А.Е. Почтенный, вед. науч. сотрудник; А.Н. Лаппо, аспирантка; П. Карагеоргиев, зав. лабораторией

ФОТОАССИСТИРОВАННАЯ СКАНИРУЮЩАЯ ТУННЕЛЬНАЯ МИКРОСКОПИЯ ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ И N, N-ДИМЕТИЛДИИМИДА ПЕРИЛЕНТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

Photoassisted scanning tunneling microscopy combines the high spatial resolution of STM with energy selectivity of optical spectroscopy and can be used in nanoscale phase analysis. We present in this report the photoSTM investigation results of N,N'-bismetyl-perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide and copper phthalocyanine thin films. The illumination influences selectivity on the STM images of the film surfaces. Light with wavelength corresponded to absorption area of film material causes the step formation on the STM image. It is shown that these steps are providing by photoprocesses in investigated films but not by thermal expansion of STM tip or by photoprocesses in substrate. The selectivity of step formation to light wavelength allows using this effect for nanoscale phase analysis of composite films.

Введение. Поликристаллические пленки органических полупроводников фталоцианина меди (CuPc) и N,N-диметилдиимида перилентетракарбоновой кислоты (PTCDI) применяются при разработке таких элементов органической электроники, как газовые сенсоры, солнечные элементы и светоизлучающие диоды [1, 2]. В настоящее время широко используются не только однокомпонентные материалы, но лопированные частицами другого органического или неорганического вещества органические полупроодники. Такие композиционные материалы используются главным образом в виде тонких пленок и обладают свойствами. свойств однокомпонентных отличными от материалов [2]. При этом важной харакполучаемых пленок теристикой является взаимное размещение агрегатов одной составляющей в другой. Для анализа таких композиционных материалов весьма перспективно использование методов сканирующей зондовой микроскопии [3]. Целью настоящей работы является выяснение возможностей фотоассистированной сканирующей туннельной микроскопии для локального анализа химического состава поверхности молекулярных композиционных материалов.

1. Методика эксперимента. Для данного исследования были получены два вида образцов – однокомпонентные пленки и мультикомпонентные пленки на основе органических полупроводников РТСDI и СиРс. При этом для исследования были получены два типа мультикомпонентных пленок: а) композитные пленки голщиной 50 нм СиРс – РТСDI с массовым соотношением компонент 1:1 в распыляемой мишени; б) гетероструктуры СиРс – РТСDI и РТСDI – СиРс с толщиной каждого органического слоя 50 нм.

Однокомпонентные пленки РТСDI и СиРс и гетероструктуры на их основе были получены методом термического распыления в вакууме на подложки со слоем окисла индий олова (ITO). Композитные пленки толщиной 50 нм CuPc – РТСDI были получены методом лазерного распыления в вакууме. Осаждение исследуемых пленок проводилось в вакуумной камере универсального вакуумного поста ВУП-5 при остаточном давлении не более ~5.10⁻³ Па.

Спектры поглощения в видимой области были получены на спектрофотометре SPECORD M40.

Фото-СТМ измерения были получены на микроскопе, который представлял модификацию эллипсометра Multiscop и сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) Topometrix Explorer. Для этих целей эллипсометр был снабжен, в дополнение к имеющемуся гелийнеоновому лазеру с длиной волны 633 нм, полупроводниковым лазером с длиной волны 532 нм, что позволило проводить фотовозбуждение на указанных длинах волн попеременно или одновременно. Установленная на эллипсометре туннельная головка от зондового микроскопа Topometrix Explorer позволила измерять туннельные токи в условиях фотовозбуждения на указанных выше двух длинах волн.

2. Результаты и их обсуждение. Спектроскопические исследования показали (рис. 1), что CuPc, фотопроводящий органический полупроводник р-типа, имеет максимум поглощения в видимой области спектра в окрестности 690 нм. РТСDI, фотопроводящий органический полупроводник п-типа, имеет максимум поглощения в видимой области спектра в окрестности 500 нм.

На рис. 2 приведено СТМ-изображение поверхности в условиях фотовозбуждения в пленке ITO при освещении зеленым и красным лазером. Установлено, что фотовозбуждение как на длине волны 520 нм, так и на длине волны 633 нм не оказывает воздействия на СТМ-изображение пленки ITO.







Рис. 2. СТМ-изображение процессов фотовозбуждения в пленке ITO под действием зеленого и красного лазеров

При исследовании пленок СиРс установлено, что включение/выключение фотовозбуждения на длине волны 633 нм приводит к образованию выступов на СТМ-изображении. Включение/выключение фотовозбуждения на длине волны 532 нм не оказывает влияния на СТМ-изображение (см. рис. 3). При исследовании пленок РТСDІ установлено, что включение / выключение фотовозбуждения на длине волны 532 нм приводит к образованию выступов на CTMизображении. Включение/выключение фотовозбуждения на длине волны 633 нм не оказывает влияния на СТМ-изображение (см. рис. 4). Иначе говоря, СТМ-изображение изменяется только при фотовозбуждении на длине волны, соответствующей области поглощения пленки органического полупроводника. Следовательно, изменение СТМ-изображения при фотовозбуждении обусловлено не тепловым расширением зонда, а фотопроцессами в пленках органических полупроводников.



Рис. 3. Фото-СТМ измерение однокомпонентной пленки СиРс при освещении красным и зеленым лазером





На рис. 5 приведено СТМ-изображение гетероструктуры ITO-PTCDI-CuPc при освещении лазерами с длиной волны 532 нм и 633 нм. Изображения показывают, что при фотовозбуждении на длине волны, соответствующей области собственного поглощения CuPc и PTCDI слоев гетероструктуры, на СТМ-изображении гетероструктуры появляются выступы.







Рис. 6. Фото-СТМ изображение CuPc – РТСDI нанокомпозитной пленки при освещении красным и зеленым лазером

При исследовании композитных пленок установлено (рис. 6), что включение / выключение фотовозбуждения как на длине волны 633 нм, так и на длине волны 532 нм приводит к образованию выступов на СТМ-изображении. Это связано с тем, что концентрация обеих компонент в композите выше порога протекания. Полученные результаты согласуются с результатами и выводами, полученными для однокомпонентных пленок.

Заключение. Изменение сопротивления пленки органического полупроводника при освещении лазером объясняется фотопроводимостью или термическим расширением пленки, а не обуславливается фотопроцессами в подложке или зонде микроскопа. Показано, что в пленках органических полупроводников, фталоцианине меди и N,N-диметилдиимиде перилентетракарбоновой кислоты наблюдается селективность эффекта по отношению к длине волны. Проведенные исследования позволяют сделать вывод о возможности осуществления на практике локального химического анализа органических нанокомпозитных пленок в наноразмерном масштабе.

Литература

1. Forrest S.R. Ultrathin organic films grown by organic molecular beam deposition and related techniques // Chem. Rev. - 1997. - Vol. 97. -P. 1793-1896.

2. Симон Ж., Анре Ж.-Ж. Молекулярные полупроводники. – М.: Мир, 1988.

3. Stukalov O.M., Misevich A.V., Pochtenny A.E. Influence of thickness, composition, substrate and annealing conditions on morphology of nanostructured copper phthalocyanine based films // Phys. Low-Dim. Struct. - 2001. - Vol. 3/4. - P. 205-215.

4. Grafstroem S. Photoassisted scanning tunneling microscopy // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 91, № 4. – P. 1717–1753.

5. Pochtenny A.E., Stukalov O.M., Mironov V.L., Volgunov D.G. Application of photoassisted STM for investigation of local photoconductivity of thin phthalocyanines films // Phys. Low-Dim. Struct. – 2002. – Vol. 5/6. – P. 121–127.