

## Незаполненные электронные состояния ультратонких пленок дифенилфталида на поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита

© А.С. Комолов<sup>1</sup>, Э.Ф. Лазнева<sup>1</sup>, Н.Б. Герасимова<sup>1</sup>, В.С. Соболев<sup>1</sup>, С.А. Пшеничнюк<sup>2</sup>,  
Н.Л. Асфандиаров<sup>2</sup>, В.А. Крайкин<sup>3</sup>, В. Handke<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,  
С.-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики молекул и кристаллов — обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра РАН,  
Уфа, Россия

<sup>3</sup> Уфимский институт химии —  
обособленное структурное подразделение Уфимского федерального исследовательского центра РАН,  
Уфа, Россия

<sup>4</sup> AGH University of Science and Technology, Faculty of Material Science and Ceramics,  
Kraków, Poland

E-mail: a.komolov@spbu.ru

Поступила в Редакцию 29 мая 2019 г.

В окончательной редакции 29 мая 2019 г.

Принята к публикации 11 июня 2019 г.

Приведены результаты диагностики атомного состава термически осажденной в вакууме пленки дифенилфталида (DPP) методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS). Приведены результаты исследования незаполненных электронных состояний ультратонких пленок DPP толщиной до 10 nm на поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита (HOPG) методом спектроскопии полного тока (TCS) в энергетическом диапазоне от 5 до 20 eV выше  $E_F$ . В этом диапазоне установлены основные максимумы в спектрах полного тока. Анализ TCS результатов с учетом результатов теоретических расчетов показал, что низкоэнергетические максимумы, наблюдаемые при энергиях 6 и 7.5 eV, образованы преимущественно  $\pi^*$  электронными орбиталями пленок DPP. Экспериментально установленные значения энергии  $E_{vac}$  относительно  $E_F$ , то есть электронной работы выхода пленок DPP при толщине пленки 5–10 nm, составляют  $4.3 \pm 0.1$  eV. Формированию пограничного барьера HOPG/DPP в процессе термического осаждения пленки DPP соответствует перенос отрицательного заряда из органической пленки в подложку.

**Ключевые слова:** сопряженные органические молекулы, ультратонкие пленки, электронные свойства, низкоэнергетическая электронная спектроскопия, пограничный потенциальный барьер.

DOI: 10.21883/FIT.2019.10.48277.497

### 1. Введение

Среди материалов органической электроники выделяют класс материалов на основе молекул фталидов и их производных [1–3]. Структурная формула молекул дифенилфталидов, исследованных в данной работе, представлена на рис. 1. Электропроводность тонких пленок фталидов обусловлена формированием электронных состояний в запрещенной зоне этих материалов при разрыве ковалентной связи C–O в составе пятичленного цикла в молекуле (рис. 1) [4,5]. Причем электропроводность пленок на основе молекул с закрытым и с открытым пятичленным циклом отличается на несколько порядков [1,4]. Это дает возможность рассматривать пленки фталидов в качестве материалов для разработки молекулярных электрических переключателей — важного направления современной органической электроники [6,7]. При исследовании модельных систем на основе фталидов было показано, что для

раскрытия пятичленного цикла необходимо преодолеть потенциальный барьер, а в результате раскрытия происходит понижение энергии на несколько десятых долей eV [8]. Преодоление такого потенциального барьера может произойти в присутствии избыточного заряда. Например, избыточный отрицательный заряд в молекуле формируется при исследованиях диссоциативного захвата электронов из падающего электронного пучка [5,8]. Избыточный заряд может также быть инжектирован или перенесен через интерфейс в пленку фталида из твердотельной подложки. Действительно, физико-химическое взаимодействие на границе органического материала и твердотельной поверхности может способствовать упорядочиванию молекул в органическом слое, сопровождаться переносом электронного заряда, изменением электронной работы выхода поверхности, изменением структуры максимумов плотности электронных состояний валентной зоны и зоны проводимости [9–11].

В числе экспериментальных методик исследования незаполненных электронных состояний органических соединений отметим методики, направленные на исследование резонансного захвата электронов молекулами в газовой фазе [8,12], и метод спектроскопии полного тока (TCS — Total Current Spectroscopy) [13], позволяющий также изучать перенос электронного заряда при осаждении сверхтонких органических покрытий на поверхность твердого тела. Поверхность высокоупорядоченного пиролитического графита (HOPG — Highly Oriented Pyrolytic Graphite) демонстрирует хорошо воспроизводимые значения электронной работы выхода около 4.6 eV [14], поэтому она достаточно удобна для использования в качестве подложки для нанесения органического материала. В настоящей статье приведены результаты исследования методом TCS незаполненных электронных состояний зоны проводимости ультратонких пленок дифенилфталида (DPP — Diphenylphthalide) на поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита. Приведены результаты по диагностике атомного состава пленки DPP и по исследованию формирования потенциального барьера на границе пленки DPP и HOPG подложки.

## 2. Эксперимент

Для формирования пленок использовали реактивы дифенилфталида, DPP (рис. 1), идентичные исследованным в работе [8]. Синтез DPP проводили следующим образом. Фталевый ангидрид (170 g) кипятили в бензоле (780 ml) в присутствии  $AlCl_3$  (306 g) в течение 12 h. Затем к смеси добавили 85 ml уксусного ангидрида и кипятили еще 12 h. Реакционную массу высадили в подкисленную HCl воду со льдом и отогнали избыток бензола с водяным паром. Смолообразные примеси из продукта экстрагировали небольшим количеством уксусной кислоты (вначале холодной, затем кипящей с фильтрованием после охлаждения). Продукт кристаллизовали из уксусной кислоты (с углем), промывали водой, кристаллизовали из этанола (с углем). Выход DPP составил 40–50%. Температура плавления  $T_{melt}$  составила 116–117°C. Температура кипения  $T_{boil}$  составила

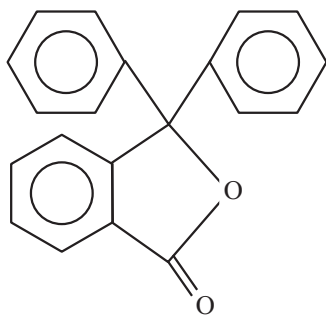


Рис. 1. Структурная формула молекул дифенилфталида (DPP).

210–220°C при давлении 250 Pa. Перед нанесением пленок в целях обезгаживания реактивы DPP выдерживали в аналитической камере при базовом давлении  $10^{-6}$  Pa и температуре 100°C в течение 2–3 h. Соответствие атомного состава органических покрытий химической формуле исследованных молекул подтверждено с помощью методики рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS — X-ray Photoelectron Spectroscopy). Для этого использовали термически осажденные пленки толщиной около 50 nm, приготовленные *ex situ*. Измерения проводили на комплексном фотоэлектронном спектрометре Escalab 250Xi (Thermo Fisher Scientific Inc.) с энергией фотонов  $AlK\alpha = 1486$  eV. Поверхность HOPG подложки получали методом скола путем прикладывания и отрывания адгезионного пластика. Затем подложку помещали в аналитическую камеру и проводили дальнейшую очистку ее поверхности воздействием фокусированного пучка Хе лампы высокого давления. Это приводило к нагреву поверхности HOPG до 300°C. После охлаждения подложки до комнатной температуры проводили осаждение пленок DPP толщиной до 10 nm со скоростью примерно 0.1 nm/min. Во время осаждения пленок допускали повышение давления в вакуумной камере на порядок от базового давления ( $10^{-6}$  Pa).

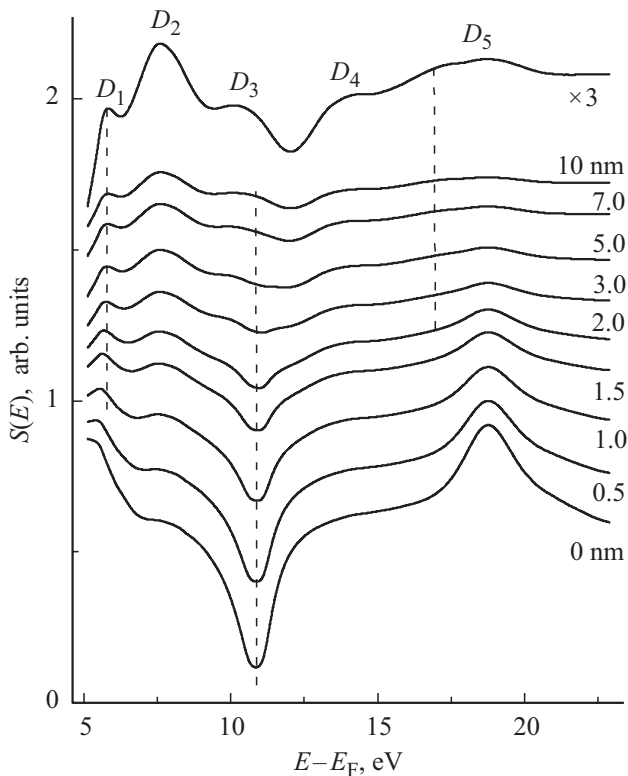
Измерения электронных свойств пленок структуры HOPG/DPP проводили методом спектроскопии полного тока (TCS) [13,15] в процессе увеличения толщины DPP покрытия до 10 nm. При TCS измерениях тестирующий пучок электронов площадью поперечного сечения 0.2–0.4 mm<sup>2</sup> направляли по нормали к исследуемой поверхности и с помощью lock-in усилителя регистрировали производную по энергии от полного тока  $S(E)$ , проходящего через образец. При этом энергию падающих электронов задавали в диапазоне от 0 до 25 eV относительно уровня вакуума ( $E_{vac}$ ) исследованной поверхности. TCS предоставляет возможность определять работу выхода исследуемой поверхности относительно уровня Ферми системы, то есть величину ( $E_{vac} - E_F$ ) с учетом калибровки инструмента [13]. Тонкая структура спектров полного тока (ТССПТ) отражает структуру расположения нижних границ особенностей плотности незаполненных электронных состояний (DOUS — Density of Unoccupied Electronic States) в зоне проводимости [13,16].

## 3. Результаты и обсуждение

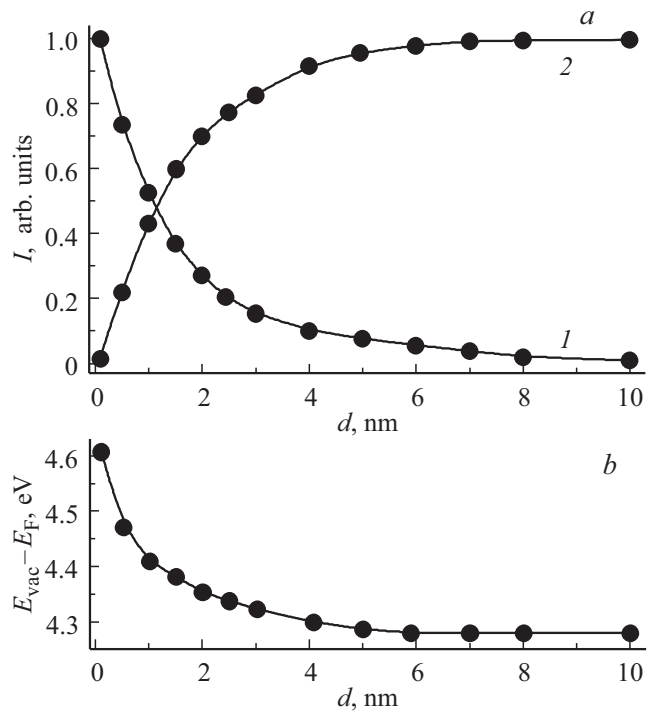
Диагностику атомного состава пленок DPP проводили методом XPS. В XPS спектре поверхности пленок DPP, приготовленных *ex situ*, отчетливо наблюдались максимумы атомных компонент  $C_{1s}$  и  $O_{1s}$ . Максимум  $C_{1s}$  расположен при значении энергии связи 284.5 eV, что хорошо соответствует нахождению преобладающего количества атомов углерода в DPP в составе фенильных групп (рис. 1), то есть в  $sp^2$ -гибризованном состоянии [17–19]. Максимум  $O_{1s}$ , исходящий от пленок

DPP, расположен при значении энергии связи 532 eV. Такое энергетическое положение соответствует атомам кислорода, связанным одинарной либо двойной связью с алифатическим атомом углерода [20,21], что согласуется со структурой DPP (рис. 1). С учетом относительных интенсивностей измеренных  $C_{1s}$  и  $O_{1s}$  XPS максимумов и факторов чувствительности их регистрации [18] отношение концентраций атомов C и O составило примерно 10 к 1. Это вполне соответствует химической формуле молекул DPP. При этом следует учитывать и 15–20% погрешность в определении атомного состава, связанную с адсорбцией на поверхность пленок кислород-содержащих и углерод-содержащих примесей из воздуха [21,22].

Серия зависимостей тонкой структуры спектров полного тока (ТССПТ), измеренная в процессе осаждения пленок DPP на HOPG поверхность, представлена на рис. 2. ТССПТ, измеренные при толщине органического покрытия 0 nm, исходят от HOPG подложки и имеют характерный профиль с минимумом в области 11 eV и максимумом в области 19 eV выше  $E_F$ . Аналогичная ТССПТ поверхности HOPG наблюдалась нами ранее



**Рис. 2.** ТССПТ в процессе осаждения пленок DPP на поверхность HOPG.  $D_1$ – $D_5$  — максимумы ТССПТ, характерные для пленок DPP. Подписи около кривых указывают соответствующую толщину органического покрытия. ТССПТ при толщине покрытия 10 nm представлена также и в увеличенном в 3 раза масштабе, обозначено символом  $\times 3$ . Вертикальные пунктирные линии показаны для удобства сравнения положений максимумов.



**Рис. 3.** Анализ TCS результатов при формировании DPP пленки на поверхности HOPG. *a*) уменьшение интенсивности ТССПТ подложки (кривая 1) и нарастание интенсивности ТССПТ пленки DPP (кривая 2). *b*) изменение положения уровня вакуума  $E_{vac}$  относительно  $E_F$  в зависимости от толщины осажденного слоя DPP.

при исследованиях методом TCS [23] и соответствует результатам исследований DOUS поверхности HOPG методом спектроскопии края поглощения рентгеновских лучей (NEXAFS — Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) и теоретических расчетов [24,25]. В процессе осаждения DPP пленки ТССПТ подложки затухала, и одновременно нарастала интенсивность новой ТССПТ (рис. 2). При толщине пленки более 5 nm сформировалась стабильная ТССПТ поверхности с характерными максимумами  $D_1$  (6 eV),  $D_2$  (7.5 eV),  $D_3$  (10.5 eV),  $D_4$  (14 eV) и достаточно широким максимумом  $D_5$ , в котором можно выделить два компонента при 17 и 18.5 eV. При увеличении толщины DPP покрытия до 10 nm ТССПТ практически не изменялась. А при дальнейшем осаждении пленки наблюдалось размытие максимумов и сдвиг их энергетического положения, что следует связывать с накоплением заряда на поверхности под действием падающего электронного пучка [13,23].

Для исследования процесса формирования DPP пленки в процессе ее осаждения проведен анализ изменения интенсивностей основных максимумов ТССПТ HOPG подложки и DPP пленки (рис. 3, *a*). Оценку интенсивностей максимумов ТССПТ проводили аналогично методу, рассмотренному в работах [23,26]. Так, для анализа увеличения интенсивности ТССПТ пленки DPP был выбран достаточно отчетливый максимум  $D_2$  (рис. 2).

Для анализа затухания особенностей НОРГ подложки целесообразно выбрать разницу значений  $S(E)$  в области минимума при 11 eV и горизонтального участка ТССПТ НОРГ подложки при 7.5 eV. В случае формирования сплошного органического покрытия следует ожидать экспоненциального роста интенсивностей ТССПТ осаждаемого покрытия и затухания особенностей ТССПТ подложки с изменением толщины покрытия ( $d$ ). Показатель этой экспоненциальной зависимости дается выражением  $-2d/\lambda$ , как обсуждалось ранее в работах [13,23], где  $\lambda$  — длина свободного пробега электронов при данной энергии падающего электрона. При энергии электрона 11–12 eV выше  $E_F$  значение  $\lambda$  составляет приблизительно 3 nm, а при энергии 7–8 eV — приблизительно 4 nm [13,27]. Зависимости изменения интенсивностей основных максимумов ТССПТ от толщины пленки DPP (рис. 3) в целом соответствуют вышеупомянутым экспоненциальным зависимостям, что свидетельствует о формировании сплошного слоя DPP на НОРГ подложке. Следует отметить, что появление максимумов  $D_1$ – $D_5$  (рис. 2 и 3) наблюдается на ранней стадии осаждения, когда толщина осажденного слоя DPP еще не достигла 1 nm. Таким образом, молекулы в слое DPP, находящиеся в непосредственном контакте с поверхностью подложки демонстрируют структуру максимумов ТССПТ, аналогичную более толстой пленке DPP. Это наблюдение соответствует тому, что воздействие поверхности НОРГ не изменило электронную структуру молекул DPP, что наблюдалось и ранее для других интерфейсов органических пленок с подложками малой реакционной способности [26,28,29].

Значение электронной работы выхода исследованной поверхности, то есть значение  $E_{vac}$  поверхности относительно  $E_F$ , регистрируется экспериментально как энергетическое положение первичного TCS максимума. Значение энергии первичного TCS максимума отражает пороговое значение энергии электронов в падающем пучке, при котором они могут достичь исследуемую поверхность. Численные значения работы выхода можно определить в результате калибровки TCS инструмента на известных поверхностях. Так для поверхности атомно-чистого Au характерно значение работы выхода 5.2 eV [14], а для поверхности НОРГ — примерно 4.6 eV [14,23]. Изменение значения  $E_{vac} - E_F$  в процессе формирования интерфейса НОРГ/DPP показано на рис. 3, *b*. Значение  $E_{vac} - E_F$  исходной поверхности составило приблизительно 4.6 eV. С учетом размытия энергий электронов в тестирующем пучке и конечной ширины первичного TCS максимума погрешность определения значений  $E_{vac} - E_F$  составляет 0.1 eV. При увеличении толщины DPP пленки до 5–7 nm наблюдалось понижение работы выхода на 0.3 eV (рис. 3, *b*). Таким образом, экспериментально установленные значения работы выхода пленок DPP составили  $4.3 \pm 0.1$  eV. Из литературных данных известно, что при достаточно слабом взаимодействии на границе подложка/органическая пленка значение работы выхода органической пленки

при толщине покрытия более 5 nm не зависит от выбора подложки, причем в большом количестве случаев формирование значения работы выхода происходит в еще более узком слое, толщиной 1–3 nm [28–30]. Понижение значений  $E_{vac} - E_F$  при осаждении пленки соответствует избытку положительного заряда в пленке, то есть переносу отрицательного заряда из DPP пленки в НОРГ подложку. Согласно предположениям, сделанным в работах [5,8], существенное изменение электропроводности материалов на основе молекул фталидов обусловлено разрывом связи C–O в составе пятичленного цикла фталида. Одним из условий раскрытия пятичленного цикла фталида является присутствие дополнительного электронного заряда вблизи молекул фталидов [8]. В случае исследованной нами структуры НОРГ/DPP влияние НОРГ поверхности не способствует выполнению этого условия, так как, напротив, способствует обеднению пленки DPP электронным зарядом.

Как упоминалось в разд. 2, максимумы ТССПТ отражают структуру расположения нижних границ особенностей DOUS [13,16]. Поэтому установление  $\pi^*$  или  $\sigma^*$  характера наблюдаемых максимумов  $D_1$ – $D_5$  в ТССПТ пленок DPP (рис. 2) представляет определенный фундаментальный интерес. Результаты исследований DOUS пленок DPP во всем интересующем диапазоне энергий от 5 до 20 eV выше  $E_F$  в литературе обнаружено не было. Однако в работе [8] был проведен расчет энергий расположения четырех низколежащих  $\pi^*$  орбиталей молекул DPP. Для установления расположения этих орбиталей относительно  $E_F$  было учтено установленное в данной работе значение работы выхода поверхности пленки DPP (4.3 eV) и учтено значение энергии поляризации среды в конденсированном состоянии, характерное для полупроводниковых органических пленок 1.2 eV [31]. Так, относительно  $E_F$  четыре низколежащие  $\pi^*$  орбитали молекул DPP расположены при энергиях 4.42 eV, 4.91 eV, 6.76 eV, 9.14 eV. Сравним энергетическое расположение этих орбиталей с расположением максимумов  $D_1$ – $D_5$  в ТССПТ пленок DPP (рис. 2). Две орбитали при 4.42 и 4.91 eV расположены ниже энергетического диапазона, охватываемого ТССПТ. А орбитали при 6.76 eV и 9.14 eV соответствуют расположению максимумов  $D_1$  и  $D_2$  ТССПТ. Таким образом, максимумы  $D_1$  и  $D_2$  можно связать с границами зон  $\pi^*$  электронных состояний DOUS пленок DPP.

#### 4. Заключение

В результате XPS исследований пленок DPP, термически осажденных на поверхность НОРГ, обнаружены максимумы остовных уровней  $C_{1s}$  и  $O_{1s}$ . Отношение концентраций этих атомов в пленке DPP хорошо соответствует химической формуле DPP молекул. Установлены закономерности формирования незаполненных электронных состояний пленок DPP толщиной до 10 nm на поверхности НОРГ при использовании методики TCS

в энергетическом диапазоне от 5 до 20 eV выше  $E_F$ . Низкоэнергетические максимумы ТССПТ  $D_1$  (6 eV) и  $D_2$  (7.5 eV) следует ассоциировать с границами зон  $\pi^*$  электронных состояний DOUS пленок DPP. Экспериментально установленные значения энергии  $E_{vac}$  относительно  $E_F$ , то есть электронной работы выхода пленок DPP, при толщине пленки 5–10 nm составляют  $4.3 \pm 0.1$  eV.

### Финансирование работы

TCS и XPS исследования DPP выполнены при поддержке гранта Российского Научного Фонда № 19-13-00021. Диагностика НОРГ выполнена при поддержке РФФИ (18-03-00020). В работе использовали оборудование научного парка СПбГУ „Физические методы исследования поверхности“.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] А.Н. Лачинов, Н.В. Воробьева. УФН **176**, 249 (2006).
- [2] N. Johansson, A.N. Lachinov, S. Stafstrom, W.R. Salaneck. Synth. Met. **67**, 319 (1994).
- [3] А.Р. Юсупов, А.Н. Лачинов, Л.Р. Калимуллина, Р.М. Гади-ев, Д.В. Никитина. ФТТ **61**, 581 (2019).
- [4] А.Н. Лачинов, Э.Р. Жданов, Р.Г. Рахмеев, Р.Б. Салихов, В.А. Антипин. ФТТ **52**, 181 (2010).
- [5] N.L. Asfandiarov, S.A. Pshenichnyuk, A.S. Vorob'ev, E.P. Nafikova, A.N. Lachinov, V.A. Kraikin, A. Modelli. J. Chem. Phys. **142**, 174308 (2015).
- [6] A.N. Aleshin, P.S. Krylov, A.S. Berestennikov, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov, V.V. Kondratiev, S.N. Eliseeva. Synth. Met. **217**, 7 (2016).
- [7] П.С. Крылов, А.С. Берестенников, С.А. Фефелов, А.С. Комолов, А.Н. Алешин. ФТТ **58**, 2476 (2016).
- [8] Н.Л. Асфандиаров, С.А. Пшеничнюк, Р.Г. Рахмеев, А.Н. Лачинов, В.А. Крайкин. ЖТФ **88**, 1085 (2018).
- [9] B. Handke, L. Klita, W. Niemiec. Surf. Sci. **666**, 70 (2017).
- [10] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik. Appl. Surf. Sci. **256**, 2419 (2010).
- [11] M. Krzywiecki, L. Grzadziel, P. Powroznik, M. Kwoka, J. Rechmann, A. Erbe. Phys. Chem. Chem. Phys. **20**, 16092 (2018).
- [12] S.A. Pshenichnyuk, A. Modelli, E.F. Lazneva, A.S. Komolov. J. Phys. Chem. A **120**, 2667 (2016).
- [13] A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.N. Akhremtchik, N.S. Chepilko, A.A. Gavrikov. J. Phys. Chem. C **117**, 24, 12633 (2013).
- [14] J. Hwang, A. Wan, A. Kahn. Mater. Sci. Eng. R **64**, 1 (2009).
- [15] A.S. Komolov, P.J. Moeller. Appl. Surf. Sci. **244**, 573 (2005).
- [16] I. Bartos. Progr. Surf. Sci. **59**, 197 (1998).
- [17] A.S. Komolov, K. Schaumburg, P.J. Moeller, V.V. Monakhov. Appl. Surf. Sci. **142**, 591 (1999).
- [18] 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).
- [19] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, Н.Б. Герасимова, В.С. Соболев, Ю.А. Панина, С.А. Пшеничнюк, Н.Л. Асфандиаров. ФТТ **61**, 598 (2019).
- [20] A. Ganguly, S. Sharma, P. Papakonstantinou, J. Hamilton. J. Phys. Chem. C **115**, 17009 (2011).
- [21] A.S. Komolov, Y.M. Zhukov, E.F. Lazneva, A.N. Aleshin, S.A. Pshenichnyuk, N.B. Gerasimova, Yu.A. Panina, G.D. Zashikhin, A.V. Baramygin. Mater. Des. **113**, 319 (2017).
- [22] И.А. Аверин, А.А. Карманов, В.А. Мошников, И.А. Пронин, С.Е. Игошина, А.П. Сигаев, Е.И. Теруков. ФТТ **12**, 2304 (2015).
- [23] A.S. Komolov, P.J. Møller, E.F. Lazneva. J. Electr. Spec. Rel. Phen. **131–132**, 67 (2003).
- [24] A.S. Komolov, P.J. Møller. Synth. Met. **138**, 119 (2003).
- [25] R.A. Rosenberg, P.J. Love, V. Rehn. Phys. Rev. B **33**, 4034 (1986).
- [26] 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).
- [27] T. Graber, F. Forster, A. Schoell, F. Reinert. Surf. Sci. **605**, 878 (2011).
- [28] A.L. Shu, W.E. McClain, J. Schwartz, A. Kahn. Organic Electron. **15**, 2360 (2014).
- [29] S. Braun, W. Salaneck, M. Fahlman. Adv. Mater. **21**, 1450 (2009).
- [30] I.G. Hill, J. Schwartz, A. Kahn. Organic Electr. **1**, 5 (2000).
- [31] I.G. Hill, A. Kahn, J. Cornil, D.A. dos Santos, J.L. Bredas. Chem. Phys. Lett. **317**, 444 (2000).

Редактор К.В. Емцев