

05:07

## Структурное исследование тонких пленок фталоцианина меди методом спектроскопии анизотропного отражения

© В.Л. Берковиц, А.Б. Гордеева, В.А. Кособукин, Е.И. Теруков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: Vladimir.Berkovits@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 27 ноября 2011 г.

Представлены результаты исследования структуры тонких молекулярных пленок фталоцианина меди CuPc, сформированных на кристаллических GaAs(001) и стеклянных подложках. Показано, что применение метода спектроскопии анизотропного отражения позволяет определять ориентационную анизотропию молекулярных слоев CuPc. Обнаружено ориентирующее действие поверхности кристалла GaAs на молекулярную структуру пленок CuPc и отсутствие подобного эффекта в случае стеклянной подложки. Рассмотрена модель анизотропного отражения света, позволяющая удовлетворительно описать ориентационные особенности наблюдаемых спектров тонких пленок CuPc в зависимости от их толщины.

Металлофталоцианины (MPc) представляют собой органические молекулярные полупроводники с большой подвижностью носителей, сильным оптическим поглощением и высокой химической и термической стабильностью. Совокупность этих свойств делает MPc перспективными материалами для создания тонкопленочных электронных приборов [1], светоизлучающих диодов [2], приборов фотовольтаики [3], газовых сенсоров [4]. Совершенство таких приборов решающим образом зависит от структурных характеристик пленок MPc — способа укладки молекул, их взаимного расположения и т.д. [5,6]. Эти характеристики существенно варьируются особенно при малых толщинах, когда решающую роль играет межмолекулярное взаимодействие между пленкой MPc и подложкой. Поэтому необходимо понимание того, как природа подложки (полупроводник, диэлектрик), ее структура (кристаллическая, аморфная), возможный заряд поверхности и прочее влияют на характер упорядочения молекул MPc в формирующейся пленке. Таким образом,

актуальной задачей является исследование структуры тонких пленок МРС и поиск физических методов ее анализа.

В данной работе исследовалась структура тонких пленок фталоцианина меди CuPc, сформированных на кристаллической GaAs(001) и стеклянной подложках. Изучалось влияние структуры подложек на характер упорядочения молекул CuPc в тонких пленках. Поскольку для пленок CuPc характерна собственная внутривекторная оптическая анизотропия, то для ее анализа был применен метод спектроскопии анизотропного отражения (АО), применявшийся ранее для изучения анизотропии чистых поверхностей и интерфейсов в полупроводниках и металлах [7]. В результате было обнаружено ориентирующее действие кристаллической поверхности GaAs на осаждаемые молекулы CuPc, которое практически отсутствует для пленок CuPc, выращенных на стекле.

Тонкие пленки CuPc формировались из материала, полученного темплатным синтезом [8]. При температуре источника 550–600°С проводилось термовакуумное ( $10^{-4}$  Па) напыление CuPc в течение 20 min на подложки из стекла и легированного GaAs(001) с концентрацией примеси  $n \approx 2 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , находящиеся при комнатной температуре. Обе подложки готовились в форме полосок и устанавливались на держателе вплотную друг к другу, что обеспечивало одинаковые условия формирования пленок на обеих подложках. Благодаря направлению молекулярного пучка под углом к плоскости полосок, толщина формируемой пленки менялась от минимальной 30 nm на одном краю образца до максимальной 150 nm на другом. При этом зависимость спектров АО от толщины пленки исследовалась на едином образце путем смещения светового пятна вдоль полоски. Толщины пленки на разных участках обеих полосок определялись с помощью атомно-силового микроскопа, работающего в контактном режиме.

Методом АО измерялась спектральная зависимость сигнала анизотропии

$$\frac{\Delta R}{R} = 2 \frac{R_\alpha - R_\beta}{R_\alpha + R_\beta}, \quad (1)$$

где  $R_\alpha$  и  $R_\beta$  — коэффициенты отражения света с ортогональными направлениями линейной поляризации  $\alpha$  и  $\beta$  при нормальном падении [9]. В эксперименте направления  $\alpha$  и  $\beta$  фиксировались фотоупругим модулятором поляризации. Исследуемый образец (анизотропная пленка

CuPc на подложке) ориентировался так, чтобы общая главная ось диэлектрической проницаемости CuPc и поляризуемости молекул CuPc, параллельная плоскости подложки, совпадала с направлением  $\beta$ . В данной работе спектры АО измерялись в диапазоне длин волн 250–800 nm.

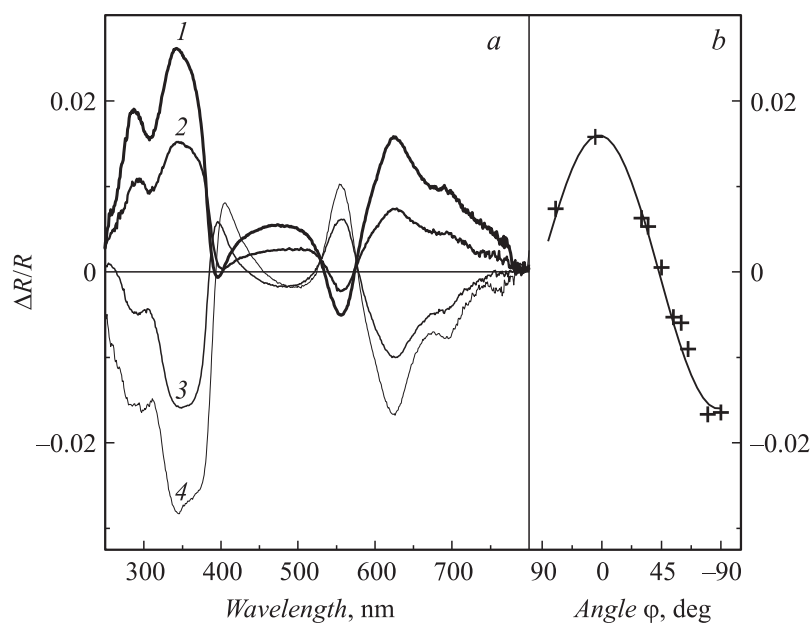
Молекулы CuPc — плоские (точечная симметрия  $D_{4h}$ ), с компонентами поляризуемости  $\chi_{\parallel}$  и  $\chi_{\perp}$  в плоскости и перпендикулярно ей [10]. Известно [11], что пленки малой (до 100 nm) толщины состоят из кристаллитов  $\alpha$ -фазы, в которых молекулы образуют столбики по нормали к подложке, при этом плоскости молекул в столбике составляют угол  $\theta$  ( $\approx 26.5^\circ$ ) с плоскостью подложки. С учетом соотношения  $|\chi_{\perp}| \ll |\chi_{\parallel}|$  компоненты тензора поляризуемости молекул равны  $\chi_{\alpha\alpha} \approx \chi_{\parallel} \cos^2 \theta$  и  $\chi_{\beta\beta} = \chi_{\parallel}$  в осях, совпадающих с направлениями  $\alpha$  и  $\beta$ . Для  $\alpha$ -фазы CuPc, относящейся к моноклинной кристаллической системе [11], компоненты почти диагонального диэлектрического тензора принимают вид  $\varepsilon_{\alpha\alpha} \approx \varepsilon_{\parallel} \cos^2 \theta$  и  $\varepsilon_{\beta\beta} = \varepsilon_{\parallel}$ . При этом для сигнала АО (1) в модели „вакуум/анизотропная пленка CuPc/подложка“ получаем выражение

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{1}{2} \operatorname{Re} \left( \frac{\Delta \varepsilon}{\sqrt{\varepsilon_2}} t_1^2 \frac{(F-1)(1+r_2^2 F^{-1}) + 2ir_2 \phi}{(r_1+r_2 F)(1+r_1 r_2 F)} \right). \quad (2)$$

Здесь  $\varepsilon_2 = \varepsilon_{\parallel}$  — изотропный „невозмущенный“ вклад в проницаемость пленки в ее плоскости,  $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{\beta\beta} - \varepsilon_{\alpha\alpha} = \varepsilon_{\parallel} \sin^2 \theta$  — анизотропное возмущение,  $F = \exp(i\phi)$ ,  $\phi = 2\sqrt{\varepsilon_2} \omega d/c$ ,  $d$  — толщина пленки,  $\omega$  — частота,  $c$  — скорость света. В (2)  $r_n$  и  $t_n$  определяют отражение и пропускание света  $n$ -й ( $n = 1, 2$ ) границей раздела сред в направлении нормального падения. При повороте пленки вокруг нормали на угол  $\varphi$  относительно направления  $\beta$  имеем  $\Delta \varepsilon \sim \sin^2 \theta \cos 2\varphi$ , при этом

$$\frac{\Delta R}{R} \sim \sin^2 \theta \cos 2\varphi \quad (3)$$

в (2). Ненулевой сигнал АО от молекулярной пленки возникает, когда молекулы наклонены к плоскости подложки, т.е. при  $\theta \neq 0$ . Из (3) следует также, что зависимость фазочувствительного сигнала анизотропии от угла поворота пленки  $\varphi$  имеет максимум при  $\varphi = 0$ , когда главная диэлектрическая ось в плоскости пленки совпадает с направлением  $\beta$ . Ориентация плоских молекул в упорядоченных пленках CuPc далее характеризуется с помощью углов наклона  $\theta$  плоскости молекул к поверхности подложки и поворота  $\varphi$  образца.



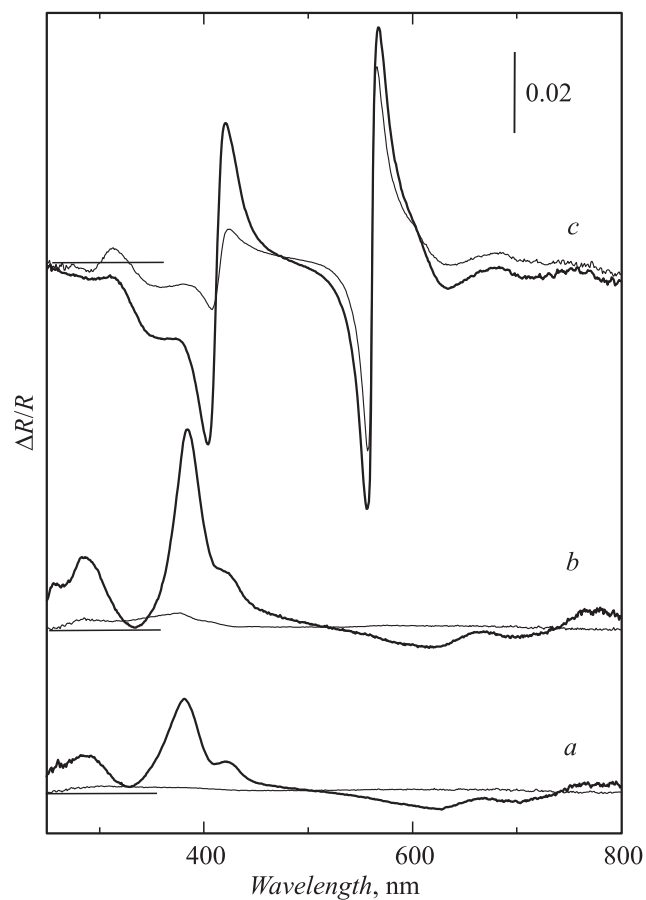
**Рис. 1.** *a* — спектры АО  $\Delta R/R$  пленки CuPc на стеклянной подложке, измеренные при следующих углах поворота  $\varphi$ :  $0^\circ$  (1),  $35^\circ$  (2),  $70^\circ$  (3),  $90^\circ$  (4); *b* — величина сигнала  $\Delta R/R$ , измеренная на длине волны света 630 nm в зависимости от угла  $\varphi$ ; сплошная линия соответствует функции  $\cos 2\varphi$ .

В экспериментальной установке направление главной диэлектрической оси пленки CuPc определялось путем вращения подложки вокруг ее нормали до достижения максимума сигнала анизотропии  $\Delta R/R$  ( $\varphi = 0$ ). Измеренные при различных значениях угла  $\varphi$  спектры  $\Delta R/R$  представлены на рис. 1, *a* для пленки CuPc толщиной  $75 \pm 10$  nm на стеклянной подложке. Широкие особенности в спектре АО, измеренном при  $\varphi = 0$ , соответствуют полосе  $Q$  (550–700 nm) молекулярного поглощения в CuPc и широкой полосе 260–400 nm в области ближнего ультрафиолета. Обе полосы обусловлены главным образом  $\pi-\pi^*$ -переходами, поляризованными в плоскости молекулы [12]. Факт наличия спектров АО  $\Delta R/R$  свидетельствует о том, что молекулы CuPc в пленке наклонены по отношению к поверхности оптически изотропной

стеклянной подложки. При увеличении угла  $\varphi$  спектр  $\Delta R/R$  уменьшается по величине до нуля и далее меняет знак. Форма спектральных особенностей при этом не меняется (рис. 1, *a*). На рис. 1, *b* показана зависимость  $\Delta R/R$  от  $\varphi$ , измеренная на длине волны 630 nm; сигнал анизотропии  $\Delta R/R$  убывает до нуля при  $\varphi = 45^\circ$  и меняет знак при  $\varphi = 90^\circ$ , что показывает и выражение (3).

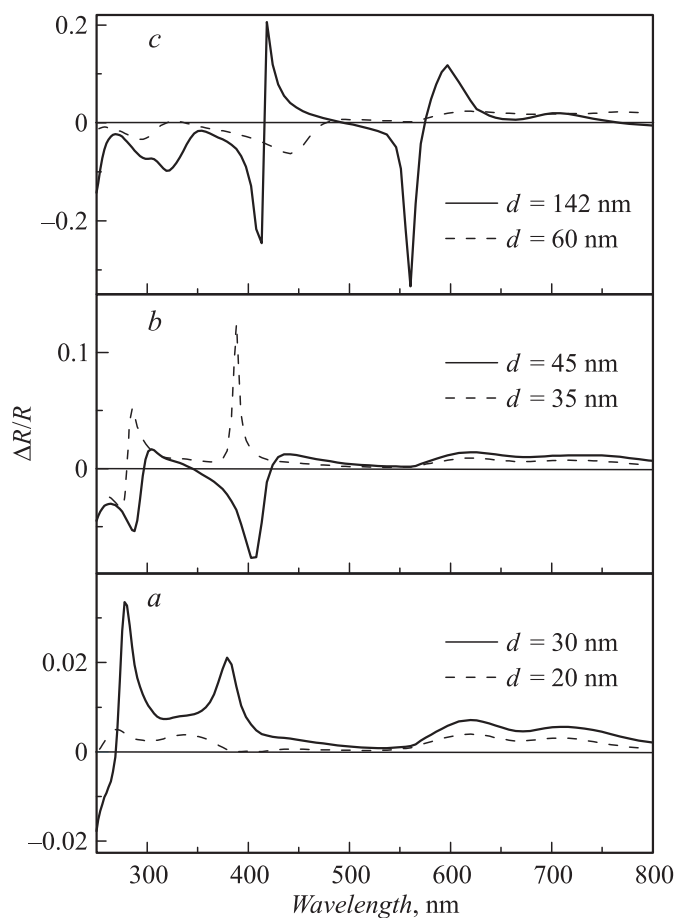
На рис. 2 представлены спектры  $\Delta R/R$  пленок CuPc, выращенных на поверхности GaAs(001) и имеющих толщины от 20 до 140 nm. В спектрах, показанных на рис. 2, *a* и *b* для пленок малой толщины, доминирует особенность около 370 nm, максимальная по величине при  $\varphi = 0$  и практически исчезающая при  $\varphi = 45^\circ$ . Важно отметить, что направление главной диэлектрической оси в пленке CuPc, определенное при  $\varphi = 0$ , совпадает с направлением [110] в кристаллической подложке GaAs. Отсюда следует, что в пленках CuPc малой толщины молекулы наклонены по отношению к подложке в плоскости, образованной направлением  $[1\bar{1}0]$  подложки и нормалью к ней. Этот факт позволяет говорить об ориентирующем воздействии кристаллической подложки GaAs на молекулы CuPc, хотя между ними нет химической связи.

При увеличении толщины пленки приблизительно до 50 nm величина спектра  $\Delta R/R$  возрастает, оставаясь максимальной при  $\varphi = 0$ , при этом форма спектра почти не меняется. Это означает, что указанная выше ориентация главной диэлектрической оси пленки сохраняется. Дальнейшее увеличение толщины пленок CuPc на GaAs(001) имеет два следствия. Во-первых, форма спектров  $\Delta R/R$  существенно трансформируется. Так, в спектре  $\Delta R/R$  пленки CuPc толщиной 140 nm (рис. 2, *c*) особенность вблизи 370 nm приобретает вид отрицательной производной от колоколообразной кривой. Кроме того, в области полосы Q (около 580 nm) появляется более сильная особенность подобной формы. Во-вторых, появляются признаки того, что меняется ориентация осей поляризуемости молекул пленки относительно кристаллографических направлений подложки GaAs(001). Действительно, из рис. 2, *c* видно, что спектры  $\Delta R/R$ , измеренные при сохраняющейся ориентации подложки, имеют близкие величины при  $\varphi = 0$  и  $\varphi = 45^\circ$ . Это означает, что если толщина пленки достаточно велика, то в ее верхних слоях, где формируется сигнал  $\Delta R/R$ , молекулы поворачиваются вокруг нормали к пленке из-за ослабления их взаимодействия с подложкой. Полученные спектры АО показывают, что ориентирующее действие кристаллической подложки начинает ослабляться при толщине пленки CuPc около 70 nm.



**Рис. 2.** Спектры АО, измеренные для пленок CuPc с толщинами 20 (*a*), 33 (*b*) и 140 nm (*c*) на подложке GaAs(001): жирные линии — спектры  $\Delta R/R$  при  $\varphi = 0^\circ$ , когда направление линейной поляризации падающей волны вдоль  $\beta$  совпадает с направлением [110] подложки GaAs(001); тонкие линии — соответствующие спектры при  $\varphi = 45^\circ$ .

Результаты расчета спектров АО пленок CuPc на подложке GaAs, резонансных в области *Q* и *B* полос показаны на рис. 3. Спектры вычислялись по формуле (2) со спектральными зависимостями диэлек-



**Рис. 3.** Спектры АО, рассчитанные при  $\varphi = 0$  для пленок CuPs разной толщины  $d$ : *a* и *b* — спектры  $\Delta R/R$ , вычисленные с использованием диэлектрической проницаемости CuPs для поляризации света в плоскости пленки; *c* — спектры  $\Delta R/R$ , вычисленные с использованием проницаемости для поляризации света перпендикулярно плоскости пленки.

трической проницаемости, измеренными в [13] для пленок CuPs на подложке Si(110) при поляризациях света в плоскости подложки и перпендикулярно ей. В целом представленные на рис. 3 спектры АО,

рассчитанные для пленок CuPc разной толщины, качественно согласуются с наблюдаемыми спектрами (рис. 2). Для пленок толщиной до 40 nm хорошее согласие рассчитанных спектров с экспериментальными получено при использовании проницаемости, соответствующей поляризации света в плоскости подложки. Для толстых пленок (толщиной более 100 nm) согласие теории с экспериментом получается лучше, если использовать проницаемость, измеренную при поляризации света перпендикулярно подложке. Это может быть связано с тем, что пленки CuPc малой толщины образованы перпендикулярными к поверхности столбиками молекул, которые поляризуются преимущественно в плоскости подложки. В пленках большой толщины плоскости молекул в верхних слоях, по-видимому, имеют тенденцию ориентироваться перпендикулярно плоскости подложки. При промежуточных толщинах, которым соответствует рис. 3, *b*, спектр  $\Delta R/R$  в области длин волн около 400 nm сначала существенно возрастает по величине в сравнении со спектрами, показанными на рис. 3, *a*, а затем меняет знак. Подобное поведение спектров АО наблюдалось нами экспериментально. Таким образом, предложенная модель анизотропного отражения тонких пленок CuPc позволяет удовлетворительно описать наблюдавшиеся спектры. При этом для объяснения трансформации спектра АО при увеличении толщины пленок не требуется, в отличие от [14], предполагать, что углы поворота и наклона молекул в пленке меняются по мере удаления молекул от подложки.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 11-02-00162, и Минобрнауки, госконтракты № 16.526.12.6017 и 16.516.11.6053.

Авторы признательны Т.А. Юрре и А.Г. Зиминову за синтез исходных материалов CuPc и полезные обсуждения.

## Список литературы

- [1] Djurišić A.B., Kwong C.Y., Lau T.W., Guo W.L., Li E.H., Liu Z.T., Kwok H.S., Lam L.S.M., Chan W.K. // Opt. Commun. 2002. V. 205. P. 155.
- [2] Hohnholz D., Steinbrechter S., Hanack M. // J. Mol. Struct. 2000. V. 521. P. 231.
- [3] Yonehara H., Pac C. // Thin Solid Films. 1996. V. 278. P. 108.
- [4] Chadwick A.V., Dunning P.B.M., Wright J.D. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1986. V. 134. P. 137.
- [5] Schon J.H., Berg S., Clock Ch., Battlog B. // Science. 2000. V. 287. P. 1022.



- [6] *Ostrick R., Dodabalapur A., Torsi L., Kwock E.W., Miller T.M., Galvin M., Berggren M., Katz H.E.* // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. P. 6804.
- [7] *Weightman P., Martin D.S., Cole R.J., Farrell T.* // *Rep. Prog. Phys.* 2005. V. 68. P. 1251.
- [8] *Берковиц В.Л., Зиминов А.В., Казанский А.Г., Колосько А.Г., Рамиш С.М., Теруков Е.И., Фенухин А.В., Улин В.П., Юрпе Т.А., Kleider J.P.* // *ФТТ.* 2007. Т. 49. С. 262.
- [9] *Berkovits V.L., Bessolov V.N., Lvova T.V., Safarov V.I., Khasieva R.V., Tsarenkov B.V.* // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 70. P. 3707.
- [10] *Ramprasad R., Shi N.* // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 222903.
- [11] *Berger O., Fisher W.J., Adolphi B., Tierbach S., Melev V., Schreiber J.* // *J. Mat. Sci.* 2000. V. 11. P. 331.
- [12] *Березин Б.Д.* Координационные соединения порфиринов и фталоцианинов. М.: Наука, 1978. 280 с.
- [13] *Gordan O.D., Friedrich M., Zahn D.R.T.* // *Organic Electronics.* 2004. V. 5. P. 291.
- [14] *Mendoza B.S., Vasques-Nava R.A.* // *Phys. Rev. B.* 2005. V. 72. P. 035411.