

# 有机半导体 perylene 和 tetracene 在 Ag(110) 表面上有序薄膜的结构与电子态研究\*

毛宏颖<sup>1)</sup> 黄 寒<sup>1)</sup> 严欣<sup>1,2)</sup> 陈 桥<sup>3)</sup> 钱惠琴<sup>1)</sup> 张建华<sup>1)</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> 浙江教育学院 杭州 310012)

<sup>3)</sup> 圣安德鲁斯大学联合化学学院 (英国)

(2004 年 5 月 17 日收到 2004 年 7 月 8 日收到修改稿)

利用紫外光电子能谱(UPS)和低能电子衍射(LEED)对银(110)表面上 perylene 与 tetracene 的生长进行了研究. LEED 的结果表明:一个分子单层的 perylene 在银(110)表面上会形成  $C(6 \times 2)$  的有序结构;一个分子单层的 tetracene 观察到的则是  $C(4 \times 2)$  的有序结构. 根据 UPS 的测量,与 perylene 分子轨道有关的 4 个特征峰分别位于 Fermi 能级以下 3.5, 4.8, 6.4 和 8.5 eV 处,与 tetracene 分子轨道有关的 4 个特征峰的结合能分别为 3.4, 4.9, 5.9 和 9.4 eV. 角分辨紫外光电子能谱(ARUPS)的测量表明,表面附近的 perylene 和 tetracene 分子平面平行于银衬底表面, tetracene 分子的长轴可以确定沿  $\Gamma\bar{1}0$  晶向.

关键词:有机半导体材料,紫外光电子能谱,结构和电子结构

PACC: 8265, 8230, 6820

## 1. 引 言

在有机发光器件(OLD)、有机光导体器件(OPC)、有机太阳能电池等领域,有机半导体材料显示出非常优秀的特性和潜在的应用前景. 有关有机半导体材料的研究受到广泛的关注<sup>[1-4]</sup>. 在大多数有机光电导器件中都存在有机-有机、有机-无机、无机-无机等之间的界面<sup>[5-11]</sup>. 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,研究界面的结构和电子态对于了解影响有机光导体光敏性能的因素和提高以有机材料为基础的器件性能会起到关键的作用. 在无机衬底上受控生长有机半导体材料为产生具有新颖的电子性质的有机-无机混合结构提供一种可能. 迄今为止,绝大多数对有机-金属界面的研究是来自衬底上的无序有机吸附层的. 虽然金属表面上有机材料的行为主要依赖于有机物分子本身,但在不同衬底上构建有

序的有机吸附层无论对基础研究还是应用研究均非常重要. 对有序有机吸附层的研究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:有序吸附还是获得性能稳定的有机吸附层的一种有效方法<sup>[12-16]</sup>.

Schmidt 等用低能电子衍射(LEED)、热脱附谱(TDMS)和 x 射线电子能谱(XPS)等手段经研究 perylene 的几种衍生物在 Cu(100)表面上沉积的有序薄膜<sup>[12]</sup>,得到了有关 perylene 的几种衍生物在 Cu(100)表面上的不同排列周期和不同的吸附状态,得到了许多无序有机吸附层上不能得到的信息. Ag 是一种比 Cu 更稳定的金属,它被广泛应用在有机半导体器件中,本文选择以 Ag(110)表面作为沉积衬底. 二度对称的晶面有助于获取有关有机分子吸附取向方面的信息. 有机半导体 perylene 和 tetracene 的分子结构如图 1 所示. perylene 是一轴对称分子,包含 4 个苯环,中央是稠环, tetracene 也是一轴对称分子,由 4 个排成一条直线的苯环组成. 它们的价态电子结构中都包含有  $\pi$  共轭电子系统. 有机半导体

\* 国家自然科学基金(批准号:10374079, 20240430654)资助的课题.

† E-mail: phybao@ dial. zju. edu. cn. 电话: 571 87951594.

perylene 和 tetracene 有相对较高的光和热的耐久性以及优越的光电性能,都是理想的有机光电导材料.在银和金的表面有机分子表现出从亚单层上各向同性的无序结构(取决于衬底的)向高度有序的单分子层的演化.本文利用紫外光电子能谱(UPS)研究有机半导体 perylene 和 tetracene 在 Ag(110)表面上生长的不同阶段,阐述 perylene 和 tetracene 在 Ag(110)表面上不同的有序结构;并利用角分辨紫外光电子能谱(ARUPS)研究有机分子在衬底表面上的吸附取向.通过与多层有机膜的比较,获得有关金属-有机界面处的电子态的信息,确定有机分子各功能团对界面电子态起的作用,从而了解电荷在金属-有机界面处的传输特性.

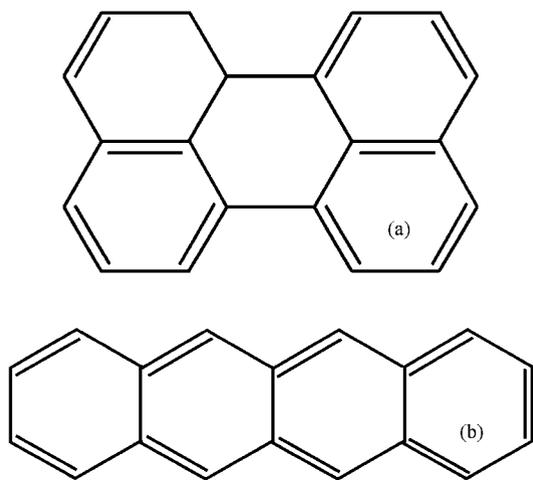


图1 perylene 分子与 tetracene 分子的化学结构

## 2. 实 验

本实验是在 Vgades-400 型角分辨电子能谱仪内进行的,超高真空装置的残余气压低于  $2 \times 10^{-8}$  Pa. 该装置已在相关文献中作过介绍<sup>[13]</sup>. 超高真空腔内备有氦离子溅射枪、LEED 装置、紫外光源和半球形能量分析器(SDA)等. 在超高真空室内通过旋转半球形能量分析器和样品可进行 ARUPS 测量. 经过氦离子轰击(1000eV, 15min)和退火(温度高达 750K)多次循环处理,获得清洁有序的 Ag(110)晶面. 有机材料装在钼片做成的蒸发源中,通过电流直接加热蒸发源,把有机材料蒸发到衬底上. 每次沉积的有机材料的厚度由石英晶体振动测厚仪测定. 在 UPS 的测量中使用 HeI(21.2eV)紫外光源. 样品上加了 -5.0V 的负偏压以保证能观察到能量较低的二次电子的截止位置. UPS 的能量分辨率为 0.05eV. 样品的温度由固定于样品上的热电偶测定.

## 3. 结果与讨论

有机半导体材料 perylene 在银(110)表面沉积了一个分子单层(对应于一个饱和的单分子层,厚度为 0.3nm)的 LEED 结果如图 2(a)所示. 为了同时显示分数点和整数点,衍射图像的(0,0)点不在屏幕的中心. 根据图 2(a)所示的 LEED 图像可知,perylene 在银(110)表面沉积了一个分子单层时形成一种  $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$  的重构.

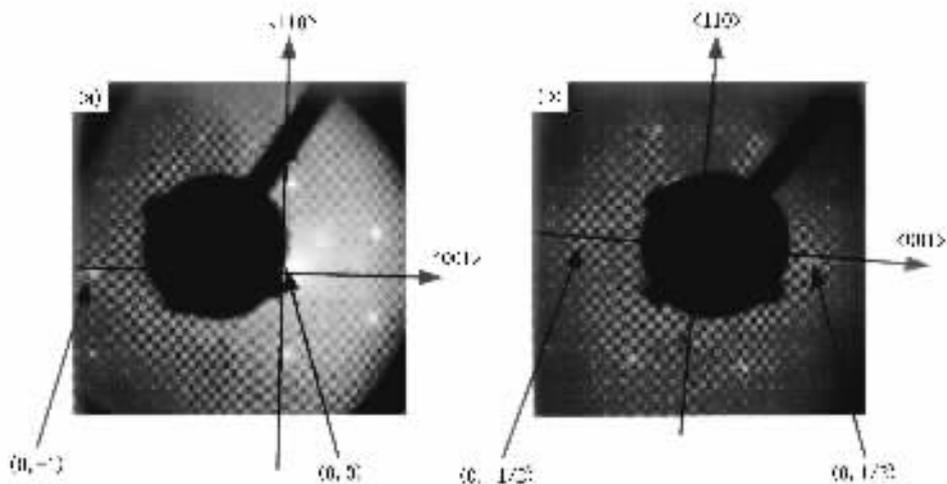


图2 (a)银(110)表面上 perylene 的覆盖度为一个分子单层时(0,0)点附近的 LEED 图像,电子束能量为 29eV.(b)银(110)表面上 tetracene 的覆盖度为一个分子单层时(0,0)点附近的 LEED 图像,电子束能量为 29eV

有机半导体材料 tetracene 分子在结构上与 perylene 分子不同,虽然也是由苯环组成,但 4 个苯环排成一条直线,中央就没有 perylene 分子的稠环了.与 perylene 分子相比,tetracene 分子呈一长形的轴对称分子.当 tetracene 在银(110)表面的覆盖度大约为一个分子单层时,也形成了一种有序结构.其 LEED 结果如图 2(b)所示.这里的(0,0)点在屏幕的中心,在屏幕的左右两端可以对称地看到(0,1/2)和(0,-1/2)两个分数点,它不同于 perylene 在银(110)表面的  $C(6 \times 2)$  重构,这是一种典型的  $C(4 \times 2)$  结构.

图 3(a)和(b)分别给出了在银(110)表面上覆盖

不同厚度的 perylene 和 tetracene 的 UPS 的谱线. perylene 薄膜的厚度分别为 0,0.1,0.3,1.0,2.0,4.0,7.0nm,而 tetracene 薄膜的厚度分别为 0,0.1,0.2,0.3,0.5,0.8,2.0,5.5nm.实验中紫外光与衬底表面的法线方向成  $30^\circ$ 角,在衬底的法线方向接受光电子.图 3(a)和(b)中最底部的一条谱线均采集自清洁的银(110)表面,它清晰地显示出金属银衬底的价带结构特征,在结合能为 4 至 8eV 之间有一很强的 d 电子带.随着有机薄膜的覆盖度的增加,可以观察到来自于银的特征谱峰逐渐减弱,同时伴随着来自有机分子的特征谱峰强度的增加.

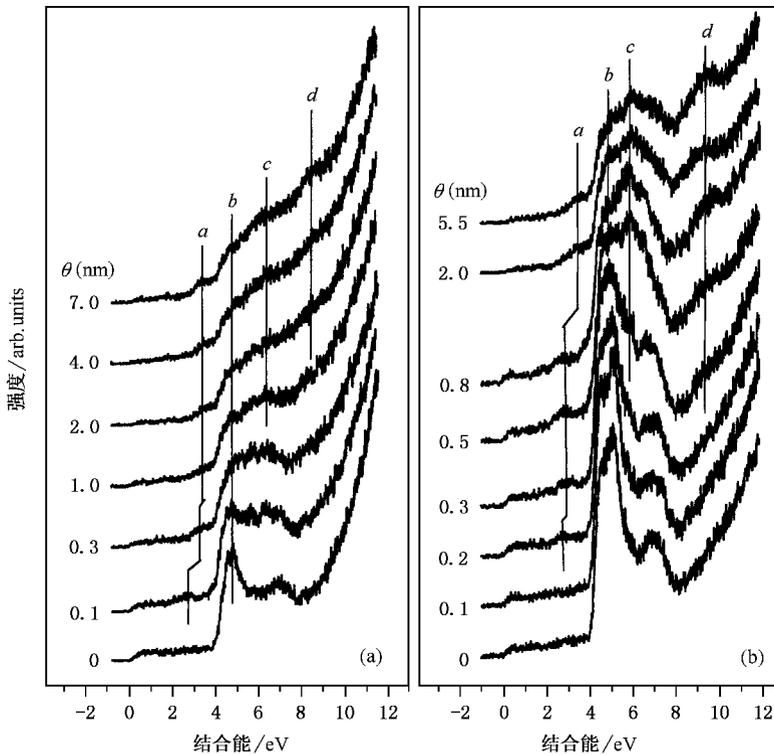


图 3 (a) perylene 有机半导体材料在银(110)表面上覆盖层厚度分别为 0,0.1,0.3,1.0,2.0,4.0 和 7.0nm 时的 UPS 能谱,光入射角为  $30^\circ$ ,光电子在表面法向获取.(b) tetracene 有机半导体材料在银(110)表面上覆盖层厚度分别为 0,0.1,0.2,0.3,0.5,0.8,2.0 和 5.5nm 时的 UPS 能谱,光入射角为  $30^\circ$ ,光电子在表面法向获取

当 perylene 的薄膜厚度为 0.1nm 时,在 2.5eV 左右处出现一谱峰,随着 perylene 覆盖度的增加该谱峰向高结合能端移动.由于来自有机材料 perylene 的典型价带谱峰大多位于 4 至 9eV 之间,它们与银衬底的 d 电子带存在着重叠,它们的位置不能很好确定.随着 perylene 覆盖度的增加,来自于银衬底信号的迅速减弱和来自于 perylene 的谱峰强度的增

加,perylene 所有的价带特征谱峰才逐渐变得清晰.在图 3(a)中,当 perylene 薄膜的厚度超过 2.0nm 时,银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来自有机材料 perylene 分子的价带电子结构.随着 perylene 覆盖度的进一步增加,UPS 谱线不再有进一步的变化.在薄膜的厚度为 7.0 nm 时,有机半导体 perylene 的价电子特征

谱峰分别位于 Feimi 能级以下 3.5, 4.8, 6.4 和 8.5 eV 处(见图 3(a)中的 *a*, *b*, *c* 和 *d* 4 个谱峰).

气相 perylene 的 UPS 显示, perylene 分子的价电子谱峰位于 7.0, 8.5, 8.7, 8.9, 9.3, 10.4, 11.2 和 12.3 eV, 其中以 7.0, 8.7, 9.3, 10.4, 和 12.3 eV 处的谱峰的强度最强<sup>[17,18]</sup>. 由于没有其他能级的电子轨道能量与此能级相近, 位于 7.0 eV 的谱峰应该对应于分子的最高占据态(HOMO). 根据对 perylene 自由分子的半经验方法计算, 7.0 eV 处的电子轨道属于  $\pi$  电子态<sup>[18]</sup>.

根据更宽扫描范围的 UPS 的二次电子截止电位, 银(110)表面上的 perylene 有机薄膜的功函数为 3.9 eV. 根据功函数数值, 可以认为在银(110)表面上, perylene 分子位于 3.5, 4.8, 6.4, 8.5 eV 的特征谱峰与处于气相的 perylene 分子位于 7.0, 8.7 和 9.3, 10.4, 12.3 eV 的特征峰分别来源于相同的分子轨道. 位于 6.4 eV 的谱峰来自于具有  $\pi$  键特性的环形轨道, 而位于 4.8 和 8.5 eV 处的谱峰均属于具有  $\sigma$  键特性的 C—C 轨道<sup>[17,18]</sup>. 3.5 eV 的峰不能将其单独归因于某一功能团, 它属于整个 perylene 分子, 起源于 perylene 分子中所有的苯环之间的相互作用引起的具有  $\pi$  键特征的分子轨道. 位于结合能 3.5 eV 处的谱峰代表了银表面上 perylene 的 HOMO 轨道, 它决定了有机材料 perylene 的半导体性能.

在有机半导体和金属的界面处, 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的覆盖度的增加, 谱峰的结合能的移动. 当薄膜厚度为 0.1 nm 时, perylene 分子的

HOMO 能级在 Feimi 能级以下 2.5 eV 处. 随着 perylene 覆盖度的增加, 该谱峰的位置移到了 3.5 eV 处. 当薄膜厚度为 0.1 nm 时, 谱图反映的是有机半导体和金属的界面处的电子态特性. 随着有机薄膜的覆盖度的增加, 谱图反映的是多层有机半导体本身的电子态特性. perylene 分子的 HOMO 轨道随着有机薄膜的覆盖度的增加向高结合能端移动的现象表明, 在金属-有机半导体界面处, 衬底的银原子向与此特征峰相关联的分子轨道有电荷转移.

有机分子 tetracene 在银(110)表面上的沉积, 非常类似 perylene 在银(110)表面上的沉积. 随着有机薄膜的覆盖度的增加, 可以观察到与银 d 电子相关的谱峰逐渐减弱, 同时伴随着来自 tetracene 分子的特征谱峰强度的增加. 当薄膜的厚度超过 2.0 nm 时, 银的价带特征几乎完全消失, 当金属表面完全被有机分子 tetracene 覆盖时, 4 个与有机分子相关的谱峰分别位于结合能 3.4, 4.9, 5.9 和 9.4 eV 处(图 3(b)中的 *a*, *b*, *c* 和 *d* 谱峰). 4 个谱峰位置分别与 perylene 在银(110)表面上的谱峰位置相当. 与有机分子 tetracene 的 UPS 气相谱对照<sup>[17,18]</sup>, 可以确定结合能为 4.9 和 9.4 eV 的谱峰来自具有  $\sigma$  键特性的 C—C 轨道, 结合能为 5.9 eV 的谱峰来自具有  $\pi$  键特性的环形轨道, 而结合能为 3.4 eV 处的谱峰同样起源于 tetracene 分子中所有的苯环之间的相互作用引起的具有  $\pi$  键特征的分子轨道. 由于该谱峰的结合能位置也是随有机薄膜的覆盖度的增加而增加. 因此同样表明, 衬底和与此特征峰相关联的轨道之间有比较强的相互作用, 衬底的银原子向此轨道有

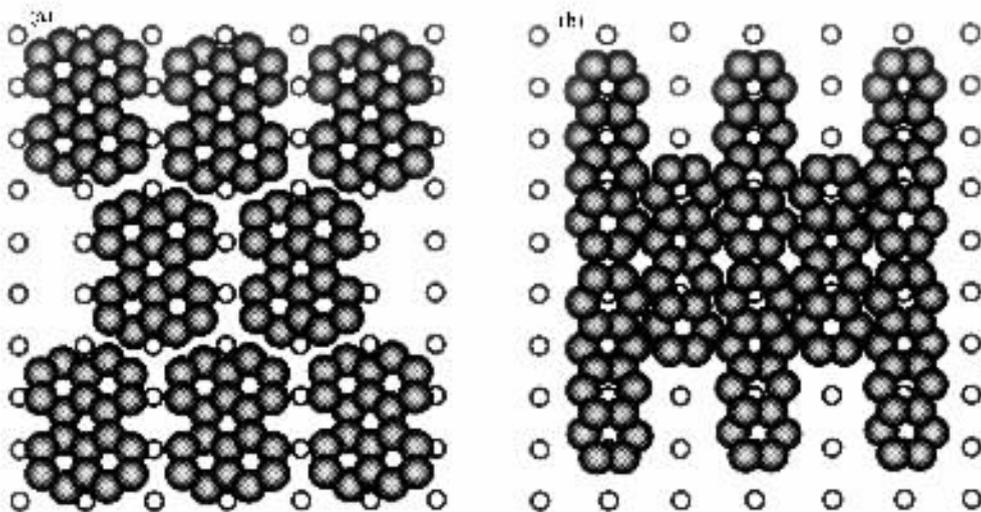


图 4 (a)银(110)表面 perylene 分子可能吸附结构的示意图.(b)银(110)表面 tetracene 分子可能吸附结构的示意图

电荷转移.

LEED 的结果表明有机半导体材料 perylene 分子和 tetracene 分子在银(110)表面上的覆盖度为一个分子单层,都可以形成有序结构.它们分别可以表示为  $C(6 \times 2)$  和  $C(4 \times 2)$  再构,它们可能的吸附结构如图 4(a)和(b)所示.确定吸附结构本文仅仅依靠了 ARUPSP 提供的有用信息.

实验记录了 perylene 的覆盖度为一个单分子层时的 ARUPSP.覆盖度为一个单分子层时,衬底的特征价带结构不可以忽略,大多数与 perylene 有关的特征谱峰明显地受到银衬底 d 带的影响.2.5eV 处的  $a$  谱峰受到影响较小,因此在图 5 中,仅记录了此峰关于出射角和入射角的变化.图 5 的入射平面沿银(110)表面上的  $[1\bar{1}0]$  晶向,光电子的出射方向

在入射面内.图 5 的(a)和(b)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 5(a)中, $a$  谱峰的强度随着入射角的增加而增加, $a$  谱峰联系着 perylene 的 HOMO,它是由 perylene 的所有苯环的相互作用引起的,它的极化方向垂直于 perylene 分子平面.ARUPSP 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  $50^\circ$  时强度达到最大值.入射角超过  $50^\circ$  时, $a$  谱峰强度的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的减小.在图 5(b)中, $a$  谱峰的强度也随出射角的增加而增加,显然,来自 perylene 的 HOMO 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 ARUPSP

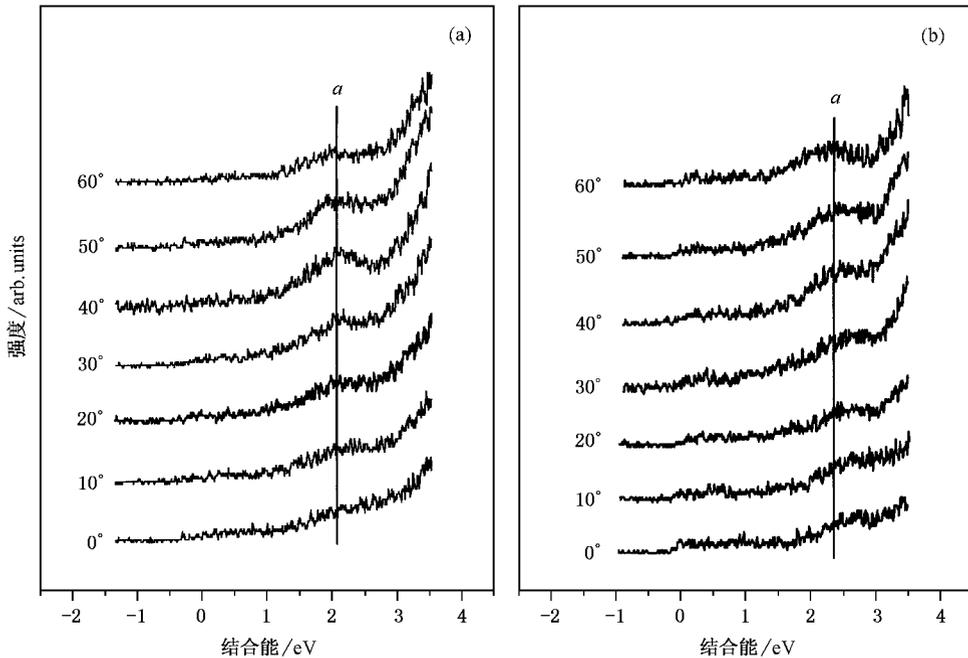


图 5 有机半导体材料 perylene 覆盖层为一个单分子层时的 ARUPSP 能谱,入射平面沿银(110)表面上的  $[1\bar{1}0]$  晶向,光电子的出射方向在入射面内.(a)固定出射角为  $30^\circ$  (b)固定入射角为  $30^\circ$

结果与沿  $[1\bar{1}0]$  晶向的情况相似.本文没有显示入射平面沿  $[001]$  晶向的 ARUPSP 结果.ARUPSP 能谱没有能够给出银(110)表面上 perylene 的分子轨道关于衬底方位角的依赖关系,因此,ARUPSP 能谱仅仅指出了 perylene 分子平面平行于银衬底表面,然而,要确定分子取向的确如图 4(a)所示,还缺少充分的证据.

当 tetracene 分子在银(110)表面上的覆盖度为一个分子单层时,关于  $a$  谱峰的实验结果类同于 perylene 在银(110)表面上的结果,本文没有显示与

有机分子 tetracene 相关的  $a$  谱峰的 ARUPSP 能谱. $a$  谱峰的强度同样随着入射角的增加而增加. $a$  谱峰联系着 tetracene 的 HOMO,它是由 tetracene 的所有苯环的相互作用引起的,它的极化方向垂直于 tetracene 分子平面.ARUPSP 的结果显然表明有机分子 tetracene 的平面也是平行于银衬底的.tetracene 分子在银(110)表面上,除了  $a$  谱峰外, $d$  谱峰(在 Fermi 能级以下 9.4 eV 处)受到银衬底 d 带的影响也比较小.图 6 显示的是银(110)表面上 tetracene 的

覆盖度为一个单分子层时的 ARUPS. 图中,入射角和出射角分别为 $40^\circ$ 和 $30^\circ$ ,谱线 *a* 和 *b* 的入射面分

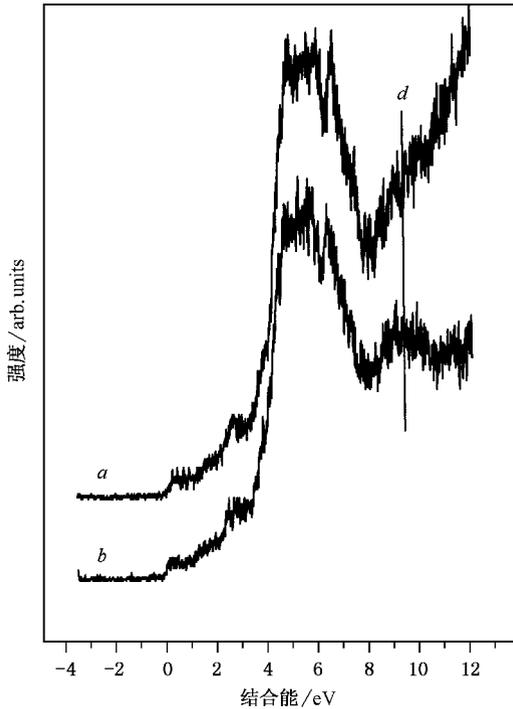


图6 有机半导体材 tetracene 覆盖层为一个单分子层时的 ARUPS 能谱,入射角和出射角分别为  $40^\circ$  和  $30^\circ$  (a)入射面沿  $[1\bar{1}0]$  晶向 (b)入射面沿  $[001]$  晶向

别选择沿  $[1\bar{1}0]$  晶向和  $[001]$  晶向,当入射面为  $[001]$  晶向时,位于结合能  $9.4\text{eV}$  处的 *d* 谱峰的强度明显大于沿  $[1\bar{1}0]$  晶向时谱峰的强度.*d* 谱峰来自具有  $\sigma$  键特性的 C—C 轨道,由于该轨道的极化方向与 tetracene 分子的长轴方向垂直,因此图 6 所示的 ARUPS 表明 tetracene 分子长轴的取向应该沿  $[1\bar{1}0]$  晶向.也就是说有机分子 tetracene 在银(110)表面上的吸附的确应该如图 4(b)所示.显然,tetracene 在银(110)表面上的排列比 perylene 在银(110)表面上更加密集,tetracene 分子与 tetracene 分子之间几乎没有空隙.

## 4. 结 论

利用 LEED,当在银(110)表面上 perylene 的覆盖度为一个分子单层时会出现  $C(6 \times 2)$  的有序结构,而当吸附的是 tetracene 时,观察到的则是  $C(4 \times 2)$  的有序结构.根据 UPS 的测量,与 perylene 分子有关的 4 个出射特征峰分别位于 Fermi 能级以下  $3.5$ ,  $4.8$ ,  $6.4$  和  $8.5\text{eV}$  处,与 tetracene 分子有关的 4 个出射特征峰的结合能分别为  $3.4$ ,  $4.9$ ,  $5.9$  和  $9.4\text{eV}$ . ARUPS 的测量表明,表面附近的 perylene 和 tetracene 分子平面平行于银衬底表面,其中 tetracene 分子的长轴沿  $[1\bar{1}0]$  晶向取向.

[1] Burroughes, J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L and Holmes A B 1990 *Nature* **347** 539  
 [2] Choong V E, Mason M G, Tang C W and Gao Y 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 2689  
 [3] He P, Au F C K, Wang Y M, Cheng L F, Lee C S and Lee S T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1422  
 [4] Wu Y, Yang F, Yang X G, Zhang J H, Wang M, Li H Y, He P M and Bao S N 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1604 (in Chinese) [吴悦、杨帆、杨新国、张建华、汪茫、李海洋、何丕模、鲍世宁 2000 物理学报 **51** 1604]  
 [5] Unwin P J, Onoufriou D, Cox J J, Mulcahy C P A and Jones T S 2001 *Surf. Sci.* **482**–**485** 1210  
 [6] Park S, Kampen T U, Kachel T, Bressler P, Braun W and Zahn D R T 2002 *Appl. Surf. Sci.* **190** 376  
 [7] Glockler K, Seidel C, Soukopp A, Sokolowski M, Umbach E, Bohringer M, Berndt R and Schneider W D 1998 *Surf. Sci.* **405** 1  
 [8] Kendrick C and Kahn A 1997 *J. Crystal Growth* **181** 181  
 [9] Unwin P L, Mulcahy C P A and Jones T S 2001 *Surf. Sci.* **482**–

**485** 1222

[10] Imbihl R 2001 *Chin. Phys.* **10** S123  
 [11] Hirose Y, Wu C I, Aristov V, Soukiasian P, Kahn A 1997 *Appl. Surf. Sci.* **113/114** 291  
 [12] Schmidt A, Schuerlein T J, Collins G E and Armstrong N R 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 11770  
 [13] Lü B, Lü P, Shi S L, Zhang J H, Tang J X, Li H Y, He P M and Bao S N 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2644 (in Chinese) [吕斌、吕萍、施申蕾、张建华、唐建新、李海洋、何丕模、鲍世宁 2002 物理学报 **51** 2644]  
 [14] Yang F *et al* 2003 *Phys. B* **334** 244  
 [15] Lu B, Zhang H J, Li H Y, Bao S N and He P 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125410  
 [16] He P, Wong S D, Lee C S and Lee S T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1561  
 [17] Clar E and Schmidt W 1979 *Tetra.* **35** 1979  
 [18] Boschi R, Murrell J N and Schmidt W 1972 *Faraday discussion of Chemical Society* **54** 116

# The structure and electronic state of the ordered thin film of perylene and tetracene on Ag(110) surface<sup>\*</sup>

Mao Hong-Ying<sup>1)</sup> Huang Han<sup>1)</sup> Yan Xin-Cheng<sup>1,2)</sup> Chen Qiao<sup>3)</sup> Qian Hui-Qin<sup>1)</sup>

Zhang Jian-Hua<sup>1)</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 Physics, Zhejiang Educational Institute, Hangzhou 310012, China*

<sup>3)</sup>*School of Chemistry and Ultrafast Photonics Collaboration, University of St. Andrews UK*

(Received 17 May 2004; revised manuscript received 8 July 2004)

## Abstract

The growth of perylene and tetracene on Ag(110) has been studied by the ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS) and low-energy electron diffraction (LEED). The LEED results illustrate that an ordered  $C(6 \times 2)$  structure can be observed when the thickness of perylene is about one monolayer (thickness of 0.3 nm), and an ordered  $C(4 \times 2)$  structure for tetracene with a thickness of one monolayer. From the measurements of UPS, four emission features of perylene are located at 3.5, 4.8, 6.4 and 8.5 eV below the Fermi level respectively, and four characteristic peaks, for tetracene, are located at 3.4, 4.9, 5.9 and 9.4 eV below the Fermi level. The angle-resolved ultraviolet photoemission spectroscopy measurements show that both perylene and tetracene near the interface are parallel to the substrate, the tetracene molecule is along  $[\bar{1}10]$  direction.

**Keywords** : organic semiconductor, ultraviolet photoemission spectroscopy, structure and electronic state

**PACC** : 8265, 8230, 6820

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10374079, 20240430654).