

Структура вакантных электронных состояний поверхности окисленного германия при осаждении пленок перилена-тетракарбонического диангидрида

© А.С. Комолов¹, Э.Ф. Лазнева¹, Н.Б. Герасимова¹, Ю.А. Панина¹,
А.В. Барамыгин¹, Г.Д. Зашихин¹, С.А. Пшеничнюк^{1,2}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

² Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН,
Уфа, Россия

E-mail: a.komolov@spbu.ru

(Поступила в Редакцию 8 июля 2015 г.)

Приведены результаты исследования пограничного потенциального барьера и вакантных электронных состояний в энергетическом диапазоне от 5 до 20 eV выше уровня Ферми E_F при осаждении на поверхность окисленного германия ((GeO₂)Ge) пленок перилена-тетракарбонического диангидрида (PTCDA). Содержание окисла на поверхности (GeO₂)Ge определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В экспериментах использовали методику регистрации отражения от поверхности тестирующего пучка низкоэнергетических электронов, реализованную в режиме спектроскопии полного тока. Теоретический анализ включал в себя расчет энергий и пространственного распределения орбиталей молекул PTCDA методом теории функционала плотности (DFT) с использованием функционала B3LYP в базе 6-31G(d) и последующее масштабирование рассчитанных значений энергий орбиталей согласно процедуре, хорошо зарекомендовавшей себя при исследованиях малых сопряженных органических молекул. Исследована закономерность изменения тонкой структуры спектров полного тока в процессе увеличения толщины покрытия PTCDA на поверхности (GeO₂)Ge до 6 nm. При энергиях ниже 9 eV над E_F в пленке PTCDA расположен максимум плотности незаполненных электронных состояний, образованный преимущественно π^* орбиталями молекул. Более высоколежащие максимумы плотности незаполненных состояний имеют σ^* характер. Формирование пограничного потенциального барьера при осаждении PTCDA на поверхность (GeO₂)Ge сопровождается увеличением работы выхода поверхности, $E_{vac} - E_F$ от 4.6 ± 0.1 до 4.9 ± 0.1 eV. Это происходит при увеличении толщины покрытия PTCDA до 3 nm, а при дальнейшем осаждении PTCDA работа выхода поверхности практически не изменяется, что соответствует модели формирования ограниченного поляризованного слоя в осаждаемой органической пленке.

Работа выполнена при поддержке научного гранта СПбГУ 11.38.219.2014, РФФИ (14-03-00087 и 15-29-05786). В работе использовали оборудование научного парка СПбГУ „Физические методы исследования поверхности“.

1. Введение

Электронные свойства пограничных структур на основе сопряженных органических материалов в контакте с оксидами металлов и оксидами кремния и германия представляют значительный интерес в связи с возможностями их использования в устройствах органической электроники [1–5]. В том числе монокристаллическую и окисленную поверхности германия рассматривают как перспективные для контроля формирования сплошных и наноструктурированных сопряженных органических покрытий и для иммобилизации биомолекул [5–7]. Органические покрытия на основе молекул замещенных периленов, такие как перилена-тетракарбонический диангидрид (PTCDA), известные как органические полупроводники электронного типа проводимости, обладают достаточно высокими значениями электронной работы выхода, около 4.9 eV [1,5,8,9]. Характер переноса электронного заряда между пленками PTCDA и подложкой зависит

от материала подложки. Сообщалось об образовании ковалентных связей между этими молекулами и поверхностью магния [10]. В случае органических подложек, подложек окисленного кремния и золота на их границе с покрытием PTCDA был преимущественно зарегистрирован перенос электронной плотности без образования интерфейсного электронного состояния [8,10,11,12]. В настоящей статье приведены результаты исследования структуры вакантных электронных состояний и формирования пограничного барьера при осаждении сверхтонкого покрытия PTCDA на поверхность окисленного германия. При проведении экспериментов использовали методику отражения от поверхности тестирующего пучка медленных электронов (very low energy electron diffraction, VLEED), реализованную в режиме спектроскопии полного тока (СПТ), а для анализа структуры энергетических зон вакантных электронных состояний использовали расчеты на основе теории функционала плотности (DFT).

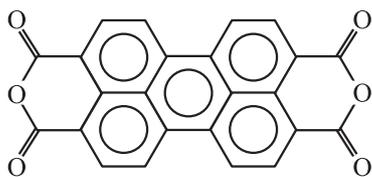


Рис. 1. Структурная формула молекулы перилена-3,4,9,10-тетракарбонового диангида (PTCDA).

2. Эксперимент

Для приготовления исследованных пленок использовали реактив перилена-3,4,9,10-тетракарбоновый диангидрид (PTCDA), производитель Sigma-Aldrich (рис. 1). Перед осаждением пленок реактивы обезгаживали *in situ* в вакуумной камере при базовом давлении 10^{-6} Па и температуре 100°C в течение нескольких часов. Характерная температура сублимации PTCDA составляет $200\text{--}300^\circ\text{C}$ [1], что авторы также показали ранее при проведении термодесорбционных экспериментов [13]. Формирование пленок PTCDA проводили путем их термического осаждения в вакууме на поверхность подложки со скоростью примерно 0.1 nm/min . При этом во время осаждения пленок допускали повышение давления на порядок по сравнению с базовым, 10^{-6} Па. В качестве подложек для нанесения пленок использовали пластины германия с реальным окислом $(\text{GeO}_2)\text{Ge}$, предварительно очищенные в 10%-ном растворе HF в течение нескольких минут, затем промытые дистиллированной водой. Такая процедура очистки приводит к удалению окисла с поверхности и последующему нарастанию слоя нового окисла толщиной около $3\text{--}5\text{ nm}$, состав которого может отличаться от стехиометрического [14,15]. Полученные таким образом в атмосферных условиях подложки $(\text{GeO}_2)\text{Ge}$ затем дополнительно очищали *in situ* в условиях вакуума импульсными прогревами до 400°C с использованием сфокусированного излучения 300 W металлогалогеновой лампы высокого давления. Как нами было показано ранее, при длительном воздействии такая процедура очистки может привести к полному удалению загрязнений с поверхности полупроводников, включая и окислы германия и кремния [6,16]. В настоящей работе полного удаления оксида с поверхности $(\text{GeO}_2)\text{Ge}$ не требовалось, состав поверхности определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) с использованием установки Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc.) с основной энергией падающих фотонов $\text{Al K}\alpha$, равной 1486 eV .

Непосредственно в процессе увеличения толщины органического покрытия до $7\text{--}8\text{ nm}$ проводили измерения методом спектроскопии полного тока [8,17,18]. В методике СПТ регистрируется производная по энергии от полного тока вторичных электронов $S(E)$, проходящего через образец, как функция энергии падающих электронов, которую варьируют в диапазоне от 0

до 25 eV [8,17,18]. СПТ предоставляет возможность определять работу выхода исследуемой поверхности ($E_{\text{vac}} - E_{\text{F}}$) с учетом калибровки [17]. Тонкая структура спектров полного тока (ТССПТ) отражает структуру расположения нижних границ особенностей плотности незаполненных электронных состояний (DOUS) в зоне проводимости [19–21]. Теоретический анализ DOUS исследованных пленок, включая определение характера максимумов π^* и σ^* , проводили с использованием квантово-химических расчетов энергий орбиталей молекул PTCDA методами теории функционала плотности (DFT) с помощью гибридного функционала B3LYP [22] в базисе 6-31G(d), реализованными в программном пакете Gaussian [23]. С рассчитанными значениями энергий орбиталей (VOE) проводили процедуру корректировки — масштабирования, рекомендованную в ряде работ по изучению DOUS малых сопряженных органических молекул [19,21,24,25,26]. Для дальнейшего анализа использовали отмасштабированные значения энергий орбиталей (SVOE). Для молекулярных π^* орбиталей масштабирование дается выражением $\text{SVOE} = (\text{VOE} + 1.14)/1.24$, а для σ^* орбиталей — согласно выражению $\text{SVOE} = (\text{VOE} + 0.97)/0.79$ [24,25,27].

3. Результаты и обсуждение

Состав поверхности подложки $(\text{GeO}_2)\text{Ge}$ исследовали с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). В диапазоне энергий связи от 0 до 1000 eV в спектрах XPS наблюдались преимущественно макси-

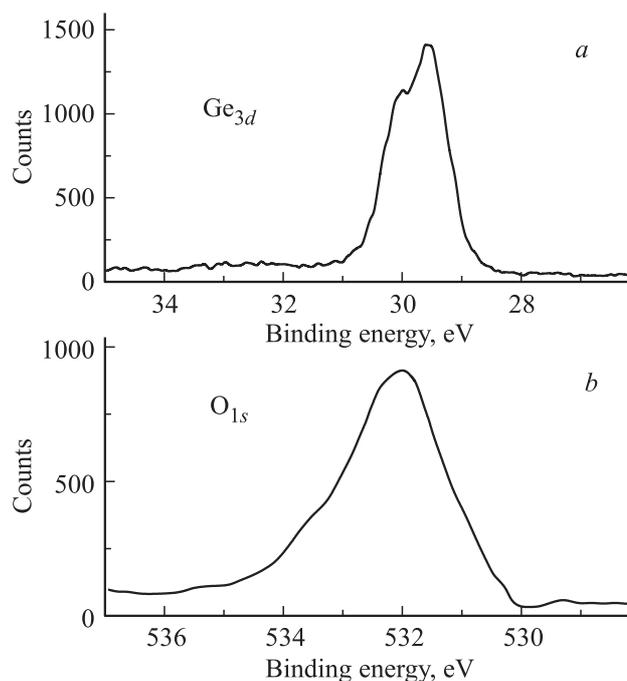


Рис. 2. Максимумы рентгеновских фотоэлектронных спектров, характерные для исследованной поверхности $(\text{GeO}_2)\text{Ge}$. а — Ge_{3d} максимум, б — O_{1s} максимум.

мумы, соответствующие атомам германия и кислорода. Среди них максимумы Ge_{3d} (29.5 eV) и O_{1s} (532 eV) (рис. 2). Вершина максимума Ge_{3d} при энергии ниже 30 eV (рис. 2, *a*) характерна для чистого материала германия, в то время как вторая вершина максимума Ge_{3d} при энергии 30 eV и более соответствует атомам германия в составе оксида [28]. Расположение и достаточно большая ширина максимума O_{1s} (рис. 2, *b*) достаточно хорошо соответствует тому, что атомы кислорода находятся в составе оксида и имеют некоторый разброс зарядового состояния [28]. Максимумы Ge_{3d} и O_{1s} на рис. 2 измерены при одинаковых режимах регистрации сигнала XPS, поэтому сравнивая их интенсивности с учетом табличных значений коэффициентов чувствительности [28], можно оценить относительный атомный состав анализируемого приповерхностного слоя. Так, относительное соотношение концентраций Ge:O составило приблизительно 1:1. Следует полагать, что данное соотношение отражает состав не только слоя оксида германия, но также и слоя чистого германия под слоем оксида. Действительно, глубина анализируемого слоя при XPS измерениях зависит от длины свободного пробега вторичных электронов соответствующей энергии [29,30]. В случае максимума Ge_{3d} (29.5 eV) энергия вторичных электронов незначительно отличается от энергии падающего излучения 1486 eV. Такой энергии вторичного электрона соответствует глубина анализа более 5 nm, т.е. превышающая характерные значения толщины слоя реального оксида германия [29,30].

Результат изменения тонкой структуры спектров полного тока (ТССПТ) в процессе осаждения покрытия PTCDA на поверхность $(GeO_2)Ge$ представлен на рис. 3. В ТССПТ поверхности окисленного германия наблюдается достаточно широкий двойной максимум в диапазоне энергий от 7 до 15 eV выше E_F (рис. 3, кривая, соответствующая толщине органического покрытия 0 nm). Такая форма ТССПТ отличается от ТССПТ кристаллической поверхности Ge (111), полученной ранее [6]. По мере осаждения покрытия PTCDA наблюдалось постепенное ослабление ТССПТ подложки $(GeO_2)Ge$ и одновременное появление новых максимумов ТССПТ, интенсивность которых приходила к насыщению при достижении толщины покрытия 5–7 nm (рис. 3). Для ТССПТ, соответствующей сформировавшейся пленке PTCDA толщиной 6 nm, характерны максимумы P_1 – P_4 при энергиях 7.0, 10.0, 15.0, 19 eV, соответственно (рис. 3). Такая структура максимумов находится в соответствии с результатами по исследованию ТССПТ пленок PTCDA на поверхностях оксидов цинка и титана, а также окисленного кремния [8,19,31,32]. Таким образом, при толщине покрытия 5–7 nm ТССПТ осажденной пленки PTCDA мало зависит от материала подложки. Действительно, как в случае PTCDA, так и для других органических пленок на поверхности металлов и полупроводников влияние поверхности подложки ограничено тонким интерфейсным слоем толщиной до 2 nm [5,10,33,34].

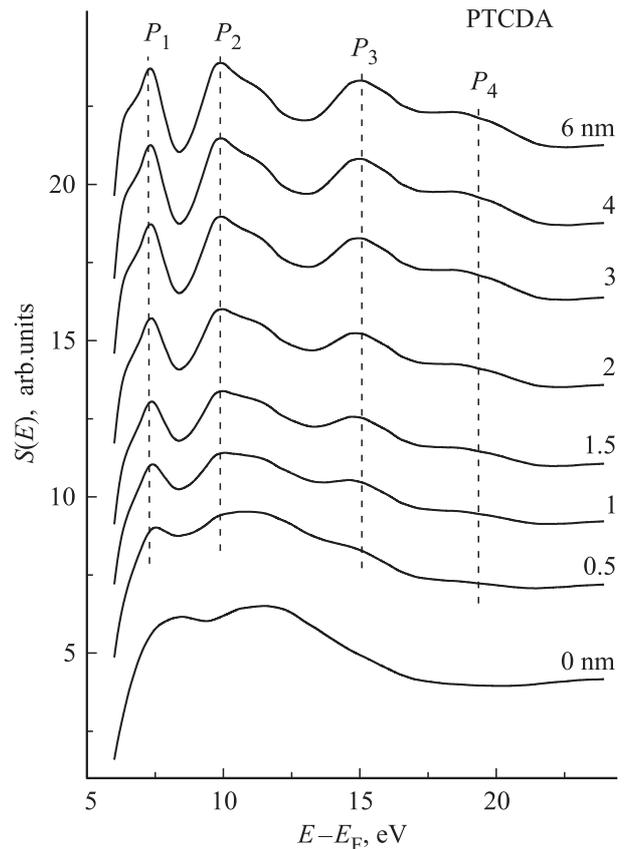


Рис. 3. ТССПТ в процессе осаждения покрытия PTCDA на поверхность $(GeO_2)Ge$. P_1 – P_4 — максимумы ТССПТ, характерные для пленок PTCDA. Подписи около кривых указывают соответствующую толщину покрытия PTCDA. Вертикальные пунктирные линии проведены для сравнения положений максимумов.

В работе [19] показано, что энергетическое положение максимума P_1 (рис. 3) соответствует теоретически рассчитанному положению электронных орбиталей π^* молекул PTCDA и максимумам токов анионов $[PTCDA]^-$, наблюдавшихся экспериментально методом спектроскопии диссоциативного электронного захвата. Наблюдаемые максимумы P_1 – P_4 ТССПТ пленок PTCDA можно связать с результатами исследований методами спектроскопии края поглощения рентгеновских лучей, обращенной фотоэмиссионной спектроскопии и теоретических расчетов [9,35], как это обсуждалось более подробно в нашей работе [12]. Так, в энергетическом диапазоне, в котором расположен максимум P_1 , наблюдаются вакантные электронные состояния π^* типа, а максимумам P_2 – P_4 можно сопоставить зоны вакантных σ^* электронных состояний. Для наглядности анализа на основе ТССПТ пленок PTCDA (рис. 3) путем вычисления производной ТССПТ по энергии с обратным знаком [19–21] была построена зависимость плотности незаполненных электронных состояний (DOUS). Проведен расчет энергий и пространственного распределения

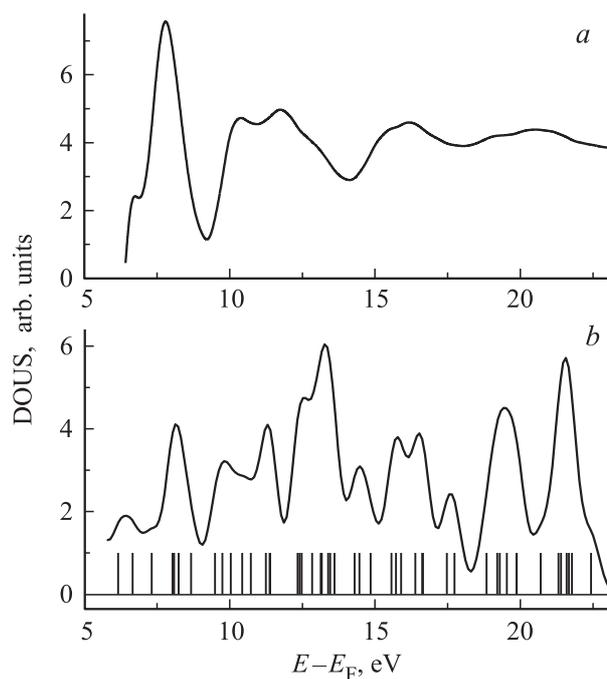


Рис. 4. *a* — DOUS пленок PTCDA, построенная на основе измеренных ТССПТ, *b* — результаты расчетов энергий орбиталей молекул PTCDA с использованием методов DFT на уровне B3LYP/6-31G(d) (вертикальные линии) и DOUS, построенная на основе результатов расчетов.

орбиталей молекул PTCDA методом теории функционала плотности (DFT) на уровне B3LYP/6-31G(d) с последующим масштабированием [25,26], как обсуждалось в разделе 2. Путем построения свертки энергий орбиталей с функцией Гаусса, полушириной 0.5 eV, построена теоретически рассчитанная зависимость DOUS (рис. 4). Основные максимумы DOUS (рис. 4, *a*) несколько смещены относительно максимумов P_1 – P_4 ТССПТ в сторону больших энергий электрона. Этим максимумам достаточно хорошо соответствуют теоретически полученные максимумы (рис. 4, *b*). Рассчитанное пространственное распределение орбиталей, энергии которых отмечены вертикальными линиями на рис. 4, *b*, позволило установить их π^* или σ^* характер. Установлено, что при энергиях до 9 eV над уровнем E_F расположены преимущественно π^* орбитали, а более высоколежащие орбитали имеют σ^* характер. Это достаточно хорошо соответствует результатам, известным из литературных источников [9,35].

В процессе увеличения толщины осаждаемого слоя PTCDA интенсивность основных максимумов P_1 – P_4 ТССПТ нарастала. При условиях равномерного формирования органического покрытия следует ожидать, что интенсивность вкладов сигналов, исходящих от подложки и от осаждаемого слоя, в суммарное ТССПТ изменяется экспоненциально с изменением толщины покрытия d и длины свободного пробега электронов при данной энергии падающего электрона λ [12,17].

Уменьшение интенсивности сигнала ТССПТ подложки (GeO_2)Ge и нарастание интенсивности сигнала ТССПТ максимума P_2 пленки PTCDA в зависимости от толщины осаждаемого покрытия PTCDA представлено на рис. 5, *a*. Такая зависимость изменения интенсивностей максимумов соответствует экспоненциальной, что свидетельствует о равномерном формировании сплошного покрытия PTCDA на поверхности (GeO_2)Ge [12,17]. Заметим, что максимумы P_1 – P_4 осаждаемой пленки PTCDA начинают наблюдаться при достаточно малых усредненных толщинах покрытия менее 0.5 nm (рис. 5, *a*, кривая 2). Это наблюдение соответствует тому, что при осаждении на поверхность (GeO_2)Ge электронная структура вакантных электронных состояний PTCDA сохраняется даже при значениях толщин менее характерных для ограниченного поляризационного интерфейсного слоя. Аналогичные результаты сообщали и другие авторы при исследованиях пограничных структур органических пленок и поверхности полупроводников [10,33].

Формирование интерфейсного барьера в пограничной области при осаждении PTCDA на поверхность (GeO_2)Ge можно проследить по изменению значений работы выхода $E_{\text{vac}} - E_F$ (рис. 5, *b*). Значение $E_{\text{vac}} - E_F$ для подложки (GeO_2) составило приблизительно 4.6 ± 0.1 eV. При осаждении покрытия PTCDA значения $E_{\text{vac}} - E_F$ увеличивались до 4.9 ± 0.1 eV, при увеличении толщины органического покрытия до 3 nm и

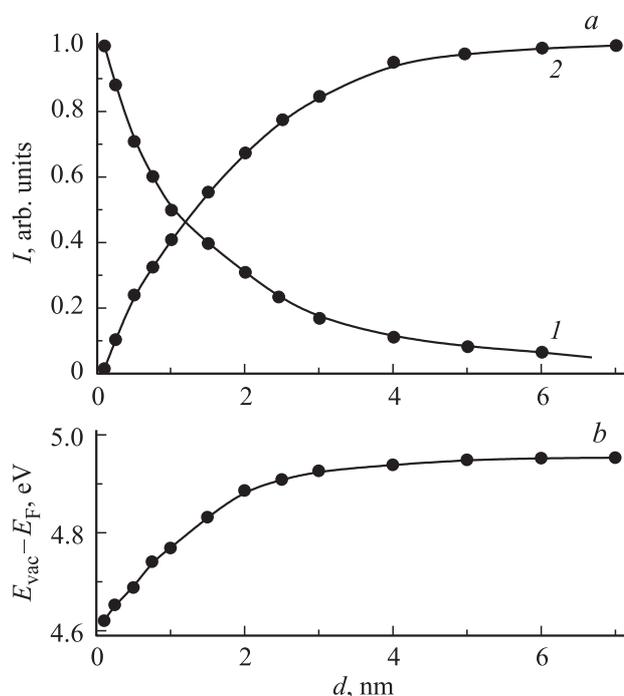


Рис. 5. Анализ формирования пограничной области пленки PTCDA на поверхности (GeO_2)Ge. *a* — уменьшение интенсивности ТССПТ подложки (кривая 1) и нарастание интенсивности ТССПТ покрытия PTCDA (кривая 2). *b* — изменение положения уровня вакуума E_{vac} относительно E_F в зависимости от толщины покрытия PTCDA.

практически не изменялись при дальнейшем увеличении толщины покрытия (рис. 5, *b*). Измеренное таким образом значение работы выхода пленок РТСДА достаточно хорошо соответствует значениям работы выхода пленок РТСДА, известным из литературы [1,9,35]. Установленная ширина пограничного барьера в пленке РТСДА на поверхности $(\text{GeO}_2)\text{Ge}$ соответствует условиям формирования ограниченного поляризационного слоя в органической пленке — достаточно распространенному механизму формирования пограничного барьера в органических пленках поверхности металлов и полупроводников [8,10,17,33].

4. Выводы

Установлены закономерности формирования структуры вакантных электронных состояний в энергетическом диапазоне от 5 до 20 eV выше E_F при осаждении покрытия РТСДА толщиной до 6 нм на поверхность окисленного германия $(\text{GeO}_2)\text{Ge}$ с использованием методики прохождения низкоэнергетических электронов и расчетов на основе теории функционала плотности. При энергиях ниже 9 eV над уровнем Ферми E_F в пленке РТСДА расположен максимум DOUS, образованный преимущественно π^* орбиталями молекул. А более высоколежащие максимумы DOUS имеют характер σ^* . Формирование интерфейсного барьера в пограничной области при осаждении РТСДА на поверхность $(\text{GeO}_2)\text{Ge}$ сопровождается увеличением работы выхода поверхности, $E_{\text{vac}} - E_F$ от 4.6 ± 0.1 до 4.9 ± 0.1 eV. Это происходит при увеличении толщины покрытия РТСДА до 3 нм, а при дальнейшем осаждении РТСДА работа выхода поверхности практически не изменяется.

Список литературы

- [1] S.R. Forrest. Chem. Rev. **97**, 1793 (1997).
- [2] А.Н. Алешин, И.П. Щербаков, И.Н. Трапезникова. ФТТ **56**, 399 (2014).
- [3] M. Gruenewald, L.K. Schirra, P. Winget, M. Kozlik, P.F. Ndione, A.K. Sigdel, J.J. Berry, R. Forker, J.-L. Brédas, T. Fritz, O.L.A. Monti. J. Phys. Chem. C **119**, 4865 (2015).
- [4] В.А. Закревский, Н.Т. Сударь. ФТТ **55**, 1298 (2013).
- [5] A.A. Ahmad Zebari, M. Kolmer, J.S. Prauzner-Bechcicki. Appl. Surf. Sci. **332**, 403 (2015).
- [6] А.С. Комолов. ЖТФ **74**, 5, 113 (2004).
- [7] Q. Cai, B. Xu, L. Ye, T. Tang, S. Huang, X. Du, X. Bian, J. Zhang, Z. Di, Q. Jin, J. Zhao. Appl. Surf. Sci. **316**, 46 (2014).
- [8] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik. App. Surf. Sci. **256**, 2419 (2010).
- [9] Y. Hirose, C.I. Wu, V. Aristov, P. Soukiassian, A. Kahn. Appl. Surf. Sci. **113/114**, 291 (1997).
- [10] I.G. Hill, J. Schwartz, A. Kahn. Organic Electr. **1**, 5 (2000).
- [11] M. Marks, S. Sachs, C.H. Schwalb, A. Schöll, U. Höfer. J. Chem. Phys. **139**, 124 701 (2013).
- [12] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, Ю.А. Панина, А.В. Барамыгин, А.Д. Овсянников. ФТТ **57**, 1445 (2015).
- [13] A.S. Komolov, P.J. Møller, J. Mortensen, S.A. Komolov, E.F. Lazneva. Appl. Surf. Sci. **253**, 7376 (2007).
- [14] T. Kaufman-Osborn, K. Kiantaj, C.-P. Chang, A.C. Kummel. Surf. Sci. **630**, 254 (2014).
- [15] D. Bodlaki, H. Yamamoto, D.H. Waldeck, E. Borguet. Surf. Sci. **543**, 63 (2003).
- [16] A.S. Komolov, P.J. Møller. Appl. Surf. Sci. **212–213**, 497 (2003).
- [17] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik, N.S. Chepilko, A.A. Gavrikov. J. Phys. Chem. C **117**, 24, 12 633 (2013).
- [18] A.S. Komolov, P.J. Møller. Synth. Met. **128**, 205 (2002).
- [19] С.А. Пшеничнюк, А.В. Кухто, И.Н. Кухто, А.С. Комолов. ЖТФ **81**, 6, 8 (2011).
- [20] I. Bartos. Progr. Surf. Sci. **59**, 197 (1998).
- [21] S.A. Pshenichnyuk, A.S. Komolov. J. Phys. Chem. A **116**, 1, 761 (2012).
- [22] A.D. Becke. J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- [23] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson et al. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
- [24] P.D. Burrow, A. Modelli. SAR and QSAR in Env. Res. **24**, 647 (2013).
- [25] A.M. Scheer, P.D. Burrow. J. Phys. Chem. B **110**, 17 751 (2006).
- [26] N.L. Asfandiarov, S.A. Pshenichnyuk, A.S. Vorob'ev, E.P. Nafikova, A. Modelli. Rapid Commun. Mass Spectr. **29**, 910 (2015).
- [27] S.A. Pshenichnyuk, A. Modelli, E.F. Lazneva, A.S. Komolov. J. Phys. Chem. A **118**, 6810 (2014).
- [28] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K. Bomben. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. 2nd ed. Ed. J. Chastain. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation (Physical Electronics) (1992).
- [29] C.J. Powell. Surf. Sci. **44**, 29 (1974).
- [30] M.P. Seah, W.A. Dench. Surf. Interface Anal. **1**, 2 (1979).
- [31] A.S. Komolov, S.A. Komolov, E.F. Lazneva, A.A. Gavrikov, A.M. Turiev. Surf. Sci. **605**, 1449 (2011).
- [32] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, Y.G. Aliaev, S.A. Akhremchik, F.S. Kamounah, J. Mortenson, K. Schaumburg. J. Mol. Struct. **744/747**, 145 (2005).
- [33] L. Grzadziel, M. Krzywiecki, H. Peisert, T. Chassé, J. Szuber. Organic Electron. **13**, 10, 1873 (2012).
- [34] S. Godlewski, M. Szymonski. Int. J. Mol. Sci. **14**, 2, 2946 (2013).
- [35] I. Hill, D. Milliron, J. Schwartz, A. Kahn. Appl. Surf. Sci. **166**, 354 (2000).