

## Прохождение электронов низких энергий через ультратонкие слои оксида фталоцианина олова

© А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, Ю.А. Панина,  
А.В. Барамыгин, Я.В. Ахремчик, А.В. Поволоцкий

Санкт-Петербургский государственный университет,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: a.komolov@spbu.ru

(Поступила в Редакцию 4 июня 2014 г.)

Приведены результаты исследования прохождения электронов низких энергий через пленки оксида фталоцианина олова (IV) (SnOPc) толщиной до 8 nm на поверхности подложки окисленного кремния. Использована методика регистрации отражения от поверхности тестирующего пучка медленных электронов, реализованная в режиме спектроскопии полного тока (СПТ) при изменении энергии падающего пучка электронов от 0 до 25 eV. Установлена структура максимумов в спектрах полного тока пленок SnOPc, проведен анализ изменения интенсивностей максимумов спектров полного тока, исходящих от осаждаемой пленки SnOPc и от подложки (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si в процессе увеличения толщины органического покрытия до 8 nm. При таком увеличении толщины органического покрытия происходит увеличение работы выхода поверхности на 0.7 eV, что соответствует переносу электронной плотности от подложки (SiO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-Si к пленке SnOPc. Измерены спектры оптического поглощения пленок SnOPc. Проведено сравнение спектров поглощения и спектров, измеренных методом СПТ, для пленок SnOPc и пленок молекул бескислородного металлофталоцианина.

Работа выполнена при поддержке грантов СПбГУ 11.38.219.2014 и РФФИ (№ 14-03-00087а); использовано оборудование ресурсного центра СПбГУ „Оптические и лазерные методы исследования вещества“.

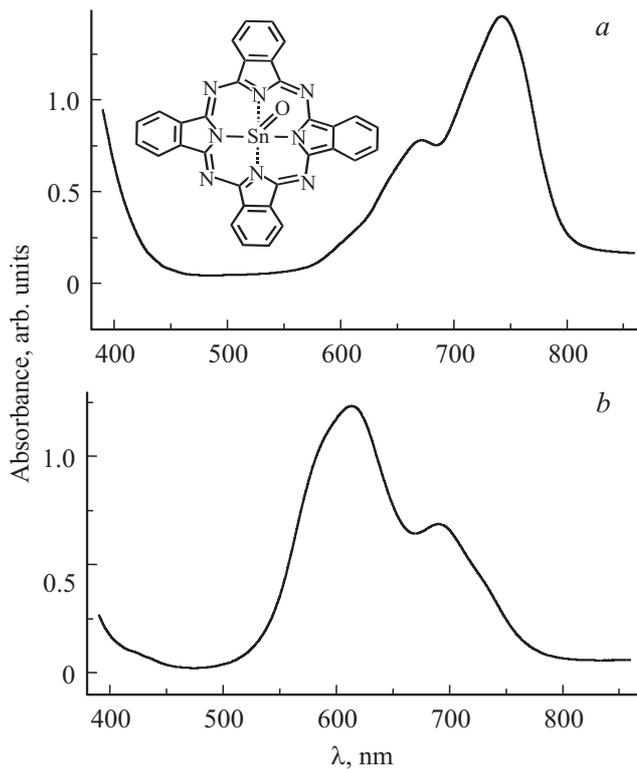
### 1. Введение

Электронные свойства ультратонких пленок и кластеров молекул фталоцианинов на поверхности твердых тел представляют интерес для исследований в связи с возможностью их использования в устройствах органической электроники [1,2]. Воздействие со стороны поверхности неорганического полупроводника или введение в состав молекул поляризующих заместителей может привести к изменению положения энергетических уровней в органическом материале [1,3–5]. Особого внимания заслуживают фталоцианины, замещенные электрон-притягивающими функциональными группами, такие как (гексадекафторо-) фталоцианин меди (F<sub>16</sub>-CuPc) и фталоцианин оксида олова (IV) (SnOPc) [6,7]. Введение электрон-притягивающих заместителей, например фторирование, приводит к понижению энергетических уровней в органическом материале [2,8]. При исследованиях характеристик органических полевых транзисторов на основе пленок SnOPc были продемонстрированы их долговременная стабильность при хранении на воздухе и достаточно высокие значения подвижности носителей заряда: 0.44 cm<sup>2</sup>/(V · s) [7]. Кислородзамещенный фталоцианин олова (SnOPc) можно рассматривать как материал, аналогичный композитам на основе органического компонента и металлоксидного компонента, активно исследуемым на предмет применения в качестве активных элементов химических сенсоров, фотовольтаических ячеек и других устройств органической электроники [9–13]. В настоящей рабо-

те приведены результаты исследований интерфейсов ультратонких пленок фталоцианина оксида олова (IV) SnOPc на поверхности окисленного кремния, проведенных 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) [14].

### 2. Эксперимент

Реактив фталоцианина оксида олова (IV) SnOPc (вставка на рис. 1), доступный коммерчески (Sigma-Aldrich), использовался для приготовления пленок. Обезгаживание реактива SnOPc проводилось *in situ* в течение нескольких часов в вакуумной камере при базовом давлении 10<sup>-6</sup> Pa и температуре 100°C. Для контроля оптических характеристик был измерен спектр оптического поглощения пленок SnOPc в сравнении со спектром поглощения пленок фталоцианина меди (CuPc) (Sigma-Aldrich) толщиной около 200 nm, нанесенных на подложку из кварцевого стекла, в спектральном диапазоне от 400 до 850 nm (рис. 1). Измерения проводились на спектрометре Perkin Elmer Lambda 1050. Спектры поглощения пленок SnOPc (рис. 1, a) и CuPc (рис. 1, b) хорошо согласуются со спектрами поглощения пленок фталоцианинов, измеренными другими авторами [15]. Максимум при 700 nm в спектрах поглощения пленок CuPc (рис. 1, b) характерен для межзонных пере-



**Рис. 1.** Спектры оптического поглощения исследованных пленок SnOPc (a) и пленок CuPc (b). На вставке показана химическая формула молекул SnOPc.

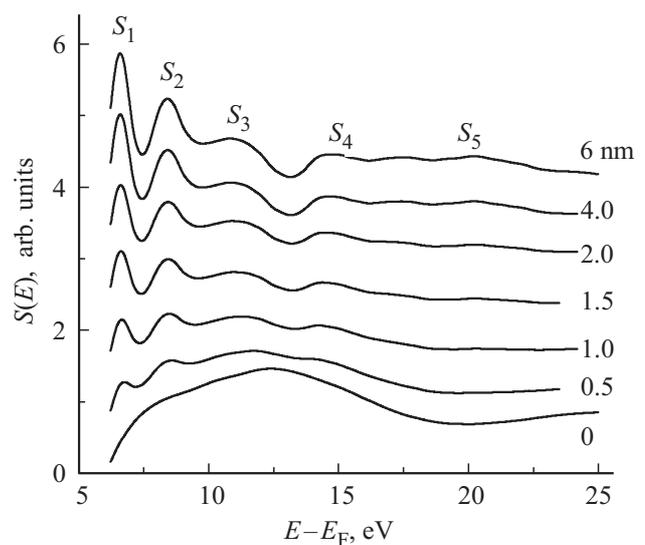
ходов, а по его длинноволновому краю ширину оптической запрещенной зоны оценивают как 1.7–1.8 eV [15]. Положение края оптического поглощения в пленках SnOPc (рис. 1, a) сдвинуто на 30–50 nm в сторону больших длин волн, и ширину оптической запрещенной зоны в пленках SnOPc можно оценить как 1.6–1.7 eV [15].

В качестве подложек для нанесения пленок при исследованиях VLEED-СПТ 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 кремния толщиной около 3–5 nm с составом, близким к стехиометрическому [16]. Для формирования образцов пленок органический материал толщиной до 8 nm наносился на поверхность подложки со скоростью примерно 0.1 nm/min путем термического осаждения в вакууме непосредственно в процессе проведения измерений VLEED-СПТ [14,16,17]. Во время осаждения пленок допускалось повышение давления на порядок от базового давления 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]. В методике СПТ параллельный пучок электронов с площадью поперечного сечения 0.2–0.4 mm<sup>2</sup> направляется по нормали к исследуемой поверхности и регистрируется производная по энергии от полного

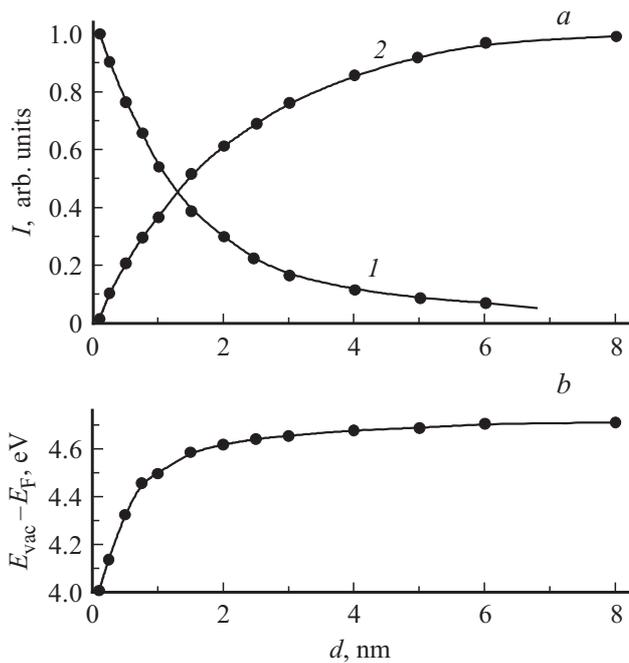
тока  $S(E)$ , проходящего через образец, как функция энергии падающих электронов, которую варьируют в диапазоне от 0 до 25 eV [14,17]. СПТ предоставляет возможность определять работу выхода исследуемой поверхности относительно уровня Ферми системы ( $E_{vac}-E_F$ ) с учетом калибровки инструмента [14]. Было показано, что максимумы тонкой структуры в спектрах полного тока (ТССПТ) в случае органических полупроводниковых материалов соответствуют нижним границам особенностей плотности незаполненных электронных состояний (density of the unoccupied electronic states — DOUS) [18–20].

### 3. Результаты и обсуждение

Результаты формирования ТССПТ пленок SnOPc в процессе их осаждения на поверхность (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si представлены на рис. 2. ТССПТ, измеренная при толщине органического покрытия 0 nm, исходящая от подложки, характерна для поверхности (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si и наблюдалась ранее для других образцов (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si [14]. ТССПТ подложки затухала в процессе осаждения пленки, при этом нарастала интенсивность новой ТССПТ, и при толщине пленки SnOPc 6 nm сформировалась стабильная ТССПТ поверхности с характерными максимумами  $S_1-S_5$ , расположенными при энергиях 6.5, 8.5, 11.0, 14.5 и 20.0 eV (рис. 2). Наблюдаемая ТССПТ не изменялась при увеличении толщины пленки SnOPc до 8–10 nm, после чего в спектрах возникали искажения вследствие зарядки поверхности под действием падающего электронного пучка. Рассмотрим детально изменения интенсивностей максимумов ТССПТ пленки SnOPc и кремниевой подложки, наблюдаемые в процессе осажде-



**Рис. 2.** ТССПТ в процессе осаждения покрытия SnOPc на подложку (SiO<sub>2</sub>)*n*-Si.  $S_1 - S_5$  — максимумы ТССПТ, характерные для пленок SnOPc. Около кривых указана соответствующая толщина покрытия SnOPc.



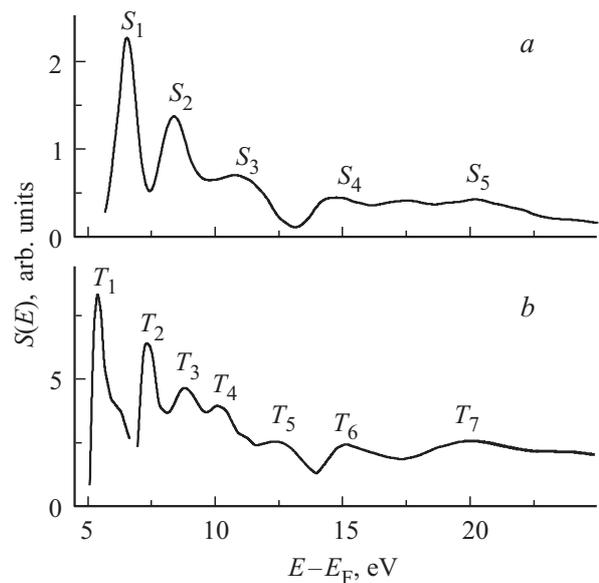
**Рис. 3.** Анализ процессов, происходящих при формировании интерфейса SnOPc ( $\text{SiO}_2$ ) $n$ -Si. *a* — уменьшение интенсивности ТССПТ подложки (1) и нарастание интенсивности ТССПТ пленки SnOPc (2); *b* — изменение положения уровня вакуума  $E_{\text{vac}}$  относительно  $E_F$  в зависимости от толщины органического покрытия SnOPc.

ния (рис. 3, *a*). При выполнении условий формирования сплошного напыляемого органического покрытия и малозначительного изменения ТССПТ граничащих слоев в результате взаимодействия в пограничной области было показано, что интенсивность ТССПТ напыленного слоя (подложки) возрастает (спадает) экспоненциально при увеличении толщины напыленного слоя ( $d$ ) [17,21]. Показатель экспоненциального изменения интенсивности дается выражением  $-2d/L$  [21], где  $L$  — длина свободного пробега электронов (ДСПЭ) при данной энергии падающего электрона. В качестве оценки интенсивности ТССПТ сигнала, исходящего от подложки ( $\text{SiO}_2$ ) $n$ -Si, удобно выбрать интенсивность максимума, на 13 eV отстоящего от уровня минимума, расположенного при 17.5 eV (рис. 2). При энергии электрона на 13 eV выше уровня  $E_F$  ДСПЭ составляет приблизительно 3 nm [21,22]. Интенсивность ТССПТ подложки ( $\text{SiO}_2$ ) $n$ -Si (рис. 3, *a*, кривая 1) уменьшается по экспоненциальному закону, что свидетельствует о равномерном формировании сплошного органического покрытия [14,17,21]. Для анализа увеличения интенсивности ТССПТ пленки удобно выбрать один из наиболее отчетливых максимумов  $S_2$  (рис. 2) при энергии на 8.5 eV выше  $E_F$ . ДСПЭ в этом случае составляет примерно 4.0 nm [21,22]. ТССПТ осаждаемой пленки SnOPc начинает формироваться на ранней стадии осаждения при усредненной толщине покрытия менее 0.5 nm (рис. 3, *a*, кривая 2). Это наблюдение соответствует тому, что влияние подложки ( $\text{SiO}_2$ ) $n$ -

Si не приводит к изменению электронной структуры незаполненных состояний пленки SnOPc. Аналогичный результат был получен нами и другими авторами при исследованиях ряда органических пленок на поверхности подложки ( $\text{SiO}_2$ ) $n$ -Si [1,14].

В процессе осаждения пленок SnOPc на поверхность ( $\text{SiO}_2$ ) $n$ -Si проведен анализ структуры интерфейсного барьера путем регистрации энергетического положения первичного СПТ-пика. Значение  $E_{\text{vac}} - E_F$  для подложки ( $\text{SiO}_2$ ) $n$ -Si было установлено как  $4.0 \pm 0.1$  eV, что является характерным значением работы выхода для этой поверхности [1,14]. При осаждении SnOPc значения  $E_{\text{vac}} - E_F$  увеличивались монотонно до  $4.7 \pm 0.1$  eV (рис. 3, *b*). Увеличение работы выхода при осаждении пленки соответствует переносу отрицательного заряда в органическую пленку из подложки. Наиболее значительное изменение работы выхода происходит при увеличении органического покрытия до 2 nm, когда ТССПТ осаждаемой пленки еще не была полностью сформирована (рис. 3, *b*), что наблюдалось и другими авторами для ряда интерфейсов органических пленок [23,24]. Одновременно с изменением значений работы выхода существенных изменений энергетического положения максимумов ТССПТ подложки и ТССПТ пленки SnOPc не наблюдалось. Это 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.

Молекула SnOPc (вставка на рис. 1) является металлофталоцианином со введенным в состав молекулы атомом кислорода. Последний является достаточно сильным электрон-притягивающим элементом, а поляризующие заместители часто используются для целенаправ-



**Рис. 4.** *a*) ТССПТ пленок SnOPc толщиной 6 nm с характерными максимумами  $S_1 - S_5$  (см. рис. 2). *b*) ТССПТ пленок CuPc толщиной 6 nm, построенная по результатам работы [25].

ленной модификации электронных свойств органических материалов [2,4,6,7]. Поэтому целесообразно сравнить ТССПТ пленок SnOPc с ТССПТ пленок какого-либо другого металлофталоцианина, например фталоцианина меди (CuPc). ТССПТ пленок SnOPc обладает характерными максимумами  $S_1-S_5$  (рис. 4, *a*), ТССПТ пленок CuPc с основными максимумами  $T_1-T_7$ : 5.5, 7.5, 9.0, 10.0, 12.0, 15.0 и 20 eV (рис. 4, *b*) построена на основе данных, полученных нами ранее в работе [25]. Характер наблюдаемых максимумов ТССПТ пленок CuPc был определен ранее [25] по аналогии с характером максимумов для пленок конденсированного бензола и его производных, достаточно детально исследованных в литературе [26]. Максимумы  $T_6$  и  $T_7$  (рис. 4, *b*) по энергетическому положению соответствуют зонам незаполненных состояний  $\sigma_{(C-C)}^*$  конденсированного бензола. Максимумы  $T_3-T_5$  имеют  $\sigma_{(C-C)}^*$ -характер. Максимумы  $T_1$  и  $T_2$  связывают с границами  $\pi^*$ -состояний в пленках CuPc [25]. При сравнении ТСПТ пленок CuPc (рис. 4, *b*) и SnOPc (рис. 4, *a*) можно заметить следующие закономерности. В области энергий выше 13 eV энергетическое положение максимумов  $S_4$  и  $S_5$  пленки SnOPc хорошо согласуется с энергетическим положением максимумов  $T_6$  и  $T_7$  пленки CuPc. В этом энергетическом диапазоне существенных различий в спектрах не наблюдается. В энергетическом диапазоне на 8–13 eV выше  $E_F$  расположены максимумы  $T_3-T_5$  пленки CuPc, которые связывают с границами  $\sigma_{(C-C)}^*$ -максимумов плотности незаполненных электронных состояний [25]. В этом же энергетическом диапазоне находится максимум  $S_3$  пленки SnOPc (рис. 4, *a*). Максимумы  $S_1$  и  $S_2$  пленки SnOPc (рис. 4, *a*) сдвинуты на 1–2 eV в сторону больших энергий электрона относительно максимумов  $T_1$  и  $T_2$  пленки CuPc (рис. 4, *b*) соответственно. При этом максимум  $S_1$  (рис. 4, *a*) находится в энергетическом диапазоне, характерном для  $\pi^*$ -максимумов  $T_1$  и  $T_2$  (рис. 4, *b*). Максимум  $S_2$  находится на границе этого диапазона, поэтому для определения его природы необходимо провести дополнительный анализ.

#### 4. Заключение

Исследованы закономерности формирования спектров полного тока и пограничного потенциального барьера при прохождении электронов низких энергий через пленки оксида фталоцианина олова (IV) SnOPc толщиной до 8 nm на поверхности  $(SiO_2)_n$ -Si. Впервые установлена структура максимумов в спектрах полного тока пленок SnOPc. По мере формирования интерфейса SnOPc/ $(SiO_2)_n$ -Si в процессе увеличения толщины органического покрытия до 8 nm происходит увеличение работы выхода поверхности на 0.7 eV, что соответствует переносу электронной плотности от подложки  $(SiO_2)_n$ -Si к пленке SnOPc. Анализ спектров оптического поглощения пленок SnOPc и пленок молекул бескислородного металлофталоцианина — фталоцианина меди —

показал, что ширина запрещенной зоны в случае пленок SnOPc имеет меньшее значение, чем в случае пленок фталоцианина меди. При сравнении спектров полного тока пленок CuPc и SnOPc показано, что в энергетическом диапазоне на 13–23 eV выше  $E_F$  существенных различий не наблюдается, а в энергетическом диапазоне на 6–13 eV выше  $E_F$  различия в спектрах пленок CuPc и SnOPc существенны.

#### Список литературы

- [1] L. Grzadziel, M. Krzywiecki, H. Peisert, T. Chassé, J. Szuber. *Org. Electron.* **13**, 10, 1873 (2012).
- [2] J. Ren, Sh. Meng, Y.-L. Wang, X.-C. Ma, Q.-K. Xue, E. Kaxiras. *J. Chem. Phys.* **134**, 194 706 (2011).
- [3] M. Marks, S. Sachs, C.H. Schwalb, A. Schöll, U. Höfer. *J. Chem. Phys.* **139**, 12, 124 701 (2013).
- [4] J.L. Brédas, A.J. Heeger. *Chem. Phys. Lett.* **217**, 507 (1994).
- [5] S. Godlewski, M. Szymonski. *Int. J. Molec. Sci.* **14**, 2, 2946 (2013).
- [6] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, С.А. Пшеничнюк, А.А. Гавриков, Н.С. Чепилко, А.А. Томилов, Н.Б. Герасимова, А.А. Лезов, П.С. Репин. *ФТП* **47**, 7, 948 (2013).
- [7] D. Song, F. Zhu, B.Yu, L. Huang, Y. Geng, D. Yan. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 143 303 (2008).
- [8] F. Babudri, G.M. Farinola, F. Naso, R. Ragni. *Chem. Commun.* **10**, 1003 (2007).
- [9] S. Bubel, A. Ringk, P. Strohrriegel, R. Schmechel. *Physica E* **44** 10, 2124 (2012).
- [10] С.С. Карпова, В.А. Мошников, А.И. Максимов, С.В. Мянкин, Н.Е. Казанцева. *ФТП* **47**, 8, 1022 (2013).
- [11] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov, A.N. Titkov. *Org. Electron.* **12**, 8, 1285 (2011).
- [12] F. Meng, X. Yan, Y. Zhu, P. Si. *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 179 (2013).
- [13] A. Modelli, D. Jones, S.A. Pshenichnyuk. *J. Phys. Chem. C* **114**, 1725 (2010).
- [14] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik, N.S. Chepilko, A.A. Gavrikov. *J. Phys. Chem. C* **117**, 24, 12 633 (2013).
- [15] S. Qu, Y. Gao, C. Zhao. *Chem. Phys. Lett.* **367**, 767 (2003).
- [16] A.S. Komolov, P.J. Moeller. *Appl. Surf. Sci.* **212–213**, 497 (2003).
- [17] A.S. Komolov, P.J. Moeller. *Coll. Surf. A* **239**, 49 (2004).
- [18] I. Bartos. *Progr. Surf. Sci.* **59**, 197 (1998).
- [19] С.А. Пшеничнюк, А.В. Кухто, И.Н. Кухто, А.С. Комолов. *ЖТФ* **81**, 6, 8 (2011).
- [20] S.A. Pshenichnyuk, A.S. Komolov. *J. Phys. Chem. A* **116**, 1, 761 (2012).
- [21] С.А. Комолов, Э.Ф. Лазнева, А.С. Комолов. *Письма в ЖТФ* **29**, 23, 13 (2003).
- [22] T. Graber, F. Forster, A. Schoell, F. Reinert. *Surf. Sci.* **605**, 878 (2011).
- [23] L. Yan, Y. Gao. *Thin Solid Films* **417**, 101 (2002).
- [24] I. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, A. Kahn. *Appl. Surf. Sci.* **166**, 354 (2000).
- [25] A.S. Komolov, S.N. Akhremtchik, E.F. Lazneva. *Spectrochim. Acta A* **798**, 708 (2011).
- [26] Y. Stöhr. *NEXAFS spectroscopy*. Springer, Berlin (2003).