

# Незаполненные электронные состояния пленки олигомера кватерфенила и ее интерфейса с поверхностями золота и окисленного кремния

© А.С. Комолов<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока, Санкт-Петербургский государственный университет, 198504 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Department of Chemistry, University of Copenhagen, Copenhagen, Denmark  
e-mail: akomolov@kiku.dk

(Поступило в Редакцию 28 июня 2005 г.)

Тонкие пленки 4-кватерфенила (4-*QP*) осаждались термически в условиях высокого вакуума на поверхности поликристаллического золота и окисленного кремния. Структура незаполненных электронных состояний, расположенных 5–20 eV выше уровня Ферми ( $E_F$ ), и потенциал поверхности регистрировались в процессе осаждения пленки посредством падающего пучка низкоэнергетических электронов в соответствии с методом спектроскопии полного тока (*TCS*). Электронная работа выхода поверхности изменялась за счет изменения состава поверхностного слоя в процессе нанесения пленок и достигла стабильного значения  $4.3 \pm 0.1$  eV при толщине 4-*QP* пленок 8–10 nm. Плотность валентных электронных состояний (*DOS*) и плотность незаполненных электронных состояний (*DOUS*) были рассчитаны для модельных пленок 4-*QP* с помощью метода присоединенных плоских волн (*LAPW*) в приближении обобщенного градиента (*GGA*) теории функционала плотности (*DFT*). В модельной структуре 4-*QP* минимальное расстояние между атомами углерода соседних 4-*QP* молекул было выбрано 0.4 nm для того, чтобы было возможно полагать межмолекулярное взаимодействие достаточно слабым. Такое межмолекулярное взаимодействие также характерно для неупорядоченных пленок 4-*QP*, исследованных экспериментально. Было обнаружено хорошее соответствие между *DOUS* пленок 4-*QP*, полученной экспериментально на основе *TCS* измерений, и *DOUS* пленок 4-*QP*, рассчитанной теоретически.

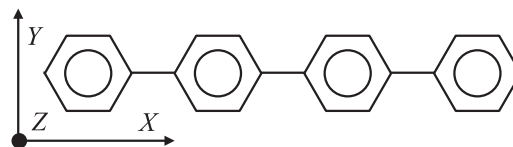
PACS: 73.21.-b

## Введение

Исследования методами физики поверхности внесли значимые результаты в изучение области электронных свойств органических пленок и их интерфейсов [1–5]. Основными направлениями в работах были исследования структуры электронных энергетических зон, расположенных в интервале нескольких электрон-вольт в окрестности запрещенной энергетической зоны, и исследования изменения структуры электронных энергетических зон ввиду влияния интерфейса пленка/электрод так, как эти характеристики значительно влияют на характеристики электронных устройств. Наряду с целым рядом пленок различных органических молекул и олигомеров с сопряженными химическими связями, пленки олигофениленов и их гетеро-переходы с металлами и неорганическими полупроводниками обладают электронными свойствами, которые могут быть применены в электро-люминисцентных устройствах и в нанохимии [6–8]. Большое количество данных о плотности незаполненных электронных состояний (*DOUS*) органических молекул накоплено в результате исследований методом спектроскопии поглощения рентгеновских лучей (*NEXAFS*) [9–12]. Обращенная фотоэмиссионная спектроскопия и методы расчетов электронной энерге-

тической структуры также использовались для анализа *DOUS* органических пленок [11,13,14].

Электронную структуру незаполненных электронных состояний можно определить путем регистрации вторичных электронов, отраженных от поверхности образца с помощью эмиссионной спектроскопии или спектроскопии полного тока (*TCS*) [15–18]. *TCS* успешно применяли при изучении сшивки энергетических зон на интерфейсах [18–20]. Для органических пленок, пленок оксидов металлов и некоторых других материалов было показано прямое соответствие между результатами *TCS* исследований и *DOUS* в области энергий электрона 5–20 eV выше  $E_F$  [17,21–23]. 4-Кватерфенил (4-*QP*, рис. 1) был выбран для настоящего исследования в каче-



**Рис. 1.** Химическая структура молекулы 4-кватерфенила (4-*QP*). Ортогональные векторы  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  указывают направления трансляций в модельной пленке 4-*QP*.  $Z$  перпендикулярен плоскости рисунка. Разворот соседних колец фенилов относительно оси молекулы не отмечен.

стве примера олиго-фениленов. Так как олиго-фенилены имеют достаточно простую химическую структуру, то, с фундаментальной точки зрения, имеется хорошая возможность сравнения результатов по электронной структуре олиго-фениленов с аналогичными результатами для хорошо исследованного конденсированного бензола [9,12]. Обычно считается, что Au электроды практически не влияют на электронную структуру нанесенных на электрод органических молекул [3]. Поэтому при использовании Au подложки можно полагать, что исследования проводятся для практически не подвергнутой возмущению пленки. Поверхности окисленного кремния представляют технологический интерес так, как они широко используются в неорганической электронике. Механизмы формирования интерфейсов между поверхностью окисла кремния и органическими пленками зависят от особенностей конкретных граничащих слоев, и эти механизмы могут включать в себя образование интерфейсных диполей и химическое взаимодействие [19,24,25]. В этой статье автор представляет результаты *TCS* исследований интерфейсов 4-*QP*/Au и 4-*QP*/(SiO<sub>2</sub>)*n*-Si, а также результаты исследований *DOUS* 4-*QP* пленок. Приводится сравнение *DOUS*, полученной на основе *TCS* экспериментов, и *DOUS*, полученной в результате расчетов методами теории функционала плотности.

## 1. Эксперимент

Эксперимент проводили в высоковакуумной камере при базовом давлении  $10^{-7}$  Па. Измерительный модуль дифракции медленных электронов использовался для измерений методом *TCS*, что обсуждалось более детально в работах [15–18]. Результат *TCS* измерений — *TCS* спектр состоит из первичного *TCS* пика и тонкой структуры *TCS*. Значение электронного потенциала исследуемой поверхности определяет энергетическое положение первичного *TCS* пика. Полагается, что положение уровня Ферми ( $E_F$ ) во всей гетероструктуре является продолжением положения  $E_F$  в проводящей подложке. Тонкая структура *TCS*  $S(E)$  расположена в энергетическом интервале 0–25 eV выше уровня вакуума. Изменения значений коэффициента рассеяния падающих электронов на поверхности образца связаны с плотностью незаполненных электронных состояний (*DOUS*) этой поверхности. Эти изменения ответственны за формирование тонкой структуры *TCS*. Структуре пиков *DOUS* соответствует структура пиков производной функции  $S(E)$  с обратным знаком:  $dS(E)/dE$  [17,18,20].

Для изготовления (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si подложек кремниевые пластины были очищены химически и затем помещены в экспериментальную камеру. Следует полагать, что на поверхности кремния образовался слой окисла толщиной 3–4 нм после нахождения на воздухе в течение нескольких минут. Подложка поликристаллического Au была изготовлена путем термического осаждения Au на поверхность пластины (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si. Вакуум в процес-

се осаждения Au поддерживался на уровне  $10^{-8}$  Па с тем, чтобы получить достаточно чистый осажденный слой [26]. Чистота поверхностей была также проверена методом Оже-электронной спектроскопии. Молекулы 4-кватерфенила (4-*QP*) были приобретены в Acros Organics и были очищены в течение нескольких часов путем прогрева при 100°C в высоком вакууме. Тонкие пленки этих молекул наносились *in situ* при скорости 0.1 nm/min из ячейки Кнудсена, расположенной на расстоянии 10 см от подложки. Осаждаемый пучок был направлен примерно под углом 45° к поверхности подложки. Для контроля толщины осаждаемого слоя, одновременно с этим, пленки наносились на поверхность кварцевых весов, имевших погрешность 0.1 nm. Измерения методом дифракции медленных электронов не обнаружили отчетливой картины от осажденных 4-*QP* пленок, что соответствует результатам других исследований пленок 4-*QP*, осажденных при аналогичных условиях [27,28].

## 2. Метод расчета

Расчеты электронной структуры модельной 4-*QP* пленки производились с помощью программы WIEN2k [29], которая использует методы теории функционала плотности (*DFT*). Программа осуществляет решение системы уравнений Кона–Шама [30] в приближении обобщенного градиента (*GGA*) [31] методом присоединенных плоских волн (*LAPW*) [32]. Расчет *DOS* и *DOUS* производится посредством интегрирования решений системы уравнений Кона–Шама с помощью модифицированного тетраэдрон метода [33]. Для проведения сравнения с экспериментальными результатами рассчитанная *DOUS* была обработана функцией Гаусса с полушириной пика 0.75 eV.

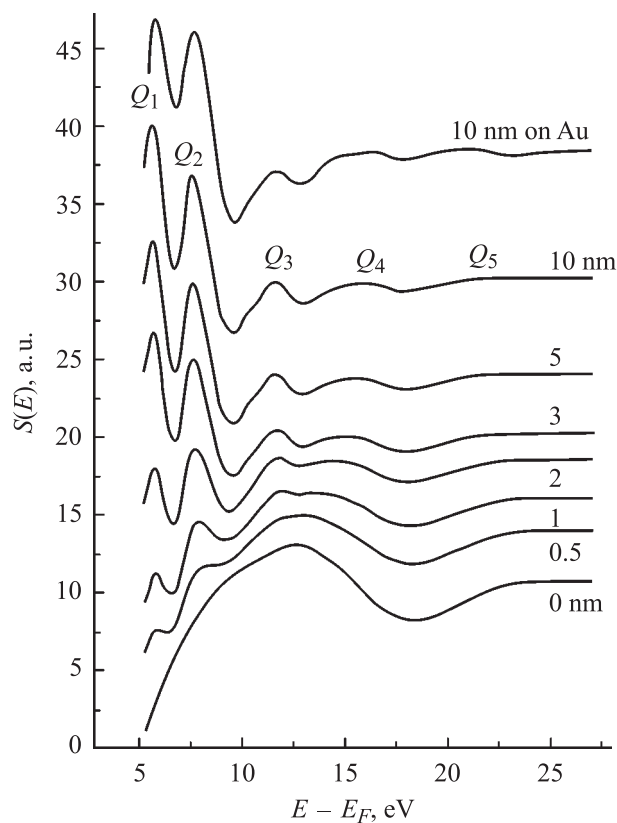
Расчеты методом WIEN2k были применены к модельным пленкам, состоящим из периодически расположенных 4-*QP* молекул, но отстоящим друг от друга достаточно далеко так, чтобы было возможно пренебречь межмолекулярным взаимодействием. 1.39, 1.50 и 1.08 Å значения длин химической связи, известные из литературных источников [9,13,27,34], использовались для ароматических C связей, одиночных C связей между кольцами фенилов и для C–H связей, соответственно. Значение относительный угол поворота соседних колец фенилов было положено 40° в соответствии с работами [27,34]. Таким образом, примерные размеры 4-*QP* молекулы составляют 17.78, 4.27 и 1.37 Å в X, Y и Z направлениях, соответственно (рис. 1). В модельной структуре автор использовал одну 4-*QP* молекулу на одну единичную ячейку, и минимальные значения расстояния между ароматическими плоскостями молекул были выбраны 4 Å, а расстояния между ближайшими атомами углерода соседствующих молекул не превышали 4.5 Å. Таким образом, единичная ячейка была образована

трансляционными векторами примерной длиной 20.1, 6.6 и 4 Å, направленными вдоль перпендикулярных направлений  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  соответственно (рис. 1). Увеличение длины трансляционных векторов на 10–15% не влияло на результаты расчетов *DOUS*.

В соответствии с соотношением для величины межатомного взаимодействия в зависимости от величины расстояния между атомами [35] можно оценить, что взаимодействие электронов на орбиталях с центрами, разнесенными на 4 Å, в 7 раз слабее, чем взаимодействие электронов на орбиталях с центрами, разнесенными на 1.5 Å. Типичные значения межмолекулярного расстояния в пленках молекул с сопряженными связями составляют 3.0–3.5 Å [36–39]. Если увеличить расстояние между парой молекул с сопряженными связями от 3.3 до 4.0 Å, то энергия межмолекулярного взаимодействия уменьшится примерно в 5 раз [38,39]. Значение межмолекулярного расстояния 4 Å, выбранное автором, дает возможность полагать, что в модельной структуре межмолекулярное взаимодействие имело лишь незначительное влияние на результаты расчетов. Таким образом, предполагалось, что электронная энергетическая структура модельной пленки 4-*QP* должна быть похожа на электронную энергетическую структуру неупорядоченных пленок 4-*QP*, исследованных экспериментально.

### 3. Результаты и обсуждение

Тонкая структура *TCS* пленки 4-*QP* на  $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$  подложке измерялась в процессе увеличения толщины осаждаемого 4-*QP* слоя от 0 до 10 nm (рис. 2). Тонкие структуры *TCS*, измеренные для пленок 4-*QP* толщиной 10 nm на  $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$  и на Au подложках, практически совпадают, и их можно охарактеризовать основными пиками  $Q_1$ – $Q_5$  (рис. 2). Тонкие структуры *TCS* пленок 4-*QP* не изменялись при увеличении толщины пленки от 10 nm до 15–20 nm. Изменения в спектрах (рис. 2) были также исследованы путем анализа относительных интенсивностей ( $I$ ) *TC* сигналов, исходящих от подложки и от пика  $Q_2$  пленки 4-*QP*, в зависимости от толщины пленки (рис. 3, *a*). Сигнал 4-*QP* начинает появляться на ранних стадиях процесса осаждения пленки при толщине осаждаемой пленки не более 0.5 nm, и он приходит к насыщению при толщине пленки 8–10 nm. Аналогичное наблюдение было также сделано в случае интерфейса *QP/Au*. Автор считает, что электронная структура незаполненных состояний пленок 4-*QP* не изменялась в процессе осаждения. Ранее сообщалось о достаточно слабом взаимодействии поверхностей подложек окисленного кремния и Au с несколькими пленками молекул с сопряженными связями [19,20,22]. Также сообщалось о результатах исследований методами фото-электронной спектроскопии, свидетельствующих в пользу отсутствия химического взаимодействия с некоторыми металлическими подложками пленок олигомера сексифенила [40].

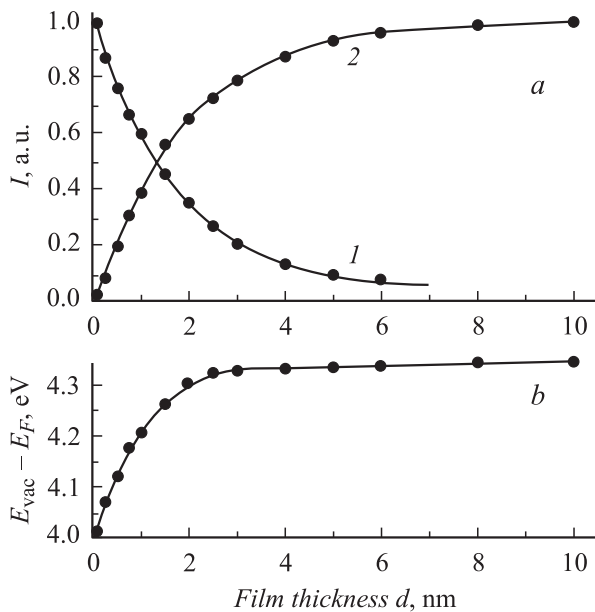


**Рис. 2.** Тонкая структура *TCS*, иллюстрирующая процесс осаждения пленки 4-*QP* на поверхность  $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$ . Номера около кривых указывают соответствующую толщину в nm осаждаемого слоя 4-*QP*. Верхняя кривая представляет тонкую структуру *TCS* пленки 4-*QP* толщиной 10 nm на поверхности поликристаллического Au.

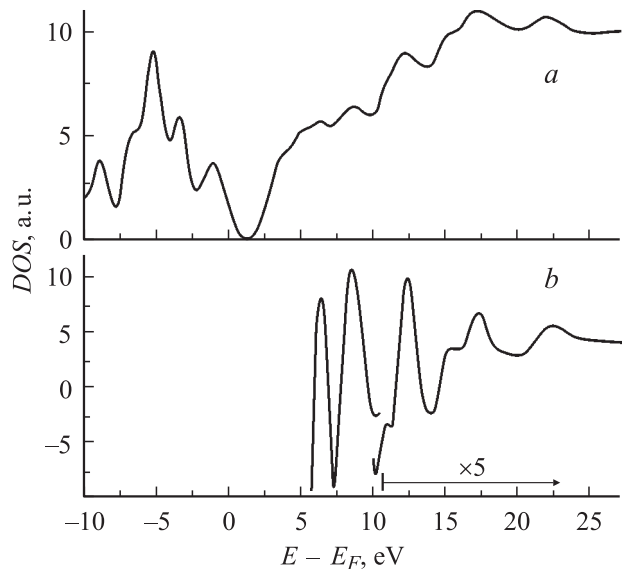
Энергетические положения первичных *TCS* пиков изменялись в процессе осаждения пленок, что соответствует изменению положения уровня вакуума ( $E_{\text{vac}}$ ) исследуемой поверхности. Значения  $E_{\text{vac}} - E_F$  поверхностей  $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$  и Au подложек были измерены как  $4.0 \pm 0.1$  и  $5.1 \pm 0.1$  eV соответственно, что характерно для этих материалов [19,25,26]. При осаждении 4-*QP* пленки эти значения монотонно изменялись до значения  $4.3 \pm 0.1$  eV, как это показано для случая 4-*QP*/ $(\text{SiO}_2)_n\text{-Si}$  интерфейса (рис. 3, *b*). При этом, положение тонкой структуры *TCS* подложки не изменялось в процессе осаждения пленки, а изменения энергетического положения тонкой структуры *TCS* пленки 4-*QP* были такие же, как и изменения положения  $E_{\text{vac}}$ . В соответствии с обсуждением, представленным в работах [18–20], автор полагает, что разница значений электронной работы выхода между граничащими пленкой и подложкой компенсируется поляризацией молекул в приинтерфейсном слое пленки 4-*QP* и соответствующим перераспределением электрического заряда в подложке. Энергетическое положение первой зарегистрированной тонкой структуры *TCS* пленки 4-*QP* при толщине покрытия 0.25–0.5 nm уже имело

вклад от диполя связанного с поляризацией молекул, поэтому автор полагает, что толщина поляризационного слоя в 4-QP не превышает 0.5 nm. Следует отметить, что в случаях интерфейсов 4-QP/(SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si и 4-QP/Au наблюдалась поляризация разных знаков, что следует связывать с различием значений работ выхода двух используемых подложек. О формировании достаточно резкого интерфейсного перехода с диполем, ограниченным одним-двумя молекулярными слоями сообщалось и для некоторых других органических пленок, граничащих с поверхностями металлов [2–4].

Хорошее соответствие структур пиков *DOUS* пленок 4-QP, полученной в результате теоретических расчетов и в результате использования *TCS* методики, наблюдается при сравнении кривых (рис. 4, *a* и 4, *b*). Модельная периодическая структура для расчетов была составлена из 4-QP молекул, расположенных на расстоянии не менее 0.4 nm друг от друга, как обсуждается более детально в разделе 2. Результаты расчетов *DOUS* для такой модельной структуры можно сравнивать с результатами, полученными экспериментально для термических осажденных 4-QP пленок так, как межмолекулярное взаимодействие незначительно в обоих типах структур. Рассчитанная структура пиков *DOS* пленок 4-QP (рис. 4, *a*) хорошо соответствует результатам исследований пленок кватерфенила методами фотоэлектронной спектроскопии [34], и она имеет достаточно много общих особенностей с *DOS* конденсированного бензола [11]. Используемая в данной работе методика расчетов не предоставляет возможности непосредственного определения природы каждого из полученных пи-



**Рис. 3.** Анализ процесса осаждения пленки 4-QP на поверхность (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si. *a* — спадание интенсивности тонкой структуры *TCS* подложки (кривая 1) и увеличение интенсивности тонкой структуры *TCS* пленки 4-QP (кривая 2); *b* — изменения потенциала поверхности.



**Рис. 4.** *a* — *DOS* и *DOUS* модельных 4-QP пленок, рассчитанные методами *DFT*; *b* — *DOUS* пленки 4-QP толщиной 10 nm на поверхности Au, определенная в результате исследований методом *TCS*.

ков *DOUS*. Для того чтобы охарактеризовать природу пиков *DOUS* пленки 4-QP автор использовал данные по конденсированному бензолу и его производным [9,12]. Структура пиков *DOUS* при энергиях ниже 7 eV (рис. 4) не обладает сходством с структурой пиков *DOUS* конденсированного бензола. Следует полагать, что структура *DOUS* пленок 4-QP в этой области обусловлена  $\pi^*$  энергетическими зонами *DOUS* пик пленок 4-QP при энергии 8.5 eV хорошо соответствует  $\pi^*$  пику конденсированного бензола [9,12]. *DOUS* пики пленки 4-QP при энергиях 12 и 18 eV расположены аналогично  $\sigma^*$  пикам конденсированного бензола.

## Заключение

*TCS* методика применена к исследованию электронной структуры интерфейсов пленок 4-кватерфенила с поверхностями окисленного кремния и поликристаллического Au. Обнаружено, что изменения потенциала поверхности обусловлены изменениями работы выхода вследствие изменения состава поверхностного слоя в процессе осаждения пленки. Обнаружено, что поляризационный слой молекул 4-кватерфенила ограничен областью около 0.5 nm вблизи интерфейса с поверхностью подложки. Обнаружено хорошее соответствие структуры пиков *DOUS* пленок 4-кватерфенила, полученной в результате расчетов методами *DFT* и в результате *TCS* экспериментов.

Работа поддержана Датским научным агентством, Люндбекфондом и Российским фондом фундаментальных исследований (05-03-33237).

## Список литературы

- [1] *Fahlman M., Salaneck W.R.* // Surf. Sci. 2002. Vol. 500. P. 904.
- [2] *Ishii H., Oji H., Ito E., Hayashi N., Yoshimura D., Seki K.* // J. Luminescence 2000. Vol. 87–89. P. 61.
- [3] *Hill I., Milliron D., Schwartz J., Kahn A.* // Appl. Surf. Sci. 2000. Vol. 166. P. 354.
- [4] *Yan L., Gao Y.* // Thin Solid Films 2002. Vol. 417. P. 101.
- [5] *Blochwitz J., Fritz T., Pfeiffer M.* et al. // Organic Electr. 2001. Vol. 2. P. 97.
- [6] *Gotou Y., Kakinoki I., Noto M., Era M.* // Curr. Appl. Phys. 2005. Vol. 5. P. 19.
- [7] *Kobayashi S., Haga Y.* // Synth. Met. 1997. Vol. 87. P. 31.
- [8] *Balzer F., Rubahn H.-G.* // Surf. Sci. 2002. Vol. 507–510. P. 588.
- [9] *Stöhr Y.* NEXAFS Spectroscopy. Springer, Berlin, 1996. Chapters 6 and 10.
- [10] *Hitchcock A.P., Newbury D.C., Ishii I., Stöhr J.* et al. // J. Phys. Chem. 1986. Vol. 85. P. 484.
- [11] *Guo J.H., Magnuson M., Sathe C.* et al. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 108. P. 5990.
- [12] *Oji H., Mitsumoto R., Ito E.* et al. // J. Chem. Phys. 1998. Vol. 109. N 23. P. 10409.
- [13] *Springborg M., Schmidt K., Meider H., de Maria L.* In: Organic Electronic Materials. Farchioni R. and Grosso G., eds., Springer, Berlin, 2001. P. 39.
- [14] *Hill I., Kahn A., Cornil J., dos Santos D., Bredas J.L.* // Chem. Phys. Lett. 2000. Vol. 317. P. 444.
- [15] *Strocov V.N., Starnberg H.I.* // Phys. Rev. B. 1995. Vol. 52. P. 8759.
- [16] *Komolov S.A.* Total current spectroscopy of surfaces. Gordon & Breach, Philadelphia, 1992.
- [17] *Panchenko O.F.* // J. El. Spectr. Rel. Phen. 2002. Vol. 127. P. 11.
- [18] *Komolov A.S., Moller P.J., Lazneva E.F.* // J. El. Spectr. Rel. Phen. 2003. Vol. 131–132. P. 67.
- [19] *Komolov A.S., Möller P.J.* // Synth. Met. 2002. Vol. 128. P. 205.
- [20] *Komolov A.S.* // Phys. Low-Dim. Struct. 2004. Vol. 3–4. P. 103.
- [21] *Bartos I.* // Progr. Surf. Sci. 1998. Vol. 59. P. 197.
- [22] *Komolov A., Möller P.J.* // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 244. P. 573.
- [23] *Möller P.J., Komolov S.A., Lazneva E.F., Komolov A.S.* // Appl. Surf. Sci. 2001. Vol. 175–176. P. 663.
- [24] *Peisert H., Schwieger T., Auerhammer J.M.* et al. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90. N 1. P. 467.
- [25] *Papaefthimiou V., Siokou A., Kennou S.* // Surf. Sci. 2004. Vol. 569. P. 207.
- [26] *Rivière J.C.* In Solid State Surface Science. Vol. 1. M. Green, ed., Marcel Dekker, 1069. P. 180.
- [27] *Li X.Y., Tang X.S., He F.C.* // Chem. Phys. 1999. Vol. 248. P. 137.
- [28] *Athouel L., Resel R., Koch N.* et al. // Synth. Met. 1999. Vol. 101. P. 628.
- [29] *Blaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D., Luitz.* WIEN2k. An Augmented Plane Wave + Loca. Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Karlheinz. Schwarz, Techn. University of Wien, Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [30] *Kohn W., Sham L.J.* // Phys. Rev. 1965. Vol. 140. P. A1133.
- [31] *Perdew J.P., Chevary J.A., Vosko S.H.* // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 46. P. 6671.
- [32] *Schwarz K., Blaha P.* In: Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials. Pisani C., ed., Springer, Berlin, 1996. P. 139.
- [33] *Blöchl P.E., Jepsen O., Andersen O.K.* // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. P. 16223.
- [34] *Schroeder P.G., Nelson M.W., Parkinson B.A., Schlaf R.* // Surf. Sci. 2000. Vol. 459. P. 349.
- [35] *Harrison W.A.* Electronic structure and the properties of solids. Freeman W.H. and Co. San Francisco, 1980. 582 p.
- [36] *Jungyoon E., Kim S., Lim E.* et al. // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 205. P. 274.
- [37] *Winokur M.J., Wamsley P., Moulton J.* et al. // Macromolecules. 1991. Vol. 224. P. 3812.
- [38] *Bredas J.L., Calbert J.P., da Silva Filho D.A., Cornil J.* // Proc. Nat. Acad. Sci. 2002. Vol. 99. P. 5804.
- [39] *Cornil J., Beljonne D., Calbert J.P., Bredas J.L.* // Adv. Mater. 2001. Vol. 13. N 14. P. 1053.
- [40] *Ito E., Oji H., Furuta M.* et al. // Synth. Met. 1999. Vol. 101. P. 654.