## САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

### Гавриков Антон Андреевич

# Плотность незаполненных электронных состояний полупроводниковых органических пленок на основе молекул с поляризующими заместителями

(01.04.07 – физика конденсированного состояния)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: профессор, доктор физикоматематических наук Комолов Алексей Сергеевич

Санкт-Петербург 2015 г.

Введение	4
Глава 1. Электронные свойства органических полупроводниковых пленок	11
1.1 Электронные процессы при осаждении полупроводниковых органических покрыт	гий на
поверхность твердых тел	11
1.2 Плотность электронных состояний полупроводниковых органических пленок	26
Выводы	40
Глава 2. Объекты исследования и используемые экспериментальные методики	41
2.1 Приготовление исследуемых образцов	41
2.2 Методика спектроскопии полного тока (СПТ)	43
2.3. Методика теоретического исследования плотности электронных состояний	
полупроводниковых органических пленок	48
Выводы к главе 2	56
Глава 3. Низкоэнергетические электронные спектры полупроводниковых органических	пленок
на основе фталоцианина меди и олигомеров фенилен-винилена	57
3.1. Низкоэнергетические электронные спектры при формировании интерфейсов	
фталоцианина меди на поверхности диоксида олова	57
3.2. Низкоэнергетические электронные спектры при формировании интерфейсов	
фторозамещенного фталоцианина меди на поверхности диоксида олова	63
3.3. Низкоэнергетические электронные спектры при формировании интерфейсов	
фталоцианина меди и фторозамещенного фталоцианина меди	69
3.4. Низкоэнергетические электронные спектры при формировании интерфейсов пле	нок
олигомеров фенилен-винилена с поверхностью окисленного кремния	75
Выводы к главе 3	83
Глава 4. Плотность незаполненных электронных состояний в полупроводниковых плени	ках на
основе фталоцианина меди и олигомеров фенилен-винилена.	85

4.1 Плотность незаполненных электронных состояний пленок олигомеров фенилен-винилена
OPV(1) и ее изменение при замещении молекулы нитрогруппами на примере пленок OPV(2).
4.2 Плотность незаполненных электронных состояний пленок фталоцианина меди CuPc и ее
изменение при фторировании молекулы на примере пленок F <sub>16</sub> -CuPc93
Выводы к главе 4103
Заключение
Благодарности107
Библиографический список использованной литературы

#### Введение

Органические полупроводниковые пленки представляют интерес с точки зрения микро- и наноэлектроники, что связано с широкими возможностями их применения в качестве структурных элементов химических сенсоров, ячеек преобразования солнечной энергии, полевых транзисторов, светоизлучающих ячеек и плоских дисплеев. Присутствие в органических молекулах сопряженных химических связей является причиной электропроводности и полупроводниковых свойств материалов на их основе.

При исследованиях большое внимание уделяется модификации свойств поверхности твердых тел тонкими органическими покрытиями и модификации органических материалов путем введения поляризующих заместителей в органические молекулы в составе материалов. Перенос электронного заряда в пограничной области органических материалов непосредственно влияет на характеристики устройств органической электроники. Например, резкий скачок пограничных слоях гибридных электронного потенциала В материалов значительно увеличивает интенсивность фотовольтаического эффекта. Введение электрон-притягивающих заместителей, например, фторирование, в состав органических молекул приводит к понижению энергетических уровней и к другим изменениям плотности электронных состояний в органическом материале. Использование методик электронной спектроскопии в комплексе с методами теоретических расчетов на основе теории функционала плотности является на сегодняшний день наиболее информативным подходом к изучению электронных процессов в пограничных областях в органических и гибридных материалах. В связи с этим, систематическое изучение плотности электронных состояний полупроводниковых органических пленок и пограничной области, формируемой материалов с поверхностью при контакте ЭТИХ твердых тел, является состояния. фундаментальной проблемой физики конденсированного Дo написания данной диссертационной работы в научной литературе уделялось

недостаточно внимания исследованию плотности незаполненных электронных состояний в зоне проводимости. Результаты таких исследований в значительной степени могут дополнить информацию о влиянии поляризующих заместителей на электронные свойства органических пленок, полученную в результате наиболее распространенных исследований валентных электронных состояний. В научной литературе практически отсутствовали данные о формировании пограничных потенциальных барьеров и о плотности незаполненных электронных состояний одного из объектов исследования данной работы – пленок на основе динитро замещенных олигомеров фенилен-винилена, хотя показано, что приборные структуры основе таких пленок И единичных молекул на являются органической электроники. Недостаточно перспективными для внимания уделялось интерпретации результатов экспериментальных исследований электронных состояний полупроводниковых плотности незаполненных органических материалов с использованием методов теоретического анализа. Таким образом, тема данной диссертационной работы, направленной на решение фундаментальной проблемы физики конденсированного состояния, состоящей в систематическом изучении плотности электронных состояний полупроводниковых органических пленок и пограничной области, формируемой при контакте этих материалов с поверхностью твердых тел, является актуальной.

**Целью** данной диссертационной работы является установление плотности незаполненных электронных состояний полупроводниковых органических пленок на основе молекул фталоцианинов меди и олигомеров фенилен-винилена с поляризующими заместителями при контакте этих материалов с поверхностью твердых тел.

Для достижения этой цели в работе решались следующие основные задачи:

Экспериментальное исследование изменения электронной работы выхода поверхности при формировании тонких пленок на основе молекул фталоцианинов меди и олигомеров фенилен-винилена с поляризующими заместителями на поверхности поликристаллического диоксида олова и окисленного кремния.

5

- Экспериментальное исследование плотности незаполненных электронных состояний (DOUS) тонких пленок на основе молекул фталоцианинов меди и олигомеров фенилен-винилена с поляризующими заместителями.
- Анализ экспериментально измеренных зависимостей DOUS пленок фталоцианинов меди и олигомеров фенилен-винилена с поляризующими заместителями с использованием результатов расчета электронных характеристик таких пленок методами на основе теории функционала плотности.

Объектами исследования в данной работе являлись структуры типа органическая пленка/подложка. В качестве органических пленок использовали пленки на основе молекул фталоцианина меди (CuPc), 16-фторозамещенного (гексадекафторо) фталоцианина меди (F<sub>16</sub>-CuPc), три-олиго(фенилен-винилена) (OPV (1)), динитро-замещенного три-олиго(фенилен-винилена) (OPV (2)). Пленки наносили на подложку путем термического осаждения в вакууме, их толщина достигала 8-10 нм. В качестве подложек использовали окисленный кремний (SiO<sub>2</sub>)n-Si и поликристаллический диоксид олова SnO<sub>2</sub>. Для теоретических исследований использовали модельные органические пленки на основе молекул фталоцианина меди олигомеров фенилен-винилена с поляризующими И заместителями, аналогичных исследованным экспериментально.

#### Методики и методические подходы

С целью установления характера процессов переноса электронного заряда в пограничной области и установления плотности незаполненных электронных состояний использовалась методика вторичной низкоэнергетической электронной спектроскопии, реализованная в режиме спектроскопии полного тока (СПТ). Для анализа экспериментальных результатов проводились квантово-химические расчеты энергетического расположения незаполненных электронных состояний методом теории функционала плотности (DFT) применительно как к отдельным молекулам в составе исследованных органических пленок, так и к модельным твердотельным структурам на основе исследованных молекул.

#### Научная новизна работы

#### Новыми являются следующие результаты:

- Впервые для серии исследованных интерфейсов CuPc/SnO<sub>2</sub>, F<sub>16</sub>-CuPc/SnO<sub>2</sub>, CuPc/F<sub>16</sub>-CuPc, OPV(2)/(SiO<sub>2</sub>)n-Si обнаружено формирование переходного слоя толщиной до 2 нм, в котором наблюдается существенное затухание максимумов ТСПТ подложки, а выраженной структуры максимумов ТСПТ, исходящих от напыляемой органической пленки практически не наблюдается.
- 2. Впервые установлена структура максимумов плотности незаполненных электронных состояний (DOUS) пленок OPV(2) в энергетическом диапазоне от 5 эВ до 20 эВ над уровнем Ферми. Для этого использовали результаты экспериментальных исследований пленок OPV(2) методом СПТ, и проведено теоретическое исследование с использованием расчетов методом теории функционала плотности (DFT) в приближении обобщенного градиента (GGA) в базисе присоединенных плоских волн (LAPW) для модельных структур на основе OPV(2).
- 3. Впервые установлено, что при замещении молекул олигомеров фениленвинилена OPV(1) нитрогруппами при формировании таким образом OPV(2) при энергиях выше 10 эВ над уровнем Ферми изменения структуры DOUS максимумов слабо выражены, а при энергиях в диапазоне энергий от 5 эВ до 10 эВ над уровнем Ферми изменения значительны. А именно, в этом диапазоне наблюдается понижение на 1-2 эВ энергетического положения максимумов DOUS и появление нового максимума DOUS.
- 4. Впервые установлено, что при фторировании молекул СиРс и формировании F<sub>16</sub>-CuPc при энергиях выше 15 эВ над уровнем Ферми изменения структуры DOUS максимумов слабо выражены, в диапазоне энергий от 5 эВ до 8 эВ наблюдается понижение на 1-2 эВ энергетического положения максимумов

DOUS, в диапазоне энергий от 12 эВ до 15 эВ наблюдается перестройка структуры максимумов DOUS.

#### На защиту выносятся:

1. Установленные экспериментально методом спектроскопии полного тока и теоретически методом теории функционала плотности значения энергетических положений основных максимумов плотности незаполненных электронных состояний (DOUS) в диапазоне энергий 5-25 эВ выше уровня Ферми органический покрытий 16-фторозамещенного фталоцианина меди F16CuPc и динитро-замещенного три-олиго(фенилен-винилена) OPV(2).

2. Замещение в CuPc перифирийных атомов водорода атомами фтора приводит к тому, что в F16-CuPc при энергиях выше 15 эВ над уровнем Ферми изменения структуры DOUS максимумов слабо выражены, в диапазоне энергий от 5 эВ до 8 эВ наблюдается понижение на 1-2 эВ энергетического положения максимумов DOUS, в диапазоне энергий от 12 эВ до 15 эВ наблюдается перестройка структуры максимумов DOUS. Динитро-замещение в молекулах OPV(1) приводит к тому, что в OPV(2) при энергиях выше 10 эВ над уровнем Ферми изменения структуры DOUS максимумов слабо выражены, а при энергиях в диапазоне энергий от 5 эВ до 10 эВ над уровнем Ферми наблюдается понижение на 1-2 эВ энергетического положения в диапазоне энергиях выше 10 зВ над уровнем Ферми изменения структуры DOUS максимумов слабо выражены, а при энергиях в диапазоне энергий от 5 эВ до 10 эВ над уровнем Ферми наблюдается понижение на 1-2 эВ энергетического положения максимумов DOUS и появление нового максимума DOUS.

3. В сформированных пограничных структурах. влияние фторозамещения CuPc и динитро-замещения OPV(1) приводит к тому, что значения работы выхода в пленках (OPV(2)) превосходят значения работы выхода пленок незамещенных (OPV(1)), а значения работы выхода F16-CuPc превосходят значения работы выхода пленок фталоцианина меди (CuPc).

#### Личный вклад автора

Постановка задач работы, обсуждение и анализ полученных результатов, формулировка выводов и положений, выносимых на защиту, осуществлялась соискателем совместно с научным руководителем проф. Комоловым А.С. Экспериментальные результаты, представленные в работе, получены лично соискателем или при его непосредственном участии совместно с инженером Герасимовой Н.Б., вед. н. с. Лазневой Э. Ф. и проф. Комоловым А.С., при этом вклад соискателя являлся определяющим.

#### Научная и практическая значимость работы

Представленные в работе результаты экспериментальных и теоретических исследований плотности незаполненных электронных состояний в тонких пленках на основе молекул фталоцианинов меди и олигомеров фенилен-винилена с поляризующими заместителями и процессов переноса электронного заряда при формировании пленок на поверхности полупроводников ЭТИХ являются значительным новым достижением в физике конденсированного состояния. Полученные в работе результаты вносят существенный вклад в решение фундаментальной научной проблемы систематического изучения плотности электронных состояний полупроводниковых органических пленок и пограничной области, формируемой при контакте этих материалов с поверхностью твердых тел. В работе получены характеристики потенциальных барьеров в пограничной области органический – неорганический полупроводник, что может найти практическое применение при разработке новых светоизлучающих И фотовольтаических устройств в органической электроники.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 4 Российских и международных научных конференциях: пятый Российско-Японский Семинар «Магнитные Эффекты в Физикохимии Молекулярных Систем» (Оренбург, 2010), 7-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2011), VIII-я международная конференция «Аморфные и

9

микрокристаллические полупроводники" (Санкт-Петербург, 2012), 21st Int. Symposium "Nanostructures: Physics and Technology" (Saint Petersburg, 2013). Работа была поддержана в рамках проектов Российского фонда фундаментальных исследований (08-03-000270-а, 14-03-00087-а).

**Публикации.** По материалам диссертации автором опубликовано 10 научных работ. Из них 4 являются тезисами конференций, упомянутых в разделе апробация работы, и 6 являются научными статьями в ведущих российских и международных журналах таких, как Журнал технической физики, Физика твердого тела, Физика и техника полупроводников, Journal of physical chemistry C, Surface Science.

### Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения. Общий объем диссертации составляет 122 страницы, включая 2 таблицы, 30 рисунков и библиографию из 142 названий.

Глава 1. Электронные свойства органических полупроводниковых пленок

## 1.1 Электронные процессы при осаждении полупроводниковых органических покрытий на поверхность твердых тел

Электронные свойства полупроводниковых органических материалов на поверхности твердого тела привлекают значительный интерес научного сообщества. Среди значительного количества монографий и обзорных работ, посвященных исследованиям полупроводниковых органических материалов, целесообразно указать следующие [11-15]. В качестве одного из важных направлений исследований можно выделить изучение модификации электронных свойств поверхности тонких органических покрытий. Такую модификацию можно проводить путем введения поляризующих примесей [16,17], путем воздействия со стороны поверхности неорганического полупроводника [18], путем формирования смешанных, гибридных органических материалов [19,20]. Одна из пионерских работ в этом направлении сделана Нобелевским лауреатом А.Дж. Хигером [16], в которой было показано, что при введении электронпритягивающего заместителя в молекулы органического полупроводника более высокие уровни смещаются сильнее низколежащих. Это в том числе приводило к ширины запрещенной зоны органического полупроводника. уменьшению Существует возможность выбирать контактирующие материалы для контроля свойств гибридной структуры. Так, в пограничных слоях композитов и на межкластерных интерфейсах может сформироваться резкий скачок электронного потенциала, что значительно увеличивает интенсивность фотовольтаического [19,20]. эффекта Использование методик электронной спектроскопии ДЛЯ исследования плотности состояний валентной зоны (DOS) и плотности состояний зоны незаполненных состояний (DOUS) в комплексе с методами теоретических расчетов на основе теории функционала плотности является на сегодняшний день наиболее информативным подходом к изучению электронных процессов в пограничных областях в органических и гибридных материалах [12,18]. Методы

электронной спектроскопии применяют и для непосредственного анализа профиля потенциального барьера в пограничной области, в том числе и в процессе осаждения ультратонких сопряженных органических покрытий на поверхности металлов и полупроводников [21]. Анализ природы максимумов DOS и DOUS, разделение максимумов пи- и сигма- характера с учетом результатов экспериментальных исследований и теоретических расчетов дополняет исследования потенциального барьера в пограничной области [22].

Химический состав, структура и взаимное геометрическое расположение молекул, составляющих пленку, влияют на электронные свойства тонких органических пленок. Электропроводность и полупроводниковые свойства органических материалов обусловлены наличием в молекулах сопряженных химических связей. В области ароматического (или полиароматического) кольца молекул С сопряженными химическими СВЯЗЯМИ характерно наличие делокализованных π-электронных орбиталей. Также для данных молекул характерно чередование одиночной С-С и двойной С=С химических связей в нециклических структурных фрагментах. Органические молекулы, образующие полупроводниковые пленки, как правило различаются на полимеры и олигомеры с сопряженными химическими связями и малые органические молекулы с связями. Открытие электропроводности сопряженными химическими В полимерах было удостоено Нобелевской премии по химии в 2000 г. [23]. На Рис. 1.1 представлена химическая структура характерных молекул ряда С сопряженными химическими СВЯЗЯМИ. Эти молекулы составили OCHOBY органических полупроводниковых пленок, исследованных автором в данной работе.

12





- Рис. 1.1. Химическая структура молекул
- (а) Си-фталоцианина (СиРс),
- (**b**) фтор-замещенного Си-фталоцианина (F<sub>16</sub>-CuPc)
- (c) три-олиго( $\phi$ енилен-винилена) (OPV (1))
- (d) нитро-замещенного три-олиго(фенилен-винилена) (OPV (2))

Наиболее широко распространенными методами приготовления органических пленок являются: осаждение из раствора [24,25] и термическое осаждение в вакууме [13,26]. Для того, чтобы изготавливать пленки, осажденные из раствора, необходимо, чтобы исходные молекулы были растворимы в растворителе, в качестве которого обычно используют хлороформ, ксилен, CCl<sub>4</sub>. В процессе изготовления капля раствора наносится на подложку, и молекулярная пленка остается на подложке после высыхания растворителя. Для достижения большей равномерности органического покрытия подложку можно располагать на быстро крутящемся диске. При этом лишь часть капли раствора задерживается

на поверхности подложки, что дает возможность получения пленок толщиной в несколько десятков нм. Метод осаждения из раствора применяют обычно для изготовления пленок полимеров. Пленки, изготовленные таким образом, обычно являются аморфными, хотя возможность формирования микро-кристаллитов исключать не следует [24,25].

Термическим осаждением в вакууме можно приготовить органическую пленку толщиной от 0,1 нм до сотен нм, одновременно контролируя толщину осаждаемого покрытия [26-28]. При термическом осаждении в вакууме органические молекулы нагреваются до 300-500 °C, а сублимированные молекулы направляются из ячейки Кнудсена и осаждаются на исследуемую поверхность подложки. Если в процессе осаждения подложка находится при комнатной температуре, то в осажденных пленках обычно преобладает аморфная фаза или микро кристаллиты, имеющие характерный размер порядка 3-4 размеров молекулы [13, 29-36]. При температурах подложки от 70 °C до 200 °C наблюдается формирование поликристаллического органического покрытия. Аналогичная ситуация наблюдается и при охлаждении подложки ниже -100 °C как для монослойных покрытий, так и для пленок толщиной порядка 100 нм [29]. При отмечается малое влияние материала подложки ЭТОМ на формирование органических микрокристаллитов по сравнению с влиянием температурной обработки.

Для определения преимущественной ориентации молекул в органических пленках используется методика NEXAFS (Near edge X-ray absorption fine structure). Электронные переходы на  $\pi^*$ - орбитали происходят при наличии у вектора напряженности электрического поля падающего рентгеновского пучка составляющей, параллельной ориентации  $\pi^*$ - орбитали.

В работе [28] было обнаружено отсутствие зависимости структуры XAS спектра пленки H<sub>2</sub>-фталоцианина от угла падения возбуждающего пучка (Puc.1.2). В работах [36,37] для пленок фталоцианинов и олигофениленов на серии полупроводниковых и металлических подложек с помощью NEXAFS

исследований обнаружено два типа преимущественной ориентации молекул. Так, материала используемой подложки, зависимости ОТ молекулы были В ориентированы либо параллельно, либо перпендикулярно к плоскости подложки. Такая соответствует одному ориентация не ΗИ ИЗ известных типов микрокристаллитов этих пленок, что свидетельствует в пользу формирования аморфной фазы в этих пленках.



Рис. 1.2. XAS спектры N-края поглощения H<sub>2</sub>-фталоцианина при различной взаимоориентации вектора напряженности электрического поля падающего рентгеновского пучка **E** и нормали к исследуемой поверхности **n** [28].

Для изучения геометрической структуры поверхности пленок используются методики сканирующей туннельной микроскопии (СТМ), микроскопии атомных сил (МАС) и других методов микроскопии [32,33,38,39-42]. С помощью методов микроскопии для ряда пленок CuPc и PTCDA, осажденных на подложку при комнатой температуре, показано преобладание аморфной фазы или микрокристаллитов, размером не более 3-4 молекул [32,33]. При повышении температуры подложки во время осаждения пленки до 100 °C и более наблюдалось образование поликристаллической фазы и увеличение характерных размеров кристаллитов до сотен нм, что показано на примере пленок CuPc на Рис.1.3. Эти результаты также подтверждаются результатами исследований методам рассеяния рентгеновских лучей [32].



Рис. 1.3. Изображение поверхностей пленки CuPc на поверхности стеклянной подложки. Температура подложки в процессе осаждения пленки поддерживалась (a) 25 °C, (b)150 °C, (c) 200 °C, и (d) 300 °C [32].

Спектроскопия ИК поглощения дает информацию о наборе колебательных частот, характерных для химических связей в молекуле, что также позволяет судить о химическом составе макромолекулярных пленок [43-46]. В результате исследований показано, что характерным структурным фрагментам этих органических молекул как тиофеновым И бензольным таким, кольцам, аминогруппам и алифатическим цепочкам, соответствуют характерные группы ИК пиков. Спектры ИК-поглощения позволяют провести диагностику химического состава образца.

Изучение электронных свойств интерфейсов органических полупроводниковых пленок, в том числе и с металлами имеет особо важно как для понимания электронных процессов при изготовлении электронных устройств, так и для понимания механизмов работы электронных устройств на основе органических пленок. Большой вклад в изучение электронных процессов при формировании интерфейсов органических пленок внесли исследования методами физики и химии поверхности [46-52]. Особое внимание в работах было уделено исследованию выравнивания энергетических зон и исследованию потенциального барьера на интерфейсе, определяемых процессами переноса электронного заряда, изгибом энергетических зон и формированием дипольных интерфейсных слоев. Изучались структуры электронных энергетических зон в органических пленках, расположенных в небольшом интервале в окрестности запрещенной зоны, а также изменения структуры электронных энергетических зон вследствие влияния процессов на интерфейсе.

Большое количество результатов было получено методом фотоэлектронной спектроскопии (UPS) [49-53]. При UPS исследованиях для калибровки проводят измерения на металлической подложке до осаждения органической пленки. Максимальная кинетическая энергия в полученном спектре соответствует электронам, возбужденным с уровня Ферми E<sub>F</sub>. Работа выхода металла ( $\Phi_m$ ) определяется по ширине спектра фото-эмиттированных электронов и энергии возбуждающих фотонов hv. Сдвиг уровня вакуума в органической пленке представляет собой разницу энергетического положения E<sub>vac</sub> относительно E<sub>F</sub>, которое может отличаться от положения E<sub>vac</sub> относительно E<sub>F</sub> в металле. Максимальная кинетическая энергия в спектре фото-эмиттированных электронов соответствует электронам, возбужденным с уровня границы валентной зоны (HOMO – highest occupied molecular orbital). Энергетическое положение HOMO относительно уровня Ферми и потенциал ионизации органического материала определяются энергией возбуждающих фотонов и шириной UPS спектра. Для определения энергетического положения уровня границы зоны проводимости (LUMO – lowest unocupied molecular orbital) обычно используют результаты спектроскопии поглощения, обращенной фотоэмиссионной спектроскопии и HOMO LUMO теоретических расчетов. Энергетические положения И используются при построении энергетических диаграмм.

17

Сдвиг уровня вакуума  $\Delta$  имеет смысл рассматривать путем сравнения характерных энергетических диаграмм интерфейсов металл/органическая пленка на основе традиционных представлений физики полупроводников и правила Шоттки [54] и на основе экспериментальных наблюдений (Рис 1.4) [49]. Изгиб  $E_{vac}$  и его разные положения относительно уровня Ферми как в металлах, так и в органических пленках компенсируется за счет перераспределения носителей заряда. Этой компенсации соответствует изгиб энергетических уровней НОМО и LUMO равный изгибу  $E_{vac}$ .



Рис. 1.4. Характерные зонные энергетические диаграммы интерфейсов металл/органическая пленка, построенные на основе традиционных моделей физики полупроводников (а) и на основе экспериментальных наблюдений (b) [49].



Рис. 1.5. Экспериментально определенные значения сдвига уровня вакуума Δ для серии интерфейсов металл/органическая пленка в зависимости от работы выхода металла Φ<sub>m</sub>. Названия металлов приведены на графике, а названия молекул в правой части рисунка [49].

Экспериментальные исследования интерфейсов органических пленок показывают, что различие положения  $E_{vac}$  в органической пленке и в металле относительно уровня Ферми компенсируется скачком потенциала  $\Delta$  в области шириной порядка 1 нм (Рис 1.4b). За пределами этой области энергетические положения НОМО, LUMO и  $E_{vac}$  не претерпевают изменений.

Процессы поляризации органических молекул с возможным формированием интерфейсных состояний, переноса электронного заряда и химическое взаимодействие, приводящее к модификации структуры и состава, граничащих материалов в приинтерфейсной области являются причинами возникновения особенностей при формировании интерфейсов органических пленок. Некоторые результаты исследований формирования интерфейсных диполей с поверхностями металлов и полупроводников для интерфейсов пленок фталоцианинов и CuPc представлены в работах [52,55-58], для интерфейсов пленок олиго(фениленов) - в работах [59-63] и серии интерфейсов органическая пленка/органическая пленка - в работах [47,64]. Наиболее интенсивно проводили исследования интерфейсов органических пленок с металлами. Интерфейсный диполь, как правило, формируется за счет разности работ выхода металлов. При этом со стороны металла находится отрицательный заряд, следовательно  $\Delta$  принимает отрицательные значения, а работа выхода металлов выше значения работы выхода полупроводниковых органических пленок. Положительные значения  $\Delta$  наблюдались в случае пленок ароматических диангидридов. Значения ∆ для серии для серии интерфейсов металл/органическая пленка представлены на Рис. 1.5. При увеличении работы выхода металла подложки, которая наблюдается на Рис. 1.5, отмечается увеличение абсолютных значений  $\Delta$ . Таким образом, при использовании Au подложек наблюдаются наибольшие значения  $\Delta$ . Для интерфейсов органических пленок co многими металлами характерно формирование достаточно резкого интерфейсного перехода с дипольным слоем толщиной порядка одного нм, то есть ограниченным, предположительно, одним молекулярным слоем [47,49,50,65]. Однако для интерфейса CuPc/Au(100) было обнаружено как формирование резкого интерфейсного диполя, так и постепенное изменение положения уровня вакуума при увеличении толщины осаждаемой пленки до 5-10 нм [66,67].



Рис. 1.6. Фотоэлектронные спектры в процессе осаждения пленок ZnPc на InSnO (ITO) подложку. Вертикальные линии показывают изменение энергетического положения границы спектра со стороны высоких энергий связи (HBECut-off – high binding energy cut-off) и изменение энергетического положения пика HOMO (то есть, наивысшего пика валентной зоны). 0.4 В – значение ширины пика HOMO, неизменное в процессе всего осаждения пленки [36].

Электронная структура пленок не изменяется в течение всего процесса осаждения, то есть химическое взаимодействие с подложкой отсутствует. Измерения в работах [66,67] проводились с помощью целого ряда методик таких, как UPS, РФЭС, ИК-спектроскопия и спектроскопия характеристических потерь с высоким разрешением. Для интерфейсов органическая пленка/органическая пленка значения  $\Delta$  в большинстве случаев относительно малы, и характерная ширина дипольного слоя также не превышает одного нм [47].

Для ряда интерфейсов пленок ароматических ангидридов, фталоцианинов и некоторых других типов молекул было обнаружено, что область интерфейсного диполя распространяется на 5-10 нм в приинтерфейсную область пленки [51,52,68-70]. Это явление было обнаружено как для интерфейсов с металлами, так и для интерфейсов с полупроводниками (например, Mg, InSnO, пассивированный Si). Наиболее значительные изменения энергетического

положения границ фотоэлектронного (UPS) спектра наблюдаются при толщинах органической пленки до примерно 1-2 нм, а при дальнейшем увеличении толщины пленки до 5-10 нм эти изменения происходят более плавно. Результаты измерений показаны на Рис. 1.6 для случая интерфейса пленок ZnPc на InSnO (ITO) подложке [51]. Так как ширина пика HOMO (Puc. 1.6) постоянна в процессе осаждения, то изменение энергетического положения границы спектра в области низких значений энергий связи соответствует изменению энергетического положения, что изменения энергетического положения собственно пика HOMO. Также было показано, что изменения энергетического положения, что и сдвиг пики при кинетических энергиях 10-25 эВ) имеют те же значения, что и сдвиг пика HOMO. При этом структура спектров и его основных пиков не изменяется, то есть не происходит модификации электронной структуры органических молекул и, соответственно, химических реакций на этих интерфейсах.

Область плавного изгиба зон существует в органических пленках толщиной 1-10 нм [51,52,68-70].

В работе [18] проведено исследование формирования интерфейса CuPc (толщиной до 8 нм) на подложках кремния Si(111) n- и p- типа, покрытых чистым оксидом, методами UPS и XPS. Авторами [18] показано, что UPS спектр (Puc.1.7) предполагает существование малого интерфейсного диполя на границе CuPc/SiO<sub>2</sub> для обоих типов подложки. В случае n-Si подложки отрицательный заряд переносится от неорганического полупроводника к органическому, в то время как для p-Si подложки перенос отрицательного заряда происходит от органического к неорганическому. Кроме того, подложка явно влияет на электронные свойства неорганического полупроводника (Puc.1.8). Это показано на Puc.1.8 в виде искривления кривых зонных диаграмм.



Рис.1.7 Изменение спектра UPS: (а) отсечка со стороны высоких энергий связи на начальной стадии осаждения CuPc на n-Si (1 1 1) подложку, (b) на p-Si (1 1 1); (c) НОМО пик для CuPc на n-Si (1 1 1) и на p-Si (1 1 1) (d).



Рис.1.8. Изгиб зон на интерфейсе Si (1 1 1) при осаждении CuPc в зависимости от толщины осаждаемого слоя (п-тип подложки- верхняя диаграмма, р-тип – нижняя диаграмма).

В работе [18] показано, что вблизи интерфейса неорганическая пленка/ органическая пленка уровни молекулярных орбиталей фталоцианина меди смещаются вниз на 0,20 ± 0,05 эВ в случае n-Si подложки и вверх на 0,25 ± 0,05 эВ для p-Si. Эта тенденция также подтверждается проведенными XPS исследованиями основных уровней. Весьма вероятно, что изгиб зон вызывается непрерывной сменой ориентации молекулы CuPc, индуцируемой интерфейсным поляризационным слоем.



1.2 Плотность электронных состояний полупроводниковых органических пленок

Плотность состояний, N

Рис 1.9. Модель зависимости плотности состояний от энергии в полупроводниковых органических пленках согласно модели Мотта-Дэвиса [71].

Зонная энергетическая структура полупроводниковых органических пленок во многом сходна со структурой неупорядоченных твердых тел [11,54,71-73]. Плотность состояний органических пленок показана на Рис 1.9 [71]. На Рис.1.9 изображены схематически границы между локализованными И делокализованными состояниями в зоне проводимости и валентной зоне (Ес и Ev соответственно) и границы запрещенной зоны (Еа и Еb). Для многих полупроводниковых органических пленок можно говорить о положениях молекулярных орбиталей, для которых Ес и Еv являются положениями наиболее низко лежащей из незаполненных молекулярных орбиталей (LUMO) и наиболее высоко лежащей из заполненных (НОМО). В органических полупроводниковых пленках чтобы определить ширину запрещенной зоны Eg используются теоретические расчеты методами квантовой химии, методы электронной спектроскопии и спектроскопия оптического поглощения [72,74,75]. Характерные значения ширины запрещенной зоны составляют для пленок CuPc - 2.0 эВ [47,55,76] и для пленок олиго(фенилен-вениленов) - 2.5 эВ [77-79].

При формировании твердого тела за счет отдельных молекул их энергетические уровни могут расщепляться и сдвигаться, формируя энергетические зоны, при этом число энергетических уровней в зоне и число молекул в составе твердого тела равны [14,80,81,82]. В работах [81,83] это было показано для органических твердых тел в приближении сильной связи электрона. Межмолекулярное взаимодействие  $\delta$  можно представить в виде:

$$\delta = \int \psi_1^* \overset{\wedge}{H} \psi_2 d\tau, \qquad (1.1),$$

где - <sup>^</sup>H – Гамильтониан рассматриваемой системы,  $\psi_1$  и  $\psi_2$  орбитали соседних молекул. При этом  $\delta$  отлично от нуля только для ближайших соседей. Ширина разрешенной зоны электронных состояний определяется как  $4\delta$ , а расщепление уровня (splitting) определяется как  $2\delta$  [83,84].

В неупорядоченных органических полупроводниках энергия электрона слабо зависит от волнового вектора. В работе [14] для чистого поли(фениленвинилена) и цепи замещенного поли(фенилен-винилена), в котором атомы водорода H<sub>1</sub> замещены радикалом показана зависимость энергии электрона от волнового вектора (Рис. 1.10). Так для органических полупроводников на основе конечномерных молекул значения ширины валентной зоны и зоны проводимости лежат в диапазоне 0.2-1 эВ. Приведенные значения ширин валентной зоны и зоны и зоны проводимости меньше, чем соответствующие значения для неорганических кристаллических полупроводников.



Рис. 1.10. Химическая структура поли(фенилен-винилена) и результаты, полученные теоретическими расчетами зависимостей энергии электрона от волнового вектора в цепи поли(фенилен-винилена) – слева, и в цепи в случае замещения атома водорода H<sub>1</sub> радикалом NH<sub>2</sub>. Пунктирная горизонтальная линия обозначает положение уровня Ферми, значения волнового вектора, равные 0 и 1 соответствуют центру и границе первой зоны Бриллюэна [14].

Заполненные и незаполненные электронные состояния обычно исследуют в запрещенной образом электронные окрестности 30НЫ, изучая таким характеристики органических полупроводников. Для молекулы бензола характерно, что sp<sup>2</sup> гибридные орбитали атомов С образовывают с 1s- орбиталью атома Н и между собой ковалентные связи. Эти связи являются симметричными относительно ароматической плоскости. Такие связи называют связями σ-типа. Антисимметричные связи относительно ароматической плоскости молекулы формируются электронами на р-орбиталях. Такие связи называют связями π-типа. При Ферми находятся незаполненные ЭТОМ выше уровня В основном энергетическом состоянии электронные состояния, сформированные молекулярными орбиталями, антисвязывающими И ДЛЯ ИХ обозначения добавляют символ «\*». Для бензола  $\pi^*$  состояния находятся в области 6-7 эВ выше уровня Ферми, а σ\* состояния- в области 8-30 эВ выше уровня Ферми. Характерные ширины зон указанных состояний составляют 1-2 эВ для  $\pi^*$ состояний, 3-5 эВ для  $\sigma^*$  состояний [85]. В органических твердых телах наблюдается чередование запрещенных и разрешенных зон электронных состояний. Валентные электронные состояния исследуют методами фотоэлектроннной спектроскопии [47-51], в то время как незаполненные электронные обращенной состояния обычно исследуют методами фотоэмиссионной спектроскопии (IPES) и спектроскопии поглощения рентгеновских лучей (XAS) [85,86,87]. В IPES методе на исследуемую поверхность падает пучок электронов с энергиями 20-30 эВ, которые попадают на незаполненные состояния. С этих состояний происходит релаксация на нижележащие незаполненные состояния, которая сопровождается излучением, регистрируемым в процессе измерений. В результат измерений при этом входят как начальные незаполненные электронные состояния (DOUS), так и конечные, что является недостатком данного метода. При определении DOUS методом NEXAFS, в основе которого лежит метод XAS вблизи края поглощения, происходят переходы в разрешенные электронные состояния из глубоко лежащих энергетических уровней. Подобные переходы и

определяют в указанном методе DOUS исследуемых образцов. В то же время, NEXAFS метод имеет недостатки, обусловленные тем, что влияние на регистрируемый электронный спектр оказывает остовная дырка, а энергии возбуждения внутренних электронных уровней могут отклоняться [88]. В связи с этим, DOUS можно экспериментально определять методами дифракции низкоэнергетических электронов (VLEED) [89-91] или спектроскопии полного тока СПТ [92-94], которые основаны на отражении вторичных электронов от исследуемой поверхности.

Теоретические исследования, как правило, направлены на анализ структуры максимумов DOS и DOUS, а также позволяют определить характер указанных максимумов (пи- и сигма-). Это позволяет дополнить информацию, полученную из экспериментальные исследований [22]. Расчет электронной структуры проводится путем решения стационарного уравнения Шредингера. В работе [88] были проведены теоретические расчеты DOUS (DOUS) нескольких ароматических молекул с помощью метода Хартри-Фока.

DOUS большинства органических материалов исследуют с помощью NEXAFS Основные особенности NEXAFS метола. спектров хорошо соответствуют особенностям DOUS [85,86,89,90]. Несимметричное расположение атомов в молекуле приводит к разнице в энергиях связей этих атомов, что в свою очередь оказывает влияние на DOUS, получаемые NEXAFS методом [88,91]. На Рис. 1.11 [88] представлены NEXAFS спектры (как экспериментальные, так и теоретические) ароматических молекул полициклических на основе ароматических колец: кристена, перилена и коронена.



Рис. 1.11. Экспериментальные C1s NEXAFS спектры пленок молекул (а) кристена (b) перилена и (c) коронена (химическая структура молекул также показана) – верхняя часть графиков. Средняя часть графиков - рассчитанные NEXAFS спектры с учетом отклонений энергий возбуждения электронов с несимметричных атомных положений. Нижняя часть графиков – рассчитанные ab initio методами DOUS (метод Хартри-Фока) [88].

Из Рис. 1.11 видно, что экспериментально полученные NEXAFS спектры определяют DOUS с существенными ошибками, а именно: интенсивности низколежащих  $\pi^*$  пиков оказались завышены, а  $\pi^*$  пики DOUS и  $\pi^*$  пики NEXAFS спектров явно не коррелируют. Эти особенности необходимо принимать во внимание при NEXAFS спектров [88,91,92,93].

В работе [76] методом обращенной фотоэмиссионной спектроскопии (IPES) и методом фотоэлектронной спектроскопии (UPS) проведено исследование ряда  $\pi^*$  органических пленок на золотых подложках. На Рис.1.12 представлены экспериментальные спектры UPS и IPES для тонкой пленки молекулы медного фталоцианина.



Рис.1.12 UPS и IPES спектры пленки молекулы медного фталоцианина толщиной 50-100 А<sup>0</sup>.

В работе [94] проведено сравнение теоретически и экспериментально полученных DOS и DOUS в органических  $\pi^*$  органических молекулах. При этом, авторы использовали UPS и IPES спектры и теоретические расчеты, полученные полуэмпирическим методом Хартри-Фока INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap, частичное пренебрежение дифференциальным В перекрыванием). [94] установлено соответствие результатов экспериментальных UPS и IPES методов с теоретически рассчитанными

спектрами тонких пленок на основе различных  $\pi^*$  органических молекул. Наиболее хорошее соответствие экспериментальных и теоретических спектров наблюдается для  $\pi$  и  $\pi^*$  частей спектров (Рис.1.13).



Рис.1.13. IPES и UPS спектры тонко пленки молекулы PTCDA, и их сравнение с теоретическими результатами.

Как было сказано выше, DOUS в органических материалах при замещении заместителями молекул поляризующими исследуют теоретически И экспериментально c помощью метода обращенной фотоэмиссионной спектроскопии (IPES) и метода тонкой структуры края поглощения рентгеновских лучей (NEXAFS). В NEXAFS спектрах молекул на основе кольца фенила таких как, например, анилин, фенол и монофторбензол, по сравнению с NEXAFS

спектром бензола наблюдается изменение структуры  $\sigma^*$  пиков и расщепление  $\pi^*$  пиков (Рис. 1.14).

Принято считать, что результаты расчетов энергий орбиталей для малых сопряженных органических молекул дают несколько заниженные значения энергий молекулярных орбиталей, по сравнению с экспериментальными [95,96,97]. Для приведения теоретических результатами результатов В соответствие экспериментальным данным применяют масштабирование энергий как π\* орбиталей, так и σ\* орбиталей. Кроме того, масштабирование иногда применяется орбиталей валентной (OOE). Процедура И для зоны масштабирования фактически заключается В применении множителя сжатия/расширения (compression factor) в некотором диапазоне и сдвига по оси энергий электрона в пределах нескольких эВ. При использовании приближений в расчетах, значения множителя сжатия/расширения и сдвига могут отличаться [94,97]. При переходе от энергий орбиталей в молекулах к энергиям энергетических подзон в органическом материале следует учитывать энергию поляризации среды. Ее значение достаточно хорошо воспроизводимо для значительного круга органических пленок на основе малых сопряженных органических молекул [94].



Рис. 1.14. NEXAFS спектры С-края поглощения бензола и нескольких его производных (структура молекул отмечена). Отмечены пики, соответствующие переходам в конечные π\* состояния, их сдвиги и расщепление отмечены вертикальными линиями.

Детальный анализ изменения положения максимумов DOUS при фторировании представлен на примере серии фторбензолов [89]. При анализе было предложено различать в экспериментальных NEXAFS спектрах более десяти энергетических подзон (Puc.1.15), при этом была определена природа максимумов в спектрах, в том числе π\* и σ\* характер максимумов, исходящих как от замещенного, так и от незамещенного бензола.



Рис 1.15. Энергетические подзоны в экспериментальных NEXAFS спектрах серии фторбензолов [89]. Подзоны 1,3,6,7,8 происходят от бензола, подзоны 2,4,5,9,10,11 возникают в случае фторированного бензола.

Более детально проанализировав Рис.1.15, можно построить спектры DOS [98,99] и DOUS [85,88,89], имея в виду литературные данные, для случая бензола (Рис.1.16а). Сравнение результатов по структуре пиков DOUS для случаев бензола и F<sub>6</sub>- замещенного бензола с использованием результатов [89]
схематически представлено на Рис.1.16b. Из сравнения на Рис 1.16b видно, что в спектрах DOUS относительно положения первого максимума ( $\pi_1$ \*) наблюдается стабилизация около 1 эВ второго максимума ( $\pi_2$ \*), и наблюдается наиболее сильно выраженная стабилизация  $\sigma_1^*$  максимума. Эта стабилизация связана с добавлением  $\sigma_1^*(C-F)$  компонента. Также наблюдается понижение на 3-4 эВ энергии расположения максимума  $\sigma_2^*$ . Одновременно с уменьшением значений энергетического положения  $\pi_2^*$ ,  $\sigma_1^*$  и  $\sigma_2^*$  максимумов DOUS наблюдается увеличение значений энергии расположения уровня вакуума E<sub>vac</sub>, которое составляет 1.1 эВ [89]. Действительно, в случае бензола расположение Е<sub>уас</sub> установлено на 5.1 эВ выше положения пика  $\pi_1$ \*, а в случае  $F_6$ - замещенного бензола расположение  $E_{vac}$  установлено на 6.2 эВ выше положения пика  $\pi_1 *$  [89]. Такие закономерности изменения энергетического положения максимумов DOUS и DOS одновременно с изменением значений энергии расположения уровня вакуума получили название перфлюороэффекта [99]. Уменьшение значений энергетического положения при фторировании молекул также наблюдается и для максимумов DOS (валентной зоны) (Рис 1.17) [100].



Рис. 1.16. а) Спектр DOS и DOUS бензола на основе литературных данных. b) Схема изменений структуры пиков DOUS для случаев бензола (кривая 1) и F<sub>6</sub>-замещенного бензола (кривая 2).



Рис. 1.17. Фотоэлектронный спектр бензола (верхняя кривая) и гексафторбензола (нижняя кривая)

Крайний левый пик спектра бензола на Рис. 1.17 является дважды вырожденной  $\pi_3$ ,  $\pi_2$  (1e<sub>1g</sub>) молекулярной орбиталью с потенциалом ионизации 9.241 эВ, что соответствует энергии 10.12 эВ в спектре гексафторбензола. Таким образом, сдвиг π орбитали составляет 0.88 эВ по сравнению с бензолом. Этот сдвиг также наблюдался для неароматических соединений [101]. Второй и третий пик бензола соответствуют значениям энергии 11.49 и 12.3 эВ. Если ввести порядок наименования пиков π, σ, π и предположить, что первые два пика соответствуют дважды вырожденной молекулярной орбитали, а третий – невырожденной, то подобное предположение позволяет ввести набор т.н. перфтор сдвигов. Т.о. пик 12.3 эВ ( $\pi_1$ , 1 $a_{2u}$ )-пик соответствует пику 12.77 эВ в спектре гексафторбензола, перфтор сдвиг составляет менее 0.5 эВ, в то время как 3e<sub>2g</sub> σ уровень в бензоле (11.49 эВ) соответствует 14.02 эВ в гексафторбензоле, а перфтор сдвиг в пять раз больше. Сравнивая интенсивности вторых и третьих пиков в спектре обеих молекул, можно сделать вывод, что второй и третий пик в гексафторбензоле «поменялись местами» (Рис. 1.17). Порядок расположения максимумов для бензола  $1e_{1g}$   $\pi$ ,  $3e_{2g}$   $\sigma$ ,  $1a_{2u}$   $\pi$  был также получен теоретически расчетом Гауссовых орбиталей [102].

В области энергий от 14 эВ до 19 эВ установление соответствия уровней спектра бензола уровням в спектре гексафторбензола достаточно затруднено (Рис. 1.17), т.к. гексафторбензол содержит 6 неподеленных электронных пар. Это проявляется в области 16-19 эВ спектра гексафторбензола, где наблюдаются дополнительные пики (Рис. 1.17). Выше 19 эВ можно снова определить соответствие максимумов в двух спектрах. Два пика 19.1 и 22.7 эВ обусловлены  $2e_{2g}$  и  $2e_{1u}$   $\sigma$  молекулярных орбиталей, которые состоят в основном из 2s атомных орбиталей углерода. Эти пики появляются в спектре гексафторбензола при энергиях 22.4 и 25.5 эВ соответственно, а  $\sigma$  перфтор сдвиги составляют 3.3 и 2.8 эВ. Третий уровень подобного рода виден в спектре бензола ( $2a_{1g}$ ) при 28.7 эВ (Рис. 1.17), и должен также присутствовать в спектре гексафторбензола в

диапазоне 31.5-32.5 эВ, но в работе [103] этот пик не зарегистрирован из-за отсутствия технических возможностей.

#### Выводы к главе 1

Несмотря на большой объем научных знаний, накопленных в результате исследований электронных свойств полупроводниковых органических материалов, нерешенной является фундаментальная проблема систематического изучения плотности электронных состояний полупроводниковых органических пленок и пограничной области, формируемой при контакте этих материалов с поверхностью твердых Недостаточно тел. внимания уделялось исследованиям экспериментальным плотности незаполненных электронных состояний одновременно с использованием методов теоретических расчетов электронных характеристик полупроводниковых органических материалов на фталоцианинов фенилен-винилена, основе молекул меди И олигомеров модифицированных электро-активными замещающими группами.

В связи с этим целью данной диссертационной работы являлось установление зависимости от энергии плотности незаполненных электронных состояний полупроводниковых органических пленок на основе молекул фталоцианинов меди и олигомеров фенилен-винилена с поляризующими заместителями при контакте этих материалов с поверхностью твердых тел.

## Глава 2. Объекты исследования и используемые экспериментальные методики

### 2.1 Приготовление исследуемых образцов

В данной работе проводились исследования на интерфейсах органических пленок, приготовленных путем термического осаждения в высоком вакууме фторозамещенного и незамещенного фталоцианинов меди (F<sub>16</sub>CuPc и CuPc, производитель Sigma-Aldrich) и на основе специально синтезированных молекул три-олиго(фенилен-винилена) (OPV (1)),динитро-замещенного триолиго(фенилен-винилена) (OPV (2)). Указанные органические пленки наносились на неорганическую подложку, а также послойно осаждались друг на друга (F<sub>16</sub>CuPc и CuPc) с помощью термического осаждения в вакууме. При этом толщина пленок достигала 8-10 нм. Подложками в данной работе являлись окисленный кремний (SiO<sub>2</sub>)n-Si и поликристаллический диоксид олова SnO<sub>2</sub>. При проведении теоретических расчетов использовались модельные органические пленки на основе вышеуказанных молекул, аналогичных исследованным экспериментально.

Поликристаллическая подложка  $SnO_2$  формировалась в подготовительной камере путем вакуумного термического осаждения порошка диоксида олова на кристаллическую поверхность кремния с последующим 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 700-800 °C для очистки от адсорбированных газов. В Оже-электронном спектре наблюдаются сигналы кислорода (510 эВ), олова (432 эВ) и примесь углерода (275 эВ). Коэффициенты чувствительности регистрации Оже-максимумов составляют 1,26 для кислорода и 2,56 для олова, согласно табличным данным, предоставленным производителем аппаратуры (Perkin Elmer, Physical Electronics). Соотношение поверхностных

концентраций кислород/олово с учетом коэффициентов чувствительности, составляет 1,85/1, то есть состав использованной поверхности SnO<sub>2</sub> близок к стехиометрическому. Помимо атомов Sn и O, наблюдался сигнал атомов углерода. Поверхностная концентрация атомов углерода составила около 4%, что, вероятно, было обусловлено присутствием на поверхности небольшого количества адсорбированой окиси углерода.

На приготовленную 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) [104,105].

Для приготовления пленок  $(SiO_2)n$ -Si кремниевые пластины были протравлены в 10% раствор HF, затем прокипятились в течение 30 мин в смеси H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и промылись в спирте. После процедуры очистки на поверхности кремния сформировался слой оксида кремния толщиной 3-4 нм [106,107]. Чистота поверхности была определена методом Оже электронной спектроскопии, соотношение атомов кремния и кислорода составило 1:1.8, что является малым отклонением от стехиометрии SiO<sub>2</sub>. На приготовленную таким образом подложку (SiO<sub>2</sub>)n-Si осаждали «in situ» органические пленки OPV(1) и OPV(2) 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).

## 2.2 Методика спектроскопии полного тока (СПТ)

Метод низкоэнергетической электронной спектроскопии полного тока (СПТ) использовался в данной работе для определения электронной энергетической структуры незаполненных состояний органических пленок и анализа процессов формирования их интерфейсов.

В данной работе структура незаполненных электронных состояний экспериментально определялась низкоэнергетическими электронами, которые отражаются от исследуемой поверхности в результате взаимодействия с падающим пучком [89-91]. Неотраженные электроны дают вклад в ток, проходящий через образец [92-94]:

$$I_{nad} = I_{np} + I_{omp} \tag{2.1}$$

Схема экспериментальной установки для проведения измерений методом СПТ представлена на Рис.2.1.



Рис.2.1. Схема экспериментальной установки СПТ.

Для проведения измерений использовалась цельнометаллическая вакуумная камера с возможностью четырехступенчатой откачки воздуха. На начальном этапе осуществлялась предварительная откачка с помощью форвакуумного насоса до давления  $10^{-1} - 10^{-2}$  Па. При предварительной откачке в вакуумной системе поддерживалась температура 200 – 250 °C в течение 6 часов. После остывания до 100 °C включался магниторазрядный насос. При этом прогреваемая часть камеры отсекалась от системы предварительной откачки высоковакуумным вентилем. После 48 часов откачки в камере достигалось рабочее давление  $10^{-9}$  Па.

Для перемещений исследуемого образца в экспериментальной установке использовался механический манипулятор. В держатель образца встраивалась излучающая спираль, позволяющая прогревать образец до температур порядка 800К. Кроме того, с помощью указанной спирали электронной бомбардировкой обратной стороны образца электронами с энергиями 300 – 400 эВ достигались и

более высокие температуры. Контроль степени нагрева образца осуществлялся при помощи термопары, присоединенной к одной из боковых сторон образца.

Исследования проводились в условиях сверхвысокого вакуума при давлении остаточных газов порядка 10<sup>-8</sup> Па. В СПТ режиме для дифракции медленных электронов применялся четырех-сеточный модуль. В СПТ диаметр пучка медленных электронов составлял 0.2-0.5 мм, затем фокусировался и направлялся по нормали к исследуемой поверхности В СПТ методе полный ток в цепи образца J(E) измерялся как функция энергии Е электронов в диапазоне 0 - 30 эВ [105].

Энергия первичных электронов изменяется путем изменения напряжения на катоде и на электродах электроннооптической системы. Это позволяет сохранить постоянным ток падающего электронного пучка. Отраженные от поверхности образца электроны ускоряются тянущим полем и собираются сетками анализатора. Таким образом, для определения интегрального коэффициента отражения можно регистрировать либо отраженный ток на сетке, либо полный ток в цепи образца.

Экспериментально в методе СПТ измеряется производная от тока в цепи образца по энергии первичных электронов:

$$S(E_p) = dI_{np}/dE_p \tag{2.2}$$

При постоянном токе падающих электронов

$$S(E_p) = - dI_{omp}/dE_p.$$
(2.3)

Для определения тонкой структуры спектров полного тока в эксперименте измеряется производная функции J(E) по энергии **S(E)** = dJ/dE. Дифференцирование J(E) производится методом синхронного детектирования с частотой модуляции 800 Гц и амплитудой 0.1 эВ. Ток падающего электронного пучка в ходе эксперимента имеет постоянное значение порядка 30 нА. При отрицательных значениях потенциала поверхности образца по отношению к потенциалу катода, электронный пучок отражается, не достигая поверхности. При выравнивании потенциалов образца и катода происходит резкое увеличение тока на образец.

Энергетическая полуширина нарастания тока определяется разбросом энергий электронов в пучке и составляет 0.6 эВ. В спектре S(E) это нарастание тока регистрируется как первичный максимум, положение которого определяет начало отсчета энергии электронов относительно уровня вакуума. В случае сдвига первичного максимума по оси энергий говорят об изменении работы выхода поверхности. Для абсолютного определения работы выхода производится калибровка положения уровня Ферми относительно танталового катода и свежеосажденной пленки золота.

В том случае, если энергия падающих электронов соответствует запрещенной зоне исследуемого образца, коэффициент отражения электронов стремится к единице, т.е. почти все электроны отражаются. При повышении энергии падающих электронов до уровня соответствующего зоне разрешенных состояний, отражение уменьшается, а проходящий ток увеличивается. При этом в спектре полного тока S(E) регистрируется максимум, положение которого определяют нижнюю границу зоны незаполненных состояний. Если при дальнейшем повышении энергии происходит переход к более высокой запрещенной зоне, то в спектре S(E) регистрируется минимум. Таким образом, отражает энергетическую спектр полного тока структуру плотности незаполненных состояний DOUS. Максимумы и минимумы S(E) определяют локализацию границ зон, а максимумы отрицательной производной -dS/dE соответствуют локализации максимумов DOUS [105].

Такая концепция анализа DOUS была успешно применена для ряда твердых тел, характеризуемых наличием абсолютных запрещенных зон, то есть зон запрещенных энергетических состояний в выбранном энергетическом диапазоне для всех кристаллографических направлений [105,108,109]. Было показано, что использование этой концепции вполне применимо при изучении полупроводниковых органических материалов [96,105,109], так как в этих материалах дисперсионная зависимость энергии электрона выражена слабо, а ширина энергетических зон разрешенных состояний невелика, что способствует отсутствию их перекрытия, и наблюдаются абсолютные запрещенные зоны.

2.3. Методика теоретического исследования плотности электронных состояний полупроводниковых органических пленок

Проводили квантово-химические расчеты энергетического расположения незаполненных электронных состояний методом теории функционала плотности (DFT) применительно как к отдельным молекулам в составе исследованных органических пленок, так и к модельным твердотельным структурам на основе исследованных молекул.

Для расчетов электронных свойств твердых тел используется приближение Борна-Оппенгеймера [95]. Таким образом, задача сводится к решению стационарного уравнения Шредингера:

$$\stackrel{\wedge}{H_e}\psi_e = E_e\psi_e \tag{2.4}$$

где  $\psi_e$  – волновая функция электрона, зависящая от координат и спинов всех (N) электронов системы. N-частичный гамильтониан всех электронов системы  $\stackrel{\wedge}{H_e}$ представляет собой:

$$\hat{H}_{e} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \nabla_{i}^{2} - \sum_{k=1}^{M} \sum_{i=1}^{N} \frac{Z_{k}}{|R_{k} - r_{i}|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j=1}^{N} \frac{1}{|r_{i} - r_{j}|}$$
(2.5)

Здесь для удобства введены атомные единицы Хартри ( $m_e = |e| = \hbar = 4\pi\varepsilon_o$ ),  $Z_k$  и  $R_k$  - заряд и положение k-того ядра, соответственно,  $r_i$ - положение i-го электрона, M- количество атомных ядер. Полная энергия системы при этом при данном наборе ядер { $R_k$ } определяется выражением:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{e}} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l=1}^{M} \frac{Z_k Z_l}{|R_k - R_l|}$$
(2.6).

- -

Так как уравнение (2.4) не имеет общего решения для систем, состоящих из более чем двух частиц, то необходимо использовать различные приближения.

В частности, для решения уравнения (2.4) используется приближение Кона-Шэма [110]. В данном приближении предполагается, что энергия E<sub>e</sub> в уравнении (2.4) для невозбужденного состояния является функционалом электронной плотности. Таким образом, задача определения энергии E<sub>e</sub> сводится к решению системы одночастичных уравнений:

$$\bigwedge^{} h_{eff} \,\psi_i(r,\sigma) = \in_i \psi_i(r,\sigma) \tag{2.7},$$

где  $\sigma$ - спин электрона,  $\psi_i$ - волновая функция математической частицы , а  $h_{eff}$  - оператор Кона-Шэма:

Λ

$$\hat{h}_{\text{eff}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{k=1}^{M} \frac{Z_k}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_k|} + V_{\text{C}}(\boldsymbol{r}) + V_{\text{xc}}(\boldsymbol{r})$$
(2.8).

При этом энергия Е<sub>е</sub> принимает вид:

$$E_{\rm e} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \langle \psi_i | \nabla^2 | \psi_i \rangle - \sum_{i=1}^{N} \sum_{k=1}^{M} \left\langle \psi_i \left| \frac{Z_k}{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_k|} \right| \psi_i \right\rangle + \int \rho(\boldsymbol{r}) \left[ \frac{1}{2} V_{\rm C}(\boldsymbol{r}) + \epsilon_{\rm xc}(\boldsymbol{r}) \right] d\boldsymbol{r} .$$

$$(2.9)$$

$$V_{C} = \sum_{j=1}^{N} \hat{J}$$
- кулоновский потенциал электронной плотности,  

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{\sigma} |\psi_{i}(\boldsymbol{r}, \sigma)|^{2}$$
(2.10),

V<sub>xc</sub> и *P*· ∈<sub>xc</sub> являются потенциалом и плотностью энергии обменнокорреляционного взаимодействия. Далее, используется приближение локальной электронной спин плотности LSDA (local spin density approximation) [111]. В указанном приближении предполагается, что обменно-корреляционный потенциал  $V_{xc}$  и плотность энергии  $\rho \in_{xc}$  зависят от электронной спин плотности в данной конкретной точке пространства. Таким образом, обменно-корреляционный потенциал принимает вид:

$$V_{\rm xc}(\boldsymbol{r}) \equiv \frac{\delta}{\delta\rho(\boldsymbol{r})} E_{\rm xc} \equiv \frac{\delta}{\delta\rho(\boldsymbol{r})} \int \epsilon_{\rm xc}(\boldsymbol{r}')\rho(\boldsymbol{r}')d\boldsymbol{r}'$$
(2.11),

где E<sub>xc</sub> – энергия обменного взаимодействия.

Для более точного решения используется приближение обобщенного градиента (GGA – generalized gradient aproximmation), в котором полагается, что V<sub>xc</sub> и  $\rho \in \mathcal{L}_{xc}$  зависят от градиента электронной плотности. Конкретный ВИЛ зависимости V<sub>xc</sub>( $\rho, \nabla \rho$ ) предложен в работе [111]. Решение системы уравнений (2.7) производится с помощью вариации полной энергии E<sub>tot</sub>. Электронная плотность  $\rho(r)$  является при данном подходе линейной комбинацией квадратов модулей орбиталей, которые зависят от потенциалов, а потенциалы, в свою При производятся очередь, зависят OT  $\rho(\mathbf{r})$ . расчетах вычисления самосогласованного поля методом последовательных приближений. После решения (2.7) энергия E<sub>e</sub> принимает вид:

$$E_{\rm e} = \sum_{i=1}^{N} \epsilon_i + \int \rho(\mathbf{r}) \left[ -\frac{1}{2} V_{\rm C}(\mathbf{r}) + \epsilon_{\rm xc}(\mathbf{r}) - V_{\rm xc}(\mathbf{r}) \right] d\mathbf{r}$$
(2.12),

Для решения системы уравнений Кона-Шэма (2.7) набор базисных функций имеет вид:

$$\psi_i(r,\sigma) = \sum_n c_n \phi_{kn}(r,\sigma)$$
(2.13),

где с<sub>n</sub> – некоторые нормировочные коэффициенты.

Для выбора базисных функций можно использовать метод присоединенных плоских волн (LAPW – linear augmented plane waves) [112]. В данном методе ячейку кристаллической решетки рассматривают в виде двух типов частей пространства: І неперекрывающиеся атомные сферы с центрами в местах расположения атомов и II области вне этих сфер (Рис. 2.2).



Рис. 2.2. Разделение ячейки на атомные сферы (I) и область вне этих сфер (II) В области II базисные функции представляются в виде плоских волн

$$\phi_{k_n} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{ik_n r}$$
(2.14),

где  $k_n = k + K_n$  и  $K_n$  волновые векторы обратной кристаллической решетки, и k -волновой вектор внутри первой зоны Бриллюэна. Каждая такая плоская волна является продолжением волновой функции, заданной в области I. Внутри атомной сферы радиусом  $R_t$  используется линейная комбинация радиальных функций, умноженных на сферические гармоники  $Y_{lm}(r)$ :

$$\phi_{\mathbf{k}_{n}} = \sum_{lm} [A_{lm,\mathbf{k}_{n}} u_{l}(r, E_{l}) + B_{lm,\mathbf{k}_{n}} \dot{u}_{l}(r, E_{l})] Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}})$$
(2.15),

где  $U_l(r,E_l)$  – решение радиального уравнения Шредингера для энергии  $E_l$ , а  $\check{U}_l(r,E_l)$ - его производная по энергии. Коэффициенты  $A_{lm}$  и  $B_{lm}$  представляют собой такие функции  $k_n$ , что эти функции по наклону и по значению совпадают с плоскими волнами (2.13) на границе атомных сфер. Форма потенциала в приближении LAPW имеет вид:

$$V(\mathbf{r}) = \begin{cases} \sum_{LM} V_{LM}(r) Y_{LM}(\hat{\mathbf{r}}) & \text{Внутри атомной сферы} \\ \sum_{\mathbf{K}} V_{\mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} & \\ \mathbf{K} & \text{Снаружи атомной сферы} \end{cases}$$
(2.16)

В данной работе использовали программу WIEN2k, разработанную в техническом университете г. Вена, Австрия [113,114]. Расчеты проводились на компьютере Intel Core с операционной системой Linux-Fedora. Программный пакет WIEN2k позволяет реализовать решение системы уравнений (2.7) в приближении GGA в базисе присоединенных плоских волн (LAPW). Количество базисных функций при проведенных расчетах достигало 100 тысяч. Для построения зависимостей плотности заполненных электронных состояний (DOS) и незаполненных электронных состояний (DOUS) применялось численное интегрирование решений системы уравнений (2.7)с использованием модифицированного тетраэндрон метода [115]. Для проведения сравнения с экспериментальными результатами выбирали полуширину функции Гаусса 0.7-0.8 *3*B.

Программа WIEN2k хорошо применима к исследованию кристаллических твердых тел, а для расчетов электронных энергетических свойств аморфных органических пленок необходимы дополнительные приближения, которые можно реализовать путем построения суперячеек [113]. В данной работе такие модели молекулярных пленок OPV(1) и OPV(2) построены в виде периодических структур, в которых молекулы, составляющие исследуемую пленку, разделены между собой межмолекулярным расстоянием d<sub>межмолек</sub>, которое выбиралось равным 0.4 нм.

Модельные периодические структуры пленок молекул OPV(1) и OPV(2) выбирались таким образом, чтобы расстояние между плоскостями ароматических молекул – направлении Z составляло 4 Å. Расстояние между ближайшими атомами углерода соседних молекул, расположенных в одной плоскости, было выбрано 4,5 Å. С учетом длины связей C-H при выборе расстояния между атомами углерода в одной плоскости 4,5 Å расстояние между близлежащими атомами водорода составляло не менее 2.3 Å.

Это значение межмолекулярного расстояния позволяет пренебречь влиянием межмолекулярного взаимодействия на электронную структуру пленок в силу размера межмолекулярного расстояния. Такая модель пленки вполне соответствует экспериментально получаемым аморфным пленкам. Кроме того, в аморфных пленках межмолекулярное взаимодействие оказывает достаточно слабое влияние на электронную структуру. Для более точной оценки энергия взаимодействия электронов на орбиталях в двух молекулах, разнесенных на определенные выбранные расстояния может быть представлена в виде [81]:

$$\int \psi_1^* \overset{\wedge}{H} \psi_2 d\tau \propto 1/R^2 \tag{2.17},$$

где  $\psi_1$  и  $\psi_2$  - волновые функции электрона каждой из молекул, ^H – Гамильтониан рассматриваемой системы, R – расстояния между центрами рассматриваемых орбиталей. Характерные расстояния между атомами углерода внутри молекулы составляют порядка 0.15 нм. При выбранных нами значениях межмолекулярного расстояния d<sub>межмолек</sub> =0.4 нм значение (2.17) приблизительно в 7 раз меньше, чем при расстояниях равных длине связи между атомами углерода. Таким образом, межмолекулярным взаимодействием по сравнению с внутримолекулярным можно пренебречь.

При проведении расчетов с помощью программного пакета WIEN2k задавались относительные значения координат атомов в молекуле и значение  $d_{\text{межмолек}}$ . Координат атомов, составлявших молекулярную пленку можно определить исходя из химической структуры молекул, а также из литературных данных по длине химических связей, представленных в таблице 2.1 [14,85].

	Длина связи,	
Вид связи	Ангстр, ±0.01	Комментарий
C=C	1.42	HOPG
C=C	1.39	ароматические
C-C	1.50	алифатические
C=N=C	1.35	в цикле
C=S=C	1.73	в цикле
C=O	1.23	карбоксильные кислоты
С-Н	1.08	бензол

Таблица 2.1. Характерные длины химических связей в органических молекулах

Построение суперячеек для модельных структур на основе достаточно больших молекул таких, как CuPc приводит к достаточно длительным вычислениям, поэтому в таком случае целесообразно использовать к подход к теоретическому исследованию на основе расчетов применительно к отдельным молекулам в составе исследованных органических пленок с использованием гибридного функционала B3LYP [116,117] в базисе 6-31G(d). Выбранный базис 6-31G(d) означает, что каждая атомная орбиталь внутренних электронов является суперпозицией 6 гауссовых функций, имеется 2 набора базисных функций валентных электронов, первый состоит из 3 гауссовых функций, второй состоит из одной гауссовой функции. Помимо этого базис включает 6 орбиталей d-типа. Смешивание d- орбитали, обладающей более низкой симметрией, с p-орбиталью приводит к деформации образующейся орбитали по одну сторону от атома. Добавление d- орбиталей в базис целесообразно в случае исследования сопряженных органических молекул, так как аналогичного рода деформация в виде смещения орбитали от центра ядра происходит в молекулах при смешивании s-и p-орбиталей.

Возможности оптимизации геометрии молекул и расчета энергий орбиталей предоставлены в программном пакете GAUSSIAN [118]. ВЗLYP [116,117]

представляет собой гибридный функционал, в котором обменная энергия E<sub>xc</sub> рассчитывается с использованием комбинации ряда методов.

 $E_{xc} = c_{HF}E_x^{HF} + c_{B3LYP}E_{xc}^{B3LYP}$ 

 $c_{\rm HF}, c_{\rm B3LYP} - \text{постоянные, функционал } E_{\rm xc}^{\rm B3LYP} \text{ имеет вид:}$  $E_{\rm xc}^{\rm B3LYP} = E_{\rm x}^{\rm LDA} + c_0(E_{\rm x}^{\rm HF} - E_{\rm x}^{\rm LDA}) + c_{\rm x}\Delta E_{\rm x}^{\rm B88} + E_{\rm c}^{\rm VWN3} + c(E_{\rm c}^{\rm LYP} - E_{\rm c}^{\rm VWN3}).$ 

Е<sub>x</sub><sup>LDA</sup> – приближение локальной плотности, в котором в качестве обменнокорреляционной энергии на одну частицу выбирается таковая для однородного электронного газа.

E<sub>x</sub><sup>B88</sup> – градиентно-коррелированный обменный функционал, предложенный Веске.

E<sub>c</sub><sup>VWN3</sup> – интерполяционный функционал, полученный Vosko, Wilk, Nusair для энергии однородного электронного газа.

Е<sub>с</sub><sup>LYP</sup> – градиентно-коррелированный корреляционный функционал.

Ранее было показано, что рассчитанные на уровне B3LYP/6-31G(d) энергии вакантных орбиталей (VOE), дают оценку энергий молекулярных орбиталей не достаточно хорошо согласующюся с экспериментальными результатами в области вакантных электронных состояний [94,97,119,120]. Для более корректной оценки результатов расчетов проводится процедура масштабирования рассчитанных значений VOE, успешно применяемая для пленок малых сопряженных молекул [96,97,105,119,121]. Для  $\pi^*$  молекулярных орбиталей масштабированные виртуальные энергии орбиталей (SVOE) задаются выражением SVOE = (VOE+1.14)/1.24, а для  $\sigma^*$  молекулярных орбиталей SVOE выражением SVOE =(VOE+0.97)/0.79 [97]. Такая задаются процедура масштабирования фактически заключается В применении множителя сжатия/расширения (compression factor) в диапазоне от 0.8 до 1.2 и сдвига по оси энергий электрона в пределах 1 эВ. При использовании приближений в расчетах, отличных от B3LYP/6-31G, значения множителя сжатия/расширения и сдвига могут отличаться [94,97]. При переходе от энергий орбиталей в молекулах к энергиям энергетических подзон в органическом материале следует учитывать

энергию поляризации среды. Ее значение 1.15 эВ достаточно хорошо воспроизводимо для значительного круга органических пленок на основе малых сопряженных органических молекул [94]. Для построения зависимостей плотности заполненных электронных состояний (DOS) и незаполненных электронных состояний (DOS) и незаполненных электронных состояний (DOUS) применялась свертка зависимости расположения рассчитанных орбиталей от энергии с функцией Гаусса. Для проведения сравнения с экспериментальными результатами выбирали полуширину функции Гаусса на полувысоте 0.7-0.8 эВ.

### Выводы к главе 2

1. Рассмотрены методы, используемые в работе для приготовления объектов исследования - тонкопленочных структур на основе замещенных и незамещенных молекул фталоцианина меди (CuPc) и олигомеров фениленвинилена OPV(1) и OPV(2).

2. Рассмотрены физические и технические основы экспериментальной методики низкоэнергетической электронной спектроскопии, применявшейся в работе. Проанализирована возможность исследования DOUS в полупроводниковых органических материалах с помощью этой экспериментальной методики.

3. Рассмотрена методика теоретических исследований плотности незаполненных электронных состояний (DOUS) полупроводниковых органических пленок с использованием теории функционала плотности (DFT) в приближении обобщенного градиента (GGA) в базисе присоединенных плоских волн (LAPW) и методика расчетов, использующая гибридный функционал B3LYP в базисе 6-31G(d).

4. Проанализирована процедура построения модельных суперячеек на основе молекул молекулярных пленок OPV(1) и OPV(2) для проведения теоретических исследований. Приведен анализ возможностей процедуры корректировки рассчитанных на уровне B3LYP/6-31G(d) значений энергий молекулярных орбиталей.

Глава 3. Низкоэнергетические электронные спектры полупроводниковых органических пленок на основе фталоцианина меди и олигомеров фениленвинилена.

## 3.1. Низкоэнергетические электронные спектры при формировании интерфейсов фталоцианина меди на поверхности диоксида олова.

Результаты исследований низкоэнергетических электронных спектров при формировании интерфейсов пленок фталоцианина меди на поверхности диоксида олова опубликованы в работах [1-3,9]. Для уточнения атомного состава поверхности используемой подложки поликристаллического SnO<sub>2</sub> после ее очистки импульсными прогревами в сверхвысоковакуумных условиях при температуре до 600 °C были проведена диагностика методом Оже-электронной спектроскопии. В Оже-электронном спектре подложек SnO<sub>2</sub> наблюдали сигнал атомов олова при кинетических энергиях 432 эВ, и кислорода – при энергии 510 эВ. Отношение концентраций кислорода и олова составляло 1.8 : 1, что свидетельствует о несколько уменьшенной доле кислорода в приповерхностной области относительно стехиометрического состава. Поверхностная концентрация атомов углерода составляла менее 5%. Это, вероятно, обусловлено присутствием на поверхности небольшого количества окиси углерода.



**Рис. 3.1.** Изменение ТСПТ по мере осаждения органического покрытия CuPc на поверхность поликристаллического SnO<sub>2</sub>. Подписи около кривых указывают соответствующую толщину CuPc покрытия. Максимум  $T_1$  при толщинах покрытия 3,5,7 нм приведен в уменьшенном масштабе с коэффициентом 0.3. Толщина покрытия 0 нм соответствует ТСПТ подложки до начала осаждения пленки.

На Рис. 3.1 представлена серия профилей тонкой структуры спектров полного тока, ТСПТ, по мере осаждения покрытия CuPc на поверхность поликристаллического SnO<sub>2</sub>. ТСПТ поликристаллической поверхности SnO<sub>2</sub>. представлена кривой при толщине покрытия 0 нм, то есть до начала осаждения органической пленки. В ТСПТ SnO<sub>2</sub> в диапазоне энергий 7 – 13 эВ можно выделить три максимума, расположенных при энергиях 7.5, 9.5 и 11.5 эВ, а в диапазоне 13 - 20 эВ можно различить максимумы при энергиях 14.0, 16.0 и 18.0 эВ (Рис. 3.1). По мере осаждения органического покрытия наблюдалось постепенное ослабление ТСПТ SnO<sub>2</sub> подложки, при этом при толщинах покрытия менее 2 нм не наблюдалось появления каких-либо новых отчетливых максимумов. При дальнейшем напылении CuPc наблюдалось появление новых максимумов ТСПТ, интенсивность которых приходила к насыщению при толщины покрытия 6 – 7 HM. ТСПТ, достижении соответствующая сформировавшейся пленке CuPc толщиной 7 нм, имеет максимумы T<sub>1</sub>-T<sub>7</sub> при энергиях 5,5 эВ, 7,5 эВ, 9,0 эВ, 10,0 эВ, 11,5 эВ, 15 эВ, 20 эВ (Рис. 3.1). Такая структура максимумов находится в соответствии с данными, полученными при осаждении пленок CuPc на подложки других оксидов металлов, например, оксидов цинка и титана [105,129].

Для дальнейшего анализа процесса формирования пограничной области  $SnO_2/CuPc$  рассмотрим более детально изменение интенсивностей максимумов ТСПТ подложки  $SnO_2$  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 [11,45]. При выполнении условий формирования сплошного напыляемого органического покрытия и малозначительного изменения ТСПТ граничащих слоев в результате взаимодействия в пограничной области было показано, что интенсивность ТСПТ

напыленного слоя (подложки) возрастает (спадает) экспоненциально при увеличении толщины напыленного слоя (d) [11,38,39]. Показатель экспоненциального изменения интенсивности дается выражением –2d/ДСПЭ [24]. ДСПЭ в органических материалах изменяется примерно от 2 нм до 6 нм в диапазоне энергий электрона от 15 эВ до 5 эВ выше уровня E<sub>F</sub> [38,39].

Для анализа изменения интенсивностей ТСПТ положки и осаждаемой пленки в пограничной области SnO<sub>2</sub>/CuPc удобно выбрать область энергий в диапазоне 7-8 эВ выше Е<sub>F</sub>, в которой находится наиболее отчетливый максимум T<sub>2</sub> пленки CuPc. При этом для оценки интенсивности сигнала, исходящего от SnO<sub>2</sub> подложки, удобно выбрать интенсивность максимума при 7.5 эВ по отношению сигналу от ближайшего к нему локального минимума (примерно 9 эВ) (Рис. 3.1, кривая при 0 nm). ДСПЭ при выбранных значениях энергии составляет примерно 4.0 нм. Как показано на Рис. 3.2a, интенсивность TCПТ SnO<sub>2</sub> подложки уменьшается по экспоненциальному закону с увеличением толщины CuPc. свидетельствует покрытия что 0 формировании равномерного органического покрытия [1,31,32]. ТСПТ осаждаемой пленки CuPc начинает формироваться только при достижении определенной толщины органического покрытия – приблизительно 2 нм (Рис. 3.2а, кривая 2). Ранее при осаждении органических пленок на поверхности некоторых полупроводников наблюдалось образование переходного интерфейсного слоя с определенной структурой спектров полного тока [104,129]. В случае интерфейса SnO<sub>2</sub>/CuPc до начала формирования тонкой структуры спектра пленки CuPc не было обнаружено формирования промежуточной структуры ТСПТ, отличной как от спектра подложки, так и от спектра пленки. 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 SnO<sub>2</sub>/CuPc, что приводит к сглаживанию спектральных особенностей плотности молекулярных электронных состояний на начальной стадии осаждения [104,129].



**Рис. 3.2.** а) – анализ интенсивностей ТСПТ в пограничной области SnO<sub>2</sub>/CuPc. Уменьшение интенсивности ТСПТ подложки (кривая 1) и нарастание интенсивности ТСПТ пленки CuPc (кривая 2).

(b) – изменение положения уровня вакуума Evac при формировании пограничной области SnO<sub>2</sub>/CuPc.

В процессе измерения спектров полного тока по положению первичного пика контролировалось изменение потенциала поверхности образца. Изменение положения уровня вакуума E<sub>vac</sub> относительно E<sub>F</sub> представлено на Рис. 3.2b. При формировании CuPc покрытия поверхности SnO<sub>2</sub> на начальной стадии напыления при толщинах покрытия до 1.5 нм наблюдается уменьшение работы выхода от 4.3 эВ до 4 эВ, при продолжении осаждения органического покрытия наблюдается увеличение работы выхода до 4.1. эВ. Наиболее значительное изменение работы выхода от 4.3 эВ до 4.1 эВ происходит при увеличении толщины покрытия CuPc до 2 нм. Заметим, что при толщине покрытия менее 2 нм ТСПТ осаждаемой пленки на поверхности подложки еще не сформирована (Рис. 3.2а). Общее понижение значений работы выхода говорит о переносе электронного заряда от пленки в подложку [14,48]. Прохождение зависимости работы выхода от толщины через минимум и некоторый рост при толщинах более 1.5 нм в случае пленки CuPc (Рис.2а) соответствует наличию компонента потенциального барьера, приводящего к сдвигу энергетического спектра органической пленки относительно уровня Ферми, который можно связать с протяженным зарядовым пленке CuPc [10,12]. Формирование протяженного на 5-7 слоем В HM поляризационного слоя в органической пленке на границе с подложкой наблюдалось для значительного количества пограничных структур [47,49,50,65] (см. раздел 1.1, обсуждение Рис. 1.6). При этом протяженный слой является продолжением более резкого поляризационного слоя ограниченного областью 1-2 нм. Как и в случае исследованного автором интерфейса SnO<sub>2</sub>/CuPc, возможно наблюдать встречные направления хода потенциала в ограниченном и в протяженном поляризационном слое [36].

3.2. Низкоэнергетические электронные спектры при формировании интерфейсов фторозамещенного фталоцианина меди на поверхности диоксида олова.

Основные результаты исследований низкоэнергетических электронных спектров при формировании пленок фторозамещенного фталоцианина меди ( $F_{16}$ -CuPc) на поверхности диоксида олова опубликованы в работах [3,5]. Как было показано ранее [122,123], периферийное замещение CuPc атомами фтора приводит к стабилизации энергетических уровней, а также к изменению взаиморасположения максимумов плотности электронных состояний. Следует ожидать, что такие изменения энергетической структуры найдут отражение и в ТСПТ пленок  $F_{16}$ -CuPc. Закономерности формирования ТСПТ в процессе осаждения органических покрытий  $F_{16}$ -CuPc на подложку диоксида олова SnO<sub>2</sub> представлены на Рис.3.3.



**Рис. 3.3.** ТСПТ в процессе осаждения пленки  $F_{16}$ -СиРс на поверхность  $SnO_2$ . на поверхность поликристаллического  $SnO_2$ . Подписи около кривых указывают соответствующую толщину  $F_{16}$ -СиРс пленки. Толщина покрытия 0 нм соответствует ТСПТ подложки до начала осаждения пленки.

На Рис.3.3 кривая при толщине покрытия 0 нм представляет собой ТСПТ поверхности SnO<sub>2</sub> подложки. ТСПТ подложки в данном эксперименте имеет вид, аналогичный ТСПТ SnO<sub>2</sub> подложки, измеренной в случае осаждения пленки CuPc

(раздел 3.1). Для ТСПТ SnO<sub>2</sub> характерно наличие максимумов, расположенных при энергиях 7.5, 9.5 и 11.5 эВ, и максимумов при энергиях 14.0, 16.0 и 18.0 эВ (Рис. 3.3, толщина покрытия 0 нм). По мере увеличения толщины покрытия  $F_{16}$ -СuPc интенсивность максимумов, характерных для подложки уменьшалась, и появлялись новые максимумы ТСПТ (Рис. 3.3). При толщине покрытия 7 нм сформировалась ТСПТ, характерная для пленки  $F_{16}$ -CuPc, имеющая максимумы  $F_1$ - $F_6$ , расположенные при энергиях 7.0, 8.5, 10.5, 12.5, 15.5 и 19.5 эВ, соответственно (Рис. 3.3). Интенсивность максимумов  $F_1$ - $F_6$  приходила к насыщению при достижении толщины покрытия примерно 7 нм. Заметим, что, как и в случае пограничной области  $SnO_2/CuPc$  (раздел 3.1), появление новых максимумов  $F_1$ - $F_6$  происходило после достижения определенной толщины осаждаемого покрытия, примерно 1.5-2 нм (Рис. 3.3). А при меньших толщинах покрытия  $F_{16}$ -CuPc наблюдалось постепенное ослабление интенсивностей максимумов TCПТ подложки.

Анализ изменения интенсивностей максимумов ТСПТ подложки SnO<sub>2</sub> и осаждаемой  $F_{16}$ -CuPc пленки в зависимости от толщины органического покрытия представлен на Puc.3.4a. Уменьшение интенсивности TCПТ SnO<sub>2</sub> положки удобно оценивать по уменьшению интенсивности максимума при 7.5 эВ по отношению сигналу от ближайшего к нему локального минимума (Puc. 3.3, кривая при 0 nm), аналогично рассмотренному в разделе 3.1 случаю пограничной области SnO<sub>2</sub>/CuPc. Для оценки интенсивности сигнала, исходящего от F<sub>16</sub>-CuPc пленки, удобно выбрать интенсивность максимума F<sub>2</sub> при 7.5 эВ. ДСПЭ при выбранных значениях энергии составляет примерно 4.0 нм. Интенсивность TCПТ SnO<sub>2</sub> подложки уменьшается экспоненциально с увеличением толщины F<sub>16</sub>-CuPc покрытия [31,32]. TCПТ осаждаемой пленки CuPc начинает формироваться только при достижении толщины органического покрытия 1.5 - 2 нм (Puc. 3.4a, кривая 2). Это свидетельствует об образовании переходного интерфейсного слоя на поверхности SnO<sub>2</sub> подложки. Для этого переходного слоя не удалось различить

какой-либо характерной структуры максимумов. Аналогично случаю пограничной области SnO<sub>2</sub>/CuPc (раздел 3.1), можно предположить, что при толщине F<sub>16</sub>-CuPc покрытия менее 1.5 нм происходит сглаживание спектральных особенностей ТСПТ, исходящих от органического покрытия.



**Рис. 3.4.** а) – анализ интенсивностей ТСПТ в пограничной области SnO<sub>2</sub>/ F<sub>16</sub>-CuPc. Уменьшение интенсивности ТСПТ подложки (кривая 1) и нарастание интенсивности ТСПТ пленки CuPc (кривая 2).

(b) – изменение положения уровня вакуума Evac при формировании пограничной области SnO<sub>2</sub>/F<sub>16</sub>-CuPc.

На Рис 3.4b изображен график изменения потенциала поверхности структуры  $SnO_2/F_{16}$ -CuPc в зависимости от толщины нанесенной пленки. Как было показано ранее [126], периферийное замещение CuPc атомами фтора приводит к стабилизации энергетических уровней, и к повышению значений работы выхода в пленках фторозамещенного фталоцианина, по сравнению с незамещенным. Для исследованной структуры  $SnO_2/F_{16}$ -CuPc (Рис. 3.4b) наблюдается общее повышение значений работы выхода от 4.3 эВ до 4.85 эВ в процессе осаждения органической пленки. Это соответствует переносу отрицательного заряда из  $SnO_2$  подложки в осаждаемую пленку  $F_{16}$ -CuPc [17,127].

Следует обратить внимание на достаточно большую ширину области на границе F<sub>16</sub>-CuPc и SnO<sub>2</sub> подложки, в которой происходят изменения работы выхода. Изменения происходят вплоть до значений 6 нм толщины покрытия F<sub>16</sub>-CuPc. При толщине покрытия менее 2 нм, когда на поверхности подложки наблюдалось формирование переходного слоя, а ТСПТ осаждаемой пленки еще не сформирована, изменения значений работы выхода относительно значения работы выхода подложки наблюдались в меньшей степени, в пределах 0.1 эВ (Рис. 3.4b). Согласно результатам исследований целого ряда пограничных структур на основе пленок фталоцианинов [52,55-57] и фенилен-виниленов [59-62], обнаружено, что в случае относительно слабого физико-химического взаимодействия на границе сопряженной органической пленки и подложки осаждаемого основные изменения работы выхода при формировании органического слоя происходят при толщине покрытия до 2 нм. В случае осаждения органических пленок на поверхность полупроводников, в том числе оксида металлов, InSnO (см. раздел 1.1, обсуждение Рис. 1.6), взаимодействие на интерфейсе носит более сложный характер, и в органической пленке формируется

поляризационный слой, протяженный на 5-7 нм [36,47,50]. Можно сделать вывод, случае исследованной структуры  $SnO_2/F_{16}$ -CuPc формирование что В барьера пограничного происходит сопровождается потенциального формированием протяженного поляризационного при толщине слоя органического покрытия до 5-6 нм.

# 3.3. Низкоэнергетические электронные спектры при формировании интерфейсов фталоцианина меди и фторозамещенного фталоцианина меди.

Основные результаты исследований закономерностей формирования тонкой структуры спектров полного тока (ТСПТ) в процессе осаждения покрытия CuPc на подложку из F<sub>16</sub>-CuPc опубликованы в работе [5]. ТСПТ в процессе осаждения покрытия CuPc на подложку из F<sub>16</sub>-CuPc представлены на Рис. 3.5. Для исходной поверхности в данной серии спектров, поверхности F<sub>16</sub>-CuPc, характерны максимумы ТСПТ F<sub>1</sub>-F<sub>6</sub>, расположенные при энергиях 7.0, 8.5, 10.5, 12.5, 15.5 и 19.5 эВ, соответственно (Рис. 3.5). На начальной стадии осаждения покрытия СиРс при его толщине меньше 1 нм наблюдалось постепенное ослабление ТСПТ F<sub>16</sub>-CuPc подложки, затем начинали проявляться особенности, характерные для осаждаемого материала CuPc (Рис. 3.5). При достижении толщин CuPc покрытия 6 – 7 нм интенсивность особенностей ТСПТ осаждаемых пленок приходила к насыщению. При дальнейшем напылении CuPc покрытия наблюдалась зарядка поверхности под действием падающего электронного пучка ввиду достаточно низкой проводимости органического покрытия. В ТСПТ пленки CuPc наблюдались следующие основные максимумы T<sub>1</sub>-T<sub>7</sub>: 5.5, 7.5, 9.0, 10.0, 12.0, 15.0 и 19.5 эВ (Рис. 3.5). Такая структура максимумов находится в соответствии с данными, полученными при осаждении пленок CuPc на другие подложки [105,129]. При сравнении ТСПТ пленок CuPc и F<sub>16</sub>-CuPc можно заметить следующие закономерности. В области максимумов Т<sub>6</sub> и Т<sub>7</sub> изменения ТСПТ при фторировании CuPc слабо выражены. В области максимумов T<sub>3</sub> - T<sub>5</sub>, которые связывают с границами  $\sigma_1^*$  (C-C) максимумов плотности вакантных электронных состояний [105,129], при фторировании приходят существенные изменения. Действительно, в этой энергетической области, несколько левее пика Т<sub>3</sub> находится наиболее отчетливый пик F<sub>2</sub> ТСПТ пленки области F<sub>16</sub>-CuPc (Рис. 3.4). В области максимумов T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub>, которые связывают с границами зон π\* состояний

DOUS [105,129], при фторировании также происходят значительные изменения. Так, в случае пленки  $F_{16}$ -СиРс наблюдается только максимум  $F_1$  достаточно малой интенсивности, расположенный примерно посередине этой области (Рис. 3.4). Таким образом, при анализе экспериментальных ТСПТ обнаружены различия в структуре и расположении максимумов для случаев исследованных пленок СиРс и  $F_{16}$ -СиРс в диапазоне энергий от 5 эВ до 15 эВ выше  $E_F$  (Рис. 3.5).



**Рис. 3.5.** ТСПТ в процессе осаждения покрытия CuPc на подложку F<sub>16</sub>-CuPc. F<sub>1</sub>-F<sub>6</sub> – максимумы ТСПТ, характерные для пленок F<sub>16</sub>-CuPc. T<sub>1</sub>-T<sub>7</sub> – максимумы ТСПТ, характерные для пленок CuPc. Подписи около кривых указывают соответствующую толщину CuPc покрытия.

Для анализа изменения интенсивностей ТСПТ целесообразно выбрать значения энергии в диапазоне 7-8 эВ выше Е<sub>F</sub>, в котором находятся наиболее отчетливый максимум F<sub>2</sub> пленки F<sub>16</sub>-CuPc и отчетливый максимум T<sub>2</sub> пленки СиРс, а ДСПЭ составляет примерно 4.0 нм. Интенсивность ТСПТ подложки СиРс (Рис.3.6а, кривая 1) уменьшается по экспоненциальному закону с увеличением толщины покрытия как CuPc, что свидетельствует о послойном формировании сплошного органического покрытия [129,130]. ТСПТ осаждаемой пленки CuPc начинает формироваться только по достижении определенной толщины осаждаемого покрытия – приблизительно 0.75 нм (Рис. 3.6а, кривая 2). Ранее нами наблюдалось образование переходного интерфейсного слоя при осаждении органических пленок на поверхности некоторых полупроводников [105,129]. При этом для ТСПТ переходного слоя, по сравнению с ТСПТ подложки и со спектром пленки, характерным являлись малое количество спектральных особенностей и меньшая интенсивность. Возникновение интерфейсных максимумов плотности электронных состояний другие изменения электронной И структуры слое толщиной несколько нм органического материала В В результате взаимодействия с подложкой наблюдались также другими авторами [17,131]. В случае переходного слоя на исследованном в этой работе интерфейсе F<sub>16</sub>-CuPc/CuPc спектральные особенности ТСПТ были практически неразличимы. Поэтому при толщинах осаждаемого покрытия менее 0.75 нм наблюдалось преимущественно затухание максимумов ТСПТ подложки (Рис. 3.6). 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<sub>16</sub>-CuPc/CuPc, что приводит к сглаживанию спектральных особенностей плотности молекулярных электронных состояний на начальной стадии осаждения [105,132].


**Рис 3.6.** (а) – анализ интенсивностей ТСПТ по мере осаждения пленки CuPc на подложку F<sub>16</sub>-CuPc. Уменьшение интенсивности ТСПТ подложки (кривая 1) и нарастание интенсивности ТСПТ пленки CuPc (кривая 2).

(b) – изменение положения уровня вакуума  $E_{\text{vac}}.$ 

Анализ структуры интерфейсного барьера в пограничной области  $F_{16}$ -CuPc/CuPc показывает, что наиболее значительное изменение работы выхода от 4.9 эВ до 4.3 эВ происходит при увеличении толщины покрытия CuPc до 2 нм (Puc. 3.6b). 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. 3.6а и b). Уменьшение работы выхода при осаждении пленки соответствует переносу отрицательного заряда от CuPc пленки в сторону F<sub>16</sub>-CuPc подложки. При увеличении толщины покрытия F<sub>16</sub>-CuPc от 2.5 нм до 8 нм также наблюдалось изменение энергетического положения уровня вакуума, E<sub>vac</sub> и, а при толщинах более 8 нм изменений E<sub>vac</sub> практически не наблюдалось (Рис. 3.6b). При этом одновременно с изменениями E<sub>vac</sub> наблюдалось и понижение энергетического положения характерных максимумов ТСПТ осаждаемой пленки CuPc. Это соответствует тому, что осаждаемой пленке CuPc сформировался пограничный В поляризационный слой, протяженностью до 7-8 нм, как это обсуждалось ранее в работах [105,129] при исследовании компонент интерфейсного потенциального барьера для серии органических пленок на поверхности твердых тел. Обычно при формирования интерфейса двух органических пленок при отсутствии процесса допирования или образования пограничных ковалентных связей выравнивание работ выхода происходит в достаточно узком поляризационном слое, шириной 1-2 нм [47, 50, 131]. В отличие от этого, в пограничной области выбранной пары органических пленок F<sub>16</sub>-CuPc и CuPc обнаружен достаточно протяженный поляризационный слой, так как значения работы выхода осаждаемого CuPc покрытия изменялись при увеличении толщины до 5-7 нм (Рис. 3.6b).

## 3.4. Низкоэнергетические электронные спектры при формировании интерфейсов пленок олигомеров фенилен-винилена с поверхностью окисленного кремния

Результаты исследований низкоэнергетических электронных спектров при формировании интерфейсов пленок незамещенных олигомеров фенилен-винилена (OPV(1))И динитро-замещенных олигомеров фенилен-винилена (OPV(2))опубликованы в работе [4]. Исследование формирования интерфейсов проводили при термическом осаждении в вакууме пленок OPV(1) и OPV(2) толщиной до 10 нм на поверхность (SiO<sub>2</sub>)n-Si. Результаты по формированию ТСПТ, полученные в процессе осаждения пленок OPV(1), представлены на Рис. 3.7. ТСПТ, измеренная при толщине органического покрытия 0 нм, исходящая от подложки, характерна для поверхности  $(SiO_2)n$ -Si и наблюдалась ранее для других образцов  $(SiO_2)n$ -Si [104]. ТСПТ подложки затухала в процессе осаждения пленки, при этом нарастала интенсивность новой ТСПТ (Рис. 3.6). При толщине пленки OPV(1) 6 нм, сформировалась стабильная ТСПТ поверхности с характерными максимумами V<sub>1</sub>-V<sub>4</sub>, расположенными при энергиях 5.5, 7.5, 11.5 и 17.0 эВ (Рис. 3.7а). Энергетическое расположение максимумов  $V_1 - V_4$ хорошо соответствует расположению максимумов, установленных ранее для пленок OPV(1) на поверхностях германия и высокоупорядоченного пиролитического графита [133]. Наблюдаемая ТСПТ не изменялась при увеличении толщины пленки OPV(1) до 10-12 нм, после чего возникали искажения вследствие зарядки поверхности под действием падающего электронного пучка. Аналогичным образом проводили формирование интерфейса пленок OPV(2) с поверхностью (SiO<sub>2</sub>)n-Si подложки. На фоне затухания ТСПТ подложки происходило нарастание интенсивности ТСПТ OPV(2) с характерными пленки максимумами с характерными максимумами N<sub>1</sub>-N<sub>4</sub>, расположенными при энергиях 6.5, 8.0, 11 и 16.5 эВ (Рис. 3.6b).

При сравнении ТСПТ пленок OPV(1) и OPV(2)наблюдаются следующие закономерности. В области энергий выше 10 эВ энергетическое положение пленки ТСПТ  $N_4$ OPV(2)максимумов  $N_3$ И хорошо соответствует энергетическому положению максимумов V<sub>3</sub> и V<sub>4</sub> пленки OPV(1). Поэтому можно сделать вывод о том, что в этом энергетическом диапазоне -NO<sub>2</sub> замещение не приводит к значительным изменениям ТСПТ. В энергетическом диапазоне от 5 эВ до 10 эВ над уровнем E<sub>F</sub> наблюдаются существенные различия в ТСПТ двух исследованных пленок OPV(1) и OPV(2) (Рис. 3.7). А именно, максимумы  $N_1$  и  $N_2$  пленки OPV(2) сдвинуты на 0.5-1 эВ в сторону больших значений энергий, по отношению к максимумам V<sub>1</sub> и V<sub>2</sub> пленки OPV(1). Характер наблюдаемых максимумов ТСПТ пленок OPV(1) и OPV(2) можно определить по аналогии характером максимумов для пленок конденсированного бензола и его производных, достаточно детально исследованных в литературе [14,85].



**Рис 3.7.** ТСПТ в процессе осаждения а) покрытия OPV(1) и b) покрытия OPV(2) на подложку (SiO<sub>2</sub>)n-Si. V<sub>1</sub>-V<sub>4</sub> – максимумы ТСПТ, характерные для пленок OPV(1). N<sub>1</sub>-N<sub>4</sub> – максимумы ТСПТ, характерные для пленок OPV(2). Подписи около кривых указывают соответствующую толщину OPV покрытия.

Максимумы ТСПТ при энергиях 12 эВ и 18 эВ (Рис. 3.7) по энергетическому положению соответствуют зонам незаполненных состояний  $\sigma^*$ (C-C) и  $\sigma^*$  (C=C) конденсированного бензола [14,85]. А максимумы ТСПТ пленок OPV(1) и OPV(2) в энергетическом диапазоне от 5 эВ до 10 эВ над уровнем  $E_F$ соответствуют зонам  $\pi^*$  электронных состояний [85].

Для дальнейшего анализа рассмотрим более детально изменение ТСПТ интенсивностей максимумов подложки В процессе осаждения (Рис. 3.88a). В исследованных органических пленок качестве оценки интенсивности ТСПТ сигнала, исходящего от подложки, удобно выбрать разницу между высотой максимума на 13 эВ относительно минимума, расположенного на 18 эВ (Рис. 3.7). Интенсивность ТСПТ (SiO<sub>2</sub>)n-Si подложки (Рис. 3.8a, кривая 1) уменьшается по экспоненциальному закону с увеличением толщины покрытия OPV, свидетельствует равномерном формировании что 0 сплошного органического покрытия [104,127]. Нарастание интенсивности ТСПТ органических пленок удобно оценивать по интенсивности максимума V<sub>2</sub> пленки OPV(1) и максимума N<sub>2</sub> пленки OPV(2) (Рис. 3.8а, кривые 2 и 3, соответственно). ТСПТ осаждаемой пленки OPV(1) начинает формироваться на ранней стадии осаждения при толщине покрытия менее 0.5 нм и достигает насыщения при толщине покрытия 6-7 нм (Рис. 3.8а, кривая 2). Это наблюдение соответствует тому, что влияние (SiO<sub>2</sub>)n-Si подложки не приводит к изменению электронной структуры незаполненных состояний пленки OPV(1). Аналогичный результат был получен другими авторами при исследованиях пленок олиго(фенилен-виниленов) на границе с пленкой SiO<sub>2</sub> [106], а также при исследованиях пленок фталоцианина меди на границе с пленкой SiO<sub>2</sub> [133]. Заметим, что неизменность электронной структуры молекул OPV(1) в результате воздействия подложки не наблюдалась в случае поверхности подложки кристаллического германия Ge(1 1 1) [104], когда при толщине органического слоя 2-3 нм наблюдалась структура максимумов, отличающаяся от максимумов V<sub>1</sub>-V<sub>4</sub>.

В случае интерфейса OPV(2)/SiO<sub>2</sub>)n-Si (Рис. 3.8а, кривая 3) ТСПТ пленки начинает формироваться только по достижении определенной толщины осаждаемого покрытия – приблизительно 1.0 нм, в то время как интенсивность сигнала подложки уже существенно ослабла (Рис. 3.8а, кривые 3 и 1). Аналогичным образом происходило формирование пограничной области OPV(2)/(SiO<sub>2</sub>)n-Si (Рис. 3.8а, кривые 2 и 1). Таким образом, в переходном слое толщиной до 1 нм спектральные особенности ТСПТ органического покрытия OPV(2) практически неразличимы, при этом наблюдалось преимущественно затухание максимумов ТСПТ подложки.



**Рис. 3.8.** Анализ процессов при формировании интерфейсов OPV(1)/(SiO<sub>2</sub>)n-Si и OPV(2)/(SiO<sub>2</sub>)n-Si.

а) Спад интенсивности ТСПТ подложки (SiO<sub>2</sub>)n-Si (кривая 1) и нарастание ТСПТ OPV(1) (кривая 2) и OPV(2 (кривая 3)

b) Изменение работы выхода поверхности  $OPV(1)/(SiO_2)n$ -Si

с) Изменение работы выхода поверхности OPV(2)/(SiO<sub>2</sub>)n-Si

Известно, что перенос заряда, сопровождающийся поляризацией органических молекул в пограничной области, зависит от их взаимного расположения и ориентации. Можно предположить, что эти характеристики имеют значительный разброс в случае исследуемого интерфейса пленок –NO<sub>2</sub> замещенных молекул OPV(2), что приводит к сглаживанию спектральных особенностей плотности молекулярных электронных состояний на начальной стадии осаждения [85,104,129].

Путем регистрации энергетического положения первичного СПТ пика проведен анализ структуры интерфейсного барьера в пограничной области при осаждении пленок OPV(1) и OPV(2) (Рис. 3.8b и с). Значение  $E_{vac}$  -  $E_F$  для (SiO<sub>2</sub>)n-Si подложки было установлено как 4.0±0.1 эВ, что является характерным значением работы выхода для этой поверхности [106,133]. При осаждении пленки OPV(1) значения  $E_{vac}$  - $E_F$  увеличивались монотонно до 4.3±0.1 эВ (Рис. 3.8b), а при осаждении пленки OPV(2) значения E<sub>vac</sub> -E<sub>F</sub> увеличивались до 4.7±0.1 эВ (Рис. 3.8с). Увеличение работы выхода при осаждении пленки соответствует переносу отрицательного заряда в органическую пленку из подложки. Так, пленки -NO<sub>2</sub> замещенных молекул OPV(2) имеют более высокие значения работы выхода, по сравнению с пленками незамещенных молекул OPV(1). Это хорошо соответствует результатам работы [89], в которой упоминалось об увеличении работы выхода пленок малых органических молекул при введении электрон притягивающих заместителей. Наиболее значительное изменение работы выхода происходит при увеличении органического покрытия до 2 нм, в том числе и при условиях формирования промежуточного слоя OPV(2), когда ТСПТ осаждаемой пленки еще не была сформирована (Рис. 3.8b и с). Наряду с изменением потенциала поверхности, изменений энергетического положения ТСПТ подложки и ТСПТ пленки не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что изменение потенциала поверхности вызвано, главным образом, изменением работы выхода поверхности вследствие изменения состава поверхностного слоя в процессе нанесения OPV пленки. О формировании относительно резкой границы толщиной

1-2 нм (см. раздел 1.1, обсуждение Рис. 1.4 и 1.5), аналогичной исследованным случаям интерфейсов OPV(1) и OPV(2) с поверхностью  $(SiO_2)n-Si$ , сообщалось и другими авторами для ряда интерфейсов органических пленок [47,50], включая и пленки фенилен-виниленов [59-63], с поверхностями твердых тел. ТСПТ осаждаемой пленки OPV(1) начинает формироваться на ранней стадии осаждения при толщине покрытия менее 0.5 нм. При осаждении пленки OPV(2) формируется переходной слой толщиной 1 нм, в котором спектральные особенности ТСПТ органического покрытия OPV(2) практически неразличимы, но при этом наблюдается значительное затухание максимумов ТСПТ подложки. При осаждении пленки OPV(1) значения работы выхода (E<sub>vac</sub> -E<sub>F</sub>) увеличились на 0.3±0.1 эВ, а при осаждении пленки OPV(2) - увеличивались 0.7±0.1 эВ, что соответствует переносу отрицательного заряда в органическую пленку из подложки. Таким образом, пленки -NO<sub>2</sub> замещенных молекул OPV(2) имеют более высокие значения работы выхода, по сравнению с пленками незамещенных молекул OPV(1). Увеличение значений работы выхода органического материала при замещении электрон-притягивающими группами, наблюдаемое автором как в случае гексадекафторозамещения CuPc, так и в случае -NO<sub>2</sub> замещения OPV(1), соответствует результатам исследований перфлюороэффекта [99] в пленках на основе бензола и влияния поляризующих заместителей на электронные свойства органических пленок, известным из литературы [16,17,89,99].

Для исследованных интерфейсов ТСПТ, характерная для органических покрытий OPV(1) и OPV(2), формируется при формировании органического покрытия толщиной 5-6 нм. В области энергий выше 10 эВ энергетическое положение максимумов ТСПТ N<sub>3</sub> и N<sub>4</sub> пленки OPV(2) хорошо соответствует энергетическому положению максимумов V<sub>3</sub> и V<sub>4</sub> пленки OPV(1). В этом энергетическом диапазоне -NO<sub>2</sub> замещение не приводит к значительным изменениям ТСПТ. В энергетическом диапазоне от 5 3B до 10 3B над уровнем  $E_F$  - $NO_2$ приводит существенным различиям ТСПТ замещение К В двух исследованных пленок OPV(1) и OPV(2). А именно, максимумы  $N_1$  и  $N_2$  пленки

OPV(2) сдвинуты на 0.5-1 эВ в сторону больших значений энергий, по отношению к максимумам  $V_1$  и  $V_2$  пленки OPV(1).

#### Выводы к главе 3

1. Исследовано формирование пленок CuPc и F<sub>16-</sub>CuPc толщиной до 8 нм в процессе термического ИХ осаждения В вакууме на подложку поликристаллического диоксида олова с помощью методики низкоэнергетической электронной спектроскопии полного Проведено тока. исследование пограничной F<sub>16</sub>-CuPc/CuPc формирования области И исследование формирования пленок OPV(1) и OPV(2) толщиной до 8 нм, осажденных аналогичным образом на подложку  $(SiO_2)$ n-Si.

2. Установлено, что -NO<sub>2</sub> замещение, присутствующее в молекуле OPV(2), приводит к существенным различиям в TCПТ пленок OPV(1) и OPV(2), в энергетическом диапазоне от 5 эВ до 10 эВ над уровнем Ферми. Фторозамещение молекул CuPc приводит к существенным различиям в TCПТ пленок  $F_{16}$ -CuPc и CuPc, в энергетическом диапазоне от 5 эВ до 15 эВ выше уровня Ферми.

3. При формировании пленки CuPc на поверхности пленки  $F_{16}$ -CuPc значение работы выхода поверхности ( $E_{vac} - E_F$ ) уменьшалось от 4.9±0.1 эВ до 4.2±0.1 эВ, что соответствует переносу электронного заряда в сторону слоя  $F_{16}$ -CuPc. При формировании пленок OPV(1) и OPV(2) на поверхности подложки (SiO<sub>2</sub>)n-Si значение работы выхода увеличилось на 0.3±0.1 эВ при осаждении пленки OPV(1) и на 0.7±0.1 эВ при осаждении пленки OPV(2), по сравнению со значением работы выхода подложки 4.0±0.1 эВ. Значения работы выхода поверхностей пленок  $F_{16}$ -CuPc и OPV(2) установлены впервые.

4. Для серии исследованных интерфейсов CuPc/SnO<sub>2</sub>,  $F_{16}$ -CuPc/SnO<sub>2</sub>, CuPc/  $F_{16}$ -CuPc, OPV(2)/(SiO<sub>2</sub>)n-Si обнаружено формирование переходного слоя толщиной до 2 нм, в котором наблюдается существенное затухание максимумов ТСПТ

подложки, а выраженной структуры максимумов ТСПТ, исходящих от напыляемой органической пленки практически не наблюдается.

Глава 4. Плотность незаполненных электронных состояний в полупроводниковых пленках на основе фталоцианина меди и олигомеров фенилен-винилена.

# 4.1 Плотность незаполненных электронных состояний пленок олигомеров фенилен-винилена OPV(1) и ее изменение при замещении молекулы нитрогруппами на примере пленок OPV(2).

Основные результаты изучения DOUS пленок OPV(1) и OPV(2) (Рис. 1.1) представлены в публикации [4]. Для проведения теоретических расчетов плотности незаполненных электронных состояний (DOUS) пленок OPV(1) и OPV(2) использовали методику на основе теории функционала плотности (DFT) в приближении обобщенного градиента (GGA) в базисе присоединенных плоских волн (LAPW). Расчеты производили для модельных суперячеек на основе молекул OPV(1) и OPV(2). Методика расчетов расмотрена подробно в разделе 2.2. При построении суперячеек на основе молекул OPV(1) и OPV(2) использовали следующие значения длин связей: 1.50 Å, 1.39 Å и 1.08 Å - для построения С-С связей, двойных связей С = С, связей С-Н, известные из литературных данных (таблица 2.1) [14,85,134]. Модельные периодические структуры пленок молекул OPV(1) и OPV(2) были выбраны таким образом, чтобы расстояние между плоскостями ароматических молекул – направлении Z (Рис. 4.1) - d<sub>межмолек</sub> составляло 4 Å. А расстояние между ближайшими атомами углерода соседних молекул, расположенных в одной плоскости, было выбрано 4,5 Å. С учетом длины связей С-Н при выборе расстояния между атомами углерода в одной плоскости 4,5 Å расстояние между близлежащими атомами водорода составляло не менее 2.3 Å. Значения X<sub>1</sub> и Y<sub>1</sub> – размеров участков плоскости, занимаемых одной OPV(1) молекулой, составили 19.5 Å и 6.7 Å, а значения  $X_2$  и  $Y_2$  – размеров, занимаемых единичной ячейкой составили 21.7 Å и 8.9 Å (Рис. 4.1). Так, для случая структуры на основе OPV(1) единичная ячейка была образована трансляционными векторами длиной 20.1 Å, 6.6 Å и 4 Å, направленными вдоль перпендикулярных направлений X, Y и Z, соответственно (Рис. 4.1). Аналогичным образом была построена модельная структура на основе молекул OPV(2). Для нее характерные размеры единичной ячейки вдоль перпендикулярных направлений X, Y и Z составили 14.3 Å, 12.0 Å и 4 Å, соответственно.



Рис. 4.1. Изображение фрагмента одного слоя модельной структуры на основе пленок OPV(1). Ортогональные вектора X, Y и Z указывают направления трансляций в модельной структуре. Z перпендикулярен плоскости рисунка. X<sub>1</sub> и Y<sub>1</sub> – размеры участков плоскости, занимаемые одной молекулой, X<sub>2</sub> и Y<sub>2</sub> – размеры, занимаемые единичной ячейкой.

Выбор межмолекулярного расстояния d<sub>межмолек</sub> обусловлен следующим. Межатомное взаимодействие может быть характеризовано интегралами переноса, которые обратно пропорциональны квадрату расстояния между центрами атомных орбиталей [81]. Используя эту зависимость, можно заключить, что взаимодействие электронов на орбиталях с центрами на расстоянии 4 Å в 7 раз слабее, чем у электронов разделенных внутримолекулярным расстоянии 1,5 Å. Значения межмолекулярного расстояния 3,0-3,5 Å характерны для ряда сопряженных молекулярных пленок [32,83,84,135]. Было также показано, что, когда расстояние между парой небольших сопряженных молекул сложенных параллельно увеличивается с 3,3 Å до 4,0 Å, энергия межмолекулярного взаимодействия уменьшается приблизительно в 5 раз [83,84]. Таким образом,

автором было предположено что модельные OPV(1) и OPV(2) структуры имеют электронную зонную структуру, подобную неупорядоченным OPV(1) и OPV(2) пленкам, исследованным экспериментально (раздел 3.4).

DOUS Для построения исследованных пленок на основе экспериментальных результатов использовали измеренные ТСПТ покрытий OPV(1) и OPV(2) толщиной 6 нм на (SiO<sub>2</sub>)n-Si подложке (Раздел 3.4, Рис. 3.6). Как детально обсуждалось в разделе 2.1, структура DOUS максимумов для случая органических полупроводниковых материалов может быть представлена как энергии экспериментально измеренной негативная производная по ТСПТ [96,109]. Рассчитанные DOUS пленок OPV(1) и OPV(2) представлены на Рис. 4.2b, кривыми 1 и 2, а DOUS этих пленок, полученных экспериментально - на Рис. 4.2а, кривыми 1 и 2.



**Рис. 4.2.** (а) Плотность незаполненных электронных состояний, DOUS, пленок OPV(1) и OPV(2), полученная методом СПТ. На кривой 1 низкоэнергетический пик при 6 эВ показан с коэффициентом 0.3.

(b) Плотность незаполненных электронных состояний, DOUS, модельных пленок OPV(1) и OPV(2), полученная путем расчета методом теории функционала плотности.

Сплошные наклонные стрелки иллюстрируют стабилизацию максимумов при замещении OPV(1) нитрогруппами и формировании OPV(2). Пунктирные стрелки

указывают два возможных варианта формирования максимума при энергии 9.0 эВ пленки OPV(2).

При сравнении кривых, показывающих результаты теоретических расчетов (Рис. 4.2b) и результаты СПТ эксперимента (Рис. 4.2a) по определению структуры пиков DOUS пленок OPV(1) и OPV(2), наблюдается хорошее соответствие. При этом некоторое различие наблюдается в области энергий выше 10 эВ, в которой два широких пика сдвинуты на 1-2 эВ в сторону меньших энергий в расчетных спектрах (Рис. 4.2b) по сравнению с экспериментальными (Рис. 4.2a). Данный сдвиг можно связать с тем, что расчеты DFT методом, как известно, дают не совсем точную оценку высоколежащим энергетическим пикам DOUS [95,136]. В диапазоне энергий от 5 эВ до 10 эВ наблюдается хорошее соответствие расчетных и экспериментальных DOUS как пленки OPV (1) (Рис. 4.2a, b, кривые 1) так и пленки OPV (2) (на Рис. 4.2a и b, кривые 2). Рассчитанная DOUS (Рис. 4.2b) имеет также особенности в области энергий ниже 5 эВ. Экспериментальный анализ DOUS в этой области энергий с использованием методики СПТ ограничен, так как уровень вакуума расположен на уровне 4,3 эВ (4,7 эВ) для пленки OPV(1) (OPV(2)), соответственно, согласно результатам, представленным в разделе 3.4.

Структура максимумов DOUS пленок OPV(1) (Рис. 4.2a, b, кривые 1) общим сходством со структурой DOUS обладает максимумов пленок поли(фенилен-винилена), полученных с помощью NEXAFS исследований [137,138]. Наблюдаемое сходство, а также результаты по исследованию DOUS конденсированного бензола и его производных [85,88] автор использовал для определения природы максимумов в исследованных пленках OPV(1) и OPV(2). Так, для случая пленок OPV(1) (Рис. 4.2a, кривая 1) автор связывает DOUS максимумы при энергиях 12.5 эВ и 17.5 эВ с  $\sigma_1^*$ (C-C) и  $\sigma_2^*$ (C=C) зонами незаполненных электронных состояний, соответственно. Максимумы DOUS при меньших энергиях, то есть при 6.0 эВ, 8.0 эВ (Рис. 4.2a, кривая 1), имеют  $\pi^{*}$ природу. В случае пленки OPV(2) (Рис. 4.2a, кривая 2), также наблюдаются DOUS

максимумы при энергиях 12.5 эВ и 17.5 эВ, и возможно предположить, что они  $\sigma_1^*$ (C-C) и  $\sigma_2^*$ (C=C) характер, соответственно. Один из вариантов имеют интерпретации изменения структуры в области  $\pi^*$  максимумов от 5 эВ до 10 эВ выше уровня Ферми следующий. В случае пленки OPV(2) наблюдается повышение энергии двух DOUS максимумов (Рис. 4.2a, кривая 2), по сравнению с пленкой OPV(1) (Рис. 4.2a, кривая 1). С учетом теоретических расчетов автор считает правильным другой вариант интерпретации. В случае пленки OPV(2) происходит стабилизация  $\pi^*$  максимума, который в случае OPV(1) наблюдался при 6.0 эВ экспериментально (Рис. 4.2а). Наиболее отчетливо эта стабилизация видна при сравнении группы максимумов в диапазоне от 2 эВ до 6 эВ теоретически рассчитанных кривых (Рис. 4.2а). Одновременно с этим, вместо  $\pi^*$ максимума при 8.0 эВ характерного для пленки OPV(1), в случае пленки OPV(2) наблюдается два максимума при энергиях 7.0 эВ и 9.0 эВ. Такое изменение DOUS пленок при замещении электрон-притягивающими -NO<sub>2</sub> группами находится в хорошем соответствии с предложенном в литературе изменением DOUS при фторозамещении малых сопряженных органических молекул, получившем название перфторэффекта [99]. Действительно, среди основных закономерностей изменения структуры максимумов DOUS при введении электрон-притягивающих - F заместителей в состав молекул бензола можно выделить стабилизацию низколежащего π\* максимума на 1-2 эВ, а также более значительное смещение, достигающее 5 эВ, части орбиталей в составе  $\sigma_1^*$  максимума в сторону меньших энергий электрона [85,88,89]. Более подробно влияние фторирования структуру максимумов плотности электронных состояний обсуждалось в разделе 1.2 при рассмотрении Рис. 1.15 и 1.16. Таким образом, при замещении молекул олигомеров фенилен-винилена OPV(1) нитрогруппами при формировании таким образом OPV(2) при энергиях выше 10 эВ над уровнем Ферми изменения структуры DOUS максимумов слабо выражены, а при энергиях в диапазоне энергий от 5 эВ до 10 эВ над уровнем Ферми изменения значительны. Так, в этом диапазоне, характерном для максимумов π\* типа, наблюдается понижение на 1-2

эВ энергетического положения максимумов DOUS и появление нового максимума DOUS.

# 4.2 Плотность незаполненных электронных состояний пленок фталоцианина меди CuPc и ее изменение при фторировании молекулы на примере пленок F<sub>16</sub>-CuPc

Основные результаты изучения плотности незаполненных электронных состояний (DOUS) пленок CuPc и  $F_{16}$ -CuPc (Puc. 1.1) представлены в работе [5]. Для проведения теоретических расчетов DOUS использовали метод DFT, был выбран гибридный функционал B3LYP [42] и базисисный набор волновых функций 6-31G(d). Возможности оптимизации геометрии молекул и расчета энергий орбиталей предоставлены в программном пакете GAUSSIAN [118]. Более подробно методика расчетов рассмотрена в разделе 2.2.

Изменения в структуре вакантных электронных орбиталей молекул CuPc фторировании были проанализированы путем теоретического расчета при энергий орбиталей (VOE- virtual orbital energies) с использованием гибридного функционала B3LYP [116] в базисе 6-31G(d). Ранее было показано, что рассчитанные VOE дают оценку энергий молекулярных орбиталей не достаточно точно согласующихся с экспериментальными данными [94,97,119,120]. Для более корректной оценки результатов расчетов проводится процедура масштабирования пиков DOUS, как обсуждалось более подробно в разделе 2.2 [96,97,105,119,121]. Для  $\pi^*$  молекулярных орбиталей масштабированные виртуальные энергии орбиталей (SVOE) задаются выражением SVOE = (VOE+1.14)/1.24, а для  $\sigma^*$ молекулярных орбиталей SVOE задаются выражением SVOE =(VOE+0.97)/0.79 [97]. Используемый подход успешно применяли ранее для анализа плотности вакантных электронных состояний в пленках на основе производных перилена и нафталина [96,121]. Рассчитанные значения энергий π\* и σ\* орбиталей для CuPc и F<sub>16</sub>-CuPc приведены относительно энергетического положения уровня вакуума в Таблице 4.1. В исследованных молекулах обнаружено 24  $\pi^*$  орбитали с учетом попарно вырожденных в диапазоне энергий от -5 эВ до 7 эВ.

Количество рассчитанных σ\* орбиталей ограничили 47-ю, энергия последних соответствовала примерно 10 эВ. При анализе разности энергий расположения орбиталей  $\Delta$  (Таблица 4.1) для случаев CuPc и F<sub>16</sub>-CuPc можно обнаружить следующие закономерности. При фторировании молекулы CuPc орбитали π\* типа сдвигаются в сторону меньших энергий вакантные (стабилизируются) на величину 0.55-0.85 эВ (Таблица 4.1). Стабилизация девяти нижележащих σ\* орбиталей составляет 1.3-2.1 эВ, для σ<sub>1</sub>\* получено меньшее значение 0.879 эВ (Таблица 4.1). Для более высоколежащих σ\* орбиталей стабилизация наблюдается существенно в меньшей степени, диапазон значений для них в основном находится в пределах от -0.3 эВ до +0.3 эВ (Таблица 2). Как показали проведенные расчеты, орбиталь  $\sigma_1^*$  в CuPc полностью локализована на атоме меди, поэтому не следует ожидать ее значительной стабилизации при фторировании CuPc. В отличие от этого, восемь низколежащих сигма орбиталей (σ<sub>2</sub>\* -σ<sub>9</sub>\*) в основном локализованы на периферийных связях в исследованных молекулах. А именно, на связях С-Н в случае СиРс и на связях С-F в случае F<sub>16</sub>-CuPc. С этим, по-видимому, связана их более сильная стабилизация при фторировании. Более высоколежащие σ\* орбитали (начиная с σ<sub>10</sub>\*) имеют существенный вклад на центральной части молекулы, и поэтому менее подвержены стабилизации при замещении периферийных атомов.

Обнаруженные закономерности стабилизации  $\pi^*$  и  $\sigma^*$  орбиталей при фторировании CuPc хорошо согласуются с результатами исследований фторозамещенного бензола и ряда других молекул [17,89,139]. Действительно, согласно работам [85,88,89], стабилизация  $\pi^*$  максимума на 1-2 эВ и более значительная, достигающая 5 эВ, стабилизация низколежащих  $\sigma$  орбиталей являются характерным следствием введения -F заместителей в состав молекул бензола, что в данной работе более подробно обсуждалось в разделе 1.2 при рассмотретнии Рис. 1.15 и 1.16.

Следует заметить, что для проведения анализа стабилизации энергетического положения орбиталей не требовалось проведение

масштабирования рассчитанных значений (VOE), так как при анализе использовалась разность  $\Delta$  энергетических положений для случаев CuPc и F<sub>16</sub>-CuPc (Таблица 4.1). Таким образом, в результате теоретических расчетов DFT показано, что в энергетическом диапазоне от 5 эВ до 15 эВ выше E<sub>F</sub>, при фторировании молекул CuPc и формировании F<sub>16</sub>-CuPc происходит стабилизация энергий вакантных электронных орбиталей. Величина стабилизации энергий орбиталей  $\pi^*$  типа составляла 0.55-0.85 эВ, а орбиталей  $\sigma^*$  типа – лежала в диапазоне от 0.9 эВ до 2.1 эВ.

**Таблица 4.1.** Рассчитанные (B3LYP/6-31G(d)) энергии вакантных молекулярных орбиталей (VOE) (отдельно  $\pi^*$  и  $\sigma^*$  типа) соединений CuPc ( $\varepsilon_1$ ) и F<sub>16</sub>-CuPc ( $\varepsilon_2$ ) и их разность  $\Delta = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ . Значения приведены в электрон-вольтах.  $\pi^*$  и  $\sigma^*$  орбитали пронумерованы по мере возрастания энергии. Для вырожденных орбиталей номера приведены через запятую. Для CuPc и F<sub>16</sub>-CuPc номера аналогичных по форме орбиталей разделены символом «/» при различиях в нумерации.

номер	<i>E</i> 1	$\boldsymbol{\varepsilon}_2$	Δ		номер	$\mathcal{E}_1$	$\mathcal{E}_2$	Δ	
Орбитали π* типа					Орбитали σ* типа				
23	7.071	6.285	0.786		35, 36 / 35	8.233	8.192	0.041	
22	5.042	4.381	0.661		33, 34 / 34	7.797	7.869	-0.072	
20, 21	5.038	4.375	0.663		32 / 32, 33	7.754	7.446	0.308	
19	4.863	4.242	0.621		31	7.427	7.244	0.183	
18	3.548	2.780	0.768		30 / 29, 30	7.341	7.175	0.166	
16, 17	3.097	2.347	0.750		28, 29 / 28	7.130	6.997	0.133	
14, 15	2.485	1.769	0.716		27	7.117	6.933	0.184	
13	1.699	0.995	0.704		25, 26 /26	6.855	6.931	-	
								0.076	
12	1.419	0.687	0.732		24 / 25	6.782	6.919	-	
								0.137	
11	1.076	0.357	0.719		23 / 23, 24	6.279	6.500	-	
								0.221	
9, 10	0.828	0.042	0.786		22	6.249	6.129	0.120	
8	0.758	-	0.831		21 / 20, 21	5.943	5.754	0.189	
		0.073							
6, 7	-	-	0.611		19, 20 / 19	5.809	5.569	0.240	
	0.540	1.151							
5	-	-	0.564		18	5.537	5.427	0.110	

	0.655	1.219						
4	-	-	0.685		17	5.141	5.352	-
	0.884	1.569						0.211
3	-	-	0.892		16/15,	5.013	5.303	-
	1.051	1.943			16			0.290
1, 2	-	-	0.854		14, 15 /	5.011	5.186	-
	2.746	3.600			14			0.175
0	-	-	0.746		13 / 12,	4.601	4.835	-
0	4.935	5.681			13			0.234
0					11, 12 /	1 516	4.802	-
Ороитали 6* типа				11	4.540		0.256	
47	10.392	10.422	-0.030		10	4.219	4.080	0.139
46	9.976	10.400	-0.424		9	4.136	2.532	1.604
45 / 44, 45	9.650	10.098	-0.448		7, 8	3.855	2.470	1.385
43, 44 / 43	9.509	10.017	-0.508		6	3.626	2.373	1.253
42 / 41, 42	9.377	9.812	-		5	2.850	0.728	2.122
			0.435		5			
40, 41 / 40	9.187	9.240	-		3,4/4	2.784	0.724	2.060
			0.053					
39	9.059	9.124	-		2/2,3	2.653	0.652	
			0.065					2.001
38 / 37, 38	8.831	8.446	0.385		1	1.316	0.437	
								0.879
37 / 36	8.417	8.369	0.048					

С целью сопоставления результатов расчетов с экспериментальными результатами было проведено масштабирование, и на основе результатов рассчитанных значений энергии вакантных молекулярных орбиталей (VOE) (Таблица 4.1) были получены масштабированные значения SVOE, согласно

формулам, приведенным ранее в данном разделе. Энергия наивысшей заполненной молекулярной орбитали (НОМО) и SVOE для пленок F<sub>16</sub>-CuPc схематически представлены на Рис.4.3а. Каждая из рассчитанных орбиталей была визуализировна с помощью программного пакета Gaussian, что позволило определить π (для случая НОМО), π\* или σ\* характер орбиталей (Рис.4.3а). Закрашенные окружности показывают группы  $\pi^*$  или  $\sigma^*$  орбиталей. Можно отметить, что в энергетическом диапазоне 8-13 эВ наблюдаются как  $\pi^*$  так и  $\sigma^*$ орбитали в соответствии с проведенными расчетами (Рис. 4.3а) в то время, как согласно литературным данным [37,140,141] (см. также Рис. 4.4, кривая 3) указанный энергетический диапазон соответствует  $\sigma^*$  орбиталям. О наличии максимумов DOUS, имеющих смешанную,  $\pi^*$  и  $\sigma^*$ , природу упоминалось в литературе ранее [85,88,89]. А именно, при определенных условиях, например, при фторозамещении молекул бензола было обнаружено, что происходила стабилизация части низколежащих о\* орбиталей. При этом энергетическое максимума, образовавшегося положение  $\sigma^*$ в результате стабилизации, оказывалось даже ниже, чем у максимума  $\pi_2 * [89]$  (см. Раздел 1.2, Рис. 1.15).

DOUS пленок  $F_{16}$ -СиРс и СиРс (Рис.4.3b и с) получена по данным SVOE с помощью свертки с функцией Гаусса с полушириной на половине высоты 0.75 эВ. Наивысший пик плотности валентных состояний (DOS) обозначен как HOMO на Рис. 4.3b и с. Влияние фторирования на DOUS пленок СиРс видно из сравнения кривых Рис. 4.3b и Рис. 4.3c. А именно, согласно результатам теоретических расчетов, наблюдается стабилизация максимума HOMO, максимума LUMO и других  $\pi^*$  максимумов, расположенных в диапазоне энергий от 3 эВ до 8 эВ для случая  $F_{16}$ -СиРс в сравнении с СиРс. Также можно наблюдать некоторую стабилизацию максимума смешанной природы при энергии в около 10 эВ и перестройку структуры низколежащих  $\sigma^*$  максимумов, расположенных в диапазоне энергий от 12 эВ до 15 эВ (Рис. 4.3).



**Рис. 4.3.** Результаты DFT расчетов методом B3LYP/6-31G(d) для молекул F<sub>16</sub>-CuPc и CuPc.

а) Гистограмма показывает энергии молекулярных орбиталей, рассчитанные (B3LYP/6-31G(d)) и отмасштабированные (SVOE) для  $F_{16}$ -CuPc, в соответствии с процедурой масштабирования, описанной в работе [46]. Окружностями показаны наивысшая заполненная молекулярная орбиталь (HOMO) и группы  $\pi^*$  или  $\sigma^*$  орбиталей среди SVOE.

**b**) Наивысший пик DOS (обозначенный HOMO) и DOUS пленок  $F_{16}$ -CuPc, построенный по данным SVOE. Сплошные вертикальные линии показывают смешанную область (mix), в которой наблюдались как  $\pi^*$ , так и  $\sigma^*$  орбитали. Пунктирные линии показаны для сравнения положений пиков.

с) Аналогично (b) для незамещенного CuPc.

Сплошные наклонные стрелки иллюстрируют стабилизацию максимумов при замещении CuPc атомами фтора и формировании F<sub>16</sub>-CuPc. Пунктирные стрелки указывают возможные варианты изменений структуры максимумов DOUS при фторировании CuPc.



**Рис. 4.4.** DOUS пленки  $F_{16}$ -CuPc (кривая 1) и пленки CuPc (кривая 2), построенные по данным СПТ. Горизонтальные стрелки показывают энергетические диапазоны, для которых кривые 1 и 2 представлены в увеличенном масштабе (в 10 и 30 раз соответственно). Кривая 3 – DOUS модельной пленки CuPc,  $\pi^*$  и  $\sigma^*$  пики построены на основе данных [37,140,141]. Сплошные наклонные стрелки иллюстрируют стабилизацию максимумов при замещении CuPc атомами фтора и формировании  $F_{16}$ -CuPc. Пунктирные стрелки указывают возможные варианты изменений структуры максимумов DOUS при фторировании CuPc.

Заметим, что стабилизация максимумов DOUS и перестройка их структуры наблюдаются примерно в том же диапазоне энергий, в котором были обнаружены различия в экспериментальных ТСПТ для случаев CuPc и F<sub>16</sub>-CuPc (раздел 3.3). Для построения DOUS исследованных пленок на основе экспериментальных результатов использовали измеренные ТСПТ покрытий CuPc и F<sub>16</sub>-CuPc толщиной примерно 7 нм на (SiO<sub>2</sub>)n-Si подложке (Раздел 3.3, Рис. 3.4). Как детально обсуждалось в разделе 2.1, структура DOUS максимумов для случая органических полупроводниковых материалов может быть представлена как негативная производная по энергии экспериментально измеренной ТСПТ [96,109]. DOUS исследованных пленок CuPc и F<sub>16</sub>-CuPc, полученные на основе экспериментальных результатов, представлены на Рис. 4.4, кривыми 1 и 2. Кривая 3 на Рис. 4.4 построена на основе литературных данных, полученных путем NEXAFS исследований, исследований методами обращенной фотоэмиссинной спектроскопии и теоретических расчетов [37,140,141]. На основе литературных данных можно определить природу максимумов DOUS пленки CuPc следующим образом. Двойной максимум в области энергий 5.5-6.0 эВ и максимум на 7.5 эВ (Рис. 4.4, кривая 2) соответсвуют  $\pi^*$  энергетическим зонам, тонкая структура максимумов в диапазоне 8-13 эВ, соответствует  $\sigma^{*_1}$  (C-C, C-N) зонам DOUS, а более широкие максимумы (Рис. 4.4, кривая 2) при энергиях 14-17 эВ и 18-22 эВ соответствуют более высоким σ\* энергетическим зонам обусловленным наличием двойных связей C=C, C=N в CuPc молекуле[37,140,141]. При достаточно хорошем соответствии DOUS пленок CuPc, полученной на основе экспериментальной ТСПТ (Рис. 4.4, кривая 2) и построенной на основе литературных данных (Рис. 4.4, кривая 3), можно заметить, что DOUS на основе ТСПТ предоставляет более развитую структуру максимумов в диапазоне от 8 эВ до 13 эВ.

Основным максимумам экспериментальной DOUS пленок CuPc (Рис. 4.4, кривая 2) хорошо соответствуют максимумы DOUS, полученные в результате теоретических расчетов (Рис. 4.3b). При этом, проведенные в работе расчеты позволяют уточнить природу максимумов DOUS при 9 эВ и 11 эВ (Рис. 4.4,

кривая 2). Действительно, согласно литературным данным[37,140,141], этим максимумам можно приписать  $\sigma^*$  характер. Результаты наших расчетов свидетельствуют в пользу того, что в данном энергетическом диапазоне наблюдаются как  $\pi^*$ , так и  $\sigma^*$  орбитали (Рис. 4.3а), и следует говорить о смешанном характере максимумов DOUS.

Сравнение экспериментальных DOUS пленок F<sub>16</sub>-CuPc и CuPc (Рис. 4.4, кривые 1 и 2, соответственно) приводит к тому, что широкие максимумы при энергиях 14-17 эВ и 18-22 эВ имеют аналогичное расположение для этих двух пленок. В диапазоне от 8 эВ до 13 эВ максимумы имеют несколько различающуюся структуру для случаев F<sub>16</sub>-CuPc и CuPc, в том числе вклад C-F связей в DOUS F<sub>16</sub>-CuPc может быть причиной от уширения низколежащего σ\*максимума при 13 эВ [89] (Рис. 4.4, кривая 2 и пунктирные стрелки). В согласии с результатами теоретических исследований (Рис. 4.3b и с), и в случае экспериментальных DOUS также наблюдается стабилизация на 1-2 эВ  $\pi^*$ максимумов, расположенных в диапазоне энергий от 5 эВ до 8 эВ, при фторировании CuPc и формировании F<sub>16</sub>-CuPc (Рис. 4.4, сплошные наклонные стрелки). Такие различия в DOUS пленок CuPc и F<sub>16</sub>-CuPc достаточно хорошо соответствуют результатам исследований DOUS при фторировании пленок CuPc и других органических пленок [17,89,100,142]. А именно, в этих работах сообщалось, что фторирование приводит к стабилизации  $\pi$ \* максимумов DOUS, а также изменениям в структуре низколежащих σ\* максимумов в то время, как изменения в структуре  $\sigma^*$  максимумов, расположенных выше 15 эВ над уровнем Ферми, выражены в гораздо меньшей степени[17,89].

#### Выводы к главе 4

1. Установлена структура максимумов плотности незаполненных электронных состояний (DOUS) пленок OPV(1) и OPV(2) в энергетическом диапазоне от 5 эВ до 20 эВ над уровнем Ферми. Для этого использовали результаты экспериментальных исследований пленок OPV(1) и OPV(2) методом

СПТ, и проведено теоретическое исследование с использованием расчетов методом теории функционала плотности (DFT) в приближении обобщенного градиента (GGA) в базисе присоединенных плоских волн (LAPW) для модельных структур на основе OPV(1) и OPV(2).

2. Установлено, что при замещении молекул олигомеров фенилен-винилена OPV(1) нитрогруппами при формировании таким образом OPV(2) при энергиях выше 10 эВ над уровнем Ферми изменения структуры DOUS максимумов слабо выражены, а при энергиях в диапазоне энергий от 5 эВ до 10 эВ над уровнем Ферми изменения значительны. А именно, в этом диапазоне наблюдается понижение на 1-2 эВ энергетического положения максимумов DOUS и появление нового максимума DOUS.

3. Установлена структура максимумов DOUS исследованных пленок CuPc и  $F_{16}$ -CuPc в энергетическом диапазоне от 5 эВ до 20 эВ над уровнем Ферми. Для этого использовали результаты экспериментальных исследований пленок методом СПТ, и проведены теоретические расчеты энергий орбиталей молекул CuPc и  $F_{16}$ -CuPc методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP в базисе 6-31G(d) с последующим масштабированием результатов расчетов.

4. Показано, что в энергетическом диапазоне от 8 эВ до 12 эВ над уровнем Ферми в составе максимумов DOUS исследованных пленок CuPc и  $F_{16}$ -CuPc наблюдаются как  $\pi^*$ , так и  $\sigma^*$  орбитали. Таким образом, максимумы DOUS в данном энергетическом диапазоне имеют смешанный характер.

5. Установлено, что при фторировании молекул CuPc и формировании  $F_{16}$ -CuPc при энергиях выше 15 эВ над уровнем Ферми изменения структуры DOUS максимумов слабо выражены, в диапазоне энергий от 5 эВ до 8 эВ наблюдается понижение на 1-2 эВ энергетического положения максимумов DOUS, в диапазоне энергий от 12 эВ до 15 эВ наблюдается перестройка структуры максимумов DOUS.

### Заключение

Основные результаты работы можно сформулировать следующим образом

- 1. Исследовано формирование пленок CuPc и F<sub>16-</sub>CuPc толщиной до 8 нм в процессе ИХ термического осаждения В вакууме на подложку поликристаллического диоксида с помощью олова методики низкоэнергетической электронной спектроскопии полного тока. Проведено формирования пограничной области F<sub>16</sub>-CuPc/CuPc исследование И исследование формирования пленок OPV(1) и OPV(2) толщиной до 8 нм, осажденных аналогичным образом на подложку  $(SiO_2)n-Si$ .
- 2. При формировании пленки СиРс на поверхности пленки F<sub>16</sub>-CuPc значение работы выхода поверхности (E<sub>vac</sub> E<sub>F</sub>) уменьшалось от 4.9±0.1 эВ до 4.2±0.1 эВ, что соответствует переносу электронного заряда в сторону слоя F<sub>16</sub>-CuPc. При формировании пленок OPV(1) и OPV(2) на поверхности подложки (SiO<sub>2</sub>)n-Si значение работы выхода увеличилось на 0.3±0.1 эВ при осаждении пленки OPV(1) и на 0.7±0.1 эВ при осаждении пленки OPV(2), по сравнению со значением работы выхода подложки 4.0±0.1 эВ. Значения работы выхода поверхностей пленок F<sub>16</sub>-CuPc и OPV(2) установлены впервые.
- 3. Для серии исследованных интерфейсов CuPc/SnO<sub>2</sub>, F<sub>16</sub>-CuPc/SnO<sub>2</sub>, CuPc/F<sub>16</sub>-CuPc, OPV(2)/(SiO<sub>2</sub>)n-Si обнаружено формирование переходного слоя толщиной до 2 нм, в котором наблюдается существенное затухание максимумов ТСПТ подложки, а выраженной структуры максимумов ТСПТ, исходящих от напыляемой органической пленки практически не наблюдается.
- 4. Установлена структура максимумов плотности незаполненных электронных состояний (DOUS) пленок OPV(1), OPV(2), CuPc и F<sub>16</sub>-CuPc в энергетическом диапазоне от 5 эВ до 20 эВ над уровнем Ферми. Для этого использовали результаты экспериментальных исследований этих пленок методом СПТ, и проведено теоретическое исследование с использованием расчетов с использованием методов теории функционала плотности (DFT).

- 5. Установлено, что при замещении молекул олигомеров фенилен-винилена OPV(1) нитрогруппами при формировании таким образом OPV(2) при энергиях выше 10 эВ над уровнем Ферми изменения структуры DOUS максимумов слабо выражены, а при энергиях в диапазоне энергий от 5 эВ до 10 эВ над уровнем Ферми изменения значительны. А именно, в этом диапазоне наблюдается понижение на 1-2 эВ энергетического положения максимумов DOUS и появление нового максимума DOUS.
- 6. Установлено, что при фторировании молекул CuPc и формировании F<sub>16</sub>-CuPc при энергиях выше 15 эВ над уровнем Ферми изменения структуры DOUS максимумов слабо выражены, в диапазоне энергий от 5 эВ до 8 эВ наблюдается понижение на 1-2 эВ энергетического положения максимумов DOUS, в диапазоне энергий от 12 эВ до 15 эВ наблюдается перестройка структуры максимумов DOUS.

### Благодарности

В заключение автор благодарит науного руководителя профессора Комолова Алексея Сергеевича за неоценимую помощь, великолепное и грамотное руководство при написании данной диссертационной работы, сотрудников лаборатории электроники поверхности твердого тела, персонально ведущего науного сотрудника Лазневу Элеонору Федоровну и инженера-исследователя Герасимову Наталию Борисовну за интерес и содействие в работе, сотрудников и преподавателей кафедры электроники твердого тела СПбГУ за рекомендации, данные в ходе выполнения работы, РФФИ (11-03-00533-а, 14-03-00087-а), научный грант СПбГУ (11.38.219.2014). Библиографический список использованной литературы

- Komolov A.S., Komolov S. A., Lazneva E. F., Gavrikov A. A. and Turiev A. M. Electronic properties of the polycrystalline tin dioxide interface with conjugated organic layers // Surf. Sci., 2011. V.605 P.1449-1453
- Комолов А.С., Комолов С.А., Лазнева Э.Ф., Гавриков А.А., Репин П.С. Модификация электронных свойств поверхности поликристаллического SnO<sub>2</sub> при адсорбции сопряженных органических молекул // ЖТФ, 2012. Т. 82. Вып. 2 С. 99-104
- Комолов А.С., Лазнева Э.Ф., Комолов С.А., Репин П.С., Гавриков А.А. Потенциальный барьер и фотопотенциал на интерфейсах пленок фторозамещенного и незамещенного фталоцианина меди на поверхности диоксида олова // ФТП, 2012. Т. 46. Вып. 8 С. 1012-1016
- Komolov A. S., Lazneva E. F., Akhremtchik S. N., Chepilko N. S., and Gavrikov A. A. Unoccupied Electronic States at the Interface of Oligo(phenylene-vinylene) Films with Oxidized Silicon // J. Phys. Chem. C, 2013. V.117 (24), P. 12633–12638
- Комолов А.С., Лазнева Э.Ф., Пшеничнюк С.А., Гавриков А.А., Чепилко Н. С., Томилов А.А., Герасимова Н.Б., Лезов А.А., Репин П.С. Электронные свойства пограничной области между пленками фторозамещенного и незамещенного фталоцианина меди // ФТП. 2013. Том. 47. Вып. 7, С. 948-953
- Komolov A. S., Lazneva E. F., Gerasimova N. B., Gavrikov A. A., Khlopov A. E., Akhremchik S. N., Zimina M. V., Panina Yu. A., Povolotskii A. V., Konev A. S., Khlebnikov A. F. Electronic properties of ultrathin films based on pyrrolofullerene molecules on the surface of oxidized silicon // Physics of the Solid State. 2014. V. 56, I. 8, P. 1659-1663
- Комолов А.С., Лазнева Э.Ф, Гавриков А.А. Влияние электроактивных заместителей в составе перилен-производных молекул на формирование интерфейса с поверхностью диоксида олова // Пятый Российско-Японский
Семинар «Магнитные Эффекты в Физикохимии Молекулярных Систем». Оренбург. 15-17 сентября 2010. С. 72.

- Гавриков А.А., Чепилко Н.С., Герасимова Н.Б., Комолов А.С. Фотопотенциал на интерфейсе между сульфидом кадмия и органическими пленками РТСDА и СuPc // 7-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах». Санкт-Петербург. 17-20 октября 2011. С. 99.
- Гавриков А.А., Комолов А.С., Лазнева Э.Ф., Репин П.С. "Пограничный потенциальный барьер и плотность электронных состояний в тонкопленочных структурах на основе молекул фталоцианинов, модифицированных поляризующими заместителями", VIII Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники", 2 - 5 июля 2012, Санкт-Петербург. Тезисы докладов. С. 62.
- Komolov A.S., Lazneva E.F., Pshenichnyuk S.A., Gavrikov A.A., Chepilko N.S., Gerasimova N.B. and Khlopov A.E. Unoccupied electronic structure of the ultrathin conjugated organic layers of polar substituted copper phthalocyanine and phenylenevinylene. 21st Int. Symposium "Nanostructures: Physics and Technology" Saint Petersburg, Russia. June 24–28, 2013, Тезисы докладов, C. 230-231.
- Schott M. and Nechtstein M. Introduction to conjugated and conducting polymers in: Organic conductors, Ed. by: Farges J.P. Marcel Dekker: New-York, 1994, P. 495-538.
- Gao Y. Surface analytical studies of interfaces in organic semiconductor devices // Materials Science and Engineering R: Reports. 2010. V.68/3 P.39
- McKeown N.B. Phtalocyanine materials: synthesis, structure and function. Cambridge University Press, Cambridge, 1998, P.224
- Springborg M., Schmidt K., Meider H., and De Maria L. Theoretical studies of electronic properties of conjugated polymers, in: Organic Electronic Metarials, Ed. by: Farchioni R. and Grosso G.: Springer, Berline. 2001. P. 39-88.

- 15. Spanggaard H., Krebs F. C. A brief history of the development of organic and polymeric photovoltaics // Sol. Energy Mat. Sol. Cells. 2004. Vol. 83, P. 125-146
- Brédas J.L., Heeger A.J. Influence of donor and acceptor substituents on the electronic characteristics of poly(paraphenylene vinylene) and poly(paraphenylene) // Chem. Phys. Lett. 1994. V.217 P. 507
- Ren J., Meng Sh., Wang Y-L., Ma X-C., Xue Q-K. and Kaxiras E. Properties of Copper (Fluoro) Phthalocyanine Layers Deposited on Epitaxial Graphene // J. Chem. Phys. 2011. V.134. P. 194706.
- Grządziel L., Krzywiecki M., Peisert H., Chassé T., Szuber J. Photoemission study of the Si(1 1 1)-native SiO2/copper phthalocyanine (CuPc) ultra-thin film interface // Organic Electron. 2012. V. 13(10). P. 1873
- Aleshin A.N., Sherbakov I.P., Petrov V.N., Titkov A.N. Solution-processed polyfluorene–ZnO nanoparticles ambipolar light-emitting field-effect transistor // Organic Electronics. 2011. V.12 P.1285.6.
- 20. Jo J., Pouliot J.-R., Wynands D., Collins S. D., Kim, and Heeger A. J. Enhanced Tandem Organic Solar Cells Efficiency of Single and Incorporating a Diketopyrrolopyrrole-Based Low-Bandgap Polymer by Utilizing Combined ZnO/Polyelectrolyte Electron-Transport Layers // Advanced Materials. 2013. doi: 10.1002/adma.201301288
- 21. Xerxes Steirer K., Gordon A. MacDonald, Selina Olthof, Jeremy Gantz, Erin L. Ratcli, Antoine Kahn, and Neal R. Armstrong. Energy Level Alignment and Morphology of Ag and Au Nanoparticle Recombination Contacts in Tandem Planar Heterojunction Solar Cells. // J. Phys. Chem. C. 2013. V.117 P. 22331-22340
- Friedrich D., Henkel K., Richter M., Schmeisser D. Fullerenol as Probed by Synchrotron X-ray Photoemission and Absorption Spectroscopy // BioNanoSci. 2011.
   V.1 I.4 P.218
- 23. Norden B. Krutmeijer E. The Nobel Prize in Chemistry, 2000: Conductive polymers, The Royal Swedish Academy of Sciences, Stockholm 2000.

- Samuelsen E.J. and Mardalen J. Structure of polythiophenes in: Handbook of organic conductive molecules and polymers, Ed. by: Nalwa H.S. Wiley: New-York. 1997. P. 87-120.
- 25. Burroughes J.H., Bradley D.D.C., Brown A.R. et al. Light emitting diodes based upon conjugated polymers // Nature. 1990. Vol. 347 P. 539-540.
- 26. Forrest S.R. Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques // Chem. Rev., 1997. Vol. 97, P. 1793-1896.
- 27. Wusten J., Ertl Th., Lach S. and Ziegler Ch. Post deposition purification of PTCDA thin films // Appl. Surf. Sci. 2005, Vol. 252, P. 104–107.
- Alfredsson Y., Brena B., Nilson K. et al. Electronic structure of a vapor-deposited metal-free phthalocyanine thin film. // J. Chem. Phys. 2005. Vol. 122, P. 214723-214728.
- Forrest S.R., Burrows P.E., Haskal E.I. and So F.F. Ultrahigh-vacuum quasiepitaxial growth of model van der Waals thin films. 2. Experiment. // Phys. Rev. B, 1994. Vol. 49, No. 16, P. 11309-11322.
- Evans D. A., Steiner H. J., Middleton R. et al. In-situ monitoring of the growth of copper phthalocyanine films on InSb by organic molecular beam deposition. // Appl. Surf. Sci. 2001. Vol. 175-176, P. 374-378.
- Park K.T., Miller A., Klier K. et al. Heteroepitaxial copper phthalocyanine on Au(0 0 1) studied by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy. // Surf. Sci. 2003. Vol. 529, P. L285-L292.
- Jungyoon E., Kim S., Lim E. et al. Efects of substrate temperature on CuPc thin films. // Appl. Surf. Sci., 2003. Vol. 205, P. 274-279.
- Heutz S., Ferguson A. J., Rumbles G. and Jones T. S. Morphology, structure and photophysics of thin films of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride // Organic Electr., 2002. Vol. 3, P. 119-127.
- 34. Snow A. W. and Barger W. R. Phthalocyanine films in chemical sensors, in: Phthalocyanines. Properties and applications, Ed. by: Leznoff C. C. and Lever A.B.P., VCH: New-York, 1989. P. 345-392.

- 35. Kobayashi S., Haga Y. Organic electroluminescent devices using deposited poly(pphenylene) film as hole transport layer. // Synth. Met. 1997. Vol. 87, P. 31-36.
- Athouel L., Resel R., Koch N. et al. Orientation of molecules in phenylene oligomer thin films: influence of substrate temperature. // Synth. Met. 1999. Vol. 101, P. 627-628.
- Peisert H., Schwieger T., Auerhammer J. M. et al. Order on disorder: Copper phthalocyanine thin films on technical substrates. // J. Appl. Phys. 2001. Vol. 90(1), P. 467-469.
- Dillingham T.R., Cornelison D.M. and Townsend S.W. Structural and chemical characterization of vapor-deposited polythiophene films. // J. Vac. Sci. Technol. A, 1996, Vol. 14, p. 1494-1498.
- DeRose J.A. and Leblanc R.M. Scanning tunneling and atomic force microscopy studies of LB films. // Surf. Sci. Reports, 1995, Vol. 22, p. 73-126.
- 40. Aime J.P. Structural investigation of soluble conjugated polymers and modification of their structures at the submicrometer scale with a scanning force microscope in: Handbook of organic conductive molecules and polymers, Ed. by: Nalwa H.S. Wiley: New-York, 1997, p. 219-250.
- Frommer J. STM and AFM in organic chemistry // Angew. Chem. Int. Ed., 1992, Vol. 31, p. 1298-1328.
- 42. Rasmusson J.R., Kugler T., Erlandsson R. et al. Thin poly(3,3'-phthalidylidene-4,4' biphenylene) films studied by scanning force microscopy. // Synth. Met., 1996, Vol. 76, p. 195-200.
- 43. Petty M.C. Characterization and properties in: LB Films, Ed. by: Roberts G. Plenum Press: New-York, 1990, p. 133-222.
- 44. Abdou M.S.A. and Holdcroft S. Photochemical processes of conductive polymers in: Handbook of organic conductive molecules and polymers, Ed. by: Nalwa H.S. Wiley: Ney-York, 1997, p. 173-235.
- 45. Abdou M.S.A. and Holdcroft S. Mechanisms of photodegradation of p(3-alkylthiophenes) in solution // Macromolecules, 1993, Vol. 26, p. 2954-2962.

- 46. Williams D.H. and Fleming I. Infrared spectra in: Spectroscopic methods in organic chemistry, McGraw-Hill: London, 1987, p. 29-62.
- Hill I., Milliron D., Schwartz J. and Kahn A., Organic semiconductor interfaces: electronic structure and transport properties // Appl. Surf. Sci., 2000, Vol. 166, p. 354-362.
- 48. Fahlman M. and Salaneck W.R. Surfaces and interfaces in polymer-based electronics. // Surf. Sci. 2002, Vol. 500, p. 904-922.
- 49. Ishii H., Oji H., Ito E., Hayashi N., Yoshimura D. and Seki K. Energy level alignment and band bending at model interfaces of organic electroluminescent devices // J. Luminescence, 2000, Vol. 87-89, p. 61-65.
- 50. Yan L. and Gao Y. Interfaces in organic semiconductor devices // Thin Solid Films, 2002, Vol. 417, p. 101-106.
- Blochwitz J., Fritz T., Pfeiffer M. et al. Interface electronic structure of organic semiconductor interfaces with controlled doping levels // Organic Electronics, 2001, Vol. 2, p. 97-104.
- 52. Gorgoi M. and Zahn D.R.T., "Band bending" in copper phthalocyanine on hydrogen-passivated Si(1 1 1). // Organic Electronics, 2005, Vol. 6, p. 168-174.
- 53. Seki K., Tani T. and Ishii H. Electronic structures of organic-inorganic interfaces studied by UV photoemission. // Thin Solid Films, 1996, Vol. 273, p. 20-26.
- 54. Bube R.H. Photoelectronic properties of semiconductors, Cambridge University Press: Cambridge, 1992, -318 p.
- Chasse T., Wu C.I., Hill I.G. and Kahn A. Band alignment at organic-inorganic semiconductor interfaces: a-NPD and CuPc on InP(110) // J. Appl. Phys., 1999, Vol. 85, p. 6589-6592.
- Shimada T., Hamaguchi K. and Ohuchi F.S. Electronic structures at the interfaces between copper phthalocyanine and layered materials. // Appl. Phys. Lett., 1998, Vol. 72, p. 1869-1871.

- 57. Lozzi L., Ottaviano L. and Santucci S., High resolution XPS studies on hexadecafluoro-copper-phthalocyanine deposited onto Si(1 1 1)7×7 surface. // Surf. Sci., 2001, Vol. 470, p. 265-274.
- 58. Dick S., Peisert H., Dini D. et al., Influence of the alkyl-chains length on the electronic structure and interface properties of 1,4-octasubstituted zinc phthalocyanines on gold. // J. App. Phys. 2005. Vol. 97, p. 073715-073722.
- 59. Ito E.,Oji H., Furuta M., et al., Electronic structure of p-sexiphenyl metal interfaces studied by electron spectroscopies. // Synth. Met., 1999, Vol. 101, p. 654-655.
- 60. Koch N., Heimel G., Wu J. et al. Influence of molecular conformation on organic/metal interface energetics // Chem. Phys. Lett., 2005, Vol. 413, p. 390-395.
- 61. Resel R., Salzmann I., Hlawacek G. Structure and morphology of sexiphenyl thin films grown on aluminium (1 1 1) // Organic Electr., 2004, Vol. 5, p. 45-51.
- Ghijsen J., Johnsonb R. L., Elschnerc A. and Koch N. VUV photoemission using synchrotron light: a tool for characterising surfaces and interfaces occurring in OLEDs. // J. Alloys Compounds 2004, Vol. 382, p. 179-186.
- Koch N., Jaackel F., Ghijsen J. Observation of filled states at the Fermi-level in alkali-metal intercalated organic films: dependence on substrate work function. // J. Ellectr. Spec. Rel. Phen. 2005, Vol. 144-147, p. 495-498.
- Molodtsova O.V., Schwieger T., and Knupfer M. Electronic properties of the organic semiconductor hetero-interface CuPc/C60 // App. Surf. Sci., 2005, Vol. 252, p. 143-147.
- Salaneck W.R., Logdlund M., Fahlman M. et al. The electronic structure of polymer-metal interfaces studed by ultraviolet potoelectron spectroscopy. // Mater. Sci. Engineering: R, 2001, Vol. 34, p. 121-146.
- Peisert H., Knupfer M., Schwieger T., et al. Full characterization of the interface between the organic semiconductor copper phthalocyanine and gold. // J. Appl. Phys., 2002, Vol. 91, p. 4872–4878.

- 67. Auerhammer J. M., Knupfer M., Peisert H. and Fink J. The copper phthalocyanine/Au(1 00) interface studied using high resolution electron energy-loss spectroscopy. // Surf. Sci., 2002, Vol. 506, p. 333-338.
- 68. Hill I.G., Schwartz J. and A. Kahn. Metal-dependent charge transfer and chemical interaction at interfaces between 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic bisimidazole and gold, silver and magnesium. // Organic Electr., 2000, Vol. 1, p. 5-13.
- 69. Schlaf R., Schroeder P. G., Nelson M. W., et al. Determination of interface dipole and band bending at the Ag/tris (8-hydroxyquinolinato) gallium organic Schottky contact by ultraviolet photoemission spectroscopy. // Surf. Sci., 2000, Vol. 450, p.142-152.
- Hill I. G., Makinen A. J., Kafa Z. H. Distinguishing between interface dipoles and band bending at metal/tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum interfaces. // Appl. Phys. Lett., 2000, Vol. 77, p. 1825-1827.
- 71. Mott H.F. and Davis E.A. Electron processes in non-crtystaline materials, Clarendon Press: Oxford, 1979, p.374.
- 72. Keiss H.G. Conjugated conducting polymers, Springer-Verlag: Berlin, 1992, -300p.
- Маделунг О. Физика твердого тела. Локализованные состояния. Москва: изд. Наука, 1985, -184 с.
- Schott M. Undoped (semiconducting) conjugated polymers in: Organic conductors,Ed. by: Farges J.P. Marcel Dekker: New-York, 1994, p. 539-646.
- Ziegler C. Thin film properties of oligothiophenes in: Handbook of organic conductive molecules and polymers, Ed. by: Nalwa H.S. Wiley: New-York, 1997, p. 677-740.
- 76. Hill I., Kahn A., Soos Z.G. and Pascal R. Charge-separation energy in films of pconjugated organic molecules. // Chem. Phys. Lett., 2000, Vol. 327, p. 181-188.
- 77. Cornil J., Beljonne D., Heller C., et al. Photoluminescence spectra of oligoparaphenylenevinylenes: a joint theoretical and experimental characterization. // Chem. Phys. Lett., 1997, Vol. 278, p. 139-145.

- 78. Gill R. E., Hilberer A., Van Hutten P. F., et al. Model compounds for lightemitting PPV's: Optical and structural data of substituted oligomers. // Synth. Met., 1997, Vol. 84, p. 637-638.
- Tao Y., Donat-Bouillud A., D'Iorio M., et al. Organic light emitting diodes based on end-substituted oligo(phenylenevinylene)s. // Thin Solid Films, 2000, Vol. 363, p. 298-301.
- 80. Salaneck W.R. and Bredas J.L. Electronic band structure of conjugated polymers.
  // Synth. Met., 1994, Vol. 67, p. 15-22.
- 81. Harrison W.A, Electronic structure and the properties of solids, Freeman W. H. and Co., San Francisco, 1980, 582-p.
- Fuggle J.C. and Inglesfield J.E., Introduction, in: Unoccupied electronic states, Ed.
  by: Fuggle J.C. and Inglesfield J.E., Springer, Berline, 1992, p. 1-23.
- Cornil J., Beljonne D., Calbert J.-P.and Bredas J.-L. Interchain Interactions in Organic pi-Conjugated Materials: Impact on Electronic Structure, Optical Response, and Charge Transport. // Advanced materials, 2001, Vol. 13(14), p. 1053-1067.
- Bredas J. L., Calbert J. P., da Silva Filho D. A. and Cornil J. Organic semiconductors: A theoretical characterization of the basic parameters governing charge transport. // Proc. Nat. Acad. Sci., 2002, Vol. 99, p. 5804-5809.
- 85. Stöhr Y., NEXAFS Spectroscopy, Springer: Berlin, 2003, -403 p.
- Sommers J., X-ray absorption spectroscopy of small molecules, free and adsorbed on surfaces, in: Unoccupied electronic states, Ed. by: Fuggle J.C. and Inglesfield J.E., Springer, Berline, 1992, p. 177-201.
- Fuggle J.C. and Inglesfield J.E., Introduction, in: Unoccupied electronic states, Ed.by: Fuggle J.C. and Inglesfield J.E., Springer, Berline, 1992, p. 1-23.
- Oji H., Mitsumoto R., Ito E. et al. Core hole effect in NEXAFS spectroscopy of polycyclic aromatic hydrocarbons: Benzene, chrysene, perylene and coronene. // J. Chem. Phys. 1998, Vol. 109, No. 23, p. 10409-10418.

- Hitchcock A. P., Fischer P., Gedanken A. and Robin M. B., Antibonding .sigma.\* valence MOs in the inner-shell and outer-shell spectra of the fluorobenzenes // J. Phys. Chem., 1987, Vol. 91, p. 531-540.
- 90. Dhez O., Ade H. and Urquhart S. G., Calibrated NEXAFS spectra of some common polymers. // J. Electr. Spec. Rel. Phen., 2003, Vol. 128, p. 85-96.
- Söhnchen S., Lukas S. and Witte G., Epitaxial growth of pentacene films on Cu(110). // J. Chem. Phys., 2004, Vol. 121, p. 525-534.
- 92. Iucci G., Carravetta V., Altamura P. et al. XPS, NEXAFS and theoretical study of phenylacetylene adsorbed on Cu(1 0 0). // Chem. Phys., 2004, Vol. 302, p. 43-52.
- 93. Rockey T. J., Yang M. and Dai H.-L. Aniline on Ag(111): Adsorption configuration, adsorbate–substrate bond, and inter-adsorbate interactions. // Surf. Sci., 2005, Vol. 589, p. 42-51.
- 94. Hill I.G., Kahn A., Cornil J., dos Santos D.A., Bre´das J.L. Occupied and unoccupied electronic levels in organic p-conjugated molecules: comparison between experiment and theory. // Chemical Physics Letters, 2000. V.317 P.444–450
- Modelli, A. Electron attachment and intramolecular electron transfer in unsaturated chloroderivatives. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2003. Vol. 5. I. 14. P. 2923-2930.
- 96. Pshenichnyuk, S.A., Komolov, A.S. Relation between electron scattering resonances of isolated NTCDA molecules and maxima in the density of unoccupied states of condensed NTCDA layers. // Journal of Physical Chemistry A. 2012. Vol.116. I.1. P.761.
- 97. Scheer A. M., Burrow P. D. pi\* Orbital System of Alternating Phenyl and Ethynyl Groups: Measurements and Calculations. // J. Chem. Phys. B. 2006. V.110 P.17751
- Guo J. H. and Nordgren J. Resonant C Ka x-ray emission of some carbon allotropes and organic compounds. // J. Electr. Spec. Rel. Phen., 2000, Vol. 110-111, p. 105-134.
- Batzill M., Katsiev K., and Diebold U. Tuning the oxide/organic interface: Benzene on SnO 2(101) // Applied Physics Letters. 2004.Vol.85. P.5766.

- 100. Dudde R., Reihl B., and Otto A.  $\pi^*$  and  $\sigma^*$  molecular orbitals of condensed films of chlorobenzenes and hexafluorobenzene observed by inverse photoemission // J.Chem.Phys., 1990. Vol. 92, No.(6).
- 101. Brundle C.R., Robin M.B. and Kuebler N.A. Perfluoro effect in photoelectron spectroscopy. I. Nonaromatic molecules // J. Am. Chem. Soc., 1972. V.94. P.1451.
- 102. Peyerimhoff S.D. and Buenker R.J. Comparison of the Molecular Structure and Spectra of Benzene and Borazine // Theor. Chim. Acta., 1970. V.19. P.1-19.
- Brundle C.R., Robin M.B. and Kuebler N.A. Perfluoro effect in photoelectron spectroscopy. II. Aromatic molecules // J. Am. Chem. Soc., 1972. V.94. P.1466.
- 104. Komolov A.S., Møller P. J., Lazneva E. F. Interface formation between oligo(phenylele–vinylene) films and highly ordered pyrolytic graphite and Ge(1 1 1) surfaces // J. Electr. Spec. Rel. Phen., 2003. V. 131-132. P. 67.
- 105. Komolov A.S., Møller P.J., Mortensen J., Komolov S.A., Lazneva E.F. Modification of the electronic properties of the TiO2 (1 1 0) surface upon deposition of the ultrathin conjugated organic layers // Applied Surface Science. 2007. V.253. P.7376.
- Papaefthimiou, V.; Siokou, A.; Kennou, S. A Photoemission Study of the Ooct-OPV5/Sio2/Si(1 1 1) Interface: Effect of the Sio2 Interlayer Thickness. // Surf. Sci., 2004, V.569, p.207-218.
- 107. Монахов В.В., Романов О.В., Кириллов С.Н. и др. Стадии формирования границы раздела кремния с термическим окислом. // Физ. и техн. полупроводников. 1986. Том 20, вып.3, С.477-480.
- 108. Peetz J.V., Schattke W., Carstensen H., Manke R. and Skibowski M., Analysis of TCS data of GaAs(1 0 0) with VLEED calculations. // Phys. Rev. B., 1992, Vol. 46, p. 10127-10133
- Bartos I. Electronic structure of crystals via VLEED. // Progr. Surf. Sci., 1998, V.59 p.197.
- Kohn W. and Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys. Rev., 1965, Vol.140, p. A1133-A1138.

- 111. Perdew J. P., Chevary J.A., Vosko S.H. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation // Phys. Rev. B., 1992, Vol. 46., p. 6671-6687.
- 112. Schwarz K. and Blaha P., Description of an LAPW DF Program (Wien 95) in: Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials, Pisani C. Ed. by Pisani C., Springer, Berline, 1996, p. 139-184.
- Zeller E., Band-structure methods, in: Unoccupied electronic states, Ed. by: Fuggle
  J.C. and Inglesfield J.E., Springer, Berline, 1992, p. 25-49.
- 114. Blaha P., Schwarz K., Madsen G., Kvasnicka D., Luitz. WIEN2k. An Augment Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Karlheinz Schwarz, Techn. University of Wien, Austria, 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- Blöhl P. E., Jepsen O. and Andersen O.K., Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations. // Phys. Rev. B., 1994, Vol. 49, p. 16223-16233.
- Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III.The role of exact exchange. // J.Chem.Phys., 1993. Vol.98. I.7. p.5648-5652.
- 117. Бутырская Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работы с программами Gaussian и GaussView. Москва. СОЛОН-ПРЕСС. 2011. С.56-62.
- Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 03.D.01. Gaussian Inc. Wallingford CT. 2004.
- 119. Burrow P. D. and Modelli A. On the treatment of LUMO energies for their use as descriptors, SAR and QSAR // Env. Res., 2013, V.24(8) P.647
- 120. Modelli A. and Pshenichnyuk S.A. Empty-Level Structure and Reactive Species Produced by Dissociative Electron Attachment to Tert -Butyl Peroxybenzoate // J. Phys. Chem. A, 2012, V.116(14), p.3585.
- 121. Пшеничнюк С.А., Кухто А.В., Кухто И.Н., Комолов А.С.Спектроскопические состояния отрицательных ионов РТСDА и их связь с максимумами плотности вакантных состояний зоны проводимости. // ЖТФ. 2011. Т.81. С.8

- 122. Godlewski S., Tekiel A., Prauzner-Bechcicki J.S., Budzioch J., Gourdon A., Szymonski M.. Adsorption of organic molecules on the TiO2(011) surface: STM study // J. Chem. Phys., 2011. V. 134 (22). P. 224701.
- 123. Opitz A., Ecker B., Wagner J., Hinderhofer A., Schreiber F., Manara J., Pflaum J., Brutting W. Mixed crystalline films of co-evaporated hydrogen- and fluorineterminated phthalocyanines and their application in photovoltaic devices // Organic Electronics. 2009. V. 10. P. 1259.
- 124. Smertenko P.S., Kostylev V.P., Kislyuk V.V., Syngaevsky A.F., Zynio S.A., Dimitriev O.P. Photovoltaic cells based on cadmium sulphide–phthalocyanine heterojunction // Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 2008, V.92(8), p.976.
- Добрецов Л. Н., Гомоюнова М. В. Эмиссионная электроника. Москва, Изд. Наука, 1966. 564 с.
- Peisert H., Knupfer M., Schwieger T., Fuentes G. G., Olligs D. Fluorination of copper phthalocyanines: Electronic structure and interface properties. // J. Appl. Phys., 2003, V.93, p.9683.
- 127. Комолов С. А., Лазнева Э. Ф., Комолов А. С., Бузин И. С. Электронная структура поверхности пленки SnO2 и ее модификации при адсорбции органических молекул // Письма в ЖТФ. 2009. Т.29 Вып.23. С.13.
- 128. Demircan K., Mathew A., Weiland C., Rawlett A.M., Tour J.M. Energy level alignment at organic semiconductor/metal interfaces: Effect of polar self-assembled monolayers at the interface // J. Chem. Phys. 2008. V. 128. P. 074705.
- 129. Komolov A.S., Akhremtchik S.N., Lazneva E.F. Interface doping of conjugated organic films by means of diffusion of atomic components from the surfaces of semiconductors and of metal oxides // Spectrochim. Acta A. 2011. V.79. I.4. P.708-711.
- 130. Комолов С.А., Лазнева Э.Ф., Комолов А.С. Длина свободного пробега медленных электронов в тонких пленках Си-фталоцианина // Письма в ЖТФ. 2003. Т.29. В.23. С.13.

- 131. Peisert H., Knupfer M., Zhang F., Petr A., Dunsch L., Fink J. The interface between phthalocyanines and PEDOT:PSS: evidence for charge transfer and doping // Surf. Sci., 2004. V.566-568. P.554.
- 132. Комолов А.С. Фотовольтаические свойства интерфейсов органических молекулярных пленок на поверхности кремния. // ПЖТФ. 2006. Том. 32. Вып. 12. С. 34-40.
- 133. Komolov A. S., Møller P. J. Interface formation between thin Cu-phthalocyanine films and crystalline and oxidized silicon surfaces // Synth. Met. 2002. V. 128. P. 205.
- 134. Gomes da Costa P.; Dandrea R.G.; Conwell E. M. First-Principles Calculation of the Three-Dimensional Band Structure of Poly(Phenylene Vinylene). // Phys. Rev. B. 1993, V.47, p.1800-1810.
- 135. Winokur, M. J.; Wamsley, P.; Moulton, J.; Smith, P.; Heeger A. J. Structural Evolution in Iodine-Doped Poly(3-Alkylthiophenes). // Macromolecules, 1991, V.24, p.3812-3815.
- 136. Pshenichnyuk, S.A.; Asfandiarov, N.L.; Burrow, P.D. A Relation Between Energies of the Short-Lived Negative Ion States and Energies of Unfilled Molecular Orbitals for a Series of Bromoalkanes. // Russ. Chem. Bull., Int. Ed. 2007, V.56, p.1268-1270.
- 137. Ettedgui E., Razafitrimo H., Gao. Y. Et al., Schottky barrier formation at the Ca/poly(p-phenylene vinylene) interface and its role in tunneling at the interface. // Synth. Met. 1996, Vol. 78, p. 247-252.
- 138. Lee D. W., Kim K., Jin J-I. and Park Y., Interface formation between Ca and poly(p-phenylene vinylene) derivatives. // Synth. Met. 2004, Vol. 143, p. 181-185.
- 139. Babudri F., Farinola G.M., Naso F., Ragni R. Fluorinated organic materials for electronic and optoelectronic applications: the role of the fluorine atom // Chemical Communications. 2007. V. 10. P. 1003.
- 140. Yoshida H., Tsutsumi K. and Sato N. Unoccupied electronic states of 3d-transition metal phthalocyanines (MPc: M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn) studied by inverse photoemission spectroscopy // J. El. Spectr. Rel. Phen., 2001. V.121, p.83.

- 141. Rocco M., Frank K., Yannoulis P. and Koch E. Unoccupied electronic structure of phthalocyanine films. // J. Chem. Phys., 1990. V.93(9), p.6859.
- 142. Cornil J., Dos Santos D. A., Beljonne D. and Bredas J. L. Electronic Structure of Phenylene Vinylene Oligomers: Influence of Donor/Acceptor Substitutions // J. Phys. Chem., 1995. V.99, p.5604.