

FePc 与 TiO₂(110) 及 C₆₀ 界面电子结构研究*

万力 曹亮 张文华 韩玉岩 陈铁铮 刘凌云 郭盼盼 冯金勇 徐法强†

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 核科学技术学院, 合肥 230029)

(2011 年 12 月 12 日收到; 2012 年 3 月 5 日收到修改稿)

基于 C₆₀ 受体和有机分子给体的太阳能电池是目前非常重要的一个研究热点, 利用同步辐射真空紫外光电子能谱 (SRUPS) 技术研究了酞菁铁 (FePc) 与 TiO₂(110) 及 C₆₀ 的界面电子结构, 以及 FePc 与 C₆₀ 分子混合薄膜的电子结构. SRUPS 价带谱显示, FePc 沉积在化学计量比与还原态两种不同的 TiO₂(110) 表面时, FePc 分子的 HOMO 能级均随 FePc 厚度的变化发生了移动, 而在化学计量比的 TiO₂(110) 表面位移较大, 同时发生界面能带弯曲, 说明存在从有机层向衬底的电子转移. 在 FePc/C₆₀ 和 C₆₀/FePc 界面形成过程中, FePc 与 C₆₀ 分子的最高占据分子轨道 (HOMO) 位移大小基本相同. 由界面能级排列发现, 在 FePc 与 C₆₀ 的混合薄膜中, FePc 分子的 HOMO 与 C₆₀ 分子的最高占据分子轨道能级差较大, 这有利于提高器件开路电压, 改善器件性能.

关键词: 同步辐射光电子能谱, FePc, C₆₀, 界面电子结构

PACS: 68.35.-p, 68.35.Ct, 82.80.Pv, 73.61.-r

1 引言

与传统无机光伏器件相比, 有机光伏器件具有可弯曲, 可以利用印刷、溶液法大规模生产, 生产成本低等显著的优势, 因而吸引了人们的广泛关注^[1,2]. 而其中的空穴传输材料金属酞菁 (metal phthalocyanines, MPc), 电子传输材料富勒烯 (C₆₀), 由于分别在空穴、电子传输方面具有明显的优势, 逐渐成为有机染料敏化光伏器件的研究热点^[3,4].

在有机光伏器件里, 通常存在多个无机-有机和有机-有机界面, 这些界面的结构对载流子的注入和传输有很大的影响, 如有机分子在电极表面的排列不同, 产生分子相对电极取向的各异, 导致载流子的传输表现各向异性, 从而使器件的载流子迁移率改变^[3]. 而有机分子与有机分子界面对电子-空穴的产生与传导也有重要影响, 界面上受主有机分子的最低未占据分子轨道 (LUMO) 与施主有机分子的最高占据分子轨道 (HOMO) 的能级差影响着有机太阳能电池的开路电压^[4]. 因此, 有

机器件中的界面电子特征对器件的性能起决定作用^[5]. 通过对电极与有机分子界面的研究, 对有机与有机分子界面的电子传输的研究, 对认识载流子在电极与有机分子界面的注入和载流子在器件内部迁移有着重要意义, 有助于设计出高效率、低成本、便于大规模生产的有机光伏器件. 另外, 近年来通过在有机太阳能电池中引入有机分子的混合层来提高器件转换效率的研究逐渐引起了人们的关注^[4,6-8], 但对其中的微观机制还缺乏深入的理解.

C₆₀ 是常见的有机半导体材料之一, C₆₀ 分子具有较低的 LUMO 能级, 光电子转移速度快, 在场效应管中具有较高的电子迁移率^[9,10], 因此是优良的 n 型有机半导体材料.

MPc 不仅具有高的空穴迁移率, 同时具有较好的化学与热稳定性, 以及较宽的可见光吸收范围, 是理想的施主材料, 近年来在分子电子学领域被广泛应用于有机场效应晶体管 (OFET)、传感器中的灵敏器件和太阳能电池中^[11,12], 其中的界面问题也得到深入研究, 比如研究 CuPc 在 Au

* 国家自然科学基金 (批准号: 10975138, 11175172) 资助的课题.

† E-mail: fqxu@ustc.edu.cn

表面^[13-15], CuPc 在云母表面^[16], 不同金属酞菁在 Au 表面^[17]等. 李群祥等^[18]使用密度泛函 (DFT) 理论对第一过渡金属酞菁化合物电子结构和基本物理化学性质进行了第一性原理计算. 窦卫东等^[19]利用紫外光电子能谱研究了 CuPc 在 Ag(110) 单晶表面上的吸附, 同时利用密度泛函理论证实了分子的吸附取向和最佳吸附位. 酞菁铁 (FePc) 是 MPc 的一种, 是平面型的环状分子, 其结构示意图如图 1 所示. FePc 分子的 HOMO 分子轨道主要局域在分子的周围, 有利于空穴的吸收与传导, 因此是优良的 p 型有机半导体材料等^[20]. Palmgren 等利用 X 射线光电子能谱对 FePc 分子与 TiO₂(110) 之间界面的研究发现^[21], 第一层 FePc 分子中 C1s 的结合能与第二层不同, 认为 FePc 分子是化学吸附在 TiO₂(110) 表面. 然而, 针对 FePc 吸附在不同的 TiO₂(110) 表面却鲜有报道.

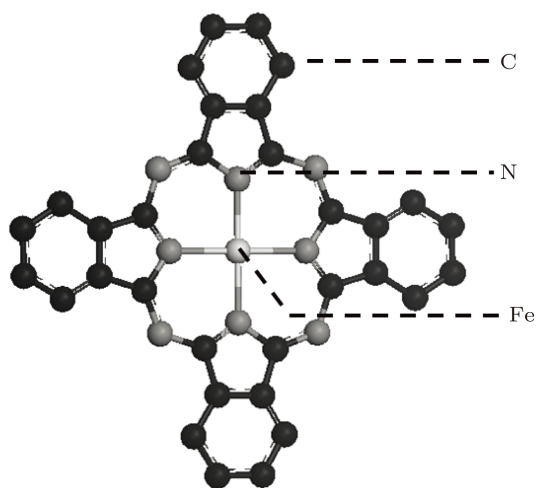


图 1 FePc 分子结构球棍模型示意图

为此, 本文以最常见有机太阳能电池光阳极材料之一的 TiO₂(110) 表面作为衬底材料, 用有机分子束沉积 (OMBD) 技术生长 C₆₀ 与 FePc 薄膜, 利用原位同步辐射光电子能谱研究了 FePc 与化学计量比 TiO₂(110) 的表面 (s-TiO₂(110)) 和还原态的 TiO₂(110) 表面 (r-TiO₂(110)) 之间, 以及 C₆₀ 与 FePc 之间界面的形成过程、电子结构和能级排列, 对 FePc, C₆₀ 两种分子在分层生长与混合沉积两种不同情况时的能级结构进行了比较, 并对能级结构的差异对器件可能造成的影响进行了合理的解释.

2 实验

FePc 与 TiO₂ 及与 C₆₀ 界面的光电子能谱 (SRUPS) 表征是在国家同步辐射实验室表面物理站原位完成, 实验站详情见参考文献 [22]. FePc 和 C₆₀ 薄膜利用 OMBD 方法在超高真空条件下生长, 沉积时系统的真空度约为 1×10^{-8} Torr ($1 \text{ Torr} = 1.333 \times 10^2 \text{ Pa}$). 使用衬底谱峰衰减的方法, 测得 C₆₀ 源在 430 °C 蒸发速率为 0.3 Å/min, FePc 源在 337 °C 下蒸发速率为 0.2 Å/min. 根据文献, 一层 (1 ML) C₆₀ 厚度约为 8 Å^[23], 一层 (1 ML) FePc 厚度约为 4 Å^[24], 本文定义 FePc 与 C₆₀ 分子个数按 1:1 混蒸时, 1 ML 混合物薄膜的厚度为 6 Å. 利用标样 Au 的费米边作为结合能零点. 紫外光电子能谱 (UPS) 入射光子能量为 25.8 eV. 本实验所用的 TiO₂(110) 衬底, 购买于合肥科晶材料技术有限公司. TiO₂(110) 单晶的详细处理过程见参考文献 [25]. 实验中, s-TiO₂(110) 是通过下面的过程制得, 先在 2 kV 电压, 电流为 4 μA 下, 氩刻 20 min, 然后在 1 kV, 2 μA 下氩刻 10 min, 再在 700 °C 下氧气氛中退火 20 min, 经过多次相同的氩刻、退火循环, 直到使用 UPS 不能检测出 TiO₂ 价带谱中的 Ti³⁺ 峰, 样品呈现出较浅的淡蓝色. 而 r-TiO₂(110) 通过如下过程制得, 经过氩刻后, 在 1000 °C 下加热, 如此反复循环多次, 直到利用 UPS 在 TiO₂ 价带谱中观察到明显 Ti³⁺ 峰, 样品呈现出较深的淡蓝色. 薄膜样品的功函数是在加上偏压后, 由二次电子截止边来确定.

3 结果与讨论

3.1 FePc/TiO₂(110) 界面

3.1.1 FePc/r-TiO₂(110) 界面

图 2 是 FePc 分子在 r-TiO₂(110) 表面沉积过程中价带结构和二次电子边随薄膜厚度的变化. 从右图中可以看出, TiO₂(110) 表面清洁谱的谱峰结构与文献 [26] 报道的一致, 2.7—9 eV 范围内的价带结构主要由 O 原子的 2p 态组成^[26], r-TiO₂ 的价带项结合能在 3.1 eV 附近, 结合能约 0.9 eV 处为 Ti³⁺ 的特征峰. 当沉积 0.25 ML 的 FePc 分子后, r-TiO₂ 的价带项向低结合能移动了约 0.3 eV, 同时, 在 1.3 eV 附近出现 FePc 分子的 HOMO 峰, 其与衬底带隙态重叠. 随着 FePc 厚度的增加, TiO₂ 价带逐渐减弱并

消失, FePc 的价带特征峰逐渐增强, 在 FePc 薄膜厚度为 1.25 ML 时可以看到明显的 FePc 价带特征峰. FePc 薄膜厚度从 2.8 ML 到 6.5 ML 时, 价带谱与二次电子截止边均没有进一步变化, 表明 FePc 薄膜厚度在 2.8 ML 时, 价带谱与二次电子截止边呈现的是体相结构的信息. 相对于 0.25 ML 时的谱图, 沉积到 2.8 ML 时 FePc 的 HOMO 峰向低结合能移动 0.26 eV, 表明有一定数量的电子从 FePc 转移到 r-TiO₂(110).

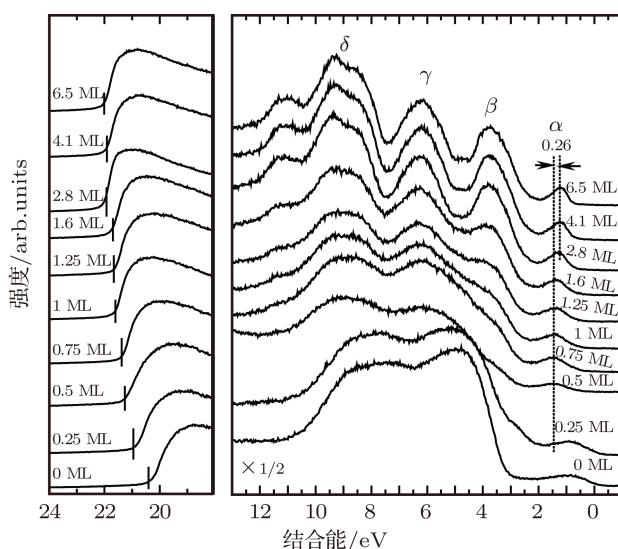


图 2 FePc 分子/r-TiO₂(110) 界面的 UPS, 入射光子能量为 25.8 eV

根据金丹等^[27]利用 DFT 对气相中单个 FePc 分子轨道的计算, 图 2 中的 α 谱峰对应于分子的 HOMO 轨道, 来源于中心 Fe 原子及配位的 N 原子. 对应于 β 谱峰的分子轨道由中心的 Fe 原子及周围的吡咯环贡献. γ 谱峰对应的是 HOMO-2 分子轨道, 其均匀地分布在分子中心 Fe 原子和除苯环外的芳香环中. δ 谱峰对应于 HOMO-3 分子轨道, 主要均匀地分布在分子中心的 Fe 原子与分子外围的苯环. 当 FePc 分子沉积到衬底后, FePc 的分子轨道与表面 TiO₂ 的原子轨道重叠, 二者很容易发生电子转移. 实验结果表明, 在沉积 FePc 分子过程中, FePc 分子的 HOMO 能级移动了 0.26 eV, 说明 FePc 与衬底之间有一定的电子转移, FePc 的 HOMO 主要由 Fe 原子及配位的 N 原子组成, 意味着电子主要是从分子中心的 Fe 原子及其周围的 N 原子转移到衬底.

图 2 左图显示的是 UPS 谱的二次电子截止边随 FePc 在 r-TiO₂(110) 上沉积过程中的变化, 根

据 $\Phi = h\nu - E_{\text{cutoff}}$ 计算, 并依据文献 [6, 8, 28] 报道的功函数数据, 认为 FePc 体相薄膜功函数为 3.7 eV, 以此对本次实验得到的薄膜功函数进行归一, 得到在厚度为 0, 0.25, 0.5 ML, 0.75, 1, 1.25, 1.6, 2.8, 4.1, 6.5 ML 时, 对应的功函数分别为: 5.43, 4.69, 4.38, 4.27, 4.07, 3.99, 3.96, 3.74, 3.72, 3.70 eV. 当 FePc 膜厚达到约 2.8 ML 时, 功函数单调降低到 3.74 eV, 基本达到稳定, 由有机材料 FePc 分子本身的功函数决定. 后文会对功函数的变化进行讨论.

3.1.2 FePc/s-TiO₂(110) 界面

图 3 为 FePc/s-TiO₂(110) 界面的 UPS 谱和二次电子边随薄膜厚度的变化. 为了更明显地体现出 HOMO 的移动, 这里给出的是 HOMO 附近的局部价带谱. 当沉积 0.4 ML 的 FePc 后, 价带结构中出現 FePc 的特征峰, 其中 1.3 eV 附近的峰为有机分子的 HOMO 峰. 随着 FePc 薄膜厚度的增加, TiO₂ 价带特征峰逐渐减弱, FePc 的特征峰趋于明显, 并在沉积 0.8 ML 的 FePc 薄膜后, 开始显现明显的 FePc 的 HOMO-1 峰以及其他的特征峰. 从谱图发现, 相对于 0.4 ML 时的谱图, 沉积到 2.2 ML 时 FePc 分子的 HOMO 峰向低结合能位移动了 0.33 eV. 当 FePc 分子厚度为 3.6 ML 时, 价带谱与二次电子截止边均没有进一步变化, 表明 FePc 分子厚度在 2.2 ML 时, 价带谱与二次电子截止边呈现的是体相结构的信息.

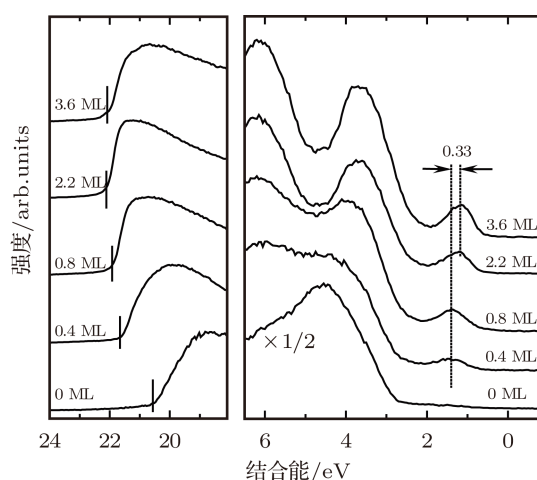


图 3 FePc 分子与 s-TiO₂(110) 界面的 UPS 谱, 入射光子能量为 25.8 eV

从图 3 左图可以看出, 与 r-TiO₂(110) 界面相似, 当衬底为 s-TiO₂(110) 时, 样品功函数随着 FePc

薄膜厚度的增加而减小,以 FePc 体相薄膜功函数为 3.7 eV 进行归一,得到 FePc 薄膜厚度在 0, 0.4, 0.8, 2.2, 3.6 ML 时,对应的功函数 Φ 分别为: 5.22, 4.08, 3.82, 3.68, 3.70 eV. 功函数随着 FePc 膜厚的增加而单调减小,当 FePc 膜厚达到约 2.2 ML 时,功函数基本达到稳定,由有机材料 FePc 本身的功函数决定.

图 4 是根据图 2 和图 3 中二次电子截止边的变化所得到的样品功函数随 FePc 薄膜厚度的变化. 在 s-TiO₂(110) 与 r-TiO₂(110) 两种表面沉积 FePc 分子, s-TiO₂(110) 表面的功函数随膜厚度变化曲线的斜率更大,约在 1 ML 时就已经形成稳定的 FePc/s-TiO₂(110) 界面,而在 r-TiO₂(110) 表面,需要约 2 ML 的 FePc 分子,预示着 FePc 与化学计量比的 s-TiO₂(110) 之间的相互作用可能较还原态的 r-TiO₂(110) 弱. Vogtenhuber 等 [29] 对

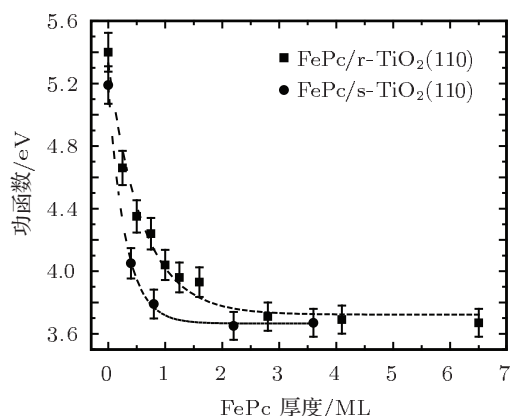


图 4 FePc 在 r-TiO₂(110) 和 s-TiO₂(110) 表面沉积过程中样品功函数变化的比较

r-TiO₂(110) 表面吸附 Pc 分子的 STM 的研究结果表明, r-TiO₂(110) 表面有大量的氧空位,很容易与吸附在表面的 Pc 分子发生较强的化学作用,因此,不难理解,FePc 与 r-TiO₂(110) 表面比与 s-TiO₂(110) 表面有着更强的相互作用,需要较厚的 FePc 分子厚度才能形成稳定的界面. 根据文献 [19] 报道, CuPc 分子在 Ag(110) 单晶表面上吸附时,薄膜功函数在 1 ML 时达到最小值,随后增加,直到在 3 ML 时稳定,认为功函数最低点时,薄膜与衬底正好形成一个完整的偶极层. 而对于 FePc/TiO₂(110) 体系来说,功函数随有机薄膜的厚度的增加而单调减小,没有出现极小值,分别在 s-TiO₂(110) 与 r-TiO₂(110) 表面沉积 FePc 薄膜的过程中, FePc 分子的价带峰都是缓慢的朝低结合

能位移,表明界面发生了由电子转移导致的能带弯曲. 但由于二次电子截止边发生较大变化,在界面也会由电子转移产生界面偶极.

3.2 FePc/C₆₀/FePc 界面

图 5 是 FePc/C₆₀/FePc 界面形成过程中价带 SRUPS 谱及其二次电子截止边随薄膜厚度的变化,先是以 3.6 ML 厚的 FePc/s-TiO₂ 为衬底,逐步沉积 3.6 ML 的 C₆₀ 薄膜,随后在 C₆₀ 薄膜上逐步沉积 3.6 ML 的 FePc 薄膜. 从左图可以看出,在沉积 C₆₀ 过程中,二次电子截止边向低结合能移动了 0.75 eV,随后又在沉积 FePc 分子过程中,向高结合能移动 0.75 eV. 当 C₆₀ 薄膜厚度较低,很难分辨出 C₆₀ 分子的 HOMO,为了能够得到 C₆₀ 薄膜厚度较低时 C₆₀ 分子 HOMO 的位置,我们使用了文献 [8] 中提到的差谱方法. 图 5 右图中,谱线 i 代表的是 C₆₀ 薄膜厚度为 3.2 ML,这时,在结合能为 1.11 eV 仍可以看到 FePc 分子的 HOMO. 在沉积 C₆₀ 薄膜厚度从 0.04 到 3.2 ML 过程中,FePc 与 C₆₀ 分子的 HOMO 能级分别向低结合能移动了 0.1, 0.45 eV. 随着进一步在 3.6 ML 厚度的 C₆₀ 薄膜上沉积 FePc 分子,在沉积 FePc 薄膜厚度从 0.2

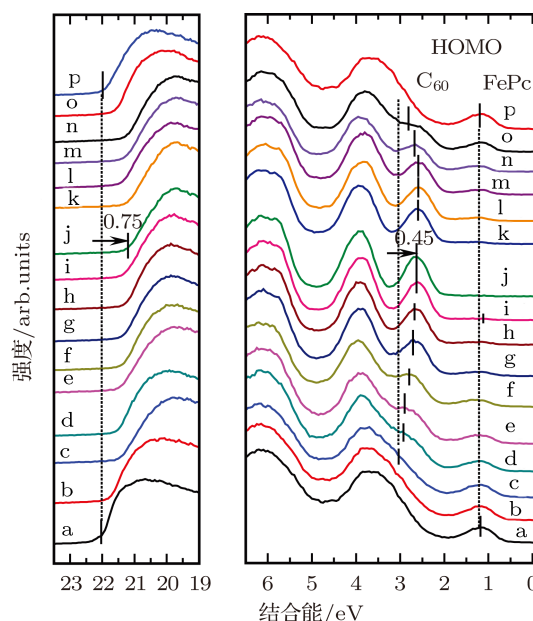


图 5 在 FePc 薄膜上沉积 C₆₀ 分子,随后又在 C₆₀ 薄膜上沉积 FePc 分子的过程中价带 SRUPS 谱和二次电子截止边随薄膜厚度的变化,入射光子能量为 25.8 eV,图中曲线 a 为 3.6 ML 的 FePc 薄膜, C₆₀ 膜厚 b—j 分别为 0.04; 0.1; 0.5; 0.8; 1.2; 2.3; 2.6; 3.2; 3.6; FePc 膜厚 k—p 分别为 0.5; 1; 1.2; 2; 3.6; 单位 ML

到 2 ML 过程中, FePc, C₆₀ 分子的 HOMO 分别向高结合能移动了 0.1, 0.45 eV. 在 FePc/C₆₀ 界面, 两种分子 HOMO 的总位移为 0.55 eV, 而二次电子截止边移动了 0.75 eV, 由此得到界面偶极为 0.2 eV. 与文献 [8] 报道 ZnPc/C₆₀ 界面的情况类似, 在 FePc/C₆₀ 界面, 由于电子转移, FePc 分子层内形成耗尽层 (depletion layer), C₆₀ 分子层内形成电荷积累层 (accumulation layer), 导致界面产生能带弯曲, 同时伴随界面偶极的形成.

3.3 FePc 和 C₆₀ 的混合物薄膜与 r-TiO₂ (110) 界面

在 r-TiO₂(110) 单晶表面同时沉积 FePc 分子与 C₆₀ 分子制备二者的混合物薄膜, 根据蒸发速率来调节混蒸分子数量比至 1:1. 从图 6 中可以看到 r-TiO₂(110) 价带中有明显的 Ti³⁺ 峰. 随着混合物薄膜厚度的增加, FePc 与 C₆₀ 价带特征峰趋于明显. 混合物薄膜厚度从 0.3 ML 到 1.25 ML 变化过程中, FePc 与 C₆₀ 分子的 HOMO 分别向高结合能位移了 0.26, 0.33 eV, 当薄膜厚度从 1.25 ML 变为 2.5 ML 时, FePc 与 C₆₀ 分子的 HOMO 能级都没有位移, 说明在厚度为 1.25 ML 时, 混合物薄膜与衬底之间已经形成稳定的界面; 与纯 C₆₀ 的厚薄膜相比, 2.5 ML 的混合物薄膜中 C₆₀ 分子的 HOMO 能级往低结合能位移了 0.11 eV, 而与纯 FePc 的厚薄膜相比, 2.5 ML 的混合物薄膜中 FePc 分子的 HOMO 却没有明显的位移, 由此推断, C₆₀ 的 HOMO 移动是由于同时沉积 FePc 分子造成的, 在此过程中, 没有观察到 FePc 分子的 HOMO 有明显的移动, 考

虑到实验仪器的分辨率, 推断仍有一定量的电子从 FePc 分子转移到 C₆₀ 分子. 由于混合物薄膜中的载流子密度由于杂质的补偿效应比单一薄膜低, 所以, 混合物薄膜中 FePc 分子的 HOMO 与 C₆₀ 分子的 LUMO 能级差较大. 同时, 也有可能在混蒸过程中不同分子各自形成了团簇, 影响电子传输, 导致相应的变化.

3.4 界面能级排列与性能分析

作为优良的有机半导体材料, FePc 分子的 HOMO 与 LUMO 的带隙为 2.6 eV^[21], C₆₀ 分子的带隙为 2.3 eV^[20]. 根据上述实验结果, 绘制了相关界面能级排列图, 如图 7 所示.

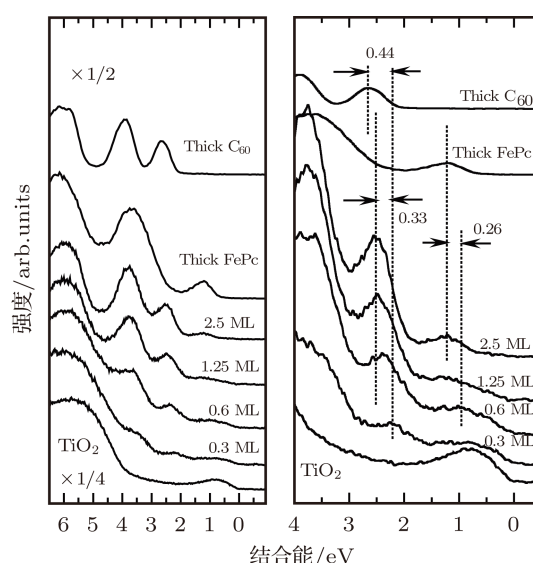


图 6 FePc 和 C₆₀ 的混合物薄膜与 r-TiO₂(110) 界面形成过程的 SRUPS 谱, 右图为 HOMO 区域的放大图, 入射光子能量为 25.8 eV

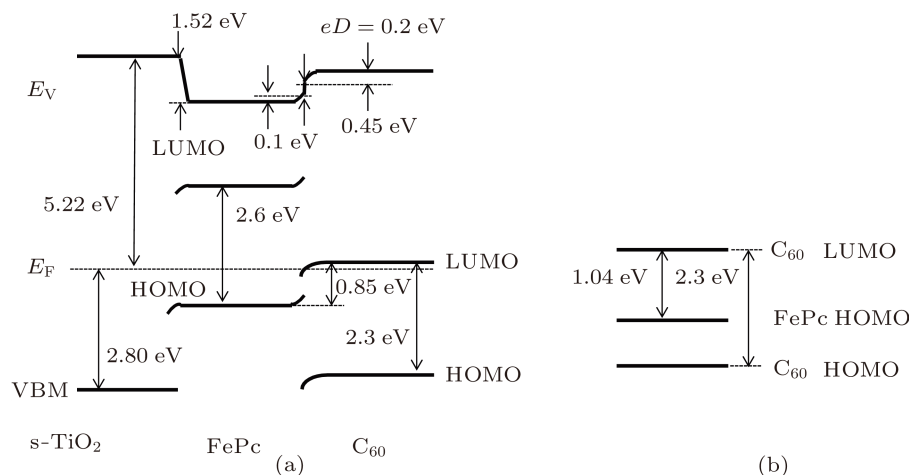


图 7 (a) s-TiO₂/FePc/C₆₀ 界面能级排列, 图中 E_F, VBM, E_V, eD 分别为标样 Au 的费米边、s-TiO₂ 的价带顶、真空能级、界面偶极; (b) FePc 和 C₆₀ 混合物能级排列; 图中的 HOMO 能级指代的是 HOMO 顶, LUMO 能级指代的是 LUMO 底

Akaike 等^[30]利用反光电子能谱 (inverse photoemission spectroscopy) 对不同比例的 CuPc 与 C₆₀ 形成的混合物薄膜的研究发现, 在薄膜沉积过程中, 两种分子的带隙均没有明显变化, 可以假设 FePc 与 C₆₀ 混蒸时, 根据以上的 UPS 结果得到 FePc 和 C₆₀ 混合物与 r-TiO₂(110) 界面的能级排列, 如图 7(b) 所示. 由此, 计算得到混合物薄膜中 C₆₀ 分子 (受主) 的 LUMO 与 FePc 分子 (施主) 的 HOMO 能级差为 1.04 eV. 而如图 7(a) 所示, 在 FePc/C₆₀ 界面, 相应的能级差仅为 0.85 eV. 光电器件的效率与开路电压有关, 一般情况下, 开路电压越高, 器件性能越好^[31,32], 而开路电压与受主 (C₆₀) 的 LUMO 与施主 (FePc) 的 HOMO 能级之差的大小有关, 能级差越大, 开路电压越高. 由上述界面结果可知, 在混合物薄膜中 FePc 分子与 C₆₀ 分子的 HOMO 能

级差要比二者形成界面时的 HOMO 能级差大, 因此, 用混合物薄膜所制得的器件性能要比层状薄膜好^[7,8].

4 结论

本实验利用 OMBD 方法在两种不同的 TiO₂(110) 表面沉积 FePc 和 C₆₀ 分子发现, 在两种不同的 TiO₂ 表面沉积 FePc 均会有电荷从有机分子转移到衬底. 在 FePc/s-TiO₂(110) 界面中, FePc 分子的 HOMO 位移较大、界面功函数变化较快. 通过能级排列示意图得到混蒸时的 C₆₀ 分子 (受主) 的 LUMO 与 FePc 分子 (施主) 的 HOMO 能级差为 1.04 eV, 大于 FePc 薄膜与 C₆₀ 薄膜界面时的情况, 较大的能级差有利于提高器件的性能.

- [1] Coakley K M, McGehee M D 2004 *Chem. Mater.* **16** 4533
- [2] Li G, Shrotriya V, Huang J, Yao Y, Moriarty T, Emery K, Yang Y 2005 *Nature Materials* **4** 864
- [3] Aristov V Y, Molodtsova O V, Maslyuk V V, Vyalikh D V, Bredow T, Mertig I, Preobrajenski A B, Knupfer M 2010 *Org. Electron.* **11** 1461
- [4] Sun J T, Pan L D, Hu H, Du S X, Gao H J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 097809
- [5] Ruden P 2011 *Nature Materials* **10** 8
- [6] Opitz A, Bronner M, Brütting W, Himmerlich M, Schaefer J, Krischok S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 212112
- [7] Gao W Y, Kahn A 2002 *Org. Electron.* **3** 53
- [8] Park S H, Jeong J G, Kim H J, Park S H, Cho M H, Cho S W, Yi Y J, Heo M Y, Sohn H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 013302
- [9] Allemond P M, Koch A, Wudl F, Rubin Y, Diederih F, Alvarez M M, Anz S J, Whetten R L 1991 *J. Am. Chem. Soc.* **113** 1050
- [10] Neugebauer H, Brabec C J, Hummelen J C, Sariciftci N S 2000 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **61** 35
- [11] Yuan G C, Xu Z, Zhao S L, Zhang F J, Jiang W W, Huang J Z, Song D D, Zhu H N, Huang J Y, Xu X R 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5911 (in Chinese) [袁广才, 徐征, 赵谔玲, 张福俊, 姜薇薇, 黄金昭, 宋丹丹, 朱海娜, 黄金英, 徐叙璐 2008 物理学报 **57** 5911]
- [12] Kim I, Haverinen H M, Wang Z X, Madakuni S, Kim Y, Li J, Jabbour G E 2009 *Chem. Mater.* **21** 4256
- [13] Evangelista F, Ruocco A, Corradini V, Donzello M P, Mariani C, Betti M G 2003 *Surf. Sci.* **531** 123
- [14] Hill I G, Kahn A, Soos Z G, Pascal R A 2000 *Chem. Phys. Lett.* **327** 181
- [15] Scott J C 2003 *J. Vac. Sci. Tech. A* **21** 521
- [16] Watanabe M, Sano K, Inoue M, Takagi T, Nakao T, Yokoa K, Takada J 1998 *Appl. Surf. Sci.* **663** 130
- [17] Sato N, Yoshida H, Tsutsumi K 2003 *Synth. Metals* **133** 673
- [18] Li Q X, Yang J Y, Li Z Y, Hou J G, Zhu Q S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1877 (in Chinese) [李群祥, 杨金龙, 李震宇, 侯建国, 朱清时 2001 物理学报 **50** 1877]
- [19] Dou W D, Song F, Huang H, Bao S N, Chen Q 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 628 (in Chinese) [窦卫东, 宋飞, 黄寒, 鲍世宁, 陈桥 2008 物理学报 **57** 628]
- [20] Kessler B 1998 *Appl. Phys. A* **67** 125
- [21] Palmgren P, Priya B R, Niraj N P P, Göthelid M 2006 *Solar Energy Materials & Solar Cells* **90** 3602
- [22] Zhang W H, Mo X, Wang G D, Wang L W, Xu F Q, Pan H B, Shi M M, Chen H Z, Wang M 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4936 (in Chinese) [张文华, 莫雄, 王国栋, 王立武, 徐法强, 潘海斌, 施敏敏, 陈红征, 汪洋 2007 物理学报 **56** 4936]
- [23] Ohno T R, Chen Y, Harvey S E, Kroll G H, Weaver J H, Hauer R E, Smalley R E 1991 *Phys. Rev. B* **44** 13747
- [24] Gentry K P, Gredig T, Schuller I K 2009 *Phys. Rev. B* **80** 174118
- [25] Jiang Z Q, Zhang W H, Jin L, Yang X, Xu F Q, Zhu J F, Huang W X 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 12434
- [26] Thomas A G, Flavell W R, Kumarasinghe A R, Tsoutou D, Khan N, Chatwin C, Rayner S, Smith G C, Stochbauer R L, Warren S, Johal T K, Patel S, Holland D 2007 *Phys. Rev. B* **75** 035105
- [27] Jin D 2011 *Ph. D. Dissertation* (Hangzhou: Zhejiang University) (in Chinese) [金丹 2011 博士学位论文 (杭州: 浙江大学)]
- [28] Lozzi L, Santucci S 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 114709
- [29] Vogtenhuber D, Podloucky R, Redinger J, Hebenstreit E L D, Hebenstreit W, Diebold U 2002 *Phys. Rev. B* **65** 125411
- [30] Akaike K, Opitz A, Wager J L, Brütting W, Kanai K, Ouchi Y, Seki K 2010 *Org. Electron.* **11** 1853
- [31] Yen J C, Sheng H Y, Chain S H 2009 *Chem. Rev.* **109** 5868
- [32] Åhlund J, Nilson K, Schiessling J, Kjeldgaard L, Berner S, Mårtensson N, Puglia C, Brena B, Nyberg M, Luo Y 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 034709

The interfacial electronic structures at FePc/TiO₂(110) and FePc/C₆₀ interface*

Wan Li Cao Liang Zhang Wen-Hua Han Yu-Yan Chen Tie-Xin Liu Ling-Yun
Guo Pan-Pan Feng Jin-Yong Xu Fa-Qiang[†]

(National Synchrotron Radiation Laboratory, College of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China,
Hefei 230029, China)

(Received 12 December 2011; revised manuscript received 5 March 2012)

Abstract

The electronic structures at the interfaces of iron phthalocyanine (FePc)/TiO₂(110), FePc/C₆₀ and FePc:C₆₀ blends are studied *in situ* by synchrotron radiation-based ultraviolet photoelectron spectroscopy (SRUPS). It is found that the interaction between organic molecules and the surface of reduced rutile TiO₂(110) is stronger than that of the stoichiometric TiO₂(110) interface. The energy level alignments at the FePc/C₆₀ interface and FePc:C₆₀ blends are drawn based on the evolutions of the interfacial electronic structures. From the SRUPS spectra, the band bending energies are found to be 0.45 eV in the C₆₀ layer and 0.1 eV in the FePc layer at the FePc/C₆₀ interface. The interface dipole energy is 0.2 eV at the FePc/C₆₀ interface. The offsets between the HOMO of FePc and LUMO of C₆₀ are 0.85 eV at FePc/C₆₀ and 1.04 eV at FePc:C₆₀ blends, which indicates that the blend films can improve the efficiency of the relevant optical-electric devices.

Keywords: synchrotron radiation photoemission, FePc, C₆₀, interface electronic structure

PACS: 68.35.-p, 68.35.Ct, 82.80.Pv, 73.61.-r

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10975138, 11175172).

[†] E-mail: fqxu@ustc.edu.cn