УДК 538.911

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ In-CuPcF₄ В РЕЖИМЕ МИЛЛИСЕКУНДНОЙ ЗАПИСИ ФОТОЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ

© 2021 г. В. Ю. Аристов^{*a*, *b*, *c*}, О. В. Молодцова^{*b*, *d*}, И. М. Аристова^{*a*, *}, С. В. Бабенков^{*b*, *e*}, Д. В. Поторочин^{*b*, *d*, *f*, *g*}, С. Л. Молодцов^{*d*, *f*, *g*}

> ^aИнститут физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432 Россия ^bDeutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Hamburg, D-22607 Germany ^cInstitut für Theoretische Physik, Universität Hamburg, Hamburg, 20148 Germany ^dУниверситет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101 Россия ^eLIDYL, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, 91191 France ^fInstitut für Experimentelle Physik, Freiberg, D-09596 Germany ^gEuropian XFEL GmbH, Schenefeld, D-22869 Germany *e-mail: aristova@issp.ac.ru Поступила в редакцию 14.04.2021 г. После доработки 19.05.2021 г. Принята к публикации 22.05.2021 г.

Представлено исследование процессов формирования и свойств нанокомпозитных материалов, состоящих из наночастиц индия, в тонкой пленке органического полупроводника тетрафторфталоцианина меди (CuPcF₄). Результаты получены методом динамической фотоэлектронной спектроскопии (ДФЭС), которая позволяет регистрировать спектры в миллисекундном интервале, используя электронный спектрометр "ARGUS" (ОМИКРОН) и синхротронное излучение (PETRA III/DESY, Германия). Прослежена эволюция спектров глубоких уровней: C1s, N1s и In3 $d_{5/2}$, зарегистрированных непосредственно в процессе осаждения индия на поверхность CuPcF₄ в условиях сверхвысокого вакуума. Толщина покрытия индия в процессе напыления увеличивалась от 0 до 5 нм. В этом диапазоне покрытий было зарегистрировано более 150 спектров для каждого глубокого уровня со скоростью записи 0.1 с/спектр. Установлено: наблюдается существенная диффузия атомов индия вглубь органической матрицы; фактически отсутствует химическое взаимодействие индия с атомами углерода; атомы индия располагаются в местах, близких к пиррольному азоту молекулы CuPcF₄. По-видимому, в процессе взаимодействия атомов In и атомов пиррольного азота происходит перенос отрицательного заряда от индия к молекуле CuPcF₄. Таким образом, получены данные о быстротекущих процессах формирования металлоорганических границ раздела In–CuPcF₄.

Ключевые слова: электронный спектрометр, динамическая фотоэлектронная станция, моментальный снимок, высокий вакуум, тонкая органическая пленка, индий, фторзамещенный фталоцианин меди CuPcF₄.

DOI: 10.31857/S1028096021110042

введение

Появление и развитие молекулярной электроники привлекло особое внимание к молекулярным полупроводникам — фталоцианинам металлов (MePc). Они обладают уникальными свойствами и технологичны при получении пленок. Используя ультратонкие пленки в качестве матрицы можно создавать металлоорганические композиты, содержащие металлические наночастицы, самоорганизующиеся в MePc-матрице. Технологии для создания описанных нанокомпозитов достаточно просты и сравнительно дешевы, поэтому такие материалы могут занять достойное место для практического применения в различных электронных приборах. Однако, несмотря на возрастающий интерес к гибридным системам, многочисленные вопросы об их свойствах и процессах, происходящих при их формировании, пока остаются без ответа. Например, интерфейсные явления могут радикально изменить электронные свойства органических широкозонных матриц. Следует также отметить, что процессы формирования металлоорганических границ раздела при изготовлении гибридных органико-неорганических систем являются быстротекущими. Поэтому регистрация экспериментальных данных в



Рис. 1. Плоская молекула CuPcF₄, состоящая из центрального атома меди, окруженного четырьмя атомами азота (пиррольными, N₁), четырех других атомов азота (соединяющий мостик, N₂), 32 атомов углерода (пиррольных C₁ и бензольных C₂, C₃ и C₄). В отличие от CuPc, четыре атома водорода замещены на атомы фтора.

динамическом режиме могла бы выявить дополнительные свойства этих важных для электроники материалов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В настоящей работе описано создание модельных металлорганических нанокомпозитных материалов, состоящих из органической полупроводниковой матрицы CuPcF₄ и атомов индия, а также исследование их характеристик. Уникальность свойств фторзамещенных фталоцианинов металлов, к которым относится CuPcF₄ заключается в том, что у них заметно меняются физические и химические свойства вещества за счет изменения ширины запрешенной зоны и относительного положения в ней уровня Ферми. Уровень Ферми в запрещенной зоне смещается в направлении дна зоны проводимости (LUMO), что является предпосылкой к смене дырочной проводимости у фталоцианина меди CuPc на электронную у CuPcF₄ [1, 2]. Выбор индия в качестве металлического компонента обусловлен низкой температурой плавления, низким значением работы выхода, а также тем фактом, что этот металл является важным материалом для полупроводниковой промышленности [3-7].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) является общепризнанным и широко используемым методом для получения информации об электронной структуре поверхности и приповерхностных слоев различных материалов. Наблюдаемый прогресс в разработке и строительстве синхротронных источников рентгеновского излучения, а также в производстве электронных спектрометров и детекторов открывает возможность исследовать более сложные современные материалы, а также быстротекущие процессы. Контролировать и изучать такие процессы может позволить применение динамической фотоэлектронной спектроскопии со скоростью записи каждого спектра в течение нескольких миллисекунд. Одним из способов регистрации фотоэмиссионных спектров с достаточно быстрым временным разрешением является комбинирование синхротронного источника фотонов высокой яркости (например, PETRA III, Гамбург) с новым полусферическим анализатором "Argus" (Omicron Nano-Technology GMBH, Германия). "Argus" имеет 128-канальный мульти-анодный детектор, который может регистрировать фотоэлектронные спектры двумя способами: первый способ – традиционное сканирование по энергиям с последовательным разворачиванием спектра в данном диапазоне энергий, второй - так называемый режим моментального снимка (128 каналов электронного детектора охватывают одновременно весь спектральный диапазон энергий). Помимо двух способов регистрации, конструкция спектрометра обеспечивает возможность сканирования зондируемого участка поверхности микронного размера вдоль поверхности образца с одновременной регистрацией РФЭ-спектров без механического перемещения исследуемого образца. Этот режим позволяет разобраться в сложных локальных химических реакциях и получить локальные РФЭ-спектры вдоль поверхности анализируемого образца с пространственным разрешением лучше, чем несколько микрометров [8]. Успешное использование динамической фотоэлектронной спектроскопии для исследования в реальном времени быстропротекающих процессов формирования наноструктурированных двумерных систем продемонстрировано в работах [9-11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Детальное схематическое описание структуры органической молекулы $CuPcF_4$, представленной на рис. 1, может быть найдено, например, в работах [12, 13].

В настоящей работе прослежена эволюция спектров глубоких уровней (ГУ) C1s, N1s и In3 $d_{5/2}$, зарегистрированных непосредственно в процессе осаждения индия на поверхность CuPcF₄ в условиях сверхвысокого вакуума (рис. 2). Все данные были получены в виде циклов последовательной записи в динамическом режиме. Для каждого из ГУ было получено более 150 спектров со скоро-



Рис. 2. Эволюция спектров глубоких уровней C1*s* (а), N1*s* (б) и In3*d*_{5/2} (в), зарегистрированных в миллисекундном интервале непосредственно в процессе осаждения индия на поверхность CuPcF₄ в условиях сверхвысокого вакуума.

стью записи 0.1 с/спектр. Толщина покрытия индия в процессе напыления увеличивалась от 0 до 5 нм. Исходные спектры глубоких уровней C1s и N1s до начала напыления индия представлены в нижней части рис. 2а, 2б. Положение пиков и их спектральная форма соответствуют спектрам от чистой пленки $CuPcF_4$, измеренным ранее с помощью традиционной сканирующей спектроскопии. Тот факт, что положение спектров C1s на энергетической шкале не меняется в зависимости от осаждения индия, свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия металла с атомами углерода молекулы CuPcF₄. Увеличение покрытия приводит к некоторому уширению спектров C1s и N1s, что дает основание предполагать диффузию атомов индия вглубь органической пленки и образование кластеров In. Появление реактивной составляющей в спектрах N1s, сдвинутой на 0.93 эВ в сторону меньших энергий связи по отношению к основному пику азота (R в верхней части рис. 26), объясняется взаимодействием атомов In и N, переносом отрицательного заряда от индия к азоту. Это также указывает на то, что атомы индия, по-видимому, располагаются в местах, близких к пиррольному азоту молекулы CuPcF₄, что хорошо согласуется с данными, полученными ранее на аналогичной системе In/CuPc [14].

Благодаря возможности регистрации спектров в миллисекундном интервале обнаружена реактивная компонента в первых пятидесяти спектрах $In3d_{5/2}$ (R в нижней части рис. 2в). Это свидетельствует о диффузии атомов индия в объем органической пленки уже на самых начальных стадиях напыления металла и о химическом взаимодействии In с органической молекулой. Таким образом, обнаружено существенное химическое взаимодействие атомов индия с атомами азота молекулы CuPcF₄. Кроме того, практически одновременно появляется металлическая компонента (Ме в нижней части рис. 2в), которая свидетельствует о формировании металлических кластеров индия уже на самой ранней стадии осаждения атомов In на CuPcF₄. При увеличении покрытия металлическая компонента становится доминирующей (Ме в верхней части рис. 2в). Эти выводы подтверждаются также данными, полученными при исследовании структуры модельных нанокомпозитных материалов с помощью просвечивающей электронной микроскопии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При создании нанокомпозитного материала путем напыления индия на тонкую пленку органического полупроводника $CuPcF_4$ регистрация фотоэлектронных спектров в миллисекундном интервале позволила получить убедительные данные о быстротекущих процессах формирования металлоорганических границ раздела In-CuPcF₄. При этом установлено: 1) наблюдается сильная диффузия атомов индия вглубь органической пленки; 2) отсутствует химическое взаимодействие In с атомами углерода молекулы CuPcF₄; 3) часть атомов индия, по-видимому, располагается в местах, близких к пиррольному азоту молекулы CuPcF₄; 4) в процессе сильного взаимодействия атомов In и атомов пиррольного азота происходит перенос отрицательного заряда от индия к молекуле CuPcF₄;
5) другая часть атомов индия самоорганизуется в металлические кластеры.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФТТ РАН и поддержана РФФИ (грант № 20-02-00489). Мы благодарим за поддержку коллектив синхротронной линии Р04 при источнике синхротронного излучения PETRA III (DESY, Гамбург), а также все сервисные группы DESY-FS. Конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Kuzumoto Y., Matsuyama H., Kitamura M.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2014. V. 53. № 4S. P. 04ER16. https://doi.org/10.7567/JJAP.53.04ER16
- Ye R., Baba M., Suzuki K., Mori K. // Appl. Surf. Sci. 2008. V. 254. P. 7885. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.03.048
- Mikhailin N.Y., Romanov S.G., Kumzerov Y.A., Fokin A.V., Shamshur D.V. // Phys. Solid State. 2018. V. 60. P. 1942. https://doi.org/10.1134/S1063783418100207
- 4. *Schoeller H., Cho J.* // J. Mater. Res. 2009. V. 24. № 2.
- 4. Schoener H., Cho J. // J. Mater. Res. 2009. V. 24. № 2. P. 386. https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0040
- Chen F., Kitai A.H. // Nanotechnol. 2008. V. 8. № 9. P. 4488. https://doi.org/10.1166/jnn.2008.300
- Yarema M., Pichler S., Kriegner D., Stangl J., Yarema O., Kirchschlager R., Tollabimazraehno S., Humer M., Haringer D., Kohl M., Chen G., Heiss W. // ACS Nano. 2012. V. 6. № 5. P. 4113. https://doi.org/10.1021/nn3005558
- Ye S., Rathmell A.R., Chen Z., Stewart I.E., Wiley B.J. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 6670. https://doi.org/10.1002/adma.201402710
- Babenkov S.V., Aristov V.Y., Molodtsova O.V., Winkler K., Glaser L., Shevchuk I., Scholz F., Seltmann J., Viefhaus J. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 2015. V. 777. P. 189. https://doi.org/10.1016/j.nima.2014.12.065
- Chaika A.N., Aristov V.Yu., Molodtsova O.V. // Progress in Materials Science. 2017. V. 89. P. 1. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.010
- Chaika A.N., Aristov V.Yu., Molodtsova O.V. // Handbook of Graphene, Volume 1: Growth, Synthesis, and Functionalization. WILEY-Scrivener Publishing USA. 2019. Ch. 5. P. 117. ISBN: 978-1-119-46855-4.
- Molodtsova O.V., Chaika A.N., Aristov V.Yu. // Silicon Materials. Intech Open. 2019. P. 133. ISBN 978-1-78984-659-1.
- 12. Babenkov S.V., Molodtsova O.V., Aristova I.M., Tchaplyguine M., Molodtsov S.L., Aristov V.Yu. // Organic

Electronics. 2016. V. 32. P. 228. https://doi.org/10.1016/j.orgel.2016.02.038

13. Molodtsova O.V., Aristova I.M., Potorochin D.V., Khodos I.I., Chaika A.N., Babenkov S.V., Molodtsov S.L., Makarova A.A., Smirnov D.A., Aristov V.Yu. // Applied Surface Science. 2021. V. 546. P. 149136. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149136

 Aristov V.Yu., Molodtsova O.V., Zhilin V.M., Vyalikh D.V., Knupfer M. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 165318. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.165318

Study of Formation and Properties of In-CuPcF₄ Nanocomposite Materials in the Mode of Millisecond Recording of Photoelectronic Spectra

V. Yu. Aristov^{1, 2, 3}, O. V. Molodtsova^{2, 4}, I. M. Aristova^{1, *}, S. V. Babenkov^{2, 5}, D. V. Potorochin^{2, 4, 6, 7}, and C. L. Molodtsov^{4, 6, 7}

¹Institute of Solid State Phhysics RAS, Chernogolovka, 142432 Russia
 ²Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, Hamburg, D-22607 Germany
 ³Institut für Theoretische Physik, Universität Hamburg, Hamburg, 20148 Germany
 ⁴University ITMO, Saint-Petersburg, 197101 Russia
 ⁵LIDYL, CEA Saclay, Gif-sur-Yvette, 91191 France
 ⁶Institut für Experimentelle Physik, Freiberg, D-09596 Germany
 ⁷Europian XFELGmbH, Schenefeld, D-22869, Germany
 *e-mail: aristova@issp.ac.ru

A study of the formation processes and properties of nanocomposite materials consisting of indium nanoparticles in a thin film of the organic semiconductor copper tetrafluorophthalocyanine (CuPcF₄) is presented. The results were obtained using the ARGUS electron spectrometer (OMICRON) and synchrotron radiation (PETRA III/DESY, (Germany)) by the method of dynamic X-ray photoelectron spectroscopy, which allows recording the spectra in the millisecond interval. The evolution of the core-level spectra (CLS) C1s, N1s, and In3d_{5/2}, recorded directly during the indium deposition on the CuPcF₄ surface under ultrahigh vacuum conditions is traced. The thickness of the indium coating during the deposition process increased from 0 to 5 nm. In this coverage range, more than 150 spectra were recorded for each CLS at a recording rate of 0.1 s/spectrum. It is established that there is a significant diffusion of indium atoms into the organic matrix; in fact, there is no chemical interaction of indium with carbon atoms; indium atoms are located in places close to the pyrrole nitrogen of the CuPcF₄ molecule; apparently, during the interaction of in atoms and pyrrole nitrogen atoms, a negative charge is transferred from indium to the CuPcF₄ are obtained.

Keywords: electronic spectrometer, dynamic photoelectric station, snapshot, high vacuum, thin organic film, indium, fluorine-substituted copper phthalocyanine $CuPcF_4$.