

# 有机半导体在金属 Ru(0001) 上的界面特性研究\*

吴悦<sup>1)</sup> 黄寒<sup>1)</sup> 毛宏颖<sup>1)</sup> 杨新国<sup>2)</sup> 张建华<sup>1)</sup> 汪茫<sup>2)</sup> 李海洋<sup>1)</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> 浙江大学高分子材料系 杭州 310027)

(2003 年 6 月 24 日收到, 2003 年 7 月 29 日收到修改稿)

利用 UPS 与 ARUPS 对有机半导体材料 5-(*N*-正丁基-3,4,9,10-四甲酸亚酰胺-*N'*-苯基)-10,15,20-三苯基卟啉在 Ru(0001) 上的界面特性进行了研究. 研究表明, 在 Ru(0001) 表面上, 与有机半导体材料价带电子轨道有关的谱峰分别位于费米能级以下 4.5, 6.8 和 9.2 eV 处, 其最高占据态(价带顶位置)位于费米能级以下 1.5 eV 处. 在衬底温度低于 200 °C 时, 该有机半导体材料能够在 Ru(0001) 上稳定吸附, 在 Ru(0001) 上的脱附开始于在 200 °C. ARUPS 结果显示, 构成该材料分子的卟啉和两个稠环不在同一个平面内, 即该材料分子中的两个稠环平面成一定的夹角, 至少有一个稠环平面与衬底表面不平行.

关键词: 有机半导体, 钌表面, 价带电子态

PACC: 8230, 8265, 6820

## 1. 引言

有机半导体材料制造成本低、应用面广泛. 作为新型的功能材料在光电、电磁等领域显示出良好的应用前景<sup>[1-3]</sup>. 有机分子构造的光子器件的设计需要能够吸收特定波长的光波, 并且具有能够完成激发态的电荷、能量传输的分子阵列结构<sup>[4]</sup>. 卟啉类分子优越的光学特性、氧化还原特性及光化学特性使得它们很适合用来制作该类分子器件. 先前的研究表明: 以卟啉为基础的有机分子应用于分子光子学时, 需要调节分子的电子态特性, 以促进光激发下的电荷与能量转移<sup>[5]</sup>. 在卟啉阵列中接入其他官能团可以使得这种分子在光激发下产生局域的激发态, 从而改善分子的光化学特性<sup>[4,5]</sup>. 通过在卟啉阵列中接入, 形成卟啉-阵列, 可以达到以上目的. Wasielewski 的研究小组曾报道他们合成了一种通过苯基共价键相连构成的卟啉-阵列<sup>[6]</sup>. 在这种卟啉-阵列结构中, 作为电子受体接受卟啉在光激发下提供的电荷, 这种电荷转移过程所需的时间在皮秒数量级. 因而, 这种分子结构可以用于制作分子光开关.

本实验研究的 5-(*N*-正丁基-3,4,9,10-四甲酸亚酰胺-*N'*-苯基)-10,15,20-三苯基卟啉(5-(*N*-*n*-butyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic imide-*N'*-phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin) 是浙江大学高分子材料系最近合成的. 这是一种含有卟啉-阵列结构的有机半导体材料. 其分子结构式如图 1(a) 所示, 卟啉与之间通过苯基共价键相连. 从结构式中可以清楚看到, 它的分子是由两种材料(*N,N'*-二丁基-3,4,9,10-四甲酸亚酰胺和 5,10,15,20-四苯基卟啉) 的分子连接组成的. 连接之后, 原来的两个官能团之间就有可能发生电荷的转移与分离, 这种电荷的转移与分离对提高材料的光电导与光伏性能都会有较大的贡献. 通过紫外光电子能谱(UPS) 研究“卟啉与”的聚集态在 Ru(0001) 表面上的价电子结构, 将有助理解两个官能团之间的相互作用和电荷的转移与分离. 角分辨紫外光电子能谱(ARUPS) 对 5-(*N*-正丁基-3,4,9,10-四甲酸亚酰胺-*N'*-苯基)-10,15,20-三苯基卟啉在 Ru(0001) 表面上吸附的研究, 将能够获取有关该有机半导体分子的吸附位置及分子取向等方面的信息. 通过加热衬底, 观察价电子态的变化, 以了解该有机半导体在金属钌表面上的热稳定性.

\* 国家自然科学基金(批准号: 10374079 和 20074032) 和国家高技术研究发展计划(批准号: 863-416-3.4.6) 资助的课题.

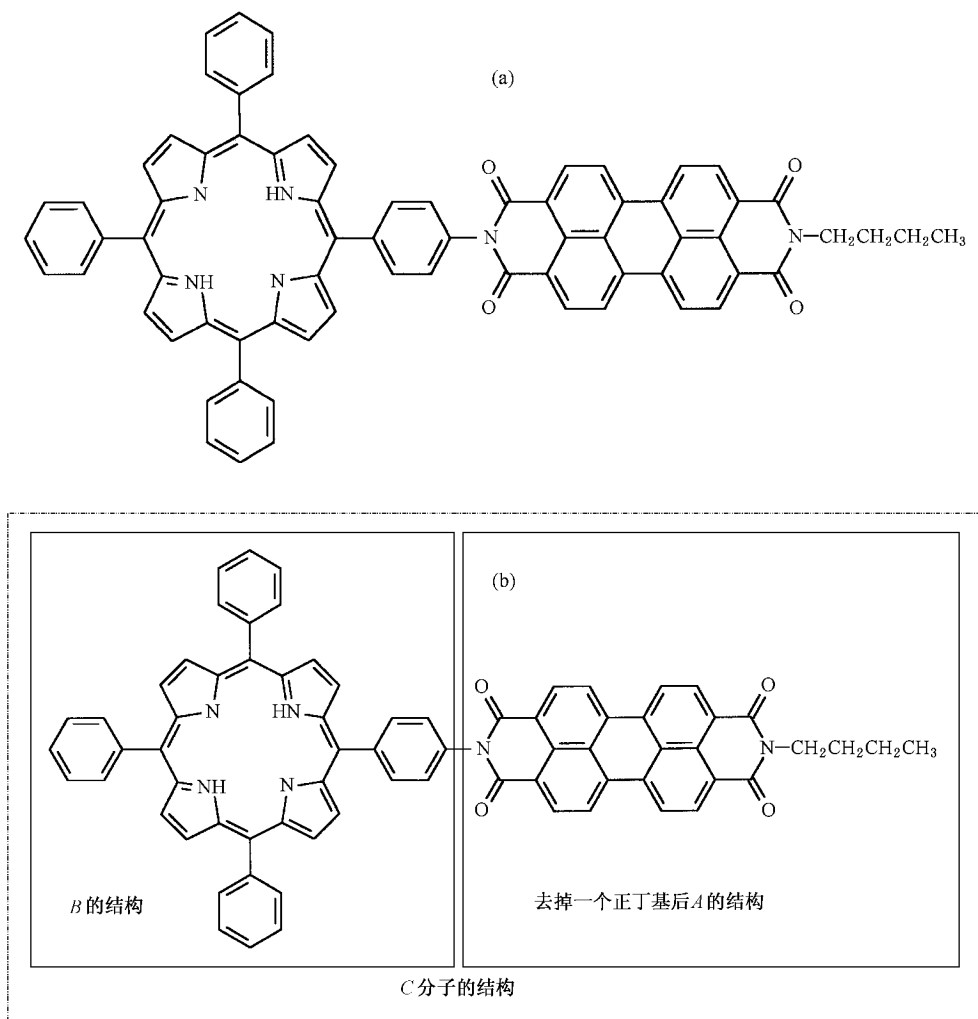


图 1 (a) 5-(*N*-正丁基-3,4,9,10-四甲酸亚酰胺-*N'*-苯基)-10,15,20-三苯基卟啉分子结构示意图 (b) 三种材料在分子结构上的关系

## 2. 实验

本实验是在浙江大学的 ADES-400 型角分辨电子能谱仪(英国 V. G 公司)上完成的. 仪器真空腔的本底真空优于  $3 \times 10^{-8}$  Pa. 仪器配有氩离子溅射枪, 低能电子衍射装置(LEED), UPS. ARUPS 的测量是通过转动半球形电子能量分析器及样品架来实现. 实验使用直径 8mm, 厚度 2mm 的圆形 Ru(0001) 单晶作为衬底. Ru(0001) 单晶经过机械和化学抛光, 并在超高真空中经过氩离子轰击和高温退火多次循环处理, 其晶面的清洁有序度经过 UPS 和 LEED 的检测<sup>[7-10]</sup>.

5-(*N*-正丁基-3,4,9,10-四甲酸亚酰胺-*N'*-苯基)-10,15,20-三苯基卟啉有机半导体材料装在一个

由钼片做成的蒸发源里面, 通过电流加热蒸发到 Ru(0001) 衬底上, 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. 在 UPS 测量中使用的紫外光为 HeI 谱线(21.2eV). 样品上加了 5.0V 的负偏压以保证能够观测到能量较低的二次电子. 衬底的温度由固定于样品上的热电偶测得<sup>[11,12]</sup>.

## 3. 结果与讨论

为了方便比较和叙述, 将本文所提及的三种有机半导体材料分别编号如下:

材料 A: *N,N'*-二丁基-3,4,9,10-四甲酸亚酰胺;

材料 B: 5,10,15,20-四苯基卟啉;

材料 C: 5-(*N*-正丁基-3,4,9,10-四甲酸亚酰胺-

胺-*N'*-苯基)-10,15,20-三苯基卟啉.

图 1(b)显示了 *A*, *B*, *C* 三种材料在分子结构上的相互关系. 从图中可以看到, *C* 材料的分子是 *B* 材料的分子和脱去一个正丁基后的 *A* 材料的分子通过苯基上的共价键键合而成的.

图 2 是材料 *C* 在 Ru(0001) 表面上沉积的 UPS 谱. 随着有机半导体材料膜层厚度的增大, 在费米能级附近, Ru 衬底原来清晰的信号开始减弱, 而反映有机半导体材料 *C* 的价电子特性的三个谱峰开始出现, 它们分别位于费米能级以下 4.5, 6.8 和 9.2 eV 处. 随着有机半导体材料覆盖度的增加, 4.5 和 9.2 eV 谱峰向着高结合能方向逐渐移动, 最终分别到达 4.7 和 9.5 eV 处, 峰的移动反映了有机半导体吸附层与衬底之间的相互作用和电荷转移. 在 4.7 eV 峰的旁边, 结合能较低处有一些电子结构存在, 这是由分子中的大  $\pi$  共轭电子体系形成的. 正是由于这种  $\pi$  电子共轭系统的作用, 才使得材料的价带顶(HOS)位于费米能级下 1.5 eV 处, 从而提高了有机半导体材料中电子的离域性. 随着覆盖度的增加, 光电子截止电位(Cut off)不断向高结合能方向移动. 这反映了在 Ru(0001) 表面上沉积有机半导体 *C* 材料后, 其功函数变小的趋势. 功函数最终趋于 3.2 eV, 比清洁 Ru 表面的功函数减小了大约 1.0 eV. 这种功函数的变化在有机半导体/金属界面中是很典型的<sup>[13,14]</sup>. 功函数的减小反映了有机半导体在金属表面上偶极层的形成.

由于材料 *C* 的分子由卟啉与 键合而成, 因此材料 *C* 的谱峰与材料 *A*, *B* 的谱峰有一定的对应关系. 图 3 为 *A*, *B* 和 *C* 三种材料的 UPS 谱图, 图中三种有机半导体材料在 Ru(0001) 表面上的覆盖度均超过 3.0 nm, 有机半导体材料的覆盖度足够厚, UPS 谱图主要显示了三种有机半导体材料的价电子结构. 对比碳氢有机化合物的 UPS 气相谱, 材料 *A* 的 4.8 eV 峰联系着材料 *A* 稠环中的  $\pi_{CC}$  分子轨道、羰基中的  $\pi_{CO}$  分子轨道以及连接正丁基-氮的分子轨道. 材料 *B* 的 4.1 eV 峰则联系着材料 *B* 中苯环上的  $\pi_{CC}$  分子轨道和与连接氢-氮的分子轨道. 材料 *C* 的 4.7 eV 峰可以认为是联系材料 *A* 的 4.8 eV 峰和材料 *B* 的 4.1 eV 峰所对应的分子轨道叠加的结果. 同样材料 *C* 的 6.8 eV 峰也可以认为是这种叠加的结果, 即来自于材料 *B* 中与氮相连的分子轨道、苯环及环间的  $\sigma_{CC}$  分子轨道, 来自于材料 *A* 中正丁基中的  $\pi_{CH}$  分子轨道以及稠环的  $\sigma_{CC}$  分子轨道. 材料 *C*

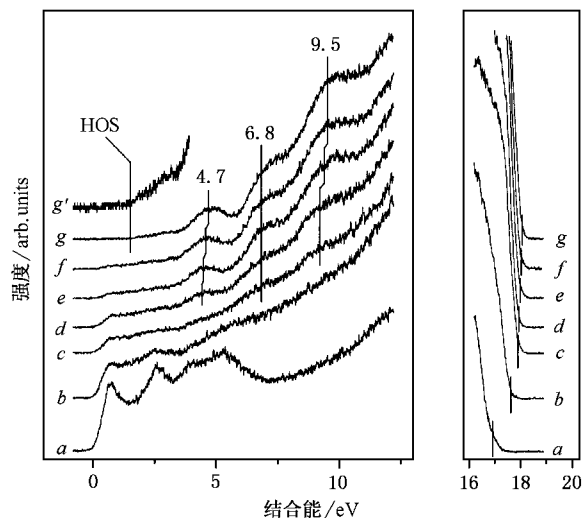


图 2 5-(*N*-正丁基-3,4,9,10-四甲酸亚酰胺-*N'*-苯基)-10,15,20-三苯基卟啉分子在 Ru(0001) 表面沉积过程. 谱线 *a*—*g* 对应的覆盖度分别为 0, 1, 4, 6, 8 和 2 nm. 谱线 *g'* 为谱线 *g* 的价带顶附近结构的放大图

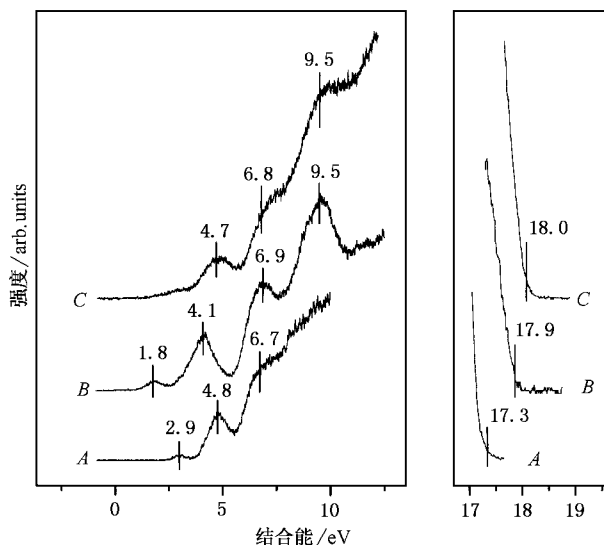


图 3 三种材料在饱和覆盖度下的 UPS 谱图

中的 9.5 eV 谱峰则是材料 *A* 和 *B* 的  $\pi_{CN}$ ,  $\rho_{CN}$  分子轨道以及  $\sigma_{CC}$ ,  $\rho_{CH}$  和稠环的  $\pi_{CC}$  分子轨道叠加的结果. 材料 *A* 的 2.9 eV 峰和材料 *B* 的 1.8 eV 峰分别来自于它们各自分子内部的大  $\pi$  共轭分子轨道, 在材料 *C* 中却找不到对应的谱峰. 取而代之的, 是位于结合能 4.7 eV 以下的一些电子结构, 这正是材料 *C* 在价带顶附近的电子结构. 由于 *A*, *B* 分子中的这种大  $\pi$  共轭体系中电子的离域性很强, 因此在键合生成 *C* 材料的分子时, 它们分子轨道重组, 电子结构变

化很大.

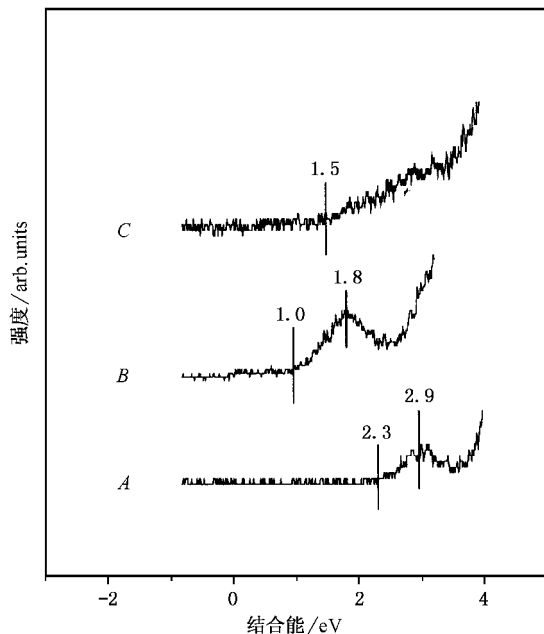


图4 三种材料价带顶附近电子结构的放大图及价带顶(HOS)的位置

图4所示的就是A、B和C三种有机半导体材料价带顶附近的电子结构.在图4中,反映A、B两种材料大 $\pi$ 共轭轨道的谱峰分别在费米能级以下2.9和1.8 eV处.当材料A和B组合形成材料C以后,近费米能级处的电子结构不是2.9和1.8 eV处谱峰的简单组合.材料C在费米能级附近没有明显的谱峰,但可以找到明确的最高占有态(HOS)的位置.材料C的HOS位置位于费米能级以下1.5 eV处,有趣的是,它正好大约位于材料A和B的HOS位置(2.3和1.0 eV)的中间.

在材料A和B结合生成材料C时,结合能较低的分子轨道,如B材料中的4.1 eV峰和A材料中4.8 eV峰对应的轨道,会受到电荷转移的较大影响.电荷转移对分子轨道的影响会随着分子轨道结合能的升高而减弱.材料A和B组合后,位于6—7 eV区域的谱峰变化和位于9—10 eV能量区域的谱峰变化就相对较小.

图3的右图反映了三种材料光电子截止电位的差异.由于有机半导体的膜层足够厚,所以截止电位所反映的是有机半导体材料本体的功函数.A、B、C三种材料本体材料的功函数分别为3.9、3.3和3.2 eV,均小于清洁Ru表面的功函数(4.2 eV),其中C材料的功函数最小.

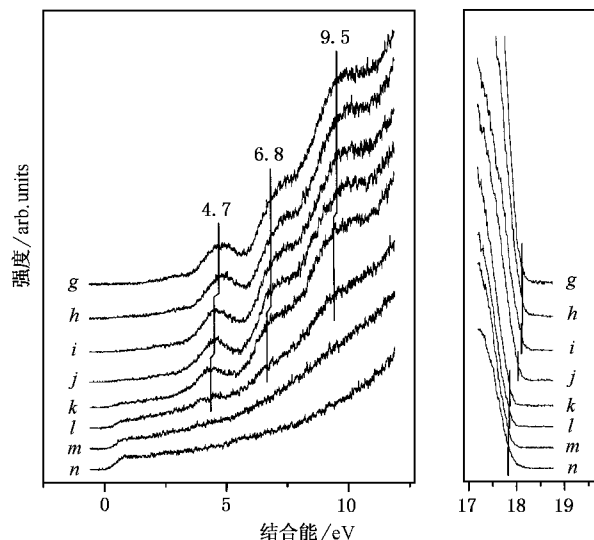


图5 5-(*N*-正丁基-3,4,9,10-四甲酸亚酰胺-*N'*-苯基)-1,15,20-三苯基卟啉分子在Ru(0001)衬底上(覆盖度为2nm)的升温过程

有机半导体材料C升温过程的UPS谱图记录于图5中.有机半导体材料在金属钉上的覆盖度为2.0 nm.谱线g—n对应的温度分别为20°C、100°C、200°C、250°C、350°C、450°C、500°C和600°C.随着退火温度的升高,反映有机半导体材料C的价电子轨道的三个谱峰的强度逐渐减弱,这说明有机材料不断地以脱附的形式减少.在升温过程中,三个谱峰都向低结合能方向位移.随着材料的脱附,有机半导体膜层由厚变薄,膜层较厚时,谱线联系的是有机半导体材料本身的价电子态,而较薄膜层的谱线则反映了有机半导体材料和衬底Ru金属界面处的电子结构.升温过程中谱峰的位移反映了有机半导体材料本身的价电子态与界面处的电子结构的差异.当温度大于500°C时,与有机半导体材料C的价电子轨道相关的三个谱峰完全消失了,说明在这个温度下,有机材料已经从衬底上脱附掉了.有机材料从衬底上脱附后,样品的功函数并没有回到原来的4.2 eV(而是在3.5 eV左右),这可能是由于衬底上还有一定的残留物(C材料的少量分解产物),残留物在金属表面形成的偶极层减小了样品的功函数.实验结果表明:在200°C温度以下,有机半导体材料C能够在Ru(0001)表面上稳定存在.随着衬底温度的进一步升高,有机半导体材料C主要是以脱附形式减少.在Ru(0001)表面上有机半导体材料C显示了其良好的热稳定性.

有机半导体材料C在Ru(0001)面上的角分辨

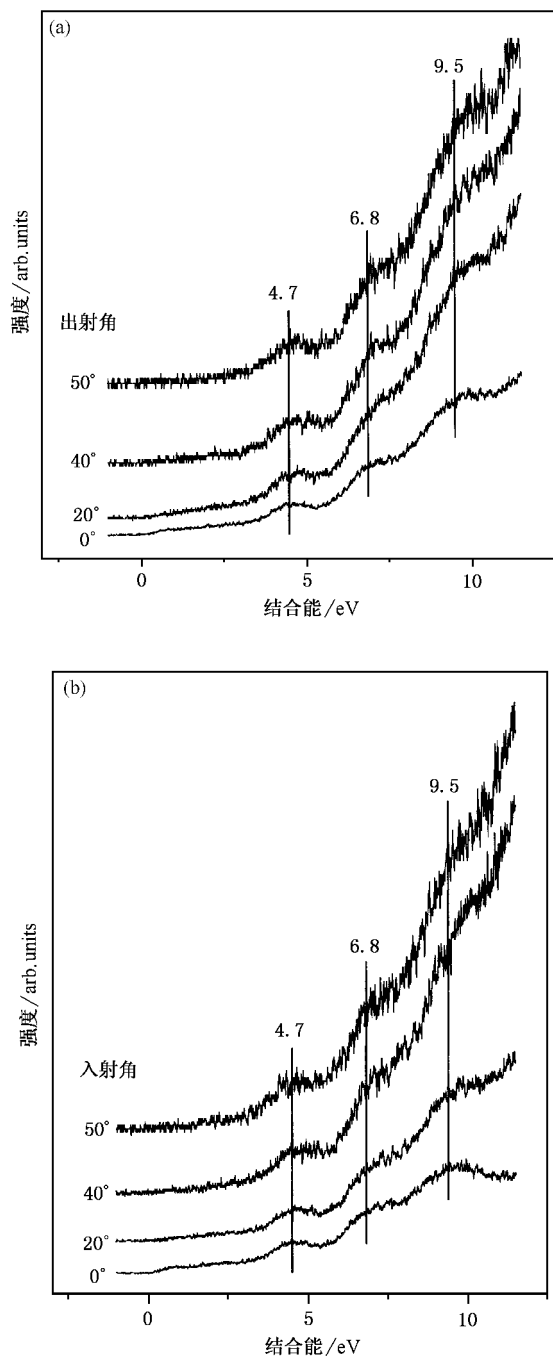


图 6 (a) 材料 C 的 ARUPS 谱, 图中四条谱线对应的入射角为  $30^\circ$ , 出射角分别为  $0^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $50^\circ$ ; (b) 材料 C 的 ARUPS 谱, 图中四条谱线对应的出射角  $30^\circ$ , 入射角分别为  $0^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $50^\circ$

紫外光电子能谱如图 6 所示. 图中有机半导体材料 C 在 Ru(0001) 面上的覆盖度接近一个单层. 图 (a) 中入射角固定为  $30^\circ$ , 图中四条 ARUPS 谱线对应的出射角分别为  $0^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $50^\circ$ . 随着出射角的增大, 各谱峰的能量位置和强度并没有发生明显的变化. 图 (b) 中出射角固定为  $30^\circ$ .  $6.8\text{ eV}$  谱峰的强度不

随入射角的改变而改变, 而  $9.5\text{ eV}$  峰的强度随入射角的增大而减小. 光电离截面公式可以表示为

$$\sigma = |i| A \cdot P |f|^2,$$

末态  $|f\rangle$  关于入射平面对称. 由于  $6.8$  和  $9.5\text{ eV}$  谱峰都包含了  $\sigma_{\text{CC}}$  轨道的信息,  $\sigma$  键平行于其所在的环平面, 而取向不一, 也就是说初态  $|i\rangle$  可以关于入射平面对称也可以反对称, 因此 s 光和 p 光都可以激发光电子. 随着入射角的增大, s 光的 A 矢量始终平行于衬底表面, 而 p 光的 A 矢量逐渐由平行于衬底表面转变到垂直于衬底表面. 如果  $\sigma$  键平行于衬底表面, 那么  $\sigma$  轨道的极化矢量  $p$  就应该平行于衬底表面, 当 p 光的 A 矢量逐渐由平行于衬底表面转变到垂直于衬底表面,  $A \cdot P$  就会变小.  $9.5\text{ eV}$  谱峰的强度随入射角的增大而减小, 因此该谱峰对应的  $\sigma$  轨道应该平行于衬底, 即这些  $\sigma$  轨道所在的环平面应该平行于衬底.  $6.8\text{ eV}$  谱峰对应的  $\sigma$  轨道则不同, 因此这些  $\sigma$  轨道所在的子平面并不平行于衬底. 由于有机半导体材料 C 的分子主要由卟啉和 这两个近似平面的结构键合而成, 因此, 可以认为构成 C 材料分子的卟啉和 两个稠环不在同一个平面内, 即 C 材料分子中的两个稠环平面成一定的夹角. 先前的研究表明有机半导体材料 A 和 B 单独在 Ru(0001) 金属表面上时, 卟啉和 分子平面均平行于衬底表面. A 和 B 结合成为有机半导体材料 C 后, 至少其中一个子平面与衬底表面不平行. 由于我们不能确定  $6.8\text{ eV}$  谱峰所对应的  $\sigma$  轨道在哪一个稠环内, 因此就不能确定卟啉和 两个稠环中哪一个与衬底表面不平行.

## 4. 结 论

在 Ru(0001) 表面上, 有机半导体材料 5-(N-正丁基-3,4,9,10-四甲酸亚酰胺-N'-苯基)-10,15,20-三苯基卟啉的价电子轨道分别位于费米能级以下  $4.5$ ,  $6.8$  和  $9.2\text{ eV}$  处, 其价带顶(HOS)位于费米能级以下  $1.5\text{ eV}$  处. 在衬底温度低于  $200^\circ\text{C}$  时, 该有机半导体材料能够在 Ru(0001) 金属表面上稳定吸附, 衬底温度超过  $200^\circ\text{C}$  时, 该有机半导体材料在 Ru(0001) 金属表面上的主要以脱附形式减少. 构成该有机半导体材料分子的卟啉和 两个稠环不在同一个平面内, 即该材料分子中的两个稠环平面成一定的夹角, 其中一个子平面与衬底表面不平行.

- [ 1 ] Forrest S R 1997 *Chem. Rev.* **97** 1793
- [ 2 ] Tang C W and Van Slyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [ 3 ] Rothberg L J and Lovinger A J 1996 *J. Mater Res.* **11** 3174
- [ 4 ] Sreedharan P, Yang S I, Jyoti S, Miller M A, Bocian D F, Holten D and Jonathan S L 2001 *Phys. Chem. B* **105** 8237
- [ 5 ] Yang S I, Sreedharan P, Miller M A, Jyoti S, Bocian D F, Jonathan S L and Holten D J. 2001 *Phys. Chem. B* **105** 8249
- [ 6 ] O'Neil M P, Neimeczyk M P, Svec W A, Goszola D, Gaines G L and Wasielewski M R 1992 *Science* **257** 63
- [ 7 ] 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 ] )
- [ 8 ] 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 ] )
- [ 9 ] 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 ] )
- [ 10 ] 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 ] )
- [ 11 ] Kimura K, Katsumata S, Achiba Y, Yamazaki T, Iwata S ( Eds. ) 1981 *Handbook of HeI Photoelectron Spectra of Fundamental Organic Molecules* ( New York : Halsted Press )
- [ 12 ] He P, Wang S D, Wong W K, Lee C S and Lee S T, 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1561
- [ 13 ] Rajagopal A and Kahn A 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 355
- [ 14 ] Yang F, Yang X G, Wu Y, Zhang J H, Zhang H J, Wang M, Li H Y, He P M and Bao S N 2003 *Physica B* **334** 244

# Study on the interface of an organic semiconductor grown on Ru ( 0001 ) surface \*

Wu Yue<sup>1)</sup> Huang Han<sup>1)</sup> Mao Hong-Ying<sup>1)</sup> Yang Xin-Guo<sup>2)</sup> Zhang Jian-Hua<sup>1)</sup>

Wang Mang<sup>2)</sup> Li Hai-Yang<sup>1)</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 Polymer Science and Energy , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China )

( Received 24 June 2003 ; revised manuscript received 29 July 2003 )

## Abstract

The electronic structure, thermal stability and molecule orientation of 5-( *N*-*n*-butyl-3,4,9,10-perylene tetracarboxylic imide-*N*'-phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin growth on Ru( 0001 ) surface has been studied with ultraviolet photoemission spectroscopy. Three emission features of the organic material are observed at 4.5, 6.8 and 9.2 eV respectively, and the HOS is located at 1.5eV below the Fermi level. The decomposition of the adsorbed organic substance on Ru( 0001 ) surface is at roughly 200°C. The angle-resolved ultraviolet photoemission spectroscopy results suggest that the two condensed nuclei which compose the organic material, porphyrin and perylene, are not in the same plane. There exists an angle between these two planes of the condensed nucleus, one plane is not parallel to the substance.

**Keywords** : organic semiconductor material , ruthenium surface , electronic structure

**PACC** : 8230 , 8265 , 6820

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant Nos. 10374079 , 20074032 ) , and the National High Technology Development Program of China( Grant No. 863-416-3.4.6 ).