

02;06;12

Проявление незаполненных электронных состояний в спектрах полного тока макромолекулярных пленок

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

Научно-исследовательский институт физики
С.-Петербургского государственного университета

Поступило в Редакцию 7 июня 2000 г.

Проведены исследования *in situ* осажденных пленок корбатина (CRB) и диангидрида тетракарбоксила перилена (PTCDA) методом спектроскопии полного тока (СПТ). Полученные результаты обсуждаются в рамках модели плотности незаполненных электронных состояний (НЭС) выше уровня вакуума. Для PTCDA проведено сравнение плотности НЭС, полученной из спектров ПТ с результатами NEXAFS, обнаружено хорошее соответствие результатов. Для CRB плотность НЭС выше уровня вакуума измерена впервые.

1. Введение. На протяжении последних десятилетий возрастает интерес к исследованиям электронных свойств слоистых структур, обусловленный развитием микроэлектроники. Особое внимание уделяется поиску и исследованию материалов, альтернативных известным структурам на основе неорганических полупроводников. Тонкие пленки, состоящие из органических макромолекул, обладают большими потенциальными возможностями использования в электронике. Это связано с тем, что некоторые из них обладают полупроводниковыми свойствами. При этом свойства органических материалов возможно целенаправленно модифицировать в процессе химического синтеза молекул и последующих технологических процессов. Перспективность макромолекулярных органических структур становится более очевидной в свете миниатюризации электронных устройств и развития молекулярной электроники.

В данной работе представлены результаты исследования тонких органических пленок PTCDA и CRB, осажденных *in situ* на грани (0001) монокристалла ZnO. Эти органические вещества обладают полупроводниковыми свойствами, устойчивы в высоком вакууме. PTCDA способен образовывать упорядоченные покрытия [1,2] и используется для изгото-

вления светоизлучательных устройств; для CRB отмечены проявления таких важных свойств, как фотопотенциал [3] и фотопроводимость [4,5].

Исследования проводились с использованием методики спектроскопии полного тока, которая, являясь средством неразрушающего контроля (зондирование проводится электронным пучком с энергией $0 \div 30$ eV и током порядка 10 nA) состояния поверхности и процессов, протекающих на ней, предоставляет информацию о плотности электронных состояний, их дисперсии и потенциале поверхности [6].

2. Эксперимент. Осаждение и изучение пленок производилось в сверхвысоковакуумной системе (рабочее давление $5 \cdot 10^{-8}$ Pa), позволяющей применять различные вторично-электронные методы анализа поверхности. Четырехсеточный анализатор энергии электронов позволял наряду с методом СПТ контролировать состав поверхности по Оже-спектрам. В режиме СПТ параллельный пучок электронов направлялся на изучаемую поверхность и регистрировался полный ток $I(E)$ в цепи образца как функция от энергии падающих электронов при условии полного отбора вторичных и отраженных электронов [6]. Энергия зондирующего пучка варьировалась в диапазоне $0 \div 30$ eV. Для выявления тонкой структуры регистрировалась первая производная ($S(E) = dI/dE$) от тока по энергии с использованием фазового детектора и модуляции энергии первичного пучка (1600 Hz, 0.1 eV). Электронный пучок направлялся перпендикулярно поверхности и фокусировался до диаметра $0.2 \div 0.4$ mm. Положение "первичного" пика в спектре соответствует уровню вакуума E_{vac} изучаемой поверхности. В процессе обработки поверхности он может смещаться, отражая изменение работы выхода.

Тонкая структура спектров ПТ определяется энергетической зависимостью коэффициента отражения электронов, который представляет собой сумму коэффициентов упругого и неупругого отражения. При малых энергиях первичных электронов ($E < 20 \div 25$ eV) упругую компоненту можно считать преобладающей [6–8]. Энергетическая зависимость коэффициента упругого отражения тесно связана со структурой энергетических зон в диапазоне энергий, соответствующих энергии первичных электронов [6–8]. Для случая молекулярных твердых тел, к которым относятся исследуемые вещества [9], преобладающим является механизм изменения коэффициента упругого отражения в зависимости от плотности НЭС выше уровня вакуума, соответствующей энергии первичных электронов (большое отражение в области запрещенных зон и уменьшение отражения, а следовательно и увеличение тока в цепи

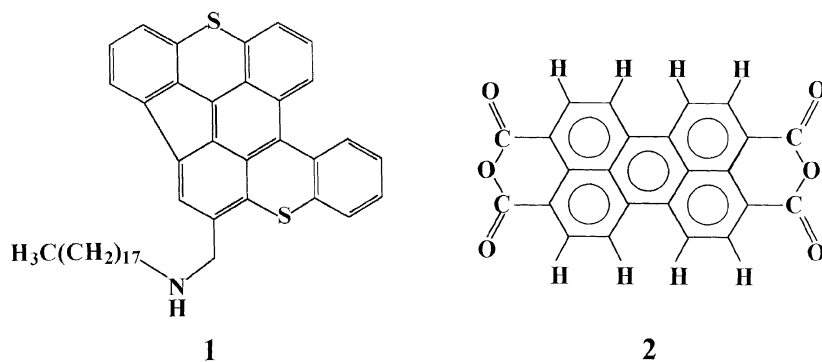


Рис. 1. Структурные формулы исследуемых молекул: 1 — CRB, 2 — PTCDA.

образца в области разрешенных состояний). Максимумы в спектре ПТ ($S(E) = dI/dE$) соответствуют энергетическому положению границ зон НЭС, а максимумы ($-dS/dE$) — энергетическому положению максимумов плотности НЭС. Таким образом, производная от спектра ПТ, взятая с противоположным знаком, оказывается более пригодной для сравнения с теоретически рассчитанной и определенной другими методами плотностью НЭС. При этом в силу слабого межмолекулярного взаимодействия твердотельный спектр электронных состояний мало отличается от молекулярного и электронная структура поверхности практически не отличается от объемной.

Перед началом напыления поверхность ZnO была очищена в высоком вакууме прогревом до 1000 К с кратковременными повышениями температуры до 1100 К. Чистота поверхности контролировалась по спектрам Оже-электронов, причем были зарегистрированы сигналы только от цинка и кислорода. Сигнал углерода лежал ниже порога чувствительности спектрометра, т. е. его интенсивность была, по крайней мере, в 100 раз меньше. Спектр полного тока ZnO соответствовал полученному в [10] для грани (0001).

Осаждение пленок производилось путем термического распыления порошков PTCDA и CRB. Структурные формулы используемых молекул приведены на рис. 1. Следует отметить, что основной их компонентой является ароматический остов, определяющий общий характер структу-

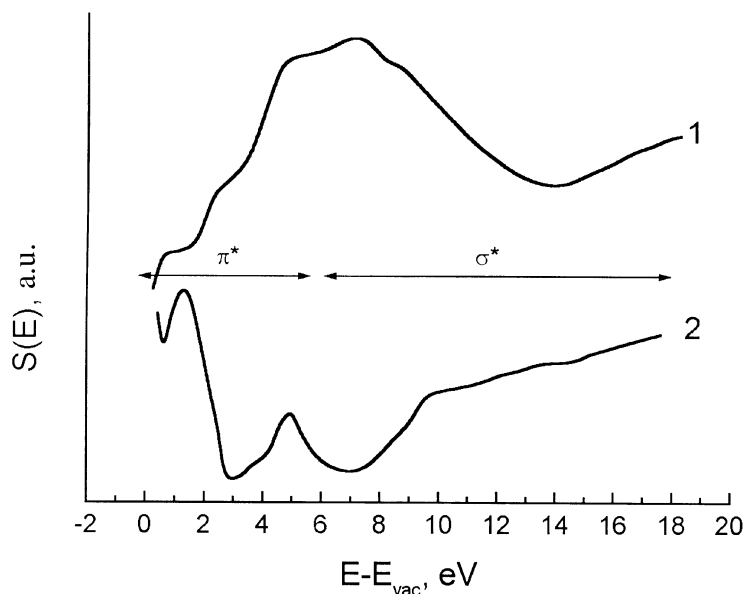


Рис. 2. Спектры полного тока CRB и PTCDA: 1 — CRB, 2 — PTCDA. Стрелки отмечают области преобладающего вклада в спектр π^* - и σ^* -орбиталей.

ры валентной зоны и зоны проводимости этих материалов. Напыление производилось из хорошо обезгаженных ячеек Кнудсена, при этом температура возгонки PTCDA составляла 600 К а CRB — 670 К. В процессе роста пленок производилась запись спектров ПТ, наблюдалось постепенное ослабление особенностей, связанных с подложкой, и нарастание особенностей, соответствующих пленкам. На начальной стадии напыления спектров никаких дополнительных особенностей не наблюдалось, что указывает на сходство электронной структуры первого слоя с таковой для твердотельной субстанции данных веществ. Такое возможно при отсутствии химической реакции между подложкой и осаждаемыми веществами. Одновременно контролировалось изменение работы выхода (по положению первичного максимума). В случае PTCDA наблюдалось увеличение работы выхода одновременно с формированием спектра, в случае CRB — уменьшение. Напыление было прекращено после того,

как спектры ПТ перестали изменяться. Полученные спектры приведены на рис. 2, кривая 1 соответствует CRB, кривая 2 — PTCDA. Основные максимумы в спектре ПТ CRB появляются при энергиях 0.8, 2.5, 5.1, 7.3 и 8.6 eV, для PTCDA характерны максимумы при 1.4, 5.0, 9.6 и 14.3 eV. Результаты для PTCDA находятся в хорошем согласии с данными, полученными в работе [11] при напылении на пассивированный кремний.

3. Обсуждение результатов. Как уже отмечалось выше, основным механизмом, ответственным за формирование спектров ПТ для молекулярных твердых тел, является изменение коэффициента упругого отражения в зависимости от плотности НЭС, расположенных выше уровня вакуума. При этом в спектрах полного тока сразу будет проявляться суммарная плотность незаполненных электронных состояний, учитывающая как вклады различных элементов, входящих в состав молекул, так и разных типов орбиталей (в случае макромолекулы преимущественно π^* - и σ^* -орбитали).

Аналогичный механизм формирования спектра ПТ был отмечен для монокристалла графита [12,13], кроме того, там было проведено разделение максимумов НЭС, обусловленных π^* - и σ^* -орбиталями. Было показано, что в области энергий ниже 6 eV преобладают π^* -, в то время как при более высоких энергиях — σ^* - (на рис. 2 эти диапазоны обозначены стрелками). Учитывая, что основой молекул, исследуемых в данной работе, является углеродное ароматическое ядро, подобное фрагменту слоя в кристалле графита, приведенное разделение максимумов НЭС на π^* - и σ^* -состояния в зависимости от энергетического положения можно использовать в качестве грубой оценки для расшифровки спектров ПТ PTCDA и CRB.

Для определения положения максимумов структуры плотности НЭС выше уровня вакуума спектр ПТ нужно продифференцировать и производную взять с противоположным знаком. Результаты такой обработки спектров приведены на рис. 3. Для PTCDA (кривая 2) максимумы плотности НЭС находятся при значениях энергии 2.5, 4.3, 5.8, 8.1, 10.6 и 14.4 eV (максимумы A, A', B, B', C и D соответственно), для CRB (кривая 1) — при 1.0, 2.8, 5.5, 7.9 и 9.6 eV.

Кривые 3–6 представляют данные о тонкой структуре края рентгеновского поглощения (NEXAFS) PTCDA, взятые из [14], которые тоже содержат информацию о плотности НЭС. Для спектров NEXAFS известно, что при нормальном падении рентгеновского пучка с наибольшей вероятностью происходит возбуждение переходов в σ^* -состояния,

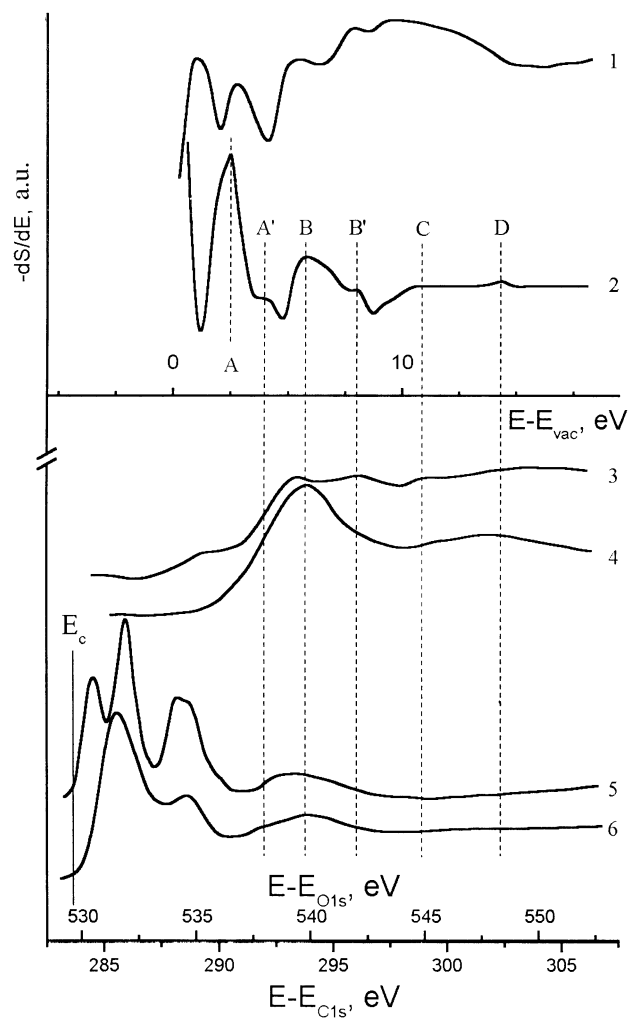


Рис. 3. Идентификация максимумов плотности НЭС выше уровня вакуума CRB и PTCD: 1 — данные СПТ CRB; 2 — данные СПТ PTCD; 3–6 — данные NEXAFS PTCD; 3 — C_{1s} , нормальное падение, 4 — O_{1s} , нормальное падение, 5 — C_{1s} , скользящее падение, 6 — O_{1s} , скользящее падение.

представленные на рис. 3 кривыми 3 и 4 [14]. Следует отметить, что структура спектра при возбуждении C_{1s} уровня (кривая 3) более богата, чем при возбуждении O_{1s} уровня (кривая 4), что указывает на различие локальной плотности НЭС в окрестностях атомов углерода и кислорода. Кривые 5 и 6, измеренные при скользящем падении возбуждающего пучка, в основном отражают структуру π^* -состояний, которые локализованы в низкоэнергетическом диапазоне [14].

Для сравнения измеренных в нашей работе спектров ПТ с данными NEXAFS привязка осей энергии производилась следующим образом: по началу поглощения рентгеновских лучей определялось положение нижнего края зоны проводимости (E_c на рис. 3), от которого уровень вакуума, являющийся началом отсчета в СПТ, отстоит на величину электронного сродства χ , равного для РТСДА 4.1 eV [9,15]. Видно, что после установления соответствия осей энергий наблюдается хорошее совпадение в положении и форме особенностей на кривых, за исключением максимумов A и A' . Из сравнения видно, что особенности B , B' , C и D имеют σ^* -природу. Максимумы A и A' , вероятно, соответствуют высоким π^* -состояниям, которые в спектрах NEXAFS оказываются смещенными ниже. Это может быть связано с влиянием на энергетическое положение орбиталей дырки в $1s$ -уровне, откуда был возбужден электрон [14,16].

Как следует из сравнения данных на рис. 3, в спектре полного тока наблюдается суммарная плотность НЭС, в то время как в NEXAFS имеются ограничения, связанные с правилами отбора. Вероятно, этим и объясняется различие в спектрах NEXAFS при возбуждении электронов из $1s$ -уровней разных элементов. При этом ввиду того, что атомы углерода в молекуле РТСДА присутствуют в различных неэквивалентных положениях, электроны имеют возможность совершать переходы в большее число орбиталей в зоне проводимости, чем и объясняется более богатая структура спектров C_{1s} NEXAFS. В то же время все максимумы, имеющиеся в C_{1s} -спектрах, имеются и в O_{1s} -спектрах, что указывает на гибридизацию орбиталей атомов кислорода и углерода, иными словами — на делокализованный характер электронных состояний в зоне проводимости.

Для CRB можно сделать предположение о π^* -природе первых двух низкоэнергетических максимумов и σ^* -природе трех остальных. Данное предположение основывается на общих рассуждениях об энергетическом положении максимумов плотности НЭС для соединений,

основой которых является ядро из ароматических углеродных колец, оказавшихся верными для случая PTCDA. Также принята во внимание форма максимумов: π^* -орбитали оказываются более узкими и четко выраженными по сравнению с σ^* -состояниями.

4. Заключение. В ходе проведенных исследований *in situ* выращенных пленок PTCDA и CRB методом спектроскопии полного тока установлено, что особенности в спектрах отражают энергетическую зависимость плотности НЭС выше уровня вакуума. Получены следующие значения энергетического положения максимумов плотности НЭС: для PTCDA — 2.5, 5.8, 10.6 и 14.4 eV, для CRB — 1.0, 2.8, 5.5, 7.9 и 9.6 eV. Произведена идентификация максимумов на имеющие π^* - и σ^* -природу. Для PTCDA выполнено сравнение с результатами NEXAFS, обнаружено хорошее соответствие. Показано, что методика СПТ предоставляет информацию о суммарной плотности НЭС выше уровня вакуума, учитывающую вклады как различных элементов, входящих в состав молекул, так и разных типов орбиталей (в случае макромолекулы преимущественно π^* - и σ^* -орбитали). Высказаны предположения о возможной природе различий результатов, даваемых этими двумя методами.

Авторы признательны D.R.T. Zahn (Tu Chemnitz) за предоставление PTCDA для проведения исследований и В.А. Новолодскому за плодотворное обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 99-03-33427) и Госпрограмме "Поверхностные атомные структуры" (проект № 4.3.99).

Список литературы

- [1] Zimmermann U., Shnitzler G., Karl N. et al. // Thin Solid Films. 1989. V. 175. P. 85–88.
- [2] Glöcker K., Seider C., Soukopp A. et al. // Surface Science. 1998. V. 405. P. 1-20.
- [3] Schaumburg K., Komolov S.A., Gerasimova N.B. et al. // Thin Solid Films. 1997. V. 299. P. 161.
- [4] Komolov A., Schaumburg K., Harrit N. // Thin Solid Films. 1997. V. 299. P. 159.
- [5] Komolov A., Schaumburg K., Monakhov V. // Phys. Low-Dim. Struct. 1999. V. 1/2. P. 135.

- [6] *Комолов С.А.* // Интегральная вторично-электронная спектроскопия поверхности. Л.: Изд. ЛГУ, 1986. 180 с.
- [7] *Komolov S.A., Strocov V.N.* // Phys. Status Solidi. 1991. V. 167. P. 605.
- [8] *Strocov V.N., Stranberg H.I.* // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 8759.
- [9] *Ishii H., Sugiyama K., Ito E.* et al. // Adv. Materials. 1999. V. 11. N 8. P. 605–625.
- [10] *Møller P.J., Komolov S.A., Lazneva E.F.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 9581–9588.
- [11] *Morozov A.O., Kampen T.U., Zahn D.R.T.* // Surf. Science. 2000. V. 446. P. 193–198.
- [12] *Dittmar-Wituski A., Naparty M., Skonieczny J.* // J. Phys. C. 1985. V. 18. P. 2563–2573.
- [13] *Shäfer I., Shlüter M., Skibowski M.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 14. P. 7763–7770.
- [14] *Taborski J., Väterlein P., Dietz H.* et al. // J. of El. Spectr. and Rel. Phen. 1995. V. 75. P. 129–147.
- [15] *Forrest S.R., Kaplan M.L., Schmidt P.H.* // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. P. 1492.
- [16] *Rosenberg R.A., Love P.J., Rehn V.* // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 6. P. 4034.