

# OPCOT 在 Ru(0001) 表面上的紫外光电子能谱研究\*

吕 斌<sup>1)</sup> 吕 萍<sup>2)</sup> 施申蕾<sup>1)</sup> 张建华<sup>1)</sup> 唐建新<sup>1)</sup> 楼 辉<sup>2)</sup> 何丕模<sup>1)</sup> 鲍世宁<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> 浙江大学物理系, 杭州 310027)

<sup>2)</sup> 浙江大学化学系, 杭州 310027)

(2002 年 1 月 7 日收到, 2002 年 3 月 18 日收到修改稿)

采用紫外光电子能谱, 研究了新型有机发光材料八芳基环辛四烯(OPCOT)在金属 Ru(0001)表面上的电子结构, 以及它们之间的相互作用. 位于费米能级以下 4.3, 6.9, 9.3 和 11.4 eV 处的 4 个谱峰分别来自于 OPCOT 材料中苯环的  $\pi_{CC}$ ,  $\sigma_{CC}$ ,  $\sigma_{CH}$  和  $\sigma_{HH}$  轨道, 位于 3.0 eV 处的谱峰反映了 8 个苯环聚合后具有  $\pi$  轨道特性的 C—C 键. OPCOT 材料的价带顶位于费米能级以下 2.5 eV 处, OPCOT 材料在 Ru(0001)表面上的功函数为 3.95 eV. 150 °C 以下, OPCOT 材料可以在 Ru(0001)表面稳定存在. 随温度的升高, OPCOT 材料主要以脱附的形式减少.

关键词: 八芳基环辛四烯, 光电子能谱, 价电子结构, 脱附

PACC: 8230, 8265, 6820

## 1. 引 言

有机材料发光具有亮度高、效率高、发光波长易调、易于制造和衬底材料选择面广等特点, 在大面积平面发光显示领域有良好的应用前景. 近年来, 在发展有机发光器件(OLED)方面的研究工作受到了广泛的重视<sup>[1-3]</sup>. OLED 器件一般由阳极、空穴传输层(HTL)、有机发光层(EML)、电子传输层(ETL)和阴极组成. 一个有机发光器件包含了阳极/空穴传输层、空穴传输层/有机发光层、有机发光层/电子传输层、电子传输层/金属(阴极)等各类界面. 众多的关于有机发光器件的研究表明: 有机发光材料的电子态和器件的界面特性对器件的性能和寿命有着决定性的影响, 因此深入研究这些材料的表面及界面性质, 对于阐明器件的失效机理和进一步提高发光器件的寿命、发光效率以及热稳定性具有重要意义. 有机发光材料比较丰富, 有聚乙烯吡唑(PVK)、聚对苯乙炔(PPV)等. 空穴传输材料有芳香胺类如“N,N'-二苯基-N,N'-"双(3-甲基苯基)-, -1,1'-联苯-4,4'-二胺(TPD)等. 在研究空穴传输材料方面的种种努力, 使得这些材料在热稳定性以及传输特性上有了很大提高<sup>[3-8]</sup>. 相比而言, 在电子传输材料方面的研

究要少得多. 对于电子传输材料, 一般希望它有较宽的能隙, 这样就可以制造各种发光颜色的有机发光器件. 作为电子传输材料的有机小分子 Alq<sub>3</sub>(8-羟基喹啉铝)已被人们广泛接受, 其能隙宽度适合制造红色到绿色波长的有机发光器件, 若用于制造蓝色有机发光器件, 则能隙太小. 全彩显示的一个基本要求就是红色、绿色和蓝色三色发光齐全. 因此寻求效率高、热稳定性好的蓝色发光电子传输材料受到了人们广泛的关注. 最近研究的焦点主要集中在合成具有良好的热稳定性和形态稳定性以及有较宽能隙的环辛四烯衍生物(COT)材料上.

环辛四烯衍生物作为电子传输材料, 具有相当宽的能隙(大于 3 eV), 这就使得制造蓝色有机发光器件成为可能<sup>[9-13]</sup>. 八芳基环辛四烯(OPCOT)是环辛四烯衍生物中结构比较简单的一种, 有很高的对称性. 其分子结构式如图 1 所示. 结构简单、对称性高的 OPCOT 分子在沉积过程中有可能形成有序, 这为制造结构有序的有机发光器件提供了可能. 本文采用角分辨紫外光电子能谱(ARUPS)对 Ru(0001) OPCOT 界面进行了分析, 研究结果有助于了解其发光机理, 为提高器件的发光效率和热稳定性提供更多的信息.

\* 国家自然科学基金(批准号: 10074054 和 20074032)和国家高技术研究发展规划(批准号: 863-416-3.4.6)资助的课题.

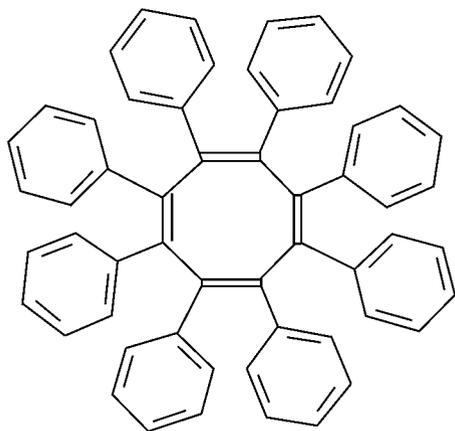


图 1 OPCOT 材料的结构示意图

## 2. 实 验

本实验是在浙江大学的 ADES400 型角分辨电子能谱仪(英国 V. G. 公司)上完成的. 实验使用直径为 8mm, 厚度为 2mm 的圆形 Ru(0001) 单晶作为衬底, 经过机械和化学抛光, 并在超高真空中用  $\text{Ar}^+$  轰击和高温退火多次循环处理, 其晶面的清洁有序度经过俄歇电子能谱(AES)和低能电子衍射(LEED)检测<sup>[16-19]</sup>.

OPCOT 材料通过自制的蒸发源蒸发到 Ru(0001) 衬底, 其沉积厚度由置于衬底附近的石英晶体振动频率测厚器测定. 实验中系统本底真空均优于  $8 \times 10^{-8}$  Pa. 随 OPCOT 膜的沉积, 对不同厚度的 OPCOT 膜表面进行紫外光电子能谱(UPS)测量, 同时研究 OPCOT 材料在 Ru(0001) 表面上沉积时的功函数变化. 在 OPCOT 覆盖度为 2.5nm 时, 固定紫外光(21.2eV)入射角, 改变光电子的出射角, 得到了反映 OPCOT 材料在 Ru(0001) 表面上分子取向的角分辨紫外光电子能谱(ARUPS)<sup>[20]</sup>.

当 Ru(0001) 表面上 OPCOT 材料沉积厚度很厚时(36.0nm), 由室温开始逐步对衬底进行加热, 分别测量了经过不同温度退火后的 UPS, 得到了有关 OPCOT 材料在金属 Ru(0001) 表面上热稳定性的信息.

## 3. 结果与讨论

图 2 为 He(21.2eV) UPS 图, 入射角为  $30^\circ$ , 光电子沿样品的法线出射. *a* 为清洁 Ru(0001) 表面的谱

线; *b*, *c*, *d*, *e*, *f* 和 *g* 分别为 OPCOT 材料在 Ru(0001) 表面上沉积厚度为 1.8, 2.7, 4.5, 6.3, 25.2 和 36.0 nm 时的谱线. 在清洁 Ru 表面的 UPS 图中, 金属的费米边清晰可见, 反映金属 Ru 价电子结构的谱峰分别位于费米能级以下 0.67 和 2.54 eV 处. 当 OPCOT 材料在 Ru 表面沉积后, 费米能级附近的信号变弱, 与 OPCOT 材料相关的三个新的谱峰分别出现在费米能级以下 4.3, 6.9 和 9.0 eV 处. 随 OPCOT 材料的不断沉积, 反映 Ru 衬底电子结构的信号越来越小. 当 OPCOT 材料的沉积厚度达到 25.0 nm 时, 费米能级附近的信号已基本观察不到, 而与 OPCOT 材料相关, 位于 4.3 和 6.9 eV 处的谱峰强度有了很大的增强; 而原来位于 9.0 eV 处的谱峰偏移至 9.3 eV, 其强度也有很大的增强. 同时, 有两个新的谱峰分别出现在 3.0 和 11.4 eV 处.

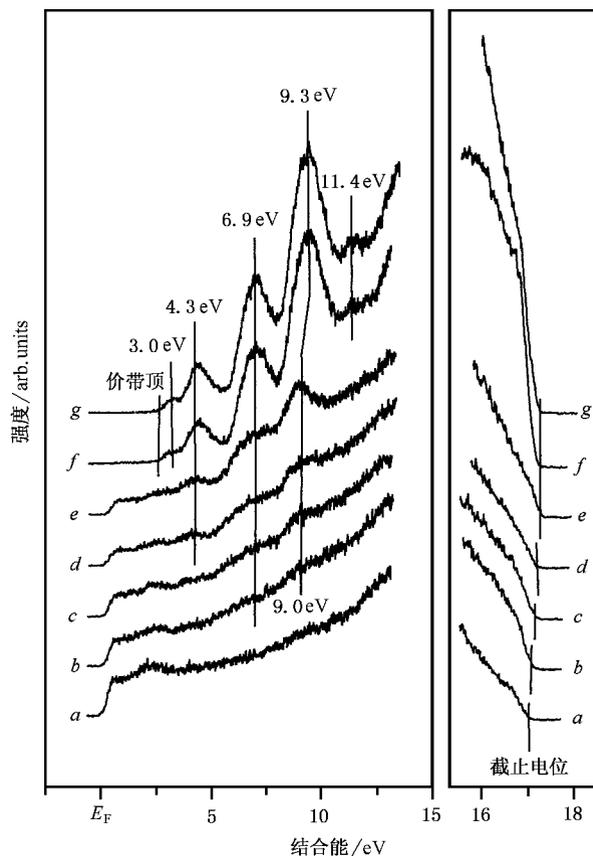


图 2 OPCOT 材料在 Ru(0001) 表面上不同沉积厚度的 UPS 图

根据图 2 中 UPS, 当 OPCOT 膜的厚度达到一定程度(25.0 nm)时, 衬底信号可以不再考虑, UPS 反映的应该是与 OPCOT 材料相关的电子态信息. 位于 3.0, 4.3, 6.9, 9.3 和 11.4 eV 的 5 个谱峰分别代表了 OPCOT 材料的价电子轨道. 对比碳氢有机化合物的

气相谱,可以知道位于 4.3, 6.9, 9.3 和 11.4 eV 的 4 个谱峰分别来自于 OPCOT 材料中苯环的  $\pi_{CC}$ ,  $\sigma_{CC}$ ,  $\sigma_{CH}$  和  $\sigma_{HH}$  轨道. 而位于 3.0 eV 处的谱峰则反映了 8 个苯环聚合后具有  $\pi$  轨道特性的 C—C 键. 从图 2 中 UPS 可以看到, OPCOT 材料的价带顶(HOS)位于费米能级以下 2.5 eV 处, 它反映了 OPCOT 材料有较宽的能隙(大于 2.5 eV), 这就使得利用 OPCOT 材料制造蓝色有机发光器件成为可能<sup>[9-15]</sup>.

当 Ru(0001) 表面上 OPCOT 材料的沉积厚度较薄时, 没有观察到位于 3.0 和 11.4 eV 处的两个谱峰, 而位于 9.3 eV 处的谱峰在 9.0 eV. 没有观察到位于 3.0 和 11.4 eV 处的两个谱峰, 可能由于其强度较小. 9.0 和 9.3 eV 处谱峰位置的差别则反映了 OPCOT 材料和金属界面处的相互作用. 显然界面处 OPCOT 材料的  $\sigma_{CH}$  轨道参与了与金属 Ru 的相互作用.

图 2 中谱线 a, b, c, d, e, f 和 g 中光电子的截止电位(cut off)分别位于费米能级以下 17.0, 17.05, 17.10, 17.20, 17.25, 17.25 和 17.25 eV 处(见图 2 右图). 在清洁的 Ru 表面上, 光电子的截止电位在 17.0 eV 处, 即清洁 Ru(0001) 表面的功函数为 4.2 eV. 截止电位的改变反映了 OPCOT 材料在 Ru(0001) 表面上沉积后其功函数的变化. 与清洁的 Ru 表面相比, 沉积了 OPCOT 膜后, 光电子截止电位向结合能更高的方向移动, 即功函数逐渐变小. 图 3 中曲线 a 是由图 2 中截止电位的位置推导而得. 由图 3 中曲线 a 可以看到, 随膜厚增加到 6.3 nm 以上时, 功函数逐渐趋于一个极限数值(3.95 eV). 它表明 Ru(0001) 表面上 OPCOT 材料的功函数, 比清洁 Ru 表面的功函数小 0.25 eV. 金属 Ru 作为电子注入端, 功函数显然太高. 减小金属功函数将有利于有机发光器件的电子注入.

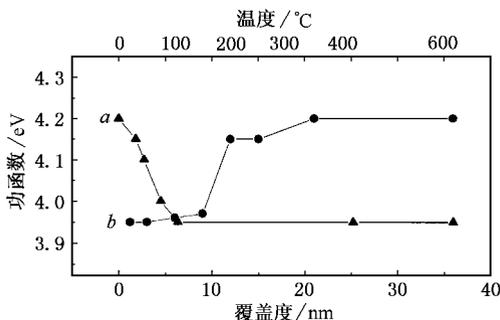


图 3 OPCOT 材料在 Ru(0001) 表面上不同沉积厚度(a)和不同退火温度下(b)的功函数

衬底表面沉积了 36.0 nm 厚的 OPCOT 膜后, 经不同温度退火的 UPS 图见图 4. 当退火温度低于 150°C 时, 与 OPCOT 材料相关的价态谱峰基本不变, 光电子的截止电位仍位于 17.25 eV 处附近. 当退火温度升高至 200°C 以上时, 位于 3.0 eV 处谱峰消失, 同时, 金属的费米边开始出现. 随退火温度进一步升高, 位于 11.4 和 4.3 eV 处的谱峰相继消失, 金属费米边附近的信号越来越明显. 光电子截止电位开始向结合能较低的方向移动, 即功函数增大. 当退火温度达到 600°C 时, 与 OPCOT 材料价带电子结构相关的特征峰都已消失. 从图 4 可以看出, 除了有一新的谱峰位于费米能级以下 8.8 eV 附近, 谱图已与清洁 Ru 表面无异. 此时的光电子截止电位趋于一极限数值(17.0 eV), 即功函数达到了最大值(4.2 eV, 见图 4 右图和图 3 中曲线 b).

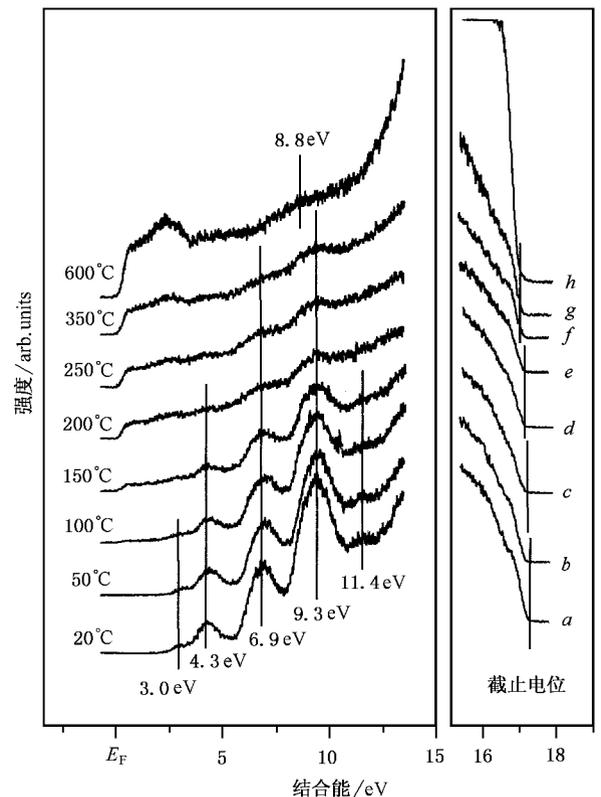


图 4 OPCOT 材料在 Ru(0001) 表面上经不同温度退火后的 UPS 图

位于 8.8 eV 处较宽的谱峰与代表了 OPCOT 价态电子轨道的 5 个特征谱峰不同. 它与 OPCOT 材料的少量分解产物有关. 当衬底退火温度升高时, 大部分 OPCOT 材料脱附后, 仍有少量 OPCOT 材料分解了. 实验结果表明, 在 Ru(0001) 表面, 在衬底温度低于 150°C 时, OPCOT 材料能够在衬底表面稳定存在.

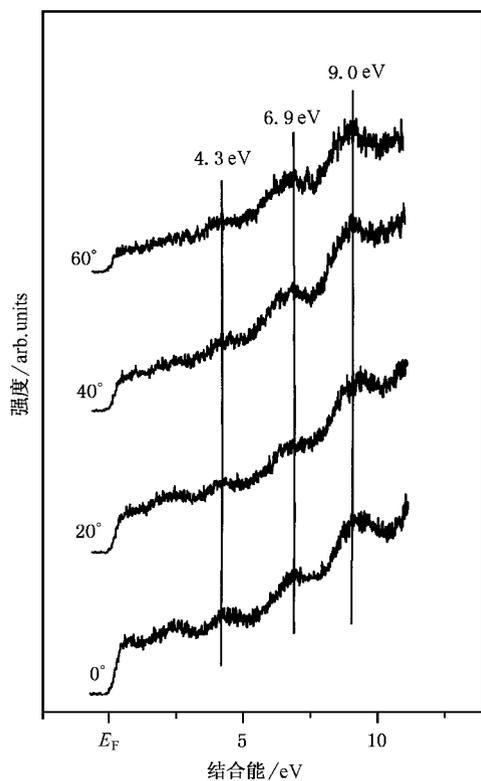


图5 OPCOT材料在Ru(0001)表面上的ARUPS图

随衬底温度进一步升高,OPCOT材料主要是以脱附形式减少。OPCOT材料在Ru(0001)表面上显示了良好的热稳定性,这对其作为电子传输层材料至关重要。

OPCOT分子结构简单,对称性高。在沉积过程中,如果组成OPCOT分子的每一个苯环与衬底的相

互作用等价,OPCOT分子平面就有可能与衬底平行。图5为Ru(0001)表面上沉积了2.5nm厚的OPCOT膜的ARUPS图。紫外光30°入射,谱线a,b,c和d分别为光电子0°,20°,40°和60°出射时的能谱。ARUPS的结果表明:费米能级以下4.3eV处的谱峰强度随光电子出射角的增加而减弱。由于4.3eV处的谱峰与OPCOT材料苯环中的 $\pi_{CC}$ 轨道有关,其谱峰强度随光电子出射角增加而减弱的结果与OPCOT材料的分子平面平行衬底表面的假定不矛盾。

## 4. 结 论

通过分析Ru(0001)表面上新型有机发光材料OPCOT的UPS,得到了OPCOT与金属之间的界面电子结构。UPS中位于费米能级以下4.3,6.9,9.3和11.4eV处的4个谱峰分别来自于OPCOT材料中苯环的 $\pi_{CC}$ , $\sigma_{CC}$ , $\sigma_{CH}$ 和 $\sigma_{HH}$ 轨道,位于3.0eV处的谱峰反映了8个苯环聚合后具有 $\pi$ 轨道特性的C—C键。OPCOT材料的价带顶位于费米能级以下2.5eV处,因此它有较宽的能隙(大于2.5eV)。在Ru(0001)表面上,OPCOT材料的功函数为3.95eV,比清洁Ru(0001)表面的功函数小0.25eV。研究结果表明:在“金属-有机物”界面处,OPCOT材料的 $\sigma_{CH}$ 电子轨道参与了与衬底的相互作用。从退火后的UPS中可以看到,150°C以下OPCOT材料可以在Ru(0001)表面稳定存在。随温度的升高,在Ru(0001)表面上的OPCOT材料主要以脱附形式减少。

- [1] Forrest S R 1997 *Chem. Rev.* **97** 1793
- [2] Tang C W and VanSlyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [3] Rothberg L J and Lovinger A J 1996 *J. Mater. Res.* **11** 3174
- [4] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burn P L and Holmes A B 1990 *Nature (London)* **347** 539
- [5] Tang C W 1996 in *Digest 1996 SID International Symposium* SID San Diego, CA p181
- [6] Shoustikov A A, You Y and Thompson M E 1998 *IEEE J. Selected Topics* **4** 3
- [7] Suzuki H and Hoshino J 1996 *Appl. Phys. Lett.* **79** 8816
- [8] Shoustikov A, You Y, Burrows P E, Tompson M E and Forrest S R 1997 *Syn. Met.* **97** 217
- [9] Lu P, Hong H, Cai G, Djurovich P, Weber W P and Thompson M E 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 7480
- [10] Hung L S, Tang C W and Mason M G 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 152
- [11] Jabbour G E, Kawabe Y, Shaheen S E, Wang J F, Morrell M M, Kippelen B and Peyghambarian N 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1762
- [12] Baldo M A, Lamansky S, Burrows P E, Thompson M E and Forrest S R 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 442
- [13] O'Brien D F, Baldo M A, Thompson M E and Forrest S R 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 442
- [14] Gao Z, Lee S T, Chen R, Luh T, Shi J and Tang C W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 865
- [15] Pei Q and Yang Y 1995 *Adv. Matter* **7** 559
- [16] Zhang H J, Yan C J, Li H Y, He P M and Bao S N 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 577 (in Chinese) 张寒洁、颜朝军、李海洋、何丕



- 模、鲍世宁 2000 物理学报 **49** 577 ]
- [ 17 ] Zhuang Y Y , Wu Y , Zhang J H , Zhang H J , Wang J , Li H Y , He P M and Bao S N 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2101 ( in Chinese ) [ 庄友谊、吴悦、张建华、张寒洁、汪健、李海洋、何丕模、鲍世宁 2000 物理学报 **49** 2101 ]
- [ 18 ] Zhuang Y Y , Wu Y , Zhang J H , Zhang H J , Li B , Li H Y , He P M and Bao S N 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1185 ( in Chinese ) [ 庄友谊、吴悦、张建华、张寒洁、李波、李海洋、何丕模、鲍世宁 2001 物理学报 **50** 1185 ]
- [ 19 ] Zhang J H , Wu Y , Zhuang Y Y , Zhang H J , Li B , Li H Y , He P M and Bao S N 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1189 ( in Chinese ) [ 张建华、吴悦、庄友谊、张寒洁、李波、李海洋、何丕模、鲍世宁 2001 物理学报 **50** 1189 ]
- [ 20 ] Li H Y , Bao S N , Xu B , Xu C Y , He P M and Xu Y B 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 699 ( in Chinese ) [ 李海洋、鲍世宁、徐波、徐纯一、何丕模、徐亚伯 1999 物理学报 **48** 699 ]

## UPS studies of OPCOT on Ru ( 0001 )<sup>\*</sup>

Lü Bin<sup>1)</sup> Lü Ping<sup>2)</sup> Shi Shen-Lei<sup>1)</sup> Zhang Jian-Hua<sup>1)</sup> Tang Jian-Xin<sup>1)</sup> Lou Hui<sup>2)</sup> He Pi-Mo<sup>1)</sup> Bao Shi-Ning<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Department of Physics , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China )

<sup>2)</sup> Department of Chemistry , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China )

( Received 7 January 2002 ; revised manuscript received 18 March 2002 )

### Abstract

The electronic structures and the interaction at the interface between octaaryl-cyclooctatetrene ( OPCOT ) and Ru ( 0001 ) surface have been studied by ultraviolet photoelectron spectroscopy. The peaks at 4.3 , 6.9 , 9.3 and 11.4eV below the Fermi level are attributed to the  $\pi_{CC}$   $\sigma_{CC}$   $\sigma_{CH}$  and  $\sigma_{HH}$  orbits in the phenyls of OPCOT , respectively , and the peak at 3.0eV below the Fermi level is attributed to the C—C band with  $\pi$  characteristic orbit derived from OPCOT containing eight phenyls. The top of the valence band of OPCOT material is at 2.5 eV below Fermi level , the energy gap for OPCOT material can be larger than 2.5eV. The work function of OPCOT on Ru( 0001 ) surface was obtained , which is 3.95 eV , less than that of clean Ru( 0001 ) surface ( 4.2eV ). The OPCOT material can be adsorbed on Ru( 0001 ) surface stably below 150°C and starts desorption with further annealing.

**Keywords** : OPCOT , UPS , valence band , desorption

**PACC** : 8230 , 8265 , 6820

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10074054 and 20074032 ) , and the National High Technology Development Program of China ( Grant No. 863-416-3.4.6 ).