

05:06

О влиянии свойств подложки на электронную структуру интерфейсов органических пленок на неорганических подложках

© С.А. Комолов, Ю.Г. Аляев

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета,
198504 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: sak@paloma.spbu.ru

(Поступило в Редакцию 2 октября 2006 г.)

Проанализированы результаты выполненных с помощью спектроскопии полного тока исследований структуры электронных состояний интерфейсов пленок PTCDA на подложках из ZnO, Cu, GaAs и InAs. Обнаружено, что различные физико-химические свойства подложки оказывают сильное влияние на взаимное расположение электронных состояний подложки и покрытия. Построенные на основании экспериментальных результатов потенциальные диаграммы исследуемых интерфейсов иллюстрируют такие аспекты интерфейсной электронной структуры, как формирование резких и протяженных дипольных слоев, изменение зарядового состояния поверхностных уровней и модификацию электронной структуры покрытия.

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

Введение

В настоящее время выполняется большой объем исследований органических материалов, предназначенных для создания полупроводниковых приборов нового типа. Известно [1], что органические материалы отличаются низкой концентрацией собственных носителей заряда. Чтобы обеспечить проводимость в этих материалах, следует либо инжектировать в них носители заряда извне через контакты, либо каким-то образом (например, за счет фотовозбуждения) создать в них достаточную концентрацию носителей заряда. В обоих случаях важную роль играет расположение электронных состояний на контактах и форма потенциального барьера — в первом случае это непосредственно сказывается на процессе инжекции, а во втором — на эффективности распада экситонов, который обычно тоже происходит в области вблизи контакта [2]. Органические материалы используются для создания светоизлучающих приборов. В этом случае электронная структура в области контактов играет важную роль, так как излучательная рекомбинация носителей заряда часто происходит на контактах [2].

Существует множество явлений, способных повлиять на электронную структуру контакта органического материала с другим веществом. Взаимодействие между контактирующими материалами может быть различным по своей силе — сюда относятся различные виды как невалентного взаимодействия (в этом случае часто говорят о физической адсорбции), так и валентного („слабая“ и „прочная“ формы химической адсорбции) [3]. Даже в случае слабого взаимодействия на контакте возможен перенос электронного заряда от одного материала к другому, вызванный различием положения заполненных и незаполненных электронных состояний [4–6].

В случае более сильного взаимодействия на направление и величину переноса заряда влияет специфика

формирующейся связи. Кроме того, здесь часто наблюдается изменение энергетического положения молекулярных орбиталей органического материала, а также формирования новых электронных состояний, локализованных в приконтактной области [7,8]. Если поверхность одного из контактирующих материалов обладала своими специфическими электронными состояниями (например, состояния оборванных связей на поверхности неорганических полупроводников), то такие состояния могут взаимодействовать с π -электронной подсистемой органических молекул [9].

Описанные примеры показывают, что электронные свойства области вблизи контакта органического материала с другим материалом могут значительно отличаться от объемных. Такая область получила название интерфейса. На интерфейсе могут наблюдаться следующие явления: 1) модификация электронных состояний контактирующих материалов или появление новых, интерфейсных, состояний; 2) электростатический сдвиг уровней в органическом материале и/или изгиб зон в неорганическом полупроводнике; 3) формирование интерфейсного диполя (в пределах одного слоя атомов или молекул). Эти явления оказывают значительное влияние на электронную структуру интерфейса, определяя, в частности, барьеры для инжекции электронов и дырок в органический материал [10]. Вообще говоря, различие между пунктами 2 и 3 несколько условно. Если разность работ выхода контактирующих материалов компенсируется за счет поляризации ближайшего к поверхности контакта слоя молекул, то говорят об интерфейсном диполе. Поляризация может затрагивать и несколько слоев молекул. В этом случае происходит электростатический сдвиг уровней в органическом материале. Часто на одном интерфейсе присутствуют оба явления, которые можно охарактеризовать как два случая одного и того же явления, и говорить о них как о резком либо протяженном интерфейсном диполе.

Отдельно следует заметить, что атомы некоторых химических элементов (индий, титан) обладают способностью диффундировать в толщу органического материала при его контакте с самим элементом либо веществом, содержащим такой элемент (например, арсенид индия) [5]. После попадания атомов в объем органического материала возможна химическая реакция, приводящая к образованию металло-органического соединения, что влияет и на электронные свойства органического материала [11].

Интерфейс, образующийся при контакте органического материала с другим материалом, отличается сложной электронной структурой. Это затрудняет проведение расчетов электронной структуры реальных интерфейсов, поэтому основные сведения о ней получаются из экспериментальных исследований интерфейсов. Преимущество отдается методам исследования, которые не обладают разрушающим воздействием на органические молекулы и позволяют отследить ход потенциала и расположение электронных состояний на интерфейсе.

Эксперимент

В настоящей работе исследовались интерфейсы пленок органического полупроводникового материала 3, 4, 9, 10-тетракарбоксила-диангидрида перилена (PTCDA) на четырех подложках, сильно различающихся по химическим и электронным свойствам: монокристаллических гранях ZnO(0001), Cu(111), GaAs(100) и InAs(001). Пленки выращивались методом термической сублимации порошка PTCDA из ячейки Кнудсена *in situ* в аналитической сверхвысоковакуумной камере. Давление в процессе напыления пленок было не хуже $1 \cdot 10^{-9}$ Торг. Более подробное описание процедуры выращивания покрытий и наблюдаемые при этом явления были описаны в [12–15].

Основные результаты о ходе потенциала на интерфейсах были получены с помощью метода спектроскопии полного тока (СПТ) [16]. В этом методе на исследуемую поверхность направляется пучок электронов с низкими энергией и интенсивностью ($E < 30$ эВ, $j \sim 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) и измеряется зависимость коэффициента прохождения электронов из вакуума в твердое тело от их энергии. Для случая органических материалов полученная зависимость позволяет судить о распределении плотности незаполненных электронных состояний (НЭС), расположенных выше уровня вакуума [17,18], а также по положению первичного пика (соответствующего началу входа электронов в материал образца) — о работе выхода поверхности.

Используемая в работе установка позволяла осуществлять запись спектров непосредственно в процессе роста пленки. Это давало возможность отслеживать ход потенциала и значений энергии электронных состояний по толщине покрытия.

Возможны следующие основные закономерности смещения особенностей в спектрах ПТ по мере возрастания толщины пленки [19]:

1) смещение первичного пика на начальном этапе роста, не сопровождающееся смещением тонкой структуры спектра, свидетельствует о формировании резкого интерфейсного диполя в ближайшем к подложке слое молекул;

2) если наблюдается смещение первичного пика, сопровождающееся сдвигом всей тонкой структуры спектра ПТ осаждаемого материала на такую же величину, значит в пленке происходит либо поляризация молекул, либо из-за переноса заряда часть молекул переходит в заряженное состояние. Возможно совместное действие факторов 1 и 2; при этом будет наблюдаться смещение и первичного пика, и тонкой структуры, но на разную величину;

3) возможен случай, аналогичный 2, но смещается спектр подложки. Это соответствует возникновению или изменению величины изгиба зон в неорганической полупроводниковой подложке или поляризации органической подложки.

Помимо построения энергетических диаграмм метод СПТ позволяет отслеживать некоторые другие аспекты взаимодействия между подложкой и осаждаемыми молекулами, например, формирование интерфейсных состояний вследствие химического взаимодействия молекул с подложкой [20]. Дополнительно к экспериментам по адсорбции молекул проводились эксперименты по термической десорбции осаждаемой пленки. Это дает дополнительную возможность оценить силу и характер взаимодействия между молекулами и подложкой.

Обсуждение результатов

При осаждении молекул PTCDA на грань монокристалла ZnO(0001) наблюдалось постепенное ослабление спектра ПТ подложки и нарастание особенностей, характерных для спектра PTCDA (рис. 1). При любой толщине покрытия в спектре присутствовали только особенности, характерные для спектра либо подложки, либо осаждаемого материала. Спектры пленки PTCDA на ZnO при любой ее толщине можно достаточно хорошо аппроксимировать линейной комбинацией спектра подложки и спектра PTCDA. Нами ранее было показано, что это соответствует случаю относительно слабой связи между молекулами и подложкой, когда не происходит изменения структуры электронных состояний ближайшего к подложке слоя молекул [12]. На завершающей стадии формирования спектра, когда изменения тонкой структуры почти закончились, был отмечен сдвиг всей тонкой структуры в целом на величину порядка 0.15–0.2 эВ, происходивший совместно с изменением работы выхода образца (масштаб рис. 1 плохо позволяет рассмотреть это сдвиг, заметный только для максимума B_2 однако детальный анализ экспериментальных спектров показал наличие такого сдвига всех особенностей тонкой структуры спектра). Эксперимент по термической десорбции показал, что молекулы PTCDA полностью десорбируются с поверхности оксида цинка без разложения, причем

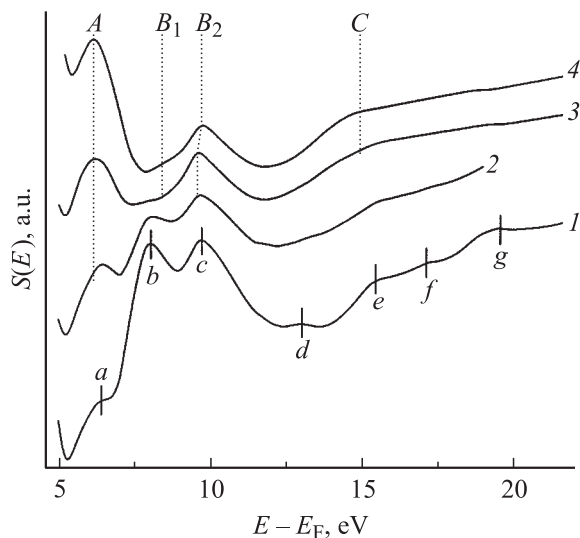


Рис. 1. Эволюция спектров ПТ при осаждении PTCDA на ZnO: 1 — подложка ZnO; 2, 3 — спектр на разных этапах формирования покрытия; 4 — сформировавшийся спектр PTCDA.

температура десорбции ближайшего к подложке слоя превышает температуру десорбции далеких от нее слоев.

На основании результатов СПТ интерфейса PTCDA/ZnO была построена его потенциальная диаграмма (рис. 2). Для ее построения использовалось значение работы выхода образца, непосредственно измеряемое в методе СПТ, а также значение сдвига спектральных особенностей, указывающее на изменение энергетического положения электронных состояний по толщине пленки. При построении диаграмм значения энергии сродства к электрону и ширины энергетической щели (запрещенной зоны) исследуемых материалов брались из литературы (ZnO [21], PTCDA [22,23]), так как в методе СПТ они не измеряются. Для подложки такая привязка осуществлялась по состоянию до начала напыления, а для пленки — по достижению относительно большой ее толщины, когда влияние подложки перестает сказываться и спектр ПТ отображает объемные свойства органического материала. При этом было показано, что на большом расстоянии электронная структура осаждаемого на разные подложки материала оказывается одной и той же.

Характер изменения спектров ПТ показывает, что связь между подложкой ZnO и молекулами PTCDA формируется по поляризованному механизму, без образования парных направленных связей. Из-за различия работ выхода подложки и адсорбата возникает перенос электронного заряда между ними, что приводит к формированию как резкого, так и протяженного интерфейсного диполя. Поляризованное взаимодействие между подложкой и молекулами также ответственно за усиление связи между ними и повышение температуры десорбции ближайшего к подложке слоя молекул.

При осаждении PTCDA на грань монокристалла меди на начальном этапе наблюдалась структура, отличаю-

щаяся как от спектра ПТ подложки, так и спектра PTCDA (кривые 2–3 на рис. 3). Работа выхода образца вначале понижалась, затем стала повышаться, причем она повышалась совместно со сдвигом всей тонкой структуры спектра ПТ. Эксперимент по десорбции показал, что ближайший к подложке слой молекул PTCDA при нагревании разрушается. Спектр ПТ поверхности, подвергнутой сильному нагреванию (кривая 5 на рис. 3), был ранее идентифицирован как спектр аморфного углеродного покрытия [24].

Структура, получающаяся на промежуточном этапе формирования спектра ПТ PTCDA на меди, была идентифицирована как отражающая интерфейсные состояния, возникающие в результате донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами PTCDA и поверхностью меди [20]. Это взаимодействие вызывает перенос электронной плотности от молекул к подложке и формирование разного диполя на интерфейсе. При осаждении последующих слоев поляризация молекул происходит в противоположном направлении из-за различия работ выхода поляризованного слоя и значения, характерного для материала PTCDA, и приводит к образованию протяженного интерфейсного диполя (рис. 4).

Характерной особенностью процесса осаждения молекул PTCDA на поверхность GaAs(100) является смещение спектральных особенностей, отвечающих подложке

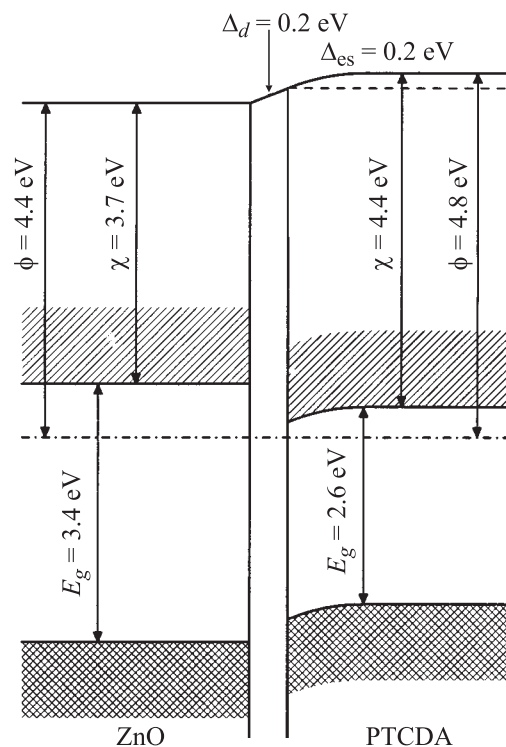


Рис. 2. Энергетические диаграммы электронных состояний на интерфейсе PTCDA/ZnO. E_g — ширина энергетической щели в органических материалах или ширина запрещенной зоны в ZnO; ϕ — работа выхода; χ — сродство к электрону, Δ_d — изменение работы выхода из-за наличия интерфейсного диполя, Δ_{es} — электростатический сдвиг уровней в органической пленке.

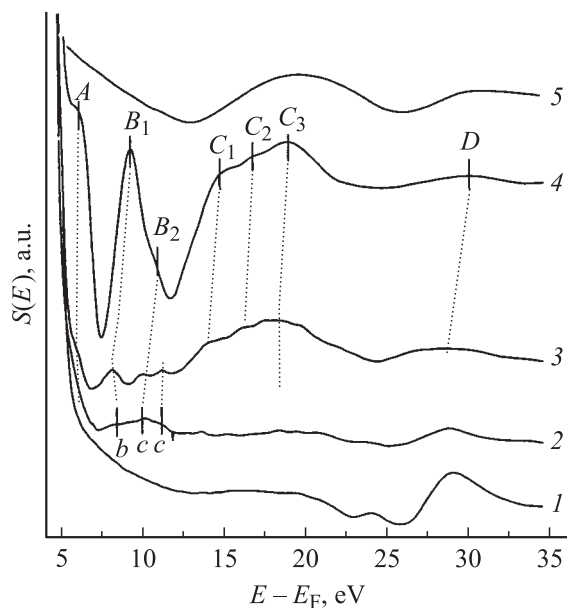


Рис. 3. Эволюция спектров ПТ при осаждении PTCDA на медь: 1 — подложка Cu(111); 2,3 — спектр на разных этапах формирования покрытия; 4 — сформировавшийся спектр PTCDA, 5 — спектр, полученный после прогрева пленки PTCDA на меди до 800°C.

(рис. 5), что соответствует изменению величины изгиба зон в подложке. Такое смещение совместно с понижением работы выхода в начале роста пленки показывает, что происходит перенос заряда от молекул к подложке с формированием резкого интерфейсного диполя. Эксперимент по термической десорбции показал, что часть поверхности арсенида галлия при прогреве освобождается от молекул PTCDA, а часть оказывается покрытой аморфным углеродом. В соответствующем спектре ПТ присутствуют особенности, характерные как для чистой подложки GaAs, так и для аморфного углеродного покрытия.

Причиной переноса заряда на интерфейсе мы считаем взаимодействие π -электронных состояний PTCDA с положительно заряженными дефектами на поверхности арсенида галлия. Использованный образец арсенида галлия был p -типа, с загнутыми вниз из-за наличия поверхностных состояний зонами. Вследствие взаимодействия поверхностных состояний с молекулами их заряд нейтрализуется, и величина изгиба зон уменьшается (происходит пассивация поверхности). Молекулы, вступившие во взаимодействие с поверхностными состояниями, оказываются более сильно связанными с подложкой, чем адсорбированные в области, свободные от поверхностных состояний. Вероятно, именно они и разрушаются при прогреве образца, в то время как остальные молекулы десорбируются. На более поздних стадиях осаждения происходит формирование протяженного интерфейсного диполя, за счет которого работа выхода пленки достигает характерного для PTCDA значения (рис. 6). Значения ширины запрещенной зоны и энергии сродства к электрону взяты из [25].

При формировании покрытия PTCDA на поверхности арсенида индия (рис. 7) был отмечен ряд отличий от всех описанных предыдущих случаев. Во-первых, значение работы выхода оставалось аномально низким (4.65 eV) и не достигло значения 4.8 eV, характерно-

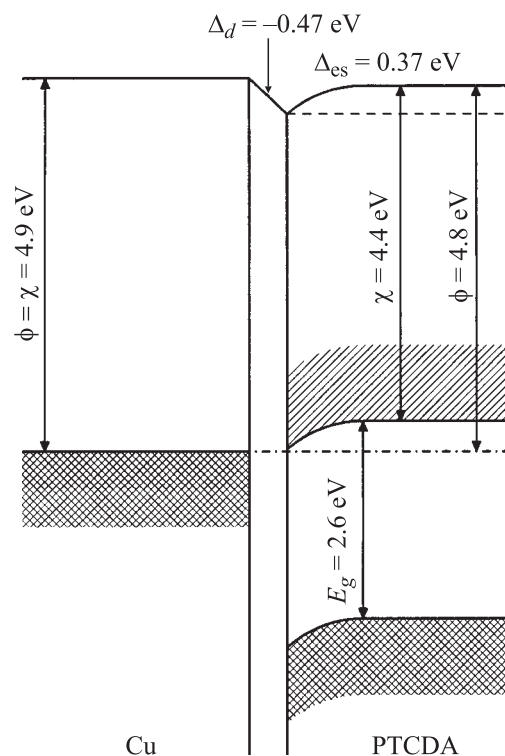


Рис. 4. Энергетические диаграммы электронных состояний на интерфейсе PTCDA/Cu. Обозначения те же, что и на рис. 2.

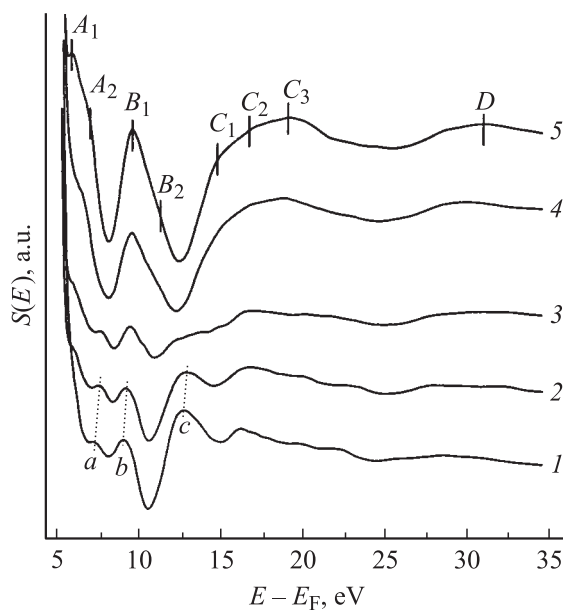


Рис. 5. Эволюция спектров ПТ при осаждении PTCDA на GaAs: 1 — подложка GaAs; 2–4 — спектр на разных этапах формирования покрытия; 5 — сформировавшийся спектр PTCDA. 1 и 2 — смещение особенностей подложки.

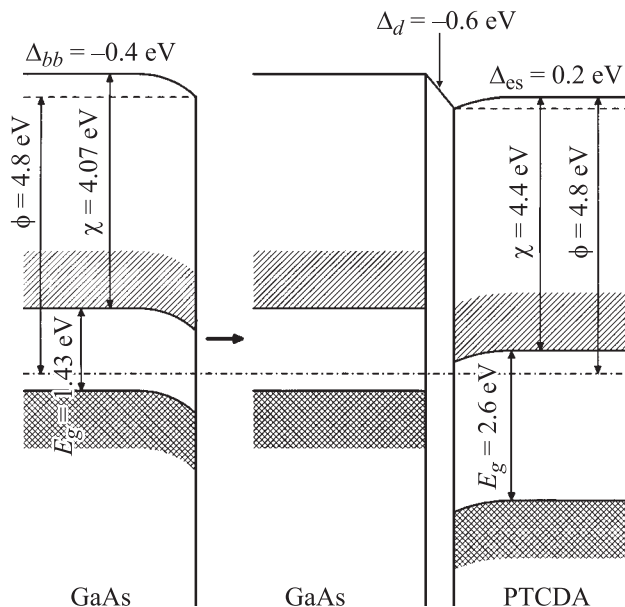


Рис. 6. Энергетическая диаграмма электронных состояний на интерфейсе PTCDA/GaAs. Δ_{bb} — изгиб зон в подложке, остальные обозначения те же, что и на рис. 2.

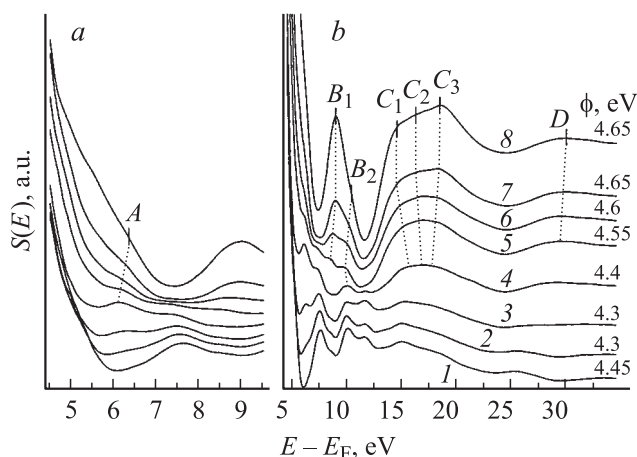


Рис. 7. Изменение спектра ПТ в процессе осаждения покрытия PTCDA на InAs: 1 — подложка InAs, 2–7 — спектр на разных этапах формирования покрытия, 8 — спектр сформированного покрытия PTCDA; *a* — низкоэнергетическая часть спектров. Над каждой кривой на рис. 7, *b* указано значение (в электрон-вольтах) работы выхода образца на момент записи спектра.

го для материала PTCDA и наблюдавшегося на всех остальных подложках. Следует отметить, что и само значение работы выхода исходной поверхности подложки (4.45 eV) было ниже типового значения работы выхода арсенида индия (около 5 eV [25]). Мы объясняем это избытком индия, образовавшимся в ходе очистки образца; как известно [26], работа выхода металлического индия имеет значение около 3.8 eV.

Вся тонкая структура спектра ПТ также оказалась смещенной в сторону более низких энергий. Кроме того,

контрастность особенностей, расположенных в низкоэнергетической части спектров, была ниже, чем в случае пленок PTCDA на других подложках. И, наконец, измерение спектра оже-электронов показало значительную концентрацию индия на поверхности толстой (десятки нанометров) пленки PTCDA [15].

На основании этих результатов мы пришли к выводу о диффузии атомов индия в толщу покрытий PTCDA. Подобное явление наблюдалось ранее для случая металлической пленки индия, осажденной поверх покрытия PTCDA [5]. По нашим расчетам, на одну молекулу PTCDA приходится от 2 до 3 атомов индия. В работе [11] показана возможность существования металло-органического соединения состава Ti_2 PTCDA, и вполне вероятно существование подобных соединений и с индием.

Наличие атомов индия в пленке PTCDA приводит к перестройке структуры ее электронных состояний. Как видно из наших результатов, это приводит к сдвигу всей структуры плотности НЭС в сторону более низких энергий. Подобное явление (а именно сужение энергетической щели) в пленках PTCDA на поверхности InAs было описано в работе [27]. На основании данных была построена потенциальная диаграмма интерфейса PTCDA/InAs (рис. 8). Для ее построения значения энергии сродства к электрону и ширины энергетической щели брались такими же, как и для нелегированного материала PTCDA, так как эти значения невозможно измерить с помощью метода СПТ. Не исключена возможность того, что в действительности эти значения изменяются под действием легирования индием.

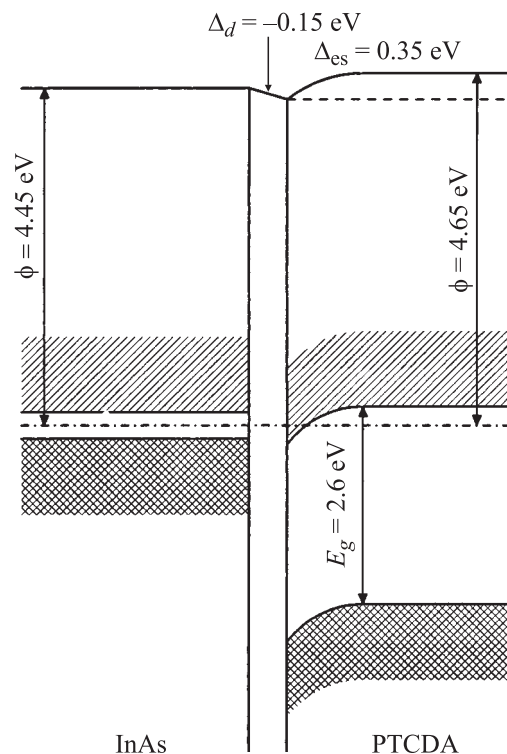


Рис. 8. Энергетические диаграммы электронных состояний на интерфейсе PTCDA/InAs. Обозначения те же, что и на рис. 2.

Заключение

С помощью метода спектроскопии полного тока было исследовано расположение электронных состояний на интерфейсах покрытий РТСДА на подложках оксида цинка, меди, арсенида галлия и арсенида индия. Было обнаружено, что физико-химические свойства подложки сильно влияют на электронную структуру интерфейса. В случае относительно слабого взаимодействия между молекулами и подложкой (случай РТСДА на ZnO) основное влияние на расположение электронных состояний на интерфейсе оказывают значения работ выхода (т.е. положения уровня Ферми относительно уровня вакуума) контактирующих материалов. В случае формирования сильной химической связи между подложкой и адсорбатом (РТСДА на Cu) она начинает определять направление переноса заряда на интерфейс. Наконец, такие особенности поверхности подложки, как наличие поверхностных состояний (GaAs) или возможность диффузии какого-либо химического элемента (InAs) также могут существенно влиять на структуру электронных состояний интерфейса, даже иногда и массивной пленки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 05-03-33237).

Список литературы

- [1] Поун М., Свенберг Ч. Электронные процессы в органических кристаллах. М.: Мир, 1985. Т. 1. Ч. 2. Гл. 2.5. 331 с.
- [2] Ishii H., Sugiyama K., Ito E. et al. // Adv. Mater. 1999. Vol. 11. N 8. P. 605–625.
- [3] Волькенштейн Ф.Ф. Физико-химия поверхности полупроводников. М.: Наука, 1973. Гл. 2. 69 с.
- [4] Lamoen D., Ballone P., Parinello M. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. N 7. P. 5097–5105.
- [5] Hirose Y., Wu C.I., Aristov V. et al. // Appl. Surf. Sci. 1997. Vol. 113/114. P. 291–298.
- [6] Sato N., Yoshikawa M. // J. El. Spec. Rel. Phyn. 1996. Vol. 78. P. 387–390.
- [7] Gador D., Buchberger C., Fink R. et al. // J. El. Spectr. Rel. Phen. 1998. Vol. 96. P. 11–17.
- [8] Hill I.G., Schwartz J., Kahn A. // Org. El. 2000. Vol. 1. P. 5–13.
- [9] Evans D.A., Steiner H.J., Vearey-Roberts A.R. et al. // Appl. Surf. Sci. 2003. Vol. 212–213. P. 417–422.
- [10] Zahn D.R.T., Park S., Kampen T.U. // Vacuum. 2002. Vol. 67. P. 101–113.
- [11] Palma A., Pasquarello A., Car R. // Phys. Rev. B 2002. Vol. 65. P. 155 314-1–155 314-7.
- [12] Komolov S.A., Gerasimova N.B., Sidorenko A.G. et al. // Phys. Low-Dim. Struct. 2001. Vol. 7/8. P. 93–99.
- [13] Komolov S.A., Gerasimova N.B., Aliaev Y.G. et al. // Phys. Low-Dim. Struct. 2002. Vol. 1/2. P. 253–260.
- [14] Комолов С.А., Аляев Ю.Г., Потюпкин Н.В. и др. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 2. С. 73–78.
- [15] Komolov S.A., Aliaev Y.G. // Физика электронных материалов. Калуга: Изд-во КГПУ, 2005. Т. 2. С. 220.
- [16] Комолов С.А. Интегральная вторично-электронная спектроскопия поверхности. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. 180 с.
- [17] Комолов С.А., Герасимова Н.Б., Сидоренко А.Г. и др. // ЖТФ. 2000. Т. 26. Вып. 24. С. 80–88.

- [18] Komolov S.A., Gerasimova N.B., Sidorenko A.G. et al. // Phys. Low-Dim. Struct. 2001. Vol. 1/2. P. 119–125.
- [19] Komolov S.A., Aliaev Y.G. // Phys. Low-Dim. Struct. 2002. Vol. 9/10. P. 55–63.
- [20] Komolov S.A., Aliaev Y.G. // Colloids and Surf. A. 2004. Vol. 239. P. 55–58.
- [21] Jacobi K., Zwicker G., Gutmann A. // Surf. Sci. 1984. Vol. 141. P. 109–125.
- [22] Wu C.I., Hirose Y., Sirringhaus H. et al. // Chem. Phys. Lett. 1997. Vol. 271. P. 43–47.
- [23] Hirose Y., Chen W., Haskal E.I. et al. // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 64. N 25. P. 3482–3484.
- [24] Komolov S.A., Gerasimova N.B., Morozov A.O. // Phys. Low-Dim. Struct. 1994. Vol. 9. P. 29–34.
- [25] Шарма Б.Л., Пурохит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы. М.: Сов. радио, 1979. Гл. 2. 35 с.
- [26] Фоменко В.С. Эмиссионные свойства материалов. Киев: Наук. думка, 1981. 55 с.
- [27] Nakamura T., Iwasawa K., Kera S. et al. // Surf. Sci. 2003. Vol. 212–213. P. 515.