

MgF₂ 与 Alq₃(八羟基喹啉)反应的 高分辨电子能量损失谱研究*

张寒洁¹⁾²⁾ 鲍世宁¹⁾²⁾ 何丕模¹⁾²⁾ 王穗东²⁾ 冯明凯²⁾ 张瑞勤²⁾ 刘振声²⁾ 李述汤²⁾

¹⁾ 浙江大学物理系 杭州 310027)

²⁾ 香港城市大学物理与材料科学系 超金刚石及先进薄膜中心 香港)

(2002 年 12 月 24 日收到 2003 年 1 月 28 日收到修改稿)

介绍了用高分辨电子能量损失谱(HREELS)研究 MgF₂ 与 Alq₃(八羟基喹啉)的反应. 结果表明无论 MgF₂ 蒸镀到 Alq₃ 上或 Alq₃ 蒸镀到 MgF₂ 上, MgF₂ 与 Alq₃ 均发生了相同的反应. 在反应中, 对应于 Alq₃ 分子非平面苯环弯曲振动的能量损失峰位置发生了移动. HREELS 的研究结果表明从 MgF₂ 中的 Mg 与 Alq₃ 中的 Al, O 和 N 相互作用, Mg 的位置处于 Alq₃ 分子的平面外.

关键词: MgF₂, 八羟基喹啉, 高分辨电子能量损失谱

PACC: 8230, 8265, 6820

1. 引言

自从发现有机电致发光效应以来^[1,2]已经进行了大量的关于有机发光器件(OLED)的物理和化学研究. 一个典型的 OLED 由一个透明的底部电极、有机发光层以及一个顶部的金属电极组成. 通过氧化处理的 ITO 玻璃通常被作为透明的底部电极, 作为空穴注入极^[3-9], 而低功函数的金属或合金则被用来作为电子的注入极^[10-12]. 低功函数的金属由于其很高的化学活性通常很难适合产品的使用环境. 金属 Al 电极的应用是 OLED 器件发展中一个显著的进步标志. 然而由于 Al 的高驱动电压以及在向 Alq₃ 中注入电子时的低效率, 使得它对于通常的电子传输材料来说是一个很糟糕的电极. 解决这个问题的方法是在 Alq₃/Al 的界面上加上很少量的绝缘物质, 如 MgF₂, LiF 和 Mg, Al 的氧化物. 这样就可以极大地降低器件的驱动电压并提高发光效率^[13]. 研究绝缘层和 Alq₃ 之间的界面对于了解绝缘层改善 OLED 效能的机理是很重要的.

先前的研究工作大多利用紫外光电子能谱(UPS)获取有关导带的信息, 并利用 x 射线光电子能谱(XPS)研究其芯态能级. 当 MgF₂ 沉积到 Alq₃ 上

后, Al, O 的芯态位移表明 MgF₂ 与 Alq₃ 中的 Al 和 O 发生了强相互作用^[14]. 本文利用高分辨电子能量损失谱(HREELS)进一步研究这种强相互作用.

2. 实 验

实验是在型号为 ELS3000 的电子能量损失谱仪(美国 LK Technologies)上进行的. 电子的入射角为 62°, 在镜面反射方向收集信号. 电子初始能量为 6.0 eV, 谱仪分辨率为 5 meV, 弹性峰的典型计数率为 10⁵ s⁻¹. 分析室的本底真空优于 2 × 10⁻⁸ Pa.

实验选择一片硅单晶作为衬底, 是因为它有一个平整且稳定的表面. 硅片在超高真空环境中, 用加热的方式进行清洁处理. Alq₃, MgF₂ 和 Mg 源在使用前都经过了长时间的除气净化, 蒸发室的本底真空优于 1 × 10⁻⁷ Pa. 样品在蒸发室里沉积上材料后, 在不破坏真空的条件下传送到分析室进行测量. 材料生长层的厚度用石英晶体振荡仪确定, 并经 XPS 测量标定.

3. 结果与讨论

图 1(a) 是不同厚度的 MgF₂ 沉积到 Alq₃ 上的

* 香港研究资助局(批准号: 9050152, 8730009)和国家自然科学基金(批准号: 10074054)资助的课题.

HREELS 谱图. 谱图中最底部的谱线是清洁 Alq_3 的能量损失谱. 各损失峰的标识已有文献报道^[15]. 谱图中从 a 到 k 的损失峰分别对应于 Alq_3 的不同振动模式, 它们分别是: 苯环起皱振动模式、非平面内苯环弯曲振动模式、两种平面内苯环弯曲振动模式、非平面内 C-H 弯曲振动模式、苯环收扩振动模式、平面内 C-H 弯曲振动模式、三种苯环伸缩振动模式和 C-H 伸缩振动模式等.

当 MgF_2 沉积到 Alq_3 上后, 在 HREELS 谱图上可以观察到清晰的变化. 首先, 对应于 Alq_3 的各个损失峰强度均有所减小. 其次, 峰 k (即对应于非平面内苯环弯曲振动模式的损失峰) 向高能端位移. 在 Alq_3 沉积到 MgF_2 上时, 随着 Alq_3 的沉积, 该损失峰则向低能端位移 (见图 1(b)). 谱峰 b 的位移情况在小能量范围扫描中, 可以更清晰地观察到 (见图 2(a) 和 2(b)). 谱图显示, 该损失峰的位移超过 7meV.

图 3(a) 和 (b) 是 Mg 沉积到 Alq_3 上的 HREELS 谱图. 与 MgF_2 沉积到 Alq_3 上一样, 损失峰 b 的位移同样也可以观察到. HREELS 的结果表明 MgF_2 与 Alq_3 的作用类似于 Mg 与 Alq_3 的作用, 显然当 MgF_2 沉积到 Alq_3 上或 Alq_3 沉积到 MgF_2 上, Mg 就会从 MgF_2 中分解出来, 然后与 Alq_3 发生作用.

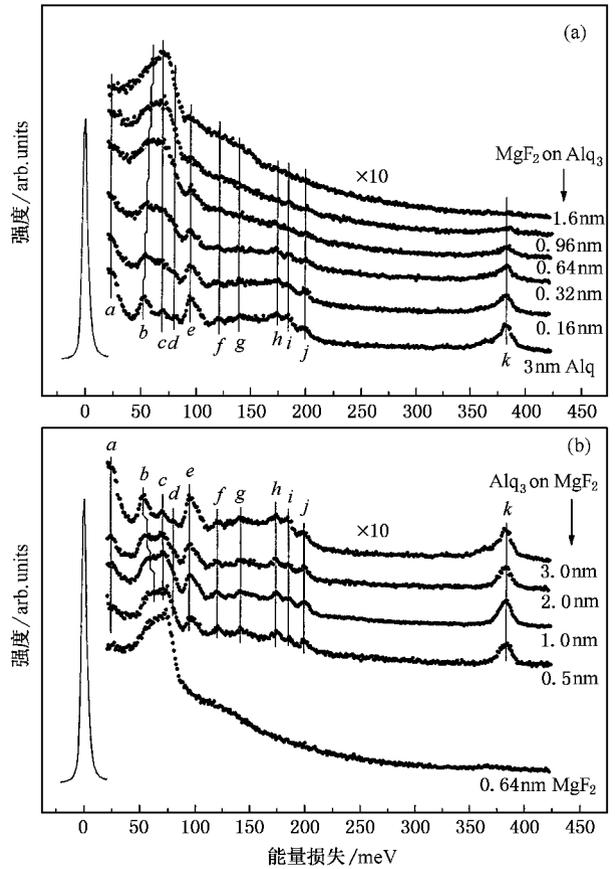


图 1 (a) 不同厚度的 MgF_2 沉积到 Alq_3 上的 HREELS 谱图 (b) 不同厚度的 Alq_3 沉积到 MgF_2 上的 HREELS 谱图

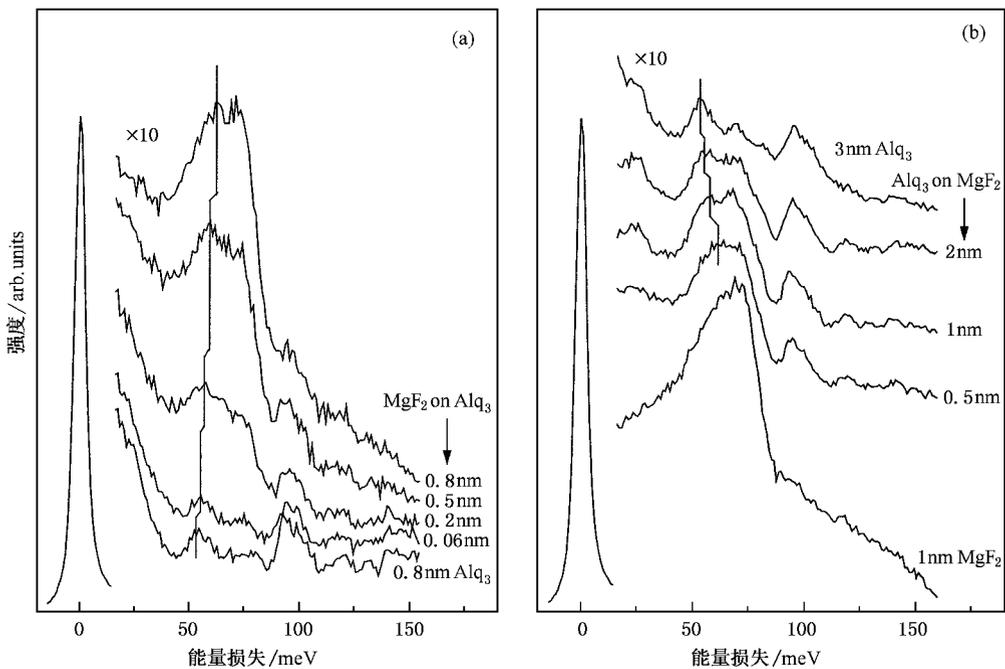


图 2 (a) 不同厚度的 MgF_2 沉积到 Alq_3 上的 HREELS 谱图 (b) 不同厚度的 Alq_3 沉积到 MgF_2 上的 HREELS 谱图

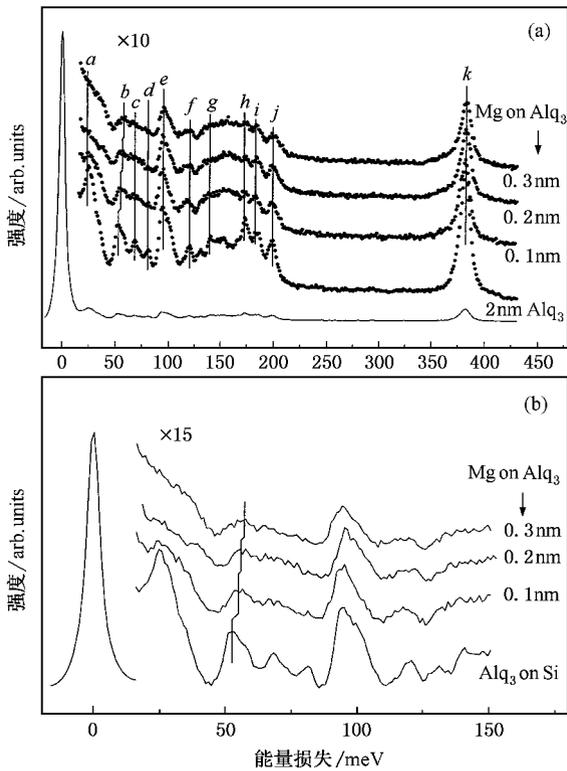


图 3 不同厚度的 Mg 沉积到 Alq_3 上的 HREELS 谱图

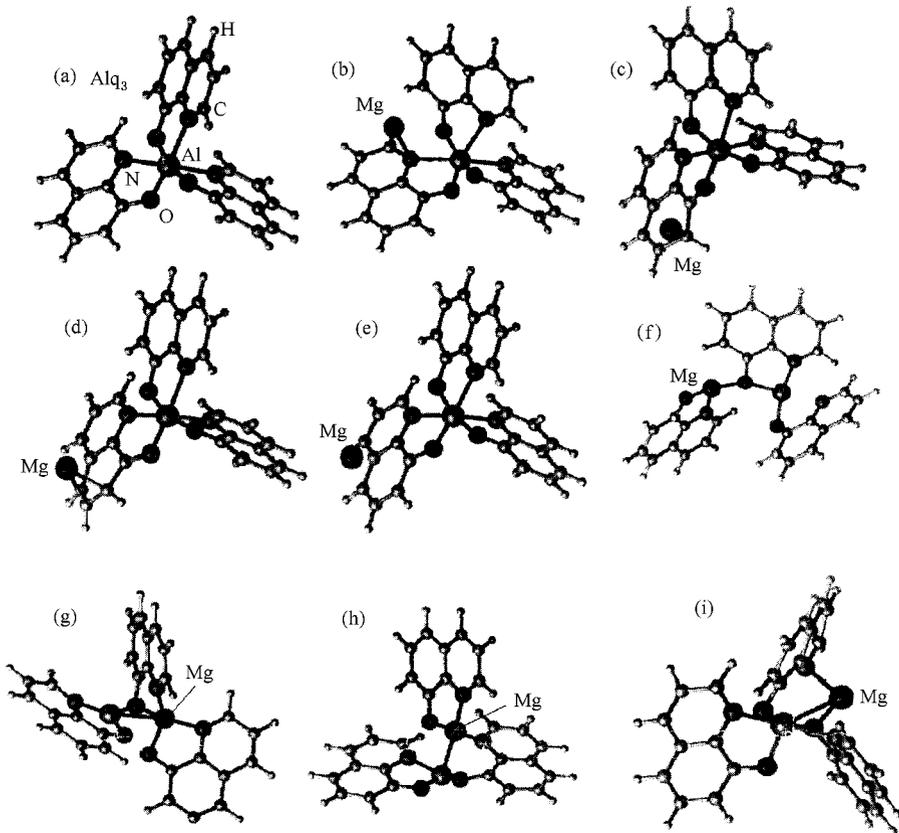


图 4 (a) Alq_3 的结构 (b)–(i) 为八种可能的 Mg- Alq_3 反应模式

Alq_3 的结构已经被确定^[16–19],如图 4(a)所示. 其三维结构的特点使得从反应中产生的 Mg 原子能与 Alq_3 分子中的任意一个原子作用. 图 4(b)至(i)所示的是 18 种可能的作用模式中选出的有代表性的 8 种可能^[20]. 图 4 中模式(b)至(e)是 Mg 原子和苯环作用的示意图. 在这种情况下, Mg 原子只会对苯环的部分键有影响, 在结构上只会使原来的 Alq_3 分子发生微小的改变. 模式(f)到(i)是 Mg 原子被插到靠近 Alq_3 分子的中心部分或和 Al 原子成键. 由于在模式(f)到(i)中, Mg 原子被置于靠近 N 或 O 原子及中心的 Al 原子的位置, Alq_3 分子结构上的改变就很大了.

当 Mg 原子和苯环上的 C 原子成键时, 苯环的折合质量增加了, 那么与非平面内苯环弯曲振动相关的损失峰的能量就会减小. 即损失峰 b 应该是向低能端位移, 而实验所观察到的是损失峰 b 是向高能端位移, 所以如图 4 中的模式(b)到(e)那样, Mg 原子和苯环上的 C 原子成键是不可能的.

先前的研究发现从 MgF_2 中分解出来的 Mg 原子与 Alq_3 中的 Al 和 O 原子有强烈的相互作用^[14]. Park 等人利用 XPS 发现了 MgF_2 沉积到 Alq_3 上后, Al , O 和 N 的芯态能级发生了位移^[14]. XPS 结果表明 Mg 和 Al , O 有强相互作用, 和 N 有弱相互作用. 这样作用的结果必然使得对应于苯环弯曲的振动模式的损失峰向高能端位移, 这和我们观测到的结果是一致的. 这样的作用有四种可能, 即如图 4 中的模式 (f) 至 (i) 所示, 可是 UPS 和 XPS 的结果无法确定究竟是哪一种. HREELS 的结果表明: 当 MgF_2 沉积到 Alq_3 上后, 只有对应于非平面内苯环弯曲振动模式的损失峰 b 发生了位移, 而对应于平面内苯环弯曲振动模式的损失峰 c 和 d 都没有发生位移, 所以如图 4 中 (f) 至 (h) 所示的三个模式都是不可能的. 如

果 Mg 在 Alq_3 平面内和 Al , O 或 N 发生相互作用, 如图 4 (f) 至 (h) 所示, 那么损失峰 b 和损失峰 c 和 d 都会发生位移. 在 HREELS 谱图上只有损失峰 b 发生了位移, 而损失峰 c 和 d 没有发生位移, 这说明 Mg 原子是在 Alq_3 分子平面外与 Al , O 或 N 原子发生了相互作用, 即如图 4 (i) 所示.

与 Mg/Alq_3 体系不同的是, 在 MgF_2/Alq_3 体系里, Mg 原子首先从 MgF_2 中分解出来, 然后再与 Alq_3 中的 Al , O 或 N 原子发生作用, 那么就有一个问题了: F 原子到哪儿去了? 我们认为 F 原子可能会像 H 原子那样与苯环上的 C 原子相互作用. 由于从损失谱上没有观察到其他损失峰的变化, 所以 F 原子与苯环上的 C 原子相互作用的假定尚未得到证实.

- [1] Tang C W and van Slyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [2] Lu B *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2644 (in Chinese) 吕斌等 2002 物理学报 **51** 2644]
- [3] Osada T, Kugler T, Bröma P and Salaneck W R 1998 *Synth. Met.* **96** 77
- [4] Nüesch F, Rothberg L J, Forsythe E W, Le Q T and Gao Y T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 880
- [5] Wu C C, Wu C I, Sturm J C and Kahn A 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 1348
- [6] Li F, Tang H, Shinar J, Resto O and Weisz S Z 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 2741
- [7] Le Q T, Nüesch F, Rothberg L J, Forsythe E W and Gao Y 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 1357
- [8] Zhuang Y Y *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1185 (in Chinese) 庄友谊等 2001 物理学报 **50** 1185]
- [9] Zhang J H *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1189 (in Chinese) 张建华等 2001 物理学报 **50** 1189]
- [10] Stössel M, Staudigel J, Steuber F, Simmerer J and Winnacker A 1999 *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **68** 387
- [11] Haskal E I, Curioni A, Seidler P F and Andreoni W 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 1151
- [12] Kido J, Nagai K and Okamoto Y 1993 *IEEE Trans. Electron Devices* **40** 1342
- [13] Hung L S, Tang C W and Mason M G 1997 *Appl. Phys. Lett.* **70** 152
- [14] Park Y, Lee J, Lee S K and Kim D Y 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 105
- [15] Ding X M, Hung L M, Lee C S and Lee S T 1999 *Phys. Rev. B* **60** (19) 291
- [16] Sugiyama K, Yoshimura D, Miyazaki T, Hamatani Y, Kawamoto I, Ouchi Y and Seki K 1996 *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **285** 561; 1996 *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **286** 239
- [17] Sugiyama K, Yoshimura D, Miyazaki T, Ishii H, Ouchi Y and Seki K 1998 *J. Appl. Phys.* **83** 4928
- [18] Nilar S H and Dharma-Wardana M W C 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 514
- [19] Curioni A, Andreoni W, Treusch R, Himpel F J, Haskal E, Seidler P, Heske C, Kakar S, van Buuren T and Terminello L J 1998 *Appl. Phys. Lett.* **72** 1575
- [20] Zhang R Q, Hou X Y and Lee S T 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 1612

High-resolution electron-energy-loss spectroscopy study on the reaction of MgF₂ with Alq₃ (8-hydroxy-quinoline)aluminum *

Zhang Han-Jie^{1,2)} Bao Shi-Ning^{1,2)} He Pi-Mo^{1,2)} Wang Sui-Dong²⁾
Fung Man-Keung²⁾ Zhang Rui-Qin²⁾ Lee Chun-Sing²⁾ Lee Shuit-Tong²⁾

¹⁾ Department of Physics ,Zhejiang University ,Hangzhou 310027 ,China)

²⁾ Center of Super-Diamond and Advanced Films(COSDAF)and Department of Physics and Materials Science ,
City University of Hong Kong ,Hong Kong SAR ,China)

(Received 24 December 2002 ; revised manuscript received 18 January 2003)

Abstract

The reaction between MgF₂ and tris(8-hydroxy-quinoline)aluminum(Alq₃)has been studied using high-resolution electron-energy-loss spectroscopy(HREELS). The reaction between MgF₂ and Alq₃ occurs in the cases of MgF₂ deposited on Alq₃ and Alq₃ on MgF₂ . The shift of the loss peak corresponding to the out-of-plane ring bend is observed to be similar to that for Mg deposited on Alq₃ . The HREELS spectra indicate that Mg is produced from MgF₂ deposited on Alq₃ and interacts with Al ,O and N in Alq₃ . Analysis of the HREELS results suggests that Mg is not in the Alq₃ molecule plane .

Keywords : MgF₂ , Alq₃ , HREELS

PACC : 8230 , 8265 , 6820

* Project supported by the Research Grants Council of Hong Kong(Grant Nos. 9050125 and 8730009)and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10074054).