

# Ag(110)表面吸附酞菁铜分子的紫外光电子谱研究\*

窦卫东<sup>1,2)</sup> 宋 飞<sup>1)</sup> 黄 寒<sup>1)</sup> 鲍世宁<sup>1)†</sup> 陈 桥<sup>3)</sup>

1) 浙江大学物理系 杭州 310027)

2) 绍兴文理学院物理与电子信息系 绍兴 312000)

3) 圣安德鲁斯大学联合化学学院 英国)

(2007 年 3 月 15 日收到, 2007 年 4 月 26 日收到修改稿)

用紫外光电子能谱(UPS)研究了酞菁铜分子在 Ag(110)单晶表面上的吸附. 随着酞菁铜分子覆盖度增加, 衬底 Ag 的 3d 电子信号逐渐减弱, 在此能带区域出现两个新的谱峰, 这两个与吸附有机分子轨道有关的谱峰的束缚能分别为 4.45 和 6.36 eV. 随着覆盖度的增加, 在结合能为 1.51 和 9.20 eV 处又出现了两个谱峰, 它们同样来自吸附有机分子的轨道. 随着覆盖度的继续增加, 上述四个谱峰的能量位置均发生了明显的偏移. 根据角分辨光电子能谱的实验结果, 酞菁铜分子的分子平面基本与衬底表面平行. 密度泛函理论计算证实了分子的平行吸附, 酞菁铜分子吸附的最佳位置应该在“中心空位”上.

关键词: 酞菁铜, 紫外光电子谱, 吸附电子态, 密度泛函理论

PACC: 8265, 6820, 8230

## 1. 引 言

现代电子工业的飞速发展要求电子器件的集成度越来越高, 以 Si 材料为代表的传统半导体材料遇到了严峻的挑战<sup>[1]</sup>. 目前的传统 Si 半导体电子器件已经接近集成电路芯片采用的器件的物理极限. 另外, 传统 Si 半导体材料本身比较脆、硬的特点也限制了其应用领域. 有机半导体材料具有柔软、质轻、可折叠等特性, 用这种材料制成的电子器件具有轻便、功耗低的特点, 在产品标签、智能卡等简单却又需要封装信息的领域得到了广泛的应用. 有机半导体材料的应用价值刺激了学术界对这些材料性质的基础研究<sup>[2,3]</sup>. 目前, 国际上对有机分子器件的研究非常活跃, 如有机场效应管(OFET)和有机发光器件(OLED)等<sup>[4,5]</sup>. 然而, 无论作为 FET 还是 LED, 有机器件的低电子注入性是对其应用的一个限制. 改善有机分子器件的界面结构是提高有机器件电子注入性的有效手段<sup>[4,6-8]</sup>. 研究发现, 通过控制生长速率、生长温度, 可以使有机半导体在金属表面生长有序化.

酞菁铜(CuPc)属于芳香族分子, 具有耐光、耐辐

射以及热稳定性和化学稳定性高等特点, 在光存储介质<sup>[9]</sup>、太阳能电池<sup>[10]</sup>等领域具有广泛的应用空间. 目前, 国内外研究人员对酞菁铜及其化合物薄膜生长条件、薄膜分子电子特性等方面展开研究, 如袁婕等人<sup>[11]</sup>研究了不同的成膜添加剂对酞菁铜衍生物 Langmuir-Blodgett 薄膜聚集体结构的影响, 发现可以用不同的成膜添加剂调控酞菁铜混合分子膜的表面构象, 黄勇刚等人<sup>[12]</sup>研究了沉积温度对其薄膜结构及性能的影响, 楚宪峰等人<sup>[13]</sup>用气体冷凝法研究了酞菁铜纳米颗粒的制备, 徐明生等人<sup>[14]</sup>用 X 射线电子谱(XPS)方法获得了酞菁铜电子态信息. 这些研究多集中在对有机分子薄膜本身性质的研究上, 而涉及酞菁铜与衬底, 特别是关于金属衬底之间的界面信息研究得很少. 而研究有机分子与金属单晶的界面属性是对于研究有机薄膜的有序生长是非常必要的. 酞菁铜分子为平面形分子, 易于在金属单晶表面形成单层有序结构. Evangelista 等人用低能电子衍射(LEED)手段发现并研究了 CuPc 分子在 Au(110)平面上的吸附结构<sup>[15]</sup>. 芳香族分子的最高占有态轨道(HOMO)为大  $\pi$  键, 与过渡金属 d 电子之间有很强的相互作用( $\pi$ -d interaction). 通过对有机分子与过渡金属衬底之间的  $\pi$ -d 相互作用研究有助

\* 国家自然科学基金(批准号: 30674118 和 60506019)资助的课题.

† E-mail: phybao@ dial. zju. edu. cn

于从物理层面上认识有机分子有序生长的机理. 本文用紫外光电子能谱研究了 Ag(110)表面上不同厚度的 CuPc 有机薄膜, 通过分析谱峰的位置和变化揭示有机分子与衬底之间的相互作用. 在单层覆盖的情况下, 用角分辨紫外光电子能谱(ARUPS)手段, 研究 CuPc 分子在 Ag(110)平面上的吸附取向. 同时, 通过基于第一性原理的理论计算确定了 CuPc 分子的吸附结构.

## 2. 实 验

有机薄膜的制备和测量均在超高真空环境下进行. VG ADES-400 型角分辨电子能谱仪的本底气压低于  $2 \times 10^{-8}$  Pa, 该装置已在相关文献作过详细介绍<sup>[16]</sup>. 以 He I (21.2 eV) 作为入射紫外光源. UPS 的能量分辨率 0.05 eV, 在本实验中足以准确地确定 Ag 衬底的 4d, 5s 电子能带以及 CuPc 的分子轨道能级位置. 通过旋转装配在该真空系统中的能量分析器和样品, 进行 ARUPS 测量. 为获得清洁有序的 Ag(110)表面, 对该表面进行多次氩离子轰击(1.5 keV/20 min, 1 keV/20 min, 0.5 keV/20 min)和高温退火(800 K)循环处理. 样品的清洁有序度通过光电子能谱和 LEED 进行检验. 粉末状的有机材料(CuPc)被装进用钼片制成的舟形蒸发源中, 并在温度为 380 K 下经过一整夜加热处理, 使之进一步净化. 实

验中, CuPc 蒸发温度约为 470 K, 以 0.5 ML/min 的沉积速率沉积到处于室温状态的 Ag 样品上. 样品的温度由固定在样品架上的热电偶(K-type)测定. 为了确定样品上二次电子的准确截止位置, 样品上设置 -5 V 电压.

## 3. 结果与讨论

图 1 中自下而上的谱线显示的是 Ag(110)衬底上覆盖了不同厚度的 CuPc 分子的紫外光电子能谱(UPS). UPS 测量中紫外光以与衬底表面法向成  $30^\circ$  角方向入射, 在衬底 Ag(110)表面的垂直方向上接收光电子. 覆盖度为 0 的谱线对应的即为干净的 Ag 表面上的 UPS 谱, 其标志性的 4d 峰可以被非常清楚地观察到. 5s 峰虽然相对较小, 但谱峰的上升沿依然清楚, 从而可以很容易地确定费米能级(Fermi level)的位置. 谱图中的束缚能都是相对费米能级的. 随着覆盖度的增加, 衬底 4d 态的特征逐渐淡化, 与有机分子轨道有关的两个谱峰(分别标记为谱峰  $\beta$  和  $\gamma$ )分别出现在束缚能为 4.45 和 6.36 eV 处. 随着覆盖度的继续增加, 与衬底的 4d 电子态相关的谱峰逐渐完全消失. 在  $\beta, \gamma$  两谱峰的强度进一步增加的同时, 谱线中又出现了两个新的谱峰, 它们分别位于费米能级以下 1.51 和 9.20 eV 处(分别标记为谱峰  $\alpha$  和  $\delta$ ). 随着覆盖度的增加, 上述四个与有

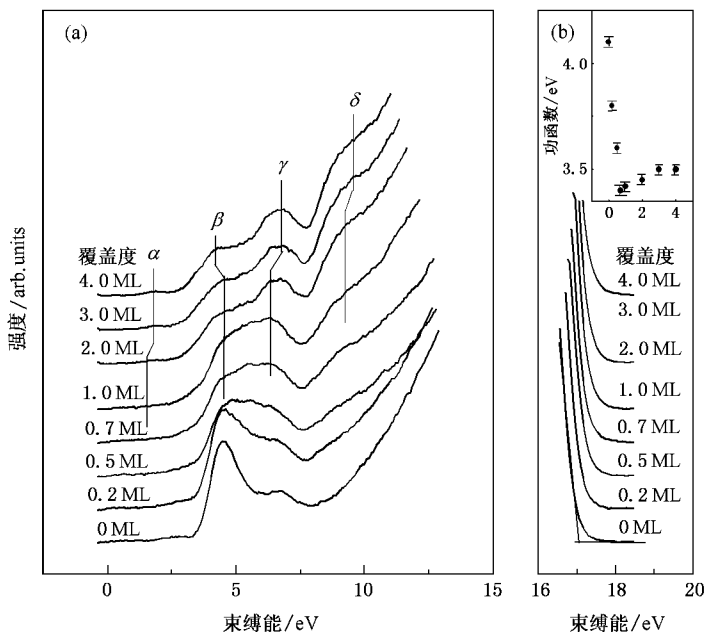


图 1 (a) CuPc 分子在不同覆盖度情况下的紫外光电子谱 (b) 对应的二次电子截止位(右上角框图为功函数随覆盖度的变化)

机分子轨道有关的谱峰的强度均随之增加,四个谱峰的束缚能位置均发生了移动.在 CuPc 的覆盖度为 4 ML 时,四个谱峰的束缚能位置分别位于费米能级以下 1.81, 4.30, 6.80 和 9.56 eV 处.当 CuPc 的覆盖度为 4 个分子层(4 ML)时,紫外光电子能谱反映的是多层有机分子的价电子结构.与单层、亚单层时的情况相比,多层有机分子受到衬底的影响较小,谱峰位置随覆盖度不同而引起的位移反映了在单层、亚单层有机分子与衬底之间存在相互作用.

在有机-金属界面处, CuPc 分子与 Ag(110) 衬底之间存在着电荷交换<sup>[17]</sup>,从而导致有机分子的极化,在有机分子与金属之间的界面处形成偶极层,界面处偶极层的存在必定引起功函数的变化<sup>[18,19]</sup>.根据 UPS 谱图中二次电子截止边随有机分子覆盖度的变化情况,可以获得有关 CuPc 分子在衬底表面沉积过程中功函数变化的信息.在图 1(b)中,自下而上显示的是覆盖度由低到高变化的二次电子截止边附近的 UPS 谱线,覆盖度分别为 0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0, 3.0 和 4.0 ML 时,它们的截止边位置分别在费米能级以下 17.3, 17.5, 17.7, 17.8, 17.78, 17.74 和 17.70 eV 处.由于实验中选择的入射紫外光为 He I(21.2 eV),经过换算<sup>[18]</sup>便可获得相应的功函数数值分别为 4.20, 4.13, 4.00, 3.95, 3.88, 3.91, 3.92 和 3.92 eV.图 1(b)上部的框图中显示的是功函数随覆

盖度的变化.当有机分子覆盖度小于 1 ML 时,随着覆盖度的增加,功函数逐渐减小,直至覆盖度达到 1 ML 时,功函数达到最低点,此时衬底表面正好形成一个完整的偶极层.随着覆盖度的继续增加,功函数转而逐渐增大.当覆盖度大于 3 个单层时,功函数不再变化,此时对应的是有机分子层本身的功函数. CuPc 分子在 Ag(110) 衬底上沉积时功函数的变化符合有机分子在金属表面吸附时功函数变化的典型特征<sup>[20,21]</sup>.

为了确定 UPS 谱中各峰与 CuPc 分子轨道的对应关系,用基于密度泛函的软件包 DMol3<sup>[22,23]</sup>计算了 CuPc 分子的轨道.计算中采用 PBE 型<sup>[24]</sup>(Perdew, Burke, Ernzerhof)广义密度泛函近似(GGA)来描述交换关联势(exchange-correlation potential),采用 DSPP(Density Functional semicore Pseudopotential)<sup>[25]</sup>赝势描述电子与离子实的相互作用.对于 CuPc 分子,采用 DNP 基组作为分子轨道的展开基组,原子轨道截断半径设为 0.4 nm.考虑到计算结果的精确性及计算时间,对于数值积分采用程序设定的 MEDIUM 级别进行.表 1 列出了通过理论计算获得的 CuPc 分子轨道能级以及轨道的类型和空间对称性.通过理论计算获得的分子轨道能级是相对真空能级的.由 UPS 实验得到的 4 个谱峰能量位置是相对费米能级的,单层和多层吸附时分别加上相应的功函数.

表 1 DFT 计算获得的 CuPc 分子轨道及其对称性以及与单层、多层覆盖度时的能量位置的比较

电子态	键型	对称性	理论计算值/eV	单层吸附/eV	多层吸附/eV
1	$\pi$	Au	5.10	5.08	5.35
2	$\pi$	B <sub>1g</sub>	8.60	7.85	7.84
3	$\pi$	B <sub>2g</sub>	11.20	9.76	10.20
4	$\pi$	B <sub>3u</sub>	12.50	12.60	12.50

CuPc 分子是一个平面分子,谱峰  $\alpha$  所对应的为 CuPc 分子的最高占有态轨道(HOMO).HOMO 轨道具有  $\pi$  键特征,电子主要分布在几个 Pc 环上,该轨道的极化方向与分子平面垂直(见图 2(a)).图 3 所示的是一个单层 CuPc 分子在 Ag(110) 表面上的 ARUPS.通过比较谱峰强度随紫外光入射角的强弱,结合相应分子轨道的对称性,可以确定有机分子与衬底表面之间的几何关系.在角分辨紫外光电子能谱实验中,我们采取固定电子接收角度(出射角),改变入射角(入射光与衬底表面法向夹角)的办法获得角分辨光电子能谱.图 3 上方的插图示意了实验中入射紫外光方向、光电子出射方向与衬底表面的关

系.入射角以 10°为间隔,从 0°改变到 60°.实验中的紫外光源为非偏振光,当入射角度逐渐增大时,其电矢量在衬底法向([110]方向)上的分量随之增大,但在与衬底表面平行方向的分量变化情况恰恰相反. ARUPS 谱图显示,  $\alpha$  峰的强度随着紫外光入射角度的增大而逐渐增强,表明此峰所对应的分子轨道极化方向与衬底表面法向一致,因此 CuPc 分子以近似“平躺”的方式吸附在 Ag(110) 衬底上.

对于 CuPc 等芳香族分子,分子吸附的有序性(有序结构)对于提高其电荷传输效率具有积极的促进作用,而有序结构与分子吸附取向,吸附位置有直接的关系.为此,我们采用 DMol3 程序研究了 CuPc

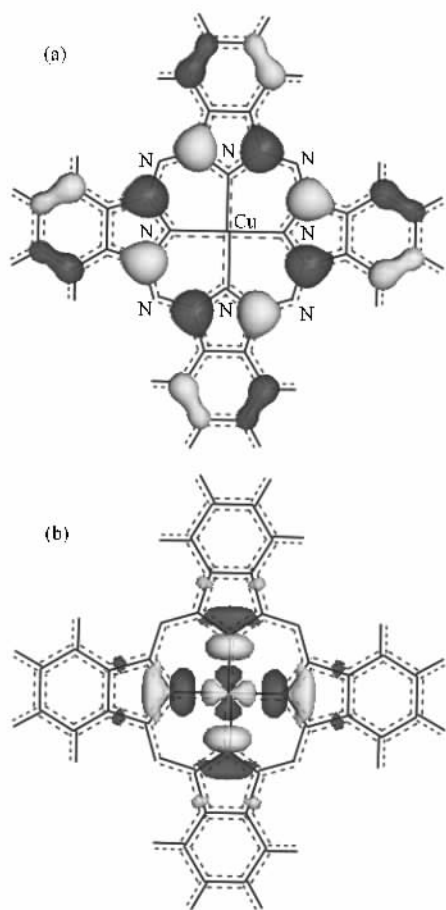


图2 CuPc分子的HOMO轨道(a)和LUMO轨道(b)

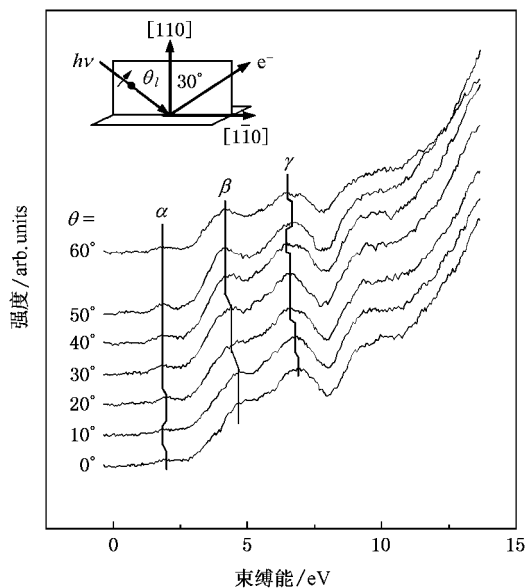


图3 Ag表面上单层CuPc分子的角度分辨光电子谱

在 Ag(110)表面吸附局域结构. 计算中选取了一个  $5 \times 7$  的 4 层 Ag 原子衬底吸附和一个 CuPc 分子组成

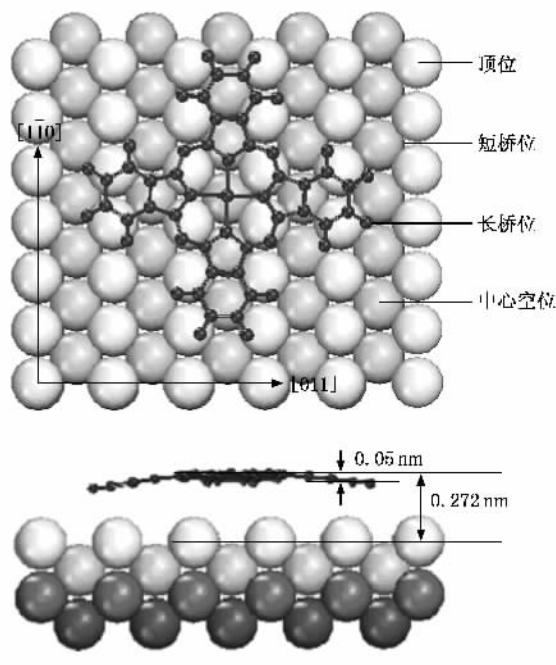


图4 CuPc分子吸附结构示意图

的超晶胞 (supercell). 以 1.2 nm 真空层模拟真实表面. 考虑到时间因素, 第 3 A 层的 Ag 原子被约束 (最靠近真空层的 Ag 原子为第一层), CuPc 有机分子和最上面两层衬底原子的位置是可以优化调整的. 计算以单个 CuPc 分子的泛函及展开为基组.  $K$  点选取为 Monkhorst-Pack 型<sup>[26]</sup>. 以有机分子中心的 Cu 原子为参考原子, CuPc 分子吸附在 Ag(110)表面时具有四重旋转对称性, 存在四种可能的吸附位置, 分别为顶位 (top-site)、短桥位 (short-bridge)、长桥位 (long-bridge) 和中心空位 (hollow). 这四个位置分别标记在图 4 中. 我们通过比较各种吸附结构的吸附能 (adsorption energy) 来确定最佳的吸附结构. 吸附能由下面公式计算:

$$E_{\text{ad}} = E_{\text{CuPc}} + E_{\text{sub}} - E(\text{CuPc/sub}),$$

其中,  $E_{\text{ad}}$  为吸附能,  $E_{\text{CuPc}}$  为单个 CuPc 分子的总能量,  $E_{\text{sub}}$  为衬底的总能量,  $E(\text{CuPc/sub})$  为 CuPc 分子吸附在衬底表面时系统的总能量. 表 2 列出了四种吸附结构的计算结果, 显然当有机分子吸附在“中心空位”上时吸附能最大. 因此, CuPc 分子在“中心空位”上的吸附结构应该是最稳定的结构. 当有机分子吸附在“中心空位”上, 分子平面与衬底之间的距离最小, 预示有机分子与衬底之间作用最强. CuPc 分子的 LUMO 如图 2(b) 所示, 主要集中在 Cu 原子周围的四个 N 原子上. 当 CuPc 分子平躺在衬底 Ag(110)表面的“中心空位”上, LUMO 的位置正好位于

衬底 Ag 原子的上方. LUMO 为主要的电子“受主轨道”(electron acceptor),它与衬底 Ag 原子的距离较近,显然有利于电子的转移.计算结果表明当 CuPc 分子吸附在“中心空位”上时,其与衬底之间的电荷交换最多.有机分子与衬底之间的电子交换在二者界面处产生了极化层,从而改变了系统的功函数.前面的实验结果正好反映了这个事实.

表 2 DFT 计算获得的各种可能的吸附位置数据

吸附位置	中心空位	短桥位	长桥位	顶位
吸附能/eV	1.95	1.45	1.50	1.30
电荷转移/e	0.52	0.40	0.42	0.36
吸附高度/nm	0.272	0.303	0.311	0.314

通过对吸附结构的优化计算,吸附在“中心空位”上的 CuPc 分子平面应该近似平行于 Ag 衬底表面,这与 ARUPS 实验结果是一致的.在理论计算中, CuPc 有机分子和最上面两层衬底原子的位置是可以优化调整的.优化调整的结果表明:有机分子平面发生了轻微的弯曲,弯曲量为 0.05nm.分子平面的弯曲可以从电荷交换的角度去解释.衬底 Ag 原子主要将电子转移给 CuPc 分子的 LUMO 轨道, LUMO 轨道主要集中在 Cu 原子周围的 N 原子上.分子与衬底之间的相互作用在分子的外围和其中心区域是

不平衡的.吸附分子的各部分与衬底之间作用的不平衡导致了分子平面的弯曲.衬底表面上还存在有机分子之间的相互作用,这是一种范德瓦尔斯相互作用<sup>[27]</sup>,显然它不是引起分子平面弯曲的主要原因.

## 4. 结 论

有机分子 CuPc 在 Ag(110)表面吸附时,与有机分子轨道有关的光电子谱峰分别出现在束缚能为 1.51 eV, 4.45 eV, 6.36 eV 和 9.20 eV 处.随着覆盖度的增加,上述四个与有机分子轨道有关的谱峰的强度均随之增加.由于有机分子与衬底之间的相互作用主要发生在界面处,随着覆盖度的增加,四个谱峰的束缚能位置均发生了移动.有机分子与衬底间的相互作用主要是两者之间通过电荷交换实现,电荷的交换导致界面处偶极层的产生.功函数变化证实了界面处的电荷交换.根据角分辨紫外光电子能谱, CuPc 分子应该以近似“平躺”的方式吸附在 Ag(110)衬底上.基于 DFT 的理论计算证实了 CuPc 分子在 Ag(110)表面“平躺”式的吸附.其最佳吸附位置为“中心空位”.吸附分子的分子平面有 0.05 nm 的弯曲.

- [1] Ahn C H, Bhattacharya A, Ventra M Di, Echkstein J N, Frisbie C D, Gershenson M E, Goldman A M, Inoue I H, Mannhart J, Millis A J, Morpurgo A F, Natelson D, Triscone J 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 1185
- [2] Ou G P, Song Z, Wu Y Y, Chen X Q, Zhang F J 2006 *Chin. Phys.* **15** 1296
- [3] Zhao X Y, Wang H, Yan H, Gai Z, Zhao R G, Yang W S 2001 *Chin. Phys.* **10** S84
- [4] Ozaki H 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 6361
- [5] Yamaguchi T 1999 *J. Phys. Soc. Jpn.* **68** 1321
- [6] Morozov A O, Kampen T U, Zahn D R T 2000 *Surf. Sci.* **446** 193
- [7] Müller E, Ziegler C 2000 *J. Mater. Chem.* **10** 47
- [8] Bohler A, Urbach P, Schobel J, Durr S, Johannes H H, Wiese S, Ammermann D, Kowalsky W 1998 *Physica E* **2** 562
- [9] Ao R, Kilmert L, Haarer D 1995 *Adv. Mater.* **7** 495
- [10] Wöhrle D, Meissner D 1991 *Adv. Mater.* **3** 129
- [11] Yuan J, Zhang X T, Jiang X H, Li Y C, Huang Y B, Du Z L 2005 *Acta Phys. - Chim. Sin.* **9** 983 (in Chinese) [袁婕、张兴堂、蒋晓红、李蕴才、黄亚彬、杜祖亮 2005 物理化学学报 **9** 983]
- [12] Huang Y G, Zhang X W, Shi G H, Han G R 2000 *Vacuum Sci. & Tech.* **1** 69 (in Chinese) [黄勇刚、张溪文、史国华、韩高荣 2000 真空科学与技术 **1** 69]
- [13] Chu X F, Chen H Z, Wang M, Que D L 2000 *Vacuum Sci. & Tech.* **1** 63 (in Chinese) [楚宪峰、陈红征、汪茫、阙端麟 2000 真空科学与技术 **1** 63]
- [14] Xu M S, Ji Z G, Yuan J, Xu Q F, Que D L, Chen H Z, Wang M 2000 *Vacuum Sci. & Tech.* **1** 55 [徐明生、季振国、袁骏、许倩斐、阙端麟、陈红征、汪茫 2000 真空科学与技术 **1** 55]
- [15] Evangelista F, Ruocco A, Corradini V, Donzello M P, Mariani C, Betti M G 2003 *Surf. Sci.* **531** 123
- [16] Lu B, Lu P, Shi S L, Zhang J H, Tang J X, Li H Y, He P M, 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]
- [17] Alkauskas A, Baratoff A, Bruder C 2006 *Phys. Rev. B* **73** 165408
- [18] Huang H, Mao H Y, Chen Q, Yan X Z, Qian H Q, Zhang J H, Li H Y, He P M, Bao S N 2004 *Physica B* **352** 36
- [19] Lu B, Zhang H J, Li H Y, Bao S N, He P M, Hao T L 2003 *Phys. Rev. B* **64** 125410
- [20] Dou W D, Huang H, Zhang H J, Song F, Li H Y, He P M, Bao S N, Chen Q, Zhou W Z 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4262 (in Chinese) [窦卫东、黄寒、张寒洁、宋飞、李海洋、何丕模、鲍世宁、陈桥、周午纵 2007 物理学报 **56** 4262]

- [ 21 ] He P ,Wang S D ,Wong W K ,Lee C S ,Lee S T 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1561
- [ 22 ] Delley B 1990 *J. Chem. Phys.* **92** 508
- [ 23 ] Delley B 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 7756
- [ 24 ] Perdew J P ,Burke K ,Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [ 25 ] Delley B 2002 *Phys. Rev. B* **66** 155125
- [ 26 ] Monkhorst H J ,Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [ 27 ] Chen Q ,McDowall A J ,Richardson N V 2003 *Langmuir* **19** 10164

## UPS study of electronic states of CuPc/Ag(110)\*

Dou Wei-Dong<sup>1</sup>✉ Song Fei<sup>1</sup> Huang Han<sup>1</sup> Bao Shi-Ning<sup>1</sup>† Chen Qiao<sup>3</sup>

<sup>1</sup> *Physics Department , Zhejiang University , Hangzhou 310027 , China*

<sup>2</sup> *Department of Physics and Electronic Information , Shaoxing College of Arts and Science , Shaoxing 312000 , China*

<sup>3</sup> *School of Chemistry , University of St. Andrews , St Andrews KY16 9ST , United Kingdom*

( Received 15 March 2007 ; revised manuscript received 26 April 2007 )

### Abstract

The electronic structure of copper phthalocyanine ( CuPc ) adsorbed on Ag(110) surface has been investigated by using the ultra-violet photoemission spectra ( UPS ). The signals from the 3d band of the substrate Ag atoms faded , while two new peaks grew at 4.45 and 6.36eV below the Fermi level with increasing coverage of CuPc molecules . With further increasing the CuPc coverage , other two peaks can be detected at 1.51 and 9.20 eV below the Fermi level . All four peaks originate from CuPc molecules . With increasing CuPc coverage , the four peaks increase in intensity and shift in binding energy . The results of angular resolved UPS suggest a “ flat-lying ” mode for CuPc molecules adsorbed on Ag ( 110 ) surface . And this has been supported by the theoretical calculation based on the density functional theory ( DFT ). The theoretical study shows that the CuPc molecule prefers to lie on the hollow position of Ag substrate .

**Keywords :** CuPc , ultra-violet photoemission spectroscopy , adsorbing electronic states , density functional theory

**PACC :** 8265 , 6820 , 8230

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant Nos. 10674118 and 60506019 ).

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