

03,13

## Исследование пленок диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты методами циклической термодесорбции и сканирующей зондовой микроскопии

© А.Е. Почтенный<sup>1</sup>, А.Н. Лаппо<sup>1</sup>, И.П. Ильюшонок<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Белорусский государственный аграрный технический университет, Минск, Беларусь

E-mail: pae@belstu.by

(Поступила в Редакцию 23 мая 2017 г.

В окончательной редакции 18 июля 2017 г.

Приведены результаты исследования электропроводности на постоянном токе пленок диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты методом циклической термодесорбции кислорода. Определены микроскопические параметры прыжкового электропереноса по примесным и собственным локализованным состояниям. Методами сканирующей зондовой микроскопии (методом атомно-силовой микроскопии, сканирующей зондовой спектроскопии, фотоассистированной электросиловой микроскопии Кельвина) определены ширина запрещенной зоны и знак основных носителей тока. Обсуждается возможность применения фотоассистированной сканирующей туннельной микроскопии для наномасштабного фазового анализа фотопроводящих пленок.

Работа выполнена при поддержке Германского министерства образования и исследований (Bundesministerium für Bildung und Forschung, грант BLR03/002) и Государственной программы научных исследований Республики Беларусь „Конвергенция 2020“ (грант ГБ 16-196).

DOI: 10.21883/FTT.2018.02.45377.162

### 1. Введение

Пленочные структуры на основе замещенных периленов, в частности, производных диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты (PTCDI), перспективны для органической электроники. На их основе разрабатываются солнечные батареи, светоизлучающие диоды, химические сенсоры, полевые транзисторы и диоды Шоттки [1–6]. Однако широкое практическое применение этих материалов сдерживается недостаточным знанием механизма и закономерностей их электропроводности, особенно при наличии окружающей воздушной среды. Кроме того, недостаточно изучен вопрос о влиянии надмолекулярной структуры пленок на их электрофизические свойства, а также отсутствуют надежные методы идентификации кластеров PTCDI на подложках, в том числе в составе нанокомпозитов.

К настоящему времени установлено, что PTCDI является органическим полупроводником *n*-типа, причем величина проводимости зависит от морфологии пленок; на электронную структуру пленок может оказывать влияние их толщина, а также как сама величина, так и тип проводимости могут изменяться под воздействием окружающей среды [7–11]. Отметим, что указанные факты были обнаружены путем макроскопических измерений, и в случае локальных измерений в нанометровом диапазоне могут проявиться иные свойства. Ранее нами было показано, что в пленках PTCDI реализуется

прыжковый механизм проводимости [12]. Целью настоящей работы является исследование электропроводности пленок PTCDI различной морфологии при воздействии атмосферного кислорода, локальное определение знака заряда носителей в пленках PTCDI методами сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) и фотоассистированной электросиловой микроскопии Кельвина (фото-ЭСМ Кельвина), а также установление возможности идентификации кластеров PTCDI в составе пленок методом фотоассистированной сканирующей туннельной микроскопии (фото-СТМ).

### 2. Эксперимент

Пленки PTCDI толщиной 100 nm были получены лазерным распылением порошка PTCDI в вакууме  $10^{-2}$  Pa с последующим осаждением продуктов распыления на стеклянные подложки, подложки из слюды, подложки из стекла, покрытого слоем прозрачной проводящей смеси окислов индия и олова (ITO), а также на поликорковые подложки, снабженные встречно-штыревой системой электродов. Осаждение пленок проводилось в вакуумной камере универсального вакуумного поста ВУП-5М с использованием CO<sub>2</sub>-лазера ЛГН-703. При этом одна серия образцов была напылена на подложки, имеющие температуру 20°C, а другая серия образцов — на подложки, имеющие температуру 150°C. Кроме того

была получена серия образцов пленок PTCDI толщиной 20 nm на подложках с температурой 150°C.

Измерения топографии поверхности пленок PTCDI на подложках из слюды проводились методом контактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе Фемтоскан-001 с кантилеверами UltraSharp фирмы Силикон-МДТ.

Спектры поглощения пленок образцов в видимой области были получены на спектрофотометре SPECORD M40.

Проводимость на постоянном токе в интервале температур от комнатной до 105°C измерялась в вакууме  $10^{-2}$  Pa методом циклической термодесорбции кислорода [13]. При этом образец нагревался до некоторой температуры  $T_0$ , после чего охлаждался, и в процессе охлаждения измерялась зависимость проводимости  $G$  от абсолютной температуры  $T$ , имеющая вид

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $G_0$  — предэкспоненциальный (туннельный) множитель;  $E$  — энергия активации проводимости;  $k$  — постоянная Больцмана. Затем образец последовательно нагревался до все более высоких температур  $T_0$ , то есть все более низких концентраций адсорбированного кислорода. Концентрация адсорбированного кислорода при охлаждении не увеличивалась, так как измерения проводились в вакууме. Измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении от этих температур  $T_0$  позволило получить набор температурных зависимостей проводимости и соответственно набор значений  $G$  (например, при температуре 300 K),  $G_0$  и  $E$  для различных концентраций адсорбированного кислорода в одном и том же образце.

Для определения знака заряда основных носителей тока использовался метод сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). При этом зонд туннельного микроскопа TороMetrix Explorer подводился сканером к поверхности пленки PTCDI на подложке с проводящим слоем ИТО, обратная связь отключалась, к туннельному зазору прикладывалось изменяющееся напряжение и регистрировался туннельный ток. В исследуемой точке проводилось снятие нескольких вольтамперных характеристик (ВАХ), а затем результаты усреднялись.

В качестве альтернативного метода определения знака заряда основных носителей тока был применен метод электросилового микроскопии Кельвина в условиях импульсного освещения поверхности исследуемой пленки (фото-ЭСМ Кельвина). Для этого между пьезосканером сканирующего зондового микроскопа Solver PRO и исследуемым образцом размещался осветитель со светодиодом, имеющим максимум излучения на длине волны 523 nm, подключенным к импульсному генератору (рис. 1). В процессе сканирования освещение периодически включалось и выключалось, при этом регистрировалась величина поверхностного потенциала исследуемого образца.

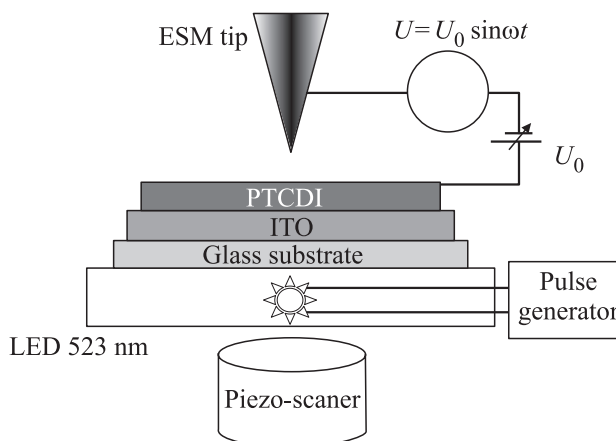


Рис. 1. Схема реализации метода фото-ЭСМ Кельвина.

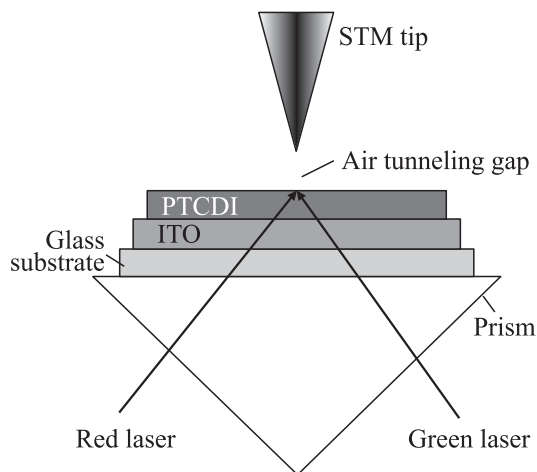
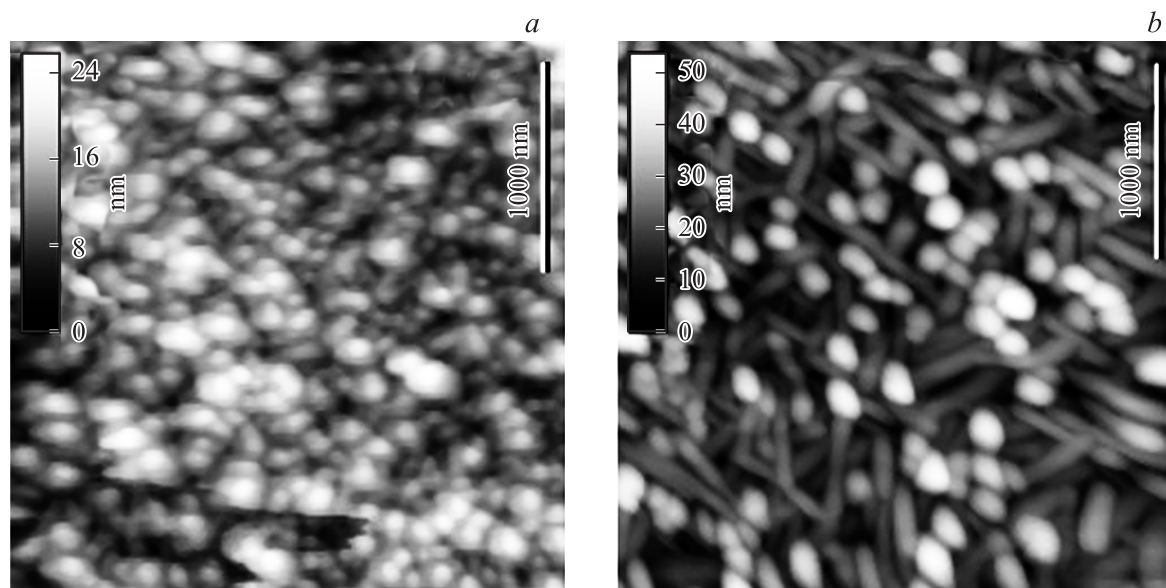


Рис. 2. Схема установки для фото-СТМ исследования поверхности.

Идентификация PTCDI на подложке осуществлялась методом фото-СТМ на установке, схематически изображенной на рис. 2. Установка содержит сканирующий туннельный микроскоп TороMetrix Explorer. Образец лежит на стеклянной призме и освещается излучением газового гелий-неонового лазера с длиной волны 633 nm и выходной мощностью 5 mW („красный лазер“) и/или полупроводникового лазера с длиной волны 532 nm и выходной мощностью 6 mW („зеленый лазер“). Лазеры размещены на гониометре Multiscop, позволяющем независимо перемещать их по окружности с угловой точностью 0.001 градуса. Лазеры установлены таким образом, чтобы их излучение падало на границу раздела между поверхностью исследуемой пленки и воздушным туннельным зазором под углом полного внутреннего отражения. Использование такой геометрии, как было показано Смитом и Оуэнсом [14], уменьшает нагревание зонда сканирующего туннельного микроскопа лазерным лучом на два порядка величины по сравнению со случаем прямого освещения туннельного зазора.

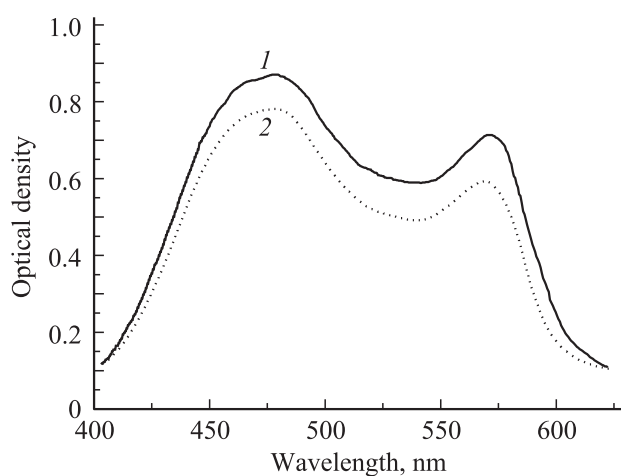


**Рис. 3.** Изображение поверхности пленки PTCDI толщиной 100 nm. *a* — пленка, напыленная на подложку с температурой 20°C, *b* — пленка, напыленная на подложку с температурой 150°C.

СТМ-изображения поверхности исследуемых пленок измерялись на воздухе в режиме постоянного тока в условиях включения и выключения лазерного облучения непосредственно в процессе сканирования [15]. Зонды СТМ изготавливались путем срезания платино-иридиевой проволоки диаметром 0.2 mm.

### 3. Результаты и обсуждение

Как показывает рис. 3, полученные пленки PTCDI имеют зернистую структуру с размерами зерен от 60 до 100 nm, причем пленки, напыленные на подложки при температуре 150°C, имеют большую шероховатость и



**Рис. 4.** Спектры поглощения пленок PTCDI: 1 — пленка, осажденная на подложку при температуре 20°C, 2 — пленка, осажденная на подложку при температуре 150°C.

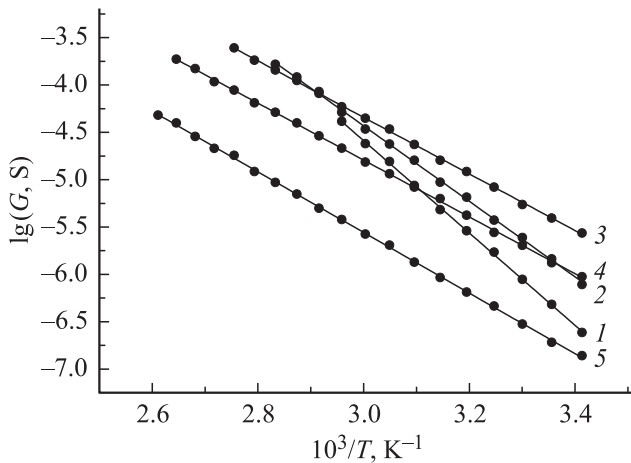
большую величину межзеренных промежутков по сравнению с пленками, напыленными на подложки, имеющие температуру 20°C.

На рис. 4 представлены оптические спектры в видимой области пленок PTCDI, осажденных на подложки с температурой 20 и 150°C. Спектры показывают, что у обоих типов пленок пики поглощения совпадают по длинам волн и соответствуют значениям 478 и 570 nm. Это свидетельствует о том, что оба типа образцов, несмотря на различия в топографии поверхности, имеют одинаковую электронную энергетическую структуру.

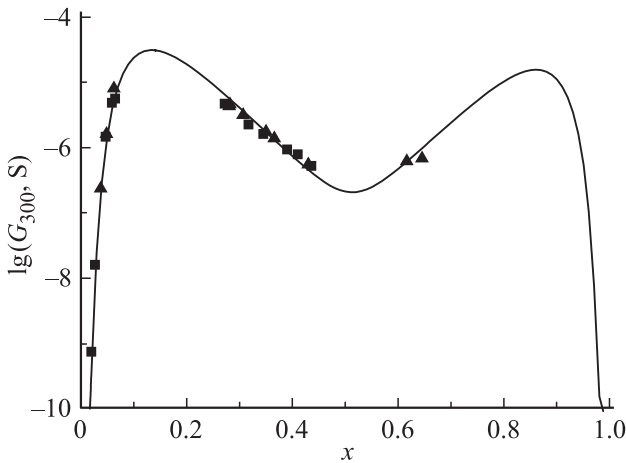
Температурные зависимости проводимости пленок PTCDI получены при охлаждении с постоянной скоростью 1.7 K/min от различных температур в интервале 60–110°C с дискретностью 5°C, и, следовательно, соответствуют различным концентрациям адсорбированного кислорода. В исследованном интервале температур все указанные зависимости согласуются с уравнением (1).

На рис. 5 приведены для наглядности пять температурных зависимостей проводимости для одного из образцов, напыленных на подложку при температуре 150°C. Полный анализ данных по циклической термодесорбции кислорода осуществлен на основе двухуровневой модели прыжковой проводимости [13], в рамках которой проводимость исследуемых пленок рассматривается как сумма проводимостей  $G_1$  и  $G_2$  по параллельным каналам, обусловленным собственной системой электронных энергетических уровней PTCDI и примесной системой уровней адсорбированного кислорода соответственно

$$G = G_1 + G_2. \quad (2)$$



**Рис. 5.** Температурные зависимости проводимости пленок PTCDI для температур начала охлаждения 65°C (1), 80°C (2), 90°C (3), 105°C (4), 110°C (5).



**Рис. 6.** Зависимость проводимости пленок PTCDI от относительной концентрации адсорбированного кислорода: треугольники — экспериментальные данные для пленок, напыленных на подложку при температуре 150°C, квадраты — экспериментальные данные для пленок, напыленных на подложку при температуре 20°C, сплошная линия — расчет по двухуровневой модели прыжковой проводимости.

Проводимости  $G_1$  и  $G_2$  могут быть представлены как

$$G_1 = (G_{03})_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_1 n_1^{1/3}} - \frac{E_1}{kT}\right),$$

$$G_2 = (G_{03})_2 \exp\left(-\frac{\alpha}{a_2 n_2^{1/3}} - \frac{E_2}{kT}\right), \quad (3)$$

где  $\alpha = 1.73$  — трехмерная перколяционная константа;  $n_1$  и  $n_2$  — концентрации центров локализации, соответствующие собственным и примесным состояниям соответственно;  $a_1$  и  $a_2$  — радиусы локализации электронов в собственных и примесных состояниях соответственно;  $E_1$  и  $E_2$  — энергии активации собственной и примесной проводимости соответственно;  $(G_{03})_1$  и  $(G_{03})_2$  —

постоянные, зависящие от радиусов локализации. Величины  $E_1$  и  $E_2$  определяются соотношениями [16]

$$E_1 = 0.99 \frac{e^2 n_1^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad E_2 = 0.99 \frac{e^2 n_2^{1/3}}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (4)$$

где  $e$  — заряд электрона;  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная;  $\epsilon$  — относительная диэлектрическая проницаемость вещества.

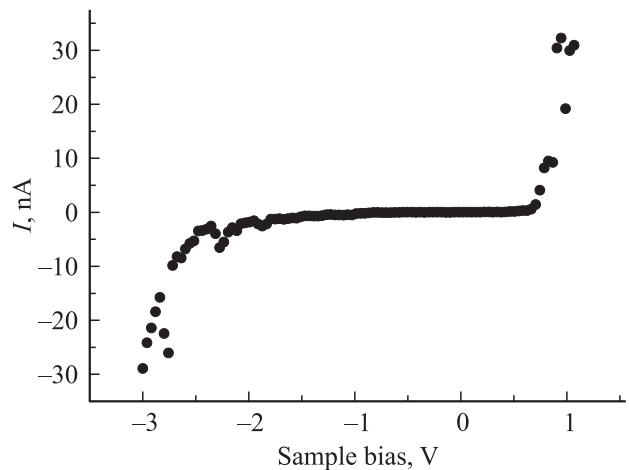
Концентрации центров локализации электронов в собственных и примесных состояниях должны быть связаны между собой соотношением

$$n_1 + n_2 = \text{const}, \quad (5)$$

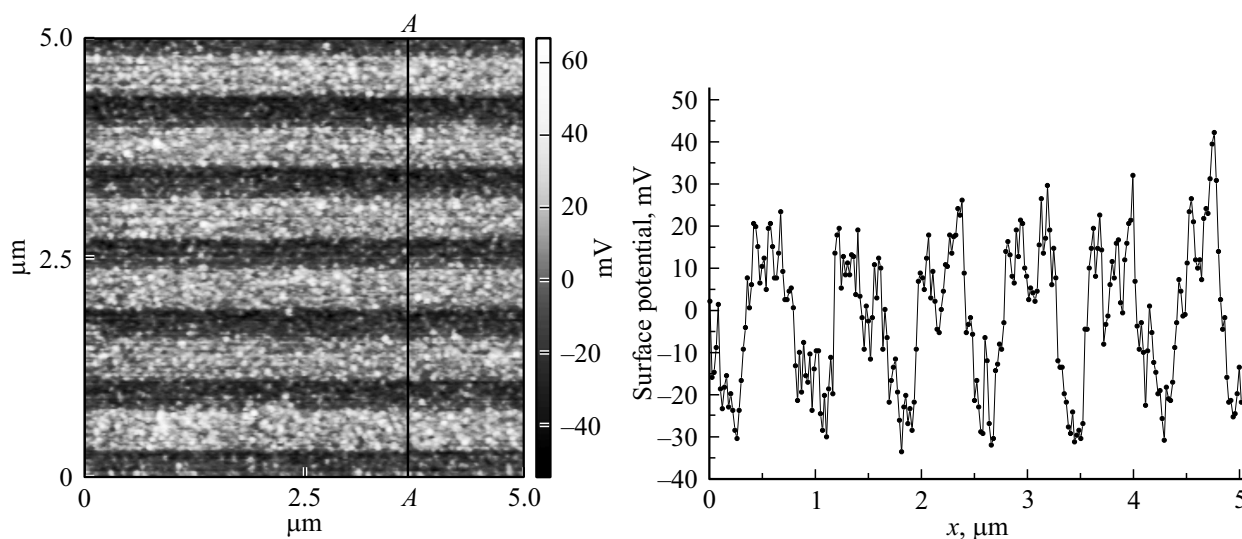
так как примесные уровни образуются за счет отщепления уровней от зоны, обеспечивающей электроперенос в материале без примесей, то есть в данном случае от собственных уровней PTCDI.

Рис. 6, на котором  $x = n_2/(n_1 + n_2)$  — относительная концентрация адсорбированного кислорода, показывает согласие расчетов по формулам (2)–(5) с экспериментальными данными. Это, во-первых, свидетельствует о реализации в пленках PTCDI прыжкового механизма проводимости. Во-вторых, сопоставление расчетных и экспериментальных данных позволяет определить микроскопические параметры прыжкового электропереноса: радиусы локализации электронов в собственных (117 pm) и примесных (120 pm) состояниях, а также концентрацию центров локализации в материале без примесей ( $1 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ ). При этом следует отметить, что данные для пленок, осажденных на подложку при температуре 20°C и для пленок, осажденных на подложку при температуре 150°C, укладываются на одну кривую, то есть параметры проводимости не зависят от морфологии пленки.

Как показывает рис. 6, при  $x > 0.5$ , т.е. при высоких концентрациях адсорбированного кислорода, проводимость обусловлена переносом электронов по собствен-



**Рис. 7.** Локальная вольтамперная характеристика пленки PTCDI.



**Рис. 8.** ЭСМ-изображение пленки PTCDI в условиях включения и выключения освещения (слева) и изменение поверхностного потенциала для сечения, проведенного по линии AA (справа).

ным состояниям. Этой области соответствуют экспериментальные данные только для образцов, напыленных на подложку при температуре  $150^{\circ}\text{C}$ , что в соответствии с рис. 3 говорит о более высокой адсорбционной способности этих пленок. При  $x < 0.5$  преобладающую роль начинают играть примесные состояния, которые и обеспечивают проводимость пленок PTCDI при дальнейшей десорбции кислорода.

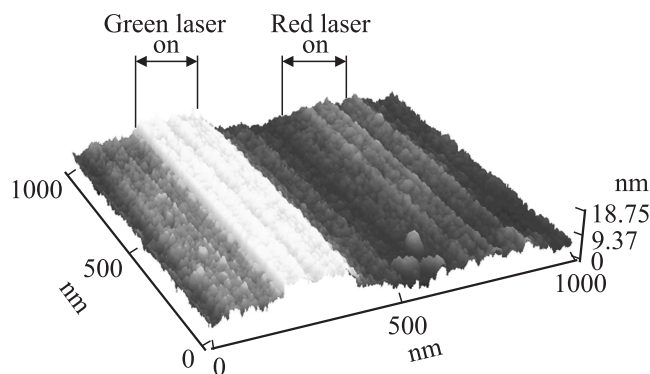
На рис. 7 приведена типичная локальная туннельная вольтамперная характеристика пленки PTCDI (знак на горизонтальной оси соответствует знаку потенциала на образце). Для измерений использовалась пленка, напыленная на слой ИТО, нанесенный на стеклянную подложку. Напряжение прикладывалось между слоем ИТО и металлическим зондом туннельного микроскопа. Перед проведением измерений пленки обезвоживались путем прогрева в вакууме при  $110^{\circ}\text{C}$  в течение двух часов. Наличие запрещенной зоны и примесных уровней в спектре полупроводниковых материалов делает ВАХ туннельного контакта металл–полупроводник сильно нелинейной. Асимметричный характер ВАХ для PTCDI позволяет определить, что PTCDI — полупроводник  $n$ -типа с шириной запрещенной зоны  $2.7\text{ eV}$ , что согласуется с литературными данными, полученными другими методами [17,18].

Информацию о знаке заряда основных носителей можно получить, используя те же образцы и применяя метод ЭСМ Кельвина в условиях периодического освещения поверхности. Рис. 8 показывает, что освещение поверхности пленки PTCDI светодиоидом с длиной волны излучения  $523\text{ nm}$  приводит к увеличению поверхностного потенциала пленки, то есть к увеличению работы выхода материала этой пленки. Такое поведение эквивалентно уменьшению энергии Ферми в равновесном случае и, как и метод СТС, свидетельствует о том, что

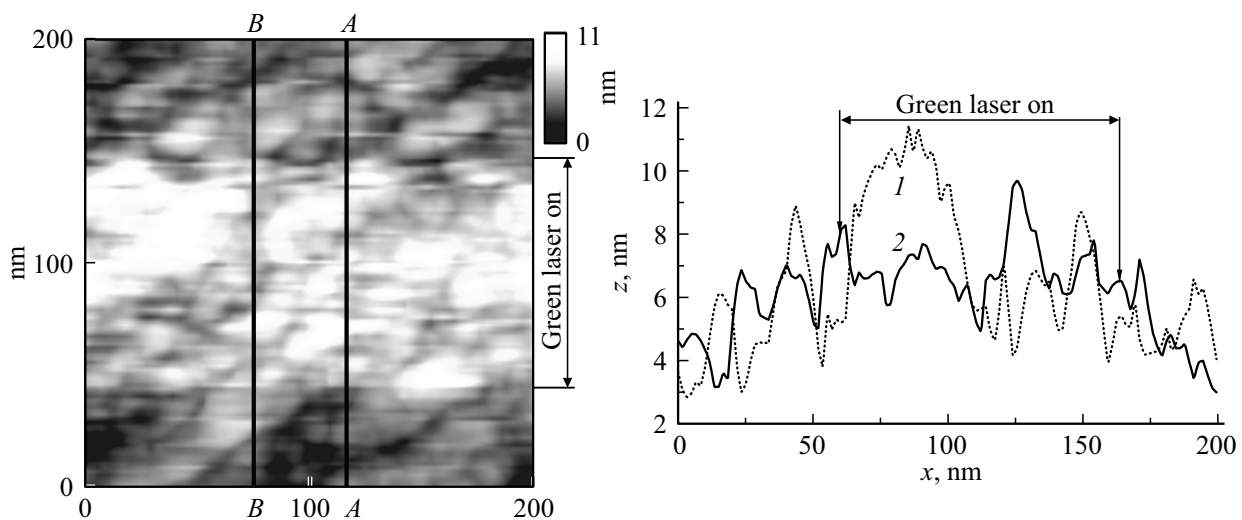
основными носителями заряда в пленке PTCDI являются электроны. Освещение пленки светодиоидом с длиной волны излучения  $618\text{ nm}$  не изменяет поверхностный потенциал пленки PTCDI.

На рис. 9 представлено СТМ-изображение поверхности пленки PTCDI, полученное при включении и выключении поочередно красного и зеленого лазера в процессе сканирования. Рис. 9 показывает, что освещение на длине волны, поглощаемой пленкой, вызывает образование ступеньки на СТМ-изображении, в то время как освещение на длине волны, не поглощаемой материалом пленки, образование такой ступеньки не вызывает.

Такие же измерения, проведенные для подложки с покрытием из ИТО, но без органической пленки, показали отсутствие образования ступеньки на СТМ-изображении при обеих длинах волн. Следовательно, влияние освещения на СТМ-изображения исследуемых пленок не связано с процессами в стеклянной подложке, слое ИТО и эле-



**Рис. 9.** СТМ-изображение пленки PTCDI при освещении красным и зеленым лазером.



**Рис. 10.** STM-изображение пленки PTCDI толщиной 20 nm (слева). Справа — сечения изображения по линии AA (1) и по линии BB (2).

ментах измерительной установки (в частности, пьезосканере и зонде STM). Селективность STM-изображений по отношению к длине световой волны внешнего источника освещения указывает на то, что изменение STM-изображения при освещении связано с процессами, обусловленными поглощением света исследуемой пленкой.

Аналогичные измерения, проведенные при освещении образцов под углами, меньшими предельного угла полного внутреннего отражения света, а также при прямом освещении туннельного зазора без прохождения лазерных лучей через призму, показали образование ступенек на STM-изображении поверхности пленок при обеих используемых длинах волн, что может быть обусловлено тепловым расширением зонда STM за счет нагревания зонда при поглощении света. Таким образом, с технической точки зрения селективность STM-изображений поверхности исследуемых пленок к длине световой волны внешних источников излучения обеспечивается используемой геометрией полного внутреннего отражения света.

Объяснение результатов на рис. 9 представляется достаточно очевидным, если учесть, что PTCDI является фотопроводящим материалом. Поскольку приведенные STM-изображения получены в режиме постоянного туннельного тока, ясно, что освещение фотопроводящего материала, приводящее к уменьшению его сопротивления, увеличивает туннельный ток, что заставляет цепь обратной связи STM отводить зонд от поверхности, формируя выступы на STM-изображении [15].

Этот эффект может использоваться для идентификации кластеров фотопроводящих материалов на различных поверхностях. Например, исследование пленки PTCDI толщиной 20 nm показало, что эта пленка не является сплошной, и ее кластеры обнаруживаются методом фото-STM (рис. 10).

#### 4. Заключение

Таким образом, методом циклической термодесорбции в сочетании с теоретической моделью примесной прыжковой проводимости идентифицирован прыжковый механизм проводимости в пленках PTCDI, установлен механизм влияния адсорбированного кислорода на проводимость этих пленок и определены микроскопические параметры электропереноса — концентрация центров локализации и радиусы локализации электронов в примесных и собственных состояниях. Установлено, что проводимость осуществляется по собственным либо примесным состояниям в зависимости от концентрации адсорбированного кислорода. Сочетанием методов циклической термодесорбции, атомно-силовой микроскопии и оптической спектроскопии показано, что различие значений проводимости пленок с разной топографией поверхности обусловлено различием адсорбционной способности и, как следствие, различием в этих пленках концентрации адсорбированных молекул кислорода. При этом топография поверхности не влияет на электронную энергетическую структуру и микроскопические параметры электропереноса пленок PTCDI.

Методами сканирующей зондовой спектроскопии и фотоассистированной электросиловой микроскопии Кельвина показано, что основными носителями заряда в пленках PTCDI являются электроны.

Обнаружено селективное влияние освещения на STM-изображения поверхности пленки PTCDI. Это влияние проявляется в виде увеличения вертикальной координаты точек на участках изображения, полученных при освещении пленок светом с длиной волны, поглощаемой материалом пленки. Наличие указанной селективности создает принципиальную возможность применения фото-STM для наномасштабного фазового анализа фотопроводящих пленок и композитов на их основе.

Авторы благодарят Б. Штиллера (B. Stiller) за помощь в проведении эксперимента, П. Карагеоргиева (P. Karageorgiev) и Д. Нейера (D. Neher) за полезное обсуждение.

## Список литературы

- [1] J.-P. Sun, A.D. Hendsbee, A.J. Dobson, G.C. Welch, I.G. Hill. *Organ. Electron.* **35**, 151 (2016).
- [2] E. Kozma, W. Mróz, F. Galeotti. *Dyes Pigments* **114**, 138 (2015).
- [3] J. Wang, E. He, X. Liu, L. Yu, H. Wang, R. Zhang, H. Zhang. *Sensors Actuators B* **239**, 898 (2017).
- [4] S. Mondal, W.-H. Lin, Y.-C. Chen, S.-H. Huang, R. Yang, B.-H. Chen, T.-F. Yang, S.-W. Mao, M.-Y. Kuo. *Organ. Electron.* **23**, 64 (2015).
- [5] U. Zschieschang, K. Amsharov, M. Jansen, K. Kern, H. Klauk, R.T. Weitz. *Organ. Electron.* **26**, 340 (2015).
- [6] N. Tuğluoğlu, S. Karadeniz, B. Baris. *Mater. Sci. Semiconductor Proc.* **33**, 199 (2015).
- [7] C.M. Fisher, M. Burghard, S. Roth. *Synthetic Met.* **71**, 1975 (1995).
- [8] M. Hiramoto, K. Ihara, M. Yokoyama. *Jpn. J. Appl. Phys* **34/1**, 3803 (1995).
- [9] M. Hiramoto, I. Sato, K. Nakayama, M. Yokoyama. *Jpn. J. Appl. Phys* **37/2**, L1184 (1998).
- [10] T. Suga, M. Iizuka, S. Kuniyoshi, K. Kudo, K. Tanaka. *Synthetic Met.* **102**, 1050 (1999).
- [11] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, Ю.А. Панина, А.В. Барамыгин, С.А. Пшеничнюк. *ФТТ* **58**, 1836 (2016).
- [12] А.Е. Почтенный, А.Н. Лаппо. *Письма в ЖТФ* **31**, 34 (2005).
- [13] А.Е. Почтенный, А.В. Мисевич. *Письма в ЖТФ* **29**, 56 (2003).
- [14] D.A. Smith, R.W. Owens. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3825 (2000).
- [15] O.M. Stukalov, A.E. Pochtenny, V.L. Mironov, S.V. Gaponov, D.G. Volgunov. *Phys. Low Dimensional Struct.* **5/6**, 121 (2002).
- [16] Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, И.А. Янчев. *Письма в ЖЭТФ* **14**, 348 (1971).
- [17] J.-P. Meyer, D. Schlettwein, D. Wöhrle, N.I. Jaeger. *Thin Solid Films* **258**, 317 (1995).
- [18] W. Zhang, G. Yu. In: *Organic Optoelectronic Materials / Ed. Y. Li. Springer International Publishing* (2015). С. 105.