

06

Исследование формирования интерфейса между двумя органическими пленками молекул фталоцианина и производной перилена

© С.А. Комолов, Э.Ф. Лазнева

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
E-mail: sak@paloma.spbu.ru

Поступило в Редакцию 13 апреля 2006 г.

Приведены результаты исследования формирования интерфейса между органическими пленками, состоящими из донорных (Cu-phthalocyanine, CuPc) и акцепторных (perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride, PTCDA) молекул с применением методики спектроскопии полного тока (Total Current Spectroscopy, TCS). Показано, что донорно-акцепторные взаимодействия между молекулами PTCDA и CuPc не приводят к искажению энергетической структуры плотности электронных состояний. Проведена идентификация основных π^* -, σ_1^* - и σ_2^* -полос антисвязывающих (незаполненных) электронных состояний, обусловленных как (C–C) связями в ароматических кольцах, так и дополнительными (C–N) и (C–O) связями. Определена протяженность интерфейсного потенциального барьера и показана ее связь с предельной поляризуемостью молекул. Интерфейсный потенциальный барьер формируется в процессе переноса отрицательного заряда между донорными (CuPc) и акцепторными (PTCDA) молекулами.

PACS: 71.20.Rv, 73.50.-h

1. Введение. Молекулярные органические полупроводниковые пленки CuPc PTCDA обладают электронными свойствами, которые могут найти применение в светоизлучающих диодах и фотоэлектронных устройствах микро-, нано- и оптоэлектроники [1,2]. Электронная структура интерфейсов между органической пленкой и контактирующим материалом является одним из важных параметров электронных устройств, и в последнее время она является предметом исследований с помощью методов электронной спектроскопии [3]. В ряде наших

работ исследовались особенности формирования интерфейсов между молекулярными пленками CuPc и PTCDA и неорганическими материалами [4–9]. Электронно-энергетическая структура и электрофизические свойства образующихся гетеропереходов определялись спецификой химических взаимодействий органических молекул с материалом подложки: образованием химических связей с поверхностными атомами, переносом заряда на границе раздела, диффузией атомных компонент материала подложки в осаждаемое органическое покрытие. В предлагаемом сообщении приводятся результаты исследования формирования интерфейса между двумя органическими материалами, обладающими донорными (CuPc) и акцепторными (PTCDA) свойствами.

2. Эксперимент. Исследования проводились в условиях сверхвысокого вакуума. В качестве подложки использовалась поверхность поликристаллического золота, на которую *in situ* осуществлялось последовательное осаждение пленок PTCDA и CuPc путем термического испарения из ячеек Кнудсена. Были проведены две серии экспериментов. В первой серии на поверхность золота сначала осаждалась пленка PTCDA (толщиной 10 nm), а затем формировалось CuPc покрытие. Во второй серии сначала осаждалась пленка CuPc, а затем — PTCDA покрытие. Химическая структура молекул PTCDA и CuPc показана в верхней части рис. 1. Скорость осаждения молекул составляла 0.1 nm/min, средняя толщина покрытия контролировалась с помощью кварцевого резонатора. Процесс формирования интерфейса контролировался с помощью низкоэнергетической электронной спектроскопии полного тока (TCS) [10], позволяющей проследить зависимость от толщины покрытия как величины потенциала поверхности, так и изменения структуры плотности незаполненных электронных состояний (Density of unoccupied states, DOUS) в энергетическом интервале 5–30 eV выше уровня Ферми. Методика TCS с успехом применялась для изучения электронной структуры тонких пленок металлических окислов и органических молекулярных покрытий [4–11]. Низкоэнергетический пучок электронов (с энергией $E = 0–25$ eV и током порядка 10 nA) направляется перпендикулярно к поверхности образца, и регистрируется производная от полного тока $I(E)$ в цепи образца: $S(E) = dI/dE$ — спектр полного тока. Положение первичного максимума в спектре соответствует уровню вакуума исследуемой поверхности E_v , и в процессе осаждения пленки можно проследить его изменение относительно уровня Ферми системы E_F . Тонкая структура

спектра ПТ определяется энергетической зависимостью упругого отражения электронов, отражающей структуру DOUS в рассматриваемом энергетическом диапазоне. При этом максимумы $S(E)$ соответствуют нижним границам зон незаполненных электронных состояний, а максимумы $(-dS/dE)$ будут указывать на положение максимумов DOUS, и мы будем использовать $(-dS/dE)$ для сравнения с результатами исследования DOUS, полученными другими методами.

3. Результаты и обсуждение. На рис. 1 представлен ряд спектров полного тока, измеренных в процессе осаждения пленки PTCDA на поверхность пленки CuPc. Тонкая структура спектра CuPc (рис. 1, кривая 1) находится в хорошем соответствии с опубликованными данными [4–6]. По мере увеличения толщины осаждаемой пленки PTCDA происходит изменение структуры спектра, как это представлено кривыми 2, 3 и 4 при толщинах покрытия 1.0, 1.5 и 5 nm соответственно. Согласно представлениям о формировании сигнала TCS, по мере увеличения толщины покрытия d происходит ослабление сигнала подложки:

$$S_1 = S_{1m} \exp(-2d/L) \quad (1)$$

и увеличение интенсивности сигнала осаждаемой пленки:

$$S_2 = S_{2m}(1 - \exp(-2d/L)), \quad (2)$$

где S_{1m} — исходная интенсивность сигнала подложки (CuPc), а S_{2m} — интенсивность сигнала осаждаемой пленки, достигаемая при насыщении ($d \gg L$), L — длина свободного пробега электронов в пленке. При послойном осаждении и слабом межмолекулярном взаимодействии сигнал TCS будет определяться суммой обеих компонент:

$$S = S_{1m} \exp(-2d/L) + S_{2m}(1 - \exp(-2d/L)). \quad (3)$$

Анализ экспериментальных спектров, измеренных как при нанесении пленки PTCDA на поверхность CuPc, так и при нанесении пленки CuPc на поверхность PTCDA, показал, что формирование спектра в зависимости от толщины покрытия происходит в соответствии с соотношением (3). В качестве примера на рис. 1 приведена кривая 2a (изображена пунктиром), построенная в соответствии с соотношением (3) для толщины осаждаемого слоя PTCDA $d = 1$ nm и при $L = 3$ nm. Наблюдается хорошее соответствие между рассчитанным (кривая 2a) и

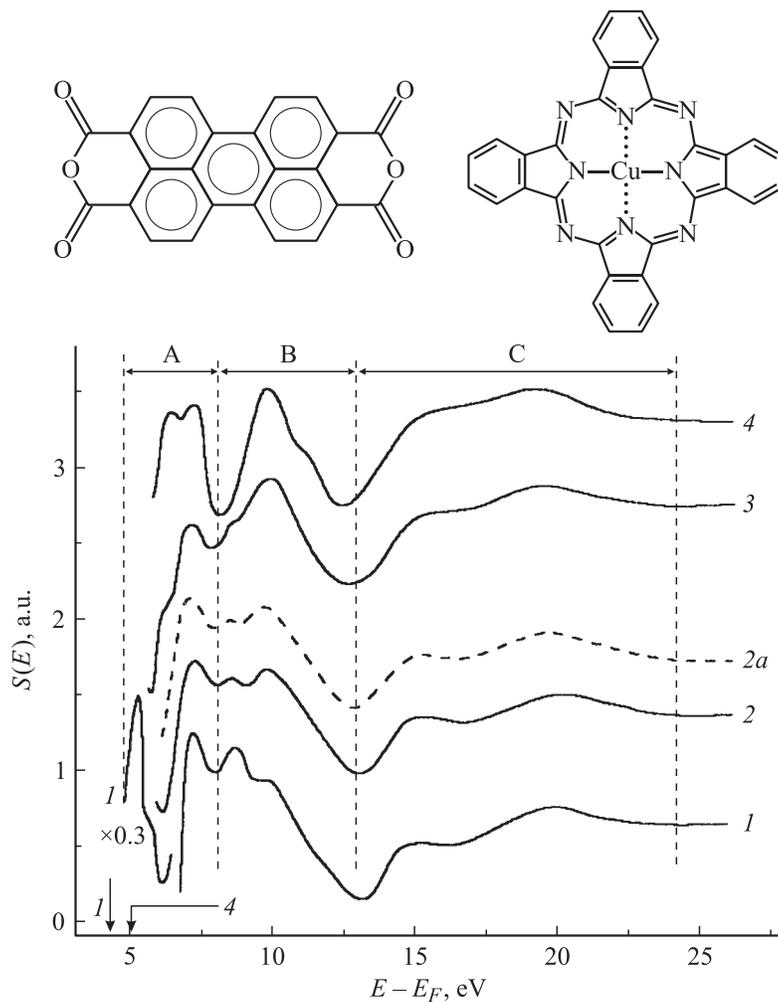


Рис. 1. Структура молекул PTCDA и CuPc (слева и справа соответственно в верхней части рисунка) и спектры полного тока $S(F)$ в процессе осаждения на поверхность CuPc пленки PTCDA при разных толщинах покрытия: $d = 0$ (1), 1 (2), 1.5 (3) и 5 (4) nm; 2a — спектр, рассчитанный по соотношению (3) для $d = 1$ nm. Стрелками 1 и 4 помечены положения уровня вакуума для кривых (1, CuPc) и (4, PTCDA).

экспериментальным (кривая 2) спектрами. Полученное значение длины свободного пробега электронов находится в хорошем соответствии с данными работы [12].

В рассматриваемых органических молекулах связывающие орбитали соответствуют заполненным зонам валентных состояний, а антисвязывающие орбитали формируют зоны незаполненных электронных состояний, которые расположены в интервале 0–30 eV над уровнем Ферми. На экспериментальных спектрах (рис. 1) можно выделить три энергетических диапазона: А, В и С. В низкоэнергетических диапазонах А и В наблюдается сильная перестройка структуры спектров при переходе от CuPc к PTCDA, в то время как в высокоэнергетическом диапазоне С прослеживаются два максимума, характерные для обоих материалов. Для идентификации структуры плотности незаполненных состояний проведем сравнительный анализ отрицательных производных спектров ($-dS/dE$), максимумы которых соответствуют максимумам DOUS, с экспериментально измеренными NEXAFS спектрами бензола [13,14]. На рис. 2 (кривая 1) представлен NEXAFS спектр бензола, где стрелками показана локализация максимумов DOUS в основных π^* - и σ^* -зонах пленки бензола. Кривые 2 и 3 соответствуют ($-dS/dE$) для пленок PTCDA (кривая 2) и CuPc (кривая 3). Максимумы С₁ и С₂ можно связать с σ_2^* (C=C) состояниями ароматического остова молекул, поскольку они наблюдаются в спектрах обеих пленок и находятся в соответствии с σ_2^* (C=C) расщепленными орбиталями бензольных колец. Группа максимумов В, В₁ и В₂ расположены в окрестности σ_1^* (C-C) орбитали бензола. Максимум В₁, который наблюдается в молекулах как PTCDA, так и CuPc, соответствует σ_1^* (C-C) связям в ароматическом молекулярном остове. Максимумы В и В₂ в спектре пленки CuPc можно связать с σ_1^* (C-N) и σ_2^* (C=N) полосами соответственно, а максимум В₂ в спектре PTCDA соответствует σ_1^* (C-O) полосе. О локализации O_{2p} антисвязывающих орбиталей в энергетическом диапазоне 10–13 eV выше уровня Ферми сообщалось при исследовании оксидов металлов [11,15,16]. Адсорбция кислорода на поверхности CuPc (рис. 2, кривая 4) сопровождается увеличением интенсивности и сдвигом максимума В₂ и расщеплением максимума С₁. Вероятно, перенос электронной плотности на 2p-орбитали адсорбированного кислорода приводит к образованию σ_1^* (C-O) связей (максимум В₂, рис. 2, кривая 4) и к возмущению (C=C) связей ароматического остова.

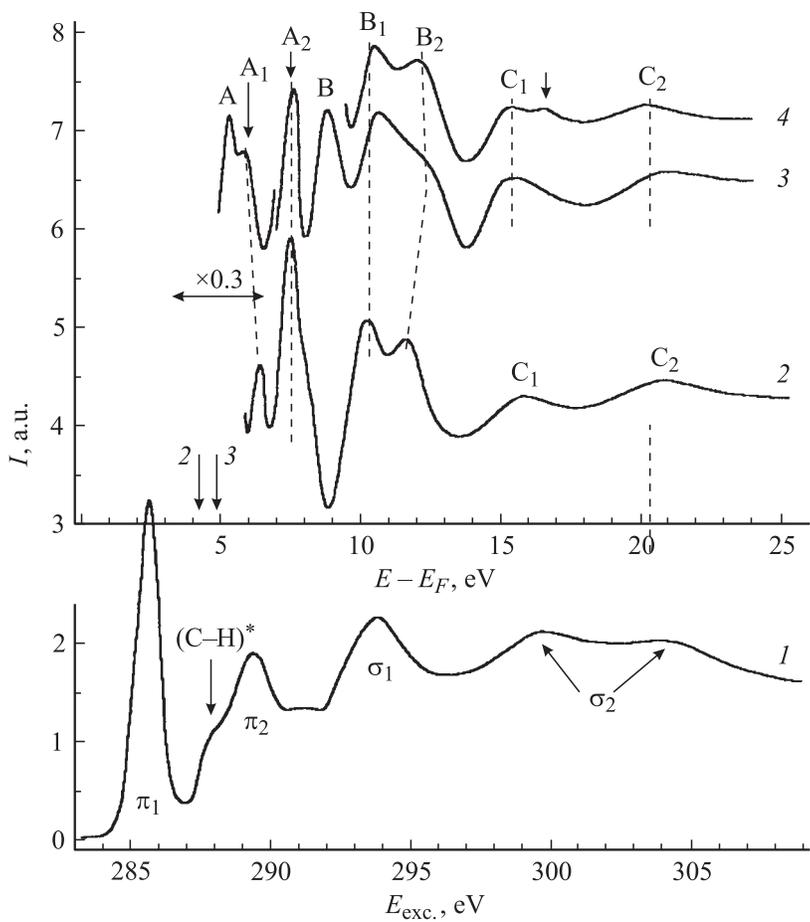


Рис. 2. NEXAFS спектр конденсированного бензола [13,14] (1) в сравнении со спектрами $(-dS/dE)$, демонстрирующими структуру DOUS пленок PtCDA (2) и CuPc (3). Кривая (4) показывает изменение структуры спектра CuPc при адсорбции кислорода. Стрелками 2 и 3 помечены положения уровня вакуума для соответствующих кривых.

Группа максимумов А расположена в энергетическом диапазоне, соответствующем локализации π_2^* полосы бензола. Максимум A_2 , наблюдаемый в спектрах обеих молекулярных пленок, с большой вероятностью можно связать с π_2^* -состояниями ароматического остова, а максимумы А и A_1 , имеющие разную энергетическую локализацию, обусловлены расщеплением π^* состояний за счет влияния атомов кислорода и азота, входящих в состав молекул. Таким образом, основные максимумы DOUS, наблюдаемые в спектрах обеих молекул (A_2 , B_1 , C_1 и C_2), соответствуют π_1^* - и σ^* -состояниям невозмущенной части ароматического остова, а дополнительная тонкая структура спектров, характерная для каждого материала, обусловлена как дополнительными химическими связями атомов кислорода и азота с углеродом, так и расщеплением состояний ароматических колец при этих взаимодействиях.

В процессе нанесения пленки PTCDA на поверхность CuPc наблюдалось увеличение работы выхода от значения 4.35 (CuPc) до значения 4.9 eV (PTCDA), а при обратном порядке осаждения пленок работа выхода уменьшалась в тех же пределах. Соответствующие значения потенциалов поверхности показаны стрелками 1 и 4 на рис. 1. Изменение работы выхода происходит вследствие донорно-акцепторного взаимодействия между молекулами, при котором неподеленные пары π -электронов молекул CuPc затягиваются на $2p$ -орбитали кислородных атомов в составе PTCDA. На рис. 3 кривая 3 показывает изменение работы выхода в зависимости от толщины пленки CuPc на поверхности PTCDA, а кривая 4 — пленки PTCDA на поверхности CuPc. Характерно, что формирование потенциального барьера в пленке PTCDA прослеживается до толщин покрытия 1.5 nm, что соответствует примерно 3 молекулярным слоям, а в пленке CuPc его протяженность составляет 4 nm (8 молекулярных слоев). Наблюдаемые различия в протяженности потенциальных барьеров не связаны с ошибкой в определении толщин покрытия, поскольку измеренные в тех же экспериментах зависимости ослабления (кривая 1, пленка CuPc на поверхности PTCDA) и увеличения (кривая 2, пленка PTCDA на поверхности CuPc) интенсивности основного максимума В в спектре PTCDA (рис. 1) соответствуют соотношениям (1) и (2) при длине свободного пробега $L = 3$ nm. Если иметь в виду, что интерфейсный потенциальный барьер, определяемый контактной разностью потенциалов между материалами, связан с поляризацией молекулярных слоев, то различную протяженность потенциальных барьеров можно

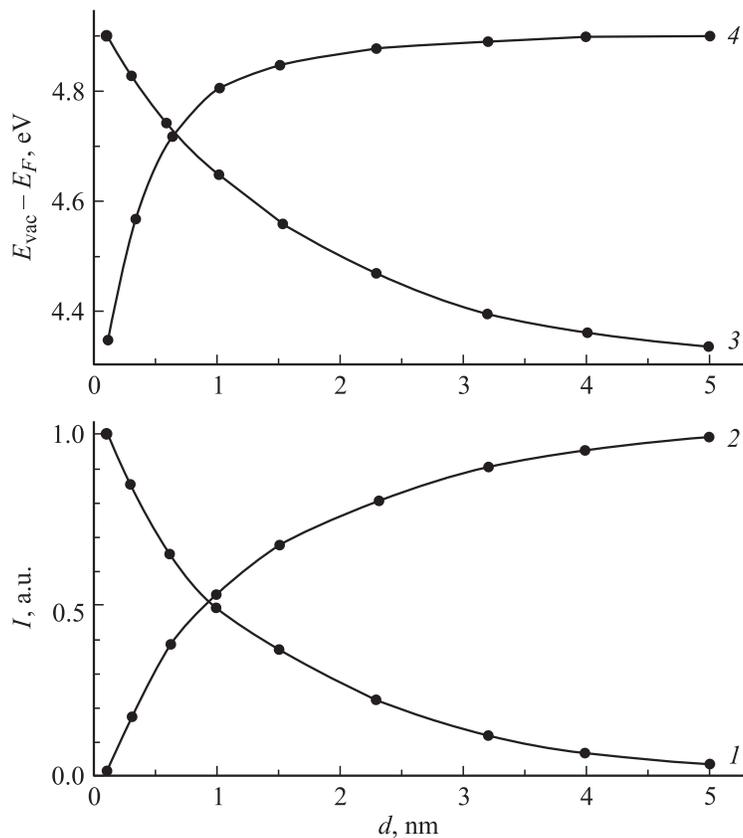


Рис. 3. Зависимость интенсивности максимума В в СПТ спектре (рис. 1) РТСДА при осаждении CuPc на РТСДА (кривая 1) и при осаждении РТСДА на CuPc (кривая 2). Изменение значения работы выхода при осаждении CuPc на РТСДА (кривая 3) и при осаждении РТСДА на CuPc (кривая 4).

связать с разной поляризуемостью молекул РТСДА и CuPc. Так, в случае РТСДА достаточно трех молекулярных слоев для компенсации разности потенциалов 0.65 V (перепад потенциала на молекулярном слое примерно 0.2 V). Перепад потенциала на молекулярном слое CuPc составляет примерно 0.08 V, что указывает на меньшую поляризуемость

молекул CuPc. Можно предположить, что донорно-акцепторные межмолекулярные взаимодействия сопровождаются некоторой предельной поляризацией, величина которой характерна для конкретной молекулы.

4. Заключение. Закономерности формирования интерфейса между донорными (CuPc) и акцепторными (PTCDA) молекулярными пленками исследованы с помощью низкоэнергетической электронной спектроскопии полного тока. При сравнительном анализе электронных спектров пленок CuPc, PTCDA и бензола показано, что высокоэнергетические σ_2^* -состояния обусловлены межуглеродными связями в ароматических кольцах и имеют одинаковую энергетическую локализацию, в то время как структура π_2^* - и σ_1^* -состояний подвержена существенной модификации вследствие введения в состав молекул атомов кислорода (PTCDA) и азота (CuPc). Показано, что донорно-акцепторные взаимодействия между молекулами, сопровождающиеся переносом электронного заряда, практически не влияют на энергетическую структуру молекулярных электронных состояний. Обнаружено, что интерфейсный потенциальный барьер имеет разную протяженность: примерно 3 молекулярных слоя в пленке PTCDA и 8 молекулярных слоев в пленке CuPc, что, вероятно, связано с различной предельной поляризацией молекул при донорно-акцепторных взаимодействиях.

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

Список литературы

- [1] *Fahlman M., Salaneck W.R.* // Surf. Sci. 2002. V. 500. P. 904.
- [2] *Petritsch K., Dittmer J.J., Masegla E.A.* et al. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2000. V. 61. P. 63.
- [3] *Hill I.G., Schwartz J., Kahn A.* // Organic Electronics. 2000. V. 1. P. 5.
- [4] *Komolov A.S., Moller P.J.* // Synth. Met. 2002. V. 128. P. 205.
- [5] *Komolov S.A., Lazneva E.F., Komolov A.S.* // Phys. Low-Dim. Struct. 2003. V. 1/2. P. 97.
- [6] *Komolov A.S.* // Phys. Low-Dim. Struct. 2004. V. 3/4. P. 103.
- [7] *Комолов С.А., Герасимова Н.Б., Сидоренко А.Г., Аляев Ю.Г.* // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 24. С. 80.
- [8] *Komolov S.A., Gerasimova N.B., Sidorenko A.G., Aliaev Yu.G.* // Phys. Low-Dim. Struct. 2001. V. 7/8. P. 93.
- [9] *Комолов С.А., Аляев Ю.Г., Бузин И.С.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 2. С. 73.

- [10] *Komolov S.A.* // Total Current Spectroscopy of Surfaces. Philadelphia: Gordon and Breach, 1992.
- [11] *Komolov S.A., Moller P.J., Lazneva E.F.* // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 175/176. P. 663.
- [12] *Komolov S.A., Лазнева Э.Ф., Комолов А.С.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 23. С. 13.
- [13] *Solomon J.L., Madix R.J., Stöhr J.* // Surf. Sci. 1999. V. 255. P. 12.
- [14] *Stöhr J.* // NEXAFS Spectroscopy. Berlin: Springer, 2003.
- [15] *Moller P.J., Komolov S.A., Lazneva E.F.* // J. Phys.: Condens. Mater. 1999. V. 1. P. 9581.
- [16] *Moller P.J., Komolov S.A., Lazneva E.F.* // J. Phys. Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 7705.