

Электронные свойства пограничной области между пленками фторозамещенного и незамещенного фталоцианина меди

© 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

Санкт-Петербургский государственный университет (физический факультет),
198504 Санкт-Петербург, Россия

* Институт физики молекул и кристаллов, Уфимский научный центр Российской академии наук,
450075 Уфа, Россия

(Получена 23 октября 2013 г. Принята к печати 30 октября 2012 г.)

Приведены результаты исследования формирования интерфейса в процессе осаждения пленок незамещенного фталоцианина меди (CuPc) на поверхность пленок 16-фторозамещенного (гексадекафтор-) фталоцианина меди (F₁₆-CuPc). Использовали методику регистрации отражения от поверхности тестирующего пучка медленных электронов (very low energy electron diffraction, VLEED), реализованную в режиме спектроскопии полного тока при изменении энергии падающего электрона от 0 до 25 эВ. Для пленок F₁₆-CuPc установлена структура максимумов в спектрах полного тока, выявлены ее основные отличия от структуры максимумов, известной для пленок CuPc, в энергетическом диапазоне от 5 до 15 эВ выше уровня Ферми. Отличия в структуре вакантных электронных орбиталей для случаев CuPc и F₁₆-CuPc обнаружены также в результате расчета методом теории функционала плотности. В результате анализа изменения интенсивностей спектров полного тока, исходящих от пленок CuPc и F₁₆-CuPc, предположено, что в процессе формирования пограничной области между этими пленками образуется переходный слой толщиной до 1 нм, для которого характерно размытие особенностей в спектре полного тока. Для исследованного интерфейсного барьера F₁₆-CuPc/CuPc установлены высота, протяженность и изменение работы выхода. В пограничной области происходит понижение уровня вакуума на 0.7 эВ, что соответствует переносу электронной плотности от пленки CuPc в сторону подложки F₁₆-CuPc.

1. Введение

Интерес к исследованию характеристик пограничного потенциального барьера и электронных состояний в структурах на основе полупроводниковых органических пленок на неорганических и органических подложках обусловлен широкими возможностями применения органических материалов в качестве структурных элементов химических сенсоров, фотовольтаических и светоизлучающих ячеек [1–4]. Большое внимание уделяется модификации свойств поверхности твердых тел тонкими органическими покрытиями [1,4] и введению поляризующих заместителей в органические молекулы в составе органических материалов [5,6]. Ранее было показано, что введение электрон-притягивающих заместителей, например фторирование, приводит к понижению энергетических уровней в органическом материале [6–8]. Так, для случаев бензола и F₆-замещенного бензола при фторировании наблюдается понижение энергетического положения максимумов плотности электронных состояний до 2 эВ как в валентной зоне, так и в зоне проводимости [8]. Одновременно с этим наблюдается увеличение энергии расположения уровня вакуума E_{vac} относительно уровня Ферми на ~ 1 эВ [8]. Тонкие и ультратонкие пленки фталоцианина меди (CuPc) и пленки фторозамещенного фталоцианина меди (F₁₆-CuPc) исследовали ранее с помощью ряда методик физики поверхности [2,6,7,9,10]. В молекуле F₁₆-CuPc периферийные атомы водорода замещены атомами фтора (рис. 1). Было показано, что

молекулы CuPc обладают электрон-донорными свойствами по отношению к оксидам кремния, титана, цинка [11]. Значение потенциала ионизации пленок F₁₆-CuPc составляет ~ 6 эВ, что на ~ 1.1 эВ превышает значение потенциала ионизации пленок CuPc [1,7,9]. F₁₆-CuPc обычно проявляет акцепторные свойства по отношению к твердотельным поверхностям. Сообщалось о формировании *p-n*-гетероперехода при использовании пары материалов CuPc/F₁₆-CuPc [7,12].

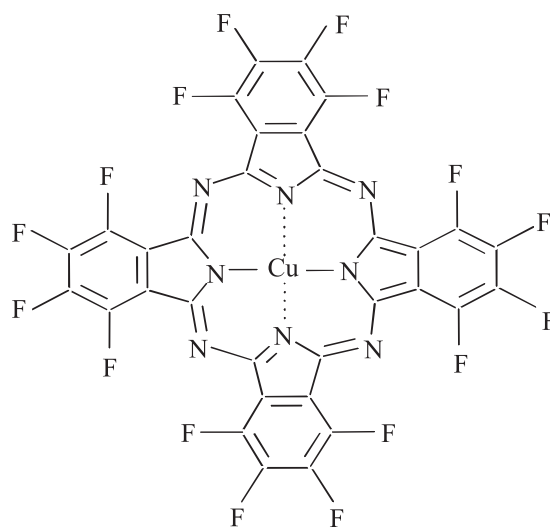


Рис. 1. Структурная формула молекулы гексадекафтор-замещенного фталоцианина меди (F₁₆-CuPc).

[¶] E-mail: akomolov07@ya.ru

Среди методик электронной спектроскопии одним из экспериментальных подходов к исследованию потенциального барьера в приповерхностной области является использование методики отражения от поверхности тестирующего пучка медленных электронов (very low energy electron diffraction, VLEED), которую можно реализовать в режиме спектроскопии полного тока (СПТ) [11,13]. В нашей предыдущей работе при освещении тонкопленочных структур на основе F_{16} -CuPc и CuPc в видимом диапазоне длин волн обнаружено фотоиндуцированное изменение потенциала поверхности [14]. В данной статье приведены результаты исследования изменений работы выхода поверхности и формирования спектров полного тока в процессе осаждения пленок незамещенного фталоцианина меди (CuPc) на поверхность пленок 16-фторозамещенного фталоцианина меди (F_{16} -CuPc).

2. Эксперимент

Для приготовления пленок использовали реактивы гексадекафторо-замещенного и незамещенного фталоцианина меди (F_{16} -CuPc и CuPc, производитель Sigma-Aldrich) (рис. 1). Подложку для нанесения органических пленок формировали в подготовительной камере путем термического вакуумного осаждения порошка диоксида олова на кристаллическую поверхность кремния с последующим отжигом в атмосфере кислорода. В результате отжига была получена поверхность SnO_2 , близкая по составу к стехиометрической с незначительным количеством примеси углерода [14]. Для формирования пограничной области на поверхность подложки сначала наносили слой F_{16} -CuPc, затем наносили слой CuPc путем термического осаждения в вакууме. Осаждение проводили *in situ* при скорости 0.1 нм/мин из ячейки Кнудсена непосредственно в процессе проведения измерений методом низкоэнергетической электронной спектроскопии полного тока [11,13,15]. Базовое давление в вакуумной камере составляло 10^{-7} Па, во время осаждения пленок допускали повышение давления на порядок. Толщина каждого слоя достигала 6–7 нм. Толщину осаждаемого слоя контролировали с помощью кварцевых микровесов, а также путем анализа степени ослабления сигнала СПТ, исходящего от нижележащего слоя [11,13].

В СПТ параллельный пучок электронов направляется по нормали к исследуемой поверхности и регистрируется полный ток, проходящий через образец, как функция энергии E падающих электронов, которую варьируют в пределах 0–20 эВ. При этом целесообразно измерять зависимость $S(E)$ — производную по энергии от полного тока — с использованием фазового детектирования [11,13]. Пороговое нарастание проходящего тока при условии совпадения потенциала поверхности с потенциалом катода электронной пушки регистрируется в СПТ как первичный максимум, энергетическое

положение которого и определяется значением работы выхода электрона с поверхности $E_{vac}-E_F$, где E_{vac} — уровень вакуума, E_F — уровень Ферми. Тонкая структура спектра полного тока (ТСПТ) наблюдается при энергиях выше потенциала поверхности и определяется энергетической зависимостью упругого отражения электронов. Ранее теоретически и экспериментально было показано, что в случае органических полупроводниковых материалов максимумы ТСПТ соответствуют нижним границам особенностей плотности незаполненных электронных состояний (density of unoccupied electronic states, DOUS) [16–18].

Квантово-химические расчеты проводились методом теории функционала плотности с помощью программного пакета Gaussian [19]. Оптимизация геометрии молекул F_{16} -CuPc и CuPc, а также расчет энергий орбиталей выполнялись с использованием функционала B3LYP [20] и стандартного базисного набора 6-31G(d). Для случая нейтральных молекул рассчитанные таким образом значения энергий вакантных орбиталей хорошо, с точностью до линейного преобразования, соответствуют значениям максимумов DOUS, определенным из эксперимента [17,18,21,22].

3. Результаты и обсуждение

Закономерности формирования тонкой структуры спектров полного тока в процессе осаждения покрытия CuPc на подложку из F_{16} -CuPc представлены на рис. 2. Для исходной поверхности, в данной серии спектров поверхности F_{16} -CuPc, характерны максимумы ТСПТ F_1-F_6 , расположенные при энергиях 7.0, 8.5, 10.5, 12.5, 15.5 и 19.5 эВ соответственно (рис. 2). На начальной стадии осаждения покрытия CuPc, при его толщине < 1 нм, наблюдалось постепенное ослабление ТСПТ подложки F_{16} -CuPc, затем начинали проявляться особенности, характерные для осаждаемого материала CuPc (рис. 2). При достижении толщин покрытия CuPc 6–7 нм интенсивность особенностей ТСПТ осаждаемых пленок приходила к насыщению. При дальнейшем напылении покрытия CuPc наблюдалась зарядка поверхности под действием падающего электронного пучка ввиду достаточно низкой проводимости органического покрытия. В ТСПТ пленки CuPc наблюдались основные максимумы T_1-T_7 при следующих энергиях: 5.5, 7.5, 9.0, 10.0, 12.0, 15.0 и 19.5 эВ (рис. 2). Такая структура максимумов находится в соответствии с данными, полученными при осаждении пленок CuPc на другие подложки [11,23]. При сравнении ТСПТ пленок CuPc и F_{16} -CuPc можно заметить следующие закономерности. В области максимумов T_6 и T_7 изменения ТСПТ при фторировании CuPc слабо выражены. В области максимумов T_3-T_5 , которые связывают с границами σ_1^* -максимумов плотности (C–C) вакантных электронных состояний [11,23], при фторировании происходят существенные изменения. Действительно, в этой энергетической области несколько левее

Рассчитанные (B3LYP/6-31G(d)) энергии вакантных молекулярных орбиталей (отдельно π^* - и σ^* -типа) соединений CuPc (ε_1) и F₁₆-CuPc (ε_2) и их разность $\Delta = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$

Номер	ε_1	ε_2	Δ
Орбитали π^* -типа			
23	7.071	6.285	0.786
22	5.042	4.381	0.661
20, 21	5.038	4.375	0.663
19	4.863	4.242	0.621
18	3.548	2.780	0.768
16, 17	3.097	2.347	0.750
14, 15	2.485	1.769	0.716
13	1.699	0.995	0.704
12	1.419	0.687	0.732
11	1.076	0.357	0.719
9, 10	0.828	0.042	0.786
8	0.758	-0.073	0.831
6, 7	-0.540	-1.151	0.611
5	-0.655	-1.219	0.564
4	-0.884	-1.569	0.685
3	-1.051	-1.943	0.892
1, 2	-2.746	-3.600	0.854
0	-4.935	-5.681	0.746
Орбитали σ^* -типа			
47	10.392	10.422	-0.030
46	9.976	10.400	-0.424
45/44, 45	9.650	10.098	-0.448
43, 44/43	9.509	10.017	-0.508
42/41, 42	9.377	9.812	-0.435
40, 41/40	9.187	9.240	-0.053
39	9.059	9.124	-0.065
38/37, 38	8.831	8.446	0.385
37/36	8.417	8.369	0.048
35, 36/35	8.233	8.192	0.041
33, 34/34	7.797	7.869	-0.072
32/32, 33	7.754	7.446	0.308
31	7.427	7.244	0.183
30/29, 30	7.341	7.175	0.166
28, 29/28	7.130	6.997	0.133
27	7.117	6.933	0.184
25, 26/26	6.855	6.931	-0.076
24/25	6.782	6.919	-0.137
23/23, 24	6.279	6.500	-0.221
22	6.249	6.129	0.120
21/20, 21	5.943	5.754	0.189
19, 20/19	5.809	5.569	0.240
18	5.537	5.427	0.110
17	5.141	5.352	-0.211
16/15, 16	5.013	5.303	-0.290
14, 15/14	5.011	5.186	-0.175
13/12, 13	4.601	4.835	-0.234
11, 12/11	4.546	4.802	-0.256
10	4.219	4.080	0.139
9	4.136	2.532	1.604
7, 8	3.855	2.470	1.385
6	3.626	2.373	1.253
5	2.850	0.728	2.122
3, 4/4	2.784	0.724	2.060
2/2, 3	2.653	0.652	2.001
1	1.316	0.437	0.879

Примечание. Значения приведены в эВ. π^* - и σ^* -орбитали пронумерованы по мере возрастания энергии. Для вырождения орбиталей номера приведены через запятую. Для CuPc и F₁₆-CuPc номера аналогичных по форме орбиталей разделены символом „/“ при различиях в нумерации.

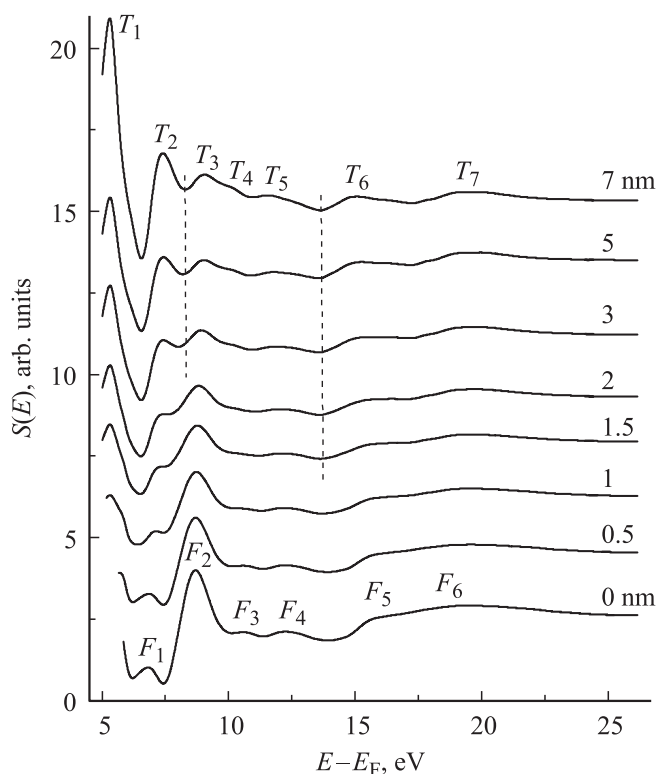


Рис. 2. ТСПТ в процессе осаждения покрытия CuPc на подложку F₁₆-CuPc. (F_1 – F_6) — максимумы ТСПТ, характерные для пленок F₁₆-CuPc. (T_1 – T_7) — максимумы ТСПТ, характерные для пленок CuPc. Толщина покрытия CuPc указана.

пика T_3 находится наиболее отчетливый пик F_2 ТСПТ пленки F₁₆-CuPc (рис. 2). В области максимумов T_1 и T_2 , которые связывают с границами π^* -максимумов плотности вакантных электронных состояний [11,23], при фторировании также происходят значительные изменения. Так, в случае пленки F₁₆-CuPc наблюдается только максимум F_1 достаточно малой интенсивности, расположенный примерно посередине этой области (рис. 2). Таким образом, при анализе экспериментальных ТСПТ обнаружены различия в структуре и расположении максимумов для случаев исследованных пленок CuPc и F₁₆-CuPc в диапазоне энергий от 5 до 15 эВ выше E_F (рис. 2).

Изменения в структуре вакантных электронных орбиталей молекул CuPc при фторировании были проанализированы путем теоретического расчета энергий орбиталей методом теории функционала плотности. Используемый подход успешно применяли ранее для анализа плотности вакантных электронных состояний в пленках на основе производных перилена и нафталина [17,18]. Рассчитанные значения энергий π^* - и σ^* -орбиталей для CuPc и F₁₆-CuPc приведены относительно энергетического положения уровня вакуума E_{vac} в таблице. В исследованных молекулах обнаружено 24 π^* -орбитали с учетом попарно вырожденных в диапазоне энергий от -5 до 7 эВ. Самая низколежащая орбиталь π^* -типа

представляет собой орбиталь, занятую неспаренным электроном, так называемую SOMO (single-occupied molecular orbital). Количество рассчитанных σ^* -орбиталей ограничили числом 47, энергия последних соответствовала примерно 10 эВ. При анализе разности энергий расположения орбиталей Δ (см. таблицу) для случаев CuPc и F₁₆-CuPc можно обнаружить следующие закономерности. При фторировании молекулы CuPc вакантные орбитали π^* -типа сдвигаются в сторону меньших энергий (стабилизируются) на величину 0.55–0.85 эВ (см. таблицу). Стабилизация девяти ниже лежащих σ^* -орбиталей дает сдвиг 1.3–2.1 эВ, для σ_1^* получено меньшее значение, 0.879 эВ (см. таблицу). Для более высоко лежащих σ^* -орбиталей стабилизация наблюдается существенно в меньшей степени, диапазон значений Δ для них в основном находится в пределах от –0.3 до +0.3 эВ (см. таблицу). Как показали проведенные расчеты, орбиталь σ_1^* в CuPc полностью локализована на атоме меди, поэтому не следует ожидать ее значительной стабилизации при фторировании CuPc. В отличие от этого, восемь низко лежащих σ^* -орбиталей ($\sigma_2^* - \sigma_9^*$) в основном локализованы на периферийных связях в исследованных молекулах, а именно на связях C–H в случае CuPc и на связях C–F в случае F₁₆-CuPc. С этим, по-видимому, связана их более сильная стабилизация при фторировании. Более высоко лежащие σ^* -орбитали (начиная с σ_{10}^*) дают существенный вклад в центральной части молекулы и поэтому менее подвержены стабилизации при замещении периферийных атомов. Обнаруженные закономерности стабилизации π^* - и σ^* -орбиталей при фторировании CuPc согласуются с результатами исследований фторозамещенного бензола и ряда других молекул [6–8]. Стабилизация наблюдается в диапазоне энергий от 5 до 15 эВ выше E_F , в котором также были обнаружены различия в экспериментальных ТСПТ для случаев CuPc и F₁₆-CuPc.

Для дальнейшего анализа рассмотрим более детально изменение интенсивностей максимумов ТСПТ подложки F₁₆-CuPc и осаждаемой пленки CuPc в зависимости от толщины органического покрытия. Сигнал ТСПТ формируется в приповерхностной области образца толщиной, равной половине длины свободного пробега электронов (ДСПЭ) при данной энергии падающего электрона [11,13]. При выполнении условий формирования сплошного напыляемого органического покрытия и малозначительного изменения ТСПТ граничащих слоев в результате взаимодействия в пограничной области было показано, что интенсивность максимумов ТСПТ напыленного слоя (подложки) возрастает (спадает) экспоненциально при увеличении толщины напыленного слоя (d) [11,13,24]. Показатель экспоненциального изменения интенсивности дается выражением $-2d/\text{ДСПЭ}$ [24]. ДСПЭ в органических материалах изменяется примерно от 2 до 6 нм в диапазоне энергий электрона от 15 до 5 эВ выше уровня E_F [24,25]. Для анализа изменения интенсивностей особенностей ТСПТ целесообразно выбрать значения энергии в диапазоне

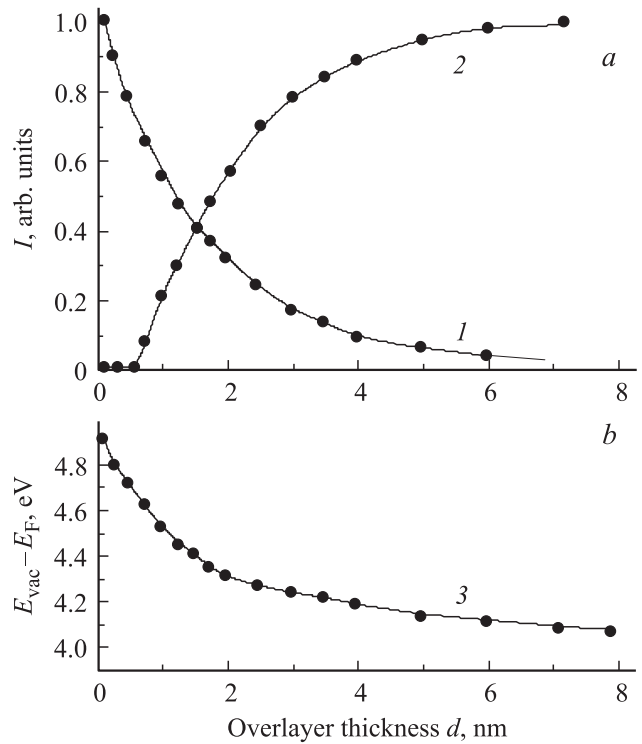


Рис. 3. *a* — анализ интенсивностей особенностей ТСПТ I по мере осаждения пленки CuPc на подложку F₁₆-CuPc: уменьшение интенсивности ТСПТ подложки (1) и нарастание интенсивности ТСПТ пленки CuPc (2). *b* — изменение работы выхода.

7–8 эВ выше E_F , в котором находятся наиболее отчетливый максимум F_2 пленки F₁₆-CuPc и отчетливый максимум T_2 пленки CuPc, а ДСПЭ составляет ~ 4.0 нм. Интенсивность максимума ТСПТ подложки F₁₆-CuPc (рис. 3, *a*, кривая 1) уменьшается по экспоненциальному закону с увеличением толщины покрытия CuPc, что свидетельствует о послойном формировании сплошного органического покрытия [13,24]. ТСПТ осаждаемой пленки CuPc начинает формироваться только по достижении определенной толщины осаждаемого покрытия — приблизительно 0.75 нм (рис. 3, *a*, кривая 2). Ранее нами наблюдалось образование переходного интерфейсного слоя при осаждении органических пленок на поверхности некоторых полупроводников [11,23]. При этом для ТСПТ переходного слоя, по сравнению с ТСПТ подложки и со спектром пленки, характерным являлись малое количество спектральных особенностей и меньшая их интенсивность. Возникновение интерфейсных максимумов плотности электронных состояний и другие изменения электронной структуры органического материала в слое толщиной несколько нм в результате взаимодействия с подложкой наблюдались также другими авторами [2,26,27]. В случае переходного слоя на исследованном в этой работе интерфейсе F₁₆-CuPc/CuPc спектральные особенности ТСПТ были практически неразличимы. Поэтому при толщинах осаждаемого по-

крытия < 0.75 нм наблюдалось преимущественно затухание максимумов ТСПТ подложки (рис. 3). Можно предположить, что перенос заряда, сопровождающийся поляризацией органических молекул в пограничной области, зависит от их взаимного расположения и ориентации. Эти характеристики, скорее всего, имеют значительный разброс в случае исследуемого интерфейса F_{16} -CuPc/CuPc, что приводит к сглаживанию спектральных особенностей плотности молекулярных электронных состояний на начальной стадии осаждения [11,28].

Проведен анализ структуры интерфейсного барьера в пограничной области F_{16} -CuPc/CuPc. Наиболее значительное изменение работы выхода, от 4.9 до 4.3 эВ, происходит при увеличении покрытия CuPc до 2 нм (рис. 3, *b*). В том числе значение работы выхода уменьшается и на начальной стадии осаждения CuPc при толщине покрытия менее 0.75 нм в условиях, когда ТСПТ осаждаемой пленки еще не была сформирована (рис. 3, *a* и *b*). Уменьшение работы выхода при осаждении пленки соответствует переносу отрицательного заряда от пленки CuPc в сторону подложки F_{16} -CuPc. При увеличении толщины покрытия CuPc от 2.5 до 8 нм изменение работы выхода наблюдалось в меньшей степени, а при толщинах > 8 нм изменений работы выхода практически не наблюдалось (рис. 3, *b*). При этом одновременно с изменениями работы выхода наблюдалось и понижение энергетического положения характерных максимумов ТСПТ осаждаемой пленки CuPc. Это соответствует тому, что в осаждаемой пленке CuPc сформировался пограничный поляризационный слой протяженностью до 7–8 нм, как это обсуждалось авторами ранее при исследовании компонент интерфейсного потенциального барьера для серии органических пленок на поверхности твердых тел [11,15,23].

4. Заключение

Исследованы закономерности формирования структуры электронных спектров и пограничного потенциального барьера в процессе осаждения покрытия CuPc на подложку F_{16} -CuPc с помощью методики низкоэнергетической электронной спектроскопии полного тока. Установлена ТСПТ для пленок F_{16} -CuPc. Эта ТСПТ существенно отличается от ТСПТ, известной для пленок CuPc в энергетическом диапазоне от 5 до 15 эВ выше уровня Ферми. В результате расчета методом теории функционала плотности показано, что в этом же энергетическом диапазоне при фторировании молекул CuPc происходит стабилизация энергий вакантных электронных орбиталей. ТСПТ осаждаемой пленки CuPc начинает формироваться только по достижении толщины осаждаемого покрытия 0.75 нм, после того как произошло значительное затухание интенсивности максимумов ТСПТ подложки F_{16} -CuPc. Наиболее значительное изменение работы выхода, от 4.9 до 4.3 эВ, в пограничной области F_{16} -CuPc/CuPc происходит при

изменении толщины покрытия CuPc от 0 до 2 нм. В том числе значение работы выхода уменьшается и на начальной стадии осаждения CuPc, при толщине покрытия < 0.75 нм, в условиях, когда ТСПТ осаждаемой пленки еще не была полностью сформирована.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 11-03-00533-а, 12-03-00223-а). В работе использовали оборудование ресурсного центра СПбГУ „Оптические и лазерные методы исследования вещества“.

Авторы благодарят проф. К. Schaumburg (Roskilde University Center, Дания) за плодотворные обсуждения по теме публикации.

Список литературы

- [1] L. Grzadziel, M. Krzywiecki, H. Peisert, T. Chassé, J. Szuber. *Organic Electron.*, **13** (10), 1873 (2012).
- [2] L. Grzadziel, M. Krzywiecki, H. Peisert, T. Chassé, J. Szuber. *Thin Sol. Films*, **519** (7), 2187 (2011).
- [3] A.N. Aleshin, I.P. Shcherbakov, V.N. Petrov, A.N. Titkov. *Organic Electron.*, **12** (8), 1285 (2011).
- [4] I.E. Gracheva, V.A. Moshnikov, E.V. Maraeva, S.S. Karpova, O.A. Aleksandrova, N.I. Alekseyev, V.V. Kuznetsov, G. Olchovik, K.N. Semenov, A.V. Startseva, A.V. Sitnikov, J.M. Olchovik. *J. Non-Cryst. Sol.*, **358** (2), 433 (2012).
- [5] Н.В. Цветков, Л.Н. Андреева, Е.В. Лебедева, И.А. Стрелина, А.А. Лезов, А.Н. Подсевальникова, Н.Г. Микушева, В.О. Иванова, И.А. Макаров, И.М. Зорин, А.Ю. Библин. *Высокомолекуляр. соединения А*, **53** (8), 1349 (2011).
- [6] F. Babudri, G.M. Farinola, F. Naso, R. Ragni. *Chem. Commun.*, **10**, 1003 (2007).
- [7] J. Ren, Sh. Meng, Y.-L. Wang, X.-C. Ma, Q.-K. Xue, E. Kaxiras. *J. Chem. Phys.*, **134**, 194 706 (2011).
- [8] A.P. Hitchcock, P. Fischer, A. Gedanken, M.B. Robin. *J. Phys. Chem.*, **91**, 531 (1987).
- [9] K. Demircan, A. Mathew, C. Weiland, A.M. Rawlett, J.M. Tour. *J. Chem. Phys.*, **128**, 074 705 (2008).
- [10] S. Godlewski, A. Tekiel, J.S. Prauzner-Bechcicki, J. Budzioch, A. Gourdon, M. Szymonski. *J. Chem. Phys.*, **134** (22), 224 701 (2011).
- [11] S.A. Komolov, P.J. Møller, J. Mortensen, E.F. Lazneva. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 7376 (2007).
- [12] A. Opitz, B. Ecker, J. Wagner, A. Hinderhofer, F. Schreiber, J. Manara, J. Pflaum, W. Brütting. *Organic Electron.*, **10**, 1259 (2009).
- [13] A.S. Komolov, P.J. Møller, E.F. Lazneva. *J. Electron. Spectroscopy Relat. Phenomena*, **131–132**, 67 (2003).
- [14] А.С. Комолов, Э.Ф. Лазнева, С.А. Комолов, П.С. Репин, А.А. Гавриков. *ФТП*, **46** (8), 1012 (2012).
- [15] A.S. Komolov, S.A. Komolov, E.F. Lazneva, A.A. Gavrikov, A.M. Turiev. *Surf. Sci.*, **605**, 1452 (2011).
- [16] I. Bartos. *Progr. Surf. Sci.*, **59**, 197 (1998).
- [17] С.А. Пшеничнюк, А.В. Кухто, И.Н. Кухто, А.С. Комолов. *ЖТФ*, **81** (6), 8 (2011).
- [18] S.A. Pshenichnyuk, A.S. Komolov. *J. Phys. Chem. A*, **116** (1) 761 (2012).
- [19] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel et al. *Gaussian 03.D.01* (Gaussian Inc. Wallingford CT, 2004).
- [20] A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).

- [21] A. Modelli. Phys. Chem. Chem. Phys., **5**, 2923 (2003).
- [22] С.А. Пшеничнюк, Н.Л. Асфандиаров, П.Д. Барроу. Изв. РАН. Сер. хим., **6**, 1222 (2007).
- [23] A.S. Komolov, S.N. Akhremtchik, E.F. Lazneva. Spectrochim. Acta A, **798**, 708 (2011).
- [24] С.А. Комолов, Э.Ф. Лазнева, А.С. Комолов. Письма ЖТФ, **29** (23), 13 (2003).
- [25] T. Graber, F. Forster, A. Schoell, F. Reinert. Surf. Sci., **605**, 878 (2011).
- [26] I.G. Hill, J. Schwartz, A. Kahn. Organic Electron., **1**, 5 (2000).
- [27] L. Cao, Y. Wang, J. Zhong, Y. Han, W. Zhang, X. Yu, F. Xu, D.-C. Qi, A.T.S. Wee. J. Phys. Chem. C, **115** (50), 24 880 (2011).
- [28] A.S. Komolov, P.J. Møller, Y.G. Aliaev, S.N. Akhremtchik, K. Schaumburg. J. Molecul. Struct., **744–747**, 145 (2005).

Редактор Л.В. Шаронова

Electronic properties of the interface between the films of hexadecafluoro copper phthalocyanine and of unsubstituted copper phthalocyanine

A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.A. Pshenichnyuk*,
A.A. Gavrikov, N.S. Chepilko, A.A. Tomilov,
N.B. Gerasimova, A.A. Lezov, P.S. Repin

St. Petersburg State University (Physics Department),
198504 St. Petersburg, Russia

* Institute of Molecule and Crystal Physics,
Ufa Research Centre of Russian Academy of Sciences,
450075 Ufa, Russia

Abstract The interface formation during the deposition of the unsubstituted copper phthalocyanine film (CuPc) onto the surface of hexadecafluoro copper phthalocyanine (F₁₆-CuPc) was studied. The incident low-energy electron beam with energies from 0 to 25 eV was used to test the surface under study according to the very low energy electron diffraction technique and to the total electron current spectroscopy measurement scheme. The peak structure of the total current spectra was determined for the F₁₆-CuPc films studied and a comparison was made to the peak structure of the spectra known for the unsubstituted CuPc films within the energy region from 5 to 15 eV above the Fermi level. The differences of the orbital energies of CuPc and F₁₆-CuPc molecules were obtained by means of the density functional theory calculations for the same energy region. During the CuPc film deposition the changes of the intensities of the spectra, which appear from the interface layer between CuPc and F₁₆-CuPc films were analyzed. It was suggested that the interface layer with no significant total electron current peak structure was formed within 1 nm from the interface plane. The height of the interface barrier, its width and the workfunction changes at the F₁₆-CuPc/CuPc boarder were determined. It was observed that the energy position of the vacuum level decreased by 0.7 eV, which corresponds to the electron transfer from the CuPc film in the direction of the F₁₆-CuPc film.