

F8BT 薄膜表面形貌及与 Al 形成界面的电子结构和反应

潘宵 鞠焕鑫 冯雪飞 范其塘 王嘉兴 杨耀文 朱俊发

Surface morphology of F8BT films and interface structures and reactions of Al on F8BT films
Pan Xiao Ju Huan-Xin Feng Xue-Fei Fan Qi-Tang Wang Chia-Hsin Yang Yaw-Wen
Zhu Jun-Fa

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 077304 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.077304

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.077304>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphys.ac.cn/CN/Y2015/V64/I7>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[Cd_{0.96}Zn_{0.04}S/Cd_{0.97}Mn_{0.03}S/Cd_{0.96}Zn_{0.04}S 多层纳米线中 s-d 交换作用的研究](#)

[Observation of s-d exchange interaction within Cd_{0.96}Zn_{0.04}S/Cd_{0.97}Mn_{0.03}S/Cd_{0.96}Zn_{0.04}S multilayer nanowires](#)

物理学报.2014, 63(18): 187302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.187302>

[拓扑绝缘体 Bi₂Te₃ 的热膨胀系数研究](#)

[Research of thermal expansion coefficient of topological insulator Bi₂Te₃](#)

物理学报.2014, 63(11): 117301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.117301>

[BaTiO₃/p-Si 异质结的整流特性和光诱导特性的研究](#)

[Rectifying behavior and photocarrier injection effect in BaTiO₃/p-Si heterostructure](#)

物理学报.2013, 62(14): 147305 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.147305>

[Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ 中掺杂浓度对电脉冲诱导电阻转变效应的影响](#)

[Effect of doping concentration on electric-pulse- induced resistance in Nd_{1-x}Sr_xMnO₃ ceramics](#)

物理学报.2012, 61(14): 147301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.61.147301>

[Na 掺杂对 C₂₀H₂₀ 分子的电子输运性质影响](#)

[Na effect on the electronic transport properties of C₂₀H₂₀ molecule](#)

物理学报.2011, 60(1): 017302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.017302>

专题: 表面低维结构的电子态调控

F8BT 薄膜表面形貌及与 Al 形成界面的电子结构和反应*

潘宵¹⁾ 鞠焕鑫¹⁾ 冯雪飞¹⁾ 范其璠¹⁾ 王嘉兴²⁾ 杨耀文²⁾ 朱俊发^{1)†}

1) (中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

2) (台湾同步辐射研究中心, 新竹 30076)

(2015 年 1 月 19 日收到; 2015 年 2 月 3 日收到修改稿)

基于共轭聚合物光电器件的性能与聚合物的表面形貌、分子取向、以及与金属电极形成的界面结构密切相关. 本文利用原子力显微镜 (AFM)、同步辐射光电子能谱 (SRPES) 和近边 X 射线吸收精细结构谱 (NEXAFS) 等, 研究了聚 (9, 9-二辛基芴并苯噻二唑) (F8BT) 薄膜的表面形貌、分子取向及其与 Al 电极形成界面过程的结构变化. 结果表明, 在略低于 F8BT 玻璃转变温度 ($T_g = 130\text{ }^\circ\text{C}$) 条件下对 F8BT 薄膜进行退火, 可明显增加薄膜的表面粗糙度, 薄膜中 F8BT 的分子取向角约为 49° , 9, 9-二辛基芴单元 (F8) 与苯噻唑单元 (BT) 几乎在同一平面. 在 Al/F8BT 界面形成过程中, Al 与 F8BT 中的 C, N 和 S 均发生不同程度的化学反应, 并导致价带结构和未占据分子轨道 (LUMO) 态密度的变化. Al 对 F8BT 进行 n 型掺杂引起 F8BT 能带弯曲的同时, 未占据能级被部分占据, 更多的电子将被注入到 LUMO+1 中. 通过考察价带电子结构、芯能级位移及二次截止边的变化, 绘制了清晰的 Al/F8BT 界面能级图.

关键词: F8BT, 表面形貌, 同步辐射光电子能谱, 近边 X 射线吸收精细结构谱

PACS: 73.40.-c, 73.40.Ns, 68.55.J-, 68.47.Mn

DOI: 10.7498/aps.64.077304

1 引言

基于共轭聚合物制备的光电器件如聚合物发光二极管 (PLEDs)、聚合物太阳能电池 (PSCs) 等, 因具有柔软可折叠、易于制备、生产成本低廉等一系列优点, 引起了科技和产业界的广泛关注^[1-2]. 在种类众多的共轭聚合物中, 聚 (9, 9-二辛基芴并苯噻二唑) (poly(9, 9-di-n-octylfluorene-alt-benzothiadiazole), 简记为 F8BT) (其结构如图 1 (a) 所示) 由于在大气条件下的稳定性以及被制备成绿色 PLED 所展现的优异性能, 受到了广泛关注与应用^[3-6]. 此外, F8BT 还常作为活性层中的主要组成部分被用于制备太阳能电池^[7,8]. 尽管 F8BT 常被用来制备各种有机光电器件, 可是对其表面形

貌、分子结构取向及其和金属电极界面相互作用的研究并不多见.

对共轭聚合物薄膜进行温和退火处理是制备 PLEDs 和 PSCs 的重要过程, 研究表明, 对聚合物进行退火会改变其表面形貌和内部构造, 以及组分构成, 从而影响器件的性能^[9-13]. Donley 等人研究了退火和冷却对 F8BT 薄膜的影响, 发现样品经过玻璃化转变温度 (T_g) 和结晶熔化温度 (T_m) 退火后, 薄膜表面粗糙度增加, 同时表面形貌也发生了改变. 此外, 退火到结晶熔化温度后再缓慢降温会使得表面的粗糙度更大^[14]. 不过, 通常制备光电器件的过程中普遍选择在低于聚合物玻璃转化温度下进行退火.

由于分子的取向直接影响材料功函、离化势和表面偶极等物理参数^[7,15], 同时这些参数的变化会

* 国家自然科学基金面上项目 (批准号: 21173200, 21473178) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2013CB834605) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jfzhu@ustc.edu.cn

直接影响器件的工作如电荷注入、活性层电子-空穴对分离等过程^[7,16], 因此获得F8BT薄膜分子取向的信息是十分必要的。

过去的研究结果证明, 光电器件中金属电极与共轭聚合物之间所形成的界面对于器件性能的调控起到至关重要的作用^[17-19]。例如, 金属电极在沉积的过程中会向聚合物内部扩散, 并且与聚合物发生较强的化学反应从而导致聚合物分子结构的破坏, 不利于器件性能的提高, 并降低器件的使用寿命^[20-23]。电子从金属传输到共轭聚合物中可能会导致带隙态的产生, 这一结果将导致电子和空穴复合效率的降低, 从而使聚合物发光二极管的发光效率下降^[18,24-26]。Fung等人在研究Ca(Cs, Yb)/F8BT界面形成过程中, 金属Ca, Cs和Yb主要与F8BT的N和S反应, 而且Cs与F8BT反应导致价带谱出现了带隙态, 而蒸镀另两种金属却没有观察到带隙态的存在^[27-28]。另一方面, 金属沉积后对聚合物掺杂的电子占据聚合物中的最低未占据分子轨道(LUMO)会导致能带弯曲^[21,29], 并改变LUMO电子态密度^[22]。Al是实际有机器件中常用的金属电极, 但有关Al/F8BT的界面结构到目前为止, 尚未见任何报道。

本研究选择在有机光电器件中广泛应用的F8BT为研究对象, 利用原子力显微镜(AFM)来观察在室温下通过旋涂法制备的F8BT薄膜及其在低于玻璃转变温度条件下进行退火后表面形貌的变化情况, 用全电子产额近边X射线吸收精细结构谱(TEY-NEXAFS)考察不同入射光角度下碳和氮的K边吸收谱的变化, 并由此计算F8BT薄膜的分子取向。利用同步辐射光电子能谱(SRPES)和部分电子产额近边X射线吸收精细结构谱(PEY-NEXAFS)原位观测金属Al在F8BT表面上沉积过程中的化学反应和电子结构变化, 获得了界面能级排布图像。从而为更好地理解实际器件中的金属/有机界面结构与性能的内在联系、研发高性能光电器件提供重要的理论依据。

2 实验方法

2.1 样品制备与表面形貌表征

实验所采用的F8BT聚合物样品购自Sigma Aldrich, 分子量为10000—20000。将溶解于氯仿溶剂、浓度为5 mg/mL的F8BT溶液旋涂在蒸镀了100 nm金的硅片上, 制备厚度约为100 nm的

F8BT薄膜, 旋涂条件为2200 r/min转速下旋涂60 s。在硅片上蒸镀金是为了增加衬底的导电性。制备好的F8BT薄膜样品被迅速传入真空系统中, 以避免在大气条件下光致降解或氧化。使用原子力显微镜(DI Multimode V SPM)表征F8BT薄膜及经过不同退火条件处理的表面形貌, 研究退火温度对表面形貌的影响。退火实验中, 薄膜样品保持在相应温度约1 h以上, 然后在真空中自然冷却至室温。

2.2 同步辐射光电子能谱和近边X射线吸收精细结构谱实验

同步辐射光电子能谱和近边X射线吸收精细结构谱实验均在台湾同步辐射实验中心(NSRRC) 24 A1实验站上完成。该实验站连接的光束线由弯铁引出, 光子能量覆盖范围为10—1600 eV, 能量分辨率($E/\Delta E$)好于10000。该光束线的线性偏振度为90%, 偏振方向平行于水平面。实验站主要包括快速进样室、生长室、分析室三部分, 真空分别优于 3×10^{-8} , 5×10^{-10} 和 2×10^{-10} mbar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$)。在同步辐射表征之前, F8BT薄膜在氮气保护的手套箱中退火至75 °C并维持10 min, 以去除样品中可能残余的溶剂和表面污染物。蒸镀用的金属Al(纯度大于99.999%)从Alfa Aesar公司购得, 通过自制束源炉热蒸发到F8BT薄膜表面, 蒸发速率通过石英晶体微天平(QCM)监测。为了获得表面灵敏信息, C 1s和S 2p谱选择能量为340 eV的同步辐射光激发, N 1s谱使用500 eV的同步辐射光激发。价带谱选用能量为40 eV的同步辐射光激发。为了观察到清晰的二次电子截止边, 在样品上施加-5 V的偏压。实验过程中, 使用清洁Au样品的Au 4f谱峰和费米边对光子能量进行校准。C 1s和S 2p谱图的解谱是用XPS Peak 41软件完成的, 在扣除Shirley本底后, 用Gaussian函数进行拟合。

NEXAFS实验包括全电子产额(TEY)和部分电子产额(PEY)两种模式。研究F8BT分子取向时, 样品先经过70 °C退火10 min后自然冷却至室温, 选用TEY模式, 通过改变X射线入射角度(0°, 20°, 35°, 50°和70°), 获得吸收峰强与角度之间的依赖关系, 然后通过Stöhr方程来进行定量计算芳香烃共轭结构的取向。采用PEY模式的NEXAFS研究蒸镀Al电极之后F8BT薄膜电子结构变化。PEY较TEY模式更加表面灵敏, 有助于深刻了解

Al对F8BT薄膜表面电子结构的影响. NEXAFS谱的分解使用WinXAS 3.1软件, 采用高斯函数拟合.

3 结果与讨论

3.1 清洁F8BT表面结构、形貌及分子取向研究

3.1.1 同步辐射光电子能谱

清洁F8BT分子中含C, N, S和H四种元素(如图1(a)所示), 为了获取表面灵敏的谱学信息, 除了选择合适能量的同步辐射光作为激发源外, 实验中选取电子出射角(分析器和样品法线夹角)为 55° 作为探测角(如图1(c)中插图所示). 图1(b), (c), (d)分别展示了C 1s, N 1s, S 2p SRPES谱图.

由于F8BT分子中的C元素具有三种不同化学环境, 分别用三种不同颜色示出, 因此对C 1s峰解谱拟合时包含了C₁, C₂和C₃三种不同化学环境的C峰. 其中, C₁位于285.1 eV处, 可归属为辛基链上的饱和C, C₂位于285.5 eV处, 可归属为F8和BT苯环上的非饱和C, 而位于286.6 eV处的C₃则源于苯噻唑单元中与N相连接的C原子. Feng等人曾报道对P3HT C 1s去卷积处理时, 非饱和C元素的结合能比饱和C高0.4 eV [29], 此外也曾有文献报道过与N形成不饱和键的C结合能位置介于286.5—286.8 eV之间 [30], 由此进行拟合可得到三个C 1s子峰强度比约为17 : 16 : 2, 结果与F8BT分子结构非常符合. 清洁F8BT表面的N 1s和S 2p分别位于399.9 eV和165.9 eV处. 与C 1s谱包含多种C组成的情况不同, N与S在F8BT分子结构中只有C=N—S一种结构, 因此表现出单峰结构.

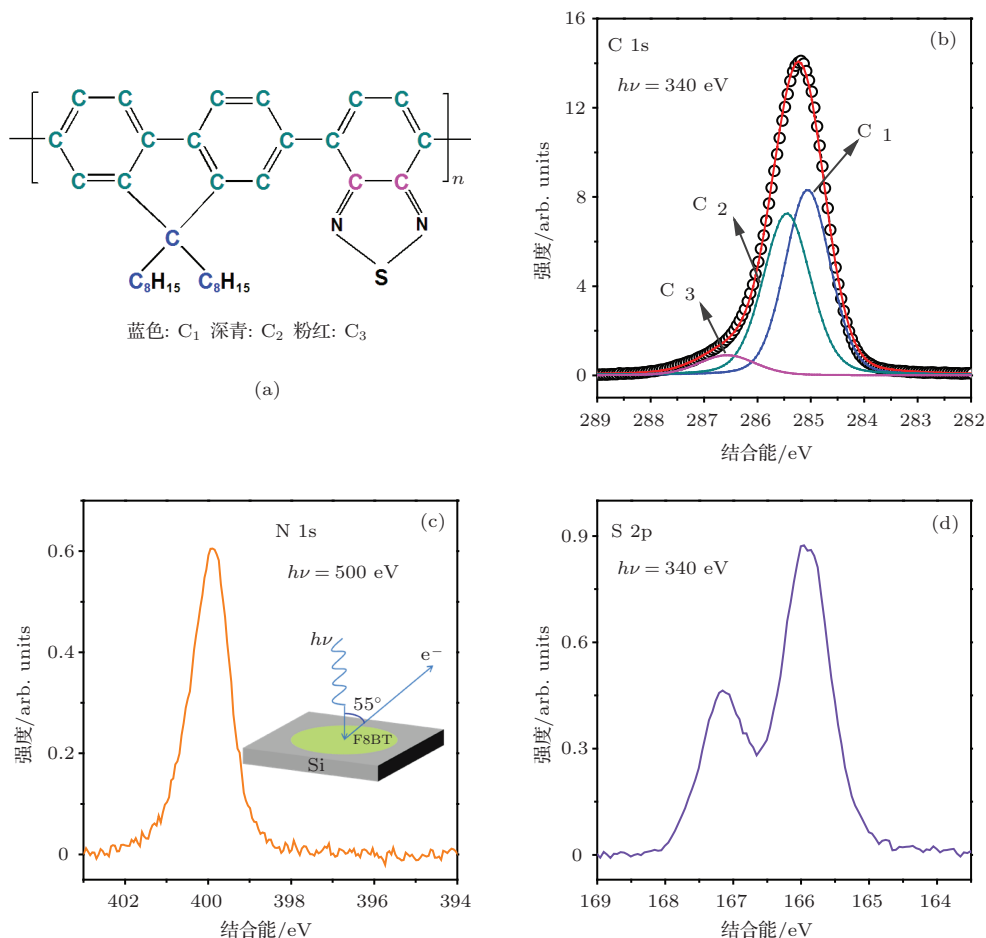


图1 (a) F8BT分子结构示意图(并标出C₁, C₂, C₃的种类归属); (b), (c), (d)分别为清洁F8BT C 1s, N 1s, S 2p谱; (b)中对C 1s进行了分峰处理; (c)中的插图表示光电子出射方向, 同步辐射光沿表面法线方向入射(即正入射)

对于清洁F8BT的价带谱和二次截止边的测量, 使用光子能量为40 eV的同步辐射光作为激发源, 结果示于图5(a)和(b)中. 由此可得到, 清洁

F8BT的功函数为4.48 eV, 最高占据态能级(HOS)位于费米能级(E_F)以下1.32 eV, 离子势(IP)为5.80 eV, 与文献报道的结果一致 [27]. 考虑到F8BT

的带隙 (E_g) 为 2.40 eV [31,32], 可算出其最低未占据态能级 (LUS) 为真空能级 (E_{VAC}) 以下 3.40 eV. 根据文献报道 [6], 清洁 F8BT 价带谱中, 1—4 eV 范围内的谱峰归属为亚苯基上的离域 π 轨道的贡献, 而 4—12 eV 范围内的谱峰则源于辛基链的贡献.

3.1.2 表面形貌的 AFM 研究

图 2(a), (b) 和 (c) 分别展示了 F8BT 薄膜在退火前及经过 70 °C 和 120 °C 退火并缓慢冷却至室温后的 AFM 图. 我们选取低于 F8BT 玻璃转化温度 ($T_g = 130$ °C) 的两个温度 (70 °C 和 120 °C) 来研究 F8BT 表面形貌在不同退火情况下的变化情况. 和室温旋涂的薄膜相比, 退火到 70 °C 之后, F8BT 薄膜的表面粗糙度从 0.22 nm 增加到 0.28 nm. 而退火到 120 °C, 表面粗糙度增大到 1.21 nm, 说明退

火处理 (温度略低于 T_g) 可引起 F8BT 的表面粗糙度明显增加 [33,34]. 这是因为退火处理会引起聚合物分子链段运动重排, 进而影响聚合物薄膜表面形貌. Roige 等人研究结果表明, 聚合物退火过程中, 聚合物表面粗糙度的增加的同时伴随着内部分子的结晶化, 导致分子链间的相互交叉和相互作用, 增加了聚合物内部离域 π 共轭电子的浓度, 从而促进了载流子在聚合物中的传输 [12]. 另外, Lee 等人研究了薄膜退火对聚合物发光二极管效率的影响, 结果表明, 较为粗糙的表面可以增加电极和聚合物活性层的接触面积从而增大有效注入电子的区域 [35]. 因此, 可以预测通过退火可促使 F8BT 适度的结晶, 并增加阴极和 F8BT 界面接触面积, 可一定程度上提高基于 F8BT 的聚合物发光二极管的效率.

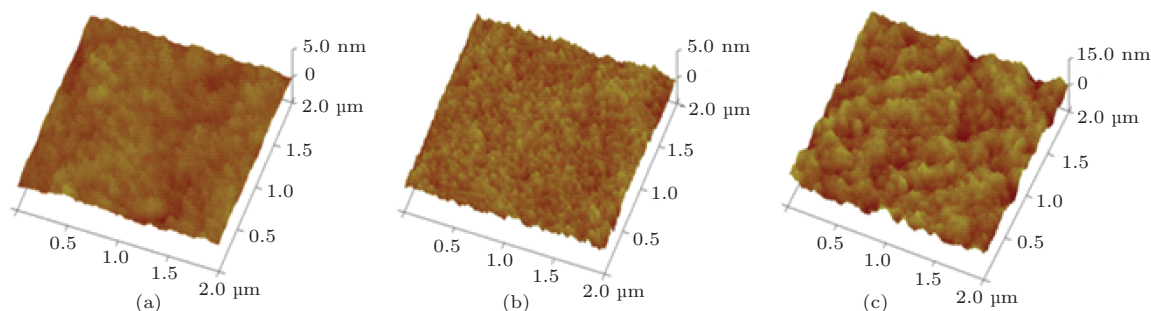


图 2 清洁 F8BT 薄膜退火前、后的 AFM 图像 (a) 未退火; (b) 70 °C 退火; (c) 120 °C 退火

3.1.3 变角度全电子产额近边 X 射线吸收精细结构谱

图 3(a) 和 (b) 分别展示了在不同入射光的角度 (0°, 20°, 35°, 50° 和 70°) 下 F8BT 薄膜 C 的 K 边和 N 的 K 边的全电子产额谱图. 在 C 的 K 边吸收谱中, 285.0 eV 和 287.5 eV 处的谱峰可分别归因于 C 1s 向 π^* (C=C) 反键轨道和 C 1s 向 σ^* (C—H) 反键轨道的跃迁 [36]. 在 292.6 eV 和 302.0 eV 出现的宽峰则分别归属于 C 1s 向 σ^* (C—C) 反键轨道的跃迁 [37]. 而在 N 的 K 边吸收谱中, 397.2 eV, 398.4 eV 和 401.0 eV 处的吸收峰均源于苯噻唑 (BT) 上 N 1s 向 π^* (C=N—S) 反键轨道的跃迁 [38], 而位于 406.5 eV, 409.3 eV 处的谱峰可解释为 N 1s 向 σ^* (C=N—S) 反键轨道的跃迁 [38], 具体的分峰结果将在沉积金属 Al 对部分电子产额 NEXAFS 影响部分展示. 由图中可以看出, 在 C 和 N 的 K 边吸收谱中, π^* 的强度均随入射角的增大而增大, 其强度随入射光的角度变化关系分别示于图 3(a) 和 (b)

的插图中.

为了获取 F8BT 共轭结构取向的信息, 利用如下的 Stöhr 方程对实验数据进行定量的计算和拟合:

$$I(\alpha, \beta) = A \left\{ \frac{1}{3} P \left[1 + \frac{1}{2} (3 \sin^2 \alpha - 1) (3 \cos^2 \beta - 1) \right] + \frac{1}{2} (1 - P) \sin^2 \beta \right\},$$

式中, I 是 π^* 反键轨道的强度, α 是光的入射角, β 是极化角 (即垂直于分子平面的跃迁偶极与衬底法线方向的夹角). 极化因子 P 为 0.9, A 是一个与实际实验情况有关的常数. 拟合的结果以红色的曲线分别示于图 2(a) 和 (b) 的插图中. 通过计算, 对于 C 的 K 边, β 约为 49°, 而对于 N 的 K 边, β 约为 48°. Watts 等人 [37] 同样通过 NEXAFS 研究 F8BT 薄膜 C 的 K 边时发现, F8BT 分子链骨架上的 9, 9-辛基芴单元 (F8)、苯噻唑单元 (BT) 和衬底的夹角平均值为 47.5°, 与我们的结果非常接近. 而通过 N

的 K 边计算得到的苯噻唑单元 (BT) 与衬底之间的夹角 48° , 则说明 F8BT 基本是侧立于衬底上, 这一结果也验证了在固态样品中 F8 和 BT 之间的扭转角小于 45° , 并且几乎位于同一平面. 因为 F8BT 分

子中重复单元间扭转角的存在, 分子表面偶极也会受到影响^[14]. 根据这些结果, F8BT 薄膜在衬底上的分子取向示意图示于图 3(d), 即 F8BT 分子以与衬底平均 49° 夹角的方式在表面排列.

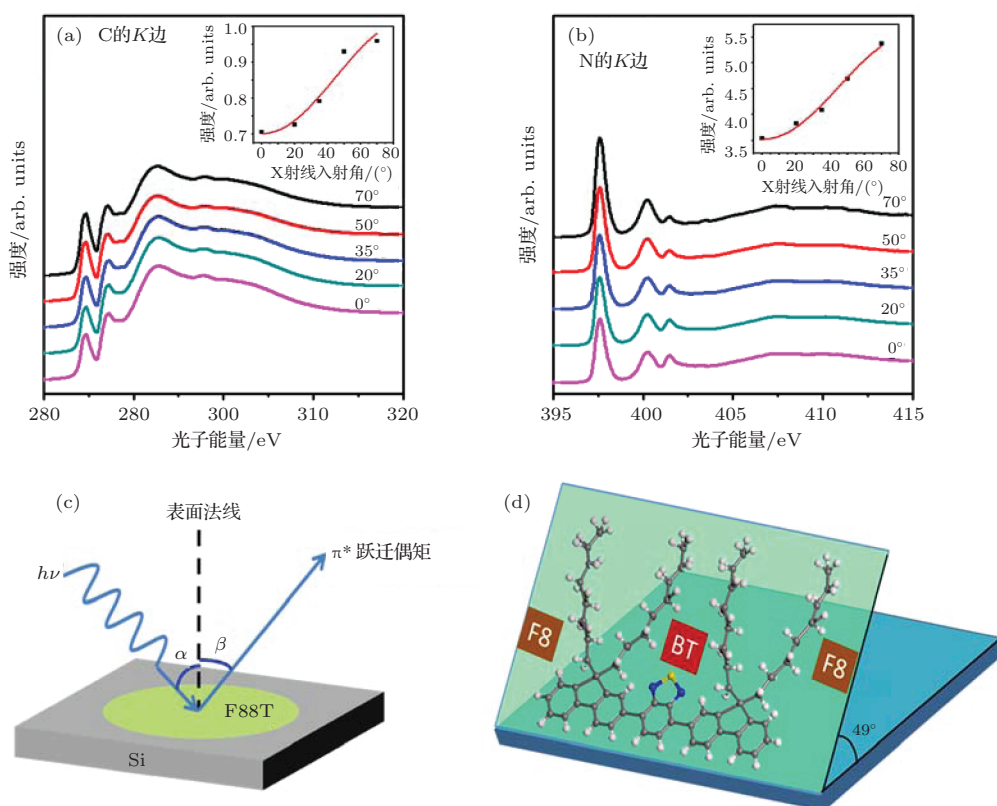


图3 不同入射光角度下的 C 的 K 边 (a) 和 N 的 K 边 (b) 的全电子产额 X 射线吸收精细结构谱; (a) 和 (b) 图中的插图分别展示了 C 的 K 边和 N 的 K 边的 π^* 强度随着 X 射线入射角增加的变化 (其中点表示的是实验数据, 而红色的曲线则表示拟合结果); (c) NEXAFS 实验的角度示意图; (d) F8BT 分子在衬底上排列取向的示意图

3.2 Al/F8BT 界面性质研究

3.2.1 SRPES 结果

图 4(a), (d) 和 (g) 分别展示了 C 1s, N 1s 和 S 2p 的 SRPES 谱随 Al 覆盖厚度的变化趋势. 由图可见, 随着 Al 沉积厚度的增加, C 1s, N 1s 和 S 2p 峰的强度均明显减弱, 同时, 所有谱峰的结合能均逐渐向高结合能端位移, 这是源于低功函金属 Al 对 F8BT 进行非局域电子掺杂并占据 F8BT 中的 LUMO 能级后引起能带弯曲所致^[21]. 除此之外, C 1s 峰在低结合能端出现展宽, 而 N 1s 和 S 2p 则明显有新峰出现.

为了研究不同 Al 厚度下 C 1s 谱峰的变化, 我们对不同 Al 厚度下的 C 1s 谱进行解谱处理, 典型的解谱过程如图 4(b) 所示. F8BT 上沉积了 Al 以后, C 1s 中除了原有的 C_1 , C_2 和 C_3 三个峰外, 出现了 C_4 , C_5 和 C_6 三个新峰. 其中, C_4 的结合能低于 C_1 峰 1.0 eV, C_5 的结合能低于 C_3 峰 0.6 eV, 而

C_6 的结合能低于 C_1 峰 2.0 eV. C_4 是 Al 与 C_2 物种反应生成的新物种^[29]. Salaneck 等人发现, Al 会与聚苯撑乙烯撑 (PPV) 以及聚噻吩 (PS) 中的 α -C 作用生成共价键^[39], 因此可以认为 Al 与 C_2 中的 α -C 反应生成了共价化合物 C_4 . C_5 则源于 Al 原子与 S 反应导致 N—S 键断开后, Al 与 N 反应生成的新物种 C=N—Al. 而 C_6 的出现说明 C_1 与 Al 发生了反应, 生成了 Al 的碳化物. 根据文献报道, 聚合物上覆盖一定厚度的金属后会生成该金属的碳化物^[22,40,41].

如图 4(c) 所示, F8BT 上沉积了 0.5 nm Al 后, C_1 峰的强度在 C 1s 中的比重略有增加, 而 C_2 和 C_3 的比重则明显降低, 说明在此厚度下 C_1 与 Al 还没发生反应, 而 C_2 和 C_3 的物种与 Al 发生了明显反应, 并导致新物种 C_4 和 C_5 的产生. C_1 的比重在沉积了 1.0 nm Al 后开始减小, 与此同时, Al 与 C_1 物种反应生成的 C_6 比重开始逐渐增大.

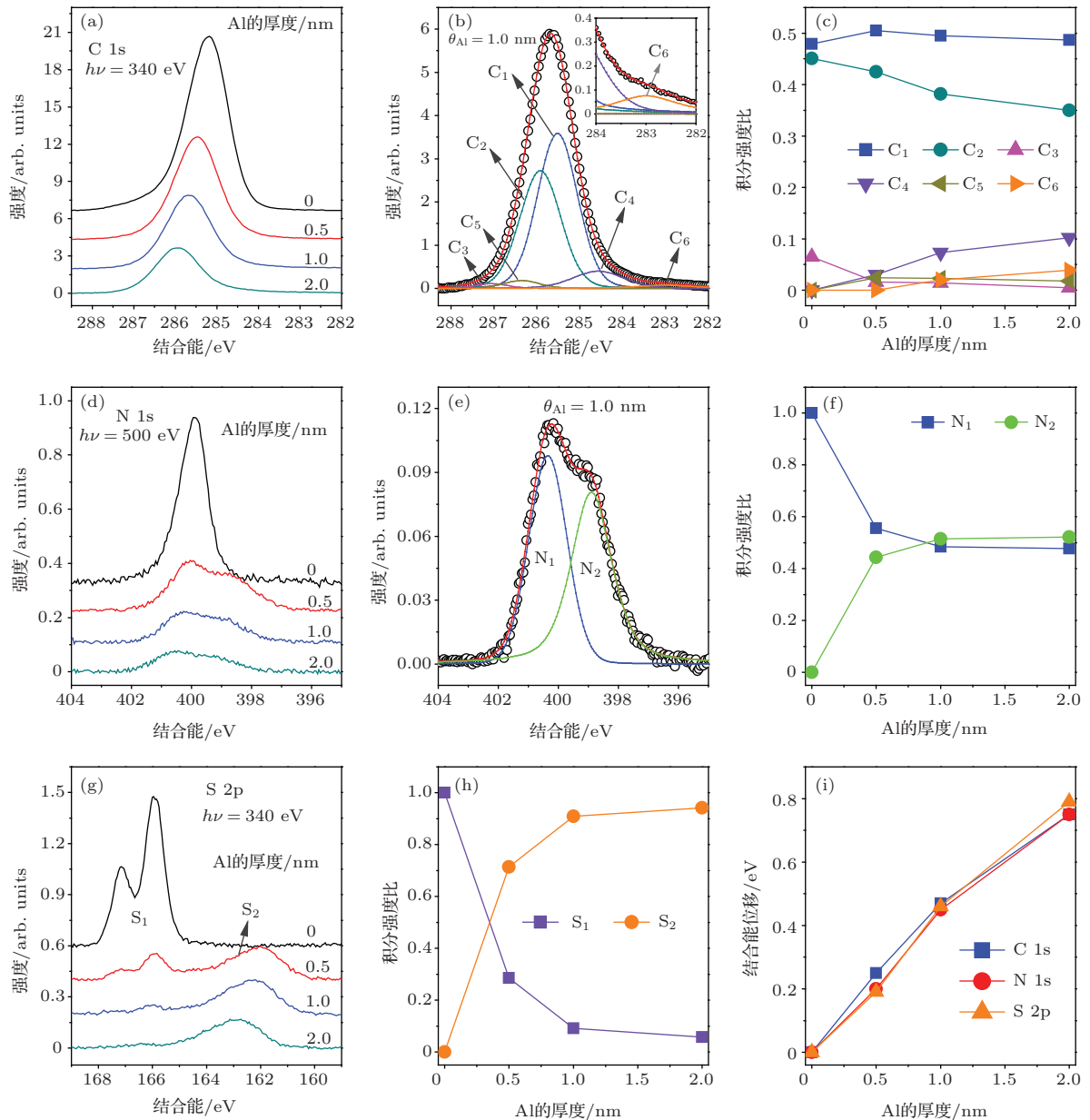


图4 (a), (d) 和 (g) 分别为不同 Al 厚度下 C 1s, N 1s, S 2p 谱; (b), (e) 分别为 Al 的厚度为 1.0 nm 时对 C 1s 和 N 1s 谱的解谱结果 (为了表述方便, 谱图中均使用 θ_{Al} 表示沉积 Al 的特定厚度); (c), (f) 和 (h) 分别为 C 1s, N 1s 和 S 2p 各子峰积分面积占总峰面积的比重随 Al 厚度增加的变化情况; (i) 为不同 Al 厚度下 C 1s, N 1s 和 S 2p 芯能级位移情况; (b) 中的插图为对新峰 C₆ 的局部放大

与 C 1s 谱不同的是, F8BT 表面沉积 Al 之后, N 1s 谱在低结合能端明显产生了一个新峰. 解谱 (如图 4(e) 所示) 结果显示, 在低于原有的 N 1s 峰 (标记为 N₁) 结合能 1.5 eV 处产生新峰 N₂, 源于新物种 C=N—Al 的生成. 图 4(f) 显示了 N₁ 与 N₂ 两种物种在谱图中的相对比重随 Al 厚度增加发生的变化. 可见, Al 厚度的增加会导致 N₁ 比重减小与 N₂ 比重的增加, 但是沉积了 1.0 nm Al 以后比重变化趋于饱和, N₂ 并不会完全取代 N₁.

S 2p 在 Al/F8BT 界面形成前后的变化情况示于图 4(g) 中. 与 N 1s 谱类似, 在 F8BT 表面沉积

了 Al 后, 在原有的 S 2p (标记为 S₁) 的低结合能端 4.0 eV 处出现了一组新峰 (标记为 S₂), 源于 Al 与 S 反应生成了 Al 的硫化物. S₁ 和 S₂ 物种在 S 2p 谱总强度的比重随 Al 厚度的变化示于图 4(h), 显然, 沉积了 0.5 nm Al 之后, S₂ 的比重超过了 S₁. 当 Al 的覆盖度增加到 2.0 nm 后, S₁ 峰几乎消失, 说明 Al 与 S 的反应无论强度和程度都大于其与 C, N 的反应.

C 1s, N 1s 和 S 2p 随着 Al 沉积厚度增加所导致的结合能位移情况示于图 4(i). 由图可见, 三种谱图峰的结合能位移量几乎完全相同, 说明 F8BT 表面沉积 Al 后会引能带弯曲. 当 Al 的覆盖厚

度为2.0 nm时, C 1s和N 1s谱峰都向高结合能位移了0.75 eV, 说明此时F8BT的能带向下弯曲了0.75 eV.

3.2.2 价带谱和二次截止边

对二次截止边和价带谱的观测, 有助于进一步了解表面沉积Al金属对F8BT能带结构的影响. 如图5(b)所示, Al沉积在F8BT表面之后, HOS(HOMO顶)的低结合能端并未出现Cs/F8BT界面形成时产生的带隙态^[27], 从而避免了电子从金属注入聚合物后与带隙态相遇而淬灭, 有助于LED器件效率的提高^[25]. 与此同时, 沉积了Al后的价带结构发生很大的变化, HOMO谱峰强度迅速减弱并且展宽, 而且6 eV处的谱峰强度也大幅减弱. Fung等人研究Yb/F8BT界面时发现, 价带谱中仅HOMO峰发生变化的情况减弱并且展宽, 说明Yb与F8BT的不饱和C发生了反应^[28]. 我们的发现则证明了Al不仅与F8BT上的 α -C发生了反应, 和辛基链上的饱和C也存在相互作用, 这与C 1s谱中C₁与Al反应生成新物种C₆结果相一致.

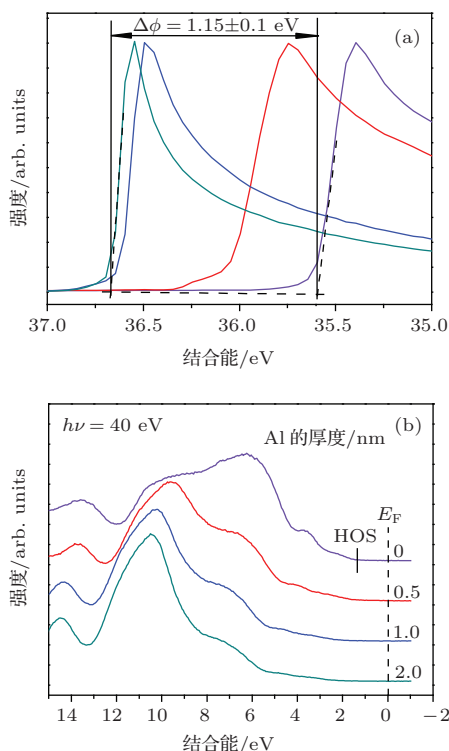


图5 F8BT薄膜 (a) 二次电子截止边和 (b) 价带谱变化随Al厚度覆盖厚度增加的变化情况 (光子能量为40.0 eV; 二次边强度已进行强度归一化处理)

F8BT表面沉积Al后, 二次截止边逐渐向高结合能端位移(如图5(a)所示). 沉积2.0 nm Al后, 二次截止边从最初的35.52 eV增大到36.67 eV, 相

应地, 功函数则减小了1.15 eV. 根据文献报道, Al的功函数为4.28 eV^[42]. 由此可绘出表面沉积了2.0 nm Al的Al/F8BT界面电子能级结构示意图(如图6所示). 沉积2.0 nm Al后, F8BT的电子注入势垒降低了0.75 eV, 这说明了对于基于Al/F8BT界面结构的PLEDs, 电子注入势垒大幅降低. 由于功函数的变化来自于能带弯曲与界面偶极的共同贡献, 由此计算得Al/F8BT界面偶极大小为0.4 eV, 方向由Al指向F8BT. 该界面偶极会影响电子从阴极注入F8BT, 因此选择适当的金属材料作为阴极, 调节能带弯曲与界面偶极的大小, 对PLEDs器件性能会产生重要影响.

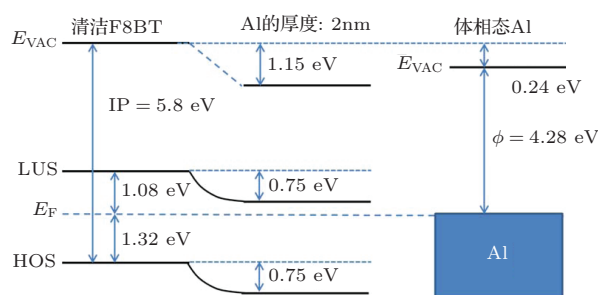


图6 F8BT上覆盖2.0 nm Al后的界面能级结构示意图

3.2.3 原位部分电子产额X射线吸收精细结构

苯噻唑(BT)单元上拥有F8BT中最主要的功能团与化学反应活性位, 而且作为典型的吸电子单元, 苯噻唑(BT)对从金属阴极注入电子的过程会产生重要的影响. 利用部分电子产额NEX-AFS探测获得N的K边吸收谱, 有助于进一步了解Al/F8BT界面的电子能级结构变化情况.

为了深入了解不同Al厚度下N的K边吸收谱的变化, 我们对不同厚度的吸收谱进行解谱(如图7所示). 如前所述, 清洁F8BT的N的K边吸收谱中包含了6个吸收峰(A—F), 其中, A, B, C, D峰的位置分别位于397.2, 398.4, 399.8和401.0 eV处, 归属为N 1s向LUMO, LUMO+1, LUMO+2和LUMO+3轨道跃迁, 吸收峰的数量与Gliboff等人对PCDPTBT(分子结构与F8BT类似)计算结果相一致^[38]. A和B两峰之间的能量差小于PCDPTBT中的差值, 这是因为在计算过程中N—S键的长度会对N的K边谱中A和B两峰之间的能量差产生很大影响. 另外, E和F峰分别位于406.5和409.3 eV处, 归属为N 1s向未占据的 σ^*

(C=N) 轨道的跃迁.

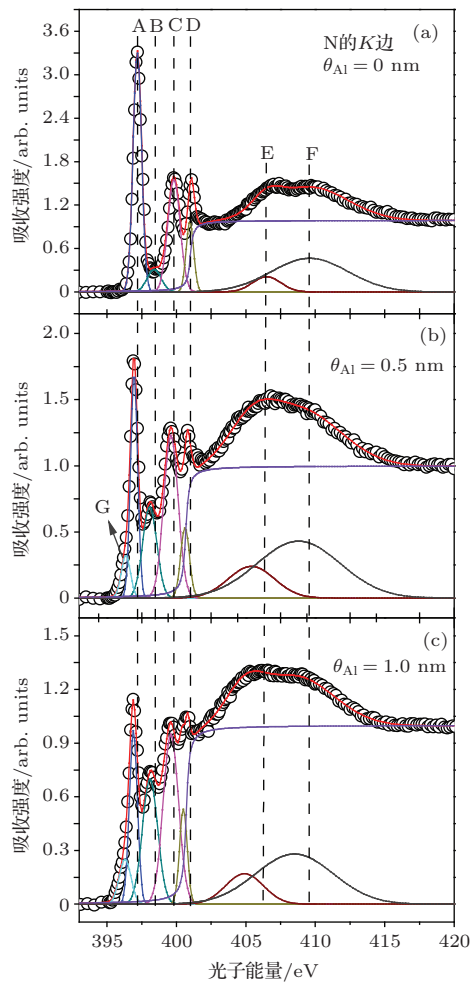


图7 沉积不同Al厚度 (a) 0 nm, (b) 0.5 nm, (c) 1.0 nm时F8BT薄膜N的K边吸收谱变化情况

N的K边吸收谱在Al沉积后发生很大的变化(见图7(b)和(c)): 1)各谱峰的位置往低能量端位移.当Al厚度为2.0 nm时,A,B,C,D谱峰能量减小了0.35 eV,这是由Al对F8BT进行电子掺杂导致能带弯曲所致.2)谱峰A,D强度相对减弱,与此同时谱峰B,C,E和F增强,而且谱峰B增强更为明显.各吸收峰相对强度的变化,证明了Al贡献的电子会导致F8BT未占据分子轨道态密度的改变,LUMO能级轨道被电子部分占据之后,减少了芯能级电子往该轨道的跃迁,并且导致往LUMO+1轨道跃迁明显增强.3)在A峰低能量端出现了一个肩峰G,G峰的能量低于A峰0.6 eV,主要源于反应生成的N 1s (C=N—Al)往 π^* (C=N)反键轨道跃迁.

对于PLEDs器件,Al沉积对F8BT未占据分子轨道所造成的影响,一方面是有效地降低了阴极的电子的注入势垒,而另一方面,由于Al向F8BT

掺杂的电子占据了最低未占据分子轨道(LUMO),导致器件工作中Al的大多数电子需要克服更大的势垒跃迁到能量更高的LUMO+1轨道中,从而影响器件效率的提高.

4 结 论

本文综合运用AFM, SRPES, 变角度TEY和PEY的NEXAFS等表面分析技术,系统地研究了不同退火温度对F8BT薄膜形貌的影响、F8BT的分子取向和Al在F8BT表面沉积后界面的化学反应以及对F8BT电子能级结构的影响等问题.结果显示,在略低于玻璃转化温度的条件下对F8BT进行退火,会增加其表面粗糙度.清洁F8BT薄膜经过70 °C退火后F8BT共轭结构与衬底之间的平均夹角为49°,而且9,9-辛基萘单元(F8)与苯噻唑单元(BT)几乎在同一平面上.F8BT表面沉积了不同厚度的Al后,Al与F8BT中的C,N,S均发生了不同程度的化学反应,价带谱中并没有出现常见的带隙态,不过峰型发生了很大的变化,这也是由界面化学反应所造成的.金属Al在表面上的沉积还导致F8BT的能带向下弯曲,在降低F8BT的功函数的同时,还改变了F8BT未占据分子轨道的态密度,LUMO轨道被部分占据.这些信息为更好地理解实际器件中的金属/有机界面结构与性能的内在联系、研发高性能光电器件提供重要的理论依据.

参考文献

- [1] Brabec C J 2004 *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **83** 273
- [2] Forrest S R 2004 *Nature* **428** 911
- [3] Bolink H J, Coronado E, Repetto D, Sessolo M, Barea E M, Bisquert J, Garcia-Belmonte G, Prochazka J, Kavan L 2008 *Adv. Funct. Mater.* **18** 145
- [4] Haque S A, Koops S, Tokmoldin N, Durrant J R, Huang J S, Bradley D D C, Palomares E 2007 *Adv. Mater.* **19** 683
- [5] Kabra D, Song M H, Wenger B, Friend R H, Snaith H J 2008 *Adv. Mater.* **20** 3447
- [6] Nakayama Y, Morii K, Suzuki Y, Machida H, Kera S, Ueno N, Kitagawa H, Noguchi Y, Ishii H 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 3746
- [7] Duhm S, Heimel G, Salzmann I, Glowatzki H, Johnson R L, Vollmer A, Rabe J P, Koch N 2008 *Nat. Mater.* **7** 326
- [8] Nam S, Shin M, Kim H, Ha C S, Ree M, Kim Y 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 4527
- [9] Cataldo S, Sartorio C, Giannazzo F, Scandurra A, Pignataro B 2014 *Nanoscale* **6** 3566

- [10] Meier R, Chiang H Y, Ruderer M A, Guo S A, Korstgens V, Perlich J, Muller-Buschbaum P 2012 *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **50** 631
- [11] Orimo A, Masuda K, Honda S, Benten H, Ito S, Ohkita H, Tsuji H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96**
- [12] Roige A, Campoy-Quiles M, Osso J O, Alonso M I, Vega L F, Garriga M 2012 *Synthetic Met.* **161** 2570
- [13] Ma W L, Yang C Y, Gong X, Lee K, Heeger A J 2005 *Adv. Funct. Mater.* **15** 1617
- [14] Donley C L, Zaumseil J, Andreasen J W, Nielsen M M, Sirringhaus H, Friend R H, Kim J S 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 12890
- [15] Hofmann O T, Egger D A, Zojer E 2010 *Nano. Lett.* **10** 4369
- [16] Crispin X, Geskin V, Crispin A, Cornil J, Lazzaroni R, Salaneck W R, Bredas J L 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 8131
- [17] Frisch J, Glowatzki H, Janietz S, Koch N 2009 *Org. Electron.* **10** 1459
- [18] Fung M K, Lai S L, Bao S N, Lee C S, Lee S T, Wu W W, Inbasekaran M, O'Brien J J 2002 *J. Vac. Sci. Technol. A* **20** 911
- [19] Zhou Y H, Zhu L P, Qiu Y 2011 *Org. Electron.* **12** 234
- [20] Dannelun P, Boman M, Stafstrom S, Salaneck W R, Lazzaroni R, Fredriksson C, Bredas J L, Zamboni R, Taliani C 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 664
- [21] Zhao W, Guo Y X, Feng X F, Zhang L, Zhang W H, Zhu J F 2009 *Chinese Sci. Bull.* **54** 1978
- [22] Ju H X, Feng X F, Ye Y F, Zhang L, Pan H B, Campbell C T, Zhu J F 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 20465
- [23] Ju H X, Ye Y F, Feng X F, Pan H B, Zhu J F, Ruzycki N, Campbell C T 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 6352
- [24] Greczynski G, Fahlman M, Salaneck W R 2000 *J. Chem. Phys.* **113** 2407
- [25] Liao L S, Cheng L F, Fung M K, Lee C S, Lee S T, Inbasekaran M, Woo E P, Wu W W 2000 *Phys. Rev. B* **62** 10004
- [26] Liao L S, Fung M K, Cheng L F, Lee C S, Lee S T, Inbasekaran M, Woo E P, Wu W W 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 3191
- [27] Fung M K, Lai S L, Tong S W, Bao S N, Lee C S, Wu W W, Inbasekaran M, O'Brien J J, Lee S T 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 5763
- [28] Fung M K, Tong S W, Lai S L, Bao S N, Lee C S, Wu W W, Inbasekaran M, O'Brien J J, Liu S Y, Lee S T 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 2686
- [29] Feng X F, Zhao W, Ju H X, Zhang L, Ye Y F, Zhang W H, Zhu J F 2012 *Org. Electron.* **13** 1060
- [30] Min H, Girard-Lauriault P L, Gross T, Lippitz A, Dietrich P, Unger W E S 2012 *Anal. Bioanal. Chem.* **403** 613
- [31] Shin M, Kim H, Kim Y 2011 *Mater. Sci. Eng. B-Adv.* **176** 382
- [32] Xiong Y, Peng J B, Wu H B, Wang J 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 097801
- [33] Yan H P, Swaraj S, Wang C, Hwang I, Greenham N C, Groves C, Ade H, McNeill C R 2010 *Adv. Funct. Mater.* **20** 4329
- [34] Meier R, Chiang H Y, Ruderer M A, Guo S A, Korstgens V, Perlich J, Muller B P 2012 *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **50** 631
- [35] Lee T W, Park O O 2000 *Adv. Mater.* **12** 801
- [36] Anselmo A S, Dzwilewski A, Svensson K, Moons E 2013 *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **51** 176
- [37] Watts B, Schuettfort T, McNeill C R 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 1122
- [38] Gliboff M, Sulas D, Nordlund D, deQuilettes D W, Nguyen P D, Seidler G T, Li X S, Ginger D S 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 5570
- [39] Salaneck W R, Bredas J L 1996 *Adv. Mater.* **8** 48
- [40] Bebin P, Prud'homme R E 2003 *Chem. Mater.* **15** 965
- [41] Oultache A K, Prud'homme R E 2000 *Polym. Advan. Technol.* **11** 316
- [42] Michaelson H B 1977 *J. Appl. Phys.* **48** 4729

Surface morphology of F8BT films and interface structures and reactions of Al on F8BT films*

Pan Xiao¹⁾ Ju Huan-Xin¹⁾ Feng Xue-Fei¹⁾ Fan Qi-Tang¹⁾ Wang Chia-Hsin²⁾
Yang Yaw-Wen²⁾ Zhu Jun-Fa^{1)†}

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

2) (Synchrotron Radiation Research Centre of Taiwan, Hsinchu 30076, China)

(Received 19 January 2015; revised manuscript received 3 February 2015)

Abstract

The surface morphology and molecular orientation of π -conjugated polymers, along with the chemical interaction and electronic structure at the interface between metals and these polymers, strongly affect the performance of the polymer-based organic electronic and optoelectronic devices. In this study, atomic force microscopy (AFM), synchrotron radiation photoemission spectroscopy (SRPES), and near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) have been used to *in situ* investigate the morphology, structure, and molecular orientation of spin-coated poly(9,9-dioctylfluorene-co-benzothiadiazole) (F8BT) films and their interaction with the vapor-deposited Al metal. F8BT films were prepared by spin-coating the F8BT chloroform solution onto clean gold-coated silicon wafer surfaces. The room temperature spin-coated F8BT film is rather flat, while mild annealing treatments (120 °C) below the glass transition temperature ($T_g = 130$ °C) lead to an apparent increase of surface roughness of F8BT film, which is helpful to effectively increase the contact areas between metals and F8BT. After 70 °C annealing in vacuum, the aromatic rings of F8BT preferentially stand more edge-on, making an average tilt angle of approximately 49° with the substrate, while the 9,9-dioctylfluorene unit (F8) and the benzothiadiazole unit (BT) nearly lie in the same plane. Upon vapor-depositing Al metal onto F8BT at room temperature, strong chemical interactions occur between Al and F8BT, as evidenced by the distinct changes of the S 2p, N 1s and C 1s spectra. Al reacts with S atoms more strongly than with N and C atoms in F8BT. In addition, obvious structural changes in valence band of F8BT are also observed during the Al deposition. Furthermore, Al dopes electrons into F8BT, leading to downward band bending, formation of interfacial dipole at the Al/F8BT interface, and partial occupation of lowest unoccupied molecular orbitals (LUMO). However, no doping-induced gap states can be observed during the formation of Al/F8BT interface. Through the investigation of the core-level and valence band spectra evolution of F8BT together with the shifts of secondary electron cutoff during Al deposition, an energy level alignment diagram at the Al/F8BT interface is derived. The information gained through this study will help better understand the correlation between the interface structures of metal electrodes on semiconducting, π -conjugated polymer materials and the performances of real polymer-based electronic and optoelectronic devices, which will in turn help develop the more efficient polymer-based organic devices.

Keywords: F8BT, surface morphology, synchrotron radiation photoelectron spectroscopy, near edge X-ray absorption fine structure

PACS: 73.40.-c, 73.40.Ns, 68.55.J-, 68.47.Mn

DOI: 10.7498/aps.64.077304

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21173200, 21473178), and the National Key Basic Research Program of China (Grant No. 2013CB834605).

† Corresponding author. E-mail: jfzhu@ustc.edu.cn