

Фотовольтаические свойства интерфейсов органической пленки замещенного перилена с поверхностью TiO_2 и SnO_2

© А.С. Комолов[†], Э.Ф. Лазнева, С.А. Комолов, И.С. Бузин, М.В. Зимина

Санкт-Петербургский государственный университет (физический факультет),
198504 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 22 июня 2010 г. Принята к печати 29 июня 2010 г.)

Фотовольтаический эффект обнаружен и исследован в структурах на основе сверхтонких вакуумно-осажденных органических пленок 3,4,9,10-тетра-диангидрид карбоксильной кислоты перилена на поверхности диоксидов титана и олова. Методом низкоэнергетической электронной спектроскопии полного тока проведены исследования формы интерфейсного потенциального барьера в исследованных структурах. Изменение потенциала поверхности при освещении в оптическом диапазоне регистрировалось *in situ* методом электронного зонда с помощью падающего пучка электронов с энергией в диапазоне от 0 до 25 эВ. Фотопотенциал обнаружен при энергиях падающего кванта 1.5–2.5 эВ, что соответствует области поглощения органической пленки и одновременно области прозрачности диоксидов титана и олова. Анализ спектральных распределений и переходных характеристик показал возможность различить 2 компонента наблюдаемого фотопотенциала. Обсуждается взаимосвязь одного из компонент с возбуждением межзонных переходов в органической пленке, а другого — с электронными переходами с участием интерфейсных энергетических состояний.

1. Введение

Фотозлектрические свойства различных тонких органических пленок на металлических и полупроводниковых подложках являются предметом пристальных исследований. Это обусловлено широкими возможностями их применения в качестве структурных элементов фотовольтаических, светоизлучающих ячеек и фотодиодов [1–3]. Фотовольтаические эффекты были исследованы для ряда органических пленок на поверхности полупроводников. Показана их связь со спецификой интерфейсного потенциального барьера, формируемого при взаимодействии органических молекул с поверхностью полупроводника [3–5]. В последнее время уделяется большое внимание модификации свойств поверхности металлических оксидов тонкими органическими покрытиями [5,6]. В предлагаемой работе приведены результаты исследования формирования интерфейсного потенциального барьера при осаждении органических молекул PTCDA на поверхность диоксидов титана и олова. На сформированных интерфейсах обнаружен и исследован фотовольтаический эффект.

2. Эксперимент

Исследования проводили на интерфейсах, приготовленных путем термического осаждения в высоком вакууме пленок 3,4,9,10-тетра-диангидрид карбоксильной кислоты перилента (PTCDA) (Sigma-Aldrich) толщиной до 10 нм на поверхность оксидов титана TiO_2 и олова SnO_2 . В качестве подложек использовались монокристаллическая поверхность $\text{TiO}_2(110)$ (MaTeck, GmbH) и поликристаллическая пленка SnO_2 . Методом дифракции медленных электронов обнаружено, что после отжига

в высоковакуумных условиях поверхность $\text{TiO}_2(110)$ характеризовалась структурой (1×1) с небольшой примесью суперструктуры (1×2) , что характерно для поверхности, содержащей кислородные вакансии [7]. В спектре оже-электронов наблюдался характерный двойной пик титана (389 и 419 эВ) и пик кислорода (510 эВ), а также незначительное количество углерода, меньше 2%. Отношение поверхностных концентраций кислорода и титана с учетом коэффициентов чувствительности [8] составляет 1.8 : 1. Это свидетельствует об уменьшенной доле кислорода относительно стехиометрического состава. Поликристаллическая поверхность SnO_2 формировалась в подготовительной камере путем термического осаждения SnO_2 на поликристаллическую поверхность золота с последующим отжигом в атмосфере кислорода с целью восстановления поверхностной стехиометрии и удаления углеродных загрязнений. После установки в аналитическую камеру образцы импульсно прогревались в высоковакуумных условиях до 700–800 °С для очистки от адсорбированных газов. В оже-электронном спектре наблюдаются сигналы кислорода (510 эВ), олова (432 эВ) и примесь углерода (275 эВ). Соотношение поверхностных концентраций кислорода и олова с учетом коэффициентов чувствительности [8] составляет 1.85 : 1. Поверхностная концентрация углерода составила около 4%, что, вероятно, обусловлено присутствием на поверхности небольшого количества окиси углерода в сильно связанном адсорбционном состоянии.

На приготовленные подложки TiO_2 и SnO_2 осаждалась *in situ* молекулярная пленка PTCDA. Структура органической молекулы PTCDA показана на вставке рис. 1. Молекула состоит из пяти бензольных колец (периленовое ядро) и боковых ангидридных групп, содержащих по 3 атома кислорода. Пленки PTCDA характеризуются ионизационным потенциалом 6.4 эВ, оптической запрещенной зоной 2.2 эВ и электронным

[†] E-mail: akomolov07@ya.ru

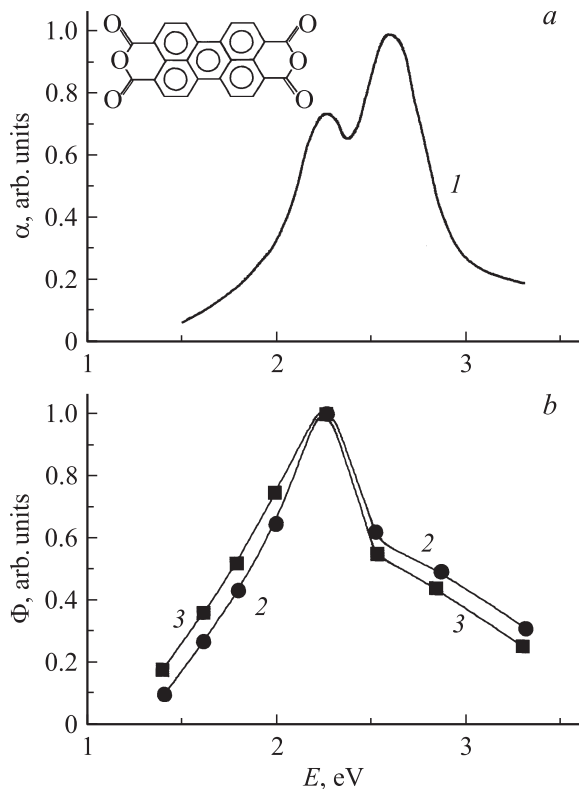


Рис. 1. Спектральное распределение коэффициента поглощения α пленки PTCDA (1) и спектральные распределения фотопотенциала Φ на интерфейсах PTCDA/SnO₂ (2) и PNCDA/TiO₂ (3). На вставке — химическая структура молекул PTCDA.

средством 4.2 эВ [2,7,9]. На рис. 1 кривой 1 показан спектр поглощения пленки PTCDA толщиной 40 нм, осажденной на стеклянную подложку, который находится в соответствии с литературными данными [2]. Эффективное поглощение обусловлено возбуждением межзонных переходов и реализуется в диапазоне энергий квантов 2–3 эВ. Незначительное поглощение в энергетическом диапазоне, меньше 2 эВ, определяется наличием областей локализованных электронных состояний в запрещенной зоне, образование которых характерно для неупорядоченных органических пленок.

Контроль изменения электронно-энергетической структуры и интерфейсного потенциального барьера с изменением толщины органического покрытия осуществлялся методом низкоэнергетической электронной спектроскопии полного тока (СПТ) [10,11]. В СПТ параллельный пучок электронов направляется по нормали к исследуемой поверхности и регистрируется полный ток, проходящий через образец, как функция энергии падающих электронов, которая варьировалась в пределах от 0 до 20 эВ. При этом измеряют производную по энергии от полного тока методом синхронного детектирования. В процессе осаждения пленки наблюдается затухание СПТ-спектра подложки и постепенное формирование спектра пленки. Толщина

покрытия измеряется по динамике ослабления сигнала подложки [10]. Характерный спектр пленки PTCDA [12] формировался при толщинах покрытия 5–6 нм. Исследование фотовольтаической чувствительности проводилось в режиме СПТ *in situ* сразу после осаждения пленки. При этом осуществлялся непосредственный контакт электронного пучка с исследуемой поверхностью, и не требовалось предварительного нанесения металлических контактов на органическую пленку. Пороговое нарастание проходящего тока при условии совпадения потенциала поверхности с потенциалом катода электронной пушки регистрируется в СПТ-спектре как первичный максимум, энергетическое положение которого и определяет значение потенциала поверхности. Изменение последнего вследствие внешних воздействий (например, фотовольтаического эффекта) сопровождается смещением первичного максимума по шкале энергий. Аппаратура позволяла регистрировать изменение поверхностного потенциала на уровне 1 мВ.

Фотовольтаический эффект исследовался *in situ* на свежесаженных сверхтонких пленках PTCDA толщиной 6–8 нм. Освещение образца осуществлялось излучением лампы накаливания сквозь окно в вакуумной камере под скользящим углом к поверхности образца. Интенсивность возбуждающего светового потока составляла порядка 10^{-5} Вт/см². Зависимость величины фотопотенциала от спектрального состава излучения изучалась с применением набора пороговых стеклянных фильтров, которые поглощают кванты света, начиная с некоторого порогового значения энергии в оптическом диапазоне от 1.55 до 3.1 эВ, что соответствует интервалу длин волн от 800 до 400 нм. Облучение образца осуществлялось в диапазоне от инфракрасной области (инфракрасная часть спектра ограничивалась с помощью водяного фильтра) до порога пропускания фильтра. Используемые фильтры имели следующие низкоэнергетические пороги пропускания: 1.55, 1.7, 1.85, 2.14, 2.34, 2.65 и 3.1 эВ.

3. Результаты и обсуждение

В процессе осаждения на поверхность оксидов SnO₂ и TiO₂ тонких пленок PTCDA толщиной до 8 нм исследовалось формирование интерфейсного потенциального барьера. При этом в зависимости от толщины покрытия измерялись следующие характеристики:

- 1 — изменение потенциала поверхности,
- 2 — изгиб зон в подложке,
- 3 — смещение энергетического спектра осаждаемой пленки относительно уровня Ферми.

Результаты измерений представлены на рис. 2, а для структуры PTCDA/TiO₂ и на рис. 2, б для структуры PTCDA/SnO₂. Молекулы PTCDA обладают выраженными акцепторными свойствами по отношению к оксидам металлов. При их взаимодействии с поверхностью происходит перенос отрицательного заряда на осажденный

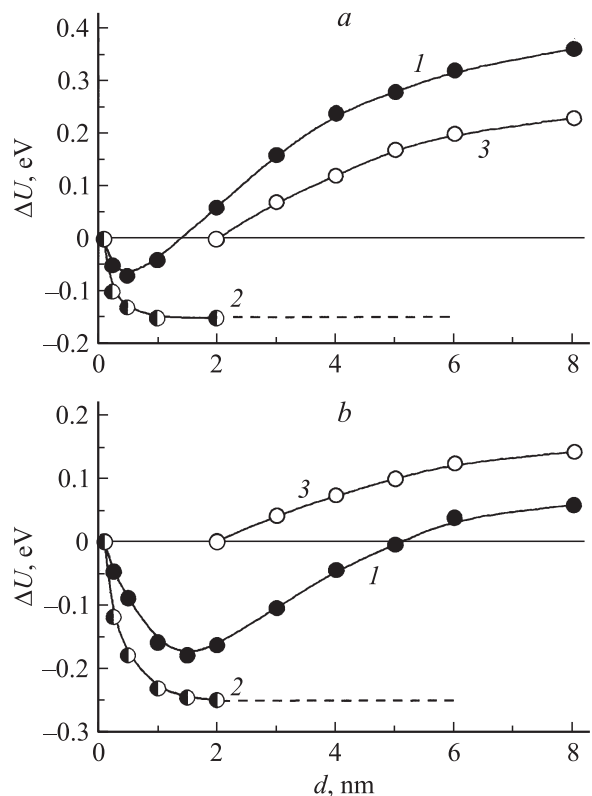


Рис. 2. Изменение параметров интерфейсного потенциального барьера в зависимости от толщины покрытия PTCDA на поверхности TiO_2 (a) и SnO_2 (b). Относительное изменение энергетического положения уровня вакуума (кривые 1), положения дна зоны проводимости подложки (кривые 2), положения дна зоны проводимости органического покрытия (кривые 3).

молекулярный слой и положительная зарядка поверхности оксида металла [2,12]. На поверхности металлоксидной подложки образуется локализованный положительный заряд, обусловленный ионами металла. Присутствие избыточного количества атомов металла на поверхности исследуемых подложек подтверждается данными оже-электронной спектроскопии. Положительная зарядка поверхности оксида сопровождается изгибом вниз энергетических зон, что и наблюдается в эксперименте (рис. 2, кривые 2). Формирование изгиба зон происходит при толщинах покрытия до 1 нм, т.е. при нанесении одного-двух молекулярных слоев. Из рис. 2 следует, что на начальном этапе осаждения органической пленки PTCDA при толщине покрытия 1–2 нм преобладающим вкладом в изменение потенциала поверхности является изгиб зон подложки, что сопровождается понижением работы выхода. При толщинах покрытия 0.5 нм в случае TiO_2 и 1.5 нм в случае SnO_2 работа выхода поверхности проходит через минимум (рис. 2, кривые 1). При дальнейшем увеличении покрытия преобладает накопление отрицательного заряда в осаждаемой пленке, что соответствует увеличению работы выхода.

с ростом пленки соответствует образованию дипольного слоя вследствие различного электронного сродства контактирующих материалов. Действительно, 4.4 эВ — значение электронного сродства пленок PTCDA больше значений электронного сродства 4.0 эВ для SnO_2 и 3.8 эВ для TiO_2 , что приводит к переносу отрицательного заряда с поверхности оксида металла в пленку PTCDA. При толщинах покрытия больше 2 нм в изменение потенциала поверхности добавляется компонент, связанный со сдвигом энергетического спектра органической пленки относительно уровня Ферми (рис. 2, кривые 3). Этот сдвиг обусловлен протяженным встроенным зарядом вследствие затухающей поляризации в органической пленке [7,13].

Освещение образцов SnO_2 и TiO_2 при энергии падающих квантов меньше 3.1 эВ не приводило к изменению потенциала поверхности, поскольку исследуемые материалы имеют широкую запрещенную зону: 3.6 эВ в случае SnO_2 и 3.3 эВ в случае TiO_2 . После осаждения на поверхность оксидов тонкой пленки PTCDA был зарегистрирован фотовольтаический эффект. При интенсивности светового потока 10^{-5} Вт/см² значение фотопотенциала при освещении белым светом составляло: 70 мВ для интерфейса PTCDA/ TiO_2 и 45 мВ для интерфейса PTCDA/ SnO_2 . Знак фотопотенциала соответствует положительной зарядке поверхности пленки относительно подложки, что свидетельствует о понижении интерфейсного барьера при освещении.

С помощью набора пороговых фильтров была измерена зависимость фотопотенциала от спектрального состава излучения. Использовали фильтры со следующими значениями низкоэнергетических порогов пропускания: 1.55, 1.7, 1.85, 2.14, 2.34, 2.65 и 3.1 эВ. Увеличение энергии порога пропускания фильтров от 1.55 до 3.1 эВ сопровождалось увеличением значений фотопотенциала. Из спектра поглощения пленки PTCDA (рис. 1, кривые 1) следует, что эффективное поглощение световых квантов происходит в энергетическом диапазоне 2–3 эВ, так что фильтры с пороговыми значениями энергий 1.55, 1.7 и 1.85 эВ попадают в зону слабого поглощения PTCDA. Однако в эксперименте доля фотопотенциала, возникающего при использовании фильтра с порогом пропускания 1.85 эВ, составляет 31% в случае пленки PTCDA на SnO_2 -подложке и 42%-на TiO_2 -подложке относительно максимально наблюдаемых значений фотопотенциала при облучении белым светом. На основании результатов измерений и с учетом спектрального распределения источника излучения были рассчитаны спектральные распределения фотопотенциала (рис. 1, кривая 2 для интерфейса PTCDA/ SnO_2 , кривая 3 для интерфейса PTCDA/ TiO_2). Основное возбуждение фотопотенциала происходит в энергетическом диапазоне 1.5–2.5 эВ. Этот энергетический диапазон смещен относительно диапазона наиболее интенсивного оптического поглощения пленок PTCDA (рис. 1, кривые 1) на 0.2–0.4 эВ в сторону меньших энергий возбуждающего

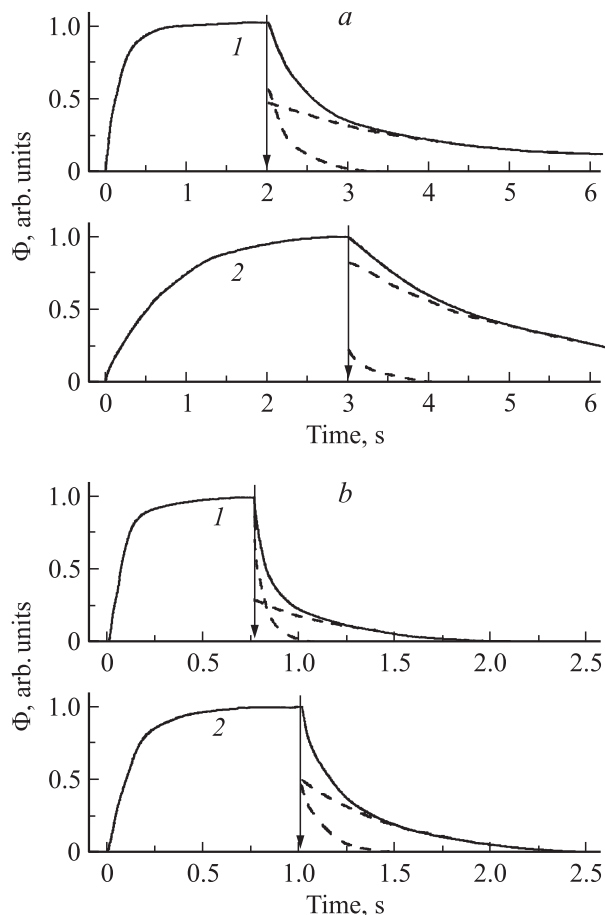


Рис. 3. Переходные характеристики фотопотенциала Φ для структур PNCDA/TiO₂ (a) и PTCDA/SnO₂ (b). 1 — при возбуждении белым светом, 2 — при возбуждении в диапазоне от инфракрасного излучения до 2.14 эВ. Штриховыми линиями показана релаксация быстрых и медленных компонент. Включение освещения происходит в момент времени, равный 0. Момент времени выключения показан вертикальными стрелками.

кванта. Максимум спектрального распределения фотопотенциала 2.25 эВ соответствует энергии низкоэнергетического максимума спектра поглощения пленки PTCDA.

Наблюдаемое смещение распределений в область низких энергий возбуждающих квантов можно связать с образованием в интерфейсной области высокой плотности состояний, расположенных в запрещенной зоне пленки PTCDA в диапазоне до 0.3 эВ у краев зон. Образование высокой плотности состояний в запрещенной зоне органической пленки было показано при исследовании взаимодействия металлов Ti, In, Sn с поверхностью PTCDA [9]. Появление этих состояний связано со взаимодействием атомов металла с кислородными группами молекул. При этом была показана возможность диффузии атомов Sn и Ti в приповерхностную область органической пленки и образования интерфейсного слоя, характеризуемого высокой плотностью состояний в запрещенной зоне. В случае металлоксидных подложек избыточные атомы Ti и Sn могут диффундировать в первые

молекулярные слои органического покрытия, образуя связи с кислородными группами молекул и формируя интерфейсный слой с высокой плотностью состояний у краев запрещенной зоны молекулярной пленки.

Исследования релаксационных характеристик фотопотенциала при включении и выключении освещения показали их различную динамику в разных спектральных диапазонах. На рис. 3 представлены переходные характеристики фотопотенциала структур PTCDA/TiO₂ (рис. 3, a) и PTCDA/SnO₂ (рис. 3, b) при освещении без фильтра (кривые 1) и с фильтром (кривые 2). Полоса пропускания используемого фильтра — от инфракрасной области до 2.14 эВ. Релаксационный процесс после выключения освещения для обеих структур характеризуется двумя компонентами — быстрым и медленным. Вклады быстрого и медленного компонент представлены на рис. 3 штриховыми кривыми. Заметим, что доля быстрого компонента существенно уменьшается, а медленного — увеличивается при переходе к освещению в низкоэнергетической области. В структуре PTCDA/TiO₂ доля быстрого компонента убывает с 56 до 22%, а в структуре PTCDA/SnO₂ — с 70 до 45% при ограничении энергии падающего кванта менее 2.14 эВ. Можно предположить, что быстрый компонент связан с релаксацией межзонных возбуждений, а медленный — с релаксацией интерфейсных состояний, расположенных в запрещенной зоне. Медленный компонент преобладает в области субмежзонных переходов и имеет времена релаксации, примерно в 6 раз превосходящие времена релаксации быстрого компонента. Характерные времена релаксации на интерфейсе PTCDA/SnO₂ составляют приблизительно 0.1 с для быстрого и 0.6 с для медленного компонента, а в случае интерфейса PTCDA/TiO₂ — 0.4 с для быстрого и 2.5 с для медленного компонента.

4. Заключение

Полученные результаты свидетельствуют, что интерфейсы органических пленок PTCDA с поверхностями металлических оксидов TiO₂ и SnO₂ обладают выраженным фотовольтаическим эффектом, который связан с понижением под действием освещения интерфейсного потенциального барьера, образующегося при осаждении органического покрытия. Возникновение интерфейсной фотоэдс обнаружено в области прозрачности металлоксидных подложек, соответствующей возбуждению как межзонных переходов в органической пленке, так и переходов с участием интерфейсных состояний в запрещенной зоне. Обнаружены и исследованы быстрый и медленный компоненты фотопотенциала. Быстрый компонент связан с возбуждением межзонных переходов в органической пленке, а медленный обусловлен электронными переходами с участием интерфейсных состояний в запрещенной зоне PTCDA.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 08-03-00270).

Список литературы

- [1] Е.Л. Александрова, Э.А. Лебедев, Н.Н. Константинова, А.Н. Алешин. ФТТ, **52** (2), 393 (2010).
- [2] S. Heutz, A.J. Ferguson, G. Rumbles, T.S. Jones. Organic Electron., **3**, 119 (2002).
- [3] Г.А. Ильчук, Н.В. Климова, О.И. Коньков, С.Е. Никитин, Ю.А. Николаев, Л.И. Рудая, В.Ю. Рудь, Ю.В. Рудь, Е.И. Теруков, В.В. Шаманин, Т.А. Юрре. ФТП, **38** (9), 1056 (2004).
- [4] А.С. Комолов. Письма ЖТФ, **32** (12), 34 (2006).
- [5] Y. Zidon, Y. Shapira, Th. Dittrich. J. Appl. Phys., **102**, 053 705 (2007).
- [6] A.S. Komolov, P.J. Møller, J. Mortensen, E.F. Lazneva. Surf. Sci., **586**, 129 (2005).
- [7] A.S. Komolov, P.J. Møller, J. Mortensen, E.F. Lazneva. Appl. Surf. Sci., **253**, 7376 (2007).
- [8] C.L. Hedberg. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy* (Perkin-Elmer Physical Electronics: Eden Prairie, 1995).
- [9] Y. Hirose, C.I. Wu, V. Aristov, A. Kahn. Appl. Surf. Sci., 113/114, 291 (1997).
- [10] A.S. Komolov, P.J. Møller, E.F. Lazneva. J. Electr. Spec. Rel. Phen., 131/132, 67 (2003).
- [11] O.F. Panchenko, L.K. Panchenko. Vacuum, **81**, 766 (2007).
- [12] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik. App. Surf. Sci., **256**, 2419 (2010).
- [13] E.M.J. Johansson, M. Odelius, P.G. Karlsson, H. Siegbahn, A. Sandell, H. Rensmo. J. Chem. Phys., **128**, 184 709 (2008).

Редактор Т.А. Полянская

Photovoltage properties of the interfaces between organic films of the perylene derivative and the TiO₂ and SnO₂ surface

A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.A. Komolov, I.S. Busin, M.V. Zimina

St. Petersburg State University (Physics Faculty),
198504 St. Petersburg, Russia

Abstract Photovoltage properties were studied in the ultrathin films of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic acid dianhydride thermally deposited onto the surfaces of titanium and tin dioxide. The results on the shape of the interfacial potential barrier in the structures studied were obtained by means of the low-energy electron Total current spectroscopy. The changes of the surface potential upon visible light illumination were registered *in situ* by means the incident electron beam of the energies in the range from 0 to 25 eV. The photovoltage was observed at the incident light quanta energies in the range from 1.5 to 2.5 eV, which corresponds to the energy range of light absorption in the organic film and the transparency range of the titanium and tin dioxide. The possibility to distinguish between two components of the photovoltage observed was shown as a result of the analysis of the photovoltage spectral distributions. It is suggested that one of the components corresponds to interband transitions in the organic film while the second component corresponds to electronic transitions via the interfacial electronic energy states.