

13,17

## Электронные свойства сверхтонких пленок на основе молекул пирролофуллерена на поверхности окисленного кремния

© А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, А.А. Гавриков, А.Е. Хлопов, С.Н. Ахремчик, М.В. Зимина, Ю.А. Панина, А.В. Поволоцкий, А.С. Конев, А.Ф. Хлебников

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: akomolov07@ya.ru, a.komolov@spbu.ru

(Поступила в Редакцию 23 декабря 2013 г.

В окончательной редакции 25 февраля 2014 г.)

Приведены результаты исследования формирования интерфейса в процессе осаждения пленок на основе молекул азиридинилфенилпирролофуллерена (АФП-С<sub>60</sub>) толщиной до 8 nm на поверхность подложки окисленного кремния. Использована методика регистрации отражения от поверхности тестирующего пучка медленных электронов, реализованная в режиме спектроскопии полного тока при изменении энергии падающего электрона от 0 до 25 eV. Установлена структура максимумов в спектрах полного тока пленок АФП-С<sub>60</sub>, определен характер взаимосвязи этих максимумов с  $\pi^*$ - и  $\sigma^*$ -энергетическими зонами в исследованных материалах. В результате анализа изменения интенсивностей спектров полного тока, исходящих от осаждаемой пленки АФП-С<sub>60</sub> и от подложки (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si, обнаружено, что пленка АФП-С<sub>60</sub> формируется на ранней стадии осаждения при толщине покрытия менее одного монослоя без формирования промежуточного модифицированного органического слоя. По мере формирования интерфейса АФП-С<sub>60</sub>/(SiO<sub>2</sub>)*n*-Si происходит увеличение работы выхода поверхности на 0.7 eV, что соответствует переносу электронной плотности от подложки (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si в сторону пленки АФП-С<sub>60</sub>. Измерены спектры оптического поглощения пленок АФП-С<sub>60</sub>, проведено их сравнение со спектрами пленок незамещенного С<sub>60</sub>.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 11.38.219.2014 и РФФИ (гранты № 14-03-00087-а, 14-03-00187-а); использовано оборудование Ресурсного центра СПбГУ “Оптические и лазерные методы исследования вещества” и Ресурсного центра СПбГУ „Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники“.

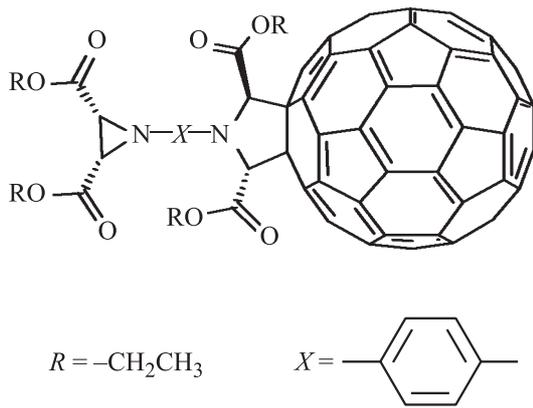
### 1. Введение

Интерес к исследованиям модификации электронных свойств полупроводниковых органических материалов обусловлен широкими возможностями их применения в качестве компонентов устройств органической электроники, в том числе устройств на основе отдельных молекул [1–6]. Модификацию органических материалов можно проводить путем введения в состав молекул поляризующих примесей [7,8], путем воздействия со стороны поверхности неорганического полупроводника [9,10], путем формирования смешанных гибридных органических материалов и tandemных структур [1,2]. В пограничных слоях гибридных материалов и на межкластерных интерфейсах может сформироваться резкий скачок электронного потенциала, что значительно увеличивает интенсивность фотовольтаического эффекта [1,2,8]. Одним из экспериментальных подходов к изучению электронных свойств органических материалов является исследование потенциального барьера и расположения максимумов плотности незаполненных электронных состояний с помощью методики отражения от поверхности тестирующего пучка медленных электронов (very low energy electron diffraction — VLEED), которую можно реализовать в режиме спектроскопии полного тока (СПТ) [11,12].

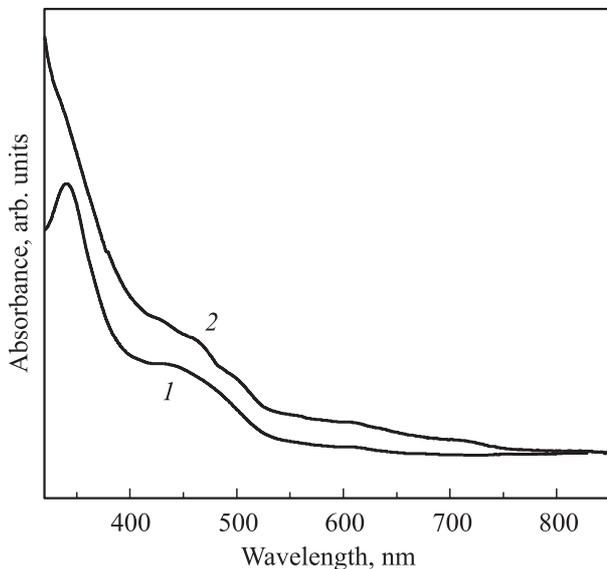
Для изучения возможностей работы электронных устройств на основе отдельных сопряженных органических молекул часто используют молекулы с концевыми заместителями на основе тиолов [13] и фуллеренов (С<sub>60</sub>) [14] ввиду возможности образования ковалентной связи между этими концевыми заместителями и атомами золота, используемого обычно в качестве материала электродов. Использование заместителей может привести к перераспределению электронной плотности в исследуемых органических молекулах, что будет сопровождаться модификацией их электронных свойств [12–15]. В настоящей работе приведены результаты исследования формирования интерфейсного потенциального барьера и низкоэнергетических электронных спектров (СПТ) при осаждении ультратонких органических пленок на основе молекул азиридинилфенилпирролофуллерена (АФП-С<sub>60</sub>) (рис. 1) [16] на поверхность окисленного кремния.

### 2. Эксперимент

В качестве подложек для нанесения пленок использовались пластины (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si, предварительно очищенные в 10% растворе HF и смеси H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. После такой процедуры очистки на поверхности кремния формируется слой оксида толщиной около 3–5 nm. С по-



**Рис. 1.** Химическая формула исследованных молекул АФП-С<sub>60</sub> [16].



**Рис. 2.** Спектры оптического поглощения исследованных пленок С<sub>60</sub> (1) и пленок АФП-С<sub>60</sub> (2).

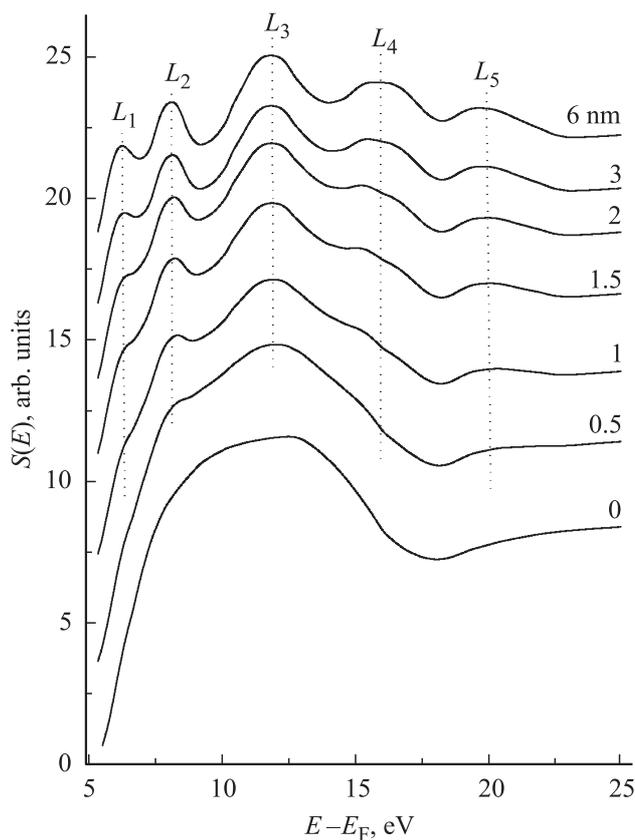
мощью Оже-электронно-спектроскопических измерений было обнаружено, что состав оксида незначительно отличался от стехиометрического. Для приготовления пленок использовался реактив АФП-С<sub>60</sub> (рис. 1), синтезированный нами согласно процедуре, описанной в работе [16]. Для формирования образцов на поверхность (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si подложки наносился слой покрытия АФП-С<sub>60</sub> путем термического осаждения в вакууме. Перед осаждением проводилось обезгаживание реактива в течение нескольких часов в вакуумной камере при базовом давлении 10<sup>-7</sup> Па и температуре 100°С. Осаждение органического материала толщиной до 6–7 нм проводилось *in situ* при скорости 0.1 нм/мин из ячейки Кнудсена непосредственно в процессе проведения измерений методом низкоэнергетической электронной спектроскопии полного тока [11,12]. Во время осаждения пленок допускалось повышение давления на порядок от базового дав-

ления в вакуумной камере. Толщина осаждаемого слоя контролировалась с помощью кварцевых микровесов, а также путем анализа степени ослабления СПТ-сигнала, исходящего от нижележащего слоя [14,17]. Для контроля оптических характеристик исследованных образцов были измерены спектры оптического поглощения пленок молекул АФП-С<sub>60</sub> и коммерчески доступных молекул С<sub>60</sub> (Sigma-Aldrich), нанесенных на подложку из кварцевого стекла, в спектральном диапазоне от 350 до 900 нм (рис. 2). Измерения проводились на спектрометре Perkin Elmer Lambda 1050. Спектры поглощения пленок С<sub>60</sub> (кривая 1) и АФП-С<sub>60</sub> (кривая 2) хорошо согласуются со спектрами поглощения толстых пленок С<sub>60</sub>, измеренными другими авторами [18]. Широкая полоса поглощения в области 450 нм соответствует синглетным переходам электронов молекулы С<sub>60</sub> в первое возбужденное состояние, в области 350 нм — во второе возбужденное состояние. В спектре поглощения АФП-С<sub>60</sub> полоса в области 350 нм не разрешается за счет сильного фундаментального поглощения компонента АФП в составе исследованной супрамолекулы.

В методике СПТ параллельный пучок электронов площадью 0.2–04 мм<sup>2</sup> направляется по нормали к исследуемой поверхности и регистрируется производная по энергии от полного тока  $S(E)$ , проходящего через образец, как функция энергии падающих электронов, которую варьируют в пределах от 0 до 20 эВ [14,17]. Значение потенциала поверхности относительно уровня Ферми системы  $E_{vac} - E_F$  с помощью СПТ регистрируется как первичный максимум, появление которого соответствует процессу порогового нарастания проходящего тока при условии совпадения потенциала поверхности с потенциалом катода электронной пушки. Поэтому с учетом калибровки инструмента на известной поверхности (такой как, например, поверхность свеженанпыленного при давлении 10<sup>-8</sup> Па золота) в СПТ имеется возможность определять работу выхода ( $E_{vac} - E_F$ ) исследуемой поверхности. Тонкая структура спектра полного тока (ТССПТ) наблюдается при энергиях выше потенциала поверхности. Ранее теоретически и экспериментально было показано, что в случае органических полупроводниковых материалов максимумы ТССПТ соответствуют нижним границам особенностей плотности незаполненных электронных состояний (density of the unoccupied electronic states — DOUS) [19–22].

### 3. Результаты и обсуждение

Исследование формирования интерфейсов проводилось при термическом осаждении в вакууме пленок АФП-С<sub>60</sub> толщиной до 10 нм на поверхность (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si. Результаты формирования ТССПТ представлены на рис. 3. ТССПТ, измеренная без органического покрытия, исходящая от подложки, характерна для поверхности (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si и наблюдалась ранее для других образцов (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si [12,17,23]. ТССПТ подложки затухала в про-

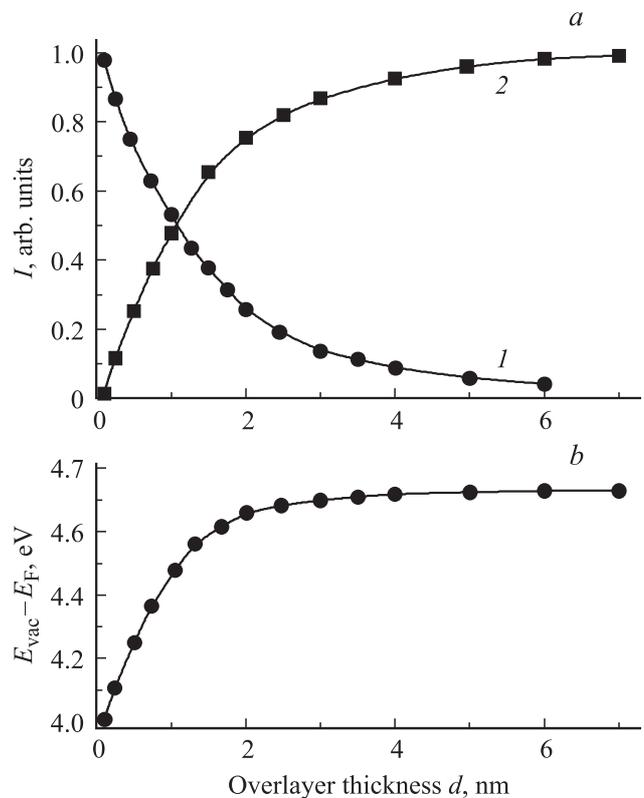


**Рис. 3.** ТССПТ в процессе осаждения покрытия АФП-С<sub>60</sub> на подложку (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si. L<sub>1</sub>–L<sub>5</sub> — максимумы ТССПТ, характерные для пленок АФП-С<sub>60</sub>. Около кривых указана толщина покрытия АФП-С<sub>60</sub>.

цессе осаждения пленки, при этом нарастала интенсивность новой ТССПТ (рис. 3). При толщине пленки АФП-С<sub>60</sub> 6 nm сформировалась стабильная ТССПТ поверхности с характерными максимумами L<sub>1</sub>–L<sub>5</sub>, расположенными при энергиях 6.0, 8.0, 12.0, 16.0 и 23.0 eV (рис. 3). Наблюдаемая ТССПТ не изменялась при увеличении толщины пленки АФП-С<sub>60</sub> до 8–10 nm, после чего возникали искажения вследствие зарядки поверхности под действием падающего электронного пучка. Характер наблюдаемых максимумов ТССПТ пленок АФП-С<sub>60</sub> можно определить по аналогии с характером максимумов для пленок фуллеренов и их производных, достаточно детально исследованных в литературе [15,24,25]. Максимумы ТССПТ L<sub>3</sub>–L<sub>5</sub> при энергиях 12.0, 16.0 и 23.0 eV (рис. 3) по энергетическому положению соответствуют границе зон незаполненных состояний  $\sigma_{C-C}^*$  и  $\sigma_{C=C}^*$ , наблюдаемых в конденсированном бензоле и фуллеренах [24,25]. А максимумы ТССПТ L<sub>1</sub> и L<sub>2</sub> пленок в энергетическом диапазоне от 5 до 10 eV над уровнем E<sub>F</sub> соответствуют зонам  $\pi^*$  электронных состояний [15,24,25].

Для дальнейшего анализа рассмотрим более детально изменения интенсивностей максимумов ТССПТ органического покрытия и подложки, наблюдаемые в процессе

осаждения (рис. 4, а). Сигнал ТССПТ формируется в приповерхностной области образца с толщиной, равной половине длины свободного пробега электронов  $\lambda$  при данной энергии падающего электрона [11,23], при выполнении условий формирования сплошного напыляемого органического покрытия и малозначительного изменения ТССПТ граничащих слоев в результате взаимодействия осаждаемой пленки и подложки. Интенсивность ТССПТ напыленного слоя (подложки) возрастает (спадает) экспоненциально при увеличении толщины  $d$  напыленного слоя [11,23]. Показатель экспоненциального изменения интенсивности определяется выражением  $-2d/\lambda$  [11,23]. В качестве оценки интенсивности ТССПТ сигнала, исходящего от подложки, удобно выбрать разницу между высотой максимума при 13 eV и минимума, расположенного при 17.5 eV (рис. 3). Интенсивность ТССПТ подложки (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si (рис. 4, а, кривая 1) уменьшается по экспоненциальному закону с увеличением толщины покрытия АФП-С<sub>60</sub>, что свидетельствует о равномерном формировании сплошного органического покрытия [11,23]. Нарастание интенсивности ТССПТ пленки АФП-С<sub>60</sub> удобно оценивать по интенсивности наиболее отчетливого максимума L<sub>3</sub> (рис. 4, а, кривая 2). Величина  $\lambda$  в органических материалах при энергии



**Рис. 4.** Анализ процессов при формировании интерфейса АФП-С<sub>60</sub>/(SiO<sub>2</sub>)*n*-Si. а) — уменьшение интенсивности ТССПТ подложки (1) и нарастание интенсивности ТССПТ пленки АФП-С<sub>60</sub> (2). б) — изменение положения уровня вакуума E<sub>vac</sub> относительно E<sub>F</sub> в зависимости от толщины покрытия АФП-С<sub>60</sub>.

электрона 12 eV выше уровня  $E_F$  составляет приблизительно 3 nm [26,27]. ТССПТ пленки АФП-С<sub>60</sub> достигает насыщения при толщине покрытия 6–7 nm (рис. 4, а, кривая 2). Заметим, что размеры исследованных молекул составляют не менее 0.7 nm — характерного диаметра С<sub>60</sub>. ТССПТ осаждаемой пленки АФП-С<sub>60</sub> начинает формироваться на ранней стадии осаждения при усредненной толщине покрытия менее 0.5 nm, т.е. при толщине покрытия менее одного монослоя (рис. 4, а, кривая 2). Это наблюдение соответствует тому, что влияние подложки (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si не приводит к изменению электронной структуры незаполненных состояний пленки АФП-С<sub>60</sub>. Аналогичный результат был получен нами и другими авторами при исследовании ряда органических пленок на поверхности подложки (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si [23,28].

Путем регистрации энергетического положения первичного СПТ-пика проведен анализ структуры интерфейсного барьера в пограничной области при осаждении пленок АФП-С<sub>60</sub> на поверхность (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si. Значение  $E_{vac}-E_F$  для подложки (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si было установлено как  $4.0 \pm 0.1$  eV, что является характерным значением работы выхода для этой поверхности [17,23,28]. При осаждении пленки АФП-С<sub>60</sub> значения  $E_{vac}-E_F$  увеличивались монотонно до  $4.7 \pm 0.1$  eV (рис. 4, б). Увеличение работы выхода при осаждении пленки соответствует переносу отрицательного заряда в органическую пленку из подложки. Известно, что фуллерены выступают в роли акцептора электронов по отношению к ряду поверхностей полупроводниковых материалов [14,15]. Это хорошо согласуется с результатами работы [29], в которой упоминалось об увеличении работы выхода пленок малых органических молекул при введении электрон-притягивающих заместителей. Наиболее значительное изменение работы выхода происходит при увеличении органического покрытия до 2 nm, когда ТССПТ осаждаемой пленки еще не была полностью сформирована (рис. 4, б). Одновременно с наблюдаемым изменением значений работы выхода существенных изменений энергетического положения максимумов ТССПТ подложки и ТССПТ пленки не наблюдалось. Это обстоятельство свидетельствует о том, что изменение потенциала поверхности вызвано главным образом изменением работы выхода поверхности вследствие изменения состава поверхностного слоя в процессе нанесения органического материала на подложку. О формировании относительно резкой границы толщиной 1–2 nm, аналогичной исследованному случаю интерфейса пленки АФП-С<sub>60</sub> с поверхностью (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si, сообщалось и другими авторами для ряда интерфейсов органических пленок с поверхностями твердых тел [30].

#### 4. Заключение

Исследованы закономерности формирования структуры электронных спектров и пограничного потенциального барьера в процессе осаждения пленок АФП-С<sub>60</sub>

толщиной до 8 nm на поверхность (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si с помощью методики низкоэнергетической электронной спектроскопии полного тока. Впервые установлена структура максимумов ТССПТ для пленок АФП-С<sub>60</sub>. Обнаруженные максимумы ТСПТ при энергиях в диапазоне от 12 до 20 eV над уровнем  $E_F$  следует связывать с границами  $\sigma^*$ -зон электронных состояний, а максимумы ТССПТ в энергетическом диапазоне от 5 до 10 eV над уровнем  $E_F$  — с границами  $\pi^*$ -энергетических зон в исследованных пленках АФП-С<sub>60</sub>. ТССПТ осаждаемой пленки АФП-С<sub>60</sub> начинает формироваться на ранней стадии осаждения при усредненной толщине покрытия менее 0.5 nm и достигает насыщения при толщине покрытия 6–7 nm. По мере формирования интерфейса АФП-С<sub>60</sub>/(SiO<sub>2</sub>)*n*-Si происходит увеличение работы выхода поверхности на 0.7 eV, что соответствует переносу электронной плотности от подложки (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si в сторону пленки АФП-С<sub>60</sub>. Наиболее значительное изменение работы выхода от 4.0 до 4.6 eV в пограничной области АФП-С<sub>60</sub>/(SiO<sub>2</sub>)*n*-Si происходит при изменении толщины покрытия АФП-С<sub>60</sub> от 0 до 2 nm.

#### Список литературы

- [1] J. Jo, J.-R. Pouliot, D. Wynands, S.D. Collins, J.Y. Kim, T.L. Nguyen, H.Y. Woo, Y. Sun, M. Leclerc, A.J. Heeger. *Adv. Mater.* **25**, 34, 4783 (2013).
- [2] А.Н. Алешин. *УФН* **183**, 6, 5 (2013).
- [3] I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov, E.V. Maraeva, S.S. Karpova, O.A. Alexandrova, N.I. Alekseyev, V.V. Kuznetsov, G. Olchovik, K.N. Semenov, A.V. Startseva, A.V. Sitnikov, J.M. Olchovik. *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 2, 433 (2012).
- [4] S.A. Pshenichnyuk, N.L. Asfandiarov, A.V. Kukhta. *Phys. Rev. A* **86**, 052 710 (2012).
- [5] С.С. Карпова, В.А. Мошников, А.И. Максимов, С.В. Мякин, Н.Е. Казанцева. *ФТП* **47**, 8, 1026 (2013).
- [6] O.V. Gutsul, M.V. Shaplavskiy, V.Z. Slobodyan. *J. Nano- and Electronic Phys.* **4**, 3, 03 008 (2012).
- [7] M. Marks, S. Sachs, C.H. Schwalb, A. Scholl, U. Hofer. *J. Chem. Phys.* **139**, 12, 124 701 (2013).
- [8] J.L. Bredas, A.J. Heeger. *Chem. Phys. Lett.* **217**, 507 (1994).
- [9] S. Godlewski, M. Szymanski. *Int. J. Mol. Sci.* **14**, 2, 2946 (2013).
- [10] L. Grządziel, M. Krzywiecki, H. Peisert, T. Chassé, J. Szuber. *Org. Electron.* **13**, 10, 1873 (2012).
- [11] A.S. Komolov, P.J. Møller, E.F. Lazneva. *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* **131–132**, 67 (2003).
- [12] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik, N.S. Chepilko, A.A. Gavrikov. *J. Phys. Chem. C* **117**, 24, 12 633 (2013).
- [13] A. Danilov, S. Kubatkin, S. Kafanov, P. Hedegard, N. Stühr-Hansen, K. Moth-Poulsen, T. Bjørnholm. *Nano Lett.* **8**, 1 (2008).
- [14] J.K. Sørensen, J. Fock, A.H. Pedersen, A.B. Petersen, K. Jennum, K. Bechgaard, K.Kilså, V. Geshkin, J. Cornil, T. Bjørnholm, M.B. Nielsen. *J. Org. Chem.* **76**, 1, 245 (2011).
- [15] D. Friedrich, K. Henkel, M. Richter, D. Schmeisser. *BioNanoSci.* **1**, 4, 218 (2011).
- [16] A.S. Konev, A.F. Khlebnikov, H. Frauendorf. *J. Org. Chem.* **76**, 15, 6218 (2011).

- [17] A.S. Komolov, S.N. Akhremtchik, E.F. Lazneva. *Spectrochim. Acta A* **798**, 708 (2011).
- [18] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. Academic Press, San Diego (1996), Ch. 13. P. 464.
- [19] I. Bartos. *Progr. Surf. Sci.* **59**, 197 (1998).
- [20] С.А. Пшеничнюк, А.В. Кухто, И.Н. Кухто, А.С. Комолов. *ЖТФ* **81**, 6, 8 (2011).
- [21] S.A. Pshenichnyuk, A.S. Komolov. *J. Phys. Chem. A* **116**, 1, 761 (2012).
- [22] A. Modelli, S.A. Pshenichnyuk. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 5, 1588 (2013).
- [23] A.S. Komolov, P.J. Møller. *Synth. Met.* **128**, 205 (2002).
- [24] J.G. Chen. *Surf. Sci. Rep.* **30**, 1–3, 1 (1997).
- [25] J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer, Berlin (2003). 408 p.
- [26] С.А. Комолов, Э.Ф. Лазнева, А.С. Комолов. *Письма в ЖТФ* **29**, 23, 13 (2003).
- [27] T. Graber, F. Forster, A. Schoell, F. Reinert. *Surf. Sci.* **605**, 878 (2011).
- [28] V. Papaefthimiou, A. Siokou, S. Kennou. *Surf. Sci.* **569**, 207 (2004).
- [29] A.P. Hitchcock, P. Fischer, A. Gedanken, M.B. Robin. *J. Phys. Chem.* **91**, 531 (1987).
- [30] L. Yan, Y. Gao. *Thin Solid Films* **417**, 101 (2002).