

Незаполненные электронные состояния и формирование интерфейса между пленками диметил замещенных тиофен-фенилен соолигомеров и поверхностью окисленного кремния

© А.С. Комолов¹, Э.Ф. Лазнева¹, Н.Б. Герасимова¹, Ю.А. Панина¹, Г.Д. Зашихин¹,
С.А. Пшеничнюк², О.В. Борщев³, С.А. Пономаренко^{3,4}, В. Handke⁵

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

² Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра РАН,
Уфа, Россия

³ Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия

⁴ Московский государственный университет,
Москва, Россия

⁵ AGH University of Science and Technology, Faculty of Material Science and Ceramics,
Kraków, Poland

E-mail: a.komolov@spbu.ru

(Поступила в Редакцию 30 октября 2017 г.)

Приведены результаты исследования незаполненных электронных состояний и пограничного потенциального барьера при осаждении сверхтонких пленок диметил замещенных тиофен-фенилен соолигомеров вида CH_3 -фенилен-тиофен-тиофен-фенилен- CH_3 (CH_3 -PTTP- CH_3) на поверхность окисленного кремния. Измерения электронных характеристик проводились в энергетическом диапазоне от 5 до 20 eV выше уровня Ферми методом спектроскопии полного тока (СПТ). Диагностика структуры поверхности пленок CH_3 -PTTP- CH_3 выполнялась методом атомной силовой микроскопии (AFM) и диагностика их атомного состава — методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Проведен анализ изменения интенсивностей максимумов, измеряемых СПТ, исходящих от осаждаемой пленки CH_3 -PTTP- CH_3 и от подложки, в процессе увеличения толщины органического покрытия до 6 нм. Формирование пограничного потенциального барьера в исследованной структуре n -Si/SiO₂/CH₃-PTTP-CH₃ сопровождалось снижением работы выхода поверхности от 4.2 ± 0.1 до 4.0 ± 0.1 eV при увеличении толщины органического покрытия до 3 нм. Соотношение концентраций атомов C:S в исследованных пленках CH_3 -PTTP- CH_3 хорошо соответствует химической формуле молекул CH_3 -PTTP- CH_3 . Шероховатость поверхности покрытия CH_3 -PTTP- CH_3 не превышала 10 нм на участках площадью порядка $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ при общей толщине слоя CH_3 -PTTP- CH_3 около 100 нм.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (15-29-05786-офи-м, 18-03-00020-а, 18-03-00179-а). Синтез CH_3 -PTTP- CH_3 выполнен при поддержке гранта Российского научного фонда № 15-12-30031. В работе использовали оборудование научного парка СПбГУ „Физические методы исследования поверхности“ и „Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники“.

DOI: 10.21883/FTT.2018.05.45805.298

1. Введение

Изучение электронных состояний и явлений переноса электронного заряда в органических материалах на основе малых сопряженных органических молекул представляет значительный интерес в плане применения результатов этих исследований в разработке устройств органической электроники [1–5]. Среди органических материалов следует особо отметить тонкие и сверхтонкие пленки [6,7], а также монокристаллы тиофен-фенилен соолигомеров (ТФСО) [8,9]. Монокристаллы ТФСО, достигающие 1 cm^2 по площади, выращивают в жидкой фазе. Сообщалось, что внешний квантовый выход фотолюминесценции органических светоизлучающих устройств (OLED) на их основе достигал 60% [10]. Это превышает значения внешнего квантового выхода устройств

на основе кристаллов ТФСО, выращенных в газовой фазе [10,11]. Органические полевые транзисторы (OFET) на основе определенных видов кристаллов ТФСО демонстрировали значения подвижности носителей заряда $7 \cdot 10^{-2} - 9 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [10]. Это является достаточно высоким значением OFET-подвижности для однокомпонентных органических материалов, однако при использовании гибридных органических/неорганических материалов возможно достижение значений OFET-подвижности порядка $1 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ [12–14].

В результате исследований тонких и сверхтонких (десятки-сотни нанометров) пленок ТФСО, сформированных путем термического вакуумного осаждения, была также показана перспективность в плане разработки OLED устройств, продемонстрированы диодные характеристики при использовании чередующихся сло-

ев ТФСО *n*- и *p*-типа проводимости [6,7]. При использовании метода ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (UPS) для пленок некоторых ТФСО была установлена структура электронных состояний валентной энергетической зоны и установлены значения электронной работы выхода, например, изменяющейся от 4.0 до 4.3 eV при допировании *p*-типа пленки молекул 1,4-bis(5-phenylthiophen-2-yl)benzene [6,7,15]. Одним из экспериментальных подходов к изучению плотности незаполненных электронных состояний (DOUS) является методика спектроскопии полного тока (СПТ), позволяющая проводить исследования энергетических состояний в зоне проводимости посредством тестирующего пучка медленных электронов и непосредственно устанавливать значения работы выхода исследуемой поверхности в процессе осаждения органического слоя на подложку [16,17]. СПТ результаты по исследованию незаполненных электронных состояний сопряженных органических материалов достаточно хорошо соответствуют результатам, полученным другими электронно-спектроскопическими методами, такими как спектроскопия электронного захвата (electron attachment spectroscopy) и спектроскопия края поглощения рентгеновских лучей (NEXAFS) [18–20]. В настоящей работе приведены результаты исследования методом СПТ незаполненных электронных состояний зоны проводимости и стыковки уровня вакуума в процессе формирования интерфейса между сверхтонкими пленками диметил замещенных тиофен-фенилен соолигомеров ($\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$) и поверхностью окисленного кремния. Приведены результаты диагностики структуры поверхности пленок $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ методом атомной силовой микроскопии (AFM) и их атомного состава методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS).

2. Эксперимент

Для приготовления исследованных пленок использовали реактивы тиофен-фенилен соолигомеров с CH_3 концевыми терминалами ($\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$) (рис. 1), синтезированные в ИСПМ РАН, согласно процедуре, описанной ранее в работе [21]. В целях обезгаживания реактивы выдерживали *in situ* в течение нескольких часов в вакуумной камере при базовом давлении 10^{-6} Па и температуре 100°C . В качестве подложек для нанесения пленок использовали пластины *n*-Si/SiO₂, предварительно очищенные в 10% растворе HF и смеси H₂O₂/H₂SO₄. После такой процедуры очистки на поверхности кремния формируется слой оксида кремния толщиной 3–5 nm с составом, близким к стехиометрическому [2,16,22,23]. Это было подтверждено методом XPS для поверхностей *n*-Si/SiO₂, используемых в настоящей работе. Поверхности, приготовленные *ex situ*, адсорбируют из воздуха кислород- и углеродсодержащие примеси [17,24,25], поэтому непосредственно перед XPS измерениями проводили очистку поверхностей

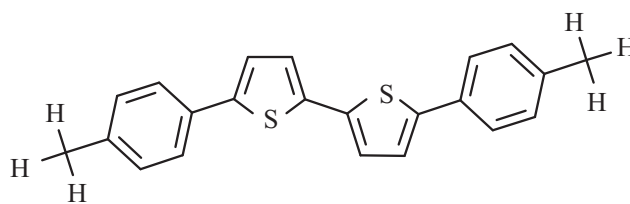


Рис. 1. Структурная формула молекул тиофен-фенилен соолигомеров с CH_3 концевыми терминалами ($\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$).

подложки и органической пленки методом ионной бомбардировки. Метод XPS применяли и для исследования атомного состава пленок $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$. Пленки $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$, толщиной около 100 nm, для XPS исследований приготавливали путем термического осаждения в вакууме, а затем помещали в комплексный фотоэлектронный спектрометр Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc.). Исследования проводили в условиях сверхвысокого вакуума порядка 10^{-7} Па при комнатной температуре, в случае использования системы компенсации заряда парциальное давление аргона в аналитической камере составляло 10^{-5} Па. Энергия возбуждающих фотонов составляла 1486 eV, спектры основных уровней были измерены при энергии пропускания анализатора 20 eV. При анализе измеренных XPS спектров использовали библиотеку стандартных XPS спектров [26] и библиотеку производителя оборудования (Thermo Fisher Scientific Inc.), включающую атомные факторы чувствительности регистрации сигнала. Структуру поверхности пленок $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$, толщиной около 100 nm, исследовали с помощью методики AFM в контактной моде на микроскопе Integra Spectra instrument (Spectrum Instruments Ltd.).

Измерения электронных свойств пленок $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ проводили методом спектроскопии полного тока (СПТ) [16,27,28] непосредственно в процессе термического осаждения органического покрытия толщиной до 8 nm на поверхность *n*-Si/SiO₂ подложки. Осаждение проводили со скоростью примерно 0.1 nm/min, во время осаждения пленок допускали повышение давления в вакуумной камере на порядок от базового давления (10^{-6} Па). В методике СПТ параллельный пучок электронов площадью поперечного сечения 0.2–0.4 mm² направляется по нормали к исследуемой поверхности и регистрируется производная по энергии от полного тока $S(E)$, проходящего через образец, как функция энергии падающих электронов, которую варьируют в диапазоне от 0 до 25 eV [16,27,28]. СПТ предоставляет возможность определять работу выхода исследуемой поверхности относительно уровня Ферми системы, т.е. величины ($E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}$) с учетом калибровки инструмента [27]. Тонкая структура спектров полного тока (ТССПТ) отражает структуру расположения нижних границ особенностей DOUS в зоне проводимости [17,29,30].

3. Результаты и обсуждение

Диагностика атомного состава методом XPS была направлена на установление относительных концентраций основных атомных компонент пленок $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$, т.е. атомов С и S. С целью устранения возможных поверхностных загрязнений проводили предварительную очистку поверхности образца методом бомбардировки ионами Ag^+ с энергией 3 keV, что создавало ток через образец порядка $1\ \mu\text{A}$, в течение 30 с. В XPS спектре очищенной таким способом поверхности $n\text{-Si/SiO}_2/\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ отчетливо наблюдались максимумы атомных компонент C_{1s} и S_{2p} . Максимум C_{1s} расположен при значении энергии связи 284.8 eV (рис. 2, *a*), что хорошо соответствует литературным данным по энергии связи атома углерода в тиофене (около 285 eV) или в составе алифатических соединений, а также в составе структурных элементов молекулы на основе бензола (около 284.5 eV) [26,31–33]. Максимум S_{2p} (рис. 2, *b*) расположен при энергии связи 164.1 eV, что характерно для структурных элементов молекулы на основе тиофена [33,34]. С учетом табличных значений чувствительности регистрации XPS сигнала [26] при регистрации максимумов C_{1s} и S_{2p} примерное отношение концентраций атомов С:S составило 12:1. Это соответствует незначительному, примерно 10%-

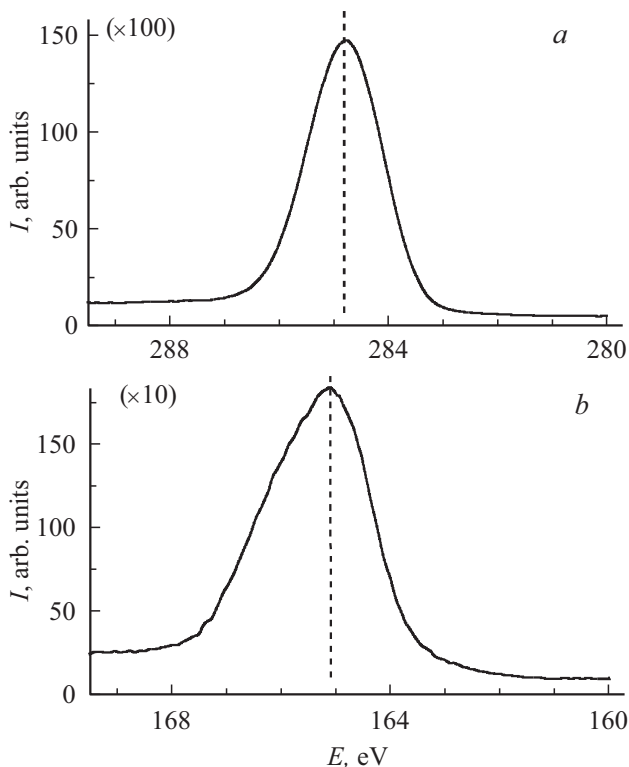


Рис. 2. XPS спектры основных уровней C_{1s} (*a*) и S_{2p} (*b*) исследованных пленок $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ на $n\text{-Si/SiO}_2$ подложке, измеренные после очистки посредством ионной бомбардировки. Вертикальные пунктирные линии указывают энергетическое положение максимумов.

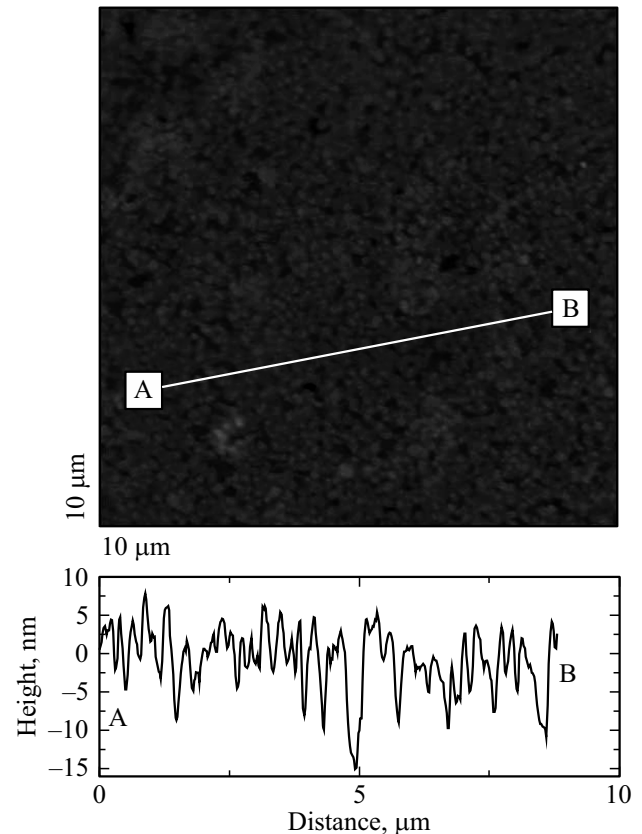


Рис. 3. $10 \times 10\ \mu\text{m}$ AFM изображение участка исследованной поверхности пленки $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ на $n\text{-Si/SiO}_2$ подложке. Градации серого цвета от черного до белого соответствуют перепаду высот от 0 до 100 nm. Профиль участка поверхности на отрезке A–B показан снизу.

ному превышению содержания атомов С в исследованных образцах, по сравнению с химической формулой молекул $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ (рис. 1). При XPS измерениях поверхности $n\text{-Si/SiO}_2/\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ не было обнаружено сигнала атомных компонентов подложки, атомов кремния и кислорода. Это говорит о том, что термически осажденная пленка $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ создает, в значительной степени, сплошное покрытие поверхности подложки. Диагностика структуры поверхности методом AFM также показала, что пленки $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ создают практически сплошное покрытие на участках, размером порядка $10 \times 10\ \mu\text{m}$. Шероховатость поверхности покрытия $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ не превышала 10 nm при общей толщине слоя $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ около 100 nm (рис. 3).

Изменение структуры незаполненных электронных состояний, зоны проводимости пленок $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$, измеренное в процессе осаждения пленок $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ на поверхность $n\text{-Si/SiO}_2$, представлено на рис. 4. ТССПТ, измеренная при толщине органического покрытия 0 nm, исходит от подложки и обладает характерной для поверхности $n\text{-Si/SiO}_2$ формой, наблюдавшейся ранее для других образцов

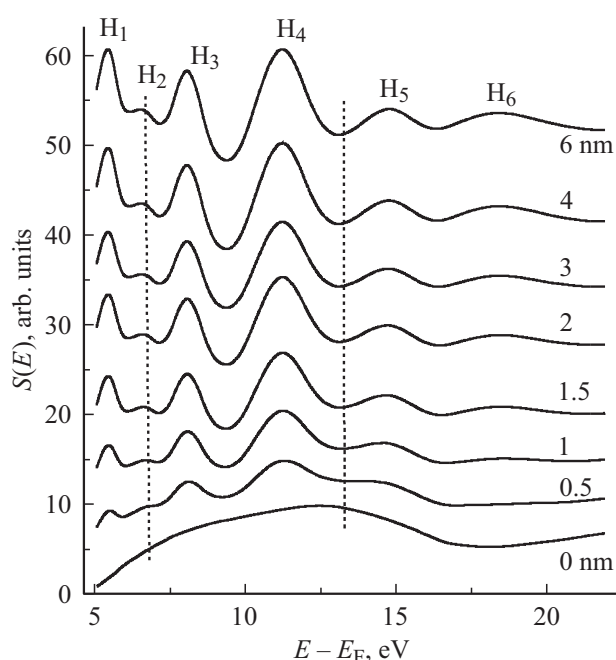


Рис. 4. ТССПТ в процессе осаждения покрытия $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ на поверхность $n\text{-Si/SiO}_2$. $\text{H}_1\text{-H}_6$ — максимумы ТССПТ, характерные для пленок $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$. Подписи около кривых указывают соответствующую толщину пленки $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$. Вертикальные пунктирные линии в области максимума H_1 и между максимумами H_4 и H_5 показаны для удобства сравнения положений максимумов.

$n\text{-Si/SiO}_2$ [16,28]. По мере осаждения органического покрытия ТССПТ подложки затухала, одновременно нарастала интенсивность новой ТССПТ, и при толщине пленки $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ 6 nm сформировалась стабильная ТССПТ поверхности с характерными максимумами $\text{H}_1\text{-H}_6$ (рис. 4). При увеличении толщины органического покрытия до 8–10 nm ТССПТ практически не изменялась. Дальнейшее осаждение пленки приводило к искажениям вследствие зарядки поверхности под действием падающего электронного пучка. Для установления π^* или σ^* характера наблюдаемых ТССПТ максимумов потребовались бы дополнительные сведения, полученные из теоретических расчетов электронной структуры в области зоны проводимости или из результатов NEXAFS исследований пленок $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$. В литературе имеются сведения о плотности электронных состояний валентной энергетической зоны пленок на основе некоторых молекул ТФСО [15], а публикаций исследований электронной структуры зоны проводимости обнаружено не было. Поэтому для оценки характера максимумов $\text{H}_1\text{-H}_6$ (рис. 4) целесообразно воспользоваться сведениями о характерных энергетических диапазонах расположения DOUS максимумов, полученных в результате теоретических расчетов и NEXAFS исследований пленок конденсированного бензола и его производных [35], а также СПТ исследований пленок олигомеров фениленвиниленов [16]. Так, максимумы H_1 и H_2 ТССПТ (рис. 4)

можно связать с границами π^* состояний DOUS в пленках $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$, максимумы $\text{H}_4\text{-H}_6$ (рис. 4) находятся в диапазоне, характерном для σ^* (C–C) и σ^* (C=C) максимумов DOUS, максимум H_3 находится на границе π^* или σ^* диапазонов, согласно литературным данным [16,35].

В процессе увеличения толщины осаждаемого слоя $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ на $n\text{-Si/SiO}_2$ поверхности изменялась интенсивность основных максимумов измеряемой ТССПТ (рис. 4). Как подробно обсуждалось в работе [16], в случае осаждения сплошного органического покрытия и при условии отсутствия разрушения напыляемых органических молекул следует ожидать, что интенсивность вкладов сигналов, исходящих от подложки и от осаждаемого слоя, в измеряемую ТССПТ изменяется экспоненциально с изменением толщины покрытия (d). Показатель этой экспоненциальной зависимости дается выражением $-2d/\lambda$ [16], где λ — длина свободного пробега электронов при данной энергии падающего электрона. В качестве оценки интенсивности ТССПТ сигнала, исходящего от $n\text{-Si/SiO}_2$ подложки, удобно выбрать разницу интенсивностей измеряемого сигнала в максимуме при энергии 12 eV и в минимуме при энергии 17.5 eV, а для анализа увеличения интенсивности ТССПТ пленки $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ удобно выбрать максимум H_4 (рис. 4) при энергии 11.0–11.5 eV выше E_F . При энергии электрона 11–12 eV выше уровня E_F величина λ составляет приблизительно 3 nm [16,36]. Интенсивность убывания ТССПТ вклада $n\text{-Si/SiO}_2$ подложки в измеряемую ТССПТ (рис. 5, а, кривая 1) уменьшается экспоненциально, что свидетельствует о равномерном формировании сплошного органического покрытия $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ [16]. Практическое отсутствие пор для более толстых пленок $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ было показано и при XPS и AFM исследованиях, как обсуждалось выше. Влияние вклада осаждаемой пленки $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ в измеряемую ТССПТ начинает проявляться на ранней стадии осаждения при усредненной толщине покрытия менее 0.5 nm (рис. 5, а, кривая 2). Такие результаты свидетельствуют в пользу того, что молекулы $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$, находящиеся в непосредственном контакте с поверхностью $n\text{-Si/SiO}_2$ подложки, сохраняют свою структуру незаполненных электронных состояний. Принято считать, что при физической адсорбции сопряженных органических молекул на чистые и окисленные поверхности подложек происходит изменение электростатического поверхностного диполя подложки (механизм „push-back“, в оригинале) [37]. 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) [37,38]. Последнему соответствует формирование одного слоя молекулярных ионов в слое осаждаемой органической пленки, как показано на примере пленок замещенных периленов на поверхности

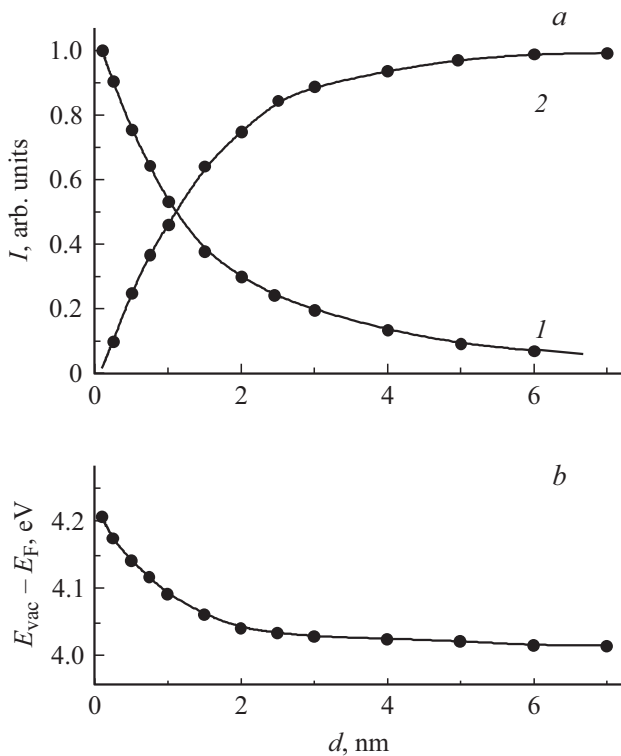


Рис. 5. Анализ формирования пограничной области пленки $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ на $n\text{-Si/SiO}_2$ подложке. *a*) уменьшение интенсивности ТССПТ подложки (кривая 1) и нарастание интенсивности ТССПТ пленки $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ (кривая 2). *b*) изменение положения уровня вакуума E_{vac} относительно E_F в зависимости от толщины покрытия $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$.

оксида цинка [38]. Следует заметить, что формирование такого слоя молекулярных ионов не всегда приводит к изменению ТССПТ или DOUS в пограничном слое, как это наблюдалось нами ранее и другими авторами для ряда интерфейсов органических пленок, особенно в случае малоактивных поверхностей подложек, таких как Au [4,27,39].

Изменение значения $E_{vac} - E_F$ в процессе осаждения пленки $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ на поверхность $n\text{-Si/SiO}_2$ подложки показано на рис. 5, *b*. Значение $E_{vac} - E_F$ для исходной поверхности $n\text{-Si/SiO}_2$ было определено как 4.2 ± 0.1 eV, что является характерным значением работы выхода для этой поверхности после ее предварительной очистки в вакууме [16]. При осаждении $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ покрытия значения $E_{vac} - E_F$ уменьшались до 4.0 ± 0.1 eV при увеличении толщины органического покрытия примерно до 3 nm (рис. 5, *b*). Вместе с тем при толщине покрытия 3 nm ТССПТ пленки $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ еще не была полностью сформирована (рис. 5, *a*, кривая 2). При дальнейшем осаждении $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ зависимость $E_{vac} - E_F$ от толщины покрытия пришла к насыщению. Таким образом, формирование поверхностного потенциального барьера на границе $n\text{-Si/SiO}_2/\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ происходит в достаточно узком пограничном слое, что часто наблюдалось ранее

для ряда интерфейсов органических пленок [3,17,39]. Уменьшение величины $E_{vac} - E_F$, значения работы выхода поверхности, соответствует переносу отрицательного заряда из органической пленки в подложку. В литературе имеются данные по значениям работы выхода пленок на основе некоторых ТФСО [15], достаточно близких по структуре к исследованным в данной работе пленкам $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$. Так, значения работы выхода незамещенных молекул ТФСО, а именно молекул 1,4-bis(5-phenylthiophen-2-yl)benzene, составили около 4 eV [15], т.е. практически не отличаются от установленных нами значений $E_{vac} - E_F$ пленок $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$.

4. Выводы

Исследованы закономерности формирования незаполненных электронных состояний пленок диметил-замещенных тиофен-фенилен соолигомеров ($\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$) на поверхности $n\text{-Si/SiO}_2$ в энергетическом диапазоне от 5 до 20 eV над уровнем Ферми при использовании методики низкоэнергетической электронной спектроскопии полного тока. Впервые установлена структура максимумов тонкой структуры спектров полного тока пленок $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ толщиной до 6 nm. Формирование пограничного потенциального барьера в структуре $n\text{-Si/SiO}_2/\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ сопровождалось снижением работы выхода поверхности от 4.2 ± 0.1 до 4.0 ± 0.1 eV при увеличении толщины органического покрытия до 3 nm. Соотношение концентраций атомов C:S в исследованных пленках $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ составило 12:1, что соответствует их химической формуле. Шероховатость поверхности покрытия $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ не превышала 10 nm на участках площадью порядка $10 \times 10 \mu\text{m}$ при общей толщине слоя $\text{CH}_3\text{-PTTP-CH}_3$ около 100 nm.

Список литературы

- [1] C.K. Chan, E.-G. Kim, J.L. Bredas, A. Kahn. Adv. Funct. Mater. **16**, 831 (2006).
- [2] L. Grzadziel, M. Krzywiecki, G. Genchev, A. Erbe. Synth. Met. **223**, 199 (2017).
- [3] D. Ozdal, N.P. Aydinlik, J.B. Bodapati, H. Icil. Photochem. Photobiol. Sci. **16**, 262 (2017).
- [4] A.S. Komolov, P.J. Moeller. Appl. Surf. Sci. **212–213**, 493 (2003).
- [5] В.М. Корнилов, А.Н. Лачинов, Д.Д. Карамов, И.Р. Набиуллин, Ю.В. Кульвелис. ФТТ **58**, 1030 (2016).
- [6] T. Sengoku, T. Yamao, S. Hotta. J. Non-Cryst. Solids **358**, 17, 2525 (2012).
- [7] F. Sasaki, Y. Kawaguchi, H. Mochizuki, S. Haraichi, T. Ishitsuka, T. Ootsuka, T. Tomie, S. Watanabe, Y. Shimoi, T. Yamao, S. Hotta. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **620**, 153 (2015).
- [8] M.S. Kazantsev, V.G. Konstantinov, D.I. Dominskiy, V.V. Bruevich, V.A. Postnikov, Y.N. Luponosov, V.A. Tafeenko, N.M. Surin, S.A. Ponomarenko, D.Y. Paraschuk. Synt. Met. **232**, 60 (2017).

- [9] V.A. Postnikov, Y.I. Odarchenko, A.V. Iovlev, V.V. Bruevich, A.Y. Pereverzev, L.G. Kudryashova, V.V. Sobornov, L. Vidal, D. Chernyshov, Y.N. Luponosov, O.V. Borshchev, N.M. Surin, S.A. Ponomarenko, D.A. Ivanov, D.Y. Paraschuk. *Cryst. Growth Des.* **14**, 1726 (2014).
- [10] L.G. Kudryashova, M.S. Kazantsev, V.A. Postnikov, V.V. Bruevich, Y.N. Luponosov, N.M. Surin, O.V. Borshchev, S.A. Ponomarenko, M.S. Pshenichnikov, D.Y. Paraschuk. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 10088 (2016).
- [11] Y. Yomogida, T. Takenobu, H. Shimotani, K. Sawabe, S.Z. Bisri, T. Yamao, S. Hotta, Y. Iwasa. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 173301 (2010).
- [12] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, A.S. Komolov, V.N. Petrov, I.N. Trapeznikova. *Organic Electr.* **16**, 186 (2015).
- [13] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, E.V. Gushchina, L.B. Matyushkin, V.A. Moshnikov. *Organic Electr.* **50**, 213 (2017).
- [14] А.Н. Алешин, И.П. Щербаков, И.Н. Трапезникова, В.Н. Петров. *ФТТ* **59**, 2457 (2017).
- [15] Y. Kawaguchi, F. Sasaki, H. Mochizuki, T. Ishitsuka, T. Tomie, T. Ootsuka, S. Watanabe, Y. Shimoi, T. Yamao, S. Hotta. *J. Appl. Phys.* **113**, 083710 (2013).
- [16] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik, N.S. Chepilko, A.A. Gavrikov. *J. Phys. Chem. C* **117**, 24, 12633 (2013).
- [17] 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).
- [18] N.L. Asfandiarov, S.A. Pshenichnyuk, A.S. Vorob'ev, E.P. Nafikova, A. Modelli. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **29**, 910 (2015).
- [19] N.L. Asfandiarov, S.A. Pshenichnyuk, E.P. Nafikova, A.S. Vorob'ev, Y.N. Elkin, A. Modelli, A.S. Komolov. *Int. J. Mass Spectr.* **412**, 26 (2017).
- [20] Y. Tong, F. Nicolas, S. Kubsky, H. Oughaddou, F. Sirotti, V. Esaulov, A. Bendounan. *J. Phys. Chem. C* **121**, 9, 5050 (2017).
- [21] D.I. Dominskiy, A.Yu. Sosorev, T.V. Rybalova, N.I. Sorokina, O.A. Alekseeva, A.V. Andrianova, I.A. Gvozdokova, O.V. Borshchev, S.A. Ponomarenko, D.Yu. Paraschuk. In: *Book of abstracts. 13th International Conference on Organic Electronics—2017 (ICOE—2017). Moscow, Printeltech (2017).* P. 96.
- [22] B. Handke, L. Klita, W. Niemiec. *Surf. Sci.* **666**, 70 (2017).
- [23] M.K. Rabinal. *Appl. Surf. Sci.* **382**, 41 (2016)
- [24] И.А. Аверин, А.А. Карманов, В.А. Мошников, И.А. Прохин, С.Е. Игошина, А.П. Сигаев, Е.И. Теруков. *ФТТ* **12**, 2304 (2015).
- [25] I.B. Olenych, O.I. Aksimentyeva, L.S. Monastyrskii, Y.Y. Horbenko, M.V. Partyka, A.P. Luchechko, L.I. Yarytska. *Nanoscale Res. Lett.* **11**, 43 (2016).
- [26] 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).
- [27] A.S. Komolov, P.J. Moeller. *Appl. Surf. Sci.* **244**, 573 (2005).
- [28] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 2419 (2010).
- [29] I. Bartos. *Progr. Surf. Sci.* **59**, 197 (1998).
- [30] A.S. Komolov, P.J. Møller, Y. G. Aliaev, E.F. Lazneva, S.A. Akhremchik, F.S. Kamounah, J. Mortenson, K. Schaumburg. *J. Mol. Struct.* **744/747**, 145 (2005).
- [31] A.S. Komolov, Y.M. Zhukov, E.F. Lazneva, A.N. Aleshin, S.A. Pshenichnik, N.B. Gerasimova, Yu.A. Panina, G.D. Zashikhin, A.V. Baramygin. *Mater. Des.* **113**, 319 (2017).
- [32] A.S. Komolov, K. Schaumburg, P.J. Møller, V.V. Monakhov. *Appl. Surf. Sci.* **142**, 591 (1999).
- [33] T.R. Dillingham, D.M. Cornelison, S.W. Townsend. *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1494 (1996).
- [34] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Ю.М. Жуков, С.А. Пшеничнюк, Е.В. Агина, Д.И. Доминский, Д.С. Анисимов, Д.Ю. Парашук. *ФТТ* **59**, 2462 (2017).
- [35] Y. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer, Berlin (2003).
- [36] T. Graber, F. Forster, A. Schoell, F. Reinert. *Surf. Sci.* **605**, 878 (2011).
- [37] S. Braun, W. Salaneck, M. Fahlman. *Adv. Mater.* **21**, 1450 (2009).
- [38] 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).
- [39] I. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, A. Kahn. *Appl. Surf. Sci.* **166**, 354 (2000).