

Формирование органических пленок на поверхности арсенида индия

© С.А. Комолов, Ю.Г. Аляев, И.С. Бузин

Санкт-Петербургский государственный университет
Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока,
198504 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: mutabor@altlinux.org

(Поступило в Редакцию 17 апреля 2006 г.)

Исследован процесс формирования интерфейсов между органическими полупроводниковыми материалами PTCDA и NTCDA и поверхностью монокристалла InAs (001). Благодаря применению методов спектроскопии полного тока и оже-электронной спектроскопии было установлено наличие диффузии атомов индия с поверхности подложки в объем пленки. Наличие атомов индия в пленке вызывает определенные изменения в структуре ее π -электронных состояний и приводит к уменьшению энергии незаполненных молекулярных электронных орбиталей.

PACS: 68.35.Fx, 73.20.-r, 73.30.+y, 82.80.Pv

Введение

В последнее время наблюдается тенденция к использованию в опто- и микроэлектронике нового класса материалов — органических веществ, обладающих полупроводниковыми свойствами. Помимо исследований электронных свойств самих органических полупроводниковых пленок необходимо изучать интерфейсы — области вблизи контакта двух разнородных материалов, так как ряд процессов, играющих важную роль в функционировании электронных приборов, — инжекция и фотогенерация носителей заряда [1], рекомбинация экситонов [2] — протекает именно на интерфейсах.

В зависимости от химического состава и электронных свойств контактирующих материалов на интерфейсах может наблюдаться множество разнообразных физико-химических явлений, каждое из которых оказывает влияние на электронные свойства интерфейса. Даже в случае слабого химического взаимодействия между органическими молекулами и подложкой из-за особенностей структуры из заполненных и незаполненных электронных состояний может возникать перенос электрического заряда от одного контактирующего материала к другому без изменения химической структуры молекул. Это приводит к формированию резкого [3] или протяженного [4] интерфейсного диполя, а нередко — к обоим явлениям.

В случае более сильного взаимодействия между контактирующими материалами помимо описанных явлений может наблюдаться существенная перестройка структуры электронных состояний в результате химических взаимодействий на интерфейсе, сопровождающаяся как изменением энергетического положения существующих электронных состояний, так и формированием новых, интерфейсных состояний [5,6].

В ряде случаев возможна диффузия какого-либо химического элемента с подложки в толщу органического материала; причем диффундирующий элемент может взаимодействовать с органическими молекулами, вызывая

изменение их электронной структуры [3]. Ввиду такого многообразия явлений на интерфейсах, образованных при контакте органических материалов с различными веществами, наиболее информативным способом получения данных об электронно-энергетических свойствах интерфейсов является их экспериментальное исследование.

В данной работе представлены результаты исследований пленок органических материалов 3,4,9,10-тетракарбоксила-диангирида перилена (PTCDA) и 1,4,5,8-тетракарбоксила-диангирида нафталина (NTCDA) на грани (001) монокристалла арсенида индия. Структуры из органических пленок на поверхности полупроводников A_3B_5 (и особенно узкозонных их представителей) перспективны с точки зрения фотоэлектронных свойств, кроме того, на данной поверхности возможны эффекты, связанные с взаимодействием атомов индия с органическим материалом. Используемые органические материалы (рис. 1) являются полиароматическими со-

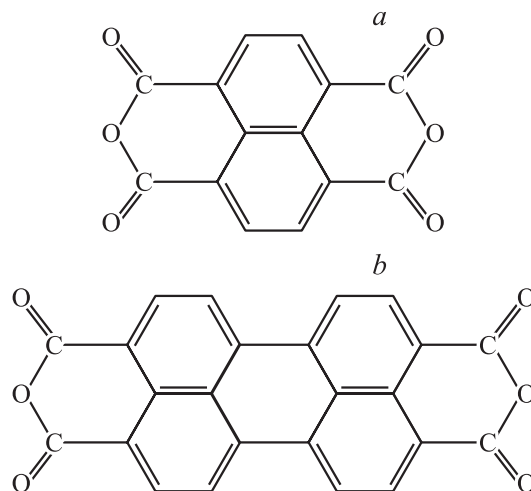


Рис. 1. Химическая структура молекул NTCDA (a) и PTCDA (b).

единениями с добавочными карбоксил-диангидридными группами. Они относятся к наиболее хорошо изученным органическим полупроводниковым материалам.

Экспериментальная часть

Изучаемые покрытия выращивались *in situ* в вакуумной камере, где в процессе осаждения молекул и измерения спектров поддерживался сверхвысокий ($5 \cdot 10^{-8}$ Па) вакуум. Установка была оборудована четырехсечочным анализатором энергии электронов, что позволило применять такие методы исследования поверхности твердого тела, как спектроскопия полного тока (СПТ), оже-электронная спектроскопия (ОЭС) и дифракция низкоэнергетических электронов (ДЭН). В режиме СПТ (основном из применяемых в описанных экспериментах) параллельный пучок электронов с заданной фиксированной энергией направлялся на поверхность образца и регистрировался ток в цепи образца как функция от энергии падающих электронов [7]. Энергия зондирующего пучка варьировалась в диапазоне 0–30 эВ, а интенсивность составляла 10^{-6} А/см². Для выявления тонкой структуры регистрировалась первая производная ($S(E) = dI(E)/dE$) от тока по энергии с использованием модуляции энергии падающих электронов и фазового детектора для осуществления дифференцирования. Электронный пучок направлялся перпендикулярно исследуемой поверхности и фокусировался до диаметра 0.2–0.4 мм.

В ходе предыдущих исследований было установлено, что для случая молекулярных твердых тел, к которым относятся пленки NTCDA и PTCDA, тонкая структура спектров полного тока (ПТ) отражает плотность незаполненных электронных состояний выше уровня вакуума [8], которые в органических молекулах представлены π^* - и σ^* -орбиталями. Также метод СПТ позволяет следить за изменением потенциала поверхности образца [7]. Метод СПТ имеет два преимущества, важных для исследований органических пленок. Первое связано с низкой энергией и интенсивностью используемого электронного пучка. Известно [9], что органические молекулы могут разрушаться электронами высоких энергий, например, при снятии спектров оже-электронов. Ранее нами было установлено, что благодаря слабому воздействию электронного пучка в режиме СПТ запись спектров даже в течение длительного времени не приводит к изменениям в органических пленках. Второе преимущество связано с возможностью записи спектров полного тока непосредственно в процессе роста покрытий, что позволяет отслеживать структуру их электронных состояний начиная с субмонослойных покрытий.

Перед началом осаждения покрытий проводилась подготовка поверхности образца. Первичная очистка монокристалла InAs перед установкой в камеру осуществлялась методом химического травления в HF с целью удаления пленки окислов с последующим промыванием в дистиллированной воде. Однако измерение

оже-электронных спектров приготовленной таким образом подложки показало наличие значительного углеродного загрязнения поверхности, поэтому была проведена дальнейшая очистка образца методом ионного травления с последующим отжигом до полного исчезновения сигнала от углерода. В дальнейшем в процессе эксперимента повторная очистка подложки осуществлялась с помощью ионного травления. Измерение спектра ПТ монокристаллической грани арсенида индия (кривая 1 на рис. 2 и 3) было произведено впервые, можно лишь

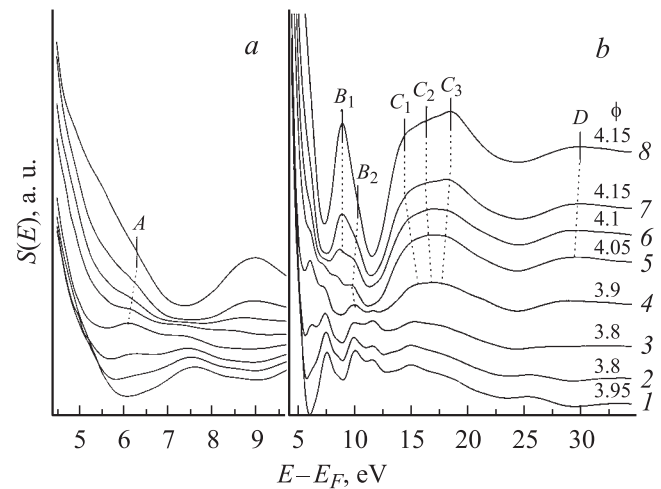


Рис. 2. Измерение спектра ПТ в процессе осаждения покрытия PTCDA: 1 — подложка InAs, 2–7 — спектр на различных этапах формирования покрытия, 8 — спектр сформировавшегося покрытия PTCDA; а — низкоэнергетическая часть спектров; б — над каждой кривой указано значение (эВ) работы выхода образца на момент записи спектра.

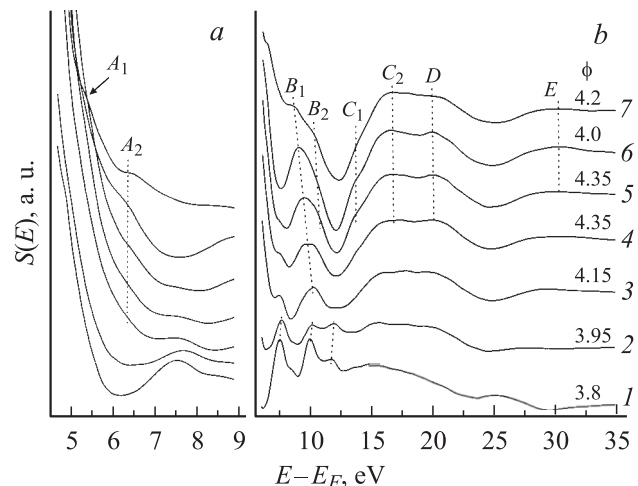


Рис. 3. Изменение спектра ПТ в процессе осаждения покрытия NTCDA: 1 — подложка InAs, 2–5 — спектр на различных этапах формирования покрытия, 6 — спектр сформировавшегося покрытия NTCDA, 7 — спектр покрытия после пребывания в течение трех суток в вакуумной камере; а и б — то же, что для рис. 2.

отметить удовлетворительное сходство этого спектра со спектром ПТ поликристаллического образца InAs [10].

Формирование покрытий осуществлялось путем термической сублимации органических молекул с последующим их осаждением на поверхность подложки. Более подробно характеристики процесса выращивания пленочных покрытий PTCDA и NTCDA описаны в предыдущих публикациях [8,11,12].

Результаты и их обсуждение

При осаждении молекул PTCDA (рис. 2) и NTCDA (рис. 3) на поверхность InAs наблюдалось ослабление интенсивности спектра подложки и увеличение интенсивности структуры, характерной для спектра ПТ твердотельной фазы осаждаемых материалов. Ни на какой стадии роста покрытий не было отмечено появления особенностей, отсутствующих в спектрах ПТ подложки и толстой пленки. В то же время при увеличении толщины покрытия происходил сдвиг энергетического положения отдельных особенностей тонкой структуры. На начальном этапе роста пленки сдвиги различных особенностей были разными по величине и знаку (в спектрах, полученных при осаждении PTCDA на InAs, наблюдался сдвиг особенностей A , B_1 , B_2 , C_3 и D в сторону увеличения энергии, особенностей C_1 и C_2 — в сторону уменьшения; при осаждении NTCDA на InAs был отмечен заметный сдвиг особенности B_1 в сторону уменьшения энергии), а на завершающем этапе роста наблюдался совместный сдвиг всех спектральных особенностей. При осаждении PTCDA на InAs совместный сдвиг составил 0,5, NTCDA — -0.2 eV.

Было отмечено, что появившийся уже в самом начале роста покрытия максимум A при дальнейшем росте утратил свой контраст и остался только в виде наплыва на спаде первичного пика, причем это наблюдалось как для пленки PTCDA, так и NTCDA. Также было отмечено, что через трое суток пребывания в вакуумной камере покрытия NTCDA на InAs понизился контраст не только максимумов A_1 и A_2 , но и более высокоэнергетических максимумов B_1 и B_2 (кривая 7 на рис. 3). Данный факт не может быть объяснен тем, что на поверхность пленки адсорбировались загрязнения. Ранее были проведены эксперименты, в которых стабильные (при их нахождении в вакуумной камере в течение нескольких суток спектр ПТ не менялся) пленки PTCDA и NTCDA на медной подложке извлекались на сутки на воздух при атмосферном давлении, затем снова помещались в вакуумную камеру. Тонкая структура спектров пленок при этом оставалась практически неизменной.

Обращает на себя внимание тот факт, что в случае обоих органических материалов получившееся значение работы выхода оказалось anomalously низким (4.15 eV в случае PTCDA, и 4.0–4.2 — NTCDA). Это, а также отличия в низкоэнергетической части спектров ПТ, послужили основой для предположения, что при осаждении органических материалов на обогащенную

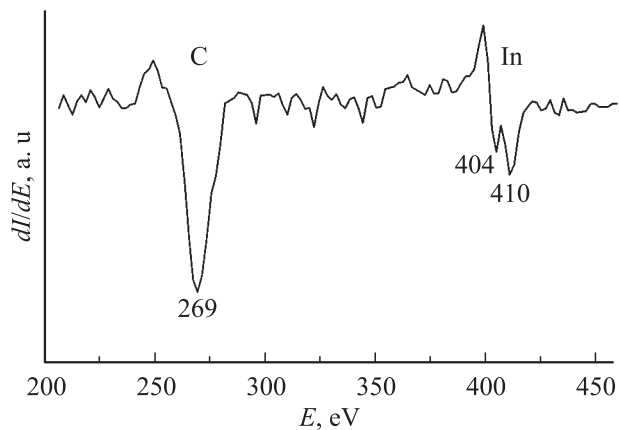


Рис. 4. Оже-электронный спектр толстой пленки PTCDA на поверхности InAs.

индием поверхность InAs происходит диффузия атомов индия в объем органического материала, приводящая к описанным изменениям электронной структуры. Для проверки этого предположения были проведены измерения спектра оже-электронов пленки PTCDA толщиной 20–50 nm на поверхности InAs, результаты которых представлены на рис. 4. Видно, что наряду с сигналом углерода, входящего в состав органических молекул, присутствует значительный по величине сигнал индия, что говорит о его присутствии на поверхности достаточно толстой пленки. На основании приведенного спектра видно, что сигналы от углерода и индия находятся в примерном отношении 2:1, это с учетом фактора относительной чувствительности химических элементов (2.6 для индия и 0.61 для углерода [13]) дает соотношение концентраций углерода и индия около 9:1. Так как в состав молекулы PTCDA входит 24 углеродных атома, то получается, что на одну молекулу приходится 2–3 атома индия. Существование подобных соединений органических молекул с металлами признается вполне допустимым (например, Ti_2 — PTCDA [14]), к тому же концентрация индия и объеме может быть несколько меньшей по сравнению с поверхностью.

Как уже упоминалось ранее, воздействие электронного пучка в методе оже-электронной спектроскопии может привести к разрушению органических молекул. Однако в данном случае это не играло значительной роли, так как измерение спектров Оже осуществлялось после исследования электронной структуры с помощью СПТ, а на соотношение углерод/индий в пленках такое разрушение молекул (не сопровождающееся десорбцией углерода с поверхности) повлиять не может.

Источником атомов индия для диффузии мог служить некоторый его избыток, возникший в ходе очистки образца с помощью ионного травления и отжига. Известно [3], что индий, напыленный поверх органической пленки, диффундирует в ее толщу. В данной работе было установлено, что диффузия осуществляется и в случае, когда органические молекулы осажены на поверхность, содержащую индий.

На основании полученных данных можно сделать заключение, что диффузия атомов индия в объем органического материала приводит, во-первых, к модификации π -электронных состояний (что следует из изменения формы максимума A на спектрах ПТ), а во-вторых — к смещению всей электронной структуры в сторону более низких энергий. Эти явления взаимосвязаны, так как перестройка π -состояний может привести к изменению энергии поляризации молекул и, следовательно, к изменению ширины энергетической щели [15]. Обнаруженные сдвиги особенностей тонкой структуры спектров ПТ также можно объяснить влиянием атомов индия на энергетическое положение электронных состояний молекул PTCDA и NTCDA.

Заключение

Основные особенности интерфейсов пленок органических материалов PTCDA и NTCDA на поверхности арсенида индия обусловлены диффузией атомов индия с поверхности подложки во всю толщину пленок; даже на их поверхности обнаруживается значительная концентрация этого элемента. Вероятно, присутствующий в пленках индий образует с молекулами металлоорганические комплексы. Следствием взаимодействия атомов индия с органическими молекулами является изменение их электронной структуры, выражающееся в модификации π -электронных состояний и смещении незаполненных молекулярных орбиталей в сторону более низких энергий.

Авторы выражают благодарность А. Сидоренко (Institut für Physikalische Chemie, Universität Tübingen) за предоставленный образец монокристалла InAs.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант N 05-03-33237).

Список литературы

- [1] Поуп М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М.: Мир, 1985. Т. 1. Ч. 2. С. 331, 375.
- [2] Ishii H., Sugiyama K., Ito E. et al. // Adv. Mater. 1999. Vol. 11. N 8. P. 605.
- [3] Hirose Y., Wu C.I., Aristov V. et al. // Appl. Surf. Sci. 1997. Vol. 113/114. P. 291.
- [4] Sato N., Yoshikawa M. // J. El. Spec. Rel. Phen. 1996. Vol. 78. 1996. P. 387.
- [5] Hill I.G., Schwarts J., Kahn A. // Org. El. 2000. Vol. 1. P. 5.
- [6] Komolov S.A., Aliaev Y.G. // Colloids and Surf. A. 2004. Vol. 239. P. 55–58.
- [7] Комолов С.А. Интегральная вторично-электронная спектроскопия поверхности. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. 180 с.
- [8] Gerasimova N.B., Komolov A.S., Aliaev Y.G. et al. // Phys. Low-Dim. Struct. 2001. Vol. 1/2. P. 119.
- [9] Imanishi Y., Hattori S., Kakuta A. et al. // Phys. Rev. Lett. 1993. Vol. 71. N 13. P. 2098.
- [10] Комолов С.А., Галат Я. // Вест. ЛГУ. 1982. Вып. 4. С. 24.

- [11] Комолов С.А., Герасимова Н.Б., Сидоренко А.Г. и др. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 24. С. 80.
- [12] Komolov S.A., Gerasimova N.B., Sidorenko A.G. et al. // Phys. Low-Dim. Struct. 2001. Vol. 7/8. P. 93.
- [13] Handbook of Auger electron spectroscopy / Ed. by C.L. Hedberg. Phys. Electronics Ind. Inc. Eden Prairie, 1995. 435 p.
- [14] Palma A., Pasquarello A., Car R. // Phys. Rev. B. 2002. Vol. 65. P. 155314-1.
- [15] Nakamura T., Iwasawa K., Kera S. et al. // Surf. Sci. 2003. N 212–213. P. 515.