

06;11

Формирование и электронные свойства интерфейса между органическим материалом на основе тетрафенил бипиридина и поверхностью оксида цинка

© С.А. Комолов, Э.Ф. Лазнева, И.С. Бузин

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
E-mail: akomolov07@ya.ru

В окончательной редакции 14 октября 2008 г.

Начальная стадия формирования органического покрытия N,N'-Bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenylbenzidine (TPD) на кристаллической поверхности исследована в процессе термического осаждения молекул TPD в условиях высокого вакуума с использованием низкоэнергетической спектроскопии полного тока (СПТ). Изменение работы выхода и плотности незаполненных электронных состояний в энергетическом диапазоне 0–20 eV выше уровня вакуума прослежено при увеличении толщин органического покрытия до 8 nm. Определено энергетическое положение зон незаполненных электронных состояний в пленке TPD: π^* -зона в интервале 7–9 eV, σ_1^* -зона — 10–12 eV, σ_2^* -зона — 14–16 и 18–20 eV выше уровня Ферми.

PACS: 73.61. Ph, 73.20-g

Исследование электронно-молекулярных процессов при взаимодействии сопряженных органических молекул с неорганическими полупроводниками обусловлено актуальностью применения формируемых при этом гетеропереходов в светоизлучающих диодах, плоских дисплеях, фотовольтаических ячейках и других устройствах микро-, нано- и оптоэлектроники [1–3]. В последние годы фотовольтаическая и газосенсорная чувствительность была обнаружена на гетеропереходах между оксидами металлов и тонкими органическими пленками [3,4]. При создании слоистых структур необходимы знания об электронно-энергетическом спектре и параметрах потенциального барьера формируемых интерфейсов. Механизмы формирования интерфейсов зависят от особенностей конкретных граничащих слоев, и эти механизмы могут

включать в себя образование интерфейсных диполей и химическое взаимодействие [5,6]. В наших предыдущих работах были исследованы закономерности формирования ряда интерфейсов органических пленок на основе молекул фталоцианина меди, производных перилена олигомеров фенилен-винилена с неорганическими подложками [7–9]. В предлагаемом сообщении представлены результаты исследования формирования электронной структуры интерфейса в процессе осаждения молекул *N,N'*-Bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidine (TPD) на поверхность монокристалла ZnO. Интерес к изучению молекул TPD связан с перспективой их использования в фотовольтаических ячейках и в слоистых светоизлучающих устройствах [10,11].

Формирование электронно-энергетической структуры интерфейса изучалось с помощью низкоэнергетической спектроскопии полного тока (СПТ) [12], позволяющей проследить зависимость от величины покрытия как потенциала поверхности, так и изменение структуры незаполненных электронных состояний в энергетическом интервале 5–30 eV выше уровня Ферми. Измерения были выполнены в высоковакуумной камере (остаточное давление не более 10^{-7} Pa). При СПТ-измерениях электронный пучок с энергией 0–25 eV и током порядка 10 nA направляется перпендикулярно к поверхности образца и регистрируется производная по энергии от полного тока $I(E)$ в цепи образца: $S(E) = dI/dE$ — спектр полного тока. Положение первичного пика, определяющего низкоэнергетический край спектра, соответствует уровню вакуума исследуемой поверхности E_v , и в процессе осаждения пленки можно проследить его изменение относительно уровня Ферми системы. Тонкая структура спектра в диапазоне 0–25 eV выше уровня вакуума связана со структурой плотности незаполненных электронных состояний. При энергии электронов, соответствующей запрещенной зоне, упругое отражение электронов велико и полный ток I достигает минимума; при переходе к зоне разрешенных состояний ток резко возрастает и на границе зон регистрируются максимумы спектра полного тока $S(E)$. Более подробно основы СПТ-эксперимента рассмотрены в работе [12]. Поверхность ZnO (0001) очищалась в сверхвысоковакуумных условиях методами ионного травления с последующим отжигом и характеризовалась атомной чистотой (примесь углерода менее 5% по данным Оже-спектроскопии) и геометрической упорядоченностью (по данным дифракции медленных электронов). Молекулы TPD (химическая структура молекулы TPD показана на

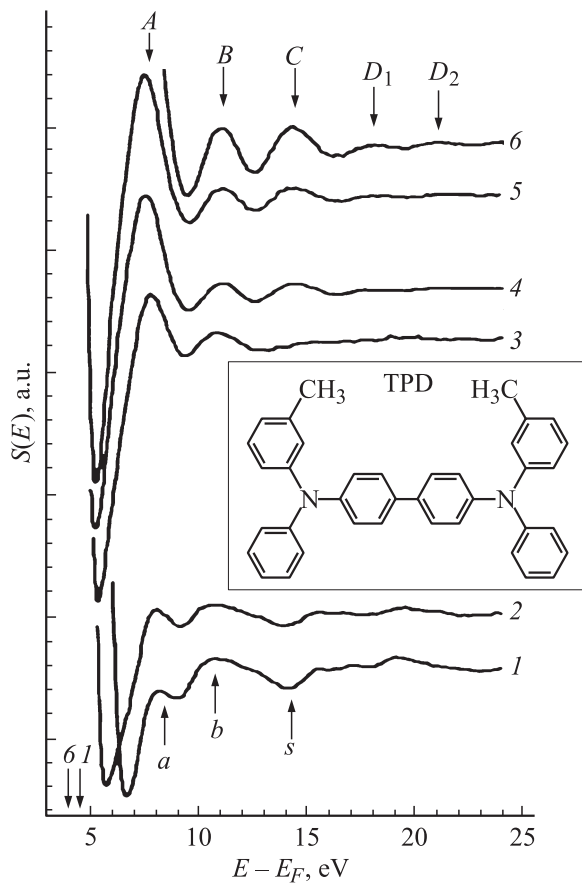


Рис. 1. Спектры полного тока в процессе формирования интерфейса TPD/ZnO (0001): 1 — спектр поверхности ZnO, 2–6 — спектры при толщине пленки TPD: 0.7, 1.2, 2.4, 3.5 и 7 nm соответственно. Стрелки 1 и 6 на энергетической шкале указывают на положение уровня вакуума для случая исходной поверхности ZnO и для случая максимальной толщины пленки 7 nm соответственно. В рамке приведена структура молекулы TPD.

рис. 1) термически осаждались (*in situ*) из ячейки Кнудсена, расположенной на расстоянии 10 см от подложки под углом 45° со скоростью 0.1 nm/min. Одновременно проводилось осаждение слоя TPD на поверх-

ность кварцевого резонатора с целью контроля толщин органического покрытия. Параллельно с осаждением слоя TPD проводилось измерение электронных спектров полного тока в диапазоне толщин осаждаемой пленки 0–8 nm.

Структура незаполненных электронных состояний и изменение потенциала поверхности регистрировались путем измерения серии спектров полного тока по мере увеличения толщины покрытия. На рис. 1 приведен спектр ZnO (0001) подложки (кривая 1). Структура спектра соответствует данным предыдущих исследований [8] (основные максимумы a (8 eV); b (10 eV) и минимум s (14 eV)), потенциал исходной поверхности составлял 4.5 eV относительно уровня Ферми (на рис. 1 помечен стрелкой 1). По мере увеличения толщины покрытия наблюдалось понижение работы выхода. Тонкая структура спектра, характерная для подложки ZnO, угасала, и появлялась структура спектра, характерная для пленки TPD. На рис. 1 представлено изменение спектра в зависимости от толщины покрытия TPD. При достижении толщины 7–8 nm как потенциал поверхности, так и интенсивность тонкой структуры приходят к насыщению. В спектре полного тока пленки TPD зарегистрированы следующие основные максимумы: A (7.2 eV); B (11.0 eV); C (14.2 eV); D_1 (18 eV); D_2 (21 eV). На рис. 2, a показано изменение интенсивности I тонкой структуры подложки (уменьшение интенсивности минимума „ s “ — кривая 1) и тонкой структуры осаждаемой пленки (увеличение максимума „ C “ — кривая 2). Обе кривые соответствуют экспоненциальному закону, что свидетельствует об образовании сплошного покрытия. Анализ этих кривых позволяет оценить длину свободного пробега электронов в исследуемой пленке: 2.5 nm при энергии электронов 14 eV. Полученное значение является характерным для органических пленок [13].

Рис. 2, b иллюстрирует изменение работы выхода поверхности в зависимости от толщины осаждаемой пленки. Наблюдаемое понижение работы выхода свидетельствует о переносе отрицательного заряда π -электронной подсистемы молекул в сторону подложки, что соответствует донорному характеру молекул TPD. Наибольшее изменение работы выхода на 0.4 eV происходит при толщинах покрытия до 1 nm, что говорит о локализации интерфейсного дипольного слоя в пределах 2–3 мономолекулярных слоев. Перенос электронной плотности при донорно-акцепторном взаимодействии с подложкой сопровождается поляризацией и деформацией молекул в приповерхностном слое,

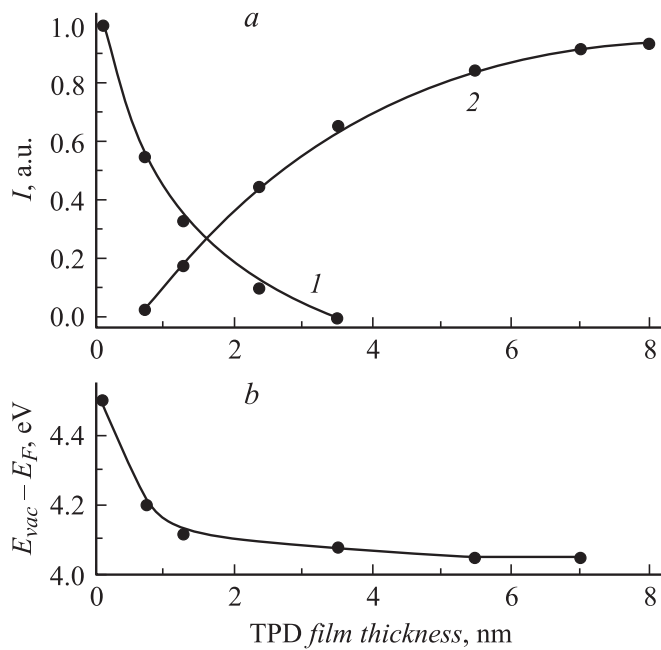


Рис. 2. *a* — уменьшение интенсивности I минимума „s“ в спектре ZnO (кривая 1) и увеличение интенсивности I максимума „C“ в спектре TPD в зависимости от толщины покрытия; *b* — изменение работы выхода поверхности в зависимости от толщины покрытия TPD.

что приводит к искажению молекулярного электронно-энергетического спектра. При величине покрытия более 1 nm возмущающее действие подложки ослабевает и начинает формироваться органическая пленка, характеризуемая невозмущенным электронным спектром. Образование интерфейсного слоя, геометрическая и электронная структура которого изменена взаимодействием с подложкой, подтверждается тем фактом, что характерная для пленки TPD тонкая структура в спектре полного тока начинает формироваться при толщинах покрытия более 1 nm (кривая 2 на рис. 2, *a*).

Молекулярная энергетическая структура, отражаемая в спектре полного тока в рассматриваемом энергетическом диапазоне, обусловлена

комбинацией антисвязывающих молекулярных орбиталей. Для ароматических структур, подобных бензолу σ^* , антисвязывающие состояния расположены при более высоких энергиях относительно π^* -состояний. Таким образом, максимумы *C* и *D* в экспериментальном спектре на рис. 1 соответствуют границам σ_2^* -зон, характерных для двойных углеродных связей, а максимумы *B* — границе σ_1^* -зон, характерных для одинарных связей С–С. Энергетическое положение границы π_2^* -зоны определяется наиболее интенсивным максимумом *A*. В этом прослеживается аналогия с электронными спектрами молекулярных пленок, содержащих ароматические фрагменты, таких как пленки производных перилена, фталоциана меди и квадрофенила [14,15]. Следует отметить, что энергетическое положение основных максимумов в спектре полного тока пленок ТРД находится в хорошем соответствии со спектром квадрофенила [15]. Такое соответствие можно объяснить, если принять во внимание результаты теоретических расчетов электронной структуры молекул ТРД [16], которые показали, что молекулярные орбитали, образующие зоны незаполненных электронных состояний в молекулах ТРД, в основном локализованы на центральной бифенильной группе, а вклад в плотность незаполненных состояний боковых бензольных колец и атомов азота незначителен.

Таким образом, низкоэнергетическая электронная спектроскопия полного тока использована для исследования электронной структуры в процессе формирования интерфейса между органической пленкой ТРД и монокристаллической поверхностью ZnO (0001). Определена энергетическая структура π^* - и σ^* -зон незаполненных электронных состояний пленки ТРД. Обнаружено образование интерфейсного дипольного слоя толщиной до 1.5 nm, связанного с переносом отрицательного заряда в сторону подложки ZnO и понижающего работу выхода поверхности в процессе образования пленки на 0.45 eV. Образование резкого интерфейсного потенциального барьера свидетельствует об отсутствии сильного химического взаимодействия между молекулами ТРД и поверхностью ZnO. Интерфейсный перенос отрицательного заряда сопровождается только поляризацией и деформацией молекул ТРД, что проявляется в искажении электронного спектра молекул в промежуточном интерфейсном слое толщиной 2–3 мономолекулярных слоя.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: 08-03-00270.

Список литературы

- [1] *Fahlman M., Salanec W.R.* // Surf. Sci. 2002. V. 500. P. 904.
- [2] *Sylvester-Hvid K.O., Ratner M.A.* // J. Phys. Chem. 2005. V. 109. P. 200.
- [3] *Suresh P., Balaraju P., Sharma S.K., Roy M.S., Sharma G.D.* // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2008. V. 92/8. P. 900.
- [4] *Fang Q., Chetwynd D.G., Covington J., Toh C., Gardenr J.* // Sens. Act. B. 2002. V. 84. P. 66.
- [5] *Ishii H., Sugiyama K., Ito E., Seki K.* // Adv. Mater. 1999. V. 11. N 8. P. 605.
- [6] *Hill I.G., Schwartz J., Kaahn A.* // Organic Electronics. 2000. V. 1. P. 5.
- [7] *Комолов С.А., Аляев Ю.Г., Потюпкин Н.В., Бузин И.С.* // ЖТФ. 2005. Т. 75. В. 2. С. 73.
- [8] *Komolov S.A., Lazneva E.F., Komolov A.S.* // Phys. Low. Dim. Struct. 2006. V. 1. P. 62.
- [9] *Komolov A.S., Moller P.J.* // Synth. Metals. 2003. V. 138. P. 119.
- [10] *Palilis L.C., Murata H., Uchida M., Kafafi Z.H.* // Organic electronics. 2003. V. 4. P. 113.
- [11] *Yang J., Gordon K.C.* // Chem. Phys. Letters. 2003. V. 375. P. 649.
- [12] *Komolov S.A.* // Total Current Spectroscopy of Surfaces. Phyladelphia: Gordon and Brech, 1992. 257 p.
- [13] *Комолов С.А., Лазнева Э.Ф., Комолов А.С.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. В. 23. С. 13.
- [14] *Комолов С.А., Лазнева Э.Ф.* // Письма в ЖТФ. 2006. Т. 32. В. 19. С. 13.
- [15] *Комолов А.С.* // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 3. С. 70.
- [16] *Vragovc I., Calzado E.M., Diaz Garsia M.A.* // Chemical Physics. 2007. V. 332. P. 48.