

06;10;11;12

## Характеристические потери энергии электронов в органических PTCDA-пленках

© С.А. Комолов, Н.Б. Герасимова, А.Г. Сидоренко,  
Ю.Г. Аляев, В.А. Новолодский

Научно-исследовательский институт физики  
С.-Петербургского государственного университета

Поступило в Редакцию 1 июля 1999 г.

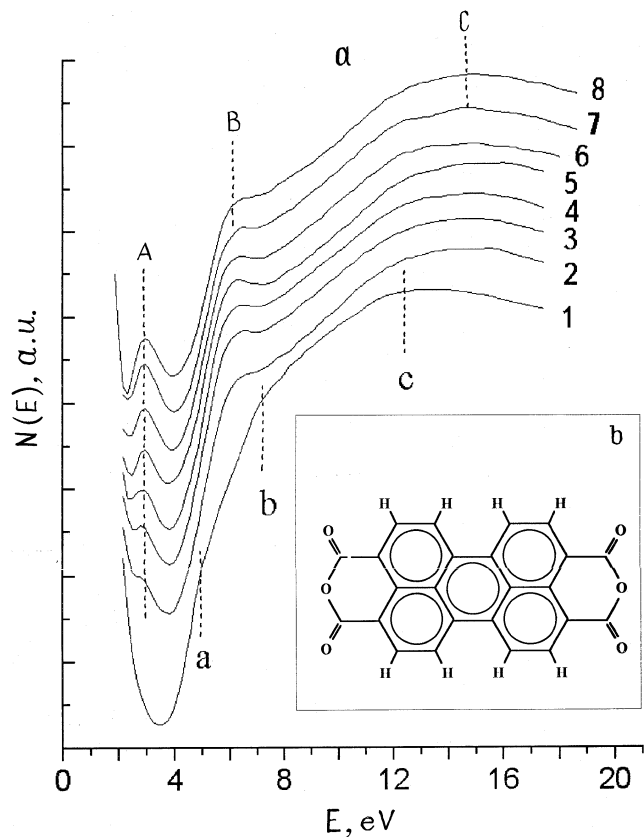
Проведены исследования характеристических потерь энергии медленных электронов в процессе формирования тонких пленок PTCDA на поверхности ZnO(0001). Показано, что в области низких энергий первичных электронов ( $< 100$  eV) спектр энергетических потерь ( $E_n = 3.0, 6.3$  и  $15$  eV) отражает структуру переходов между валентной зоной и зоной проводимости. С ростом энергии первичных электронов преобладающими становятся потери энергий на возбуждение плазменных колебаний ( $\hbar\omega_1 = 6$  eV — возбуждение  $\pi$ -плазмона и  $\hbar\omega_2 = 25$  eV — возбуждение  $\sigma$ -плазмона).

В настоящее время наблюдается повышенный интерес к органическим макромолекулярным пленкам, которые представляются новыми перспективными материалами для применения в нано-, микро- и оптоэлектронике. Формирование тонких пленок 3, 4, 9, 10-перилентетракарбоксилик диангидрида (PTCDA) исследовалось на различных полупроводниковых [1–2] и металлических [3] подложках в ультравысоком вакууме в связи с обнаруженной у этого вещества способностью образовывать упорядоченные пленки. Исследование формирования электронной структуры PTCDA при его адсорбции является актуальной задачей в связи с возможностью применения этого материала в электротехнике и микроэлектронике. На эту возможность указывают интересные фотоэлектронные свойства PTCDA, особенно при адсорбции таких больших  $\pi$ -связанных молекул на неорганическую кристаллическую подложку. В связи с этим исследовался процесс образования пленок PTCDA на поверхности кристалла ZnO(0001) с использованием вторично-электронной техники: спектроскопии полного тока (СПТ), Оже-спектроскопии (ОЖЕ), спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭ). В настоящей статье представлены новые

результаты, полученные при измерении СХПЭ тонких слоев РТСДА на ZnO(0001).

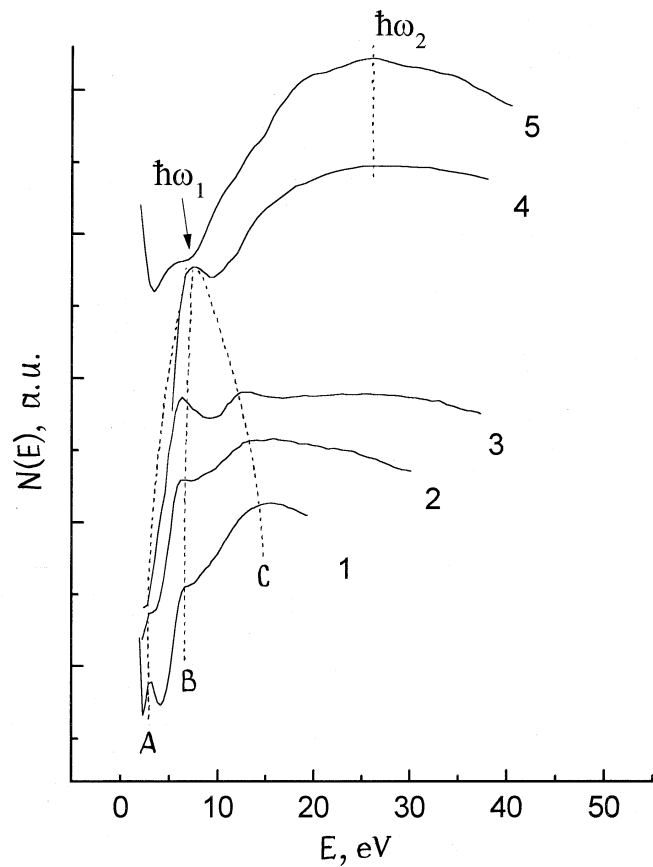
**Эксперимент.** Работа проводилась на сверхвысоковакуумной установке, на которой смонтирован четырехсеточный анализатор, позволяющий применять для исследования поверхности твердого тела целый комплекс электронно-спектроскопических методик. Предусматривались также возможность напыления пленок исследуемых веществ *in situ* и измерение спектров ХПЭ в процессе напыления. Там же был оборудован подогреватель образца и ионная пушка для очистки исследуемых поверхностей. Конструкция подогревателя позволяла осуществлять контролируемый прогрев до  $750^{\circ}\text{C}$ . Температура контролировалась хромель-алюминиевой термопарой. Порошок РТСДА помещался в ячейку Кнудсена, напыление производилось при температуре ячейки  $250^{\circ}\text{C}$  после длительного низкотемпературного обезгаживания вещества. Подложка ZnO предварительно очищалась в вакууме высокотемпературным прогревом до температуры  $750^{\circ}\text{C}$ . Чистота поверхности контролировалась Оже-спектром, на Оже-спектрах интенсивность пиков цинка ( $59\text{ eV}$ ), кислорода ( $503\text{ eV}$ ) и углерода ( $272\text{ eV}$ ) соотносились как  $100:10:0.1$ . Напыление пленки производилось при комнатной температуре подложки и контролировалось по спектрам полного тока (ПТ). Спектр ПТ пленки РТСДА соответствует полученному в работе [4]. Кроме того, толщина пленки, измеряемая в монослоях, контролировалась временем напыления. Время напыления монослоя определялось по изменению работы выхода пленки. В процессе напыления пленки записывались спектры характеристических потерь энергии электронов при разных энергиях падающих электронов. При снятии спектров ХПЭ регистрировалась зависимость  $N(E)$ . Ток в электронном пучке не превышал  $10^{-6}\text{ A}$ .

**Результаты и обсуждение.** Серия спектров характеристических потерь электронов, полученных при напылении пленки РТСДА при энергии  $E_p = 38\text{ eV}$ , представлена на рис. 1. Там же приведено схематическое изображение молекулы РТСДА. Кривая 1 соответствует спектру чистой поверхности ZnO(0001). Основные пики проявляются при энергии  $4.5\text{ eV}$  (*a*),  $7.3\text{ eV}$  (*b*),  $12.5\text{ eV}$  (*c*), что находится в хорошем соответствии с результатами, полученными ранее [5,6]. В процессе напыления пленки происходит формирование спектра ХПЭ пленки (кривые 2–8 на рис. 1). Видно, что в начальной стадии напыления на кривой 2 (рис. 1) пик *A* мал, а пик *B* уже сформирован. Далее с ростом толщины пленки происходит формирование пика *A*. На рис. 1 хорошо заметно



**Рис. 1.** *a* — серия спектров ХПЭ, снятых при напылении пленки PTCDA на поверхность ZnO(0001). Кривая 1 соответствует чистой поверхности подложки. Кривые 2–8 — спектры, соответствующие времени напыления пленки: 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32 min. *b* — схематическое изображение молекулы PTCDA.

различие в интенсивностях потерь энергии поверхности ZnO и пленки PTCDA ( $A = 3.0\text{ eV}$ ,  $B = 6.3\text{ eV}$ ,  $C = 15\text{ eV}$ ), что иллюстрирует разницу в сечении неупругого рассеяния медленных электронов для этих поверхностей. Кривая 5 — спектр ХПЭ относительно толстой пленки, полученной через 30 минут от начала напыления.



**Рис. 2.** Спектры ХПЭ пленки PTCDA, снятые при разных энергиях первичных электронов  $E_p$ : 1 — 40, 2 — 55, 3 — 90, 4 — 120, 5 — 200 eV.

Как известно [7], спектр ХПЭ содержит информацию о межзонных переходах из максимумов электронных состояний валентной зоны в максимумы электронных состояний зоны проводимости и о коллективных электронных возбуждениях (плазмонах). При низких энергиях возбуждения (рис. 1) проявляются главным образом межзонные переходы. Согласно данным [2], в пленках PTCDA вблизи вершины

валентной зоны существует 3 максимума плотности состояний  $\pi_1, \pi_2, \pi_3$  соответственно на расстояниях 0.5, 2.5 и 4 eV от вершины валентной зоны. При этом  $\pi_1$  окончательно формируется только на толстой пленке более 2 монослоев. Плотность свободных состояний пленки PtCDA описана в работе [8], согласно которой вблизи дна зоны проводимости существует 2 максимума плотности свободных состояний  $\pi_1^*$  и  $\pi_2^*$  на расстояниях 0.5 и 1.5 eV от дна зоны проводимости ниже уровня вакуума и два  $\pi_3^*, \sigma^*$  выше уровня вакуума пленки на расстояниях 6 и 17 eV от дна зоны проводимости. Ширина запрещенной зоны пленки по данным [9] равна 2.1 eV. Таким образом, потеря A (3 eV) на рис. 1 объясняется межзонным переходом из  $\pi_1$  в  $\pi_1^*$ , при этом эта потеря осуществляется только в толстых пленках. Пик B (6.3 eV) объясняется переходом из  $\pi_2$  и  $\pi_3$  в  $\pi_1^*$ . Он проявляется в тонких и толстых пленках, при этом с толщиной пленки его полуширина становится меньше. Пик потери C (12–15 eV) формируется из межзонных переходов  $\pi_2$  и  $\pi_3$  в  $\pi_3^*$ . При увеличении толщины пленки переходы из  $\pi_2$  и  $\pi_3$  заметно разрешаются.

В работе [10] на пленке, по структуре близкой с PtCDA, показано, как трансформируются потери на межзонных переходах при возбуждении  $\pi$ -оболочки углеродной пленки с ростом энергии первичного электрона. Авторы предлагают две возможные интерпретации таких изменений. Одна из них связывается с глубиной проникновения первичных электронов. Вторая возможность отражает зависимость сечения неупругого рассеяния электронов от энергии. В нашей работе в спектрах потерь пленки PtCDA, измеренных при разных энергиях первичных электронов, наблюдается аналогичная трансформация потерь. На рис. 2 представлены спектры ХПЭ, измеренные при энергии 38–200 eV. При увеличении энергии первичных электронов от 38 до 120 eV пики потерь межзонных переходов A, B и C трансформируются в один пик  $\hbar\omega_1$  — 6 eV. Интерпретация этого явления может быть аналогична работе [10]. На наш взгляд, существует еще одна возможность объяснения этого явления. По-видимому, мы наблюдаем энергетическую потерю, характеризующую возбуждение объемного плазмона  $\pi$ -оболочки углерода. Видимо, эта трансформация спектра потерь связана с зависимостью сечения неупругого рассеяния от энергии первичного электрона по каналам возбуждения плазмонов и межзонных переходов.

При увеличении энергии первичных электронов до 120 eV и выше в спектре потерь появляется новый широкий максимум  $\hbar\omega_2$  — 25–28 eV. Он обусловлен возбуждением плазменного колебания  $\sigma$ -связанных

электронов углерода, что является известным фактом для углеродных соединений.

Авторы признательны D.R.T. Zahn (TU Chemnitz) за предоставление РТСДА для проведения исследований и А.О. Морозову за плодотворные обсуждения результатов.

Работа выполнена при поддержке Государственной программы "Поверхностные атомные структуры" (проект N 4.3.99) и РФФИ (грант N 99-03-33427).

## Список литературы

- [1] Zimmermann U., Shnitzler G., Kark N., Umbach E. // Thin Solid Films. 1989. V. 175. P. 85–88.
- [2] Hirose Y., Chen W., Haskal E.I., Forrest S.R., Kahn A. // Appl. Phys. Lett. 1994. V. 64. P. 3482–3484.
- [3] Glockler K., Seider C., Soukopp A., Sokolowski M., Umbach E., Bohringer M., Berndt R., Schneider W.-D. // Surf. Sci. 1998. V. 405. N 1. P. 491–496.
- [4] Morozov A.O., Kampen T.U., Zahn D.R.T. // Surf. Sci. 1999. (в печати).
- [5] Hengehold R.L., Peditto F.L. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. P. 287.
- [6] Komolov S., Lazneva E., Moller P.J. // Surf. Sci. 1995. V. 323. P. 102–105.
- [7] Применение электронной спектроскопии для анализа поверхности / Под ред. Х.Ибаха. Рига, 1980. 315 с.
- [8] Taborski J., Vaterlein P., Dietz H., Zummermann U., Umbach E. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1995. V. 75. P. 129–147.
- [9] Forrest S.R. // Chemical Reviews. 1997. V. 97. N 6. P. 1793–1896.
- [10] Mochida M., Shimada T., Koma A. // J. Vac. Sci. Technol. 1997. Jul/Aug. A15(4). P. 2119–2121.