

А. Е. Почтенный, вед. науч. сотрудник; А. Н. Лаппо, аспирант; П. Карагеоргиев, зав. лабораторией (Потсдамский университет); Б. Штиллер, науч. сотрудник (Потсдамский университет)

ФОТОАССИСТИРОВАННАЯ СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ ТОНКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

The number of organic films was investigated by method of scanning tunneling microscopy in condition of external illumination of tunneling gap. It was obtained the selective change of surface images under illumination. The possible mechanisms of obtained effect were examined. The experimental methods of effect mechanism identification were proposed.

Введение. Фотоассистированная сканирующая туннельная микроскопия (фото-СТМ) представляет собой сканирующую туннельную микроскопию в условиях внешнего освещения исследуемой поверхности и сочетает высокое пространственное разрешение сканирующей туннельной микроскопии с энергетической селективностью оптической спектроскопии, благодаря чему может быть использована для наномасштабного фазового анализа. Однако применение фото-СТМ сопряжено с рядом трудностей, наиболее существенной из которых представляется вызываемое освещением нагревание зонда СТМ [1]. Это нагревание приводит к тепловому расширению зонда, и, как следствие, изменению величины туннельного зазора, что влияет на СТМ-изображение исследуемой поверхности. Целью данной работы является исследование пленок органических полупроводников методом фотоассистированной СТМ для выяснения влияния возбуждающего света определенной длины волны на СТМ-изображение и установление механизмов формирования фото-СТМ изображений.

1. Методика эксперимента. В качестве исследуемых материалов использовались фталоцианин меди (CuPc , типичный фотопроводящий органический полупроводник p -типа), диметилдиимид перилентетракарбонной кислоты (PTCDI, типичный фотопроводящий органический полупроводник n -типа), поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фенилвинилен] (МЕН-PPV, фотопроводящий органический полупроводник p -типа). Пленки материалов CuPc и PTCDI толщиной 50 нм были получены термическим напылением в вакууме 10^{-2} Па. Пленка МЕН-PPV толщиной 50 нм была получена методом центрифугирования из раствора. Пленки осаждались на стеклянные подложки с проводящим прозрачным покрытием из смеси оксидов индия и олова (ITO).

Установка для фото-СТМ (рис. 1) состояла из сканирующего туннельного микроскопа («Explorer™», TopoMetrix Co., USA) и гониометра («Multiscop», Optrel GbR, Germany), по-

зволяющего независимо перемещать по окружности два лазера с угловой точностью 0,001 градуса. Образец размещался на стеклянной призме и освещался излучением газового гелий-неонового лазера с длиной волны 633 нм и выходной мощностью 5 мВт («красный лазер») и / или полупроводникового лазера с длиной волны 532 нм и выходной мощностью 6 мВт («зеленый лазер»). Лазеры были установлены таким образом, чтобы их излучение падало на границу раздела между поверхностью исследуемой пленки и воздушным туннельным зазором под углом полного внутреннего отражения. Использование такой геометрии, как было показано Смитом и Оуэнсом [2], уменьшает нагревание зонда СТМ лазерным лучом на два порядка величины по сравнению со случаем прямого освещения туннельного зазора. СТМ-изображения поверхности исследуемых пленок измерялись на воздухе в режиме постоянного тока в условиях включения и выключения лазерного облучения непосредственно в процессе сканирования. Зонды для СТМ изготавливались путем срезания платино-иридиевой проволоки диаметром 0,2 мм.

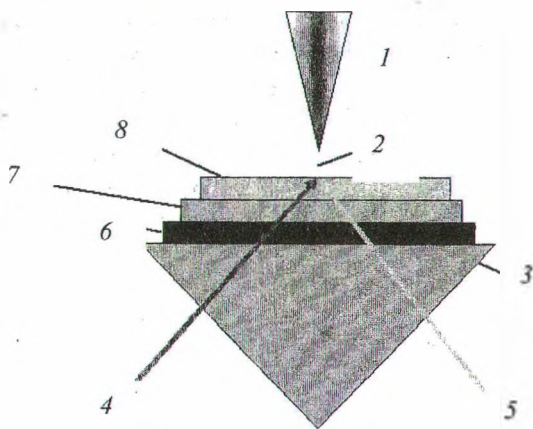


Рис. 1. Установка для фотоассистированной сканирующей туннельной микроскопии: 1 – зонд сканирующего туннельного микроскопа; 2 – туннельный зазор; 3 – призма; 4 – луч красного лазера; 5 – луч зеленого лазера; 6 – стеклянная подложка; 7 – слой ITO; 8 – исследуемая пленка

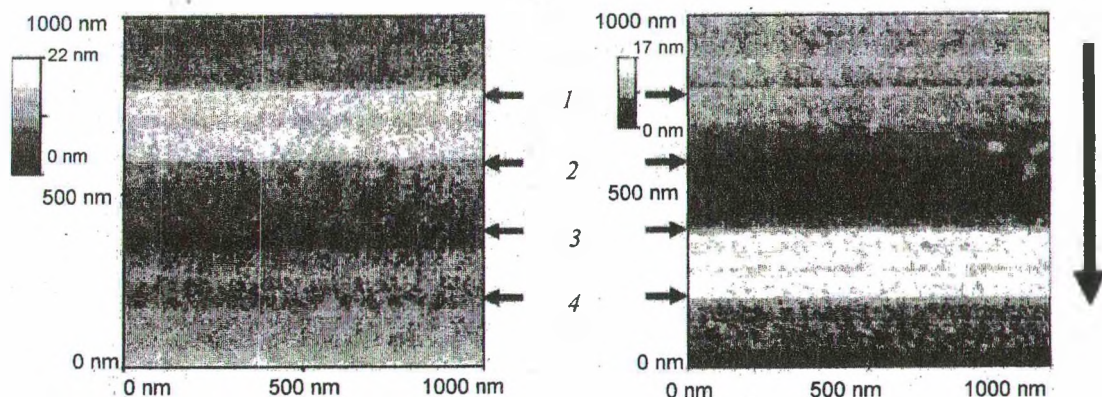


Рис. 2. Двумерные СТМ-изображения поверхности CuPc (слева) и PTCDI (справа). Вертикальной стрелкой обозначено направление сканирования. Красный лазер включается в точках 1 и выключается в точках 2, зеленый лазер – в точках 3 и 4 соответственно

Измеренные спектрофотометром SPE-CORD M40 (Carl Zeiss Jena, Germany) спектры оптического поглощения показали, что пленки CuPc поглощают свет с длиной волны 633 нм и практически не поглощают свет с длиной волны 532 нм, а пленки PTCDI и МЕН-PPV, напротив, поглощают свет с длиной волны 532 нм и практически не поглощают свет с длиной волны 633 нм.

2. Результаты и их обсуждение. На рис. 2 представлены СТМ-изображения поверхности пленок CuPc и PTCDI, полученные при включении и выключении поочередно красного и зеленого лазера в процессе сканирования поверхности зондом туннельного микроскопа. Рисунок показывает, что освещение на длине волны, поглощаемой пленкой, вызывает образование ступеньки на СТМ-изображении, в то время как освещение на длине волны, не поглощаемой материалом пленки, образование такой ступеньки не вызывает.

Были получены аналогичные СТМ-изображения пленки МЕН-PPV, измеренные при включении и выключении поочередно красного и зеленого лазера в процессе сканирования поверхности. На рис. 3 показано, что ступенька на СТМ-изображении образуется при освещении на длине волны света, поглощаемого пленкой, как и в случае СТМ-измерения пленки CuPc.

Такие же измерения, проведенные для подложки с покрытием из ИТО, но без органической пленки, показали отсутствие образования ступеньки на СТМ-изображении при обеих длинах волн. Следовательно, влияние освещения на СТМ-изображения исследуемых пленок не связано с процессами в стеклянной подложке, слое ИТО и элементах измерительной установки (в частности, пьезосканере и зонде СТМ). Селективность СТМ-изображений по

отношению к длине световой волны внешнего источника освещения указывает на то, что изменение СТМ-изображения при освещении связано с процессами, обусловленными поглощением света исследуемой пленкой.

Аналогичные измерения, проведенные при освещении образцов под углами, меньшими предельного угла полного внутреннего отражения света, а также при прямом освещении туннельного зазора без прохождения лазерных лучей через призму, показали образование ступенек на СТМ-изображении поверхности пленок обоих материалов при обеих используемых длинах волн, что может быть обусловлено тепловым расширением зонда СТМ за счет нагревания зонда при поглощении света. Таким образом, с технической точки зрения селективность СТМ-изображений поверхности исследуемых пленок к длине световой волны внешних источников излучения обеспечивается используемой геометрией полного внутреннего отражения света.

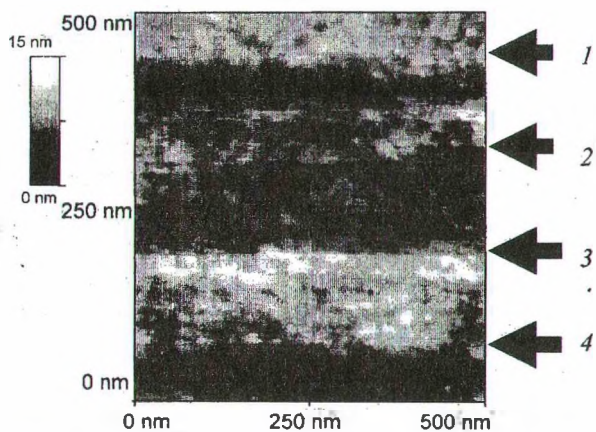


Рис. 3. СТМ-изображение поверхности МЕН-PPV. Красный лазер включается в точке 1 и выключается в точке 2, зеленый лазер включается в точке 3 и выключается в точке 4

Рассмотрим теперь возможные механизмы влияния освещения на СТМ-изображения поверхности исследуемых пленок. Во-первых, поглощение света приводит к переходу электронов в возбужденные состояния. При этом уменьшается высота туннельного барьера для этих электронов, что вызывает увеличение туннельного тока. Поскольку сканирующий туннельный микроскоп использовался в режиме постоянного тока, пьезосканер, управляемый цепью обратной связи, для поддержания туннельного тока неизменным должен отодвинуть зонд от поверхности на большее расстояние, что проявится на СТМ-изображениях в виде ступеньки на участках, соответствующих освещению образца светом с длиной волны, поглощаемой материалом образца. При этом туннельный ток можно описать следующим образом:

$$I_t = I_0 \exp\left\{-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2me[V_0 - V]}\right\}, \quad (1)$$

где I_0 – предэкспоненциальный множитель; d – ширина туннельного зазора; \hbar – постоянная Планка; m – масса электрона; e – заряд электрона; eV_0 – высота туннельного барьера; V – напряжение, прикладываемое между зондом и подложкой образца.

Энергия поглощенного излучения расходуется на перевод электронов в более высокое энергетическое состояние, соответственно уменьшается высота туннельного барьера для этих электронов. Тогда уравнение (1) переписывается в виде

$$I_t = I_0 \exp\left\{-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2me[V_0 - \Delta V - V]}\right\}, \quad (2)$$

где $e\Delta V$ – величина, на которую уменьшается туннельный барьер, равная поглощенной энергии. В связи с тем, что измерения проводились в режиме постоянного тока, уменьшение высоты туннельного барьера увеличивает туннельный ток, и обратная связь СТМ компенсирует это увеличение увеличением ширины туннельного зазора d . Увеличение ширины туннельного зазора от величины d_1 до величины d_2 показывается на СТМ-изображении как ступенька высотой

$$H = d_2 - d_1 = \frac{\hbar \ln(I_0/I_t)}{2\sqrt{2meV_0}} \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{\Delta V}{V_0} - \frac{V}{V_0}}} - \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{V}{V_0}}} \right\}, \quad (3)$$

Второй возможный механизм связан с тем, что исследуемые материалы имеют довольно высокое удельное электросопротивление и являются фотопроводящими. В том случае, когда электрическое сопротивление исследуемой пленки соизмеримо с сопротивлением туннельного зазора, напряжение, прикладываемое схемой управления СТМ между проводящей подложкой образца (слоем ИТО) и зондом, распределяется между исследуемой пленкой и туннельным зазором, включенными последовательно. Освещение фотопроводящей пленки уменьшает ее сопротивление и тем самым увеличивает ток в последовательной цепи, который равен туннельному току. Как и в случае описанного выше механизма, схема управления отодвинет зонд от поверхности, и на СТМ-изображении появится ступенька.

Этот эффект формирования ступеньки на СТМ-изображении можно описать количественно. В сканирующем туннельном микроскопе напряжение V прикладывается между зондом и подложкой образца. В случае проводящих образцов это напряжение с большой степенью точности равно напряжению на туннельном зазоре V_t . Если же используются высокоомные образцы, то сопротивление образца R может быть сравнимо с сопротивлением туннельного зазора. В этом случае напряжение V перераспределится между исследуемым образцом и туннельным зазором:

$$V_t = V - IR, \quad (4)$$

где I – ток в исследуемой пленке. Пленка и туннельный зазор соединены последовательно, поэтому туннельный ток I_t равен току в пленке I . Тогда (1) переписывается как

$$I_t = I_0 \exp\left\{-\frac{2d}{\hbar} \sqrt{2me[V_0 - (V - I_t R)]}\right\}. \quad (5)$$

Ширина туннельного зазора в СТМ, работающем в режиме постоянного тока, увеличивается в связи с уменьшением сопротивления R фотопроводящей пленки под действием внешнего излучения на величину

$$H = d_2 - d_1 = \frac{\hbar \ln(I_0/I_t)}{2\sqrt{2meV_0}} \times \left\{ \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{V}{V_0} + \frac{I_t(R - \Delta R)}{V_0}}} - \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{V}{V_0} + \frac{I_t R}{V_0}}} \right\}, \quad (7)$$

где d_2 – ширина туннельного зазора при сканировании под действием внешнего излучения; d_1 – ширина туннельного зазора при сканировании без внешнего излучения; ΔR – изменение сопротивления пленки под действием внешнего излучения.

Для идентификации механизма образования ступеньки нами были проведены измерения высоты ступеньки от величины туннельного тока для пленок CuPc (рис. 4). На рисунке показано, что увеличение величины туннельного тока ведет к увеличению высоты ступеньки. Кроме того, приведена теоретическая зависимость высоты ступеньки от туннельного тока, рассчитанная по формуле (7). Расчеты проведены с использованием значений $V_0 = 4,5$ В, $R = 1 \cdot 10^7$ Ом, $\Delta R = 5,1 \cdot 10^7$ Ом. Уравнение (7) демонстрирует, что при увеличении туннельного тока высота ступеньки на СТМ-изображении увеличивается, это соответствует экспериментальным данным. Следовательно, в пленках CuPc причиной возникновения ступеньки на СТМ-изображении при освещении на длине волны, поглощаемой пленкой, является то, что исследуемый материал имеет довольно высокое удельное электросопротивление и является фотопроводящим.

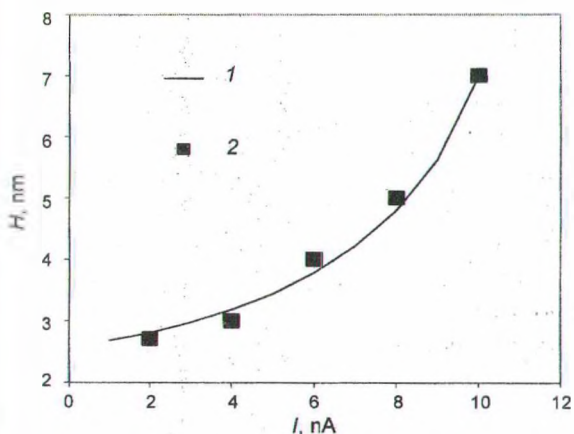


Рис. 4. Зависимость высоты ступеньки от величины туннельного тока на СТМ-изображениях для тонкой пленки CuPc. Линия 1 – теоретическая кривая; точки 2 – экспериментальные точки

Аналогичные измерения для пленки МЕН-PPV показали обратную зависимость, т. е. увеличение величины туннельного тока ведет к уменьшению высоты ступеньки (рис. 5). Следовательно, в этом материале основным механизмом формирования ступеньки является уменьшение высоты туннельного барьера при поглощении света, что вызывает увеличение туннельного тока.

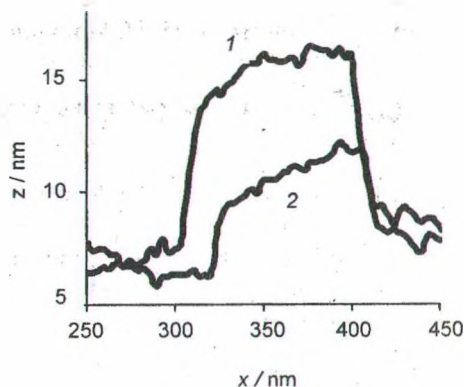


Рис. 5. Ступеньки на фотоСТМ-изображениях пленки МЕН-PPV при значениях туннельного тока 1 нА (кривая 1) и 6 нА (кривая 2)

Заключение. Таким образом, обнаружено влияние освещения на СТМ-изображения поверхности органических тонких пленок. Это влияние проявляется в виде увеличения вертикальной координаты точек на участках изображения (образование ступеньки), полученных при освещении пленок светом с длиной волны, поглощаемой материалом пленки. Показано, что в пленках органических полупроводников МЕН-PPV, РТСДИ и CuPc наблюдается селективность эффекта по отношению к длине волны. Образование ступеньки на СТМ-изображении пленки органического полупроводника при освещении лазером может быть объяснено уменьшением высоты туннельного барьера или фотопроводимостью пленки, а не обуславливается фотопроцессами в подложке или зонде микроскопа. Установлены основные механизмы образования ступеньки для пленок CuPc и МЕН-PPV. Проведенные исследования позволяют сделать вывод о возможности осуществления на практике локального химического анализа органических нанокompозитных пленок в наноразмерном масштабе.

Авторы благодарят Германское министерство образования и исследований (Bundesministerium für Bildung und Forschung) за финансовую поддержку работы (грант BLR03/002), а также профессоров Дитера Неера (Потсдамский университет) и Юргена Рабе (Берлинский университет Гумбольдта) за полезное обсуждение.

Литература

1. Grafström S. // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 91. – P. 1717–1753.
2. Smith D. A., Owens R. W. // Appl. Phys. Lett. – 2000. – V. 76. – P. 3825–3827.