11;12

Модификация электронных свойств при адсорбции сопряженных органических молекул на поверхности поликристаллического SnO₂

© А.С. Комолов, С.А. Комолов, Э.Ф. Лазнева, А.А. Гавриков, П.С. Репин

Физический факультет Санкт-Петербургского государственного университета, 198504 Петергоф, Санкт-Петербург, Россия e-mail: akomolov07@va.ru

(Поступило в Редакцию 12 апреля 2011 г.)

Прослежена модификация электронной структуры при адсорбции ультратонких покрытий фталоцианина меди (CuPc) и 3, 4, 9, 10-тетра-диангидрид карбоксильной кислоты перилена (PTCDA) на поверхность поликристаллического диоксида олова. С помощью оже-электронной спектроскопии установлены изменения атомного состава поверхности. По методу низкоэнергетической электронной спектроскопии полного тока при использовании тестирующего пучка электронов с энергиями до 30 eV определено, что спектры полного тока, характерные для органических пленок, формируются при толщинах осаждаемого покрытия 2–7 nm. Обнаружено формирование интерфейсного слоя толщиной 1.5–2 nm, в котором наблюдается ослабление интенсивности структуры спектров полного тока и проявляется эффект взаимодействии молекул РТСDA с поверхностью SnO₂.

Введение

Оксиды металлов характеризуются широким спектром физических и химических свойств, что способствует их использованию в составе нанокомпозитов, катализаторов и химических сенсоров [1]. Благодаря относительно высокой проводимости тонкие пленки SnO₂ используются в качестве прозрачных контактов, тонкослойных подогревателей и чувствительных элементов сенсоров. Для более полного знания физико-химических свойств оксидов и их модификаций при различных воздействиях необходимы исследования электронноэнергетической структуры как валентной зоны, так и зоны проводимости. Для оксидов наиболее интересны исследования плотности незаполненных состояний (DOUS) в зоне проводимости, поскольку они образованы антисвязывающими комбинациями орбиталей атомов металла и кислорода, характеризуются ярко выраженной структурой и высокой чувствительностью к химическим реакциям на поверхности [2].

Незаполненные состояния оксидов олова исследовались как экспериментально, так и теоретически. Основная структура DOUS в энергетическом диапазоне от 0 до 10 eV выше уровня Ферми была исследована с помощью методов рентгеновской спектроскопии поглощения (X-ray absorption near edge structure. XANES) [3,4]и электронной спектроскопии энергетических потерь (electron-loss near edge structure — ELNES) [5], и была установлена ее связь с гибридными O2p-Sn5pсостояниями. В работе [5] отмечалось, что в случае SnO₂ наблюдается неполное соответствие эксперимента результатам расчета, как в интенсивности особенностей DOUS, так и в их энергетическом положении, что связывалось с эффектом внутренней дырки и дипольными правилами отбора. Перечисленные факторы можно исключить при использовании методики отражения от поверхности медленных электронов (спектроскопии полного тока — СПТ), которую можно рассматривать как альтернативную методку исследования DOUS в приповерхностной области в энергетическом диапазоне выше уровня вакуума [6]. В СПТ-эксперименте используется тестирующий пучок электронов с энергией до 30 eV и интенсивностью $10^{-5}-10^{-6}$ A/cm², который не оказывает разрушающего воздействия на поверхность, что особенно важно при исследовании нестабильных материалов — металлических оксидов [2,7,8] и тонких органических пленок [2,9,10]. Для СПТ-анализа характерна высокая поверхностная чувствительность, так как глубина зондирования составляет половину длины свободного пробега электронов и в рассматриваемом энергетическом диапазоне 6–30 eV над уровнем вакуума варьирует в пределах от 2 до 5 nm [9].

Модификация свойств оксидов металлов при осаждении на их поверхность ультратонких органических покрытий позволяет получать новые композитные материалы для сенсорных чувствительных элементов, характеризуемых более низкими рабочими температурами, избирательной чувствительностью и малыми временами релаксационных процессов [2,11,12]. Тонкие и ультратонкие пленки фталоцианина меди (СиРс) и производной перилена, 3, 4, 9, 10-тетра-диангидрид карбоксильной кислоты перилена (РТСДА) исследованы достаточно хорошо, они обладают полупроводниковыми свойствами и могут быть использованы в качестве химически чувствительных покрытий [2,11,13]. Было показано, что молекулы CuPc обладают электрон-донорными свойствами по отношению к окислам кремния, титана, олова, в то время как молекулы РТСДА являются акцептором электронов. В настоящей работе представлены результаты исследования структуры незаполненных электронных состояний поликристаллического SnO2 и прослежена модификация электронной структуры при адсорбции ультратонких покрытий фталоцианина меди и замещенного перилена.

1. Эксперимент

Исследования выполнены в сверхвысоковакуумных условиях при давлении остаточных газов в установке порядка 10⁻⁸ Ра. Четырехсеточный модуль для дифракции медленных электронов применялся при работе в режимах СПТ и оже-электронной спектроскопии (ОЭС). В СПТ-эксперименте сфокусированный пучок медленных электронов диаметром 0.2-0.5 mm направляли по нормали к исследуемой поверхности, и полный ток в цепи образца J(E) измеряли как функцию энергии E электронов в диапазоне 0-30 eV [6]. Для выявления тонкой структуры функции J(E) измеряется производная по энергии S(E) = dJ/dE, которая является спектром полного тока. Дифференцирование J(E) производится по методу синхронного детектирования с частотой модуляции 800 Hz и амплитудой 0.1 eV. Ток электронного пучка в процессе записи спектра имеет постоянное значение порядка 30 nA. Когда потенциал поверхности образца отрицателен относительно потенциала катода, электронный пучок отражается, не достигая поверхности. При выравнивании потенциалов образца и катода происходит резкое увеличение тока на образец. Энергетическая полуширина нарастания тока определялась разбросом энергий электронов в пучке и составляла 0.6 eV. В спектре S(E) это нарастание тока регистрируется как первичный максимум, положение которого определяет начало отсчета энергии электронов относительно уровня вакуума. Сдвиг первичного максимума по оси энергий свидетельствует об изменении работы выхода поверхности. Для абсолютного определения работы выхода производилась калибровка положения уровня Ферми относительно танталового катода и свежеосажденной пленки золота.

Если энергия падающих электронов соответствует запрещенной зоне в твердом теле, то коэффициент отражения электронов стремится к единице. При переходе по мере повышения энергии к зоне разрешенных состояний отражение резко уменьшается, а проходящий ток увеличивается. При этом в спектре S(E) регистрируется максимум, положение которого определяет нижнюю границу зоны незаполненных состояний. Если при дальнейшем повышении энергии происходит переход к более высокой запрещенной зоне, то в спектре S(E)регистрируется минимум. Таким образом, спектр полного тока отражает энергетическую структуру плотности незаполенных состояний DOUS. Максимумы и минимумы S(E) определяют локализацию границ зон, а максимумы отрицательной производной -dS/dE соответствуют локализации максимумов DOUS [6].

Поликристаллические пленки SnO₂ толщиной 500–1000 nm формировали в подготовительной камере путем вакуумного термоосаждения порошка диоксида олова на поликристаллического поверхность золота и на кристаллическую поверхность кремния. С целью восстановления стехиометрии осажденные пленки прогревались на воздухе до температуры 600–700°C в течение получаса. Диагностику структуры поверхности



Рис. 1. Оже-электронные спектры диоксида олова (*a*) и пленки CuPc (*b*).

полученных образцов SnO₂ проводили с помощью атомно-силовой микроскопии. При характерном размере области сканирования $1 \times 1 \,\mu$ m было обнаружено, что SnO₂ создает равномерное покрытие подложки, и типичные шероховатости на поверхности имеют диаметр около 100 nm и обладают высотой 5–10 nm. При сканировании областей приготовленных пленное размером в несколько nm² не было обнаружено упорядоченной структуры. Одновременно измерения по методу дифракции медленных электронов также не обнаружили упорядочения на поверхности. Поэтому вывод о поликристаллическом характере исследуемых SnO₂ пленок представляется наиболее предпочтительным.

После установки в аналитическую камеру образцы импульсно прогревались в сверхвысоковакуумных условиях до 600°C с целью очистки их поверхности от адсорбированных примесей. В оже-электронном спектре приготовленных пленное SnO2 наблюдались сигналы атомов олова при кинетических энергиях E_{kin} 432 eV, кислорода при энегрии 510 eV и примеси углерода при энергии 275 eV (рис. 1, a). Поверхностная концентрация углерода с учетом коэффициентов чувствительности [14] составляла менее 5%, что, вероятно, обусловлено присутствием на поверхности небольшого количества окиси углерода. Соотношение концентраций атомов кислорода и олова составляло 1.8:1, что свидетельствует об уменьшенной доле кислорода в приповерхностной области относительно стехиометрического состава, т.е. о наличии кислородных вакансий. Заметим, что коэффициенты чувствительности кислорода (1.26) и олова (2.56) [14] отличаются примерно в 2 раза, так что оже-сигналы кислорода и олова в экспериментальном спектре сравнимы по интенсивности, в то время как интенсивность сигнала углерода более чем на порядок слабее интенсивностей сигналов кислорода и олова. Модификация электронноэнергетической структуры поверхности SnO2 пленок ис-



Рис. 2. Спектры полного тока S(E) по мере осаждения органического покрытия: a — покрытия CuPc, где кривой l соответствует толщина покрытия 0 nm, 2 — 1.5 nm, 3 — 3 nm, 4 — 7 nm; b — покрытия РТСDA, где кривой l соответствует толщина покрытия 0 nm, 2 — 0.5 nm, 3 — 1 nm, 4 — 3 nm, 5 — 7 nm, а кривая 6 соответствует разности кривых 3 и l. В случае спектров CuPc-покрытия при толщине 7 nm первый пик, соответствующий энергии 5.5 eV, приведен в уменьшенном масштабе с коэффициентом 0.3. На вставках показаны структурные формулы молекул фталоцианина меди (CuPc) и замещенного перилена РТСDА.

следовалась в процессе осаждения органических пленок толщиной до 10 nm. Для этого использовали реактивы фталоцианина меди (CuPc) и производной перилена, 3, 4 РТСДА производителя Sigma-Aldrich (рис. 2, вставки сверху). Осаждение осуществлялось путем термического испарения при скорости 0.1 из ячейки Кнудсена непосредственно в процессе проведения измерения по методу СПТ. Оже-электронные спектры нанесенных органических покрытий показали элементный состав, соответствующий химическим формулам осажденных материалов. На рис. 1, в представлен оже-спектр пленки CuPc, в котором наблюдаются сигналы углерода при кинетических энергиях $E_{\rm kin}$ 275 eV, азота — 389 eV и триплет меди с основным максимумом при 922 eV. Соотношение основных атомных компонент Cu/N/C составляет 1/7.8/33, что в пределах 5% точности соответствует химической формуле CuPc (CuN₁₆C₃₂H₁₆). Оже-спектр РТСДА содержит только сигналы углерода и кислорода и на графике не представлен.

2. Результаты и обсуждение

Пленки диоксида олова, исследованных с помощью метода СПТ. Работа выхода $E_{\rm vac} - E_F$ для исследуемой поверхности SnO₂ составляет 4.2 ± 0.1 eV, что находится в соответствии с литературными данными [15]. Характерные спектры полного тока (ПТ) поликристаллической поверхности SnO₂ представлены на рис. 2 кривыми 1. В диапазоне энергий 7-13 eV наблюдается широкий максимум, являющийся суперпозицией трех максимумов, локализованных при энергиях 7.6, 9.3 и 11.5 eV. Три слабее выраженных максимума наблюдаются в энергетическом диапазоне 13-20 eV, локализованные при энергиях 14.1, 15.7 и 18.0 eV. Незаполненные электронные состояния SnO₂ исследовались как теоретически, так и экспериментально [3-5]. Следуя классификации состояний, приведенной в работе [5], можно заключить, что структура спектра ПТ (рис. 2, a, b, кривые 1) в диапазоне 7-13 eV определяется структурой состояний, имеющих смешанный $O_{2p} - Sn_{5s-p}$ -характер, а структура в диапазоне 13–20 eV в основном определяется Sn_{5p} -орбиталями. При энергиях больше 20 eV может про-явиться вклад Sn_{5d} -состояний.

В процессе осаждения органических покрытий CuPc и РТСДА толщиной до 10 nm на поверхность SnO₂ исследовались закономерности формирования спектра незаполненных электронных состояний осаждаемых органических материалов и структуры интерфейсного потенциального барьера. Динамика изменения спектров полного тока в зависимости от толщины покрытия представлена на рис. 2. На начальной стадии осаждения при толщине покрытия меньше 1-2 nm наблюдается постепенное ослабление тонкой структуры подложки, затем начинают проявляться особенности, характерные для осаждаемого материала. При достижении толщин покрытия 6-7 nm интенсивность особенностей тонкой структуры осаждаемых пленок приходит к насыщению. При дальнейшем напылении органического материала до 15 nm возникала зарядка поверхности под действием падающего электронного пучка ввиду достаточно низкой проводимости органического покрытия.

В спектре полного тока пленки CuPc (рис. 2, *a*) наблюдаются следующие основные максимумы: 5.5, 7.5, 9.0, 10.0, 12.0, 15.0 и 19.5 eV, а в спектре пленки РТСDА (рис. 2, *b*) — максимумы: 7.0, 9.7, 11.0, 15.0 и 18.0 eV. Наблюдаемая тонкая структура в спектрах полного тока пленок CuPc и PNCDA находится в соответствии с данными, полученными при осаждении этих материалов на ряд других подложек [2,16]. Так, два широких максимума в области энергий 14.22 eV на рис. 2 соответствуют незаполненным σ_2^* -состояниям ароматического остова молекул, особенности в области энергий 9–13 eV обусловлены антисвязывающими σ_1^* состояниями со вкладами (С-С), (С-N) и (С-О) резонансов, а особенности в области энергий 5-9 eV определяются антисвязывающими π^* -состояниями в пленках СиРс и РТСДА.

Для дальнейшего анализа рассмотрим более детально изменения интенсивностей пиков тонкой структуры спектров подложки SnO₂ и молекулярных слоев РТСDА и CuPc в зависимости от толщины органического покрытия. Интенсивность спектра подложки (рис. 3, а, кривая 1) уменьшается по экспоненциальному закону с увеличением толщины покрытия как CuPc, так и РТСДА, что свидетельствует о послойном формировании сплошного органического покрытия [12,14]. Изменения интенсивности пиков спектров полного тока осаждаемых пленок рассмотрим на примере максимума при 7.0 eV в спектре пленки РТСДА и максимума при 7.5 eV в спектре пленки CuPc (рис. 3, а, кривые 2 и 3 соответственно). Спектр органических пленок начинает формироваться только по достижении определенной толщины органического покрытия. Для пленки CuPc — приблизительно 2.0 nm (рис. 3, *a*, кривая 3). Ранее нами наблюдалось образование переходного интерфейсного слоя с определенной структурой спектров



Рис. 3. Анализ формирования пограничной области CuPc/ SnO₂ и PTCDA/SnO₂ при увеличении толщины органического покрытия d: a — уменьшение интенсивности спектра S(E)подложки (1), нарастание интенсивности спектра S(E) пленки PTCDA в области π^* -максимума (2) и в области σ_1^* -максимума пленки PTCDA (4) и пленки CuPc (3); b — изменение работы выхода в процессе формирования CuPc/SnO₂; c — изменение работы выхода пленки PTCDA в процессе формирования PTCDA/SnO₂.

полного тока при осаждении органических пленок на поверхности некоторых полупроводников [2,6]. Следует отметить, что в случае интерфейса CuPc/SnO2 до начала формирования тонкой структуры спектра пленки СиРс не было обнаружено формирования промежуточной структуры, отличной как от спектра подложки, так и от спектра пленки. Это можно связать со слабым донорно-акцепторным взаимодействием молекул CuPc с поверхностью SnO₂. При этом происходит перенос электронной плотности *п*-электронов без нарушения системы внутримолекулярных межатомных связей. Перенос заряда сопровождается молекулярной поляризацией и деформацией, величина которых зависит от расположения и ориентации молекулы на поверхности подложки. Эти характеристики, скорее всего, имеют значительный разброс в случае интерфейса с геометрически неоднородной поликристаллической поверхностью SnO_2 , что приводит к сглаживанию спектральных особенностей плотности молекулярных электронных состояний на начальной стадии осаждения [2,6,16]. Об относительно слабом адсорбционном взаимодействии молекул РТСDA и CuPc с поверхностью SnO_2 свидетельствует также эксперимент по очистке поверхности подложки от молекулярного покрытия путем прогрева в вакууме до $500-600^{\circ}$ С. Так, в результате термодесорбции происходило полное удаление органического покрытия, после чего наблюдались оже-электронные спектры, спектры полного тока, значения работы выхода, соответствовавшие атомно-чистой поверхности SnO_2 до осаждения органической пленки.

На начальной стадии формирования покрытия РТСДА (толщина до 1.5 nm) обнаружено формирование промежуточной структуры, представленной на рис. 2, b кривой 6, которая является разностью между кривыми 3 и 2 на рис. 2, b с учетом ослабления ее интенсивности при данной толщине покрытия. Тонкая структура спектра РТСDA включает как π^* -полосу максимум при энергии 7.0 eV, так и σ_1^* - и σ_2^* -полосы. Кривые 6 на рис. 2, b (ее масштаб в 10 раз отличается от кривых 1-5) свидетельствуют о появлении бесструктурных максимумов в области σ_1^* - и σ_2^* -состояний. В то время как σ_1^* -полоса растет с начальных покрытий, как это показано кривой 4 на рис. 3, а, остальные полосы растут, начиная с 1.5 nm. По мере роста покрытия максимум σ_1^* -полосы смещается на 0.5 eV в сторону больших энергий и формируется ее двугорбая структура (кривые 4 и 5 на рис. 2, b), а σ_2^* -полоса расщепляется на два максимума, локализованные при энергиях 15.0 и 18.0 eV. На начальной стадии осаждения (толщина покрытия 1-2 nm) сказывается возмущающее действие подложки. По мере увеличения органического покрытия возмущающее действие подложки ослабевает и происходит восстановление спектра незаполненных состояний, характерного для исследуемого органического материала. С этого момента наблюдается рост интенсивности тонкой структуры (рис. 3, a, кривые 2, 3) вплоть до насыщения при достижении толщины покрытия больше длины свободного пробега электронов в органическом материале. Для пленки CuPc было показано, что в диапазоне энергий 5-8 eV выше уровня Ферми длина свободного пробега электронов составляет 6-4 nm [9].

Компоненты интерфейсного потенциального барьера, такие как изменение работы выхода поверхности, изгиб энергетических зон в подложке и ход потенциала в органическом покрытии можно различить с помощью СПТ, как это детально обсуждалось в работах [2,6,17]. На рис. 3, b (кривая 1) показано изменение работы выхода в процессе увеличения толщины покрытия CuPc. Сдвиг спектра подложки SnO₂ на начальной стадии осаждения не обнаружен, что свидетельствует об отсутствии изгиба зон подложки при взаимодействии с молекулами CuPc. При увеличении покрытия до 1.5 nm происходит уменьшение работы выхода приблизительно на 0.15 eV, обусловленное переносом отрицательного заряда в сторону подложки, что соответствует донорному характеру молекул CuPc по отношению к SnO₂. Обнаруженные закономерности изменения работы выхода и структуры интерфейсного потенциального барьера характерны для пленок СиРс, осаждаемых на других подложках [6,17]. Более сложно происходит формирование барьера при взаимодействии молекул РТСДА с поверхностью SnO2 (рис. 3, с). В пределах монослойного покрытия (толщины до 0.5 nm) происходит уменьшение работы выхода. Можно предположить, что атомы кислорода, входящие в состав молекулы РТСДА, затягиваются на кислородные вакансии поверхности, оставляя положительный заряд на адсорбированной молекуле, что сопровождается понижением работы выхода поверхности. Этот эффект будет иметь место в процессе формирования первого монослоя. При дальнейшем увеличении покрытия начинают преобладать акцепторные свойства молекул РТСДА, что сопровождается переносом отрицательного заряда на адсорбированные молекулы и увеличением работы выхода поверхности на 0.7 eV при достижении толщин покрытия 4-5 nm.

Выводы

Установлена структура электронных состояний при энергиях 5-25 eV выше уровня Ферми поверхности поликристаллического SnO₂ и ее изменения при адсорбции пленок CuPc и РТСДА. На интерфейсах CuPc/SnO2 и РТСDА/SnO₂ обнаружено формирование пограничного слоя толщиной 1.5-2 nm, в которой наблюдается ослабление интенсивности структуры спектров полного тока SnO₂-подложки. При толщинах осажденного покрытия 5-7 nm обнаружены спектры ПТ, характерные для пленок СиРс и РТСДА. При этом в случае покрытия РТСДА толщиной до 1.5 nm удалось обнаружить формирование промежуточной структуры в спектрах ПТ, отличающейся как от спектров ПТ SnO₂-подложки, так и от спектров ПТ, характерной для пленки РТСДА. При осаждении РТСДА на SnO2 происходит увеличение работы выхода вследствие переноса отрицательного заряда на органический материал. В случае CuPc/SnO2 работа выхода поверхности уменьшается и отрицательный заряд переносится в сторону SnO₂-подложки.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (11-03-00533) и Министерства образования и науки (16.647.12.2014).

Список литературы

- [1] Александрова Е.Л., Лебедев Э.А., Константинова Н.Н., Алешин А.Н. // ФТТ. 2010. Т. 52. Вып. 2. С. 393.
- [2] Komolov A.S., Moller P.J., Mortensen J., Lasneva E.F. // Appl. Surf. Sci. 2007. Vol. 253. P. 7376.
- [3] Domashevskaya E.P., Yurakov Yu.S., Ryabtsev S.V. // J. Electr. Spectr. Rel. Phen. 2007. Vol. 156–158. P. 340.

- [4] Mc Guinness C., Stagarescu C.B., Ryan P.J. // Phys. Rev. B. 2003. Vol. 68. P. 165 104-1.
- [5] Moreno M.S., Egerton R.F., Rehr J.J., Midgly P.A. // Phys. Rev. B. 2005. Vol. 71. P. 035 103-1.
- [6] Komolov A.S., Moller P.J., Lazneva E.F. // J. Electr. Spec. Rel. Phen. 2003. Vol. 131–132. P. 67.
- [7] Komolov S.A., Moller P.J., Lazneva E.F. // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. Vol. 12. P. 7755.
- [8] Byrne D., McGlynn E., Kumar K., Biswas M., Henry M.O., Hughes G. // Crystal Growth and Design. 2010. Vol. 10. P. 2400.
- [9] Комолов С.А., Лазнева Э.Ф., Комолов А.С. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 23. С. 13.
- [10] Комолов С.А., Лазнева Э.Ф., Бузин И.С. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 8. С. 28.
- [11] Hohnholz D., Steinbrecher S., Hanack M. // J. Molec. Struct. 2000. Vol. 521. P. 231.
- [12] Комолов А.С., Герасимова Н.Б., Лазнева Э.Ф., Ахремчик С.Н. // ФТТ. 2009. Т. 51. Вып. 8. С. 1653.
- [13] Braun D.-A., Langewisch G, Fuchs H, Schirmeisen A. // J. Vac. Sci. Tech. 2010. Vol. 28. P. C4B6.
- [14] Childs K.D., Carlson B.A., Watson D.G. Handbook of Auger Electron Spectroscopy. 3d ed. Eden Prairie. MN: Physical Electronics, 1995. 405 p.
- [15] Kwoka M., Ottaviano L., Santucci S., Szuber J. // Appl. Surf. Sci. 2006. Vol. 252. P. 7734.
- [16] Komolov A.S. Moller P.J., Aliaev Y.G., Akhremtchik S., Schaumburg K. // J. Molec. Struct. 2005. Vol. 744–747. P. 145.
- [17] Komolov A.S., Moller P.J. // Synth. Met. 2002. Vol. 128.
 P. 205.