

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 π -плазмона и $\hbar\omega_2 = 25$ eV — возбуждение σ -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 π -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°C . Температура контролировалась хромель-алюминиевой термопарой. Порошок РТСДА помещался в ячейку Кнудсена, напыление производилось при температуре ячейки 250°C после длительного низкотемпературного обезгаживания вещества. Подложка ZnO предварительно очищалась в вакууме высокотемпературным прогревом до температуры 750°C . Чистота поверхности контролировалась Оже-спектром, на Оже-спектрах интенсивность пиков цинка (59 eV), кислорода (503 eV) и углерода (272 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} 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 eV (*a*), 7.3 eV (*b*), 12.5 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

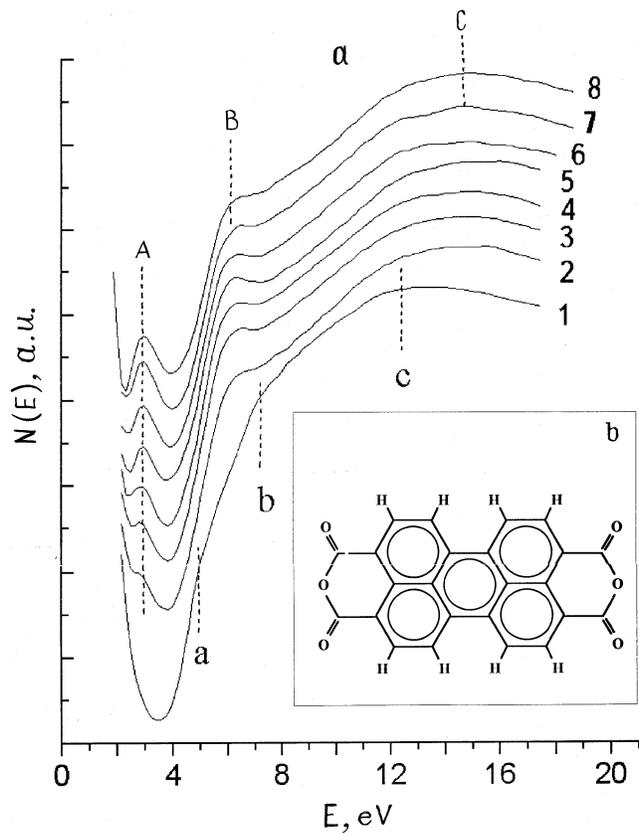


Рис. 1. *a* — серия спектров ХПЭ, снятых при напылении пленки PTCDA на поверхность ZnO(0001). Кривая 1 соответствует чистой поверхности подложки. Кривые 2–8 — спектры, соответствующие времени напыления пленки: 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32 min. *b* — схематическое изображение молекулы PTCDA.

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.

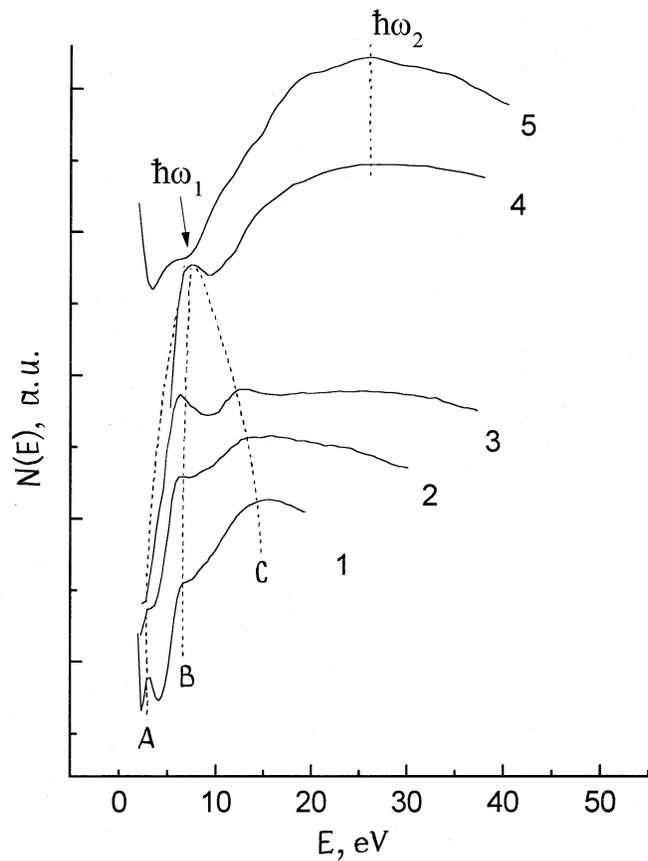


Рис. 2. Спектры ХПЭ пленки PTCDA, снятые при разных энергиях первичных электронов E_p : 1 — 40, 2 — 55, 3 — 90, 4 — 120, 5 — 200 eV.

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 π_1, π_2, π_3 соответственно на расстояниях 0.5, 2.5 и 4 eV от вершины валентной зоны. При этом π_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 π_1^* и π_2^* на расстояниях 0.5 и 1.5 eV от дна зоны проводимости ниже уровня вакуума и два π_3^*, σ^* 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 π_1 в π_1^* , при этом эта потеря осуществляется только в толстых пленках. Пик B (6.3 eV) объясняется переходом из π_2 и π_3 в π_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 π_2 и π_3 в π_3^* . При увеличении толщины пленки переходы из π_2 и π_3 заметно разрешаются.

В работе [10] на пленке, по структуре близкой с PtCDA, показано, как трансформируются потери на межзонных переходах при возбуждении π -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 π -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 σ -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., Zimmermann 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.