерфейсных диполей в толще одного молекулярного слоя органического покрытия, за некоторыми исключениями [5,25]. В случае интерфейсов органических пленок с поверхностями неорганических полупроводников и в данной работе, и ранее [13] мы наблюдали формирование протяженных интерфейсных диполей.

## Заключение

Методика TCS использована для определения плотности незаполненных состояний DOUX органических пленок tOPV и для описания формирования электронной структуры на интерфейсе пленок tOPV и Ge(111) подложки. Обнаружена существенная модификация электронной структуры незаполненных состояний пленок tOPV при толщине покрытия до 3 nm, обусловленная взаимодействием с подложкой.  $\pi^*$ -зоны незаполненных состояний tOPV располагаются в энергетических интервалах 5.5–6.5 и 7.5–9.5 eV выше  $E_F$  и  $\sigma^*$ -зоны — в интервалах 11–14 и 16–19 eV выше  $E_F$ . Обнаружен перенос положительного электрического заряда из толщи tOPV пленки в область интерфейса tOPV/Ge(111), что связано с поляризацией молекул tOPV в слое пленки толщиной до 10 nm.

Работа поддержана Датским научным агентством (STFV-26-02-0223), Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 02-03-32751) и Российской научной программой „Поверхностные атомные структуры“.

## Список литературы

- [1] Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R. et al. // Nature. 1990. Vol. 347. P. 539–544.
- [2] Fahlman M., Salaneck W.R. // Surf. Sci. 2002. Vol. 500. P. 904–922.
- [3] Salaneck W.R., Lögdlund M., Fahlman M. et al. // Materials Science and Engineering. 2001. Vol. R34. P. 121–133.
- [4] Greczynski G., Kugler T., Salaneck W.R. // Cur. Appl. Phys. 2001. Vol. 1. P. 98–112.
- [5] Siokou A., Papaefthimiou V., Kennou S. // Surf. Sci. 2001. Vol. 482–485. P. 1186–1191.

- [6] *Seki K., Hayashi N., Oji H.* et al. // *Thin Solid Films*. 2001. Vol. 393. P. 298–303.
- [7] *Hill I., Milliron D., Schwartz J., Kahn A.* // *Appl. Surf. Sci.* 2000. Vol. 166. P. 354–362.
- [8] *McCaldin J.O.* // *Prog. in Solid St. Chem.* 1998. Vol. 26. P. 241–265.
- [9] *Bent S.F.* // *Surf. Sci.* 2002. Vol. 500. P. 879–903.
- [10] *Комолов А.С.* // *ФТТ*. 2001. Т. 43. Вып. 2. С. 379–382.
- [11] *Strocov V.N., Starnberg H.I.* // *Phys. Rev.* 1995. Vol. B52. P. 8759–8765.
- [12] *Komolov S.A.* // *Total Current Spectroscopy of Surfaces*. Philadelphia: Gordon and Breach, 1992. 257 p.
- [13] *Komolov A.S., Møller P.J.* // *Synth. Met.* 2002. Vol. 128. P. 205–210.
- [14] *Tao Y., Donat-Bouillud A., D'Iorio M.* et al. // *Thin Solid Films*. 2000. Vol. 363. P. 298–301.
- [15] *Rivière J.C.* // *Solid state surface science / Ed. Green M.* New York: Marcel Dekker, 1969. Vol. 1. P. 180–303.
- [16] *Barlos I.* // *Progr. Surf. Sci.* 1998. Vol. 59. P. 197.
- [17] *Schäfer A.M., Schlüter M., Skibowski M.* // *Phys. Rev. B*. 1987. Vol. B35/14. P. 7663–7670.
- [18] *Stuhr-Hansen N., Christensen J.B., Harrit N., Bjørnholm T.* // *J. Org. Chem.* 2003. In press.
- [19] *Hitchcock A.P., Newbury D.C., Ishii I.* et al. // *J. Phys. Chem.* 1986. Vol. 85. P. 484–491.
- [20] *Taborski J., Vaterlein P., Zimmermann U., Umbach E.* // *J. Electron Spectr. Rel. Phen.* 1995. Vol. 75. P. 129–137.
- [21] *Lin R., Galili M., Quaade U.J.* et al. // *J. Chem. Phys.* 2002. Vol. 117. P. 321–329.
- [22] *Stöhr J.* // *NEXAFS Spectroscopy*. Berlin: Springer, 1996. 389 p.
- [23] *Oji H., Mitsumoto R., Ilo E.* et al. // *J. Chem. Phys.* 1998. Vol. 109. P. 10 409–10 417.
- [24] *Komolov A.S., Møller P.J.* // *Synthetic Metals*. 2003. Vol. 138. P. 119–123.
- [25] *Hill I.G., Schwartz J., Kahn A.* // *Organic Electr.* 2000. Vol. 1. P. 5–13.