

2, 7-二辛基 [1] 苯并噻吩并 [3, 2-b] 苯并噻吩在 Cu(100) 上的吸附生长以及能级结构演化

张宇河 牛冬梅 吕路 谢海鹏 朱孟龙 张红 刘鹏 曹宁通 高永立

Adsorption, film growth, and electronic structures of 2,7-dioctyl[1]benzothieno-[3,2-b][1]benzothiophene (C8-BTBT) on Cu (100)

Zhang Yu-He Niu Dong-Mei Lü Lu Xie Hai-Peng Zhu Meng-Long Zhang Hong Liu Peng Cao Ning-Tong Gao Yong-Li

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 157901 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.157901

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.157901>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

2,7-二辛基 [1] 苯并噻吩并 [3,2-b] 苯并噻吩/Ni(100) 的界面能级结构随薄膜厚度的演化

Thickness-dependent electronic structure of the interface of 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1] benzothiophene/Ni(100)

物理学报.2016, 65(4): 047902 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.047902>

酞菁铜与 MoS₂(0001) 范德瓦耳斯异质结研究

van der Waals heterostructure about CuPc/MoS₂(0001)

物理学报.2014, 63(16): 167903 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167903>

变组分 AlGaAs/GaAs 透射式光电阴极分辨力特性分析

Resolution characteristic of graded band-gap AlGaAs/GaAs transmission-mode photocathodes

物理学报.2014, 63(16): 167902 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.167902>

近紫外波段 NEA GaN 阴极响应特性的研究

A study of spectral response for reflection-mode GaN photocathodes in UVA band

物理学报.2013, 62(9): 097901 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.097901>

射频功率对辉光聚合物薄膜结构与光学性质的影响

Influence of radio frequency power on the structure and optical properties of glow discharge polymer films

物理学报.2012, 61(10): 106804 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.106804>

2, 7-二辛基 [1] 苯并噻吩并 [3, 2-b] 苯并噻吩在 Cu(100) 上的吸附生长以及能级结构演化*

张宇河¹⁾ 牛冬梅^{1)†} 吕路¹⁾ 谢海鹏¹⁾ 朱孟龙¹⁾ 张红¹⁾
刘鹏¹⁾ 曹宁通¹⁾ 高永立¹⁾²⁾

1) (中南大学先进材料超微结构与超快过程研究所, 长沙 410083)

2) (Department of Physics and Astronomy, University of Rochester, Rochester 14627, USA)

(2016年1月29日收到; 2016年5月31日收到修改稿)

结合紫外光电子能谱 (UPS), X 射线光电子能谱 (XPS)、原子力显微镜 (AFM) 和掠入射 X 射线衍射谱 (GIXRD) 等实验手段, 系统研究了 2, 7-二辛基 [1] 苯并噻吩并 [3, 2-b] 苯并噻吩在 Cu(100) 基底上的吸附、生长过程以及界面能级结构. 发现第一层的分子平躺吸附于 Cu(100) 上形成稳定的物理吸附. 随膜厚增加, 分子取向转为直立于薄膜平面, 生长模式转为岛状生长模式. 分子取向的变化导致膜厚大于 16 Å 的薄膜的能级结构发生变化. 直立取向的分子在表面形成由内向外的电偶极层, 引起真空能级下降, 功函数降低; 而轨道电离的各向异性使得分子从平躺到直立时 UPS 得到的分子最高占据轨道 (HOMO) 峰型发生变化, 且 HOMO 起始边向深结合能端移动. 整体上随着膜厚的增加, 真空能级向下弯曲, HOMO 下移, 电离能则先减小后增大. 下移的能带结构利于电子从界面向表面的迁移以及空穴从界面向界面的迁移.

关键词: 光电子能谱, 能级结构, 分子取向, 薄膜生长

PACS: 79.60.Jv, 68.35.bm, 79.60.-i, 73.20.-r

DOI: 10.7498/aps.65.157901

1 引言

有机半导体材料是具有广阔应用前景的功能材料, 近三十年来得到广泛的研究, 其良好的机械^[1]、光学^[2]、电学^[3]和磁学^[4]性能, 在制备低成本、高柔性、大面积电子器件, 如有机发光二极管^[5,6]、有机光伏器件^[7]以及有机场效应管等^[8-10]方面有其独特的优越性. 但是相比于传统硅基半导体, 有机半导体材料最大的瓶颈是其载流子迁移率比较低, 如 1987 年 Kozuka 等^[11]利用聚噻吩得到的迁移率只有 10^{-6} — 10^{-5} cm²/Vs. 因此, 大量的科研工作都围绕着提高载流子迁移率而展开, 比如从薄膜制备方法、合理选择材料分子结构和增加官能团等^[12-14]方面入手. 目前得到的具有最高载

流子迁移率的有机材料是 2, 7-二辛基 [1] 苯并噻吩并 [3, 2-b] 苯并噻吩 (C8-BTBT), 由 Yuan 等^[12]将 C8-BTBT 与聚苯乙烯混合溶液采用简单的偏旋涂方法制备获得, 迁移率达到 43 cm²/Vs, 接近单晶硅的迁移率. 结合分子自组装工艺^[15,16]以及喷墨打印技术^[17]制备基于 C8-BTBT 的场效应管器件, 也成为新的研究热点, 而这种新型高迁移率材料也为有机自旋电子器件的研究提供了取得突破进展的可能性.

一般而言, 半导体器件的整体性能不仅受到各个功能层性能优劣的影响, 各个功能层之间的界面更是不容忽视的影响器件性能的重要因素. 对于有机半导体器件, 有机层内分子取向、排列有序度、堆垛方式等对有机分子层内的载流子传输产生重要影响. 研究发现, 含有共轭 π 键的平面有机分子形

* 国家自然科学基金 (批准号: 51173205, 11334014) 和教育部留学回国人员科研启动基金资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mayee@csu.edu.cn

成的薄膜,其迁移率有很强的各向异性^[18],甚至在 π - π 堆垛方向迁移率要高于其他方向几个量级^[19].因此器件设计应考虑使其分子排列方向有利于载流子输运过程.然而在界面处,基底与有机分子的作用与有机分子之间的作用相互竞争,可能会导致异于其体相排列的界面相.例如He等^[20]利用扫描隧道显微镜(STM)和原子力学显微镜(AFM)系统研究了C8-BTBT在石墨烯、氮化硼衬底上的形貌和分子取向,发现界面第一层C8-BTBT平躺于基底,而第二层后,分子开始竖直生长.这种异于体相的界面相会显著影响载流子的输运过程.目前很多研究是基于界面形貌对载流子输运过程的影响^[21].但是,从根本上决定界面输运过程的是界面电子的能级结构.因此,结合形貌学以及能级结构表征方法理解载流子的输运行为,是深刻理解器件性能并且指导器件设计的根本.我们前期曾结合光电子能谱以及形貌学测量研究了C8-BTBT应用于自旋器件的可能性,发现直接生长于磁性金属Ni衬底上的C8-BTBT发生了催化脱硫反应,导致活性层成分变化,不利于载流子输运^[22].因此,设计有机自旋器件时,需要考虑在磁性金属衬底与C8-BTBT之间加入缓冲层以防止发生界面不可逆的化学反应.由于铜单晶的晶格结构与晶格常数与磁性金属镍非常匹配,是很好的缓冲层材料,因此我们研究了C8-BTBT在Cu(100)上的界面吸附过程和能级结构演化.我们发现在Cu(100)上C8-BTBT没有发生催化脱硫反应,说明铜可以作为磁性电极与C8-BTBT之间的缓冲材料.第一层的分子平躺吸附于Cu(100)上形成稳定的物理吸附.随着厚度的增加,分子取向转为直立于薄膜平面,生长模式转为岛状生长模式.分子取向的变化导致大于16 Å的薄膜的能级结构发生变化,整体上随着膜厚的增加真空能级(E_{vac})向下弯曲,分子最高占据轨道(HOMO)下移.下移的能带结构有利于电子从界面向表面的迁移以及空穴从界面向表面的迁移.

2 实验

本实验中有有机材料的真空沉积和光电子能谱测试是在我们自行组装的一套超高真空系统

下完成的,设备详述见文献^[22].这里简要介绍:有机分子束蒸发腔($P < 2 \times 10^{-6}$ Pa)中蒸发制备的C8-BTBT薄膜通过径向传样腔送入分析腔($P < 2 \times 10^{-8}$ Pa)进行原位分析.紫外光电子能谱(UPS)和X射线光电子能谱(XPS)中入射光与样品法向夹角均为 45° ,光电子沿样品法线方向射出,并由半球能量分析器得到其能谱.所有测试能谱中的电子能量都是相对于能量分析器的费米能级.

生长C8-BTBT之前,我们对单晶衬底Cu(100)(12 mm × 6 mm)用氩离子枪轰击10 min,然后高温600 °C退火1 h.图1是经此处理前后基底的XPS全谱图和低能电子衍射(LEED)图.可见XPS中处理前的C, O等杂质峰经处理后已不可见,LEED图样清晰,说明基底已经是洁净的单晶.然后将之传入有机材料生长腔,C8-BTBT粉末在氮化硼坩埚中加热至 (114 ± 1) °C蒸发并沉积到基底上,衬底温度为 (25 ± 0.5) °C,通过石英晶振膜厚仪监控沉积速率,速率保持在1—2 Å/min.每生长一定厚度的C8-BTBT薄膜,便传送至分析腔内进行能谱测试,其厚度分别为4, 8, 16, 32, 64和100 Å.能谱测量结束后,大气下对100Å的C8-BTBT/Cu(100)进行AFM和掠入射X射线衍射谱(GIXRD)测试.

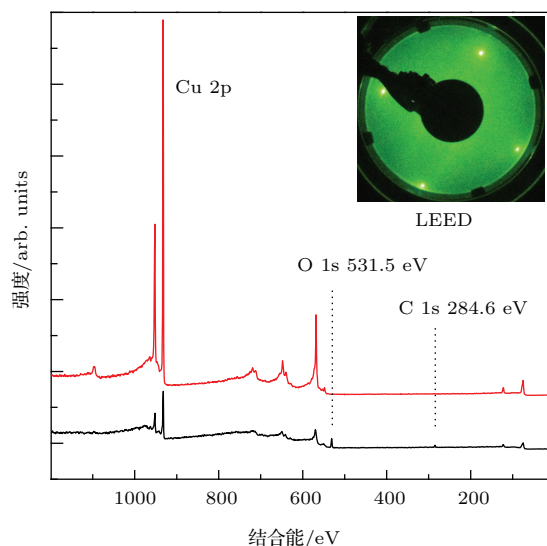


图1 (网刊彩色) Ar^+ 轰击/600 °C退火前后的Cu(100)衬底XPS全谱对比,插图为Cu(100) LEED图样
Fig. 1. (color online) The XPS spectrum of Cu(100) before and after the Ar^+ bombarding/annealing treatment. The inset is the LEED of Cu(100).

3 结果与讨论

3.1 C8-BTBT在Cu(100)界面的吸附过程

铜具有优良的催化特性,铜基脱硫剂在有机化工方面也有重要的用途^[23].含有两个噻吩单元的C8-BTBT在Cu(100)是否会发生脱硫反应,决定了Cu是否能作为缓冲层应用于磁性金属与C8-BTBT之间.由于脱硫反应的产物一般是稳定吸附于金属上的硫原子以及熔点较低的碳氢化合物,因此可以预期:如果第一层吸附的C8-BTBT发生了催化脱硫反应,那么碳氢化合物由于其饱和蒸汽压较高将蒸发到真空腔系统,而S原子与金属形成稳定的化学吸附物,那么XPS中探测到的S元素含量将相对增加,C元素含量将相对减少.为此我们在XPS数据分析处理中扣除了Shirley背景并且考虑了相应元素峰的透过因子之后计算了C 1s和S 2p峰下的面积比,由此来计算C/S元素比.我们发现C/S元素比,在第一层C8-BTBT沉积到Cu(100)上达到4 Å和8 Å厚度时,为15:1左右.与C8-BTBT(化学式为:C₃₀H₄₀S₂)中的元素比一致.随着厚度增加,这个比值略微减少.但是整体来说,C/S元素比在整个厚度区间维持在15:1左右.因此可以初步判断,C8-BTBT在Cu(100)上没有发生脱硫反应.

另外,我们还可以通过考察XPS中S 2p的化学位移来判断是否发生了脱硫反应.原子的内层电子结合能受到其所处化学环境的影响,不同的化学结合状态会改变原子核的力场,使得电子结合能发生化学位移.如果发生了脱硫反应,XPS能谱中S 2p的结合能将会发生变化.图2(b)为4—100 Å膜厚度的XPS中的S 2p峰.可以看到,4—64 Å厚度的C8-BTBT能谱中S 2p都没有发生化学位移,也说明了S原子附近的化学环境没有发生变化,也就是说界面没有发生化学反应.膜厚100 Å时,S 2p的峰向高结合能端偏移0.20 eV.但是这个偏移不能确定是化学位移,因为我们还需要考虑C 1s的峰位与S 2p峰位的间隔.如果发生了脱硫反应,电子云分布应该在C和S之间发生转移.因此,C与S的化学环境变化方向一般情况下是不一致的,因此其峰位移动的方向是相反的,所以C 1s与S 2p之间的距离变化会较之其各自的结合能变化更为显著.但是,由图中我们可以看到,在64 Å之前,C 1s与S 2p峰之间的距离没有明显变化.膜厚达到100 Å时,S 2p的峰向高结合能端偏移,而C 1s也向高结合能端偏移0.22 eV,但是C 1s与S 2p的距离仅仅变化了0.02 eV.这说明S 2p的这个偏移是XPS整体谱的偏移导致的,这个整体偏移是由于薄膜导电性差导致的电离过程中的电荷累积效果.

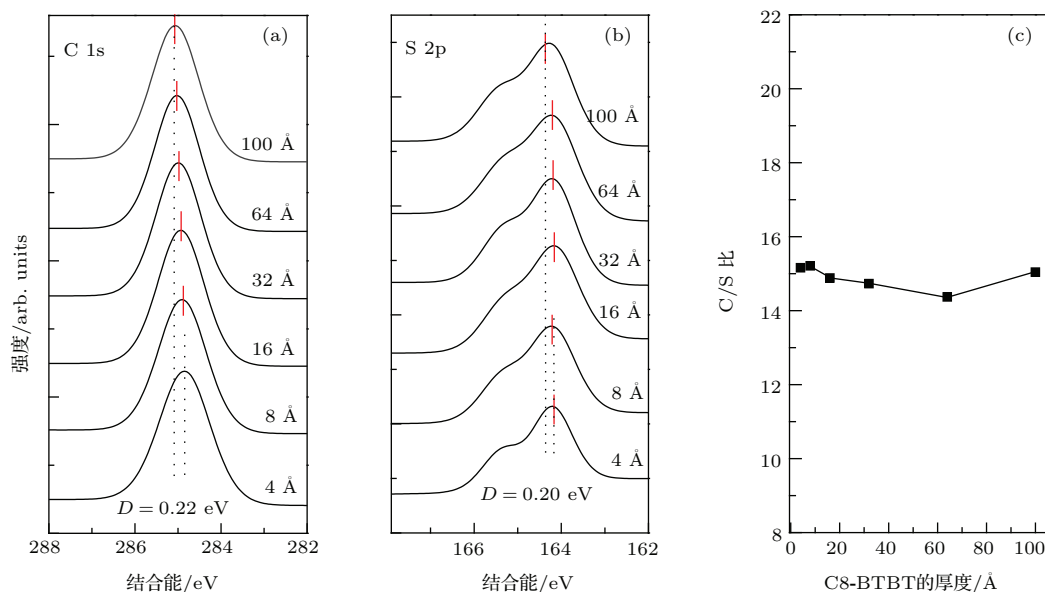


图2 (a) C 1s随厚度的峰位变化;(b) S 2p随厚度的峰位变化;(c) C/S比随C8-BTBT厚度增加的变化趋势

Fig. 2. The evolution of (a) C 1s, (b) S 2p and (c) the ratio of C/S with the thickness of C8-BTBT.

通过C/S比与分子元素比的一致性,以及S内层电子没有发生化学位移,我们可以确认,C8-BTBT在Cu(100)界面上的吸附仍属于物理吸附.Ni与Cu同属于过渡金属,而前期工作中我们曾在C8-BTBT/Ni(100)的界面观察到了化学吸附导致的脱硫反应,而本研究中没有观察到脱硫反应,分析其原因是噻吩单元与Ni和Cu基底作用的强弱不同所致.前人的研究表明^[24,25],噻吩在Ni(100)和Cu(100)上的吸附行为有很大的不同,在Ni(100)表面噻吩发生了作用力较强的化学吸附,噻吩内的C—S键有解离趋势,而在Cu(100)表面的吸附是作用力较弱的物理吸附.由于C8-BTBT与金属基底的相互作用主要是集中于噻吩单元与金属衬底的作用,因此这样的物理吸附是可以理解的,而这也说明Cu作为磁性衬底与C8-BTBT的缓冲层的可行性.

3.2 C8-BTBT/Cu(100)电子能带结构随厚度的演变与界面形貌

3.2.1 C8-BTBT/Cu(100)电子能带结构随厚度的演变

图3所示是C8-BTBT在Cu(100)上随厚度增长的能谱变化,(a)是UPS中的二次电子截止边(E_c),(b)是UPS中HOMO的起始边,其中 E_c 和HOMO的取值都是通过外推法获得.可以看到,当C8-BTBT的沉积厚度在4—16 Å范围时,其功函数(work function, WF),为真空能级 E_{vac} 与费米能级 E_F 的差值, $WF = E_{vac} - E_F$ 约为4.3 eV,而HOMO约为-1.55 eV左右,这个区间其电离能(ionization potential, IP ,为 E_{vac} 与HOMO起始边的差值)约为5.85 eV.当厚度增加至32 Å时, WF 减少0.12 eV,HOMO下移0.04 eV, IP 降低0.08 eV,大约为5.75 eV.当厚度继续增加到64 Å时,HOMO向高结合能端偏移0.23 eV, WF 减少0.09 eV, IP 上升至5.89 eV.当厚度增加为100 Å时, IP 继续上升达到6.06 eV.整体上观测到HOMO随着厚度增加下移,且HOMO峰型也发生变化.例如在厚度为8 Å时,能够看到HOMO部分有一个明显的肩;32 Å时,仍然清晰可见;厚度增加至64 Å时,肩的特征明显减弱,而100 Å时已不可见.为了更好地展示这个能级的变化,我们将HOMO, WF 以及 IP 随厚度的变化在图3(c)中给出.可以看到,随着膜厚的增加,能带向下弯曲,HOMO和

E_{vac} 都向下弯曲,而 IP 也随着膜厚的增加先略微减少而后逐渐增加.

引起能级弯曲及能级结构变化的原因有多种,如界面处整数电荷转移^[26,27]、掺杂效应^[28]、电荷累积效应^[29],以及对于具有高度各向异性的分子而言,膜内分子取向变化等^[30-35].整数电荷转移导致的能级弯曲一般适用于两侧的电子或空穴势垒比较小的情况,而在C8-BTBT/Cu(100)界面并不适用.考虑到4—8 Å厚度下C8-BTBT的HOMO位于费米能级下1.55 eV,空穴传输势垒高达1.55 eV,而分子最低占据轨道位于HOMO之上3.84 eV^[19],电子势垒传输势垒为2.29 eV,因此整数载流子迁移的可能性很小.况且,如果是界面电荷迁移引起的能带弯曲,应该在靠近界面处其弯曲较明显,而不是在32 Å以后弯曲更明显,因此可以排除电荷转移的原因.各种原因引起的主动或者被动掺入杂质,都可能使半导体的能带发生弯曲.但是由于XPS能谱中没有观察到任何杂质成分,杂质因素也可以排除.电离过程导致的电荷累积效应会导致光电子动能降低,使能带整体向下弯曲,而 IP 不变或者单调变化.但是目前观察到的是 IP 在32 Å时达到最小值,而64 Å后开始增加.因此,至少电荷累积效应不是导致能级随着膜厚发生变化的主要原因.况且,电荷累积一般不会导致HOMO峰型的变化.因此我们需要考查薄膜厚度增加过程中分子取向等因素导致能级变化的可能性.高度各向异性的分子形成高定向薄膜时,光电离过程中探测到的能级结构如HOMO,真空能级等都会发生变化.例如Chen等^[32]发现平躺生长的酞菁铜(CuPc)和氟代酞菁铜($F_{16}CuPc$)薄膜相比于直立生长的薄膜,其探测到的HOMO峰分别下降和上升0.1 eV.他们将这种各向异性归因于轨道电离的各向异性.平面构型的分子成膜时电离能也与膜内分子取向有关^[30],当分子平面平行于膜平面时其电离能要高于分子平面垂直于膜面的电离能0.4 eV,而 $F_{16}CuPc$ 则相反,其分子平面平行于膜面的电离能要低于分子平面垂直于膜面的电离能0.85 eV^[35].我们在实验中不仅观测到HOMO下移以及峰型的变化,而且观察到 IP 先减少后增大的过程.如果 IP 的变化是由于膜厚增加时膜内分子取向变化引起的HOMO和 E_{vac} 同时但不同步的变化所致,这种能级变化就可以充分理解.因此我们需要对薄膜的分子取向进行研究.

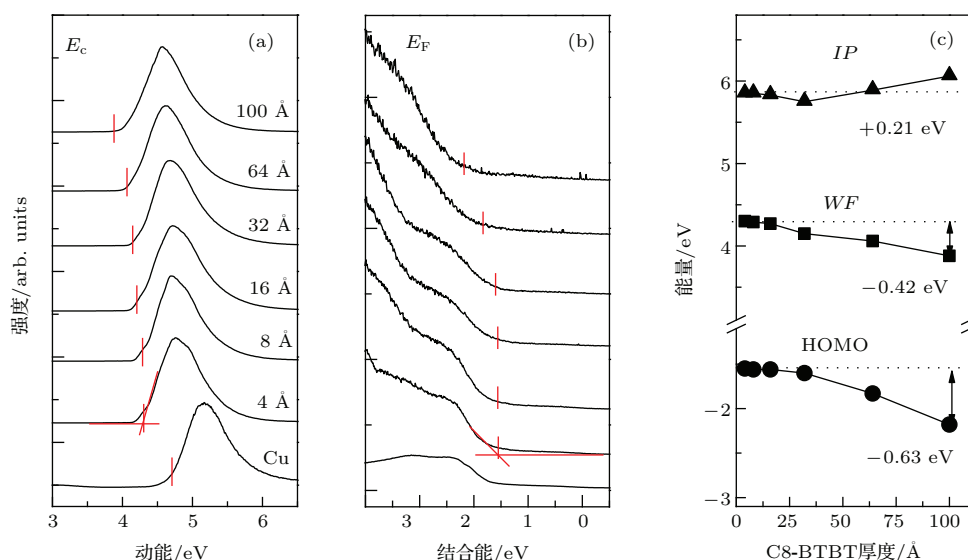


图3 C8-BTBT在Cu(100)上随厚度增长的(a)二次电子发射截止边(E_c), (b) HOMO, C8-BTBT中(c) IP , WF 和HOMO变化趋势对比

Fig. 3. The evolution of (a) E_c region and (b) HOMO leading edge and (c) IP , WF and HOMO with the increase of the thickness of C8-BTBT.

3.2.2 C8-BTBT/Cu(100)薄膜内分子的取向和生长方式

用AFM可以直接观察膜内的单分子层高度, 提供直观的分子取向信息, 因此我们在PES测量结束后测量了100 Å厚的C8-BTBT薄膜的AFM数据. 图4(a)为10 nm厚度的C8-BTBT薄膜的AFM图像, 扫描范围为10 μm × 10 μm (内嵌图为3 μm × 3 μm), 我们对内嵌图用红线进行了标高, 发现最顶层的两层高度都在3—4 nm之间, 即30 Å左右. 这与C8-BTBT分子长轴(c 轴)的长度

29.18 Å^[19]非常接近, 说明上层的分子直立生长. 可能是由于覆盖度的原因, 我们没有从AFM数据中直接观测到最底层的高度信息. 但是, 由于C8-BTBT含有两个苯并噻吩单元, 而含有苯环、噻吩等π键的平面分子在金属上的稳定吸附位多为平躺吸附^[36–38], 计算表明噻吩在Cu(100)上的吸附构型为平躺或略有倾斜, 略有倾斜的构型有利于硫原子接近表面, 吸附能约为-0.47—-0.33 eV^[25], 而C8-BTBT含有两个噻吩单元, 因此吸附能可能还会更大. 由于C8-BTBT上两个硫在主轴的两侧,

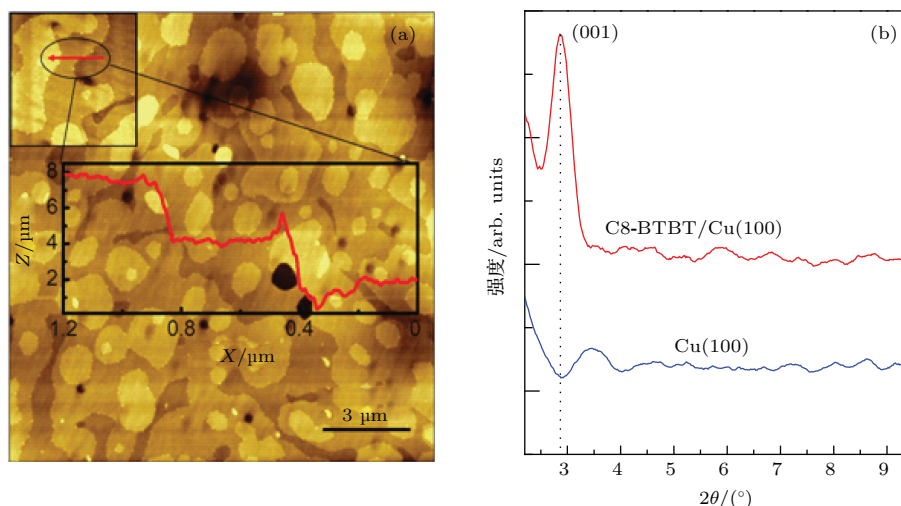


图4 (网刊彩色) (a) 10 nm厚度的C8-BTBT薄膜AFM形貌图以及(b) GIXRD晶向图

Fig. 4. (a) AFM images (10 μm × 10 μm) of 100 Å C8-BTBT films on Cu(100), left-corner inset of (a) is the corresponding magnified image (3 μm × 3 μm), the cross-sectional profile along the black horizontal line is shown in red line; (b) Grazing X-ray diffraction measurements of Cu(100)(blue line) and 10 nm thickness C8-BTBT film on Cu(100)(red line).

因此我们推测 C8-BTBT 在铜上为平躺吸附. 考虑到室温 (T) 下 kT 只有大约 0.026 eV (k 为玻尔兹曼常数), 因此 C8-BTBT 在 Cu 上的吸附应为非常稳定的物理吸附. 此后, 由于苯并噻吩基元之间 π - π 相互作用, 这个作用能一般在 0.01—0.5 eV 之间, 因此分子与分子倾向于相互平行的 π - π 堆叠降低体系能量^[39], 并趋于体相排列, 且分子长轴垂直于表面形成团簇, 最后以团簇为中心岛状生长. 如图 4(a) 所示, 其中很多岛状区域上又包含许多小岛, 说明同一层分子之间的结合力要强于分子与下层分子之间的结合力, 提示上层的这些分子为岛状生长. 因此整体上来说, C8-BTBT 在 Cu(100) 上的生长为 Stranski-Krastanov 模式, 或者说层岛混合模式.

尽管 AFM 可以获得薄膜的形貌特征, 但是采集的数据区域较小, 而 GIXRD 可以获得较大面积薄膜表面的法向周期性, 因此我们还测量了 100 Å 厚的 C8-BTBT 薄膜的 GIXRD 数据, 如图 4(b) 所示. GIXRD 在 2θ 为 3° 时明显可看到衍射峰, 通过计算得知此峰对应的法线方向的周期为 30.21 Å, 与分子长轴长度很接近. 这也说明在大面积范围内上层 C8-BTBT 分子趋于竖直排列, 与 AFM 测量关于顶层分子直立生长的结果一致.

3.2.3 C8-BTBT/Cu(100) 薄膜能级结构与形貌之间的关系

为了更形象地展示 UPS 中能级结构的变化与薄膜厚度以及薄膜内分子取向之间的关联, 我们将 E_{vac} , HOMO, IP , 分子取向以及分子取向导致的界面偶极总结在图 5 中. 可见, Cu(100) 上生长了第一层 C8-BTBT 分子后, 界面的真空能级并未取齐, 有一个 0.41 eV 的界面偶极从 Cu 侧指向 C8-BTBT 侧. 这个界面偶极的存在有利于电子从 Cu 侧向 C8-BTBT 侧的传输. 在膜厚为 4—16 Å 阶段, 能级未见明显弯曲. 可推断出起始的薄膜生长过程中分子平躺生长模式未发生改变. 当膜厚增加至 32 Å 时, 表层分子的取向已发生转变, 从平躺转为直立, 分子长链末端的 C—H 键将在薄膜表面形成表面偶极层, 方向由内指向外表面. 表面偶极层的存在将有利于电子出射, 从而降低薄膜的 E_{vac} . 此后随着膜厚度的继续增长, 岛状的直立分子团簇区域扩大, 所形成的有效电偶极层覆盖度增加, 因此我们可以看到随着厚度增大持续下降的 E_{vac} .

正如图 3(c) 所示, HOMO 的变化相对比较复杂, 既有峰型的变化, 又有 HOMO 起始边位置的变化. C8-BTBT 薄膜为 4—32 Å 时, 在位于费米能级以下 2.5 eV 左右的 HOMO 端有一明显的肩峰, 并随着厚度增加而逐渐减弱, 最终消失. 我们将肩峰的变化归因于薄膜内分子取向变化和光电离各向异性的共同作用. 非球形对称的分子电离过程各向异性是非常普遍的现象^[40,41], 而准有序有机半导体薄膜光电离过程各向异性多反映在其 HOMO 的偏移或 E_{vac} 的变化^[32]. 因此, 膜厚度较小时, UPS 探测到的光电子多来自临近界面的平躺吸附分子, 肩峰清晰可见; 在薄膜较厚的情况下, 如 100 Å 时, 受到探测深度的影响, UPS 接收到的多为临近表面层直立分子的光电子, 这时肩峰消失. 由此, 我们推断这个肩峰是由从第一层平躺分子沿垂直分子平面方向电离的电子构成, 即来自平躺相的 C8-BTBT 分子. 在膜厚为 32 Å 时, 由于覆盖度 (依然有第一层平躺分子薄膜的暴露) 和 UPS 探测深度的共同原因, UPS 不仅探测到表面外层直立分子电离的光电子, 还有一定的概率探测到从最底部界面层平躺分子的光电子, 所以此时的 HOMO 包含了垂直于分子平面和平行于分子平面光电离过程的电子.

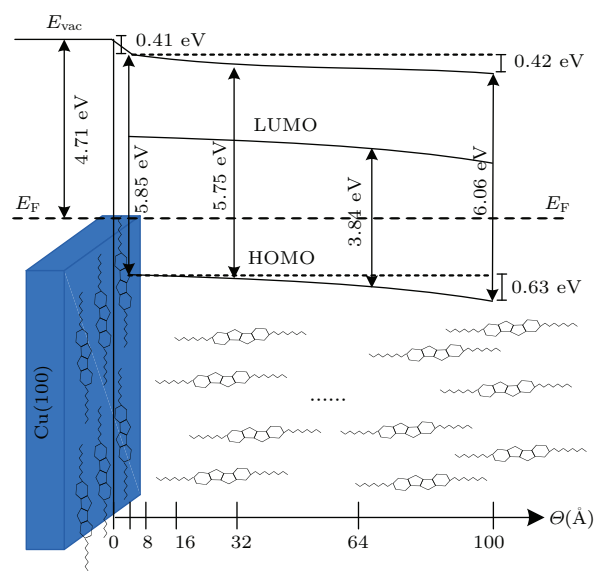


图 5 (网刊彩色) C8-BTBT/Cu(100) 上的能级演化与分子取向的关联

Fig. 5. (color online) The evolution of C8-BTBT/Cu(100) interface energy level with the thickness of C8-BTBT. The molecular orientation is also illustrated.

综上所述,随着膜厚增大,分子和基底相互作用与分子间相互作用的竞争将导致分子取向发生改变. C8-BTBT分子取向的改变以及分子本身具有的光电离各向异性,使得 E_{vac} 和HOMO下移.再结合直立的C8-BTBT分子长链末端C—H极化键的作用,最终导致 $IP(E_{\text{vac}}$ 与HOMO能级差值)在32 Å有一个极小值,从而 IP 在整个过程中表现为非单调性先减后增的变化趋势.

4 结 论

结合UPS, XPS, AFM和XRD等方法,我们系统研究了C8-BTBT沉积在Cu(100)基底上的界面能级结构演化、薄膜生长和分子取向以及它们之间的关联.研究发现,第一层的分子吸附于Cu(100)上为稳定的物理吸附, XPS未发现分子内元素峰的化学位移以及成分变化. AFM以及GIXRD数据表明上层的分子直立生长,并且生长模式转为岛状生长模式. UPS结果表明,16 Å以后, E_{vac} 和HOMO出现向下的弯曲,并且随着薄膜厚度增加, HOMO的形状和位置都发生了变化. E_{vac} 向下弯曲导致功函数减少,原因在于直立的分子长链末端的C—H极化键在表面形成电偶极层,方向垂直基底向外,降低了表面势垒,有利于电子出射. HOMO形状和位置的变化是由于分子轨道电离的各向异性,当分子平躺排列与竖直排列时,能谱测到的轨道电离效率不同.当薄膜厚度达到100 Å时,测到的HOMO起始边下降达0.63 eV. E_{vac} 和HOMO的变化,导致探测到的 IP 发生先减小后增大的非单调变化;而随着厚度增加,整体下移的能带结构利于电子从界面向表面的迁移以及空穴从表面向界面的迁移.

参考文献

- [1] Oura K, Katayama M, Zotov A V, Lifshits V G, Saranin A A 2003 *Surface Science* (Berlin: Springer) pp195–227
- [2] Zhou Y S, Peng J, Wang E B, Zhang L J 1998 *Transition Met. Chem.* **23** 125
- [3] Klauk H, Zschieschang U, Pflaum J, Halik M 2007 *Nature* **445** 745
- [4] Sanvito S 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 3336
- [5] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Marks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B 1990 *Nature* **347** 539
- [6] Tang C W, VanSlyke S A I 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [7] Yang F, Shtein M, Forrest S R 2005 *Nature Mater.* **4** 37
- [8] Jurchescu O D, Baas J, Palstra T T M 2004 *Appl. Phys. Lett.* **84** 3061
- [9] Takeya J, Yamagishi M, Tominari Y, Hirahara R, Nakazawa Y, Nishikawa T, Kawase T, Shimoda T, Ogawa S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 102120
- [10] Yamamoto T, Takimiya K 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 2224
- [11] Koezuka H, Tsumura A, Ando T 1987 *Synth. Met.* **18** 699
- [12] Yuan Y B, Giri G, Ayzner A L, Zoombelt A P, Mannsfeld S C B, Chen J H, Nordlund D, Toney M F, Huang J S, Bao Z N 2014 *Nat. Commun.* **5** 3005
- [13] Schweicher G, Lemaury V, Niebel C, Ruzié C, Diao Y, Goto O, Lee W Y, Kim Y, Arlin J B, Karpinska J 2015 *Adv. Mater.* **27** 3066
- [14] Wang Y F, Zou S F, Gao J H, Zhang H R, Yang C D, Xie H, Fang R R, Li H X, Hu W P 2015 *Chem. Commun.* **51** 11961
- [15] Li Y, Liu C, Kumatani A, Darmawan P, Minari T, Tsukagoshi K 2012 *Org. Electron.* **13** 264
- [16] Liu C, Minari T, Lu X B, Kumatani A, Takimiya K, Tsukagoshi K 2011 *Adv. Mater.* **23** 435
- [17] Minemawari H, Yamada T, Matsui H, Tsutsumi J, Haas S, Chiba R, Kumai R, Hasegawa T 2011 *Nature* **475** 364
- [18] Chen X L, Lovinger A J, Bao Z N, Sapjeta J 2001 *Chem. Mater.* **13** 1341
- [19] Kobayashi N, Hosoi S, Koshitani N, Murakami D, Shirasawa R, Kudo Y, Hobarada D 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 014707
- [20] He D W, Zhang Y H, Wu Q S, Xu R, Nan H Y, Liu J F, Yao J J, Wang Z L, Yuan S J, Li Y, Shi Y, Wang J L, Ni Z H, He L, Miao F, Song F Q, Xu H X, Watanabe K, Taniguchi T, Xu J B, Wang X R 2014 *Nat. Commun.* **5** 5162
- [21] Kotsuki K, Tanaka H, Obata S, Stauss S, Terashima K, Saiki K 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 233306
- [22] Zhang H, Niu D M, Lü L, Xie H P, Zhang Y H, Liu P, Huang H, Gao Y L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 047902 (in Chinese) [张红, 牛冬梅, 吕路, 谢海鹏, 张宇河, 刘鹏, 黄寒, 高永立 2016 物理学报 **65** 047902]
- [23] Hou X L, Gao M B 1997 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **13** 1044 (in Chinese) [侯相林, 高荫本 1997 物理化学学报 **13** 1044]
- [24] Zhao L, Chen S, Gao J S, Chen Y 2010 *J. Mol. Sci.* **26** 18 (in Chinese) [赵亮, 陈燕, 高金森, 陈玉 2010 分子科学学报 **26** 18]
- [25] Orita H, Itoh N 2004 *Surf. Sci.* **550** 177
- [26] Blakesley J C, Greenham N C 2009 *J. Appl. Phys.* **106** 34507
- [27] Lange I, Blakesley J C, Frisch J, Vollmer A, Koch N, Neher D 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 216402
- [28] Nishi T, Kanai K, Ouchi Y, Willis M R, Seki K 2006 *Chem. Phys.* **325** 121
- [29] Hecht M 1990 *Phys. Rev. B* **41** 7918

- [30] Chen W, Huang H, Chen S, Gao X Y, Wee A T S 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 5036
- [31] Wang C G, Irfan I, Turinske A J, Gao Y L 2012 *Thin Solid Films* **525** 64
- [32] Chen W, Huang H, Chen, S, Huang Y L, Gao X Y, Wee A T S 2008 *Chem. Mater.* **20** 7017
- [33] Yamane H, Yabuuchi Y, Fukagawa H, Kera S, Okudaira K K, Ueno N 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 093705
- [34] Xiao K, Deng W, Keum J K, Yoon M, Vlassiuk I V, Clark K W, Li A P, Kravchenko I I, Gu G, Payzant E A, Sumpter B G, Smith S C, Browning J F, Geohegan D B 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 3680
- [35] Zhong J Q, Mao H Y, Wang R, Qi D C, Cao L, Wang Y Z, Chen W 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 23922
- [36] Milligan P K, Murphy B, Lennon D, Cowie B C C, Kadodwala M 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 140
- [37] Richardson N, Campuzano J 1981 *Vacuum* **31** 449
- [38] Schoofs G R, Preston R E, Benziger J B 1985 *Langmuir* **1** 313
- [39] Hunter C A, Sanders J K M 1990 *J. Am. Chem. Soc.* **112** 5525
- [40] Ogi Y, Kohguchi H S, Niu D M, Ohshimo K, Suzuki T 2009 *J. Phys. Chem. A* **113** 14536
- [41] Niu D M, Ogi Y, Suzuki Y I, Suzuki T 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 2096

Adsorption, film growth, and electronic structures of 2,7-dioctyl[1]benzothieno-[3,2-b][1]benzothiophene (C8-BTBT) on Cu (100)*

Zhang Yu-He¹⁾ Niu Dong-Mei^{1)†} Lü Lu¹⁾ Xie Hai-Peng¹⁾ Zhu Meng-Long¹⁾
Zhang Hong¹⁾ Liu Peng¹⁾ Cao Ning-Tong¹⁾ Gao Yong-Li¹⁾²⁾

1) (Institute of Super-Microstructure and Ultrafast Process in Advanced Materials, Central South University, Changsha 410083, China)

2) (Department of Physics and Astronomy, University of Rochester, Rochester 14627, USA)

(Received 29 January 2016; revised manuscript received 31 May 2016)

Abstract

Using ultraviolet photoemission spectroscopy (UPS), X-ray photoemission spectroscopy (XPS), atomic force microscopy (AFM), and grazing X-ray diffraction measurement (GIXRD), we systematically investigate the correlations of interface energy level structure, film growth and the molecular orientation of 2, 7-dioctyl[1]benzothieno-[3, 2-b][1] benzothiophene (C8-BTBT) on Cu(100). We find that the adsorption of the first layer of C8-BTBT molecules on Cu(100) is a stable physical one, and there is no chemical shift of the S 2p peaks of XPS and the ratio of the output of C to that of S is the same as the stoichiometric value of the molecular C8-BTBT. The heights of the steps of the upper layers of C8-BTBT in the AFM images are ~ 30 Å, close to the length of the molecular long c-axis, indicating the standing-up configuration of the upper molecules. AFM image shows that the upper molecules tend to grow into islands while the bottom molecules tend to grow into layer, suggesting an Stranski-Krastanov growth mode of multilayer C8-BTBT on Cu(100). The GIXRD shows an out-of-plane period of 30.21 Å, which consistently proves the standing-up configuration of the outer molecule layer. There is an electric dipole of 0.41 eV at the very interface pointing from the substrate copper to C8-BTBT, which will reduce the barrier for electron transport and increase the barrier for hole transport from Cu to C8-BTBT. The vacuum level (E_{vac}) starts to bend downward after 16 Å deposition, and with the increase of the thickness of the film, a total downward shift of 0.42 eV is observed. The downward shift is ascribed to the changing of molecular orientation from lying down before 16 Å to standing up after 16 Å, which establishes an outward-pointing layer of C—H bonds and accordingly forms a dipole layer depressing the surface barrier. The shape and leading edge of the highest occupied molecular orbit (HOMO) also change with the increase of film thickness. These changes are due to the anisotropy of electron ionization from molecular orbit. The total downward shift of the HOMO is about 0.63 eV. The downward bending of 0.42 eV for E_{vac} and 0.63 eV for HOMO with increasing film thickness lead to a slightly decreasing ionization potential (IP) about 0.1 eV before 32 Å and then an increasing IP about 0.31 eV, which finally results in a total increase of 0.21 eV for IP . The bending electronic structures facilitate electron transport from interface to surface and hole transport from surface to interface. Our investigation provides valuable information for relevant device design.

Keywords: photoemission spectroscopy, energy level alignment, molecular orientation, film growth

PACS: 79.60.Jv, 68.35.bm, 79.60.-i, 73.20.-r

DOI: 10.7498/aps.65.157901

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51173205, 11334014) and Scientific Research Foundation for the Returned Overseas Chinese Scholars, State Education Ministry.

† Corresponding author. E-mail: mayee@csu.edu.cn