

ПЛОТНОСТЬ НЕЗАПОЛНЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ СВЕРХТОНКИХ СЛОЕВ ДИБРОМО-БИАНТРАЦЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ ПОСЛОЙНО ВЫРАЩЕННОГО ZnO

© 2024 г. А. С. Комолов^{1,*}, Э. Ф. Лазнева¹, В. С. Соболев¹, С. А. Пшеничнюк²,
Н. Л. Асфандиаров², Е. В. Жижин¹, Д. А. Пудиков¹, Е. А. Дубов¹, И. А. Пронин³,
Ф. Дж. Акбарова⁴, У. Б. Шаропов⁵

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

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

³Пензенский государственный университет, Пенза, Россия

⁴Физико-технический институт АН РУз, Ташкент, Узбекистан

⁵Национальный научно-исследовательский институт возобновляемых источников энергии при Минэнерго РУз,
Ташкент, Узбекистан

*E-mail: a.komolov@spbu.ru

Поступила в редакцию 08.06.2023 г.

После доработки 08.06.2023 г.

Принята к публикации 30.06.2023 г.

Приведены результаты исследования топографии поверхности и плотности незаполненных электронных состояний при термическом осаждении сверхтонких пленок дибром-биантрацена на поверхность ZnO. Измерения электронных характеристик незаполненных электронных состояний в процессе роста пленок дибром-биантрацена до толщины 10 нм проводили методом спектроскопии полного тока с использованием тестирующего электронного пучка. Анализ экспериментальных зависимостей проводили с использованием теоретического расчета энергий орбиталей молекул дибром-биантрацена методом теории функционала плотности.

DOI: 10.31857/S0023476124010197, EDN: sgibkq

ВВЕДЕНИЕ

Изучение электронных свойств структур на основе сопряженных органических молекул, осажденных на поверхность неорганических полупроводников, представляет значительный интерес в плане применения результатов этих исследований в разработке устройств органической электроники [1–5]. Органические полупроводники на основе молекул антрацена могут быть использованы в качестве активных слоев в макетах органических полевых транзисторов, светоизлучающих органических устройств [5–7]. В целях оптимизации характеристик органических электронных устройств целесообразно контролировать электронную систему органического слоя, что можно обеспечить путем переноса электронного заряда на границе органического материала и твердотельной поверхности [8–10] или путем введения электроактивных заместителей в органическую молекулу [11, 12].

В качестве подложки для органического слоя интерес представляют материалы на основе бинарных полупроводников, например ZnO. Одним из удобных методов синтеза слоев ZnO является метод молекулярного напыления (МН) [13]. С его помощью могут быть сформированы сплошные ZnO покрытия исходной кремниевой подложки толщиной от единиц до сотен нанометров.

При исследованиях электронных свойств полупроводниковых органических пленок интерес представляет расположение энергетических состояний в валентной зоне и в зоне проводимости этих материалов, плотности незаполненных электронных состояний (DOUS). Среди экспериментальных подходов к изучению DOUS органических полупроводников следует упомянуть спектроскопию резонансного захвата электронов [7, 14, 15], направленную на исследования органических молекул в газовой фазе, и метод спектроскопии полного

тока (СПТ), позволяющий проводить исследования сверхтонких органических покрытий на поверхности твердого тела [12, 16, 17]. При использовании этих экспериментальных методик и теоретических расчетов методом теории функционала плотности (DFT) было показано достаточно хорошее соответствие между максимумами DOUS ряда полупроводниковых органических материалов и энергиями вакантных орбиталей молекул в составе этого материала [15, 18]. Стабильность молекулярных структур на основе замещенных антраценов и нафталинов при воздействии пучка низкоэнергетических электронов была продемонстрирована при исследованиях методом спектроскопии резонансного захвата [7]. В данной статье приведены результаты исследования методом СПТ электронных состояний зоны проводимости сверхтонких пленок дибромо-биантрацена (DBBA) (рис. 1) на поверхности ZnO, выращенных послойно методом МН. Приведены результаты по установлению основных максимумов DOUS исследованных пленок в диапазоне от 5 до 20 эВ выше уровня Ферми E_F с использованием СПТ и теоретических расчетов методом DFT. Приведены результаты исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) топографии поверхности исследованных пленок DBBA.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для термического вакуумного осаждения пленок использовали коммерческий DBBA (Sigma-Aldrich). Дегазацию реактива проводили путем его выдерживания *in situ* в течение нескольких часов в вакуумной камере при базовом давлении 10^{-6} Па и температуре 100°C. В качестве подложки для нанесения органических материалов использовали поверхность полупроводника ZnO, приготовленную методом МН на поверхность кремниевой пластины (SiO_2) *n*-Si. Поверхность кремния была предварительно очищена в 10%-ном растворе HF и смеси $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$. Синтез ZnO проводили путем поочередной экспозиции подложки к потоку диэтилцинка $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ и деионизированной воды в газовой фазе. Температуру во время синтеза поддерживали в области 200–250°C. Топографию поверхности исследованных пленок DBBA толщиной 10–20 нм изучали методом АСМ в полуконтактной моде на микроскопе Ntegra Spectra (NT-MDT Spectrum Instruments).

При проведении экспериментов методом СПТ [16, 19] падающий пучок электронов с площадью поперечного сечения 0.2–0.4 мм² и энергией, которую варьировали в диапазоне от 0 до 25 эВ, тестировали электронные характеристики исследуемой поверхности. СПТ-измерения проводили непосредственно в процессе термического осаждения органического покрытия толщиной до 8 нм. Скорость осаждения составляла ~0.1 нм/мин. Во время

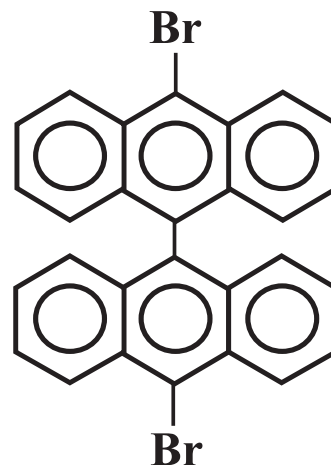


Рис. 1. Структурная формула молекул дибромо-биантрацена (10,10-dibromo-9,9-bianthracene, DBBA).

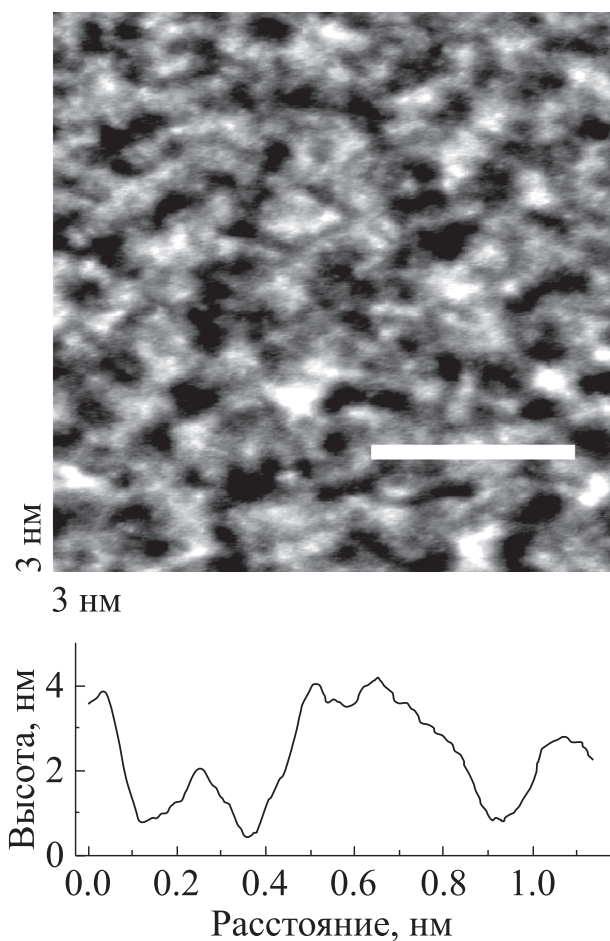


Рис. 2. АСМ-изображение участка поверхности 3×3 мкм² пленки DBBA на поверхности ZnO, полученной методом МН. Градации серого цвета от черного до белого соответствуют перепаду высот от 0 до 10 нм. Профиль участка поверхности на отрезке, отмеченном белым горизонтальным баром, показан снизу.

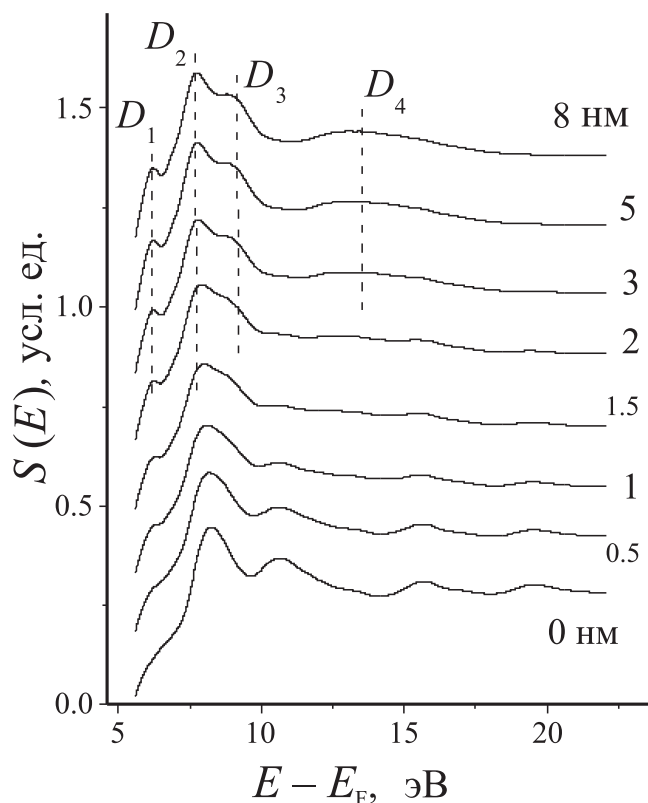


Рис. 3. ТССПТ в процессе осаждения покрытия пленки DBBA на поверхности ZnO, полученной методом МН. Около каждой кривой указана соответствующая толщина органического слоя. Вертикальные пунктирные линии проведены в области максимумов D_1 – D_4 .

осаждения пленок допускали повышение давления в вакуумной камере на порядок от базового давления (10^{-6} Па). Пучок падающих электронов создает ток через образец, с помощью СПТ регистрировали производную по энергии от проходящего тока $S(E)$ как функцию энергии падающих электронов [19, 20]. Зависимость $S(E)$ – тонкая структура спектров полного тока (ТССПТ) – определяли энергетическим расположением максимумов плотности незаполненных электронных состояний DOUS исследуемой поверхности [16, 21, 22].

Теоретический анализ DOUS исследованных пленок проводили с применением программы Gaussian [23] путем расчетов методом DFT с помощью гибридного функционала B3LYP в базисе 6-31G(d). π^* - и σ^* -характер DOUS максимумов устанавливали на основе полученного из расчета пространственного распределения вакантных орбиталей. Рассчитанные значения энергий вакантных орбиталей (VOE) корректировали с помощью процедуры масштабирования. Эмпирические выражения для масштабирования были подобраны на основе анализа серии экспериментальных

и расчетных данных о незаполненных электронных состояниях материалов на основе малых сопряженных органических молекул [18, 24, 25]. Выражения для вычисления скорректированных значений энергий орбиталей (SVOE) различались для орбиталей π^* - и σ^* -типа. В случае молекулярных π^* -орбиталей применяли выражение $SVOE = (VOE + 1.14)/1.24$, а в случае σ^* -орбиталей – выражение $SVOE = (VOE + 0.97)/0.79$ [24, 25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

АСМ-изображение поверхности исследованных пленок DBBA на ZnO-подложке, полученной методом МН, представлено на рис. 2. Пленки DBBA формируют практически сплошное покрытие поверхности подложки на достаточное протяженных участках размером 3×3 мкм и более. Шероховатость поверхности на таких участках не превышает 4 нм. Размеры областей, выступающих над средним значением высоты, составляют 100–400 нм в плоскости поверхности пленки. Обнаруженная топография поверхности пленки DBBA отличается от топографии, характерной для поверхности ZnO, полученной методом МН, которая представляет собой зернистую структуру с зернами размером 50–100 нм в плоскости поверхности и высотой до 5 нм. Установление степени заполнения поверхности подложки нанесенным на подложку слоем DBBA дает возможность проводить анализ изменения интенсивности максимумов ТССПТ, предполагая экспоненциальный рост интенсивности максимумов осаждаемого слоя и экспоненциальное затухание сигнала подложки [20]. Формирование сплошного органического покрытия на поверхности окисленного кремния, германия и ZnO, полученного методом МН, наблюдали ранее в случае нескольких видов сопряженных органических молекул, например олигомеров тиюфен-фенилен соолигомеров, замещенных периленов [12, 27]. При термическом осаждении таких пленок скорость увеличения толщины составляла ~ 1 нм/мин. В случае физической адсорбции молекул на поверхность подложки именно вид органической молекулы и способность молекулярного вещества к кристаллизации определяют шероховатость и пористость органического покрытия [4, 26].

Серия зависимостей ТССПТ, экспериментально измеренная в процессе осаждения пленок DBBA на поверхность ZnO, полученной методом МН, представлена на рис. 3. Формирование максимума ТССПТ при определенном значении энергии соответствует повышению интенсивности входа падающих электронов в исследуемую поверхность, что обусловлено повышением плотности разрешенных электронных состояний при данном значении энергии. ТССПТ, соответствующая

нулевой толщине органического покрытия, исходит от поверхности подложки ZnO, полученной методом МН. ТССПТ исследованной подложки демонстрирует несколько отчетливых максимумов, в том числе при энергиях 8.0, 11.0 и 16.0 эВ. В процессе увеличения толщины органического слоя ТССПТ подложки затухала, и одновременно нарастала интенсивность новой ТССПТ. При толщине пленки DBBA 8 нм сформировалась стабильная ТССПТ вновь сформированной поверхности с характерными максимумами D_1 – D_4 , расположенными при энергиях 7.0, 7.5, 9.0 и 13.5 эВ соответственно (рис. 3). Следует отметить, что максимумы D_1 – D_4 начали появляться на ТССПТ и при меньшей толщине органического слоя, после достижения пленки толщины 2 нм. При увеличении толщины DBBA покрытия более 8 нм ТССПТ практически не изменялась, а при толщине более 10 нм продолжение осаждения приводило к искажениям ТССПТ вследствие зарядки поверхности под действием падающего электронного пучка.

На основе экспериментальных зависимостей ТССПТ пленок DBBA (рис. 3) были построены зависимости DOUS этих исследованных образцов (рис. 4а). Структура максимумов DOUS может быть построена в виде производной зависимости $S(E)$ с обратным знаком: $-dS(E)/dE$, как обсуждалось ранее в ряде работ [16, 21, 28]. Таким образом, DOUS пленок DBBA в энергетическом диапазоне от 5 до 20 эВ выше E_F представлена серией максимумов (рис. 4а). Причем при энергиях менее 7.5 эВ наблюдается один максимум, в диапазоне от 7.5 до 12.5 эВ – три максимума, а при энергиях выше 12.5 эВ наблюдается широкий максимум, который, вероятно, состоит из нескольких компонент. Форму максимума в области энергий выше 12.5 эВ следует связывать с тем, что при увеличении энергии падающего электрона происходит размытие экспериментально наблюдаемых максимумов DOUS. Для анализа экспериментальных зависимостей DOUS провели расчет энергий орбиталей исследованных молекул DBBA методом DFT на уровне B3LYP/6-31G(d), последующую корректировку рассчитанных значений [24, 25] на основе закономерностей, рассмотренных выше, а также учет энергии поляризации среды в конденсированном состоянии [29]. В результате операции свертки рассчитанных энергий орбиталей (рис. 4б, линейчатый спектр) с функцией Гаусса построена теоретическая зависимость DOUS пленок DBBA (рис. 4б). С целью наиболее наглядного сопоставления теоретической и экспериментальных DOUS для области энергий ниже 12.5 эВ выбрана функция Гаусса с параметром полной ширины на половине высоты (full width at half maximum, FWHM) 0.7 эВ. Для больших значений энергии использовали FWHM, равную 1.5 эВ. При сравнении теоретических и экспериментальных

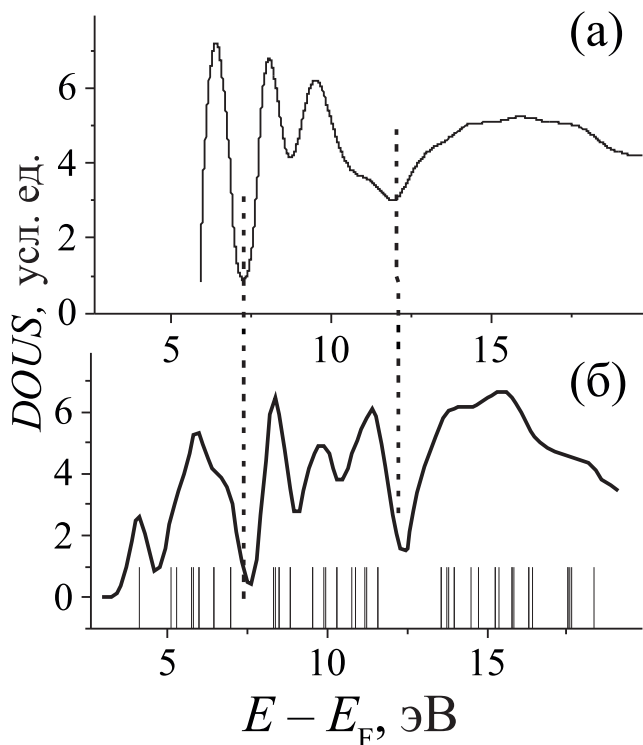


Рис. 4. DOUS пленок DBBA на основе результатов СПТ-экспериментов (а) и на основе результатов расчетов с использованием методов DFT (б). Расчеты проводили методом DFT на уровне B3LYP/6-31G(d) и использовали последующую корректировку по формулам SVOE. Линейчатый спектр в нижней части (б) – значения энергий молекулярных орбиталей, установленных в ходе расчета теоретической DOUS. Вертикальные пунктирные линии проведены для удобства сравнения положения максимумов.

DOUS зависимостей обнаружено хорошее соответствие энергетического расположения максимумов во всем рассмотренном диапазоне энергий от 5 до 20 эВ выше E_F (рис. 4). Так, в диапазоне от 7.5 до 12.5 эВ наблюдаются три максимума, а при энергиях выше 12.5 эВ – широкий максимум. Значения энергий ниже 5.5 эВ над E_F выходят за рамки диапазона, в котором DOUS может быть установлена экспериментально с помощью СПТ-измерений. Поэтому экспериментальному максимуму при энергии ~6.5 эВ соответствует одна из вершин двоянного теоретического максимума. Теоретическая DOUS демонстрирует вторую вершину максимума при 5.5 эВ и максимум, расположенный примерно при 4 эВ, соответствующий нижней незаполненной молекулярной орбитали (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO).

Результаты проведенного теоретического расчета позволили с помощью программного пакета [23] визуализировать пространственную локализацию вакантных орбиталей пленок DBBA. Это

позволило установить π^* - или σ^* -характер орбиталей и определить, какие из этих видов орбиталей формируют каждый из установленных максимумов DOUS исследованных пленок. Так, максимумы DOUS при энергиях менее 10.5 эВ над E_F (рис. 4) образованы преимущественно π^* -орбиталями. Широкий максимум DOUS при энергиях выше 12.5 эВ сформирован σ^* -орбиталями. Максимум DOUS при энергии 11.5–12.0 эВ имеет смешанный π^* - и σ^* -характер. Формирование смешанных максимумов DOUS, образованных одновременно π^* - и σ^* -орбиталями, обсуждали ранее в [30, 31]. Так, было обнаружено, что при введении электрон-активных заместителей в молекулы происходил энергетический сдвиг части низколежащих σ^* -орбиталей в область, характерную для расположения DOUS максимумов π^* -типа [29]. Смешанные π^* и σ^* энергетические области DOUS при энергиях 10–15 эВ выше E_F были также обнаружены ранее в результате исследований пленок нескольких видов сопряженных органических молекул [28, 32].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пленки DBBA, термически осажденные на поверхность ZnO, полученную методом МН, формируют сплошное покрытие поверхности подложки на участках размером 3×3 мкм и более. Шероховатость поверхности на таких участках не превышает 4 нм. Методом СПТ исследованы электронные состояния зоны проводимости пленок DBBA толщиной до 10 нм в энергетическом диапазоне от 5 до 20 эВ над уровнем Ферми. На основе результатов СПТ-экспериментов и теоретических расчетов с использованием методов DFT показано, что DOUS пленок DBBA представлена серией максимумов. При энергиях менее 7.5 эВ наблюдается один максимум, в диапазоне от 7.5 до 12.5 эВ – три максимума, а при энергиях в диапазоне от 12.5 до 18 эВ – широкий максимум DOUS. Установлено, что максимумы DOUS при энергиях менее 10.5 эВ над E_F образованы преимущественно π^* -орбиталями. Широкий максимум DOUS при энергиях выше 12.5 эВ сформирован σ^* -орбиталями. Максимум DOUS при энергии 11.5–12.0 эВ имеет смешанный π^* - и σ^* -характер.

СПТ-эксперименты и теоретический анализ выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант № 19-13-00021) <https://rscf.ru/project/19-13-00021/>. АСМ-измерения выполнены при финансовой поддержке СПбГУ (проект № 93021679) с использованием оборудования Научного парка СПбГУ “Физические методы исследования поверхности”, “Инновационные технологии композитных наноматериалов” и “Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krzywiecki M., Smykala S., Kurek J. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 11828. <https://doi.org/10.1039/D2CP00844K>
2. Varghese M.A., Anjali A., Harshini D. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 2021. V. 3. P. 550. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.0c00931>
3. Алешин А.Н., Щербаков И.П., Трапезникова И.Н. и др. // ФТТ. 2016. Т. 58. С. 1818.
4. Sosorev A.Y., Nuraliev M.K., Feldman E.V. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2019. V. 21. P. 11578. <https://doi.org/10.1039/C9CP00910H>
5. Chen M., Yan L., Zhao Y. et al. // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 7416. <https://doi.org/10.1039/C8TC01865K>
6. Постников В.А., Кулишов А.А., Лясникова М.С. и др. // Кристаллография. 2021. Т. 21. С. 494. <https://doi.org/10.31857/S0023476121030206>
7. Asfandiarov N.L., Muftakhov M.V., Rakhmееv R.G. et al. // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 2022. V. 256. P. 147178. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2022.147178>
8. Komolov A.S., Lazneva E.F., Akhremtchik S.N. // App. Surf. Sci. 2010. V. 256. P. 2419. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.078>
9. Krzywiecki M., Grzadzziel L., Powroznik P. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. P. 16092. <https://doi.org/10.1039/C8CP01976B>
10. Лазарев В.В., Блинов Л.М., Юдин С.Г. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60. С. 314. <https://doi.org/10.7868/S0023476115020162>
11. Dominskii D.I., Kharlanov O.G., Trukhanov V.A. et al. // ACS Appl. Electron. Mater. 2022. V. 4. P. 6345. <https://doi.org/10.1021/acsaelm.2c01481>
12. Komolov A.S., Lazneva E.F., Gerasimova N.B. et al. // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 2019. V. 235. P. 40. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.07.001>
13. Frankenstein H., Leng C.Z., Losego M.D. et al. // Organic Electron. 2019. V. 64. P. 37. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2018.10.002>
14. Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Lazneva E.F. et al. // J. Phys. Chem. A. 2014. V. 118. P. 6810. <https://doi.org/10.1021/jp505841c>
15. Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Lazneva E.F. et al. // J. Phys. Chem. A. 2016. V. 120. P. 2667. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b02272>
16. Komolov A.S., Moeller P.J., Lazneva E.F. // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 2003. V. 131–132. P. 67. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(03\)00104-X](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(03)00104-X)
17. Sharopov U.B., Kaur K., Kurbanov M.K. et al. // Thin Solid Films. 2021. V. 735. P. 138902. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2021.138902>
18. Pshenichnyuk S.A., Modelli A., Asfandiarov N.L. et al. // J. Chem. Phys. 2019. V. 151. P. 214309. <https://doi.org/10.1063/1.5130152>

19. *Komolov A.S., Moeller P.J.* // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 244. P. 573.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.10.122>
20. *Комолов С.А., Лазнева Э.Ф., Комолов А.С.* // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. № 23. С. 13.
21. *Bartos I.* // Progr. Surf. Sci. 1998. V. 59. P. 197.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6816\(98\)00046-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6816(98)00046-X)
22. *Komolov A.S., Moeller P.J., Aliaev Y.G. et al.* // J. Mol. Struct. 2005. V. 744–747. P. 145.
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.01.047>
23. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al.* Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
24. *Burrow P.D., Modelli A.* // SAR QSAR Environ. Res. 2013. V. 24. P. 647.
<https://doi.org/10.1080/1062936X.2013.792873>
25. *Scheer A.M., Burrow P.D.* // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 17751.
<https://doi.org/10.1021/jp0628784>
26. *Jungyoon E., Kim S., Lim E. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 205. P. 274.
[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01115-7](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01115-7)
27. *Комолов А.С., Лазнева Э.Ф., Герасимова Н.Б. и др.* // ФТТ. 2016. Т. 58. С. 367.
28. *Komolov A.S., Lazneva E.F., Gerasimova N.B. et al.* // J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom. 2015. V. 205. P. 52.
<https://doi.org/10.1016/j.elspec.2015.08.002>
29. *Hill I.G., Kahn A., Cornil J. et al.* // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 317. P. 444.
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(99\)01384-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(99)01384-6)
30. *Hitchcock A.P., Fischer P., Gedanken A. et al.* // J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 531.
<https://doi.org/10.1021/j100287a009>
31. *Chen J.G.* // Surf. Sci Rep. 1997. V. 30. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(97\)00011-3](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(97)00011-3)
32. *Комолов А.С., Лазнева Э.Ф., Герасимова Н.Б. и др.* // ФТТ. 2020. Т. 62. С. 1105.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2020.07.49481.048>