

14,13

Электронная структура зоны проводимости пограничной области сверхтонких пленок замещенных перилен-дикарбоксимидов и поверхности оксида германия

© А.С. Комолов¹, Э.Ф. Лазнева¹, Н.Б. Герасимова¹, Ю.А. Панина¹,
А.В. Барамыгин¹, С.А. Пшеничнюк^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
Уфа, Россия

E-mail: a.komolov@spbu.ru

(Поступила в Редакцию 3 марта 2016 г.)

Приведены результаты исследования электронной структуры зоны проводимости и пограничного потенциального барьера в процессе формирования интерфейсов сверхтонких пленок диоктил-замещенного перилен-дикарбоксимида (PTCDI-C₈) и дифенил-замещенного перилен-дикарбоксимида (PTCDI-Ph) с поверхностью окисленного германия. Экспериментальные результаты получены методом регистрации отражения от поверхности тестирующего пучка низкоэнергетических электронов (very low energy electron diffraction, VLEED) в режиме спектроскопии полного тока (СПТ) в энергетическом диапазоне от 5 до 20 eV выше E_F . Расположение максимумов тонкой структуры спектров полного тока (ТССПТ) пленок PTCDI-C₈ и PTCDI-Ph существенно различается в энергетическом диапазоне от 9 до 20 eV выше E_F , что следует связывать с различием заместителей в выбранных молекулах, диоктил- и дифенил- соответственно. Вместе с этим расположение низкоэнергетических максимумов ТССПТ при энергии 6–7 eV выше E_F для случаев пленок PTCDI-C₈ и PTCDI-Ph практически совпадает. Сделано предположение, что эти максимумы обусловлены электронными состояниями периленового остова исследованных молекул. Проведен анализ процесса формирования пограничных потенциальных барьеров пленок PTCDI-C₈ и PTCDI-Ph с поверхностью окисленного германия, и обнаружено, что значения работы выхода поверхности, $E_{vac} - E_F$, мало отличаются от 4.6 ± 0.1 eV во всем диапазоне толщин органических покрытий от 0 до 6 nm.

Работа выполнена при поддержке научного гранта СПбГУ 11.38.219.2014, РФФИ (14-03-00087 и 15-29-05786). В работе использовали оборудование научного парка СПбГУ „Физические методы исследования поверхности“.

1. Введение

Тонкопленочные структуры на основе молекул замещенных периленов представляют значительный интерес в связи с возможностями их использования в устройствах органической электроники [1–3]. Поверхности оксидов металлов и оксидов кремния и германия рассматривают как перспективные для контроля формирования сплошных и наноструктурированных сопряженных органических покрытий [4–6]. Одним из методов оптимизации электронных характеристик сопряженных органических пленок является введение в состав молекул алкильных цепочек различной длины [2,7] либо поляризирующих заместителей, что может приводить к изменению значений потенциала ионизации и электронного сродства материала [8]. Было показано, что введение в молекулу перилена заместителей, содержащих диангидрид или имид карбоновой кислоты, приводит к понижению энергетического положения границ запрещенной зоны [9,10]. В результате исследований методом спектроскопии края поглощения рентгеновских лучей удалось различить максимумы вакантных энергетических состояний в зоне проводимости, соответствующие ароматическому

периленовому остову молекулы и фрагментам заместителей — карбоновых кислот [11]. Ранее мы исследовали перенос электронного заряда при формировании пограничной области пленок перилен-тетракарбонового диангидрида (PTCDA) и диоктил-замещенного перилен-дикарбоксимида (PTCDI-C₈) на поверхностях оксидов титана и кремния [12,13] и пленок PTCDA на поверхности оксида германия [14]. При сравнении плотности вакантных энергетических состояний в зоне проводимости для случаев пленок PTCDA и PTCDI-C₈ основные различия были обнаружены в области энергий от 5 до 14 eV выше уровня Ферми [13].

В данной статье приведены результаты исследования формирования пограничного барьера и электронной структуры зоны проводимости в процессе формирования интерфейсов сверхтонких пленок диоктил-замещенного перилен-дикарбоксимида и пленок дифенил-замещенного перилен-дикарбоксимида с поверхностью окисленного германия. Экспериментальные результаты получены с использованием методики отражения от поверхности тестирующего пучка медленных электронов (very low energy electron diffraction, VLEED), реализованной в режиме спектроскопии полного тока (СПТ) [15].

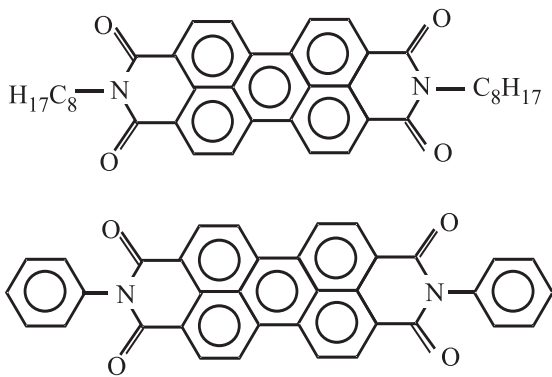


Рис. 1. Структурная формула молекул N,N' -диоктил-3,4,9,10-перилена-дикарбоксимид (PTCDI- C_8) и N,N' -дифенил-3,4,9,10-перилена-дикарбоксимид (PTCDI-Ph).

2. Эксперимент

Для приготовления образцов использовались подложки германия с реальным окислом (GeO_2)Ge, предварительно очищенные в 10%-м растворе HF в течение нескольких мин, затем промытые дистиллированной водой. Такая процедура очистки поверхности приводит к удалению окисла с поверхности и последующему нарастанию слоя реального оксида толщиной 3–5 нм [16]. Очистка проводилась непосредственно перед внесением подложки в вакуумную камеру и последующей откачки до базового давления. Затем поверхность (GeO_2)Ge дополнительно очищалась *in situ* импульсными прогревами до 400°C с использованием сфокусированного излучения 300 W металлогалогеновой лампы высокого давления. Контроль атомного состава проводился с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), как это подробно описано в нашей предыдущей работе [14]. Контролировались относительные интенсивности максимумов Ge_{3d} (29.5 eV) и O_{1s} (532 eV) с учетом табличных значений коэффициентов чувствительности [17]. Импульсная очистка проводилась до достижения соотношения концентраций атомов Ge и O в поверхностном слое 1:1. Это соответствует тому, что толщина слоя оксида германия, который обозначим GeO_2 , составляла менее 5 нм. Действительно, глубина анализа максимума Ge_{3d} (29.5 eV) составляет не менее 5 нм, так как энергия вторичных электронов незначительно отличается от энергии падающего излучения при XPS измерениях 1486 eV. Для приготовления исследованных пленок использовали реактивы Sigma-Aldrid N,N' -диоктил-3,4,9,10-перилена-дикарбоксимид (PTCDI- C_8) и N,N' -дифенил-3,4,9,10-перилена-дикарбоксимид (PTCDI-Ph) (рис. 1). Перед осаждением пленок реактивы обезгаживали *in situ* в вакуумной камере при базовом давлении 10^{-6} Па и температуре 100°C в течение нескольких ч. Формирование пленок проводилось путем термического осаждения органического материала, PTCDI- C_8 или PTCDI-Ph, в вакууме на поверхность подложки со скоростью примерно

0.1 nm/min. Во время осаждения пленок допускалось повышение давления на порядок по сравнению с базовым, 10^{-6} Па, и не производилось дополнительного нагрева подложки или отжига осажденного органического слоя, что приводит к формированию неупорядоченных пленок замещенных периленов [18].

Непосредственно в процессе осаждения органического покрытия до 8 нм проводились измерения методом very low energy electron diffraction в режиме спектроскопии полного тока (VLEED-СПТ) [15,19]. При СПТ измерениях регистрируется производная по энергии силы тока вторичных электронов $S(E)$, проходящего через образец, как функция энергии падающих электронов, которую варьируют в диапазоне от 0 до 25 eV [15,19]. СПТ предоставляет возможность определять работу выхода исследуемой поверхности ($E_{vac} - E_F$) с учетом калибровки [15]. Тонкая структура спектров полного тока (ТССПТ) отражает структуру расположения нижних границ особенностей плотности незаполненных электронных состояний (DOUS) в зоне проводимости [20–22].

3. Результаты и обсуждение

Серия зависимостей тонкой структуры спектров полного тока (ТССПТ) в процессе осаждения покрытия PTCDI- C_8 на поверхность (GeO_2)Ge представлена на рис. 2. В ТССПТ поверхности подложки (GeO_2)Ge наблюдается достаточно широкий максимум с основными вершинами при энергиях 8 и 11 eV выше E_F (рис. 2, кривая при толщине органического покрытия 0 нм). Такая форма ТССПТ хорошо воспроизводима при использовании процедуры импульсной очистки поверхности с использованием металлогалогеновой лампы [14], при этом ТССПТ (GeO_2)Ge отличается от ТССПТ кристаллической поверхности Ge (111), полностью очищенной от оксида [6]. По мере осаждения пленок PTCDI- C_8 наблюдалось постепенное ослабление ТССПТ (GeO_2)Ge подложки и одновременное появление новых максимумов ТССПТ (рис. 2). При толщине пленки PTCDI- C_8 около 6 нм сформировалась стабильная ТССПТ поверхности со следующими характерными максимумами: I_1 — с двойной вершиной при 6.0 и 7.0 eV и максимумами I_2 – I_4 , расположенными при энергиях 9.0, 12.0 и 15.0 eV (рис. 2). При увеличении толщины органического покрытия более 11 нм дальнейшее осаждение пленки PTCDI- C_8 приводило к искажениям ТССПТ вследствие зарядки поверхности под действием падающего электронного пучка. Обнаруженное расположение максимумов I_1 – I_4 хорошо соответствует расположению максимумов пленки PTCDI- C_8 на подложке окисленного кремния [13]. То есть, что при толщине пленки более 5 нм ТССПТ пленки PTCDI- C_8 не зависит от выбора подложки окисленного кремния или окисленного германия. Это хорошо соответствует результатам значительного количества работ, в которых показано, что для пленок производных перилена на

поверхности металлов и полупроводников переходная область ограничена достаточно тонким интерфейсным слоем толщиной до 2 nm [1,5,23].

Серия ТССПТ, измеренная в процессе осаждения пленки РТСДИ-Ph на $(\text{GeO}_2)\text{Ge}$ подложку представлена на рис. 3. ТССПТ поверхности $(\text{GeO}_2)\text{Ge}$ подложки имеет максимумы при энергиях 8 и 11 eV выше E_F и практически совпадает с ТССПТ подложки для нанесения предыдущего образца РТСДИ- C_8 (рис. 2). По мере осаждения пленок РТСДИ-Ph наблюдалось ослабление ТССПТ $(\text{GeO}_2)\text{Ge}$ подложки и одновременное появление новых максимумов ТССПТ B_1-B_5 , исходящих от осаждаемого РТСДИ-Ph покрытия (рис. 3). Максимум B_1 расположен при энергии 7.0 eV выше E_F , и на его низкоэнергетической стороне расположен не полностью разрешенный максимум, не обозначенный на рисунке. Максимумы B_2-B_5 имеют следующие энергии 8.5, 10.5, 14.0 и 17.0 eV выше E_F соответственно. Сравнивая ТССПТ пленок РТСДИ- C_8 и РТСДИ-Ph (рис. 2 и 3), наблюдаем ярко выраженные различия, которые следует связывать с различием заместителей в выбранных молекулах, диоктил- и дифенил- соответственно. В первом

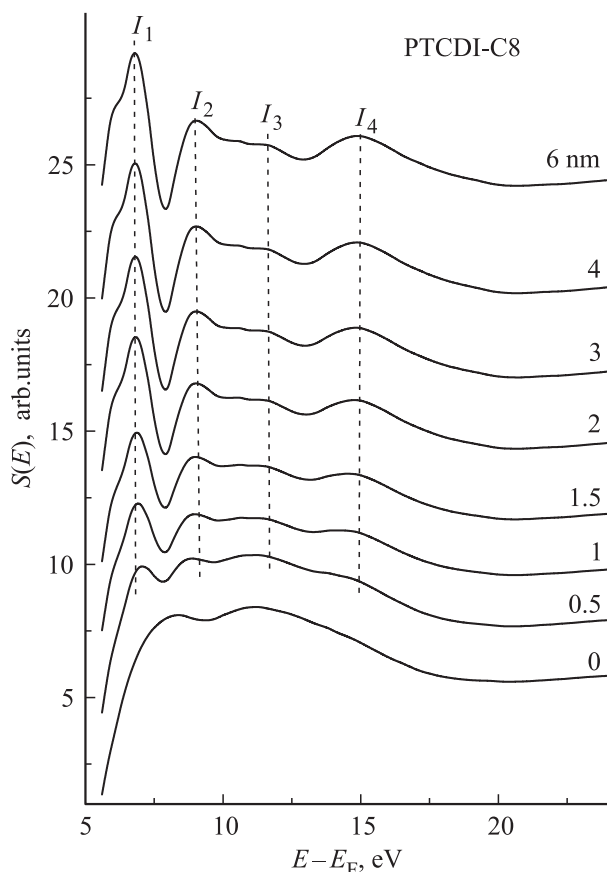


Рис. 2. ТССПТ в процессе осаждения покрытия РТСДИ- C_8 на поверхность $(\text{GeO}_2)\text{Ge}$. I_1-I_4 — максимумы ТССПТ, характерные для пленок РТСДИ- C_8 . Подписи около кривых указывают среднюю толщину пленки РТСДИ- C_8 . Вертикальные штриховые линии показаны для удобства сравнения положений максимумов.

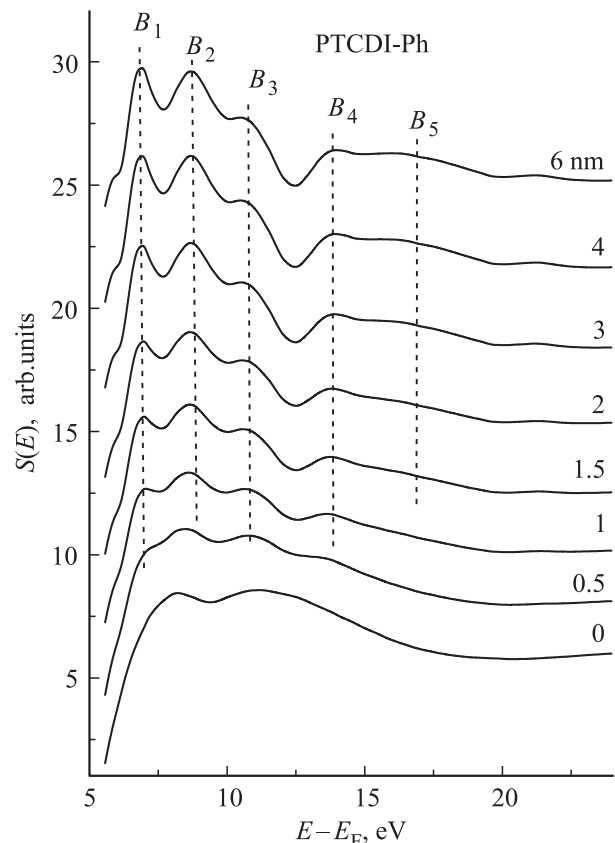


Рис. 3. ТССПТ в процессе осаждения покрытия РТСДИ-Ph на поверхность $(\text{GeO}_2)\text{Ge}$. B_1-B_5 — максимумы ТССПТ, характерные для пленок РТСДИ-Ph. Подписи около кривых указывают среднюю толщину пленки РТСДИ-Ph. Вертикальные штриховые линии (см. подпись к рис. 2).

приближении, в области энергий максимума I_4 пленки РТСДИ- C_8 и в случае пленки РТСДИ-Ph наблюдается два максимума B_4 и B_5 . Максимумы I_2 и I_3 пленки РТСДИ- C_8 расположены при более высоких значениях энергии, чем максимумы B_2 и B_3 пленки РТСДИ-Ph. При этом расположение низкоэнергетических максимумов I_1 и B_1 ТССПТ практически совпадает. С учетом литературных данных [11,22,24] следует полагать, что эти максимумы обусловлены главным образом электронными состояниями периленового остова исследованных молекул.

Рассмотрим более детально изменение интенсивностей максимумов ТССПТ в процессе осаждения покрытия РТСДИ- C_8 в зависимости от его толщины (рис. 4, а). При выполнении условий формирования сплошного осаждаемого органического покрытия РТСДИ- C_8 интенсивность ТССПТ напыленного слоя возрастает экспоненциально при увеличении его толщины (d), а интенсивность максимумов ТССПТ подложки экспоненциально спадает [14,15]. Для анализа целесообразно выбрать значения энергии в диапазоне 7–8 eV выше E_F , в котором находится один из максимумов ТССПТ $(\text{GeO}_2)\text{Ge}$ подложки и максимум I_2 пленки (рис. 2). Зависимость интенсивностей этих максимумов от толщины покры-

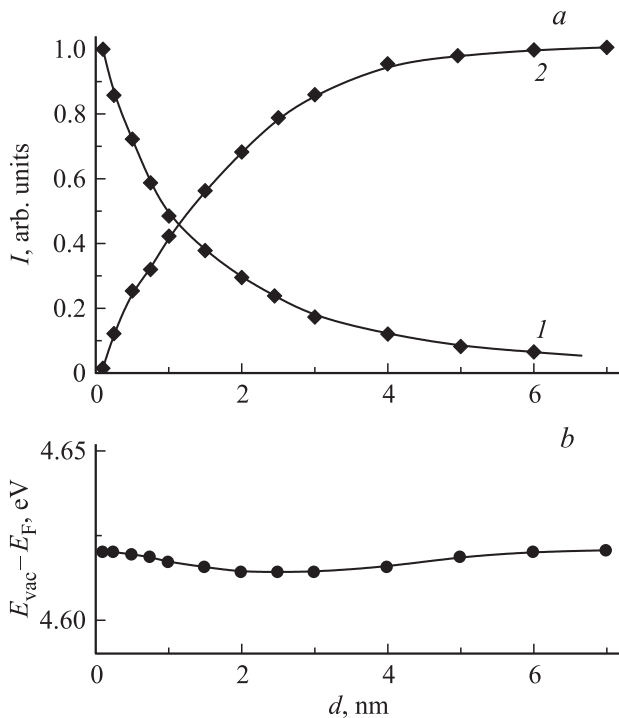


Рис. 4. Анализ формирования пограничной области пленки PTCDI-C₈ на поверхности (GeO₂)Ge. *a* — уменьшение интенсивности ТССПТ подложки (кривая 1) и нарастание интенсивности ТССПТ покрытия PTCDI-C₈ (кривая 2). *b* — изменение положения уровня вакуума E_{vac} относительно E_F в зависимости от толщины покрытия PTCDI-C₈.

тия (рис. 4, *a*) имеет экспоненциальный характер, что соответствует формированию сплошного органического покрытия. При этом интенсивность максимумов ТССПТ пленки PTCDI-C₈ явно отличается от нулевой уже при толщине покрытия менее 0.5 nm (рис. 4, *a*, кривая 2), т.е. при толщине покрытия меньшей, чем характерная толщина пограничной области между пленкой и подложкой [23,25]. Характер изменения интенсивностей максимумов пленки и подложки при осаждении покрытия PTCDI-Ph, в значительной степени, аналогичен рассмотренному случаю интерфейса (GeO₂)Ge/PTCDI-C₈.

Формирование интерфейсного барьера в пограничной области для случая осаждения покрытия PTCDI-C₈ на (GeO₂)Ge поверхность можно проследить по изменению значений работы выхода $E_{vac}-E_F$ (рис. 4, *b*). Экспериментальный разброс измеряемых значений положения первичного СПТ максимума, по которым и определяем [15,19] значения $E_{vac}-E_F$ составлял не более 0.01 eV. Но с учетом необходимости калибровки инструмента с использованием эталонных поверхностей авторы оценивают погрешность установления абсолютных значений работы выхода как 0.1 eV. Таким образом, при формировании интерфейса (GeO₂)Ge/PTCDI-C₈ значение $E_{vac}-E_F$ составило 4.6 eV в пределах предполагаемой погрешности 0.1 eV, т.е. практически не изменялось (рис. 4, *b*). Аналогичным образом происходило формирование пограничного потенциального ба-

рьера на втором исследованном в работе интерфейсе (GeO₂)Ge/PTCDI-Ph. И в этом случае в процессе осаждения органического покрытия до толщины 6 nm значения $E_{vac}-E_F$ практически не изменялись и составляли 4.6 ± 0.1 eV. Одним из наиболее вероятных механизмов формирования пограничного барьера при физической адсорбции сопряженных органических молекул на чистые и окисленные поверхности подложек следует считать изменение электростатического поверхностного диполя подложки (механизм „push-back“, в оригинале) [26]. При этом изменение работы выхода может определяться либо процессом выравнивания уровней вакуума пленки и подложки, либо быть зафиксированным уровнем энергетического расположения состояния переноса целого электронного заряда („integer charge transfer state“, в оригинале) [1,26]. Последнему соответствует формирование одного слоя молекулярных ионов в слое осажденной органической пленки, как показано на примере пленок замещенных периленов на поверхности оксида цинка [1]. При увеличении толщины органического покрытия более 2 nm влияние подложки значительно уменьшается и значения работы выхода стремятся к значениям, характерным для исследуемого материала органической пленки. Действительно, в случае исследованного PTCDI-C₈ покрытия поверхности (GeO₂)Ge значение $E_{vac}-E_F$ пленки при толщине более 5 nm составило 4.6 ± 0.1 eV. Такое же значение работы выхода поверхности пленки PTCDI-C₈ было установлено нами ранее при формировании пленки на подложке оксида кремния (SiO₂)n-Si, в то время как работа выхода (SiO₂)n-Si составляла 4.0 ± 0.1 eV [13]. Таким образом, установленные значения $E_{vac}-E_F$ при толщине пленки PTCDI-C₈ более 5 nm являются характеристикой материала органической пленки, и не зависят от материала подложки.

4. Выводы

Установлены закономерности формирования электронной структуры зоны проводимости в диапазоне от 5 до 20 eV выше E_F в процессе формирования интерфейсов пленок PTCDI-C₈ и PTCDI-Ph, толщиной до 6 nm, с поверхностью окисленного германия с использованием тестирующего пучка медленных электронов методом спектроскопии полного тока (СПТ). В структуре максимумов ТССПТ пленок PTCDI-C₈ и PTCDI-Ph обнаружены ярко выраженные различия в диапазоне от 9 до 20 eV выше E_F . Вместе с этим расположение низкоэнергетических максимумов ТССПТ при энергии 6–7 eV выше E_F для случаев пленок PTCDI-C₈ и PTCDI-Ph практически совпадает. При формировании пограничного барьера в процессе осаждения как PTCDI-C₈, так и PTCDI-Ph были зарегистрированы значения $E_{vac}-E_F$ 4.6 ± 0.1 eV, которые практически не изменялись во всем диапазоне толщин органических покрытий от 0 до 6 nm. Для случая пленки PTCDI-C₈ толщиной более 5 nm на (GeO₂)Ge подложке структура максимумов ТССПТ и значение

$E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}$ совпадают со случаем пленки РТСДИ-С₈ на подложке окисленного кремния и, таким образом, не зависят от выбора материала подложки.

Список литературы

- [1] M. Gruenewald, L.K. Schirra, P. Winget, M. Kozlik, P.F. Ndione, A.K. Sigdel, J.J. Berry, R. Forker, J.-L. Brédas, T. Fritz, O.L.A. Monti. *J. Phys. Chem. C* **119**, 4865 (2015).
- [2] A.V. Mumyatov, L.I. Leshanskaya, D.V. Anokhin, N.N. Dremova, P.A. Troshin. *Mendeleev Commun.* **24**, 306 (2014).
- [3] L.-N. Nguyen, S.K. Pradhan, C.-N. Yen, M.-C. Lin, C.-H. Chen, C.S. Wu, K.-S. Chang-Liao, M.-T. Lin, C.-D. Chen. *Appl. Phys. Lett.* **103**, 183 301 (2013).
- [4] И.А. Аверин, А.А. Карманов, В.А. Мошников, И.А. Пронин, С.Е. Игошина, А.П. Сигаев, Е.И. Теруков. *ФТТ* **12**, 2304 (2015).
- [5] A.A. Ahmad Zebari, M. Kolmer, J.S. Prauzner-Bechcicki. *Appl. Surf. Sci.* **332**, 403 (2015).
- [6] А.С. Комолов. *ЖТФ* **74/5**, 113 (2004).
- [7] P.A. Troshin, D.K. Susarova, E.A. Khakina, A.A. Goryachev, O.V. Borshchev, S.A. Ponomarenko, V.F. Razumov, N. Serdar Sariciftci. *J. Mater. Chem.* **22**, 18 433 (2012).
- [8] J.-L. Brédas, A.J. Heeger. *Chem. Phys. Lett.* **217**, 507 (1994).
- [9] N. Hiroshiba, R. Hayakawa, T. Chikyow. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 6280 (2011).
- [10] F. Wurthner, C. Thalacker, S. Diele, C. Thalacker. *Chem. Eur. J.* **7**, 10, 2245 (2001).
- [11] J. Taborski, P. Vaterlein, U. Zimmermann, E. Umbach. *J. Electr. Spec. Rel. Phen.* **75**, 129 (1995).
- [12] A.S. Komolov, P.J. Møller, J. Mortensen, S.A. Komolov, E.F. Lazneva. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 7376 (2007).
- [13] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, Ю.А. Панина, А.В. Барамыгин, А.Д. Овсянников. *ФТТ* **57**, 1445 (2015).
- [14] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, Ю.А. Панина, А.В. Барамыгин, Г.Д. Зашихин, С.А. Пшеничнюк. *ФТТ* **58**, 367 (2016).
- [15] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik, N.S. Chepilko, A.A. Gavrikov. *J. Phys. Chem. C* **117**, 24, 12 633 (2013).
- [16] D. Bodlaki, H. Yamamoto, D.H. Waldeck, E. Borguet. *Surf. Sci.* **543**, 63 (2003).
- [17] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K. Bomben. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. 2nd ed. / Ed. J. Chastain. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation (Physical Electronics) (1992).
- [18] S. Heutz, A.J. Ferguson, G. Rumbles, T.S. Jones. *Organic Electr.* **3**, 119 (2002).
- [19] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik. *App. Surf. Sci.* **256**, 2419 (2010).
- [20] С.А. Пшеничнюк, А.В. Кухто, И.Н. Кухто, А.С. Комолов. *ЖТФ* **81**, 6, 8 (2011).
- [21] I. Bartos. *Progr. Surf. Sci.* **59**, 197 (1998).
- [22] S.A. Pshenichnyuk, A.S. Komolov. *J. Phys. Chem. A* **116**, 1, 761 (2012).
- [23] I.G. Hill, J. Schwartz, A. Kahn. *Organic Electr.* **1**, 5 (2000)
- [24] A.S. Komolov, P.J. Møller, Y.G. Aliaev, S.N. Akhremtchik, K. Schaumburg. *J. Mol. Struct.* **744–747**, 145 (2005).
- [25] L. Grzadziel, M. Krzywiecki, H. Peisert, T. Chassé, J. Szuber. *Organic Electron.* **13**, 10, 1873 (2012).
- [26] S. Braun, W. Salaneck, M. Fahlman. *Adv. Mater.* **21**, 1450 (2009).