

原子力显微镜与 x 射线光电子能谱对 LiBq_4/ITO 和 $\text{LiBq}_4/\text{CuPc}/\text{ITO}$ 的表面分析 *

欧谷平¹⁾ 宋 珍²⁾ 桂文明¹⁾ 张福甲¹⁾†

1) 兰州大学物理系 兰州 730000

2) 北京机械工业学院基础部 北京 100085

(2004 年 6 月 15 日收到 2005 年 7 月 15 日收到修改稿)

利用原子力显微镜对 8-羟基喹啉硼化锂(LiBq_4)铟锡氧化物和 8-羟基喹啉硼化锂/酞菁铜(CuPc)铟锡氧化物表面分别进行了扫描,显示了 LiBq_4 在不同衬底上的形貌差异,并进一步利用样品表面的 x 射线光电子能谱图验证了这一差异。实验表明, CuPc 层的加入改善了 LiBq_4 的成膜质量,并将这种改善归因于分子构型与电子亲和势的不同。

关键词: 原子力显微镜, x 射线光电子能谱, 电子亲和势

PACC: 6116P, 2930K, 3510H

1. 引 言

自从 Tang 和 VanSlyke^[1]报道了第一个双层结构的绿色有机薄膜电致发光器件以来,有机电致发光技术由于在实现全彩色、平板显示中的巨大应用潜力^[2,3]而成为了近几年来的研究热点。人们在提高器件发光效率和亮度、降低驱动电压、增加寿命和稳定性等方面进行了许多卓有成效的工作,主要表现在:采用多层结构器件^[4]、发光层掺杂^[4,5]、研制新的传输和发光材料^[6,7](包括聚合物^[8])、采用高效的注入异质结^[9,10]等。目前绿色有机电致发光器件已达实用水平^[4,11]。由于蓝色发光材料通常具有较大的禁带宽度,导致蓝色有机电致发光器件发光效率相对较低,所以对新型蓝色有机发光材料和器件的研究尤为引人注目。

8-羟基喹啉硼化锂(LiBq_4)是近年来发展起来的蓝色发光材料之一。由于ⅢA 族元素与羟基喹啉的螯合物 MQ ($M = \text{Al, Ga, In}$, $Q = \text{q}_3$)的荧光波长由金属与 N 原子所成键的共价性决定^[12],即中心原子与 N 所成共价键越弱,发光波长越短,而在 LiBq_4 分子中,B 原子只与 O 原子配位,导致发光波长相对 Al,

Ga, In 发生蓝移。 LiBq_4 的电致发光峰值波长为 475 nm,电离势与电子亲和势分别为 5.6, 2.5 eV。但由于 LiBq_4 是单极性发光材料,电子和空穴的传输性质差异很大,用这种材料作为单层器件的发光层会使电子与空穴的复合区靠近某一电极,从而导致激子的大量猝灭,致使单层发光器件不发光。当采用多层器件结构,以 LiBq_4 为发光层制成的铟锡氧化物(ITO)聚乙烯基咔唑(PVK): 2-甲苯-4 苯基联苯二胺(TPD)/ LiBq_4 /8-羟基喹啉铝(Alq_3)/Mg 器件,最高发光亮度达 3860 cd/m²^[6]。可见, LiBq_4 是一种颇有潜力的蓝色发光材料。酞菁铜(CuPc)可作为有机发光器件(OLED)的缓冲层材料,该层的引入可以控制空穴的注入,并且可以减少 ITO 中的 O 向空穴传输层的扩散^[2,13,14],从而提高了 OLED 的发光效率和稳定性。ITO 是常见的 OLED 阳极材料,具有高可见光透射率(大于 85%)和低电阻率($2-4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}$)^[15]。

赵俊卿等^[16]指出,如果有机薄膜不均匀,器件工作时产生的焦耳热会使器件局部破坏,而且有机层中的孔隙会促进阴极金属向有机层的扩散造成微区短路。可见,有机层的成膜质量对器件性能影响很大。本文研究了 LiBq_4 有机膜在不同衬底上的沉积质量,发现 CuPc 的引入会影响 LiBq_4 的形貌。

* 国家自然科学基金(批准号 50276026)和甘肃省自然科学基金(批准号 ZS031-A25-012-G)资助的课题。

† E-mail: prof_zhangfj@sina.com

2. 实验

利用真空蒸发技术分别制备了 LiBq_4/ITO 及 $\text{LiBq}_4/\text{CuPc}/\text{ITO}$ 样品, 采用镀有 ITO 膜的导电玻璃作为衬底, 方块电阻为 78Ω , 厚度约为 30 nm 。蒸发前, 首先将衬底放入洗涤剂溶液中加热煮沸 10 min , 然后依次进行丙酮、乙醇超声清洗各 20 min , 再用去离子水冲洗若干次, 在红外灯下烘干, 取出后迅速放入蒸发室内, 真空度优于 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 时, 分别制备 LiBq_4/ITO 及 $\text{LiBq}_4/\text{CuPc}/\text{ITO}$ 样品, LiBq_4 及 CuPc 厚度约为 60 nm 。

利用 Topometrix Explorer 型原子力显微镜 (AFM), 分别对 LiBq_4/ITO 和 $\text{LiBq}_4/\text{CuPc}/\text{ITO}$ 样品表面进行扫描, 给出表面形貌图, 在表面的垂直方向上用灰度表示高度, 灰度越小表明微轮廓 z 方向起伏高度越大。AFM 扫描面积均为 $8.0 \mu\text{m} \times 8.0 \mu\text{m}$ 。同时, 使用美国物理电子公司生产的 PHI-5072 型多功能高真空 x 射线光电子能谱 (XPS) 仪采集得到以上两样品表面元素 In 和 Sn 的精细谱图。该光电子能谱仪本底真空度优于 $1 \times 10^{-8} \text{ Pa}$, $\text{Al K}\alpha$ ($h\nu = 1487 \text{ eV}$) 射线源采用 250 W (14 kV) 的功率。XPS 数据通过 PHI-Access V6.0E 数据系统进行处理分析。

3. 结果及讨论

图 1 和图 2 分别为样品 LiBq_4/ITO 和 $\text{LiBq}_4/\text{CuPc}/\text{ITO}$ 表面的 AFM 形貌图。从图 1(a) 可以看出, 直接沉积在 ITO 膜上的 LiBq_4 呈岛状生长, 但大小岛差异很大, 小岛直径仅为 200 nm 左右, 而由岛-岛交汇形成的大岛其直径有的超过了 1000 nm 。从图 1(b) 可以发现, 岛的表面形貌酷似“喀斯特”地貌, 高度起伏很大, 较高处约为 170 nm , 较低处仅为 40 nm 左右。结合图 1(a) 和 (b) 可以看出, LiBq_4 层中存在大量缺陷, 主要是岛与岛之间未填充的裂缝和空洞以及岛-岛汇合可能引起的位错。

图 2(a) 中 LiBq_4 在 CuPc 膜上也呈岛状生长, 各岛大体成圆丘状, 岛的直径约为 200 — 300 nm , 高度约为 15 — 20 nm , 可见 LiBq_4 岛较为平坦。将图 2(a) 分成 16 个 $2.0 \mu\text{m} \times 2.0 \mu\text{m}$ 的正方形区域, 分别计算每个区域的岛密度, 可得岛的平均分布密度为 $8.27 \times 10^2 \mu\text{m}^{-2}$, 平均偏差为 $0.14 \times 10^2 \mu\text{m}^{-2}$ 。由此可见, 岛的分布较为均匀。从图 2(b) 可知, 由于扫描平面

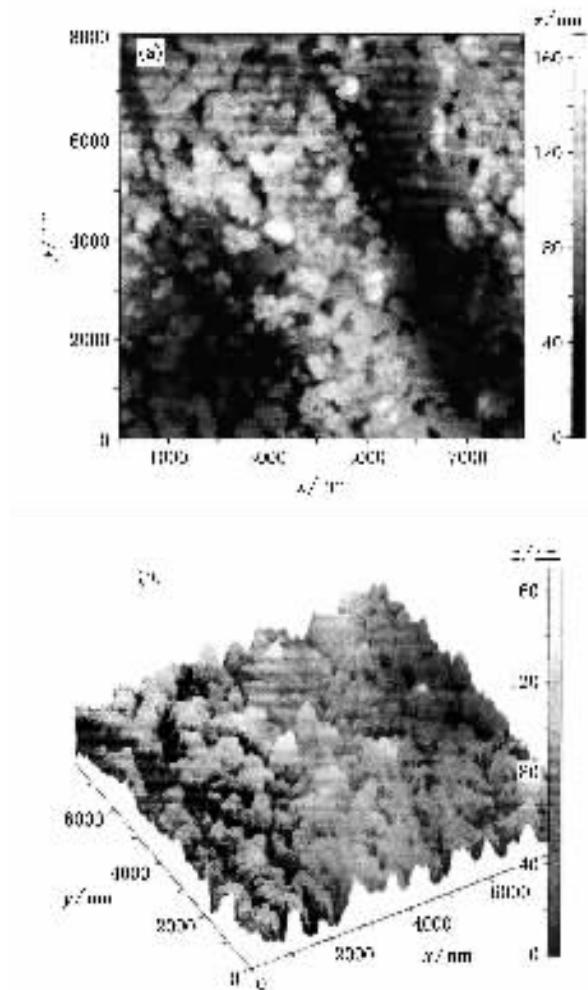


图 1 LiBq_4/ITO 样品表面横向力接触模式 (a) 和拓扑模式 (b) AFM 扫描图像

和垂直标尺的差异, 诸岛呈针形, 且指向大体平行; 沿左侧轴观察, 诸岛呈现规则排列。可以认为, LiBq_4 在 CuPc 膜上沉积较均匀。通过对比图 1 与图 2, 说明 CuPc 缓冲层的加入可以改善 LiBq_4 的热蒸镀成膜质量。

图 3 为 LiBq_4/ITO 和 $\text{LiBq}_4/\text{CuPc}/\text{ITO}$ 样品表面的 In 3d 和 Sn 3d 的 XPS 精细谱图。通过对比易于发现, 样品 ITO/LiBq4 表面的 In 3d 和 Sn 3d 的谱峰很强, 甚至在全谱中超过 C1s, O1s 的峰强(全谱略), 说明表面富含 In, Sn。出现这种结果可能有三种原因: 一是 LiBq_4 薄膜存在裂缝和空隙, 使 XPS 中含有衬底元素的强谱峰; 二是表面 LiBq_4 薄膜太薄; 三是 In, Sn 存在扩散。但是本实验中 LiBq_4 膜厚度约为 60 nm , 远大于光电子的非弹性散射自由程 3 — 5 nm ^[17]; 另一方面 Zheng 等^[18] 曾报道 ITO 上沉积 20 nm 厚的

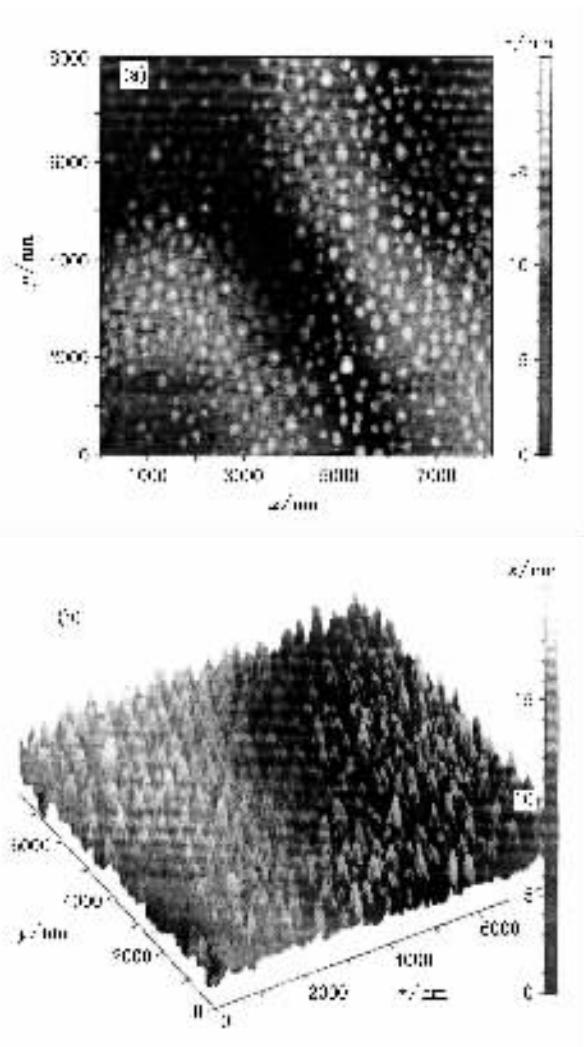


图 2 $\text{LiB}_{\text{4}}/\text{CuPc}/\text{ITO}$ 样品表面横向力接触模式(a)和拓扑模式(b)AFM 扫描图像

CuPc 后, 其表面 Sn 3d 的 XPS 峰非常弱几乎不可分辨, 所以上面的结果也不太可能是由于扩散造成。在考虑到图 1 中的 AFM 形貌, 可以推断 $\text{LiB}_{\text{4}}/\text{ITO}$ 表面 In 3d 和 Sn 3d 的强谱峰确是由于裂缝孔隙引起。与此形成鲜明对比的是, 样品 $\text{LiB}_{\text{4}}/\text{CuPc}/\text{ITO}$ 中 In 3d 和 Sn 3d 谱峰几乎消失, 说明 CuPc 的加入有效地减少了裂缝孔隙, 进而也验证图 2 中成膜的均匀性。

直接沉积在 ITO 膜上的 LiB_{4} 成膜质量较差的原因可以通过以下分析加以说明。衬底 ITO 膜是高度简并的 n 型半导体, 其中两种主要的电子施主是: 四价的 Sn 原子 [Sn^+] 和二价的氧空位 $[\text{V}_\text{o}]^{19}$ 。图 4(a) 和 (b) 分别为玻璃衬底上的 ITO 膜的场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 图像和 X 射线衍射 (XRD) 谱图^[20]。由图 4(a) 可知, ITO 表面是由许多颗粒组成;

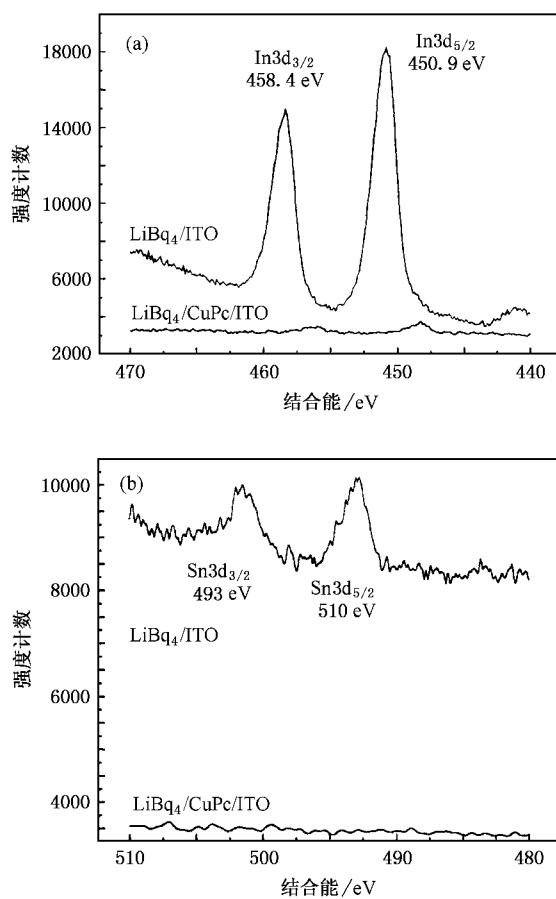


图 3 样品 $\text{LiB}_{\text{4}}/\text{ITO}$ (a) 和样品 $\text{LiB}_{\text{4}}/\text{CuPc}/\text{ITO}$ (b) 表面元素 In 和 Sn 的 XPS 精细谱图

图 4(b) 中的 (004) 与 (002) 衍射峰强度积分比值为 0.29, 接近晶粒任意指向时的值 0.33, 此值来自 JCPDS (晶体衍射标准联合委员会), 说明 ITO 膜中的颗粒是几乎任意指向的晶体颗粒。值得注意的是, 颗粒与颗粒之间接触较为紧密, 这样晶界处容易形成位错, 从图 4(a) 中也可以明显看出平台和台阶的存在。由于存在表面能, 表面原子活动能力较体内更大, 形成点缺陷所需的能量小^[21], 因此表面的点缺陷 (如 In 空位) 的浓度比体内高得多^[22]。

ITO 膜表面的这些缺陷对薄膜成核生长有重要的影响。因为增原子和缺陷的结合能大于增原子和完整表面的结合能, 于是晶核首先在缺陷处形成^[23]。当 LiB_{4} 在 ITO 膜上沉积时, 也会首先在缺陷处聚集, 并且缺陷的不均匀分布也决定 LiB_{4} 晶核的不均匀性, 进而使得形成的岛也不均匀不规则。由图 1(a) 中存在的大量空隙、裂缝, 可以推测 LiB_{4} 在 ITO 膜上的生长采用三维生长 (Volmer-Weber) 模式, 即在 ITO 衬底上首先形成许多三维岛状的 LiB_{4} 晶

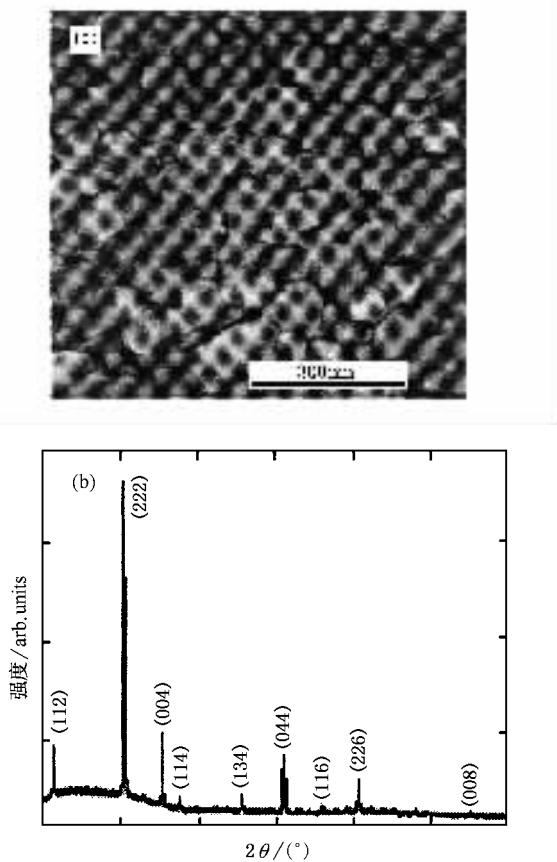


图 4 玻璃衬底上的 ITO 膜的 FESEM 像(a)和 XRD 谱(b)

核 并且具有垂直于衬底方向的生长优势, 岛状 LiBq_4 晶核长大后形成表面粗糙的多晶膜。

与此形成鲜明对比的是 Alq_3 与 CuPc 在 ITO 膜上的沉积情况, 分别如图 5^[24] 和图 6 所示。虽然 Alq_3/ITO 样品表面也存在大量针孔, 但与图 2(a)相似的是成岛较为规则, 且由图 5(a)横向力扫描图可看出 Alq_3 颗粒具有密堆积结构。对于 CuPc 在 ITO 表面沉积, 其 AFM 扫描图见图 6, 膜的质量则进一步改善, 虽然有面积较大的岛, 但相对比较平坦且针孔较少。

CuPc , Alq_3 , LiBq_4 在 ITO 上成膜的差异与三者的分子构型(图 7)有很大关系。 CuPc 分子是由 Cu (II) 离子半满的 dx^2-y^2 轨道在卟啉环平面内和氮原子强烈作用, 形成配位键^[25], 该分子呈平面状, 形成一个巨大的离域 π 键。 Alq_3 分子是由 Al^{3+} 与 8-羟基喹啉中的 N 和 O 配位形成的双齿螯合分子, 配位数为 6, 其稳定结构为径向空间八面体结构^[26], 为非平面分子。在 LiBq_4 中, 8-羟基喹啉作为单齿配体出现, B 原子作为中心离子只与 4 个 O 原子相连, 配位

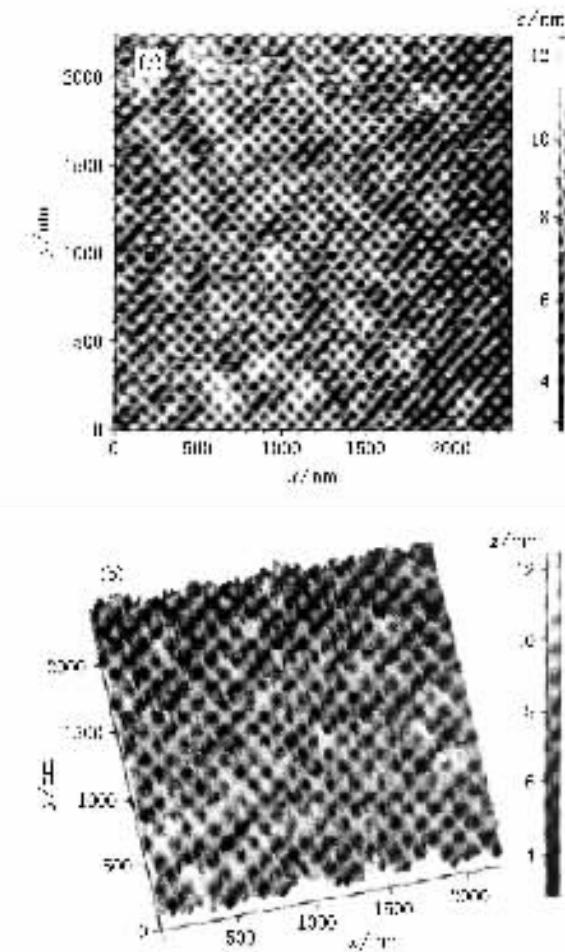


图 5 Alq_3/ITO 样品表面横向力接触模式(a)和拓扑模式(b)AFM 扫描图像

数为 4, 由于 LiBq_4 的 4 个配位基的空间位阻, 分子也具有较强的非平面性^[27]。

这样 CuPc 的平面状及其较高的共轭度决定了其更容易与多晶 ITO 衬底形成较为强烈的作用, 并以电子云交叠的形式形成有序薄膜^[28]。研究表明^[18], CuPc/ITO 界面上存在扩散, 可能正是这种作用的证据。 Alq_3 和 LiBq_4 分子因为非平面型, 成膜质量相对较差。对于 Alq_3 和 LiBq_4 , 前者发绿光, 后者发蓝光, 说明 Alq_3 的共轭度较大, 这可能是其与衬底作用强于 LiBq_4 的原因之一, 而且在 Alq_3/ITO 界面上也发现了扩散现象^[24]。这样, CuPc 和 Alq_3 在 ITO 膜上的沉积, 将采用单层二维生长后三维生长(Stranski-Krastanov)模式, 即先形成单层膜, 再岛状生长。由于单层生长覆盖了缺陷, 单层膜上的晶核分布将更加均匀。另一方面, 值得注意的是 CuPc , Alq_3 , LiBq_4 三者的电子亲和势分别为 3.6, 3.0, 2.5

eV^[6,29],而电子亲和势高意味着得电子能力强,这从侧面证实了三者与衬底作用从强到弱的顺序依次为

CuPc,Alq₃,LiBq₄,并进一步决定了三者在ITO表面的成膜质量.

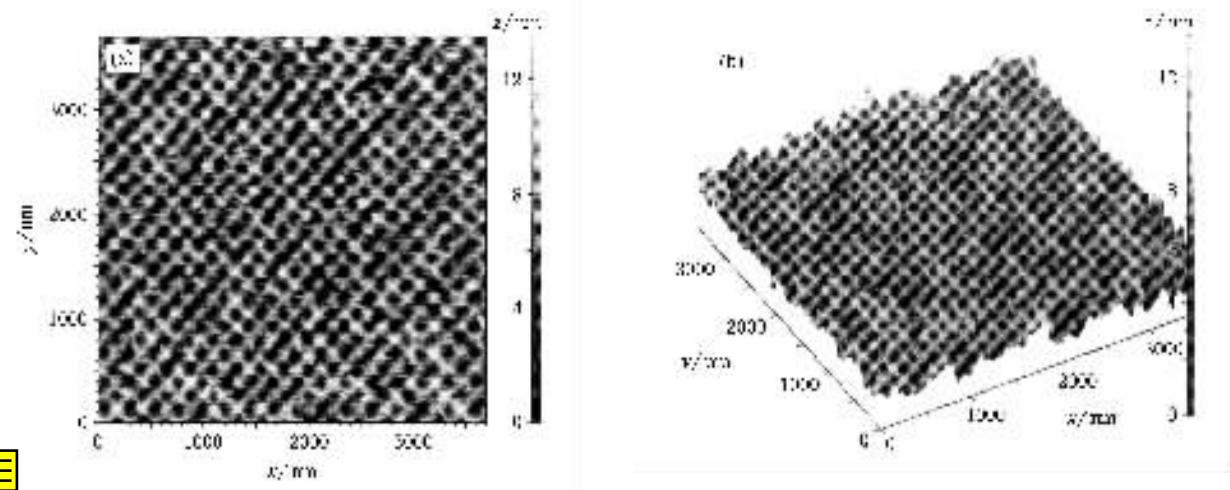


图6 CuPc/ITO样品表面横向力接触模式(a)和拓扑模式(b)AFM扫描图像

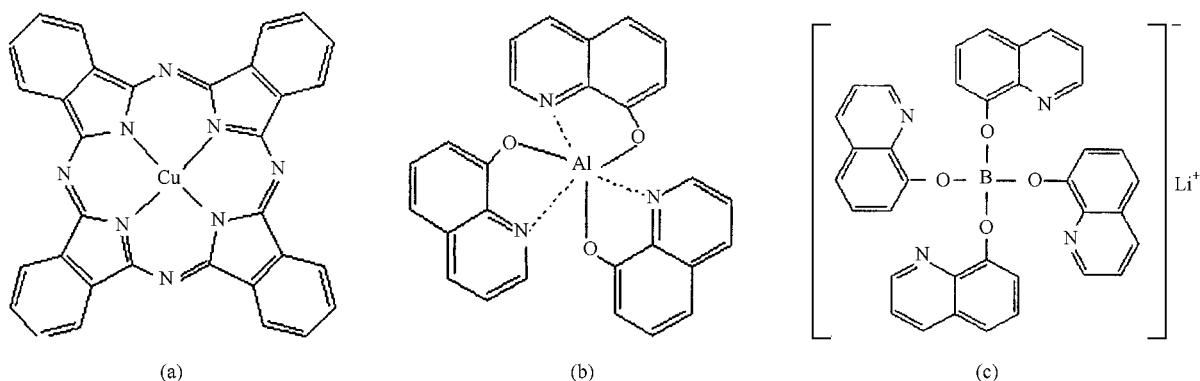


图7 CuPc(a), Alq₃(b)和LiBq₄(c)的分子结构平面图

对于LiBq₄在CuPc膜上沉积的情况,由于缓冲层CuPc的有序性,缺陷数量相对ITO衬底减小,分布相对较为均匀,进而使LiBq₄在CuPc层上的晶核分布也较为均匀,提高了LiBq₄的成膜质量.

4. 结 论

在本文中,通过对LiBq₄/ITO和LiBq₄/CuPc/ITO

样品表面的AFM扫描图以及XPS图的对比分析,发现LiBq₄在ITO膜上直接沉积成膜质量较差,尤其是缺陷较多,这可能是导致以LiBq₄为发光层的单层OLED不发光的因素之一^[6].缓冲层CuPc加入后则可以改善了LiBq₄的沉积质量,主要是因为CuPc与衬底ITO膜有较强的相互作用.这些研究将有助于指导以LiBq₄为发光层的蓝色有机电致发光器件的研制和改进.

- [1] Tang C W, VanSlyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [2] VanSlyke S A, Chen C H, Tang C W 1996 *Appl. Phys. Lett.* **69** 2160
- [3] Liu S Y, Zhao Y, Li F et al 2003 *Physics* **32** 315 (in Chinese) [刘式墉、赵义、李峰等 2003 物理 **32** 315]

- [4] Shi J M, Tang C W 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1665
- [5] Gao Z Q, Lee C S, Bello I et al 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 865
- [6] Tao X T, Suzuki H, Wada T et al 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1655
- [7] Yang S Y, Xu Z, Liu S S et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 973 (in Chinese) [杨盛宣、徐征、刘珊珊等 2001 物理学报 **50** 973]

- [8] Tan S T , Zhao B , Xiao Z H *et al* 2003 *Acta Polym. Sin.* **4** 519 (in Chinese) [谭松庭、赵斌、肖尊宏等 2003 高分子学报 **4** 519]
- [9] Hung L S , Tang C W , Mason M G 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 152
- [10] Li H J , Peng J C , Xu X M *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 430 (in Chinese) [李宏建、彭景翠、许雪梅等 2002 物理学报 **51** 430]
- [11] Choohoe V E , Shi S , Curless J *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 172
- [12] Chen C H , Shi J M 1998 *Coord. Chem. Rev.* **171** 161
- [13] Aziz H , Popovic Z D , Hu N X *et al* 1999 *Science* **283** 1900
- [14] Kim S C , Lee G B , Choi M W *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1445
- [15] Kim H , Pique A , Horwitz J S *et al* 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3444
- [16] Zhao J Q , Xie S J , Han S H *et al* 2001 *Chin. J. Semicond.* **22** 198 (in Chinese) [赵俊卿、解士杰、韩圣浩等 2001 半导体学报 **22** 198]
- [17] Wang J Q , Wu W H , Feng D M 1992 *Introduction to XPS/XAES/UPS* (Beijing : National Defense Industry Press) p38 , 506 (in Chinese) [王建祺、吴文辉、冯大明 1992 电子能谱学 (XPS/XAES/UPS) 引论 (北京 国防工业出版社) 第 38 , 506 页]
- [18] Zheng D S , Gao Z Y , He X Y *et al* 2003 *Appl. Surf. Sci.* **211** 24
- [19] Hamberg I , Granqvist C G 1986 *J. Appl. Phys.* **60** R123
- [20] Taga N , Odaka H , Shigesato Y *et al* 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 978
- [21] Yun Z Z , Wang E X , Wan L X 1993 *Surface and Interface Physics* (Chengdu : University of Electronic Science and Technology of China Press) p40 (in Chinese) [恽正中、王恩信、完利祥 1993 表面与界面物理 (成都 : 电子科技大学出版社) 第 40 页]
- [22] Wu C C , Wu C I , Sturm J C *et al* 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1348
- [23] Wu Z Q , Wang B 2001 *Film Growth* (Beijing : Science Press) p179 (in Chinese) [吴自勤、王兵 2001 薄膜生长 (北京 : 科学出版社) 第 179 页]
- [24] Zheng D S , Li H R , Wang Y Y *et al* 2001 *Appl. Surf. Sci.* **183** 165
- [25] You X Z 1992 *Structure and Nature of Coordination Compound* (Beijing : Science Press) p402 (in Chinese) [游效曾 1992 配位化合物的结构和性质 (北京 : 科学出版社) 第 402 页]
- [26] Li H R , Zhang F J , Zheng D S 2003 *Chin. J. Lumin.* **24** 44 (in Chinese) [李海蓉、张福甲、郑代顺 2003 发光学报 **24** 44]
- [27] Wang D M , Sun L L , Zhang B X *et al* 2000 *J. Shanghai Univ. (Natural Science)* **6** 387 (in Chinese) [汪东明、孙玲玲、张步新等 2000 上海大学学报 (自然科学版) **6** 387]
- [28] Peisert H , Schwieger T , Auerhammer J M *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 466
- [29] Zheng D S 2003 *Ph. D. Thesis* (Lanzhou : Lanzhou University) (in Chinese) [郑代顺 2003 博士学位论文 (兰州 兰州大学)]

Surface analysis of LiBq₄/ITO and LiBq₄/CuPc/ITO using atomic force microscopy and x-ray photoelectron spectroscopy *

Ou Gu-Ping¹⁾ Song Zhen²⁾ Gui Wen-Ming¹⁾ Zhang Fu-Jia¹⁾

1) Department of Physics , Lanzhou University , Lanzhou 730000 , China)

2) School of Basic Courses , Beijing Institute of Machinery , Beijing 100085 , China)

(Received 15 June 2004 ; revised manuscript received 15 July 2005)

Abstract

We have investigated the surfaces of the samples LiBq₄/ITO and LiBq₄/CuPc/ITO. The atomic force microscopy (AFM) observations indicate that different surface morphologies are formed on different substrates , and what is more , x-ray photoelectron spectroscopy is also utilized to further demonstrate the AFM results. It is concluded that the introduction of a CuPc buffer layer under the LiBq₄ layer can improve the film quality of LiBq₄ , and the improvement should be attributed to the differences in molecular structure and electron affinity.

Keywords : atomic force microscopy , x-ray photoelectron spectroscopy , electron affinity

PACC : 6116P , 2930K , 3510H

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60276026) and the Natural Science Foundation of Gansu Province , China (Grant No. ZS031-A25-012-G).