

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

张红 牛冬梅 吕路 谢海鹏 张宇河 刘鹏 黄寒 高永立

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

Zhang Hong Niu Dong-Mei Lü Lu Xie Hai-Peng Zhang Yu-He Liu Peng Huang Han Gao Yong-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 047902 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.047902

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.047902>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I4>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

27-二辛基 [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 27-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 / Ni(100) 的界面能级结构随薄膜厚度的演化*

张红¹⁾ 牛冬梅^{1)†} 吕路¹⁾ 谢海鹏¹⁾ 张宇河¹⁾ 刘鹏¹⁾
黄寒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)

(2015年10月22日收到; 2015年12月2日收到修改稿)

利用紫外光电子能谱、X射线光电子能谱以及原子力显微镜系统研究了2,7-二辛基 [1] 苯并噻吩并 [3,2-b] 苯并噻吩 (C8-BTBT) 生长在单晶 Ni(100) 上的能级结构随着薄膜厚度的演化以及薄膜的生长方式. 发现第一层 C8-BTBT 平躺生长且与 Ni 基底发生了化学吸附反应. 从第二层起分子直立生长且呈现岛状生长模式. 这种平躺至直立的分子取向转变, 导致薄膜的能级结构在第一层与第二层间发生阶梯式的变化, 真空能级与最高占据能级同步下降. 此后能带结构随着薄膜厚度的增加逐渐向下弯曲, 功函数随着膜厚的增加而减小. 同时还发现由于直立生长的 C8-BTBT 其层间电导率较差导致实验中的能级未能收敛. 实验结果提示对基于 Ni 和 C8-BTBT 的自旋器件需要插入缓冲层并尽可能减少 C8-BTBT 的层数.

关键词: 界面反应, 分子取向, 能带弯曲, 电子结构

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

DOI: 10.7498/aps.65.047902

1 引言

有机半导体是近年来迅速发展的一类具有广阔前景的新型功能材料, 其良好的机械^[1]、光学^[2]、电学^[3]和磁学^[4]性能得到了广泛研究. 基于有机半导体材料制备的电子器件具有低成本、高柔性、大面积的特点, 被广泛用于各种电子设备中, 例如传感器^[5]、有机发光二极管^[6,7]、有机光伏器件^[8]以及有机场效应晶体管 (organic field effect transistor, OFET)^[9]. OFET 作为重要的一类有机电子器件已被广泛应用于各种显示器^[10]、射频识别标签^[11]、传感器^[12]和生物医学^[13,14]中. 1987年, Koezuka 等^[15]报道了一种基于聚噻吩的 OFET, 之后 OFET 尤其是有机小分子基的 OFET 得到了突飞猛进的发展, 其薄膜迁移率也从 10^{-6} — 10^{-5} $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高到 18 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (红荧

烯^[16]). 最近, Nebraska-Lincoln 大学的 Yuan 等^[17]将 C8-BTBT(2,7-二辛基 [1] 苯并噻吩并 [3,2-b] 苯并噻吩) 和聚苯乙烯混合溶液偏心旋涂制成薄膜晶体管, 其空穴迁移率达到创纪录的 43 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, 接近单晶硅的水平, 使得基于 C8-BTBT 的半导体器件研究成为热门, 也激发了对基于 C8-BTBT 的有机自旋电子器件的研究. 我们知道自旋扩散长度 $\lambda = \sqrt{D\tau}$, D 为电子扩散系数, τ 为自旋弛豫时间, 根据爱因斯坦关系 $D = \mu k_B T / e$ 能得到 λ 正比于 $\sqrt{\mu\tau}$, μ 为材料迁移率, k_B 为玻尔兹曼系数, T 为绝对温度, e 为电子电荷. 大部分有机半导体的迁移率都很低, 约为 10^{-3} $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[18], 因此电子自旋扩散长度很短, 如 Ding 等^[19]曾通过双光子光电子能谱的方法测得自旋由钴磁性层注入到酞菁铜 (CuPc) 中的扩散长度只有 40 nm. 而 C8-BTBT 的迁移率为 43 $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[17], 根据 λ 正比于 $\sqrt{\mu\tau}$,

* 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

预计 C8-BTBT 的自旋扩散长度在 4—10 μm 之间。因此, C8-BTBT 将是有机自旋电子器件研究能取得突破性进展的一个重要材料。

但是半导体器件的性能受到各功能层之间界面的影响很大, 界面的能级排布对载流子输运过程非常重要, 对于自旋传输器件而言, 重要的是磁性电极与有机层薄膜之间的界面能级排布。薄膜内分子的取向、堆积方式对其电子能级排布进而对界面载流子输运有重要影响^[20,21]。一般而言, 有机分子在金属界面上的取向取决于有机分子与基底之间的作用和有机分子之间相互作用的竞争关系^[22]。C8-BTBT 分子中间核心部分是一个苯并噻吩并 [3,2-b] 苯并噻吩 (BTBT) 结构, 两侧对称地连接烷基支链 (C_8H_{17})。C8-BTBT 结晶后的结构如图 1 所示。C8-BTBT 晶体长链方向 (c 轴方向) 分子是以层状堆积的, ab 面内分子以人字形排列^[23], 这种排列类似于并五苯, CuPc 和六联苯等含有共轭 π 键的平面分子^[24,25], 研究表明, 这种共轭结构面对面的堆垛方式使得电子更容易在 π — π 键堆垛方向传输^[23,26,27], 这正是共轭结构有机半导体高载流子迁移率的主要原因, 也是对薄膜结晶行为进行控制以有利于二维共轭电子传输通道形成的出发点^[28]。但是界面处有机分子和基底的作用可能导致界面上分子的排列方式显著异于体相排布^[29], 因此, 研究 C8-BTBT 在金属上的生长方式, 界面能级结构, 以及生长方式与界面能级之间的关系, 有助于深刻理解界面载流子输运过程, 也对基于 C8-BTBT 的器件研究具有重要的实际参考价值。

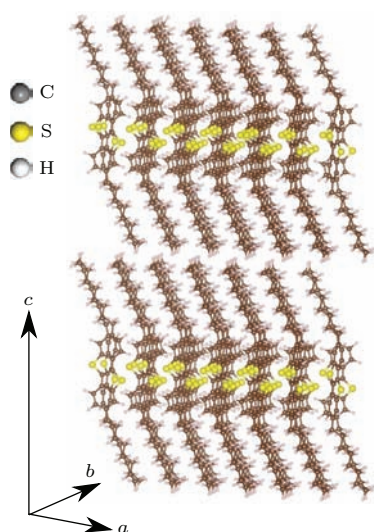


图1 (网刊彩色) C8-BTBT 的晶体结构示意图

Fig. 1. (color online) Crystal structure of C8-BTBT.

为此我们选择 C8-BTBT 与磁性金属 Ni(100) 的界面, 研究 C8-BTBT 在 Ni(100) 上的生长方式、界面的能级对齐方式, 可能的化学物理吸附过程, 以及随着厚度增加, 薄膜分子取向排布以及能级的演化过程, 希望为基于 C8-BTBT/Ni(100) 体系的有机自旋电子原型器件研究提供有价值的参考。

2 实 验

本实验中有有机材料的真空沉积和光电子能谱 (photoelectron spectroscopy, PES) 测试是在我们自行组装的一套超高真空系统下完成的, 设备详述见参考文献^[30]。这里简要介绍: 有机分子束蒸发腔 (organic molecular beam evaporation, OMBE, 气压 $P < 2 \times 10^{-6}$ Pa) 中制备的 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 (ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS) 和 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, 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出射, 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 薄膜之前我们先对基底 Ni(100) 进行了预处理。在样品分析腔内利用氩离子轰击除去基底表面的杂质。但由于氩离子轰击使 Ni 表面不平整, 并破坏了表面的晶格结构, 为了晶格结构恢复, 将基底加热到 650°C 并保持 30 min, 经 10 h 冷却至常温后利用 UPS 和 XPS 测其能谱, 并用 LEED 观察晶格结构。图 2 为基底的 XPS 谱, 图上仅含 Ni 的各峰, 未出现 C, O 等常见污染源的峰, 说明经过处理后基底为洁净基底。图 2 中右上角为电子能量设置为 125 eV 时得到的 Ni(100) 基底 LEED 图样, 从 LEED 图能看到基底表面清晰的 (1×1) 结构以及 $(0, 1)$ 诸点。能谱和 LEED 图样说明处理过后的基底是洁净的单晶。

C8-BTBT 分子在温度为 110°C 的蒸发舟内蒸镀到室温条件下的 Ni(100) 基底上, 其沉积速率及沉积厚度通过放置在基底附近的石英膜厚仪监控, 生长速率为 $1 \text{ \AA} / \text{min}$ (厚度是按照块材的质量和密度算出来的质量相当厚度)。生长 1 \AA C8-BTBT 后, 通过径向传样腔送入分析腔进行原位分析。继续生长到 2 \AA , 再进行分析, 如此得到厚度 θ 分别为 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 100 \AA C8-BTBT

薄膜的能级结构. C8-BTBT的薄膜形貌是在测完100 Å C8-BTBT薄膜的能谱数据后从超高真空系统取出,在大气下通过原子力显微镜(atomic force microscope, AFM) Agilent 5500 AFM/SPM系统表征的,测试时使用的是轻敲模式.

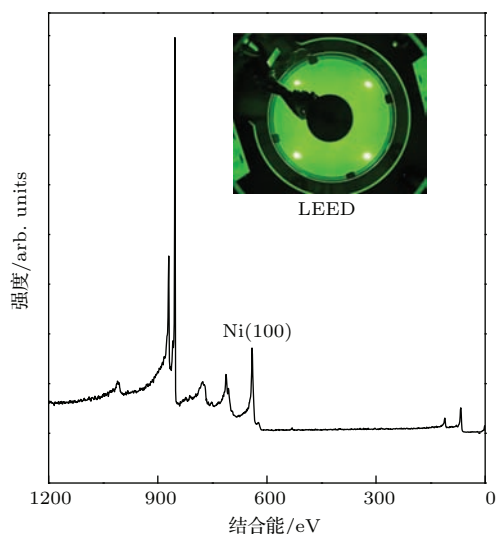


图2 (网刊彩色) 基底Ni(100)的XPS全谱图以及LEED图像

Fig. 2. (color online) XPS of substrate Ni(100). Inset is LEED image of Ni(100).

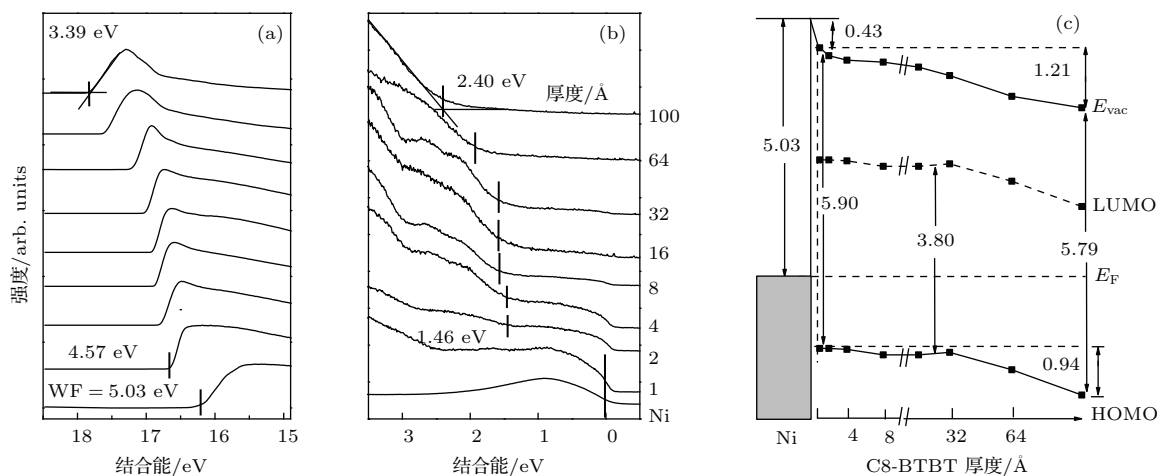


图3 C8-BTBT薄膜厚度为0—100 Å时的(a)截止边和(b)HOMO部分的UPS谱图;(c) E_{vac} , HOMO以及LUMO^[23]随薄膜厚度的演化图

Fig. 3. UPS spectra of (a) the cut-off region, (b) the HOMO region at C8-BTBT film thickness from 0 to 100 Å; (c) the evolution of E_{vac} , HOMO and LUMO^[23] with the film thickness.

对于C8-BTBT的最高占据轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)位置也利用外推法确定.图3(b)为不同厚度C8-BTBT的HOMO峰以及基底Ni的费米边.在C8-BTBT厚度为1 Å时,位于结合能1—2 eV之间出现明显异于Ni本底的凸起,这应是C8-BTBT相关的峰,其中包含HOMO,只是因为信号还较小,不能明确

3 结果与讨论

3.1 C8-BTBT/Ni(100)界面的能级结构随薄膜厚度的演化

通常情况下,薄膜在界面的能级结构与体相的能级结构有显著的不同,并随着厚度的增加逐渐趋于体相.为此我们利用UPS研究了C8-BTBT的能级结构随厚度的变化关系.图3(a)为Ni基底上沉积不同厚度C8-BTBT时二次电子截止边的变化谱线.截止边位置利用外推法确定,用以确定样品的功函数(work function, WF).WF是真空能级 E_{vac} 相对 E_F 的位置,可以通过 $WF = h\nu(21.22 \text{ eV}) - E_B$ 计算(E_B 是截止边的结合能).Ni(100)表面的截止边位于费米能级以下16.19 eV处,可得功函数为5.03 eV.当1 Å的C8-BTBT薄膜覆盖后,功函数降为4.57 eV,随着膜厚增加,功函数逐渐减小,32—64 Å时有一个较大的减幅.同时可以看到,截止边的斜率在64 Å时变小,100 Å时功函数只有3.39 eV.

HOMO的位置.2 Å与4 Å时,即能用外推法得到HOMO的起始位置,在4 Å时能够看到明显的HOMO峰,位于费米能级以下1.46 eV处.8 Å时,HOMO(-1.59 eV)明显向高结合能方向偏移.在64 Å时,HOMO(-1.89 eV)相较32 Å (-1.59 eV)有一个较大的向高结合能的偏移,100 Å时HOMO位置(-2.40 eV)向更大结合能处偏移.

为了更清楚地展示能级结构的演化情况,我们在图3(c)中总结出HOMO,最低未占据轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO,数值来源于文献[23])以及 E_{vac} 随C8-BTBT薄膜厚度的变化关系.可以看到,在界面处有0.43 eV的界面偶极,从Ni指向C8-BTBT,此后,能带结构呈明显向下弯曲的变化趋势.HOMO在0—4 Å 区间变化不明显,在4—8 Å 时出现阶梯式的突降,然后在8—32 Å 接近不变,但是随着膜厚继续增加,32—64 Å 之间HOMO有一个较大的减幅. E_{vac} 的变化与HOMO基本同步,在32—64 Å 之间也有一个较大的减少,电离能(ionization energy, IP)在薄膜生长过程中也发生了变化,从1 Å 时的5.90 eV减少至100 Å 对应的5.79 eV.整体上看,能级结构下降趋势未能收敛.

3.2 C8-BTBT/Ni(100)界面的能级结构随厚度演化的原因分析

一般而言,能级弯曲及结构变化常见的原因是界面间电荷转移、薄膜生长方式(包括膜内分子取向)变化、空间电荷累积、杂质的影响,以及(尽管很少见但不能排除的)薄膜材料成分变化.为此,我们将利用XPS进行元素成分分析以及价态分析,排除或者确认杂质、成分变化等因素的影响,并结

合AFM来观察薄膜生长方式、单层厚度,解析能级结构变化的原因.

图4(a), (b)和(c)分别为XPS中C 1s, S 2p_{3/2}和Ni 2p_{3/2}的特征峰在不同薄膜厚度的谱图.此处将峰强度归一化,以便更清楚地展示峰中心位置的变化.可以看出在1—4 Å C 1s和S 2p_{3/2}的结合能分别保持不变,在4—8 Å 发生突变,而8—64 Å,结合能又重新保持不变.整个厚度变化区间Ni 2p_{3/2}峰的位置没有发生变化.XPS谱图中4—8 Å 之间C 1s和S 2p_{3/2}的结合能的突变与图3 UPS数据中4—8 Å 之间截止边与HOMO的突变对应.图4中8—64 Å 之间C 1s和S 2p_{3/2}的结合能没有明显变化,与之对应的图3中8—32 Å 之间截止边与HOMO的变化也较缓慢,但是从32—64 Å 之间发生了一个较大的变化,厚度从64 Å 增至100 Å,也有明显变化.图4中C 1s和S 2p_{3/2}的结合能与图3中的截止边与HOMO都发生了阶梯式的变化,我们可以将这些阶梯式的变化大致分为两个区间来考察,即4—8 Å 之间较小厚度处能级的阶梯式变化,以及较大厚度(对于XPS谱图中64—100 Å 之间,对于UPS则是从32 Å 至64 Å 以及100 Å)处能级的阶梯式变化.以下将结合XPS数据的深度处理以及AFM的直观数据分别对这两段阶梯式的能级变化原因进行分析.

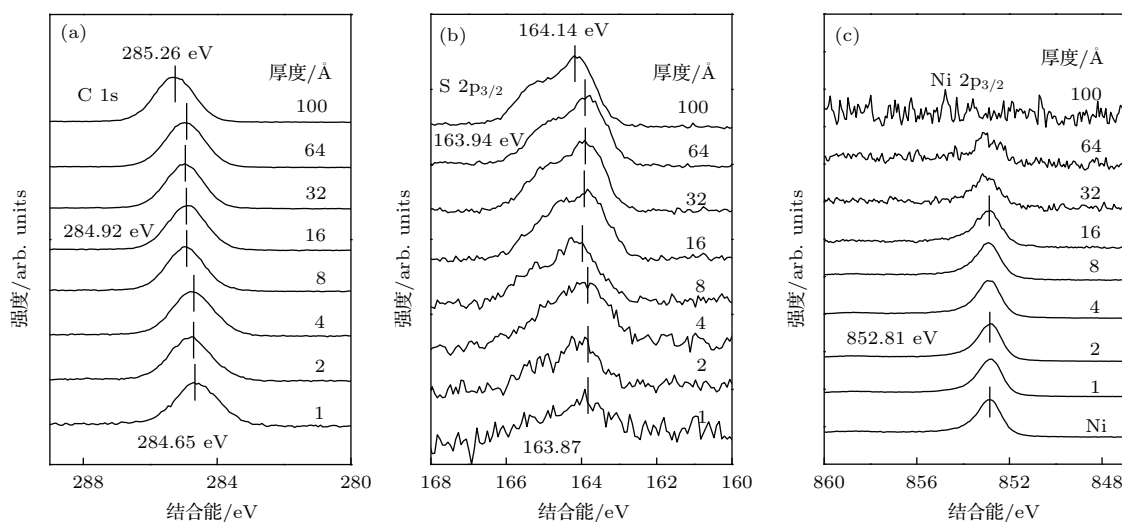


图4 不同C8-BTBT薄膜厚度下的(a) C 1s, (b) S 2p_{3/2}, (c) Ni 2p_{3/2}的XPS峰

Fig. 4. The XPS peaks of (a) C 1s, (b) S 2p_{3/2}, (c) Ni 2p_{3/2} at different C8-BTBT thicknesses.

3.2.1 4—8 Å 的能级结构阶梯式变化原因

与图3中4—8 Å 厚度之间HOMO的阶梯式变化对应,图4 XPS中C 1s峰在4—8 Å 之间也有一个阶梯式的变化,但是WF并没有阶梯式的变化,

这就意味着4—8 Å 之间的电离能发生了突变.而这种能级结构中电离能的变化,可能是由于膜内分子取向,甚至是薄膜材料的组分发生了变化.

我们知道,在低覆盖度下,含有苯环、噻吩等包

含 π 键的分子倾向于平躺在金属基底上^[31,32], 第一层有机分子覆盖完全后, 分子之间的相互作用将决定薄膜的生长模式, 如果分子之间的 π 键相互作用较强时, 分子倾向于 π - π 堆垛并形成垂直于表面的构型^[29,33]. 而这种生长方式可能正是我们实验中的生长方式, 即第一层因为金属Ni与C8-BTBT中的 π 键作用较强, 使得分子长链平行于界面生长, 但是从第二层起, C8-BTBT中分子之间由于 π - π 相互作用较强, 分子长链方向垂直于界面生长. 如果这种生长方式是实际的生长模式, 那么, 可以部分地解释4—8 Å处C 1s和S 2p_{3/2}的结合能(图4)及HOMO(图3)的突变. 考虑到分子平躺在金属上并覆盖满一层的厚度大致与C8-BTBT晶体中 a (5.927 Å)和 b (7.880 Å)^[23]方向的周期相当, 位于4—8 Å之间, 因此可以初步推测4 Å与8 Å厚度之间WF与HOMO的阶梯式变化的原因之一是由于分子取向的变化, 即4 Å之前薄膜内分子为平躺取向, 而8 Å之后薄膜内分子为直立取向.

如果第一层分子为平躺生长, 那么我们还需考虑分子中噻吩的S与Ni基底可能发生的化学反应. 因为Ni是一种具有较强催化作用的材料, 之前有研究表明噻吩在Ni单晶表面^[34]或淬冷骨架上^[35]通常会发生脱硫反应, 形成硫原子的稳定吸附态或者硫化镍的稳定化合态, 并形成多种碳氢化合物或其他不定形裂解产物. 我们的实验材料C8-BTBT分子包含两个噻吩单元, 界面上Ni与C8-BTBT是否发生了化学吸附甚至脱硫作用, 这种作用是否对芯能级的阶梯式变化起了一定的作用, 仍需要进行确认. 为此, 我们分析了XPS数据中的C元素与S元素电子产率之比与膜厚的关系, 见图5.

可以看到, 在0—4 Å区间, C : S不超过11.5 : 1, 远小于分子的化合比15 : 1. 而在8 Å时, C : S比值有一个较大的增加, 达到13.5 : 1, 之后继续增加, 达到化合比15 : 1. 可以推测, 这种碳元素减少而硫元素增加的现象, 应是脱硫反应的表现, 即噻吩环中的硫被牢牢吸附于Ni基底之上, 而脱硫之后的碳氢化合物, 由于分子量并不大, 其饱和和蒸汽压较高, 很容易逃逸到真空腔内, 因此在4 Å之前, XPS中碳元素相对硫元素产率有显著的减少. 而8 Å以后, 当分子平躺覆盖满一层后, C8-BTBT中的噻吩单元不能与基底Ni接触, 不再有催化裂解反应, 因此测得的碳硫元素比逐渐趋于化合比.

综上, 我们可以认为4 Å时薄膜属于第一层分子的平躺生长区, 且发生了部分化学吸附反应, 而

8 Å时薄膜已经开始了第二层分子的直立生长. 能级结构从4 Å到8 Å的突变, 一方面是由于分子取向的变化可以直接导致电离能、HOMO以及芯能级的突变, 另一方面, 由于第一层分子的化学吸附, 导致第一层材料与上层材料的化学构成有了一定的差别, 故而也是导致能级结构突变的原因之一.

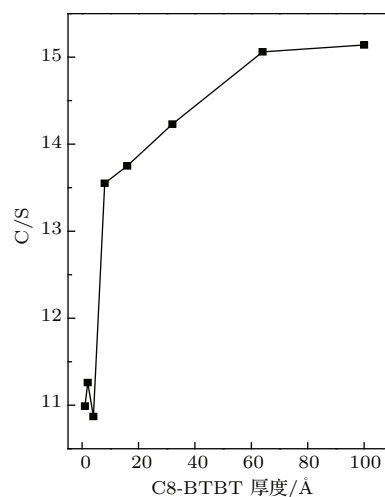


图5 XPS中C, S元素的含量比随着C8-BTBT膜厚的变化曲线

Fig. 5. The ratio of C/S by the XPS output at different C8-BTBT film thickness.

3.2.2 超过32 Å时能级结构变化的原因

一般情况下, 随着膜厚的增加, 能级会逐渐收敛, 但是从UPS和XPS谱图中, 都未能看到这一收敛. 能级不收敛的可能原因有杂质吸附, 电荷累积等原因, 其中正电荷的累积将导致能级下移, 如图3(c)所示. 整个实验的XPS图中没有观察到杂质峰, 因此可以排除杂质吸附引起的不收敛. 正电荷累积可能的来源之一是界面间的电荷转移, 但是我们可以从图3(c)看到, 电子若由C8-BTBT的HOMO注入Ni要跨越一个1.46 eV的势垒, 因此可以排除这种由电荷转移到Ni上而导致C8-BTBT带正电引起的不收敛. 另一个导致界面层带电的原因是光电离过程引起的电荷累积效应. 电荷累积效应通常是由于样品导电性差, 在测试过程中随着电子的电离, 未能通过基底补偿而导致样品逐渐有正电荷累积, 这样导致所测到的HOMO或者芯能级向下移动, 而IP变大. 通常情况下, 电荷累积效应会导致截止边变平缓. 图3(a)中64 Å与100 Å的数据显示, 截止边的斜率绝对值较之前厚度有明显的减小, 因此可以考虑这个厚度有电荷累积. 而且, 一般情况下, X光入射强度、光电离效率与UV光的强度、光电离效率不同, 因此, XPS与UPS过程中

电子电离导致的电荷累积电势以及电场分布不同,在XPS与UPS谱图上,如果是电荷累积导致的能级弯曲,那么相应的峰的位移距离应该不同. XPS图中的C 1s峰在100 Å时能级位置相比4 Å时向下移动0.61 eV,而UPS中100 Å的HOMO相比4 Å向下移动0.94 eV,因此可以初步认为UPS和XPS过程中电荷累积导致能级不收敛,且UPS电荷累积效应较大,导致UPS数据的能级向下移动较大.并且在32—64 Å就出现了明显的电荷累积效应,而XPS电荷累积的效应小,XPS数据能级下移较小,并迟至64—100 Å才明显出现电荷累积效应.

如果在较厚薄膜情况下UPS和XPS过程中发生了电荷累积,那么说明在垂直于薄膜的方向材料的导电性比较差,以至于无法从基底补充因电离而损耗的电子.而之前Yuan等^[17]的研究表明,偏心旋涂法制得的C8-BTBT载流子迁移率较高,他们将这个高迁移率归结为C8-BTBT的某种亚稳相的形成.我们实验中的薄膜是通过蒸发法制得,一般来说,蒸发法与旋涂法制得的薄膜结晶相有一定的差异,可能未能形成某种特定的亚稳相.为此,我们在测试完所有的XPS和UPS之后,对薄膜进行了AFM的研究,希望能观察到薄膜的直观结构特征.

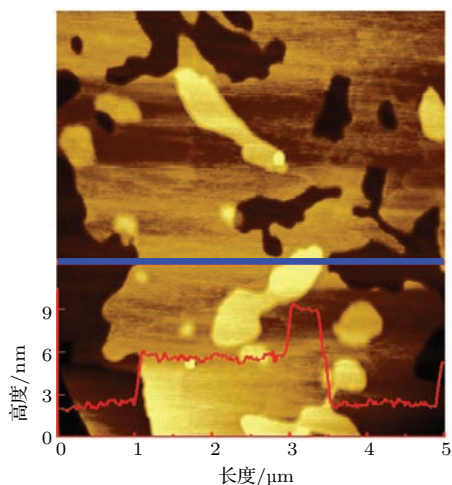


图6 (网刊彩色) 100 Å 厚度下的C8-BTBT薄膜形貌,其中红色曲线为图中蓝色直线区域的高度

Fig. 6. (color online) Film morphology of C8-BTBT at 100 Å. Red curve represents the height of blue straight line area.

图6为100 Å厚度下的C8-BTBT薄膜的AFM图像.影像区域为5 μm × 5 μm,可以看到图中有许多小岛,我们对图中蓝色直线区进行了标高,发现两个分子层的高度都在3—4 nm之间,可以认为

30 Å左右. (仪器自动选取薄膜的某一高度为零位置,并非基底表面为零),这与C8-BTBT分子长轴(*c*轴)的长度29.18 Å^[23]非常接近,更直观地说明了顶层的分子直立生长.正如前文所述,第一层覆盖的C8-BTBT与Ni发生了脱硫反应,钝化了金属表面,也隔绝了金属表面与第二层分子的相互作用.因此第一层覆盖满后,上层的分子与分子间通过π—π键作用,堆积形成分子长链垂直于界面的岛状团簇.这符合这类含有π键的分子的常见堆积方式,如CuPc在SiO₂上直立生长^[36],也与我们之前的实验一致^[37].

上层分子的岛状生长的模式,也可以通过衬底的信号随薄膜厚度的关系反应出来.一般情况下,薄膜层状生长方式和岛状生长方式与基底信号随膜厚的关系是不同的,如果是层状生长,覆盖一定厚度薄膜的基底信号*I*与未覆盖薄膜的原始基底信号*I*₀比值取对数后与膜厚*θ*的关系应是直线关系,即ln(*I*/*I*₀) ∝ *θ*,而如果是岛状生长,则函数关系会偏离该直线,斜率的绝对值会减小^[38,39].我们取基底Ni的XPS中Ni 2p_{3/2}信号强度记为*I*₀,分别生长1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 16, 32, 64 Å厚度的C8-BTBT后再测量XPS中的Ni 2p_{3/2}信号,并记此时强度为*I*,取ln(*I*/*I*₀)与厚度的函数关系,得到图7.

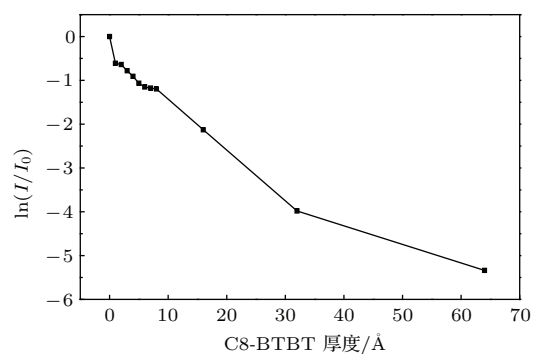


图7 Ni 2p_{3/2}的ln(*I*/*I*₀)与C8-BTBT膜厚的关系
Fig. 7. Relationship of ln(*I*/*I*₀) of Ni 2p_{3/2} with the C8-BTBT film thickness.

可以看到,在0—5 Å区域ln(*I*/*I*₀)随着厚度下降最为迅速,而在6—8 Å处出现缓变区,超过8 Å下降速度又增大,但是仍小于最初的0—5 Å区.斜率变化提示在这三个区域,膜的生长方式发生了变化,0—5 Å应为分子平躺层状生长区,8 Å以上应为直立岛状生长区,但是目前无法解释在6—8 Å生长模式发生变化的关键厚度的缓变区.由于各向异性有机分子生长过程的复杂性,这个问题需要进

一步深入研究. 但是目前的分析与AFM观察到的顶层分子直立岛状生长的分析是一致的.

一般来说, 通过 π — π 键作用堆垛的薄膜在 π — π 键的堆积方向载流子迁移率高, 导电性也较好, 甚至高于其他方向两个数量级^[26,27]. 理论计算表明, 对于C8-BTBT晶体材料, ab 面内沿 π — π 键堆叠方向的Hopping迁移率为 $0.77 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 而沿分子长链方向为0^[23]. 在目前这种薄膜生长方式下, 从第二层起, 分子直立生长, 薄膜厚度增大, 分子层数增多, 而垂直于层面方向导电性较差, 因此光电离过程可能会导致明显的电荷累积. 对于UPS, 在 64 \AA 时已有明显的电荷累积, XPS则在 100 \AA 时也看到明显的电荷累积. 这就是图3(a)中截止边变得平缓的原因, 也是图3(c)能级未呈现收敛趋势的原因. 可以预见, 如果膜厚继续增大, 能级还会继续向下移动直至电荷累积效应饱和. 这些研究结果表明, 对基于C8-BTBT/Ni的垂直结构的自旋器件设计而言, 当有更多直立生长的C8-BTBT覆盖层时, 层与层之间受限的电荷迁移率将限制电荷垂直于界面的传输, 也将最终限制自旋的扩散长度, 因此, 最好将C8-BTBT的厚度控制在2个分子层内.

4 结 论

本文利用UPS和XPS研究了C8-BTBT生长在单晶Ni(100)上的能级结构随着薄膜厚度的演化, 并结合原子力显微镜研究了薄膜的生长方式. 我们发现在 $4\text{--}8 \text{ \AA}$ 区间, HOMO、芯能级出现了阶梯式的下降, 而XPS中碳与硫的元素比也出现了阶梯式的上升. 我们认为这是因为第一层分子为平躺生长, 且分子中的噻吩与基底发生了反应, 部分碳氢化合物汽化, 留下了稳定的硫吸附物. 从第二层起分子直立生长, 且呈现岛状生长模式. 由于第一层分子阻断了Ni与第二层分子的吸附脱硫反应, 从 8 \AA 起, XPS中碳硫比逐渐接近分子化合比. 这种分子取向的不同, 以及第一层分子的化学反应, 导致从第一层分子的平躺区到第二层分子直立区能级结构发生阶梯式的变化. 由于从第二层起为直立层, C8-BTBT分子两端含有8个碳原子的烷基链导致垂直于界面的载流子传输远小于C8-BTBT应有的载流子运输, 这样导致测试UPS和XPS过程中的电荷累积, 从而导致薄膜较厚时能级向下弯曲, 以及功函数减小的趋势. 本实验结果对基于

Ni和C8-BTBT的自旋器件设计提供了两个重要参考: 一是需要进一步考证界面反应对载流子运输可能带来的影响, 建议插入缓冲层, 减少脱硫反应. 二是由于从第二层起C8-BTBT为直立生长, 其烷基链严重影响了垂直于界面的电导率, 因此垂直器件设计应尽可能减少分子的层数.

参考文献

- [1] Shi F F 1996 *J. Macro. Sci. C* **36** 795
- [2] Zhou Y S, Peng J, Wang E B, Zhang L J 1998 *Transition Metal Chemistry* **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] Someya T, Pal B, Huang J, Katz H E 2008 *Mrs Bull.* **33** 690
- [6] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R, Maeks R N, Mackay K, Friend R H, Burns P L, Holmes A B 1990 *Nature* **347** 539
- [7] Tang C W, Vanslyke S A 1987 *Appl. Phys. Lett.* **51** 913
- [8] Yang F, Shtein M, Forrest S R 2005 *Nat. Mater.* **4** 37
- [9] Facchetti A 2007 *Mater. Today* **10** 28
- [10] Gelinck G H, Huitema H E A, van Veenendaal E, Cantatore E, Schrijnemakers L, van der Putten J B P H, Geuns T C T, Beenhakkers M, Giesbers J B, Huisman B H, Meijer E J, Benito E M, Touwslager F J, Marsman A W, van Rens B J E, De Leeuw D M 2004 *Nat. Mater.* **3** 106
- [11] Baude P F, Ender D A, Haase M A, Kelley T W, Muires D V, Theiss S D 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 3964
- [12] Someya T, Kato Y, Sekitani T, Iba S, Noguchi Y, Murase Y, Kawaguchi H, Sakurai T 2005 *PNAS* **102** 12321
- [13] Kuribara K, Wang H, Uchiyama N, Fukuda K, Yokota T, Zschieschang U, Jaye C, Fischer D, Klauk H, Yamamoto T, Takimiya K, Ikeda M, Kuwabara H, Sekitani T, Loo Y L, Someya T 2012 *Nat. Commun.* **3** 723
- [14] Berggren M, Dahlfors A R 2007 *Adv. Mater.* **19** 3201
- [15] Koezuka H, Tsumura A, Ando T 1987 *Synthetic Metals* **18** 699
- [16] Takeya J, Yamagishi M, Tominari Y, Hirahara R, Nakazawa Y, Nishikawa T, Kawase T, Shimoda T, Ogawa S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 102120
- [17] 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
- [18] Sinha S, Wang C H, Mukherjee M, Yang Y W 2014 *J. Phys. D* **47** 245103
- [19] Ding H J, Gao Y L 2008 *Phys. Rev. B* **78** 075311
- [20] McCulloch L, Heeney M, Chabinyc M L, DeLongchamp D, Kline R J, Coelle M, Duffy W, Fischer D, Gundlach D, Hamadani B, Hamilton R, Richter L, Salleo A, Shkunov M, Sporrowe D, Tierney S, Zhong W 2009 *Adv. Mater.* **21** 1091
- [21] Virkar A A, Mannsfeld S, Bao Z A, Stingelin N 2010 *Adv. Mater.* **22** 3857

- [22] Chen W, Huang H, Chen S, Gao X Y, Wee A T S 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 5036
- [23] Kobayashi H, Kobayashi N, Hosoi S, Koshitani N, Murakami D, Shirasawa R, Kudo Y, Hobara D, Tokita Y, Itabashi M 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 014707
- [24] Laquindanum J G, Katz H E, Lovinger A J, Dodabalapur A 1996 *Chem. Mater.* **8** 2542
- [25] Resel R 2003 *Thin Solid Films* **433** 1
- [26] Sirringhaus H, Brown P J, Friend R H, Nielsen M M, Bechgaard K, Langeveld-Voss B M W, Spiering A J H, Janssen R A J, Meijer E W, Herwig P, de Leeuw D M 1999 *Nature* **401** 685
- [27] Sundar V C, Zaunseil J, Podzorov V, Menard E, Willett R L, Someya T, Gershenson M E, Rogers J A 2004 *Science* **303** 1644
- [28] Tian X Y, Zhao S L, Xu Z, Yao J F, Zhang J F, Jia Q J, Chen Y, Fan X, Gong W 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 027201 (in Chinese) [田雪雁, 赵谡玲, 徐征, 姚江峰, 张福俊, 贾全杰, 陈雨, 樊星, 龚伟 2011 物理学报 **60** 027201]
- [29] Yamane H, Yabuuchi Y, Fukagawa H, Kera S, Okudaira K K, Ueno N 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 093705
- [30] Cao N T, Zhang L, Lü L, Xie H P, Huang H, Niu D M, Gao Y L 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 167903 (in Chinese) [曹宁通, 张雷, 吕路, 谢海鹏, 黄寒, 牛冬梅, 高永立 2014 物理学报 **63** 167903]
- [31] Richardson N V, Campuzano J C 1981 *Vacuum* **31** 449
- [32] Schoofs G R, Preston R E, Benziger J B 1985 *Langmuir* **1** 313
- [33] Huang H, Chen W, Chen S, Qi D C, Gao X Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 163304
- [34] Huntley D R, Mullins D R, Wingeier M P 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 19620
- [35] Xie F Z, Hu H R, Hua M Q, Yan S R, Fan K N, Lei H, Tan D L, Bao X H, Zong B N, Zhang X X 2006 *Chem. J. Chinese Universities* **27** 1729 (in Chinese) [谢福中, 胡华荣, 华明桥, 闫世润, 范康年, 雷浩, 谭大力, 包信和, 宗保宁, 张晓昕 2006 高等学校化学学报 **27** 1729]
- [36] Chen W, Huang H, Chen S, Chen L, Zhang H L, Gao X Y, Wee A T S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 114102
- [37] Wang C G, Turinske A J, Gao Y L 2013 *Appl. Phys. B* **113** 361
- [38] Le Q T, Forsythe E W, Nuesch F, Rothberg L J, Yan L, Gao Y L 2000 *Thin Solid Films* **363** 42
- [39] Razafitrimo H, Ettetdgui E, Guo L H, McLendon G L, Gao Y L 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 2621

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

Zhang Hong¹⁾ Niu Dong-Mei^{1)†} Lü Lu¹⁾ Xie Hai-Peng¹⁾ Zhang Yu-He¹⁾
Liu Peng¹⁾ Huang Han¹⁾ Gao Yong-Li¹²⁾

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 22 October 2015; revised manuscript received 2 December 2015)

Abstract

Combining ultraviolet photoemission spectroscopy, X-ray photoemission spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM), we perform a systematic investigation on the correlation of energy level alignment, film growth and molecular orientation of 2,7-dioctyl[1]benzothieno-[3,2-b][1]benzothiophene (C8-BTBT) on Ni(100). The molecules lie down at the first layer and are partly devulcanized by the substrate. Chemical adsorption of reaction products of sulfur atoms on the Ni substrate and the evaporation of the hydrocarbon products into vacuum make the C/S ratio as low as 11.5 : 1 in the XPS of the initially deposited C8-BTBT film of 1–4 Å thickness, far less than the stoichiometric of 15 : 1. With the thickness increasing from 4 to 8 Å, there are sharp downward shifts of E_{vac} , HOMO and core levels of C 1s, S 2p, and a sharp increase of C/S ratio, which can be ascribed to the change of molecular orientations from lying down at 4 Å to standing up at 8 Å. From 8 Å onward, the C/S ratio increases steadily till it reaches 15 : 1. The energy levels show relatively less changes when the thickness increases from 8 to 32 Å. When the thickness increases over 32 Å, the energy band starts bending downward apparently because of the charging effect during the photoelectron emission processes. The poor conductivity along the standing alkyl chain of C8-BTBT is the main cause for the charging. The standing up configurations of the C8-BTBT molecules are confirmed by the AFM investigation in which the heights of the upper layers of C8-BTBT are around 30 Å, close to the length of the long c -axis. AFM image also indicates that the molecules tend to grow into islands for larger thickness, which is consistent with the slower decrease of the $\ln(I/I_0)$ of Ni 2p_{3/2} with the C8-BTBT film thickness. Our results suggest that a buffer layer be inserted between Ni and C8-BTBT and the thickness of the C8-BTBT film be controlled as thin as possible in related devices.

Keywords: interface reaction, molecule orientation, band bending, electronic structure

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

DOI: 10.7498/aps.65.047902

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

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