

05;06;12

Электронная структура интерфейсов PTCDA/GaAs и NTCDA/GaAs

© С.А. Комолов, Ю.Г. Аляев, Н.В. Потюпкин, И.С. Бузин

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
при Санкт-Петербургском государственном университете,
198504 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 26 мая 2004 г.)

Были проведены исследования процесса формирования интерфейсов между органическими полупроводниковыми материалами PTCDA и NTCDA и поверхностью монокристалла GaAs (100). Применение спектроскопии полного тока позволило проследить особенности формирования интерфейсной электронной структуры. Между обоими органическими материалами и подложкой GaAs образуется связь за счет затягивания на подложку π -электронного облака ароматического ядра молекул. При этом наблюдаются модификация соответствующих электронных состояний молекул интерфейсного слоя, а также возникновение диполя на интерфейсе.

Введение

В последнее время наблюдается постоянное возрастание интереса к органическим полупроводниковым материалам. Применение таких материалов все более переходит из чисто научной в практическую область. На основе органических полупроводников разработаны разнообразные приборы. По устройству и принципу действия они могут являться как аналогами известных приборов на основе неорганических материалов, так и иметь совершенно новые конструкции (например, многослойные светоизлучающие приборы) [1].

Для понимания работы полупроводниковых приборов важную роль играет изучение электронных процессов, происходящих как в объеме полупроводника, так и в местах контактов материалов с различными свойствами. Определяющее влияние на свойства контактов оказывают явления на интерфейсе — области вблизи контакта двух веществ, в которой электронные свойства отличаются от объемных за счет взаимодействия. Электронные состояния на интерфейсе могут претерпевать существенные изменения: возможно появление новых, интерфейсных, состояний, а также модификация собственных состояний, характерных для контактирующих веществ [2–4]. Это может привести к переносу электронного заряда в определенном направлении по отношению к интерфейсу, что выражается в изгибах зон в контактирующих веществах и поляризации органических молекул.

В данной работе представлены результаты исследований тонкопленочных покрытий двух известных органических полупроводниковых материалов — 1,4,5,8-тетракарбоксила-диангидрида нафталина (NTCDA) и 3,4,9,10-тетракарбоксила-диангидрида перилена (PTCDA), сформированных на поверхности монокристалла GaAs(001). В то время как процесс взаимодействия органических молекул с металлами и однокомпонентными полупроводниками достаточно хорошо исследован [5–8], работы, посвященные изучению интерфейсов между органическими материалами и бинарными

полупроводниками, проводились в ограниченном объеме [9]. Исследуемые материалы (рис. 1) являются полиароматическими соединениями с добавочными карбоксил-диангидридными группами. Они относятся к наиболее хорошо изученным и широко применяемым органическим полупроводниковым материалам.

Применение в качестве основной исследовательской методики спектроскопии полного тока (СПТ) позволило изучать структуру плотности незаполненных электронных состояний (НЭС) органико-неорганических интерфейсов при различной толщине покрытия, начиная с субмонослоев, а также отслеживать потенциал поверхности. К тому же данная методика не оказывает разрушающего воздействия на исследуемый объект, что особенно важно в случае органических молекул.

Эксперимент

Исследуемые покрытия выращивались *in situ* в вакуумной камере, в которой в процессе осаждения молекул и измерения спектров поддерживался сверхвысокий ($5 \cdot 10^{-8}$ Па) вакуум. Установка была оборудована четырехсеточным анализатором энергии электронов,

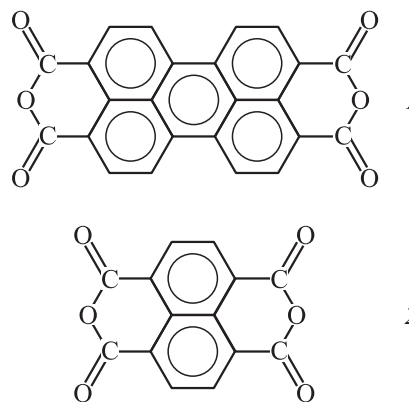


Рис. 1. Химическая структура молекул PTCDA (1) и NTCDA (2).

что позволило применять такие методы исследования поверхности твердого тела, как спектроскопия полного тока (СПТ), оже-электронная спектроскопия (ОЭС) и дифракция низкоэнергетических электронов (ДНЭ). В режиме СПТ (основном, использовавшемся в описанных экспериментах) параллельный пучок электронов с заданной фиксированной энергией направлялся на поверхность образца и регистрировался ток в цепи образца как функция от энергии падающих электронов [10]. Энергия зондирующего пучка варьировалась в диапазоне 0–30 eV, а интенсивность составляла 10^{-6} А/см². Для выявления тонкой структуры регистрировалась первая производная ($S(E) = dI(E)/dE$) от тока по энергии с использованием модуляции энергии падающих электронов и фазового детектора для осуществления дифференцирования. Электронный пучок направлялся перпендикулярно исследуемой поверхности и фокусировался до диаметра 0.2–0.4 mm.

Как было установлено в ходе предыдущих исследований, для случая молекулярных твердых тел, к которым относятся пленки NTCDA и PTCDA, тонкая структура спектров полного тока (ПТ) отражает плотность незаполненных электронных состояний выше уровня вакуума [11]. Если энергия падающих электронов соответствует разрешенной зоне в материале образца, то наблюдаются возрастание коэффициента прохождения электронов из вакуума в образец и, как следствие, увеличение тока в цепи образца. При совпадении энергии электронов с запрещенной зоной происходит уменьшение коэффициента прохождения электронов и тока. В случае органических молекул твердотельные электронные состояния, исследуемые с помощью СПТ, являются π^* - и σ^* -орбиталями молекул. Также метод СПТ позволяет отслеживать потенциал поверхности образца [10].

Перед началом осаждения покрытий проводилась подготовка поверхности образца. Первичная очистка монокристалла GaAs перед установкой в камеру осуществлялась методом химического травления в HF с целью удаления пленки окислов с последующим промыванием в дистиллированной воде. Однако измерение оже-электронных спектров приготовленной таким образом подложки показало наличие значительного углеродного загрязнения поверхности, поэтому была проведена дальнейшая очистка образца методом ионного травления с последующим отжигом до полного исчезновения сигнала от углерода. В дальнейшем в процессе эксперимента повторная очистка подложки осуществлялась с помощью ионного травления. Спектр ПТ очищенной поверхности находился в хорошем соответствии с известными спектрами грани (001) монокристалла арсенида галлия [12]. Здесь нужно отметить, что в результате различных воздействий на поверхность подложки в ходе эксперимента (осаждение и термическая десорбция органических молекул, ионное травление, прогрев) стехиометрический состав поверхности несколько варьировался. Это приводило, во-первых, к изменению спектра ПТ чистой подложки GaAs (впрочем, варьировались только

относительные интенсивности различных спектральных особенностей, энергетическое же их положение не менялось), а во-вторых, к изменению работы выхода.

Формирование покрытий осуществлялось путем термической сублимации органических молекул с последующим их осаждением на поверхность подложки. Структурные химические формулы исследуемых молекул (NTCDA и PTCDA) приведены на рис. 1. Более подробно характеристики процесса выращивания пленочных покрытий PTCDA и NTCDA описаны в предыдущих публикациях [11,13,14]. Используемое экспериментальное оборудование позволило проводить регистрацию спектров ПТ непосредственно в процессе формирования покрытия.

Дополнительно к экспериментам по выращиванию молекулярных покрытий проводились эксперименты по их удалению с помощью термической десорбции. Для этого исследуемая система подвергалась нагреванию до определенной температуры, после чего измерялся спектр ПТ. Для каждого типа молекул были проведены серии таких измерений с постепенным увеличением температуры прогрева.

Обсуждение результатов

Серия спектров, последовательно записанных по мере возрастания толщины пленки, приведены на рис. 2 (кривые 1–7) для PTCDA и на рис. 3 для NTCDA (кривые 1–9). Для обоих веществ наблюдалась идентичная картина изменения спектра по мере возрастания толщины покрытия: на фоне затухания особенностей, характерных для спектра подложки, происходил рост особенностей, характерных для спектра исследуемого органического вещества. По мере увеличения толщины пленки спектр ПТ переставал изменяться и принимал форму, характерную для твердотельной фазы используемого вещества. Спектр PTCDA характеризовался следующими основными максимумами: A_1 (5.8 eV), A_2 (6.9 eV), B_1 (9.5 eV), B_2 (11.3 eV), C_1 (14.7 eV), C_2 (16.7 eV), C_3 (19.1 eV), D (31 eV) (кривая 7 на рис. 2) и находился в хорошем соответствии со спектрами, полученными при осаждении PTCDA на другие подложки [13,14]. В спектре NTCDA наблюдались основные особенности: A (6.3 eV), B_1 (8.5 eV), B_2 (9.9 eV), C (12.4 eV), D (16.1 eV), E (22.6 eV), F (28.8 eV) (кривая 9 на рис. 3). Спектр NTCDA также находился в хорошем соответствии с ранее полученными результатами [14].

С целью выяснения особенностей процесса взаимодействия осаждаемых органических молекул с подложкой была проведена следующая обработка полученных спектров: из спектра, снятого при какой-либо определенной толщине покрытия, вычитался соответствующим образом масштабированный спектр подложки. Масштабирование необходимо проводить для учета ослабления вклада от подложки по мере возрастания толщины покрытия [3,4]. Для расчета масштабного коэффициента

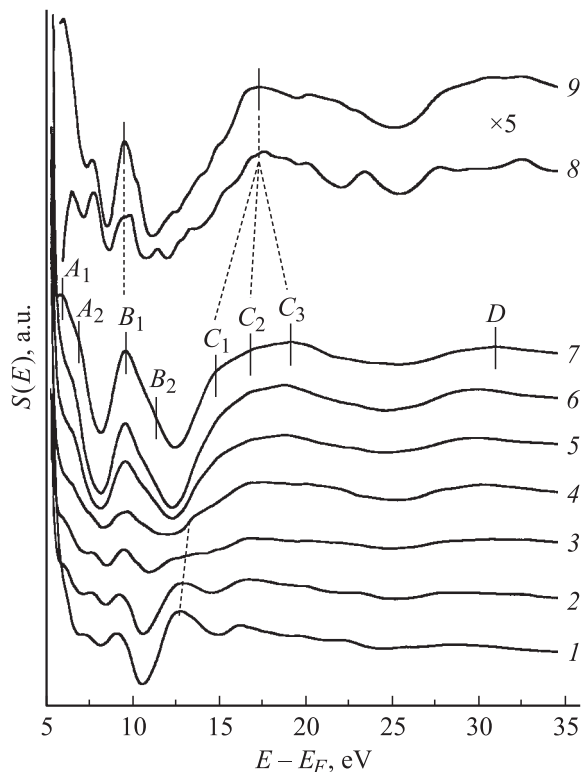


Рис. 2. Изменение спектра ПТ в процессе осаждения покрытия PTCDA: 1 — спектр ПТ чистой подложки GaAs; 2–6 — изменение спектра по мере возрастания толщины покрытия; 7 — спектр ПТ сформировавшегося покрытия PTCDA; 8, 9 — разностные кривые (8 получена вычитанием из спектра 2 спектра подложки, 9 — из спектра 3 спектра подложки). Разностные кривые увеличены в 5 раз.

выбиралась особенность в спектре ПТ подложки, не перекрывающаяся с особенностями спектра осаждаемого вещества. Затем измерялась величина этой особенности в спектре, характерном для покрытия определенной толщины, и в спектре чистой подложки. Частное от этих двух величин и используется в качестве масштабного коэффициента при данной толщине покрытия. Для увеличения точности нахождения коэффициента производился расчет его для нескольких особенностей с последующим усреднением результатов.

Полученные разностные кривые приведены на рис. 2 (кривые 8, 9 (PTCDA)) и на рис. 3 (кривые 10–12 (NTCDA)). Детальное их рассмотрение показывает, что, с одной стороны, общий характер спектральных зависимостей напоминает спектры ПТ исследуемых веществ. В частности, в разностных кривых отсутствуют особенности, не характерные для спектров NTCDA и PTCDA. Причем в области больших энергий обнаруживается большее сходство разностных кривых со спектрами веществ (при $E > 14$ eV для NTCDA и $E > 20$ eV для PTCDA). Но, с другой стороны, имеются и заметные отличия разностных кривых от спектров PTCDA и NTCDA. Так, в случае PTCDA (рис. 2) отсутствует особенность B_2 , а серия максимумов C_1 – C_3 вырождается в

один. В разностных кривых для NTCDA наблюдаются подобные же отличия: один максимум вместо серии B_1 , B_2 и менее четная выраженность максимума C .

Подобные отличия интерфейсных спектров ПТ от твердотельных (характерных для самого исследуемого материала) свидетельствуют об изменении структуры молекулярных орбиталей вследствие взаимодействия с подложкой. В случае PTCDA и NTCDA на GaAs наблюдаются два явления: вырождение нескольких особенностей в спектрах ПТ в одну и смещение их по энергии. Это говорит о том, что интерфейсные электронные состояния представляют из себя модифицированные электронные состояния исходных макромолекул. В то же время образования специфических интерфейсных состояний, не характерных для макромолекул, не происходит в отличие от случая медной подложки [5].

Следует заметить, что в области малых энергий (< 8 eV) при рассмотрении разностных кривых нужно учитывать два обстоятельства: 1) ввиду того что на начало спектра накладывается спад первичного пика [10], положение которого может изменяться при изменении потенциала поверхности, при вычитании одного спектра из другого в области низких энергий существенно возрастает ошибка; 2) длина свободного пробега электронов в

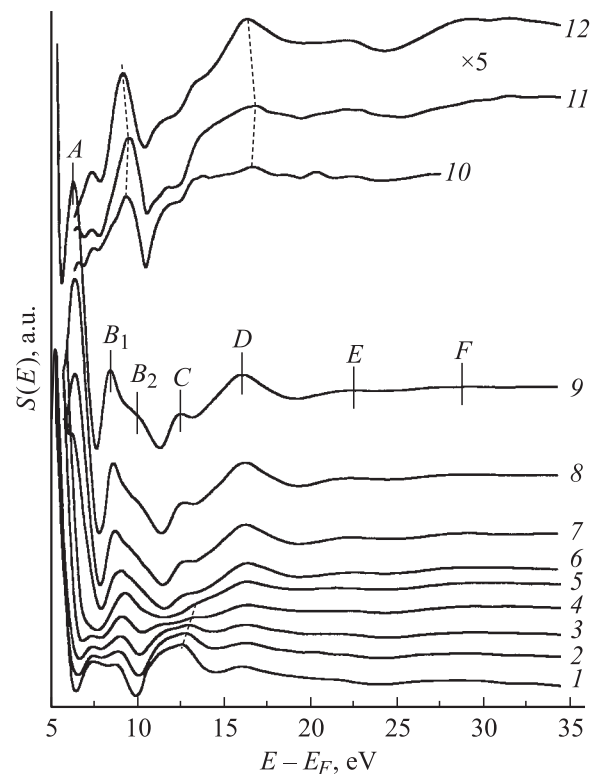


Рис. 3. Изменение спектра ПТ в процессе осаждения покрытия NTCDA: 1 — спектр ПТ чистой подложки GaAs; 2–8 — изменение спектра по мере возрастания толщины покрытия; 9 — спектр ПТ сформировавшегося покрытия NTCDA; 10–12 — разностные кривые (10 получена вычитанием из спектра 2 спектра подложки, 11 — из спектра 3 спектра подложки, 12 — из спектра 4 спектра подложки). Разностные кривые увеличены в 5 раз.

твердых телах существенно зависит от их энергии [15], причем в области низких энергий она резко возрастает. Это приводит к тому, что сигнал от низкоэнергетических особенностей осаждаемого материала начинает регистрироваться при больших толщинах покрытия по сравнению с особенностями, лежащими в области более высоких энергий. Данные факторы приводят к тому, что в низкоэнергетической части разностных кривых существенно возрастает ошибка, а сам ход кривой может становиться более хаотичным.

Заметим еще одну тенденцию, наблюдаемую в спектрах интерфейсов PTCDA/GaAs и NTCDA/GaAs на начальных стадиях их формирования. По мере возрастания концентрации молекул на поверхности спектральные особенности, характерные для подложки, смещаются в сторону больших энергий, причем общий сдвиг от спектра подложки до последнего спектра, где особенности GaAs еще прослеживаются, составляет около 0.4 eV. Такое смещение особенностей является следствием изгиба зон подложки, а направление смещения говорит о том, что на поверхность полупроводника переносится отрицательный заряд. Если теперь обратиться к изменению работы выхода на ранних стадиях формирования интерфейса, то можно обнаружить, что она сначала незначительно (на 0.1–0.2 eV) уменьшается, а затем начинает возрастать. К моменту, когда изгиб зон подложки составляет 0.4 eV, работа выхода примерно приходит к значению, изначально характерному для подложки. Этот факт объясняется тем, что молекулы на поверхности заряжаются положительно и возникающий между молекулами и поверхностью подложки диполь компенсирует изменение работы выхода. Что же касается спектральных особенностей, характерных для осаждаемых молекул, то на начальной стадии формирования интерфейса наблюдаются некоторые колебания их энергетического положения (особенно хорошо заметные на разностных кривых для NTCDA, рис. 3), видимо, вследствие одновременного воздействия на них двух описанных процессов: отрицательного — зарядки поверхности подложки и положительного — осаждаемых молекул. При дальнейшем увеличении толщины покрытия происходит экранирование интерфейсного диполя и работа выхода образца становится равной значению, характерному для осаждаемого вещества.

Таким образом, описываемая физическая картина процесса формирования электронной структуры интерфейсов PTCDA/GaAs и NTCDA/GaAs обладает двумя характерными особенностями: 1) перенос электронной плотности происходит в направлении от молекул к подложке и 2) в ходе взаимодействия с подложкой затрагиваются электронные состояния в диапазоне энергий до 11 eV. В этом диапазоне расположены в основном π^* -орбитали ароматического ядра молекул [11], из чего можно сделать вывод, что основным механизмом взаимодействия молекул NTCDA и PTCDA с поверхностью GaAs является затягивание π -электронного облака ароматических колец от молекул к подложке. Оценка толщины интерфейсного слоя показала, что она составляет около 3 nm,

что соответствует 2–3 монослоям в случае как молекул PTCDA, так и NTCDA. Эта величина оказывается меньше по сравнению с интерфейсом на поверхности меди [2], где взаимодействие между молекулами и подложкой осуществляется благодаря связи между атомами кислорода и меди.

В результате проведения экспериментов по термической десорбции осажденных макромолекул с поверхности арсенида галлия было установлено, что молекулы не десорбируются с поверхности полностью, а происходит их частичное разложение. В результате в спектре ПТ даже после сильного (750 K) прогрева присутствуют как некоторые особенности, характерные для чистого GaAs, так и особенности спектра аморфного углерода [16], причем молекулы NTCDA десорбируются с поверхности лучше, чем PTCDA. Более сильная связь молекул PTCDA с подложкой возможна из-за большего размера ароматического ядра и, следовательно, количества π -электронов, участвующих в связи.

Заключение

Были проведены исследования процесса формирования интерфейса между органическими макромолекулярными покрытиями NTCDA и PTCDA и подложкой GaAs (100). Применение метода спектроскопии полного тока позволило проследить формирование незаполненных электронных состояний в процессе увеличения толщины покрытий начиная от субмонослойных. Было показано, что образование связи между молекулами и подложкой осуществляется благодаря π -электронам ароматического ядра молекул, из-за чего на интерфейсе происходит модификация π - и π^* -электронных молекулярных состояний. Большее количество π -электронов у молекул PTCDA привело к образованию более сильной связи с подложкой, что в десорбционном эксперименте привело к частичной дефрагментации осажденных молекул при прогреве.

Авторы выражают благодарность А. Сидоренко (Institut für Physikalische Chemie, Universität Tübingen) за предоставленный образец монокристалла GaAs.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-03-32751) и госпрограммы „Поверхностные атомные структуры“.

Список литературы

- [1] Forrest S.R. // Chem. Rev. 1997. Vol. 97. N 6. P. 1793–1896.
- [2] Komolov S.A., Aliaev Y.G. // Colloids and Surfaces A. 2004. N 239. P. 55–58.
- [3] Komolov S.A., Aliaev Y.G. // Phys. Low-Dim. Struct. 2002. Vol. 9/10. P. 55–63.
- [4] Komolov S.A., Aliaev Y.G. // Phys. Low-Dim. Struct. 2003. Vol. 5/6. P. 87–98.
- [5] Komolov S.A., Gerasimova N.B., Aliaev Y.G. et al. // Phys. Low-Dim. Struct. 2002. Vol. 1/2. P. 253–260.

- [6] *Hirose Y., Wu C.I., Aristov V.* et al. // *Appl. Surf. Sci.* 1997. Vol. 113/114. P. 291–298.
- [7] *Gador D., Buchberger C., Fink R.* et al. // *J. El. Spectr. and Rel. Phen.* 1998. Vol. 96. P. 11–17.
- [8] *Hill I.G., Schwartz J., Kahn A.* // *Org. El.* 2000. Vol. 1. P. 5–13.
- [9] *Hirose Y., Chen W., Haskal E.I.* et al. // *Appl. Phys. Lett.* 1994. Vol. 64. N 25. P. 3482–3484.
- [10] *Комолов С.А.* Интегральная вторично-электронная спектроскопия поверхности. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. 180 с.
- [11] *Gerasimova N.B., Komolov S.A., Aliaev Y.G.* et al. // *Phys. Low-Dim. Struct.* 2001. Vol. 1/2. P. 119–125.
- [12] *Комолов С.А., Галат Я.* // *Вестник ЛГУ.* 1982. № 4. С. 24–29.
- [13] *Комолов С.А., Герасимова Н.Б., Сидоренко А.Г.* и др. // *Письма в ЖТФ.* 2000. Т. 26. Вып. 24. С. 80–88.
- [14] *Komolov S.A., Gerasimova N.B., Sidorenko A.G.* et al. // *Phys. Low-Dim. Struct.* 2001. Vol. 7/8. P. 93–99.
- [15] *Комолов С.А., Лазнева Э.Ф., Комолов А.С.* и др. // *Письма в ЖТФ.* 2003. Т. 29. Вып. 23. С. 13–19.
- [16] *Komolov S.A., Gerasimova N.B., Morozov A.O.* // *Phys. Low-Dim. Struct.* 1997. Vol. 10. P. 35–40.