

Потенциальный барьер и фотопотенциал на интерфейсах пленок фторозамещенного и незамещенного фталоцианина меди на поверхности диоксида олова

© А.С. Комолов[¶], Э.Ф. Лазнева, С.А. Комолов, П.С. Репин, А.А. Гавриков

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

(Получена 6 февраля 2012 г. Принята к печати 14 февраля 2012 г.)

Исследовано формирование потенциального барьера при осаждении ультратонких покрытий фталоцианина меди (CuPc) и 16-фторозамещенного гексадекафторо-фталоцианина меди (F₁₆CuPc) на поверхность поликристаллического диоксида олова, а также при осаждении F₁₆CuPc-покрытия поверх пленки CuPc. При освещении приготовленных структур в видимом диапазоне длин волн обнаружено фотоиндуцированное изменение потенциала поверхности. Фотопотенциал поверхности исследованных органических пленок имеет положительный знак относительно подложки, его спектральные зависимости соответствуют спектрам поглощения органических материалов CuPc и F₁₆CuPc. Измерения потенциала поверхности проводили с помощью тестирующего пучка медленных электронов на основе методики спектроскопии полного тока. В процессе осаждения пленки CuPc толщиной до 8 нм на подложку SnO₂ обнаружено суммарное уменьшение работы выхода на 0.2 эВ, а в случае F₁₆CuPc/SnO₂ интерфейса обнаружено увеличение работы выхода на 0.55 эВ. При этом на начальной стадии осаждения при толщине органических пленок на 1.5 нм пограничный потенциальный барьер соответствовал переносу электронной плотности от органической пленки в подложку как в случае CuPc/SnO₂, так и в случае F₁₆CuPc/SnO₂. Предположено, что фотоиндуцированное изменение потенциала поверхности вызвано разделением носителей заряда в пограничной области толщиной до 1.5 нм.

1. Введение

Фотоэлектронные свойства различных тонких органических пленок на металлических и полупроводниковых подложках являются предметом пристальных исследований, что обусловлено широкими возможностями их применения в качестве структурных элементов фотовольтаических ячеек, светоизлучающих и фотодиодов [1–4]. Фотовольтаические эффекты были исследованы для ряда органических пленок на поверхности полупроводников и показана их связь со спецификой интерфейсного потенциального барьера, формируемого при взаимодействии органических молекул с поверхностью полупроводника и межмолекулярных интерфейсов [4–7]. Измерения потенциала поверхности позволяют изучать фотовольтаические явления в тонкопленочных органических структурах [7,8]. 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) [9,10].

В последнее время уделяется большое внимание модификации свойств поверхности твердых тел тонкими органическими покрытиями [11,12]. В органические молекулы в составе полупроводниковых органических покрытий возможно вводить поляризующие заместители, которые определенным образом влияют на электронные свойства органического материала [13–17]. Например, введение электрон-притягивающих заместителей:

–F, –CN, –N — приводит к понижению энергетического положения уровней (стабилизации уровней), достигающему 1 эВ [11,13,15]. При этом характерно, что более высокие уровни смещаются сильнее низколежащих, а это приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны при введении электрон-притягивающего заместителя в органический полупроводник [13].

Тонкие и ультратонкие пленки фталоцианина меди (CuPc) исследованы достаточно хорошо, в меньшей степени исследованы пленки фторозамещенного фталоцианина меди (F₁₆CuPc) [2,11,13–15]. В молекуле F₁₆CuPc периферийные атомы водорода замещены атомами фтора (рис. 1). Было показано, что молекулы CuPc обладают электрон-донорными свойствами по отношению к оксидам кремния, титана, цинка [12]. Значение потенциала ионизации пленок F₁₆CuPc составляет около 6 эВ, что приблизительно на 1.1 эВ превышает значение потенциала ионизации пленок CuPc [2,13–15]. При этом F₁₆CuPc обычно проявляет акцепторные свойства по отношению к твердотельным поверхностям.

В статье приведены результаты исследования формирования интерфейсного потенциального барьера при осаждении органических молекул фторозамещенного и незамещенного фталоцианина меди (F₁₆CuPc и CuPc) на поверхность диоксида олова. На сформированных интерфейсах обнаружен и исследован фотовольтаический эффект.

2. Эксперимент

Фотовольтаический эффект исследован на интерфейсах, приготовленных путем термического осаждения

[¶] E-mail: akomolov07@ya.ru

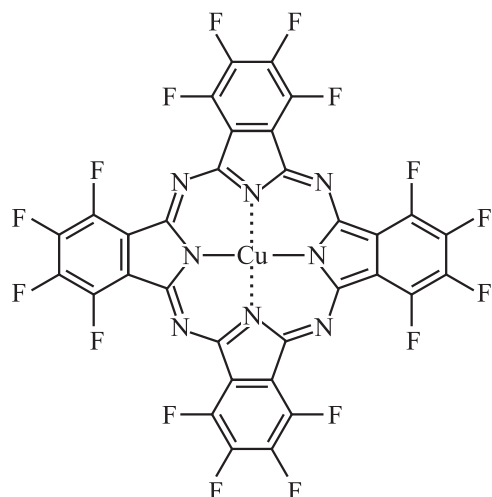


Рис. 1. Химическая формула молекулы гексадекафторзамещенного фталоцианина меди ($F_{16}CuPc$).

тонких органических пленок фторозамещенного и незамещенного фталоцианида меди ($F_{16}CuPc$ и $CuPc$, производитель Sigma-Aldrich) в высоком вакууме на поверхность диоксида олова SnO_2 . Поликристаллическую подложку SnO_2 формировали в подготовительной камере путем вакуумного термоосаждения порошка диоксида олова на кристаллическую поверхность кремния с последующими отжигом в атмосфере кислорода с целью восстановления поверхностной стехиометрии и удаления углеродных загрязнений. После установки в аналитическую камеру образцы импульсно прогревались в высоковакуумных условиях до $700\text{--}800^\circ\text{C}$ для очистки от адсорбированных газов. В оже-электронном спектре наблюдаются сигналы кислорода (510 эВ), олова (432 эВ) и примесь углерода (275 эВ). Соотношение поверхностных концентраций кислород/олово с учетом коэффициентов чувствительности, предоставленных производителем аппаратуры (Perkin Elmer, Physical Electronics), составляет 1.85/1 (заметим, что коэффициенты чувствительности кислорода (1.26) и олова (2.56) отличаются примерно в 2 раза, так что они имеют сравнимые по интенсивности сигналы в оже-спектре). Поверхностная концентрация углерода около 4%, что, вероятно, обусловлено присутствием на поверхности небольшого количества окиси углерода в сильно связанном адсорбированном состоянии. На подготовленную подложку SnO_2 осаждали *in situ* органические пленки $F_{16}CuPc$ и $CuPc$ толщиной до 10 нм. Осаждение осуществлялось путем термического испарения при скорости 0.1 нм/мин из ячейки Кнудсена непосредственно в процессе проведения измерений методом низкоэнергетической электронной спектроскопии полного тока (СПТ) [10,12,18].

В СПТ параллельный пучок электронов направляется по нормали к исследуемой поверхности и регистрируется полный ток, проходящий через образец как функция

энергии падающих электронов, которую варьируют в пределах от 0 до 20 эВ. При этом измеряют производную по энергии от полного тока методом синхронного детектирования. В процессе осаждения пленки наблюдается затухание спектра полного тока подложки и постепенное формирование спектра пленки. Толщина покрытия измеряется по динамике ослабления сигнала подложки [10,18,19]. При толщине покрытия 6–7 нм спектр органического материала был полностью сформирован и в случае пленок $CuPc$ совпадал со спектрами, полученными ранее на других подложках [13,19]. Для пленок $F_{16}CuPc$ измерения методом СПТ в данной работе выполнены впервые. Исследования фотовольтаической чувствительности проводились в режиме СПТ *in situ* сразу после осаждения пленки. При этом осуществлялся непосредственный контакт электронного пучка с исследуемой поверхностью, и не требовалось предварительного нанесения металлических контактов на органическую пленку. Пороговое нарастание проходящего тока при условии совпадения потенциала поверхности с потенциалом катода электронной пушки регистрируется в спектре полного тока как первичный максимум, энергетическое положение которого и определяет значение потенциала поверхности. Изменение последнего вследствие внешних воздействий (например, фотовольтаический эффект) сопровождается смещением первичного максимума по шкале энергий. Аппаратура позволяла регистрировать изменение поверхностного потенциала на уровне 1 мВ. Освещение образца осуществлялось излучением галогенной лампы сквозь окно в вакуумной камере под скользким углом к поверхности образца. Зависимость величины фотопотенциала от спектрального состава излучения изучалась с применением зеркального монохроматора в диапазоне длин волн 300–800 нм (диапазон энергий квантов 4–1.55 эВ), что соответствует области собственного поглощения фталоцианинов меди.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Интерфейсный потенциальный барьер

В процессе осаждения на поверхность диоксида олова пленок $CuPc$ и $F_{16}CuPc$ толщиной до 8 нм, а также при осаждении одной органической пленки на другую исследовали формирование интерфейсного потенциального барьера. При этом по мере увеличения толщины покрытия измеряли изменение работы выхода поверхности при формировании интерфейсов $CuPc/SnO_2$, $F_{16}CuPc/SnO_2$ и $F_{16}CuPc/CuPc$ (рис. 2, *a, b* и *c* соответственно). Для интерфейса $CuPc/SnO_2$ на начальной стадии напыления при толщинах покрытия до 1.5 нм наблюдается уменьшение работы выхода от 4.3 до 4 эВ, при дальнейшем напылении органического покрытия наблюдается увеличение работы выхода до 4.1 эВ. Общее понижение значений работы выхода говорит о переносе

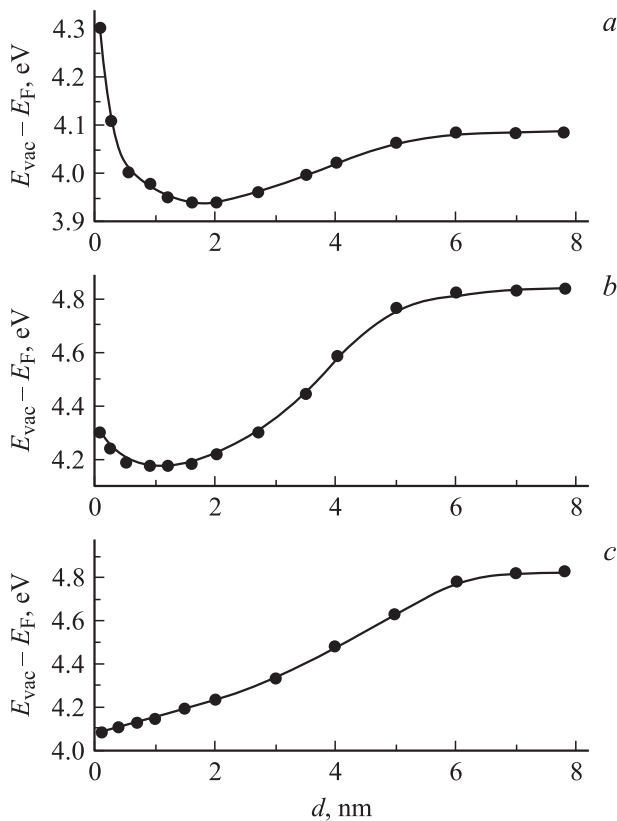


Рис. 2. Изменение работы выхода в зависимости от толщины пленок: *a* — CuPc на поверхности SnO₂, *b* — F₁₆CuPc на поверхности SnO₂ и *c* — пленки F₁₆CuPc на поверхности пленки CuPc.

электронного заряда от пленки в подложку, что соответствует донорному характеру молекул CuPc [12,14,15]. Прохождение зависимости работы выхода от толщины через минимум и некоторый рост при толщинах более 1.5 нм в случае пленки CuPc (рис. 2, *a*) соответствует наличию компонента потенциального барьера, связанного со сдвигом энергетического спектра органической пленки относительно уровня Ферми, который обусловлен протяженным встроенным зарядом вследствие затухающей поляризации в органическом материале [10,12].

Как было показано ранее [13–15], периферийное замещение CuPc атомами фтора приводит к стабилизации энергетических уровней, что приводит к тому, что F₁₆CuPc проявляет акцепторные свойства по отношению к поверхности SnO₂. Это соответствует переносу отрицательного заряда из подложки в осаждаемую органическую пленку, что и наблюдали в данной работе. Так, для интерфейса F₁₆CuPc/SnO₂ (рис. 2, *b*) наблюдается общее повышение значений работы выхода от 4.3 до 4.85 эВ в процессе осаждения органической пленки. При осаждении пленки F₁₆CuPc поверх пленки CuPc (рис. 2, *c*) происходит монотонное изменение потенциала поверхности, соответствующее увеличению работы выхода на величину 0.75 эВ. Такое изменение работы выхода на интерфейсе F₁₆CuPc/CuPc соответствует наблюдавшейся

ранее стабилизации уровней при фторозамещении фталоцианина меди [13–15]. Следует отметить достаточно большую ширину пограничной области на интерфейсе F₁₆CuPc/CuPc. Действительно, обычно основные изменения работы выхода при формировании нового материала на интерфейсе происходят при толщине покрытия до 2 нм [12,14,18], а в данном случае изменение значений работы выхода (рис. 2, *c*) происходит вплоть до значений 6 нм толщины покрытия F₁₆CuPc. Это, вероятно, связано с межмолекулярным взаимодействием и образованием на интерфейсе фталоцианинов переменного замещения CuPcF_{16-x}.

3.2. Фотовольтаические свойства интерфейсов

Освещение образцов SnO₂ в оптическом диапазоне при энергии квантов менее 3.5 эВ не приводило к изменению потенциала поверхности, поскольку диоксид олова имеет запрещенную зону шириной около 3.6 эВ. После осаждения на поверхность SnO₂ тонких пленок фталоцианинов был зарегистрирован фотовольтаический эффект. Во всех случаях: CuPc/SnO₂, F₁₆CuPc/SnO₂ и CuPcF₁₆/CuPcH₁₆/SnO₂ — наблюдался положительный знак фотопотенциала на поверхности пленки относительно подложки. Величина фотопотенциала на интерфейсе F₁₆CuPc/SnO₂ примерно в 3 раза меньше значения для интерфейса CuPc/SnO₂ при одинаковой интенсивности освещения. Измеренные спектральные распределения фотопотенциала представлены на рис. 3, *a*. Они характеризуются двумя максимумами: низкоэнергетическим в диапазоне длин волн 500–700 нм и высокоэнергетическим в диапазоне длин волн 300–450 нм. Можно отметить сдвиг спектра CuPc/SnO₂ в сторону коротких длин волн примерно на 50 нм относительно спектра F₁₆CuPc/SnO₂. Наблюдаемая тенденция находится в соответствии с изменением положения максимумов спектров поглощения в результате фторирования фталоцианина меди (рис. 3, *b*). Фторирование фталоцианина приводит к общему смещению спектра поглощения в область больших длин волн и к появлению низкоэнергетического максимума в диапазоне 700–800 нм, что соответствует уменьшению ширины запрещенной зоны при фторировании CuPc [13,20]. Отметим ряд особенностей спектров фотопотенциала по сравнению со спектрами поглощения. Во-первых, низкоэнергетический максимум поглощения во фторированном фталоцианине практически не проявляется в спектре фотопотенциала. В работе [20] отмечалось, что при фотовозбуждении в диапазоне 700–800 нм происходит возбуждение малоподвижных экситонов, которые практически не дают вклада в разделение зарядов на интерфейсе, а следовательно, не участвуют в формировании фотопотенциала. Во-вторых, наблюдается смещение максимумов фотопотенциала относительно максимумов оптического поглощения: низкоэнергетический максимум фотопотенциала смещен примерно на 50 нм в сторону меньших длин волн, а высокоэнергетический максимум, наоборот,

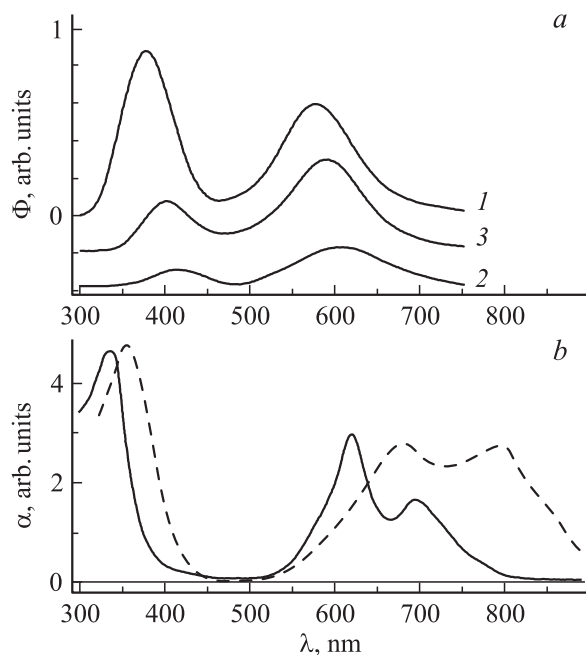


Рис. 3. *a* — спектральные распределения фотопотенциала для исследованных интерфейсов: 1 — CuPc/SnO₂, 2 — F₁₆CuPc/SnO₂, 3 — F₁₆CuPc/CuPc/SnO₂. Кривая 3 смещена вниз вдоль оси фотопотенциала на 0.2 В, а кривая 2 — на 0.4 В для ясности. *b* — спектральные распределения оптического поглощения в тонких пленках незамещенного CuPc (сплошная линия) и фторированного фталоцианина F₁₆CuPc (пунктир).

смещен в сторону больших длин волн. Наблюдаемые смещения спектральных характеристик свидетельствуют о том, что наиболее эффективное возбуждение фотопотенциала реализуется вблизи краев полос поглощения органических пленок.

Как было установлено авторами для ряда органических пленок на поверхности окисленного кремния [7], направление переноса заряда в пограничной области в значительной степени определяет знак наблюдаемого фотопотенциала. Из рис. 2, *a* и *b* следует, что потенциальный барьер на интерфейсах CuPc/SnO₂ и F₁₆CuPc/SnO₂ представлен двумя составляющими: резкое понижение барьера на начальной стадии (толщина органического покрытия меньше 1.5 нм) и плавное повышение барьера в диапазоне толщин 1.5–8 нм. Начальное понижение потенциального барьера обусловлено переносом электронной плотности от органических молекул на подложку. Этот эффект обусловлен высоким сродством к электрону поверхности SnO₂, и он сильнее выражен при взаимодействии с незамещенным, чем со фторированным фталоцианином меди. Заметим, что эффект переноса отрицательного заряда на интерфейсах CuPc/SnO₂ и F₁₆CuPc/SnO₂ ограничен возможной поляризацией органических молекул. Если в области интерфейса появляются дополнительные фотовозбужденные электроны, то они эффективно затягиваются

в сторону поверхности SnO₂, способствуя изменению потенциального барьера на интерфейсе. Это регистрируется как появление положительного фотопотенциала на поверхности пленки. Обсуждаемый эффект сильнее выражен в случае незамещенного CuPc, так как эти молекулы обладают меньшим сродством к электрону [13,14]. Протяженная часть барьера при толщинах 1.5–8 нм практически не дает наблюдаемого вклада в фотопотенциал. Действительно, увеличение работы выхода в данной области привело бы к формированию отрицательного фотопотенциала, преобладающего для поверхности F₁₆CuPc/SnO₂, вместо наблюдаемого положительного фотопотенциала пленки относительно подложки. Нанесение пленки F₁₆CuPc на поверхность CuPc/SnO₂ сопровождалось монотонным повышением барьера на 0.75 эВ до значения, соответствующего работе выхода поверхности пленки F₁₆CuPc (рис. 2, кривая 3). При такой модификации интерфейсного потенциального барьера суммарные значения фотопотенциала были меньше, чем в случае CuPc/SnO₂, но наблюдалось увеличение значений фотопотенциала в спектральных областях поглощения F₁₆CuPc (рис. 3, кривая 3).

4. Заключение

В процессе осаждения пленки CuPc толщиной до 8 нм на SnO₂-подложку обнаружено суммарное уменьшение работы выхода на 0.2 эВ, а в случае F₁₆CuPc/SnO₂ интерфейс обнаружено увеличение работы выхода на 0.55 эВ. Интерфейсы органических пленок незамещенного (CuPc) и 16-фторозамещенного фталоцианина меди (F₁₆CuPc) с поверхностью диоксида олова обладают выраженным фотовольтаическим эффектом. Спектральные распределения фотопотенциала характеризуются двумя максимумами, расположенными на краях зон собственного поглощения органических пленок. На начальной стадии осаждения при толщине органических пленок до 1.5 нм пограничный потенциальный барьер соответствует переносу электронной плотности от органической пленки в подложку как в случае CuPc/SnO₂, так и в случае F₁₆CuPc/SnO₂. Фотоиндуцированное изменение потенциала поверхности вызвано разделением носителей заряда в пограничной области толщиной до 1.5 нм.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (11-03-00533), авторы благодарят проф. K. Schaumburg (Roskilde University Center, Дания) за плодотворные обсуждения по теме публикации.

Список литературы

- [1] D. Boudinet, M. Benwadih, Y. Qi, A. Kahn, G. Horowitz. *Organic Electron.*, **11** (2), 227 (2010).
- [2] L. Grzadziel, M. Krzywiecki, H. Peisert, T. Chassé, J. Szuber. *Thin Sol. Films*, **519** (7), 2187 (2011).

- [3] A.S. Konev, A.F. Khlebnikov, H. Frauendorf. *J. Org. Chem.*, **76** (15), 6218 (2011).
- [4] А.В. Зимин, Ю.А. Полевая, Т.А. Юрре, С.М. Рамш, М.М. Мездрогина, Н.К. Полетаев. *ФТП*, **44** (8), 1104 (2010).
- [5] H. Spanggaard, F.C. Krebs. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **83**, 125 (2004).
- [6] P.S. Smertenko, V.P. Kostylev, V.V. Kislyuk, A.F. Syngaevsky, S.A. Zynio, O.P. Dimitriev. *Sol. Energy Mater. Solar Cells*, **92** (8), 976 (2008).
- [7] А.С. Комолов. *ПЖТФ*, **32** (12), 34 (2006).
- [8] T. Ichii, T. Fukuma, T. Yoda, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada. *J. Appl. Phys.*, **107** (2), 024315 (2010).
- [9] T. Graber, F. Forster, A. Schoell, F. Reinert. *Surf. Sci.*, **605**, 878 (2011).
- [10] A.S. Komolov, P.J. Møller, E.F. Lazneva. *J. Electron Spectroscopy Relat. Phenomena*, **131–132**, 67 (2003).
- [11] J. Ren, Sh. Meng, Y.-L. Wang, X.-C. Ma, Q.-K. Xue, E. Kaxiras. *J. Chem. Phys.*, **134**, 194706 (2011).
- [12] S.A. Komolov, P.J. Møller, J. Mortensen, E.F. Lazneva. *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 7376 (2007).
- [13] F. Babudri, G.M. Farinola, F. Naso, R. Ragni. *Chem. Commun.*, **10**, 1003 (2007).
- [14] H. Peisert, M. Knupfer, F. Zhang, A. Petr, L. Dunsch, J. Fink. *Surf. Sci.*, **566–556**, 554 (2004).
- [15] K. Demircan, A. Mathew, C. Weiland, A.M. Rawlett, J.M. Tour. *J. Chem. Phys.*, **128**, 074705 (2008).
- [16] С.А. Пшеничнюк, А.В. Кухто, И.Н. Кухто, А.С. Комолов. *ЖТФ*, **81** (6), 8 (2011).
- [17] И.А. Белогорохов, М.Н. Мартышов, Д.А. Мамичев, М.А. Дронов, В.Е. Пушкарев, Ю.В. Рябчиков, П.А. Форш, Л.Г. Томилова, Д.Р. Хохлов. *ФТП*, **44** (6), 795 (2010).
- [18] A.S. Komolov, S.A. Komolov, E.F. Lazneva, A.A. Gavrikov, A.M. Turiev. *Surf. Sci.*, **605**, 1449 (2011).
- [19] С.А. Комолов, Э.Ф. Лазнева, А.С. Комолов. *Письма ЖТФ*, **29** (23), 13 (2003).
- [20] A. Opitz, B. Ecker, J. Wagner, A. Hinderhofer, F. Schreiber, J. Manara, J. Pflaum, W. Brütting. *Organic Electron.*, **10**, 1259 (2009).

Редактор Л.В. Беляков

Potential barrier and photovoltage at the interfaces of hexadecafluoro-copper phthalocyanine and of copper phthalocyanine films of the tin dioxide surface

A.S. Komolov, E.F. Lazneva, S.A. Komolov, P.S. Repin, A.A. Gavrikov

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

Abstract Formation of the interface potential barrier during the deposition of the ultrathin films of copper phthalocyanine (CuPc) and of hexadecafluoro-copper-phthalocyanine ($F_{16}CuPc$) onto the tin dioxide surface as well as during the $F_{16}CuPc$ deposition upon the CuPc film was studied. The photoinduced changes of the surface potential of the structures under study were registered under visible light irradiation. The photovoltage observed at the surfaces had a positive sign relatively to the substrate and the spectral distribution of the photovoltage corresponds well to the absorption spectra of the organic films under study. The measurements of the surface potential were conducted using the probing beam of low-energy electrons within the very low energy electron diffraction and total current spectroscopy approach. An overall 0.2 eV decrease of the surface work function was observed during the 8 nm thick CuPc film deposition onto SnO_2 substrate while a 0.55 eV increase of the surface work function was observed upon the $F_{16}CuPc/SnO_2$ interface formation. At the earlier deposition stage, when the film thickness was under 1.5 nm the interface barrier was formed by the electronic transfer from the organic film to the substrate for both CuPc/ SnO_2 and $F_{16}CuPc/SnO_2$ interfaces. It is suggested that the photoinduced changes of the surface potential occur due to the charge separation in that 1.5 nm thick boarder region.