

# 三萘基磷在 Ag(110) 面上沉积的 紫外光电子能谱研究\*

陆 豪<sup>1)</sup> 段效邦<sup>2)</sup> 吕 萍<sup>2)</sup> 张寒洁<sup>1)</sup> 李海洋<sup>1)</sup> 鲍世宁<sup>1)</sup> 何丕模<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)

(2005 年 1 月 4 日收到, 2005 年 2 月 21 日收到修改稿)

利用紫外光电子能谱(UPS)对新型有机半导体三萘基磷(TNP)在金属 Ag(110)表面上沉积生长及其电子性质等进行了研究. 三萘基磷的价带谱峰分别位于费米能级以下 3.8 eV、6.3 eV、9.3 eV 和 11.0 eV 处, 其中, 价带顶(HOS)位于费米能级以下约 2.5 eV 处. 清洁 Ag(110)表面的功函数为 4.3 eV. 随着三萘基磷在 Ag(110)表面的沉积, 功函数减小到 3.8 eV, 并达到饱和. 根据 UPS 的测量结果, 给出了三萘基磷/Ag(110)界面的能带结构, 且三萘基磷与衬底 Ag 之间呈弱相互作用行为.

关键词: 紫外光电子谱, 价电子结构, 功函数

PACC: 7120H, 6855, 7960

## 1. 引 言

自从发现有机分子<sup>[1]</sup>和有机聚合物<sup>[2]</sup>等有机半导体材料的电致发光现象以来, 有关有机发光器件(OLED)以及相关界面性质的研究受到了广泛的重视. 通常有机发光器件包括阳极、有机空穴传输层(HTL)和有机发光层/电子传输层(EML/ETL)以及金属阴极等. 显然在有机发光器件中存在诸如有机/有机半导体、金属/有机半导体等多个界面. 为了改善载流子从电极向有机层的注入以及器件的行为, 有必要从理论和实验研究两个方面深入探索和认识涉及有机发光器件的各个界面, 特别是金属有机半导体界面的形成过程、相互作用以及电子性质等<sup>[3-12]</sup>.

涉及金属有机半导体界面性质的研究工作已有很多, 但以金属多晶膜研究居多<sup>[4-9]</sup>, 有关金属有机半导体界面势垒形成机理等还不清楚. 比如, 在金属/有机半导体界面是否存在能带弯曲, 有机分子在金属表面的极化对金属/有机半导体界面功函数的贡献以及极化机理等. 对于上述问题的清晰图象, 或者说, 对金属/有机半导体界面势垒形成机理的深入认

识必须借助于有序化的金属单晶表面上的模型实验研究.

三萘基磷分子结构如图 1, 除了中心的第三族主族元素磷外有三个萘, 是一种可能的新型蓝光有机半导体材料. 本文我们报导利用紫外光电子能谱(UPS)对三萘基磷在 Ag(110)单晶表面上生长的研究结果, 以获得有关有机半导体三萘基磷与金属界面的电子结构、能带排列以及相互作用行为等.

## 2. 实 验

本实验在超高真空 ADES 400 型角分辨紫外光电子能谱系统(英国 VG 公司)上进行, 系统本底真空优于  $3 \times 10^{-8}$  Pa. 谱仪配有氩离子溅射枪, 低能电子衍射(LEED)装置, 紫外放电光源, 俄歇电子枪和角分辨电子能量分析器等. Ag(110)样品(直径 8mm, 厚度 2mm)通过 Ar 离子轰击和高温退火多次循环处理进行清洁, 样品的清洁和有序化经 LEED 以及光电子谱等检测.

三萘基磷的制备, 通过  $\beta$ -溴萘、镁和无水乙醚首先制成溴化镁的乙醚溶液, 然后向格氏试剂中加入

\* 国家自然科学基金(批准号: 10274072, 20374045)和高校博士点专项科研基金(批准号: 20030335017)资助的课题.

† E-mail: phypmhe@ dial. zju. edu. cn

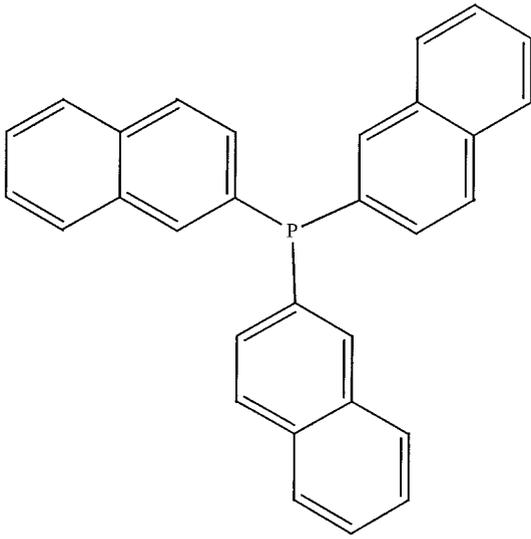
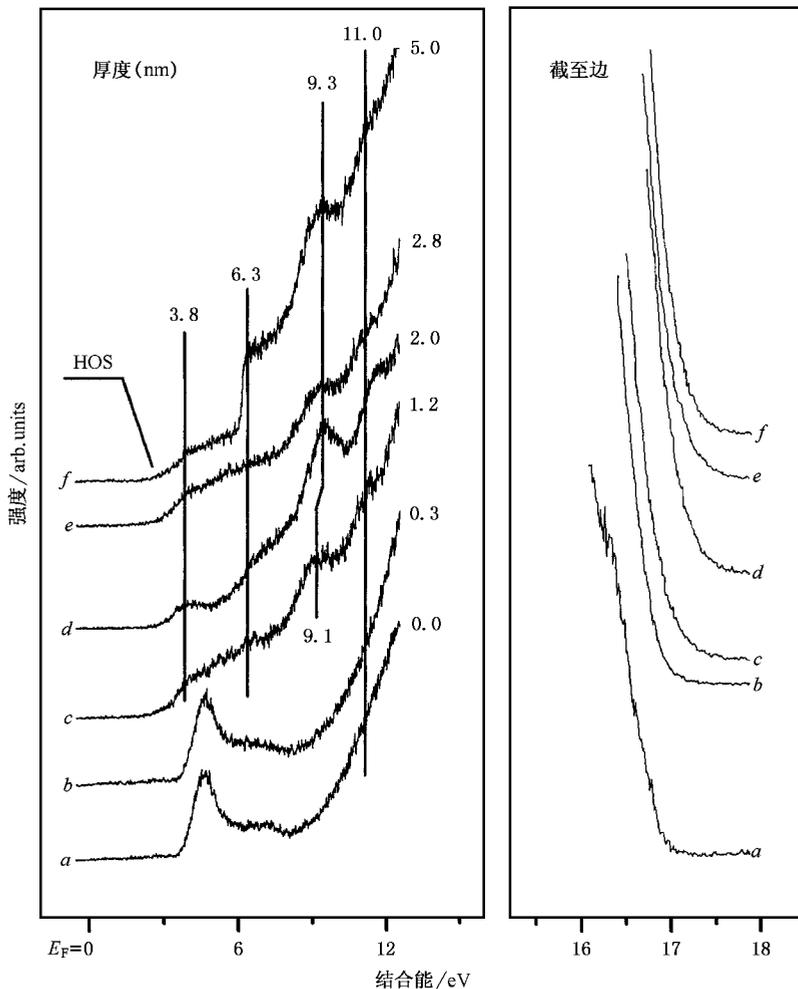


图 1 三萘基磷(TNP)有机分子结构示意图

三氯化磷乙醚配成的溶液进行反应,反应完毕后再进行分离完成.三萘基磷有机半导体膜在  $Ag(110)$  表面上的沉积通过热蒸发进行.三萘基磷有机半导体粉末经在  $120^{\circ}C$  的加热以去除杂质,有机膜沉积时的蒸发温度约为  $170^{\circ}C$ ,蒸发速率控制在每分钟小于一个单分子层.有机膜的厚度用石英晶体振荡器捡控,并用光电子谱进行了标定.光电子谱 UPS ( $HeI: h\nu = 21.2eV$ ) 的测量在室温下进行,UPS 测量时样品偏压为  $-5.0V$ .

### 3. 结果与讨论

三萘基磷在  $Ag(110)$  表面上沉积过程中不同覆盖度下的 UPS 谱如图 2,测量时,分析器沿  $Ag(110)$  衬底的法线方向,而  $He I$  紫外光的入射角为  $30^{\circ}$ .对于清洁  $Ag(110)$  面,UPS(图 2 中的底端谱线)清晰地反映  $Ag(110)$  面的价带特征,其中在  $3.7-8.0eV$

图 2  $Ag(110)$  表面上沉积不同厚度有机半导体三萘基磷的紫外光电子谱(UPS)图

间的特征峰为 Ag 的 d 带<sup>[12]</sup>.

随着三萜基膦的沉积以及膜厚的增加,衬底 Ag 特征谱峰信号逐渐变弱,同时反映三萜基膦价带电子结构的特征谱峰,如三萜基膦膜厚为 1.2 nm 时,Ag(110)衬底的信号已几乎看不到,而位于 9.1 和 11.0 eV 处源于三萜基膦的谱峰清晰可见.随着覆盖度进一步增大,9.1 eV 处的谱峰有向高结合能方向移动的趋势,而 11.0 eV 处的谱峰位置几乎没有变化.当三萜基膦膜厚达到 5.0 nm 时,来自银衬底的价带特征完全消失.此时,UPS 谱应该反映三萜基膦材料的价态特征(体性质),这些特征谱峰分别位于费米能级以下 3.8, 6.3, 9.3, 和 11.0 eV 处.其中,三萜基膦的价带顶(HOS)位于费米能级以下约 2.5 eV 处.随着三萜基膦膜厚度的增加,价态特征峰几乎没有偏移表明有机半导体三萜基膦和衬底 Ag 之间呈现弱相互作用.

图 2 右图给出了 Ag(110)表面上沉积不同厚度三萜基膦后的二次电子截止边(Cutoff)随三萜基膦膜厚度的变化.由二次电子截止边我们可以确定功函数的变化. Ag(110)清洁表面截止边处于 16.9 eV,其功函数可确定为 4.3 eV.随着由三萜基膦膜厚度的增加,二次电子截止边发生了显著变化,由此确定的功函数随三萜基膦膜厚度的变化如图 3.由图 3 可以清楚地看出,功函数随着三萜基膦膜厚的增加而减小,并最终趋于饱和值 3.8 eV,比清洁 Ag(110)表面的功函数减小了大约 0.5 eV.这种功函数的变化在有机半导体/金属界面中几乎是典型的现象<sup>[7,12]</sup>.且基于三萜基膦和衬底 Ag 之间呈现弱相互作用,功函数随着三萜基膦膜厚的增加而减小可归因于有机半导体在界面处的能带弯曲和有机分子在金属表面的极化形成的偶极层<sup>[12]</sup>.

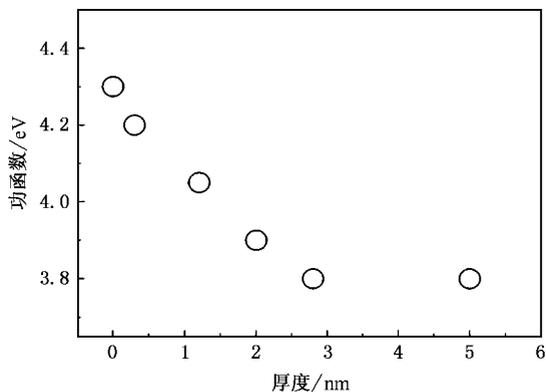


图 3 在 TNP/Ag(110)界面功函数随三萜基膦膜厚度的变化

在三萜基膦的价态特征(UPS 谱)中,6.3 eV 谱峰源于碳环中的  $\sigma_{CC}$  分子轨道,而 9.3 eV 处的谱可归结为  $\sigma_{CH}$  轨道<sup>[13-15]</sup>.位于 3.8 eV 处的三萜基膦最高占有态(HOMO)应该源于磷原子与萜基相互作用形成的  $\pi$  电子共轭体系.

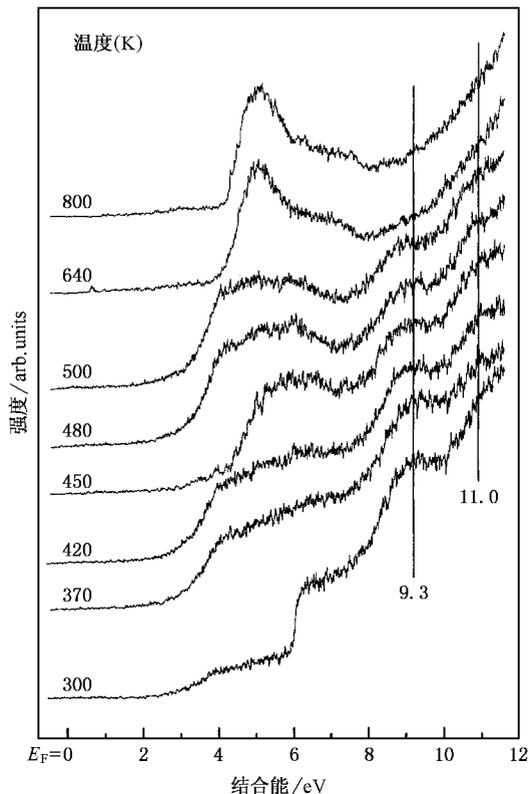


图 4 Ag(110)表面上沉积 5 nm 厚度的三萜基膦有机膜经不同温度退火后的 UPS 谱

图 4 给出了 Ag(110)表面上沉积 5 nm 厚度的三萜基膦有机膜经不同温度退火后的 UPS 谱.从谱图的结果可以清晰地看出,随着退火温度升高,三萜基膦的特征谱峰,如位于费米能级以下 9.3 和 11.0 eV 处的谱峰,几乎没有能量位移,而谱峰的强度,特别是位于 9.3 和 11.0 eV 处的谱峰的强度,在低于 450 K 退火时几乎不变,从 450 K 退火开始,三萜基膦谱峰的强度开始减小,且在 3.7—8.0 eV 间的衬底 Ag 的 d 带谱峰出现.到退火温度为 640 K 时,有关三萜基膦的特征谱峰已经观察不到,其 UPS 谱显示了清洁衬底 Ag(110)表面的特征.三萜基膦特征谱峰即使在退火的情况下都几乎没有能量位移进一步表明三萜基膦与衬底 Ag(110)表面的相互作用很弱,而三萜基膦特征谱峰的强度减小则是退火使三萜基膦分子在 Ag(110)表面的脱附所致.图 4 的实验结果

表明,三萘基膦在 420K 以下可在 Ag(110) 稳定存在,当温度再升高时,三萘基膦分子开始脱附,在 500 K 退火尚有三萘基膦分子存在,而更高的温度退火,如 640K,则导致三萘基膦全部在 Ag(110) 表面脱附.

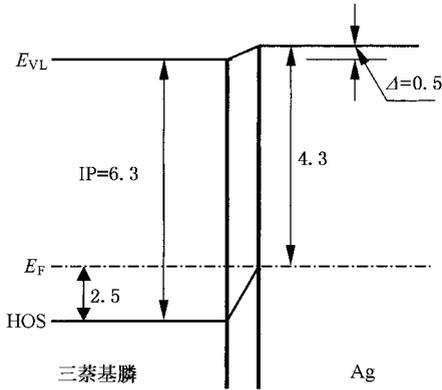


图 5 三萘基膦/Ag(110) 界面能级排列示意图,图中给出的数据以 eV 为单位

基于上述 UPS, XPS 的研究结果,我们给出 TNP/Ag(110) 界面能带排列结构如图 5,图中  $E_{VL}$  和  $E_F$  分别表示真空能级和费米能级位置.在三萘基膦/Ag

(110) 界面,功函数从 Ag(110) 表面的 4.3eV 减小到三萘基膦体态的 3.8eV. 有机半导体三萘基膦的价带顶(最高占有态)位于费米能级以下 2.5eV 处,其电离能 IP 可确定为 6.3eV.

## 4. 结 论

本文利用 UPS 对新型有机半导体三萘基膦在金属 Ag(110) 表面上沉积生长及其电子性质等进行了研究. 有关有机半导体三萘基膦的价带谱峰分别位于费米能级以下 3.8, 6.3, 9.3 和 11.0eV 处,其中,三萘基膦的价带顶(HOS)位于费米能级以下约 2.5eV 处. 三萘基膦的价态谱峰随着三萘基膦膜厚度的变化几乎没有能量位移,通过对三萘基膦膜退火后的 UPS 的实验结果,可以得出三萘基膦与衬底 Ag 之间呈弱相互作用的行为,且在 420K 以下,三萘基膦膜可在 Ag(110) 稳定存在. 清洁 Ag(110) 表面的功函数为 4.3eV. 随着三萘基膦在 Ag(110) 表面的沉积,功函数减小到 3.8eV,并达到饱和. 根据 UPS 的测量结果,我们给出了 TNP/Ag(111) 界面的能带结构.

- [ 1 ] Tang C W and VanSlyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [ 2 ] 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
- [ 3 ] Peng Y Q, Zhang F J and Song C A 2003 *Chin. Phys.* **12** 796
- [ 4 ] Lee S T, Hou X Y and Tang C W 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 670
- [ 5 ] Le Q T, Nuesch F, Rothberg L J, Forsythe E W and Gao Y 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1537
- [ 6 ] Schaf R, Schroeder P G, Nelson M W, Parkinson B A, Merritt C D, Crisafulli L A, Murata H and Kafafi Z H 2000 *Surf. Sci.* **450** 142
- [ 7 ] Hill I G, Maekinen A and Kafafi Z H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1825
- [ 8 ] He P, Au C K, Wang Y M, Cheng L F, Lee C S and Lee S T 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1422
- [ 9 ] He P, Wang S D, Wong W K, Lee C S and Lee S T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1561
- [ 10 ] Wang Y L, Shi D X, Ji W *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 877 (in Chinese) [ 王业亮, 时东霞, 季 威等 2004 物理学报 **53** 877 ]
- [ 11 ] Mao H Y, Huang H, Yan X C, Chen Q, Qian H Q, Zhang J H, Li H Y, He P M and Bao S N 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 460 (in Chinese) [ 毛宏颖, 黄 寒, 严欣, 陈 桥, 钱惠琴, 张建华, 汪 茫, 李海洋, 何丕模, 鲍世宁 2004 物理学报 **53** 1605 ]
- [ 12 ] Lu B, Zhang H J, Li H Y, Bao S N and He P M 2003 *Phys. Rev. B* **68** 125410
- [ 13 ] Mao H Y, Huang H, Chen Q, Richardson N V, Wu Y, Zhang H J, Li H Y, He P and Bao S N 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 6972
- [ 14 ] Shi S L, He P, Zhang H J, Jiang N, Zhang J H, Bao S N, Lu P and Lou H 2003 *Physica B* **325** 199
- [ 15 ] Wu Y, Huang H, Mao H Y, Yang X G, Zhang J H, Wang M, Li H Y, He P M and Bao S N 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1605 (in Chinese) [ 吴 悦, 黄 寒, 毛宏颖, 杨新国, 张建华, 汪 茫, 李海洋, 何丕模, 鲍世宁 2004 物理学报 **53** 1605 ]

# UPS study of tri( $\beta$ -naphthyl) phosphine overlayer on Ag(110)\*

Lu Yun-Hao<sup>1)</sup> Duan Xiao-Bang<sup>2)</sup> Lü Ping<sup>2)</sup> Zhang Han-Jie<sup>1)</sup> Li Hai-Yang<sup>1)</sup> Bao Shi-Ning<sup>1)</sup> He Pi-Mo<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 4 January 2005; revised manuscript received 21 February 2005)

## Abstract

Ultraviolet photoelectron spectroscopic (UPS) measurements of the tri( $\beta$ -naphthyl) phosphine (TNP) film deposited on the Ag(110) surface were made. The TNP derived valence features are located at 3.8, 6.3, 9.3 and 11.0 eV below Fermi level, and the top of the highest occupied molecular orbital (HOMO) of TNP is located at 2.5 eV in binding energy. The work function of Ag(110) is about 4.3 eV, and upon deposition of TNP, the work function decreases to the saturated value of 3.8 eV. Based on the UPS measurements, the energy level alignment at the interface of TNP/Ag(110) is given, and the results indicate a weak interaction between TNP and the Ag substrate.

**Keywords:** ultraviolet photoelectron spectroscopy, valence electronic structure, work function

**PACC:** 7120H, 6855, 7960

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10274072 and 20374045) and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20030335017).

† E-mail: phypmhe@ dial.zju.edu.cn