

银(110)表面芘有序薄膜电子态的研究*

黄寒¹ 严欣澂^{1,2} 毛宏颖¹ 陈桥³ 钱惠琴¹
张建华¹ 李海洋¹ 何丕模¹ 鲍世宁¹¹ 浙江大学物理系, 杭州 310027; ² 浙江教育学院, 杭州 310012;³ School of Chemistry and Ultrafast Photonics Collaboration University of St. Andrews, UK)

摘要 运用紫外光电子能谱(UPS)和低能电子衍射(LEED)技术,对银(110)表面上有机分子芘(perylene)的生长进行了研究.有机分子价带的4个特征峰分别位于费米能级以下3.5、4.8、6.4和8.5 eV处.当有机薄膜约为单分子层(厚度为0.3 nm)时,芘在银(110)表面上形成C(6×2)的有序结构.角分辨紫外光电子能谱(ARUPS)的测量显示:在界面处的芘分子平面平行于衬底.芘在银(110)表面稳定性很高,随着对衬底加热,有机材料发生脱附,在140℃以下没有观察到分解现象.

关键词: 有机半导体材料, 紫外光电子能谱, 结构和电子结构

中图分类号: O647

有机半导体材料薄膜具有潜在的应用前景,近年来受到众多学者的关注^[1-4].芘(perylene)为轴对称分子,该分子由4个苯环组合而成,中间形成稠环.典型的 π 共轭电子体系决定了分子的价带电子结构.由于其相对较高的光、热耐久性以及优越的光电性能,使芘可以用来作为有机光电材料.目前,有关芘在有机光导体(OPCs)、有机太阳能电池等方面的应用都在探索中.

在无机衬底上受控生长有机半导体材料,为产生具有新颖电子性质的有机半导体器件提供了一种可能^[5-6].在大多数有机光电器件的混合结构中都存在“有机-有机”、“有机-无机”和“无机-无机”等界面^[5].在一些存在电子供给层和载流子传输层界面的双层有机光导体中,界面的电子性质可能对电荷传输和电荷分布产生重大影响.所以,了解界面对有机半导体的光敏性能的影响是解决有机半导体器件性能的关键.

金属表面的有机材料的行为主要依赖于有机物分子本身的特性.迄今为止,绝大多数对“有机-金属”界面的研究来自于衬底上的无序有机吸附层^[7-11],所得的信息不能精确地反映界面处的性质.在不同衬底上构建有序的有机吸附层,从而可以精确地获得许多有关有机吸附层与衬底之间相互作用的信

息.研究证明:有序的有机吸附层结构对于提高界面性质的稳定性是一种有效的途径.因此,对有序的有机吸附层结构和电子态的研究,无论对基础研究还是应用研究都是非常重要的.

随着有机分子芘在银和金表面上沉积厚度的增加,一般会从亚单层时的各向同性的无序结构向高度有序的单分子层演化^[12-14].本文将研究芘在银(110)表面生长过程中吸附层结构从无序到有序的转化,用角分辨紫外光电子能谱(ARUPS)和紫外光电子能谱(UPS)重点对有序吸附层进行研究和对从有序的单分子层到多分子层演化的研究.

1 实验

采用ADES-400型角分辨电子能谱仪(英国VG公司),超高真空室内压强低于 3×10^{-8} Pa.该装置已在相关文献中作过介绍^[12].仪器备有氩离子溅射枪、低能电子衍射(LEED)仪、紫外光源和半球形偏转能量分析器(SDA)等.在超高真空室内通过旋转半球电子能量分析器和样品可进行ARUPS测量.经过氩离子轰击(1 000 eV, 15 min)和退火(750 K)多次循环处理,获得清洁有序的银(110)晶面.有机半导体材料置于可以直接电流加热的钼舟中,有机材料层芘的沉积厚度由石英晶体振荡测厚仪测

定. UPS 测量用 HeI(21.2 eV)作紫外光源,分辨率为 0.05 eV. 样品上加 -5.0 V 的偏压以保证能观察到低能端的截止边. 样品温度由固定于样品上的热电偶测定.

2 结果与讨论

图 1 给出了银(110)表面上沉积不同厚度芘的 UPS 谱线. 图中最底部的一条 UPS 能谱采集自清洁的银(110)表面,它清晰地显示出衬底价带结构的特征,在结合能为 4~8 eV 之间谱峰为衬底的 *d* 电子带.

随着有机薄膜覆盖度的增加,可以观察到银的特征谱峰逐渐减弱,同时反映芘分子价带电子结构的特征谱峰的强度逐渐增加. 由于来自芘的许多特征谱峰位于费米能级以下 4~8 eV 之间,与银衬底的 *d* 价电子带结构重叠,它们的位置与强度的变化较难确定,而其他能量区域的谱峰位置与强度的变化就比较清楚. 当薄膜厚度为 0.1 nm 时,在 2.7 eV 处出现一谱峰. 随着芘覆盖度的增加,该谱峰的强度随之增强,而谱峰位置向较高的结合能端移动. 在银(110)表面上沉积了芘后,8.5 eV 处也出现了与芘分子有关的谱峰,该谱峰的强度随着芘覆盖度的增加而增加,而其位置基本没有变化. 当芘的厚度超过 2 nm 时,UPS 谱线基本不再变化. 这时来自银衬底的价带特征几乎完全消失,说明金属表面被完全覆盖,谱线显示的是典型的多层芘的价电子特征,这些特征谱峰分别位于结合能 3.5、4.8、

6.4、8.5 eV 处(见图 1 中的谱峰 a、b、c、d).

图 1 的右半部分给出了银(110)表面上沉积不同厚度芘后的二次电子的截止位置,据此可获得功函数的变化情况. 对应薄膜的厚度 0、0.1、0.3、1、2、4、7 nm,二次电子的截止位置分别为 16.7、16.8、16.9、17.0、17.1、17.2、17.2 eV,相应的功函数分别为 4.4、4.3、4.2、4.1、4.0、3.9、3.9 eV. 随着芘覆盖度的增加,功函数的不断减小,说明了在沉积开始时偶极层的形成与有机分子的极化有关. 饱和值 3.9 eV 则代表了芘薄膜的功函数. 在有机半导体和金属界面上,这样的功函数变化是很典型的^[15].

气相芘的光电子谱峰分别位于 7.0、8.5、8.7、8.9、9.3、10.4、11.2 和 12.3 eV,其中 7.0、8.7、9.3、10.4、12.3 eV 处谱峰的强度最强^[16]. 根据半经验计算,气相芘分子位于 10.4 eV 的谱峰对应于分子中具有 π 特性的环形电子轨道;位于 8.7、9.3、12.3 eV 处的特征峰主要对应于分子中具有 σ 特性的 C-C 轨道;位于 7.0 eV 处的特征峰不能将其单独归因于某一功能团,它起源于芘分子所有苯环的相互作用,它是具有 π 键特征的分子轨道,是芘分子的最高占据分子轨道(HOMO)^[16].

多分子层的紫外光电子能谱研究结果主要反映的是芘分子的轨道特性,鉴于银(110)表面上多层芘薄膜的功函数为 3.9 eV,可以认为在银(110)表面上,芘分子位于 3.5、4.8、6.4、8.5 eV 的特征峰与气相的芘分子位于 7.0、8.7、9.3、10.4、12.3 eV 的特征峰分别来源于相同的轨道. 位于 6.4 eV 的峰属于具有 π 特性的环形轨道,而位于 4.8 和 8.5 eV 处的峰主要属于具有 σ 特性的 C-C 轨道. 最高占据分子轨道(HOMO),即 3.5 eV 的峰,反映银表面上芘价带顶,它的电子结构决定了有机材料的半导体特性.

在有机半导体材料和金属的界面处,吸附层与衬底之间发生了相互作用. 存在这种相互作用的证据就是随着有机薄膜覆盖度的增加谱峰的结合能的移动. 当薄膜厚度为 0.1 nm 时,芘分子的 HOMO 在 2.7 eV 处. 随着芘覆盖度的增加,该谱峰的位置移至 3.5 eV 处. 当薄膜厚度为 0.1 nm 时,谱峰反映的是有机分子和金属界面处的电子态特性;随着有机薄膜覆盖度的增加,谱峰反映的是多层有机分子本身的电子态特性. 芘分子的 HOMO 轨道随着有机薄膜覆盖度的增加向高的结合能端移动的现象表明:在界面处衬底的银原子和与此特征峰相关联的分子轨道的相互作用,引起了此轨道的重组.

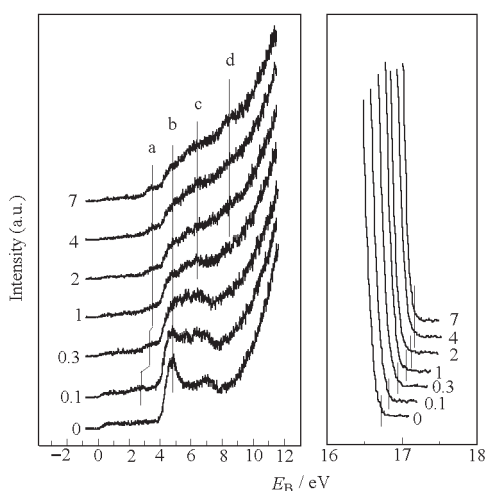


图 1 银(110)表面上沉积不同厚度芘的 UPS 谱

Fig. 1 UPS from Ag(110) covered with perylene

The thickness of perylene film is 0, 0.1, 0.3, 1, 2, 4 and 7 nm respectively; the incidence angle is 30°, and the electrons are collected in the surface normal.

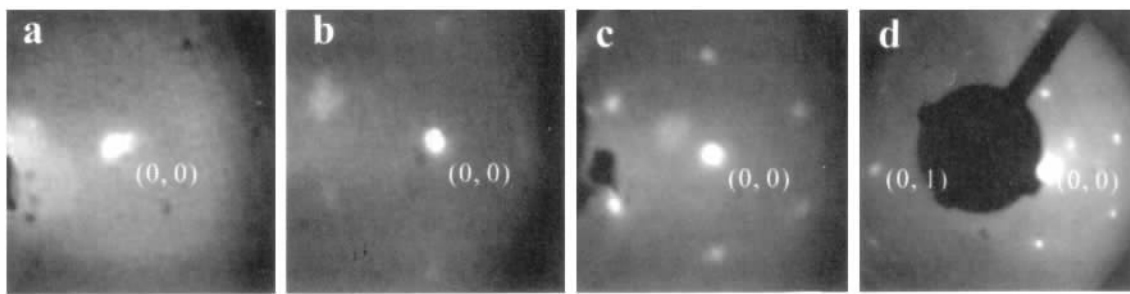


图 2 芘分子在银(110)表面上不同覆盖度下的 LEED 图像

Fig. 2 The LEED pattern of Ag(110) covered with perylene

a to c the LEED images near (0, 0) spot with the thickness of perylene film being 0. 1, 0. 2, 0. 3 nm (close to a monolayer) respectively; The beam energy is 29 eV; d taken same as c shows the whole screen with moving (0, 0) spot to the center of the screen.

图 2 给出了芘有机分子在银(110)表面上不同覆盖度下的 LEED 图像。(0, 0)点附近的 LEED 图像是从芘覆盖度很低的情况下开始记录的。芘覆盖度低的表面的 LEED 图像在(0, 0)点附近是漫射的圆晕状结构(图 2a)。当覆盖度逐渐增加, 圆晕状变成了圆环状的漫射斑(图 2b)。当厚度相当于一个单分子层时(对应于一个饱和的单分子层, 厚度大约为 0.3 nm), 圆环蜕变为一些反映有序结构的单独的点(图 2c)。图 2d、2c 在相同厚度时拍摄, 但图 2d 将(0, 0)点向屏幕中心移动, 以便可以同时显示衍射图像的分数点和整数点。显然, 有机半导体材料芘在银(110)表面上厚度相当于一个单分子层时, 形成了有序的重构。根据图 2d, 重构可以确定为 $C(6 \times 2)$ 。图 3a 给出了银(110)表面吸附的芘分子的 LEED 图像的草图, 图 3b 则给出了该有序结构的一种可能构型。

当芘的覆盖度很低时, 在(0, 0)点附近的 LEED 图像只是漫射的圆晕状结构, 随着覆盖度的增加, 也只能观察到一个环状漫射斑。因此, 在芘的覆盖度低于一个单分子层时, 银(110)表面上的有机半导体材料不存在长程有序结构, 但不排除短程的有

序结构。环状漫射斑的半径的大小相当于有序表面的两个斑点之间的距离。事实上, 随着覆盖度的增加, LEED 斑点就出现在环上。我们认为在低覆盖度条件下, 银(110)表面上的芘局部结构应该与覆盖度为单分子层时的有序结构相同。当然, 各个局部的芘结构之间并没有关联。这种关联在芘的覆盖度接近一个单分子层时才形成。

图 4 为芘的覆盖度为一个单分子层时的 ARUSP 谱图。覆盖度为一个单分子层时, 衬底的特征价带结构不可忽略, 除了 a 和 d 峰, 与芘有关的特征谱峰明显受到银衬底 d 带的影响。因此在图 4 中, 仅记录了位于 2.7 eV 处的 a 峰伴随出射角和入射角的变化。图 4 的入射平面沿银(110)表面上的 $[\bar{1}10]$ 晶向, 光电子的出射方向在入射面内。图 4a、4b 分别固定了出射角和入射角, 然后改变入射角和出射角。在图 4a 中, a 谱峰的强度随着入射角的增加而增加, a 谱峰联系着芘的 HOMO, 它是由芘的所有苯环的相互作用引起的, 它的极化方向垂直于芘分子平面。ARUPS 的结果显然表明有机分子的平面是平行于银衬底的。事实上, a 谱峰强度在入射角为 50° 时达到最大值。入射角超过 50° 时, a 谱峰



图 3 银(110)表面上 $C(6 \times 2)$ LEED 再构图像(a)和芘分子的可能吸附结构(b)

Fig. 3 A sketch map of the LEED pattern (a) and a configuration of the perylene molecules on Ag(110)(b)

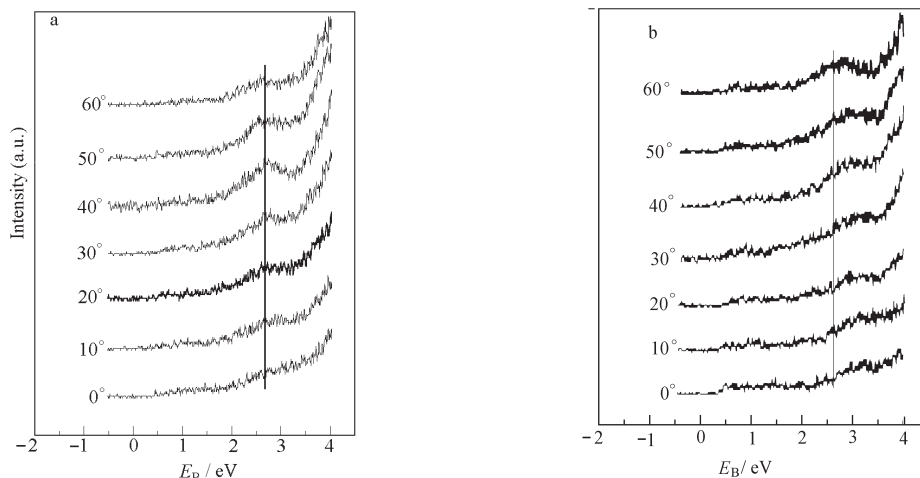


图4 芘分子覆盖层为一个单分子层时的 ARUPS 能谱

Fig. 4 ARUPS spectra from an organic overlayer with a thickness of 1.0 monolayer recorded with a fixed emission angle at 30°(a); recorded with a fixed incidence angle at 30°(b)

的强度没有增加反而有所减弱,是由于进一步增大入射角时,衬底单位面积上入射光强度的减小.在图4b中,a谱峰的强度也随出射角的增加而增加,显然,来自芘 HOMO 的光电子发射方向偏离银(110)表面法线的方向比较大.

入射平面沿银(110)表面上[001]晶向的 ARUPS 结果与沿 $[\bar{1}10]$ 晶向的情况相似,本文没有显示入射平面沿[001]晶向的 ARUPS 结果.由于 ARUPS 能谱不能够给出银(110)表面上芘的分子轨道关于衬底方位角的依赖关系,因此,ARUPS 能谱仅仅指出了有机分子平面平行于银衬底表面.要

完全确定分子的取向的确如图3b所示,尚没有充分证据.

图5给出了银(110)表面上多层芘薄膜在不同温度下的 UPS.光电子在表面法线方向收集,紫外光入射方向与表面法向成30°角.芘的4个特征峰(见a、b、c、d所示)在3~9 eV之间,随着衬底的加热,它们的强度逐渐减弱,但能量位置不变.谱峰强度的减弱是由于芘的脱附.显然,随着衬底温度的升高,芘在银(110)表面上并没有发生分解,有机分子芘在银(110)表现出很高的热稳定性.当衬底温度高于140 °C时,所有来自芘的特征峰全部消失了.此时,UPS 能谱上除金属以外的谱峰来自于一些碳氢化合物,这些碳氢化合物应该是芘分解的产物.二次电子截止边的变化也说明了芘在加热衬底时发生的脱附和分解,见图5的右边部分.芘的脱附造成了功函数增加^[17].芘脱附后,功函数仍低于清洁表面上的数值,正是由于衬底表面上残存有芘分解的碳氢化合物.

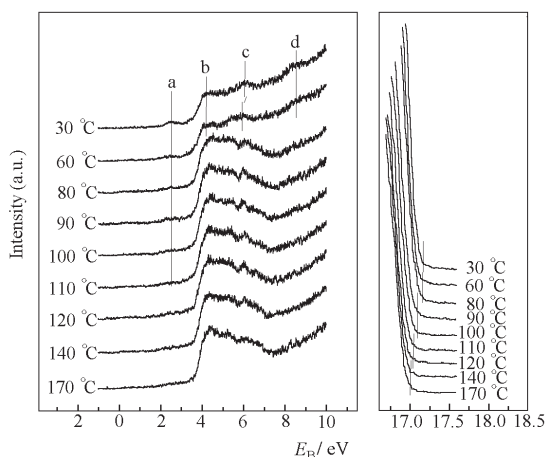


图5 银(110)表面上多层薄膜在不同温度下的 UPS 能谱

Fig. 5 The UPS spectra evolution as a function of the temperature

The spectra were collected in the surface normal with an incident angle of 30°.

3 结论

根据 UPS 的测量,在银(110)表面上有机分子芘的4个出射特征峰分别位于费米能级以下3.5、4.8、6.4和8.5 eV处.在银(110)表面上,芘的单分子层形成C(6×2)有序结构.ARUPS的测量表明:界面附近的芘分子的平面平行于衬底.芘分子在银(110)表面上热稳定性很高,低于140 °C没有观察到芘的分解.

References

- 1 Burroughes, J. H. ; Bradley, D. D. C. ; Brown, A. R. ; Marks, R. N. ; Mackay, K. ; Friend, R. H. ; Burns, P. L. ; Holmes, A. B. *Nature*, **1990**, **347**: 539
- 2 Choong, V. E. ; Mason, M. G. ; Tang, C. W. ; Gao, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, **72**: 2689
- 3 He, P. ; Au, F. C. K. ; Wang, Y. M. ; Cheng, L. F. ; Lee, C. S. ; Lee, S. T. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, **76**: 1422
- 4 Lu, P. ; Hong, H. ; Cai, G. ; Djurovich, P. ; Weber, W. P. ; Thompson, M. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**: 7480
- 5 Unwin, P. J. ; Onoufriou, D. ; Cox, J. J. ; Mulcahy, C. P. A. ; Jones, T. S. *Surf. Sci.*, **2001**, **482-485**: 1210
- 6 Park, S. ; Kampen, T. U. ; Kachel, T. ; Bressler, P. ; Braun, W. ; Zahn, D. R. T. *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, **190**: 376
- 7 Glockler, K. ; Seidel, C. ; Soukopp, A. ; Sokolowski, M. ; Umbach, E. ; Bohringer, M. ; Berndt, R. ; Schneider, W. D. *Surf. Sci.*, **1998**, **405**: 1
- 8 Kendrick, C. ; Kahn, A. *J. Crystal Growth*, **1997**, **181**: 181
- 9 Unwin, P. L. ; Mulcahy, C. P. A. ; Jones, T. S. *Surf. Sci.*, **2001**, **482-485**: 1222
- 10 Chizhov, I. ; Kahn, A. ; Scole, G. *J. Crystal Growth*, **2000**, **208**: 449
- 11 Hirose, Y. ; Wu, C. I. ; Aristov, V. ; Soukiassian, P. ; Kahn, A. *Appl. Surf. Sci.*, **1997**, **113/114**: 291
- 12 He, P. ; Zhang, H. J. ; Li, B. ; Zhuang, Y. Y. ; Wu, Y. ; Bao, S. N. ; Li, H. Y. ; Zhang, X. S. ; Xu, Y. B. *Chin. Phys. Lett.*, **2001**, **18**: 97
- 13 Seidel, C. ; Ellerbrake, R. ; Gross, L. ; Fuchs, H. *Phys. Rev. B.*, **2000**, **64**: 195418
- 14 Lu, B. ; Zhang, H. J. ; Li, H. Y. ; Bao, S. N. ; He, P. *Phys. Rev. B.*, **2003**, **68**: 125410
- 15 He, P. ; Wong, S. D. ; Lee, C. S. ; Lee, S. T. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **79**: 1561
- 16 Boschi, R. ; Murrell, J. N. ; Schmidt, W. *Faraday discussion of Chemical Society*, **1972**, **54**: 116
- 17 Yang, F. ; Yang, X. G. ; Wu, Y. *Phys. B*, **2003**, **334**: 244

The Electronic States of Ordered Thin Film of Perylene on Ag (110) *

Huang Han¹ Yan Xin-Cheng^{1,2} Mao Hong-Ying¹ Chen Qiao³ Qian Hui-Qin¹ Zhang Jian-Hua¹
Li Hai-Yang¹ He Pi-Mo¹ Bao Shi-Ning¹

(¹ Physics Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027; ² Zhejiang Educational Institute, Hangzhou 310012;

³ School of Chemistry and Ultrafast Photonics Collaboration University of St. Andrews, UK)

Abstract The growth of perylene on Ag (110) has been studied by the ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS) measurements and the low-energy electron diffraction (LEED). Four emission features from perylene are located at 3.5, 4.8, 6.4 and 8.5 eV below the Fermi level respectively. An ordered structure of C(6 × 2) can be observed when the organic film is about one monolayer (0.3 nm thickness). The angle-resolved ultraviolet photoemission spectroscopy (ARUPS) measurements show that the molecules of perylene near the interface are parallel to the substrate. The desorption of the organic material occurs with warming the substrate, but the perylene molecules are stable on Ag(110) surface, no decomposition is observed below 140 °C.

Keywords: Organic semiconductor material, Ultraviolet photoemission spectroscopy, Structure and electronic structure