

УДК 544.022.341:544.72.023.221:543.456.42/456

А.В. Тупкало

Владивостокский государственный медицинский университет (690950 г. Владивосток, пр-т Острякова, 2)

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В ТОНКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ

Ключевые слова: тонкие органические пленки, вакуум, пентацен, сканирующая туннельная микроскопия.

Исследовано поведение поверхности пленки пентацена под воздействием атомарного водорода методом сканирующей туннельной микроскопии. Рассмотрен процесс адсорбции атомарного водорода на поверхности пентацена и образования точечных дефектов. Методом сканирующей туннельной спектроскопии изучена электронная структура дефектов и показано, что они образуются за счет химических реакций атомарного водорода с поверхностью. Отмечено возникновение ловушек зарядов в точечных дефектах. Проанализирован процесс адсорбции, построена его качественная модель. Кривая адсорбции состоит из двух прямолинейных участков с переломом в точке 25 Ленгмюр, что свидетельствует о наличии двух разных механизмов адсорбции. Построена качественная модель процесса растравливания поверхности за счет разложения молекул пентацена и предложена методика борьбы с этим эффектом, пригодная для восстановления поверхности полупроводника.

Тонкие органические пленки (ТОП) широко распространены в природе. В биологии они представляют особый интерес, поскольку клеточные мембраны, по сути, являются тонкими пленками молекулярных кристаллов фосфолипидов и белков, и состояние этих мембран определяет энергетический и химический баланс клетки. Кроме того, в физике полупроводников тонкие пленки органических веществ служат наиболее перспективным материалом для нанотехнологий. При этом ТОП могут иметь различные дефекты и неоднородности, которые нарушают их биологические и электронные параметры. Первыми исследованными органическими пленками стали вещества из класса меланинов – биологических красителей, широко представленных как в растительных, так и в животных клетках [1, 2].

Свойства ТОП удобнее изучать на моделях, поэтому в настоящей работе в качестве модельного вещества использован пентацен ($C_{22}H_{14}$) – полициклический ароматический углеводород, состоящий из пяти связанных бензольных колец. Пентацен при нормальных условиях представляет собой молекулярный кристалл, проводимость в котором осуществляется за счет переноса заряда в молекулах, что делает его удовлетворительной имитацией реальных биологических сред. Кроме того, этот углеводород отличается высокой проводимостью, сравнимой с проводимостью аморфного кремния (подвижность носителей в нем более $1 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$) и квантово-электронной эффективностью, что делает его перспективным для применения в полевых транзисторах, свето- и фотодиодах [2, 5].

Известно, что одним из признаков разрушения ТОП под воздействием окружающей среды является

возникновение на их поверхности и в объеме множества точечных дефектов, совпадающее с ухудшением электрических свойств [3, 4]. Целью данной работы был поиск метода борьбы с дефектами ТОП. По данным литературы, водород оказывает на пентацен наибольшее воздействие [6], поэтому в эксперименте исследовался процесс деградации ТОП при взаимодействии атомарного водорода с образцом пентацена.

Материал и методы. Кристаллическая пленка пентацена была подвергнута контролируемому воздействию атомарного водорода в пределах от 0 до 120 Ленгмюр ($\text{Л}, 10^{-6} \text{ Торр}\cdot\text{с}$), после чего образовавшиеся дефекты были изучены методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). Исследования проводились в сверхвысоковакуумной системе с базовым давлением $2 \times 10^{-11} \text{ Торр}$, оборудованной сканирующим туннельным микроскопом с позиционирующим триподом производства Sony разрешением $\sim 0,1 \text{ \AA}$. Подготовительная камера была оснащена источниками висмута и пентацена, а также системой разложения молекулярного водорода.

Исследовалась пленка толщиной около полутора монослоев, нанесенная методом термического напыления на гексагональную решетку висмута, что позволило добиться ее высокого качества. Для получения этого субстрата на подложку из монокристаллического кремния р-типа, легированного бором ($\sim 10 \text{ Ом}\cdot\text{см}$), размером $21 \times 7 \times 0,5 \text{ мм}$ напылялся слой висмута толщиной 30 монослоев, который затем подвергался отжигу при температуре 100°C . Контроль качества поверхности осуществлялся при помощи СТМ.

После подготовки образца камера через напускной клапан заполнялась молекулярным водородом до давления $1 \times 10^{-7} \text{ Торр}$, после чего образец подвергался воздействию атомарного водорода, образовывавшегося при разложении заполняющего камеру молекулярного водорода вольфрамовой спиралью при температуре 1400°C . После обработки атомарным водородом поверхность образца исследовалась с помощью СТМ и СТС: подсчитывалось число дефектов и изучалась их электронная структура.*

Результаты исследования и обсуждение полученных данных. На СТМ-изображении поверхности пентацена до и после экспозиции атомарного водорода обнаружены темные пятна, которые, по всей видимости, представляли собой вакансии в кристаллической решетке, поскольку их вид не менялся как в режиме пустых, так и в режиме заполненных состояний (рис. 1).

Тупкало Андрей Викторович – ассистент кафедры физики ВГМУ; тел.: 8 (4232) 45-88-73; e-mail: andrey.tupkalo@gmail.com.

* Исследования выполнены в университете Тохоку, г. Сэндай (Япония).

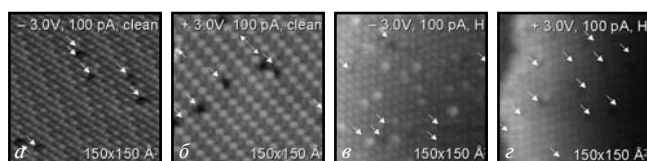


Рис. 1. STM-изображения поверхности пентацена.

a, б – до обработки (*clean*); *в, з* – после обработки атомарным водородом (*H*). $-3,0\text{ V}$ и $+3,0\text{ V}$ – напряжение смещения, 100 pA – туннельный ток, $150 \times 150\text{ \AA}^2$ – поле зрения микроскопа.

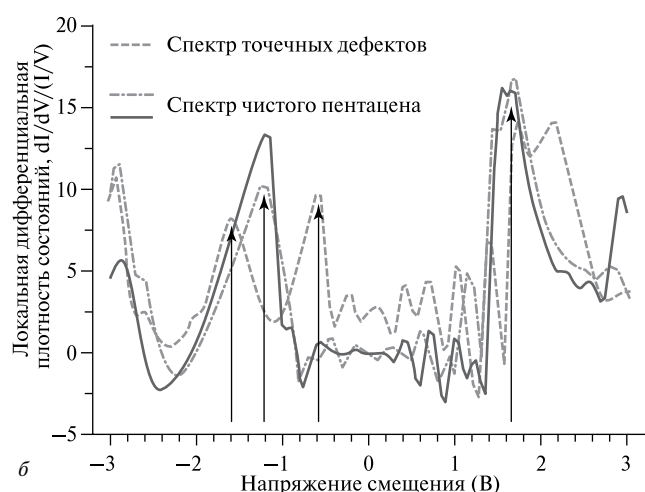
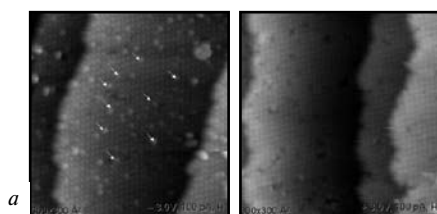


Рис. 2. Электронная структура точечных дефектов.

a – STM-изображения точечных дефектов при разных напряжениях смещения; *б* – локальная плотность состояний чистого пентацена (при разных направлениях сканирования) и в области точечных дефектов (стрелки указывают на границы запрещенной зоны и дополнительные энергетические уровни внутри нее).

Были исследованы несколько образцов, для которых плотность вакансий оказалась приблизительно одинаковой и составила в среднем $3,8 \times 10^{-4}\text{ \AA}^{-1}$.

Можно заметить, что под воздействием атомарного водорода на поверхности образовались также дефекты, видимые при STM в режиме заполненных состояний как единичные яркие пятна, но не наблюдавшиеся в режиме пустых состояний. Все дальнейшие действия проводились в предположении, что эти пятна представляют собой изображения молекул пентацена, вступивших в химическую реакцию с атомами водорода. Подобная чувствительность к напряжению смещения позволяет сделать вывод о том, что электронная структура этих областей отличается от нормальных молекул пентацена, и они являются ловушками для носителей заряда.

Чтобы подтвердить эту гипотезу, дефекты были исследованы методом СТС (рис. 2, *a*). На графике электронной плотности (рис. 2, *б*) в области этих дефектов нижняя граница запрещенной зоны пентацена смешалась на величину $\sim 0,5\text{--}0,7\text{ В}$, и вблизи нее

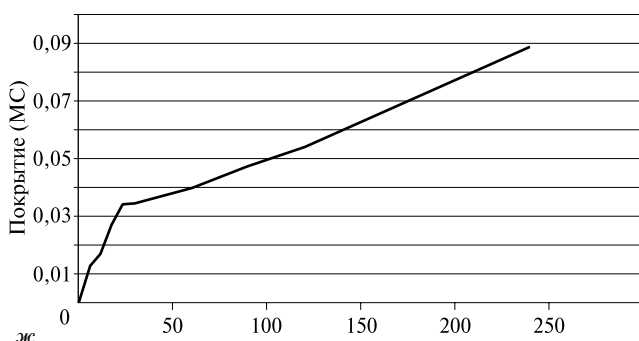
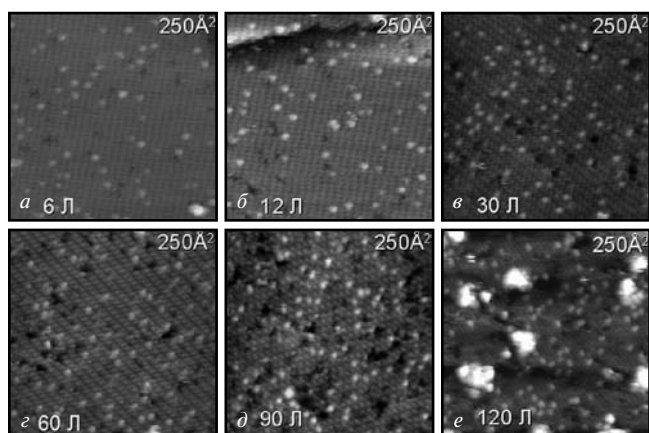


Рис. 3. Кривая адсорбции атомарного водорода.

a–e – поверхность при экспозициях 6, 12, 30, 60, 90 и 120 Л соответственно, *ж* – кривая адсорбции (по горизонтали – экспозиция, Л).

на уровне $-0,7\text{--}0,8\text{ В}$ можно было наблюдать дополнительное электронное состояние. Таким образом, теория Нортропа [6] об образовании ловушек зарядов под воздействием внешних адсорбентов нашла свое экспериментальное подтверждение.

С увеличением экспозиции число индуцированных дефектов росло (рис. 3, *a–e*). На построенной на основе этих данных кривой адсорбции хорошо заметны два линейных участка с точкой излома в районе 25 Л, соответствующие двум разным скоростям адсорбции – $3,8 \times 10^{15}$ и $7,0 \times 10^{14}$ 1/Л соответственно (рис. 3, *ж*). Подобная разница в скоростях объясняется, по-видимому, тем, что пентацен способен образовывать два соединения с водородом – гидropентацен и дигидropентацен [2], однако различить их при помощи STM невозможно, поэтому процессы адсорбции этих соединений выглядят для наблюдателя аналогично. Изменение скорости адсорбции происходило из-за конкуренции этих двух процессов.

Линейный характер адсорбции показывает, что процесс протекал в кинетически свободных условиях, когда он еще не был лимитирован отсутствием свободных реакционных позиций. Измерения при более высокой экспозиции становились невозможными из-за вызываемого атомарным водородом растравливания поверхности (рис. 3, *e*). При экспозиции в 300 Л упорядоченные участки поверхности пентацена практически полностью исчезали, а доза в 600 Л приводила к полной потере кристаллической структуры. Это разупорядочение поверхности не связано

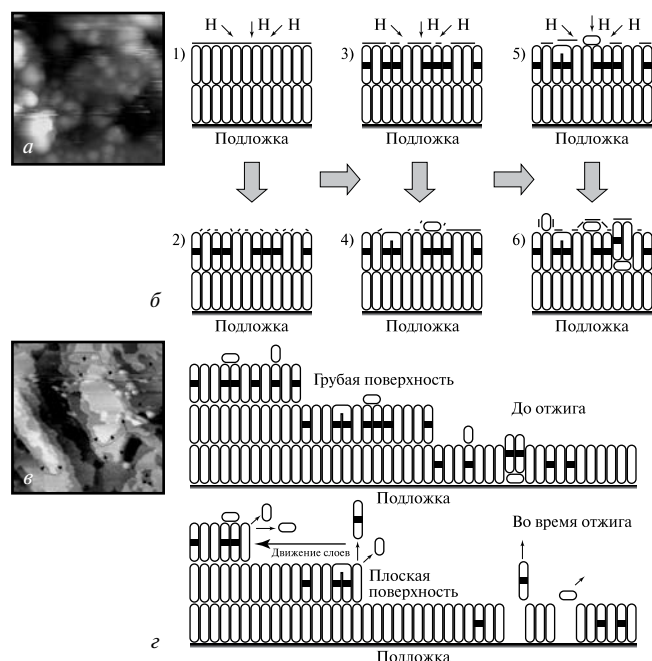


Рис. 4. Модель растравливания и восстановления поверхности.

а – грубая поверхность; *б* – процесс растравливания: 1–2 – адсорбция атомарного водорода на поверхности, 3–4 – химическая реакция водорода с пентаценом, 4–6 – распад и рекомбинация молекул пентацена; *в* – поверхность после отжига (стрелки показывают движение молекулярных ступенек); *г* – процессы на поверхности во время отжига: до отжига – грубая поверхность, пентацен-хинон, рекомбинированные молекулы; во время отжига – предпочтительная десорбция рекомбинированных молекул, движение ступенек оставляет за собой гладкую поверхность.

ни с висмутовой подложкой, инертной в среде атомарного водорода, ни с загрязнением образца, поскольку, как показали дополнительные эксперименты, растравливанию подвергалась лишь поверхность пентацена.

Таким образом, продолжительное воздействие внешней среды может приводить к разрушению кристаллической структуры. Указанный процесс обратим, и кристаллическая поверхность может быть восстановлена путем отжига при температуре 70–80°C, когда на поверхности возникают участки с упорядоченной структурой. Отжиг при меньших температурах не оказывал на поверхность никакого воздействия, а при более высоких приводил к десорбции слоя пентацена, который имеет температуру возгонки порядка 100°C (рис. 4).

На основе вышеприведенных фактов можно построить качественные модели процесса адсорбции и очистки поверхности. В первом случае (рис. 4, б) при взаимодействии с поверхностью происходит химическая реакция атомов водорода с молекулами пентацена и образование гидро- и дигидропентацена ($C_{22}H_{15}$ и $C_{22}H_{16}$). Увеличение экспозиции приводит к усилению взаимодействия между этими производными пентацена и нарушению стабильности молекулы, а значит, и разрыву того бензольного кольца, к которому присоединились эти атомы (рис. 4, г). Возникшие при этом осколки молекул пентацена свободно рекомбинируют между собой, образуя неупорядо-

ченные полициклические кластеры, что и приводит к возникновению грубой, растравленной поверхности.

Образовавшаяся при этом структура больше не является упорядоченной и имеет за счет этого заметно сниженную температуру десорбции. На СТМ-изображениях отожженной поверхности заметно, что границы восстановленных областей приобретают такую же ромбовидную форму, что и молекулярные слои свеженапыленного пентацена, а сами слои имеют бесформенный вид с отверстиями глубиной в один монослой. Это свидетельствует о том, что здесь происходит предпочтительная возгонка растравленных участков.

Таким образом, в данной работе показано поведение кристаллических пленок молекулярного пентацена под воздействием атомарного водорода, изучена электронная структура образующихся при этом дефектов и предложен метод очистки результирующей загрязненной поверхности. Кроме этого, обнаружен эффект растравливания поверхности атомарным водородом и обоснована качественная модель данного процесса, как и модель процесса очистки поверхности.

Литература

1. Bolto B.A., McNeill R. Weiss D.E. *Electronic Conduction in Polymers. III. Electronic Properties of Polypyrrole* // *Austr. J. Chem.* 1963. Vol. 16, No. 6. P. 1090–1103.
2. Dimitrakopoulos C.D., Mascaro D.J. *Organic thin-film transistors: A review of recent advances* // *IBM J. Res. & Dev.* 2001. Vol. 45, No. 1.
3. Jurchescu O.D. *The effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene* // *App. Phys. Lett.* 2004. Vol. 84. P. 16.
4. Nazin G.V., Qiu X.H., Ho W. *Charging and Interaction of Individual Impurities in a Monolayer Organic Crystal* // *Phys. Rev. Lett.* 2005. Vol. 95. P. 166103.
5. Nelson S.F., Lin Y.-Y., Gundlach D.J., Jackson T.N. *Temperature-Independent Transport in High-Mobility Pentacene Transistors* // *Appl. Phys. Lett.* 1998. Vol. 72. P. 1854.
6. Northrup J.E., Chabinyk M.L. *Gap states in organic semiconductors: Hydrogen- and oxygen-induced states in pentacene* // *Phys. Rev. B.* 2003. Vol. 68. P. 041202(R).

Поступила в редакцию 12.01.2009.

STUDYING DEFECTS IN THIN ORGANIC FILMS

A.V. Tupkalo

Vladivostok State Medical University (2 Ostryakova Av. Vladivostok 690950 Russia)

Summary – The author studies behaviour of pentacene film surface exposed to atomic hydrogen by means of scanning tunneling microscopy. Due consideration is given to adsorption of atomic hydrogen on the pentacene surface and generation of point defects. Scanning tunneling microscopy allows researching into electronic structure of defects and showing their generation to be caused by chemical reactions between atomic hydrogen and surface. There are some charge traps in point defects. Special emphasis is focused on analyzing adsorption process and construction of qualitative model. The curve of adsorption is comprised of two linear areas with a fracture in point 25 Langmuir that is indicative of two various absorption mechanisms. The author makes qualitative model of surface open-up via pentacene molecule breakdown and proposes a method of fighting with this effect suitable for semiconductor surface restoration.

Key words: thin organic films, vacuum, pentacene, scanning tunneling microscopy.