

Плотность незаполненных электронных состояний осажденных в вакууме пленок диоктил-замещенного и дифенил-замещенного перилена-дикарбоксимида

© 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 14 апреля 2016 г.)

Приведены результаты исследования плотности незаполненных электронных состояний в энергетическом диапазоне от 5 до 20 eV выше энергии Ферми (E_F) в сверхтонких пленках диоктил-замещенного и дифенил-замещенного перилена-дикарбоксимида. Экспериментальные результаты получены путем регистрации тока вторичных низкоэнергетических электронов с использованием методики спектроскопии полного тока. Теоретический анализ включал в себя расчет энергий и пространственного распределения орбиталей исследованных молекул методом теории функционала плотности и последующее масштабирование рассчитанных значений энергий орбиталей согласно процедуре, хорошо зарекомендовавшей себя ранее при исследованиях малых сопряженных органических молекул. Обнаружено, что для обоих видов исследованных пленок при энергиях ниже 8 eV над E_F расположены по два основных максимума плотности незаполненных электронных состояний, образованных преимущественно π^* -орбиталями молекул. Более высоколежащие максимумы имеют преимущественно σ^* -характер. Проведен анализ влияния диоктил- и дифенил-замещающих групп на плотность незаполненных электронных состояний при сравнении результатов для исследованных видов пленок. В случае π^* -максимумов наблюдается относительный сдвиг, около 1 eV, по энергии. В области σ^* -электронных состояний наблюдается незначительная перестройка структуры максимумов.

Работа выполнена при поддержке научного гранта СПбГУ 11.38.219.2014, РФФИ (14-03-00087 и 15-29-05786).

DOI: 10.21883/FTT.2017.02.44068.142

1. Введение

Электронные свойства пограничных структур на основе сопряженных органических материалов представляют значительный интерес в связи с возможностями их использования в устройствах органической электроники [1–3]. Возможным вариантом оптимизации приборных характеристик органических электронных устройств является введение в состав молекул замещающих групп таких, как алкильные цепочки различной длины либо поляризирующие заместители [4,5]. Это представляет и значительный фундаментальный интерес в плане установления закономерностей формирования энергетических зон электронных состояний в органических полупроводниках. Достаточно перспективными считают материалы на основе молекул замещенных периленов, такие как диоктил-замещенный перилена-дикарбоксимид (PTCDI-C₈) (рис. 1, сверху) [6]. В результате исследований методами электронной спектроскопии были определены максимумы вакантных энергетических состояний в зоне проводимости, соответствующие ароматическому периленовому остову молекулы и фрагментам заместителей — карбоновых кислот [6–8].

Одним из экспериментальных подходов к изучению плотности незаполненных электронных состояний (DOUS) является методика спектроскопии полного тока (СПТ) [9,10], в которой используется тестирующий пучок низкоэнергетических электронов и производится регистрация интегрального тока вторичных электронов. Одновременный теоретический анализ с использованием результатов *ab initio* расчетов позволяет определить природу обнаруженных максимумов DOUS. Ранее мы проводили исследование модификации тонкой структуры спектров полного тока (ТССПТ) пленок PTCDI-C₈ и дифенил-замещенного перилена-дикарбоксимида (PTCDI-Ph) в процессе их осаждения на поверхности окисленного кремния и германия [11–13]. Было показано, что при толщине покрытия более 6 nm ТССПТ практически не зависит от материала подложки и является характеристикой исследованного органического материала. В данной статье приведены результаты исследования плотности незаполненных электронных состояний (DOUS) пленок PTCDI-C₈ и PTCDI-Ph (рис. 1, снизу) в диапазоне от 5 до 20 eV выше E_F , полученной на основе экспериментальных ТССПТ и на основе результатов теоретических расчетов с использованием методов теории функционала плотности (DFT).

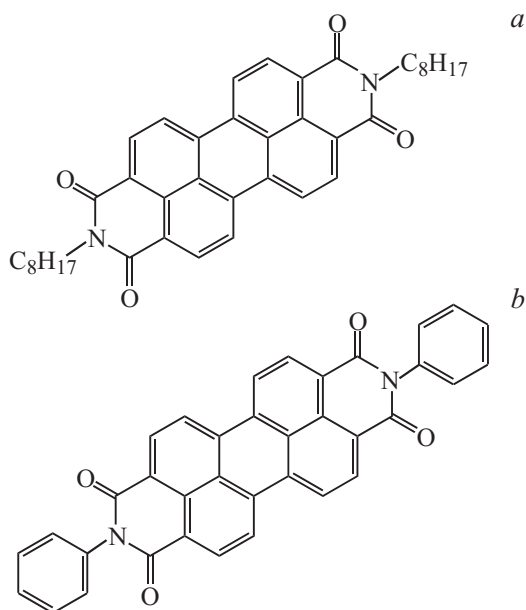


Рис. 1. Структурная формула молекул *N,N'*-диоктил-3,4,9,10-перилена-дикарбоксимид (PTCDI-C₈) (a) и *N,N'*-дифенил-3,4,9,10-перилена-дикарбоксимид (PTCDI-Ph) (b).

2. Эксперимент и метод расчета

Для приготовления пленочных образцов использовали реактивы *N,N'*-диоктил-3,4,9,10-перилена-дикарбоксимид (PTCDI-C₈) и *N,N'*-дифенил-3,4,9,10-перилена-дикарбоксимид (PTCDI-Ph) (рис. 1), приобретенные у производителя Sigma-Aldrich. После предварительного обезгаживания реактивов *in situ* в вакуумной камере при базовом давлении 10^{-6} Па при температуре 100°C проводили термическое осаждение органического материала, PTCDI-C₈ или PTCDI-Ph, в вакууме на поверхность подложки со скоростью примерно 0.1 nm/min, как это описано более подробно в работе [13]. Такая процедура осаждения, без дополнительного нагрева подложки или отжига осажденного органического слоя, обычно приводит к формированию неупорядоченных пленок замещенных периленов [14]. В качестве подложки использовали пластины германия с реальным окислом (GeO₂)Ge, очищенные *in situ* импульсными прогревами до 400°C с использованием сфокусированного излучения 300 W металлогалогенной лампы высокого давления. Согласно результатам контроля методом рентгеновской электронной спектроскопии, толщина слоя оксида германия составляла менее 5 nm, как это обсуждалось более подробно в работе [13].

Толщину органических пленок PTCDI-C₈ и PTCDI-Ph в процессе осаждения доводили до 6–8 nm. Контроль толщины и измерения электронной структуры зоны проводимости исследованных пленок производили методом СПТ, согласно которому параллельный пучок электронов площадью 0.2–0.4 mm² направляется по нормали к исследуемой поверхности, и регистрируется производ-

ная по энергии от полного тока $S(E)$, проходящего через образец, как функция энергии падающих электронов, которую варьируют в пределах от 0 до 25 eV [9,10]. Инструментально СПТ реализована с использованием стандартного анализатора дифракции медленных электронов. При этом в случае неупорядоченных поверхностей картина дифракционных рефлексов не наблюдается, а интегральный ток вторичных электронов может быть измерен. Зависимость $S(E)$, тонкая структура спектров полного тока (ТССПТ), отражает изменения значения коэффициента упругого рассеяния падающих низкоэнергетических электронов от поверхности исследуемого образца, которые связаны с зависимостью плотности незаполненных электронных состояний (DOUS) от энергии, как было показано ранее для широкого круга неорганических и органических полупроводниковых материалов [9,15–17].

Теоретический анализ DOUS исследованных пленок проводили с использованием квантово-химических расчетов энергий орбиталей исследованных методами теории функционала плотности (DFT) с помощью гибридного функционала B3LYP [18] в базе 6-31G(d), реализованными в программном пакете Gaussian [19]. На основе изображений пространственного распределения орбиталей определяли их π^* - и σ^* -характер, так как σ^* -орбиталь симметрична относительно линии связи, а π^* -орбиталь симметрична относительно плоскости, проходящей через линию связи. Для уточнения рассчитанных значений энергий орбиталей (virtual orbital energies, VOE) использовали подход, предложенный в работе [20], состоящий в корректировке — масштабировании согласно результатам исследований DOUS для малых сопряженных органических молекул [20–23]. Для дальнейшего анализа использовали отмасштабированные значения энергий орбиталей (scaled virtual orbital energies, SVOE). Для масштабирования π^* -молекулярных орбиталей использовали выражение $SVOE = (VOE + 1.14)/1.24$, а для σ^* -орбиталей — выражение $SVOE = (VOE + 0.97)/0.79$ [20,22,24].

3. Результаты и обсуждение

Для построения экспериментальной DOUS использовали зависимости ТССПТ для пленок PTCDI-C₈ и PTCDI-Ph толщиной 6 nm [13]. При такой толщине исследованных органических пленок ТССПТ практически не зависит от материала подложки и является характеристикой исследованного органического материала [11–13]. Действительно, при физической адсорбции органических молекул на подложку влияние последней в значительном количестве случаев распространяется на пограничную область в органической пленке толщиной не более 2 nm [6,9,25]. При этом в некоторых случаях, как например в случае пленок замещенных периленов на поверхности оксида цинка, первый молекулярный слой пленки может даже состоять из молекулярных ионов,

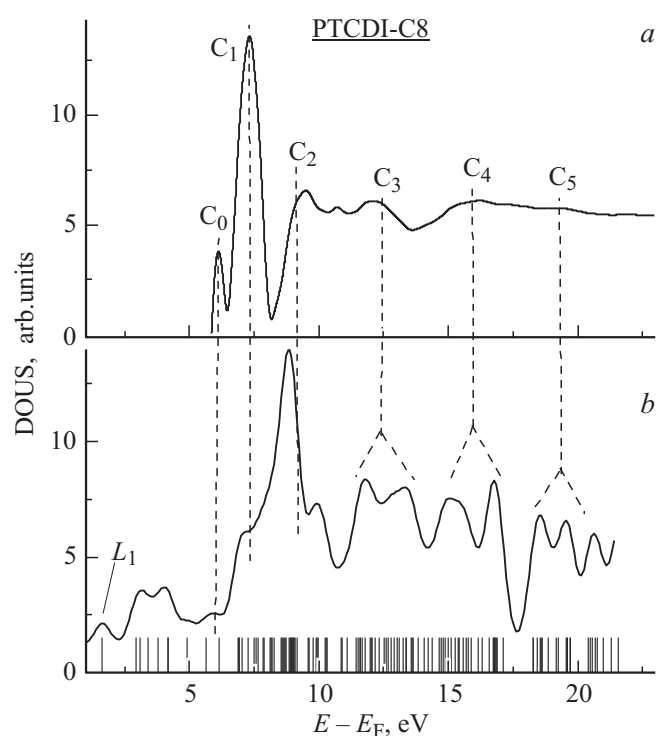


Рис. 2. *a* — DOUS пленок PTCDI-C₈, построенная на основе экспериментальных ТССПТ. C₀–C₅ — обозначения основных максимумов. *b* — результаты расчетов энергий орбиталей молекул PTCDI-C₈ с использованием методов DFT на уровне V3LYP/6-31G(d) (вертикальные сплошные линии) и DOUS, построенная на основе результатов расчетов. L₁ — самый низколежащий максимум в зоне проводимости (LUMO) пленок PTCDI-C₈. Вертикальные штриховые линии показаны для удобства сравнения положений максимумов.

однако при увеличении толщины органического покрытия влияние подложки значительно уменьшается [26]. Как было показано в ряде работ, структура максимумов DOUS соответствует структуре максимумов ТССПТ и может быть построена в виде производной $S(E)$ с обратным знаком: $-dS(E)/dE$ [9,15].

DOUS пленок PTCDI-C₈, построенная на основе экспериментальных результатов, представлена на рис. 2, *a*. Для нее характерны максимумы C₀–C₅, расположенные в диапазоне энергий от 5 до 20 eV выше уровня Ферми. Проведен расчет энергий орбиталей молекул PTCDI-C₈ методом теории функционала плотности (DFT) на уровне V3LYP/6-31G(d) с последующим масштабированием [20–22], как обсуждалось в разделе 2. Путем построения свертки рассчитанных энергий орбиталей с функцией Гаусса, полушириной 0.5 eV, построена зависимость DOUS. Следует заметить, что расчет энергий орбиталей производился для молекул в газовой фазе. Поэтому для сравнения построенной так теоретической DOUS зависимости с экспериментальной, измеренной для твердотельной фазы — пленок — следует учесть дополнительно и величину энергии поляризации среды.

Для области энергий вакантных орбиталей это обычно делают путем сдвига рассчитанной DOUS на 1–1.5 eV в сторону меньших значений энергии электрона [22,27]. При сравнении теоретической и экспериментальной DOUS зависимостей для пленок наблюдается достаточно хорошее соответствие энергетического расположения в исследованном диапазоне от 5 до 20 eV выше уровня Ферми (рис. 2). Максимумам C₀ и C₁ экспериментальной DOUS соответствуют отдельные максимумы на теоретической DOUS, максимуму C₂ соответствует наиболее интенсивный максимум теоретической DOUS, а более широким экспериментальным максимумам C₃–C₅ соответствуют парные вершины на теоретической зависимости (рис. 2).

Рассчитанное пространственное распределение орбиталей можно было визуализировать с помощью используемого программного пакета, что позволило установить их π^* - или σ^* -характер. Для пленок PTCDI-C₈ установлено, что при энергиях менее 7.5 eV над уровнем E_F расположены преимущественно π^* -орбитали, а в диапазоне энергий от 7.5 до 9.5 eV располагается переходная область, в которой присутствуют как π^* -, так и σ^* -орбитали. Таким образом, максимумы DOUS C₀, и низкоэнергетический компонент максимума C₁

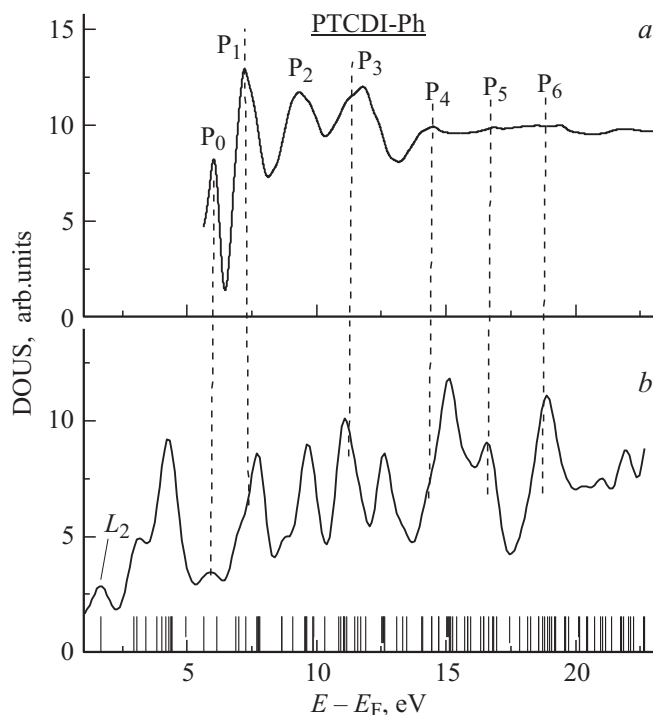


Рис. 3. *a* — DOUS пленок PTCDI-Ph, построенная на основе экспериментальных ТССПТ. P₀–P₆ — обозначения основных максимумов. *b* — результаты расчетов энергий орбиталей молекул PTCDI-Ph с использованием методов DFT на уровне V3LYP/6-31G(d) (вертикальные сплошные линии) и DOUS, построенная на основе результатов расчетов. L₂ — самый низколежащий максимум в зоне проводимости (LUMO) пленок PTCDI-Ph. Вертикальные пунктирные линии — см. подпись к рис. 2.

(рис. 2) сформированы π^* -орбиталями, высокоэнергетический компонент максимума C_1 и максимум C_2 имеют смешанную, π^* и σ^* , природу. Более высоколежащие максимумы C_3 – C_5 (рис. 2) имеют преимущественно σ^* -характер, однако при энергиях около 16 и 20.5 eV расположены и несколько орбиталей π^* -типа. О наличии максимумов DOUS, имеющих смешанную, π^* - и σ^* -, природу упоминалось в литературе ранее [28,29]. В том числе при фторозамещении молекул бензола было обнаружено, что происходила стабилизация части низколежащих σ^* -орбиталей. При этом энергетическое положение σ^* -максимума, образовавшегося в результате стабилизации, оказывалось даже ниже, чем у максимума π^* [28]. Смешанные, π^* - и σ^* -, энергетические области при энергиях около 10 eV выше E_F шириной в несколько eV были обнаружены нами в зависимостях DOUS пленок фталоцианинов меди и замещенных фуллеренов [24,30].

DOUS пленок PTCDI-Ph, построенная на основе экспериментальных результатов, имеет максимумы P_0 – P_6 в диапазоне энергий от 5 до 20 eV выше уровня Ферми (рис. 3, *a*). Расчет энергий орбиталей и теоретической DOUS для этих пленок (рис. 3, *b*) произведен методом DFT с учетом процедуры масштабирования и энергии поляризации среды [22,27], аналогично рассмотренному в этом разделе случаю пленок PTCDI- C_8 . Обнаружено достаточно хорошее соответствие основных максимумов P_0 – P_6 экспериментальной DOUS и теоретически рассчитанной DOUS (рис. 3). Действительно, каждому максимуму P_0 – P_6 соответствует максимум в рассчитанной DOUS практически во всем рассмотренном диапазоне энергий от 5 до 20 eV выше E_F . Некоторые отклонения от этого наблюдаются в области энергетического положения двух достаточно широких максимумов P_3 и P_4 , где теоретическая DOUS представлена тремя максимумами. Рассчитанное пространственное распределение орбиталей позволило установить их π^* - или σ^* -характер. Так для пленок PTCDI-Ph при энергиях менее 8 eV над уровнем E_F расположены преимущественно π^* -орбитали. В этой энергетической области расположены максимумы экспериментальной DOUS P_0 и P_1 . Области смешивания π^* - и σ^* -орбиталей соответствует максимум P_2 , а более высоколежащие максимумы P_3 – P_6 (рис. 3) имеют преимущественно σ^* -характер.

Сравним DOUS двух исследованных видов пленок PTCDI- C_8 и PTCDI-Ph. В области энергий менее 9 eV π^* -максимумы пленки PTCDI-Ph расположены на 0.5–1 eV ниже, чем в случае пленки PTCDI- C_8 (рис. 2 и 3). В области энергий от 8 до 13 eV, соответствующей низколежащим σ^* -максимумам C_2 , C_3 и P_2 , P_3 , различия в DOUS двух видов пленок выражены слабо. А в области от 13 до 17 eV наблюдаются различия в DOUS, на которые указывает сдвиг максимума относительно соответствующего ему максимума C_4 в сторону меньших значений энергии электрона. Влияние заместителей на DOUS пленок малых сопряженных органических молекул в виде относительного сдвига π^* -максимумов и

незначительной перестройки σ^* -максимумов наблюдалось нами ранее при исследованиях пленок фталоцианинов меди и олигомеров фенолен-винилена [10,30]. Согласно литературным данным [28,31] стабилизацию π^* -максимумов можно связать с переносом электронной плотности из сопряженного остова органической молекулы в направлении периферийных замещающих групп.

4. Выводы

На основе результатов СПТ экспериментов и теоретических расчетов на уровне B3LYP/6-31G(d) с дополнительной корректировкой установлены основные максимумы DOUS пленок PTCDI- C_8 и PTCDI-Ph в диапазоне от 5 до 20 eV выше E_F . При энергиях ниже 8 eV над E_F в пленках расположены по два максимума DOUS, образованных преимущественно π^* -орбиталями молекул. Максимумы DOUS, расположенные при энергиях от 9.5 до 20 eV, имеют σ^* -природу. π^* -максимумы пленки PTCDI-Ph расположены на 0.5–1 eV ниже соответствующих максимумов пленки PTCDI- C_8 . В области энергий от 8 до 13 eV, соответствующей низколежащим σ^* -максимумам, различия в DOUS двух видов пленок выражены слабо, а в области от 13 до 17 eV различия обусловлены главным образом сдвигом основного максимума DOUS.

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] Y.N. Luponosov, N.M. Surin, D.K. Susarova, M.I. Buzin, D.V. Anokhin, D.A. Ivanov, P.A. Troshin, S.A. Ponomarenko. *Organic Photonics Photovoltaics* **3**, 1, 148 (2015).
- [3] I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov, E.V. Maraeva, S.S. Karpova, O.A. Alexandrova, N.I. Alekseyev, V.V. Kuznetsov, G. Olchowik, K.N. Semenov, A.V. Startseva, A.V. Sitnikov, J.M. Olchowik. *J. Non-Cryst. Solids* **358**, 2, 433 (2012).
- [4] M. Marks, S. Sachs, C.H. Schwalb, A. Schöll, U. Höfer. *J. Chem. Phys.* **139**, 12, 124 701 (2013).
- [5] P.A. Troshin, D.K. Susarova, E.A. Khakina, A.A. Goryachev, O.V. Borshchev, S.A. Ponomarenko, V.F. Razumov, N. Serdar Sariciftci. *J. Mater. Chem.* **22**, 18 433 (2012).
- [6] I.G. Hill, J. Schwartz, A. Kahn. *Organic Electr.* **1**, 5 (2000).
- [7] N. Hiroshiba, R. Hayakawa, T. Chikyow. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 6280 (2011).
- [8] J. Taborski, P. Vaterlein, U. Zimmermann, E. Umbach. *J. Electr. Spec. Rel. Phen.* **75**, 129 (1995).
- [9] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik. *App. Surf. Sci.* **256**, 2419 (2010).
- [10] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik, N.S. Chepilko, A.A. Gavrikov. *J. Phys. Chem. C* **117**, 24, 12633 (2013).
- [11] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, Ю.А. Панина, А.В. Барамыгин, А.Д. Овсянников. *ФТТ* **57**, 1445 (2015).

- [12] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, Ю.А. Панина, А.В. Барамыгин, Г.Д. Зашихин, С.А. Пшеничнюк. *ФТТ* **58**, 367 (2016).
- [13] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, Ю.А. Панина, А.В. Барамыгин, С.А. Пшеничнюк. *ФТТ* **58**, 9, 1836 (2016).
- [14] S. Heutz, A.J. Ferguson, G. Rumbles, T.S. Jones. *Organic Electr.* **3**, 119 (2002).
- [15] I. Bartos. *Progr. Surf. Sci.* **59**, 197 (1998).
- [16] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, Y.G. Aliaev, S.A. Akhremchik, F.S. Kamounah, J. Mortenson, K. Schaumburg. *J. Molec. Struc.* **744/747**, 145 (2005).
- [17] S.A. Pshenichnyuk, A.S. Komolov. *J. Phys. Chem. A* **116**, 1, 761 (2012).
- [18] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [19] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Menucci, G.A. Petersson et al. *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
- [20] P.D. Burrow, A. Modelli. *SAR and QSAR in Env. Res.* **24**, 647 (2013).
- [21] С.А. Пшеничнюк, А.В. Кухто, И.Н. Кухто, А.С. Комолов. *ЖТФ* **81**, 6, 8 (2011).
- [22] A.M. Scheer, P.D. Burrow. *J. Phys. Chem. B* **110**, 17751 (2006).
- [23] N.L. Asfandiarov, S.A. Pshenichnyuk, A.S. Vorob'ev, E.P. Nafikova, A. Modelli. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **29**, 910 (2015).
- [24] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, N.B. Gerasimova, Yu.A. Panina, G.D. Zashikhin, A.V. Baramygin, P. Si, S.N. Akhremchik, A.A. Gavrikov. *J. Electron Spectr. Rel. Phen.* **205**, 52 (2015).
- [25] L. Grzadziel, M. Krzywiecki, H. Peisert, T. Chassé, J. Szuber. *Organic Electron.* **13**, 10, 1873 (2012).
- [26] 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).
- [27] I.G. Hill, A. Kahn, J. Cornil, D.A. dos Santos, J.L. Bredas. *Chem. Phys. Lett.* **317**, 444 (2000).
- [28] A.P. Hitchcock, P. Fischer, A. Gedanken, M.B. Robin. *J. Phys. Chem.* **91**, 531 (1987).
- [29] J.G. Chen. *Surf. Sci. Rep.* **30**, 1 (1997).
- [30] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимов, Ю.А. Панина, А.В. Баратыгин, Я.В. Ахремчик, А.В. Поволоцкий. *ФТТ* **56**, 2464 (2014).
- [31] J. Cornil, D.A. Dos Santos, D. Beljonne, J.L. Bredas. *J. Phys. Chem.* **99**, 5604 (1995).