

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

Fluorescein 有机薄膜在 Ag(110)面上的生长研究

胡云玩¹ 钱惠琴¹ 陈 桥² 毛宏颖¹ 宋 飞¹
黄 寒¹ 李海洋¹ 何丕模¹ 鲍世宁^{1*}

(¹浙江大学物理系, 杭州 310027; ²圣安德鲁斯大学联合化学学院, 英国)

摘要 利用紫外光电子能谱(UPS)对在 Ag(110)表面上荧光素(fluorescein)的生长进行研究. 研究表明, 与 fluorescein 分子轨道有关的 4 个特征峰分别位于费米能级以下 2.70, 3.80, 7.40 和 9.80 eV 处. 角分辨紫外光电子能谱 (ARUPS)测量结果表明, fluorescein 分子的三苯环平面平行衬底平面, 分子的 C=O 轨道轴向接近于[110]晶向.

关键词: 有机半导体材料, 紫外光电子能谱, 结构和电子结构

中图分类号: O647

The Thin Films Growth of Fluorescein on Ag(110)

HU, Yun-Wan¹ QIAN, Hui-Qin¹ CHEN, Qiao² MAO, Hong-Ying¹ SONG, Fei¹
HUANG, Han¹ LI, Hai-Yang¹ HE, Pi-Mo¹ BAO, Shi-Ning^{1*}

(¹Physics Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China;

²School of Chemistry and Ultrafast Photonics Collaboration, University of St. Andrews, UK)

Abstract The thin films of fluorescein grown on Ag(110) have been studied by the ultraviolet photoemission spectroscopy(UPS). Four emission features are located at 2.70, 3.80, 7.40, and 9.80 eV below the Fermi level, respectively. The angle-resolved ultraviolet photoemission spectroscopy(ARUPS) suggests that the tri-ring plane of fluorescein is parallel to the substrate and the axis of the C=O orbit is close to the [110] azimuth.

Keywords: Organic semiconductor material, UPS, Structure and electronic structure

自从发现有机分子和有机聚合物等有机半导体材料的电致发光现象以来, 有关有机半导体材料的研究受到了广泛的关注. 有机发光器件(OLED)、有机光导体器件(OPC)等显示出非常优秀的特性和潜在的应用前景^[1-5]. 在大多数的有机半导体器件中都存在金属-有机半导体、有机半导体-有机半导体等多个界面. 在存在电子供给层和载流子传输层界面的有机光导体中, 界面的电子性质对电荷的传输和分布产生重大影响^[6-7]. 为了改善载流子从电极向有机层的注入以及器件的行为, 有必要深入探索和认识涉及有机光导体器件的各个界面, 特别是研究金属-有机半导体界面的结构和电子态性质. 在分子

尺度上研究金属和有机半导体在界面处的相互作用^[8-13], 迄今为止, 绝大多数对有机-金属界面的研究都是针对金属衬底上无序的有机吸附层. 在不同衬底上构建有序的有机吸附层, 不论对基础研究还是应用研究都有重大意义. 对有序吸附层的研究可以获得许多有关有机吸附层和衬底之间相互作用的重要信息^[14-17], 同时在无机衬底上控制有机半导体材料的有序生长为改善有机半导体器件的界面特性, 产生具有新颖电子性质的有机-无机混合结构提供了一种可能.

Fluorescein(C₂₀H₁₂O₅)是一种橙黄色的有机物, 它的化学结构如图 1 所示. 由于它具有良好的热稳

Received: October 14, 2005; Revised: December 6, 2005. *Correspondent, E-mail: phybao@ dial.zju.edu.cn; Tel: 0571-87951594.

国家自然科学基金(10374079, 20240430654)资助项目

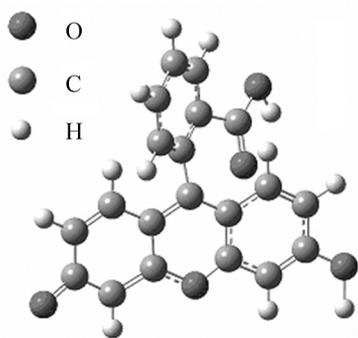


图1 Fluorescein 分子的化学结构
Fig.1 The sketch of fluorescein

定性、光稳定性和优越的光电性质,因此可以作为光导材料应用于器件中^[18-19]. 研究其在金属界面处的结构,对于改善器件的电子注入特性和器件的稳定性都有重要的指导意义. Fluorescein 是一种比较小的有机分子,但结构的对称性较低,目前还没有文献报道过有关 Fluorescein 在金属单晶表面上的结构研究. 本文研究用 UPS 测量了 Fluorescein 在衬底 Ag(110)表面上不同覆盖度时的电子态特性,获得了有关有机半导体材料 Fluorescein 在衬底金属 Ag(110)表面生长性质方面的信息. 用 ARUPS 研究了 Fluorescein 分子在 Ag(110)表面上覆盖度为一个分子单层(ML)时的分子取向,获得了有关有机半导体材料 Fluorescein 在衬底金属 Ag(110)表面结构方面的信息.

1 实验

实验在 VGADES-400 型角分辨光电子能谱仪上进行. 仪器的超真空腔中的超真空度优于 3×10^{-8} Pa^[19]. 超真空腔中备有氙离子溅射枪、低能电子衍射装置(LEED)、紫外光源和半球形能量分析器(SDA)等. 在超真空腔内通过转动半球型电子能量分析器和样品架可以进行角分辨光电子能谱测量(ARUPS). 经过氙离子轰击(1000 eV, 30 min)和退火(温度高达 750 K)多次循环处理获得清洁有序的 Ag(110)样品. 有机材料装在钽片做成的蒸发源里面,通过电流(约 3.5 A)直接加热蒸发源. 有机材料被热蒸发到 Ag(110)衬底上,其沉积厚度由石英晶体振动测厚仪测定. 在 UPS 的测量中使用 HeI(21.2 eV)紫外光源. 样品上加了 -5.0 V 的偏压以保证能观察到能量较低的二次电子. 衬底的温度由固定在样品上的热电偶测得.

2 结果与讨论

图 2 给出了在 Ag(110)表面上不同覆盖度的 Fluorescein UPS 谱线,覆盖度分别为 0、0.1、0.3、1.0、3.0、5.0、6.0 ML. 实验中紫外光与衬底表面的法线方向成 30° 角,在衬底表面的法线方向接收光电子. 图 2 中最底部的一条谱线采集自清洁的 Ag(110)表面. 谱线清晰地显示出衬底 Ag 的价带结构特征,在结合能 4.00 至 9.00 eV 之间有很强的 *d* 电子带^[16,20]. 随着有机薄膜覆盖度的增加,可以观察到来自于 Ag 的特征峰逐渐减弱,同时伴随着 3 个来自有机分子特征谱峰强度的逐渐增加. 来自有机分子的特征谱峰分别位于费米能级以下 4.50, 6.30 和 9.00 eV 处(见图 2 中谱峰 α , β 和 γ).

随着有机分子覆盖度的进一步增加,在 α 谱峰的低结合能(E_B)端,费米能级以下 2.40 eV 处出现一个新的 α' 峰. 其强度也是随着有机薄膜覆盖度的增加而逐渐增加. 当 Fluorescein 薄膜的厚度超过 3.0 ML 时,来自 Ag 价带的特征峰几乎完全消失. 此时,谱图显示的是来自有机材料 Fluorescein 分子的价带电子结构. 随着覆盖度的进一步增加, α' 、 β 、 γ 特征峰向高结合能端移动,而 α 向低结合能端移动. 这种随着有机薄膜覆盖度的增加,谱峰向高或低结合能端移动的现象表明:在有机半导体和金属的界面

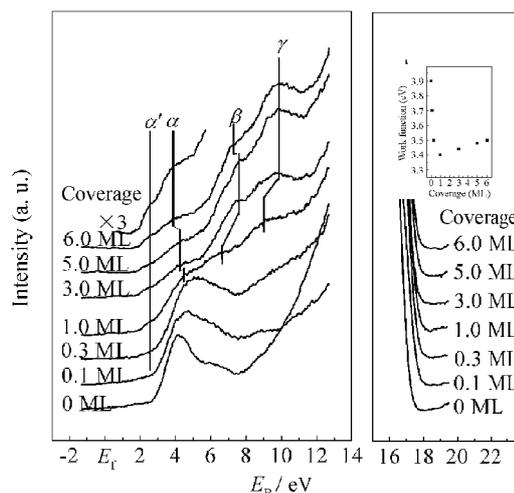


图2 在 Ag(110)表面上不同覆盖度的 Fluorescein 的 UPS 谱图

Fig.2 The UPS of fluorescein with different coverages on Ag(110)

The spectra were collected at the surface normal with an incidence angle of 30° . The work function with different coverage is shown in the up-right part of the figure.

处, 吸附层和衬底发生了相互作用. 有机半导体材料的覆盖度为单层或低于单层时, 谱图反映的是受到衬底影响的 Fluorescein 分子价带电子结构. 覆盖度为多层时, 有机分子的谱峰受衬底的影响较小, 此时的谱峰可认为是有机半导体材料本身的价带电子结构. 覆盖度达到 6.0 ML 时, 有机半导体材料的 4 个特征峰分别位于结合能为 2.70、3.80、7.40 和 9.80 eV 处(见图 2 中最上端的谱线).

根据 UPS 的二次截止电位的变化, 可以确定在 Ag(110)表面上覆盖了不同厚度的 Fluorescein 有机薄膜功函数的变化情况^[21-22]. 当 Fluorescein 的覆盖度为 0、0.1、0.3、1.0、3.0、5.0、6.0 ML 时, 二次截止电位分别为 17.30、17.50、17.70、17.80、17.78、17.74、17.70 eV, 相应的功函数分别为 3.90、3.70、3.50、3.40、3.42、3.46、3.50 eV. 关于功函数随着覆盖度的变化趋势见图 2 右上角的小图. 从图中可以清楚地看出, 功函数在薄膜生长的初始阶段显著地减小, 直至减小到最小值 3.40 eV. 此后, 随着覆盖度的增加, 功函数又开始缓慢增加, 最终达到饱和值 3.50 eV. 功函数随着 Ag 表面上 Fluorescein 覆盖度的增加而改变, 符合有机半导体-金属界面上功函数变化的典型规律^[17]. 在 Fluorescein 覆盖度小于 1.0 ML 时, 吸附层和 Ag(110)界面上会形成大量的偶极子. 薄膜生长初始阶段功函数的快速减小正是由表面极化效应引起的. Fluorescein 的覆盖度达到 1.0 ML, 对应的功函数降到了最小值(3.40 eV). 随着薄膜厚度的进一步增加(大于 1.0 ML), 由于分子的退极化效应, 功函数开始缓慢地增加. 3.50 eV 的饱和值反映的是 Fluorescein 材料本身的性质.

采用 Gaussian03 算法, 结合振动电离能的“代数-图表结构法”[ADC(3)], 对气相 Fluorescein 分子轨道进行了半经验的理论计算^[22]. 计算不仅能够确定分子轨道的结合能大小, 同时能够确定分子轨道具有 π 还是 σ 对称性. 计算结果表明, 分子主要的价电子谱峰分别位于结合能为 6.00、7.70、10.60 和 13.10 eV 处. 考虑到 Fluorescein 单分子层和多分子层时的功函数值, 可以认为单层时位于 2.40、4.50、6.30 和 9.00 eV 的特征峰, 多层时位于 2.70、3.80、7.40 和 9.80 eV 的特征峰和气相 Fluorescein 分子位于 6.00、7.70、10.60 和 13.10 eV 的特征峰分别来源于相同的分子轨道. 表 1 显示的是气相 Fluorescein 的分子轨道位置的理论计算结果以及 Fluorescein 在 Ag(110)表面上谱峰的结合能位置和成键类型.

表 1 气相 Fluorescein 的分子轨道位置的理论计算结果以及 Fluorescein 在 Ag(110)表面上谱峰结合能位置和成键类型

Table 1 The theoretical and experimental results of electronic states of free and adsorbed fluorescein molecule

Location	Type	Free molecule (eV)	Monolayer on Ag(110)(eV)	Multilayer on Ag(110) (eV)
C=O trining	σ	6.00	5.8	6.2
BA+trining	π	7.70	7.9	7.3
BA	σ	10.60	9.7	10.9
BA+trining	σ	13.10	12.4	13.3

在单层和多层覆盖度时, 表中的结合能位置分别根据 3.40 和 3.50 eV 的功函数加以修正.

在气相的 Fluorescein 的分子轨道中, 结合能为 6.00 和 7.70 eV 处的谱峰对应于最高占据轨道(HOMO)态和次最高占据轨道(HOMO-1)态. 由于这两个电子态能级附近没有其他的占据态, 因此易于分辨. 根据 Fluorescein 自由分子的半经验计算, 位于结合能为 6.00 eV 处的谱峰来自于具有 σ 键特性的 C=O 轨道; 而位于 7.70 eV 的谱峰具有 π 键特性, 主要源于分子的三苯环(三个苯环位于同一平面)部分和邻苯甲酸基部分(BA). 图 3(a)为三苯环中的 C=O 附近的电子云图, 图 3(b)为三苯环与 BA 区域的电子云图.

如前面所讨论, 当覆盖度为 1.0 ML 时, 谱线中位于结合能为 2.40 eV 和 4.50 eV 处的谱峰分别代表 Ag(110)面上 Fluorescein 的 HOMO 态和 HOMO-1 态. 图 4 是对这两个谱峰进行 ARUPS 测量的结果. 紫外光入射和光电子接收方向组成的平面沿 Ag(110)表面上[1 $\bar{1}$ 0]晶向, 紫外光入射角由 0°开始逐渐增

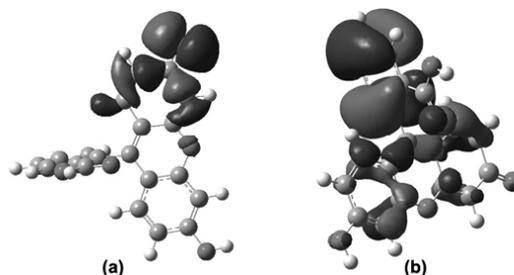


图 3 Fluorescein 分子轨道电子云图

Fig.3 The molecular orbits of fluorescein

(a) the electron cloud picture of the C=O orbit with σ character; (b) the electron cloud picture of the orbits of trining (three planar phenyl rings) and BA (one phenyl ring with COOH) with π character

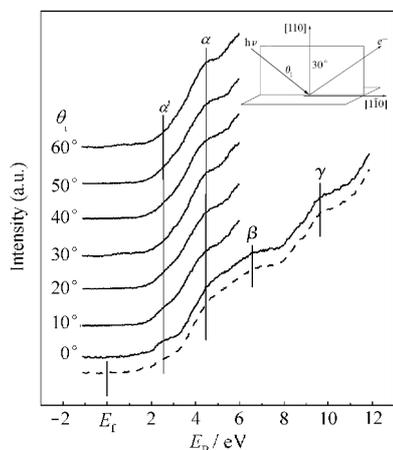


图4 在 Ag(110)表面上单分子层的 Fluorescein 的 ARUPS 谱图

Fig.4 ARUPS of fluorescein on Ag(110) at monolayer recorded with a fixed emission angle at 30° ; The geometry of the photoemission experiment is shown in the up-right part of the figure.

加, 光电子接收方向与衬底表面的法线始终成 30° 角 (实验的几何示意图见右上角的小图). ARUPS 谱图表明: 随着入射角的增大 α 峰强度逐渐增加, 而 α' 峰逐渐减弱. 实验中所用的紫外光是 p 极化的, 随着入射角的增加, 光电矢量沿着衬底表面法线方向的分量逐渐增加, 而沿着平行于衬底表面方向的分量逐渐减小. α 峰是源于具有 π 键特性的三苯环和 BA 部分, 它的极化方向接近于垂直三苯环平面. 随着入射角增加, α 峰强度逐渐增加表明, 三苯环平面平行于 Ag(110)衬底平面. 来自于具有 σ 键特性的 C=O 轨道的 α' 峰的极化方向平行于 C=O 轴方向. 随着入射角的增加, α' 峰逐渐减弱表明, C=O 轴方向也是平行于衬底 Ag(110)表面的.

图4 中最底端的虚线谱线的入射角为 0° , 而光电子的出射角为 30° . 也就是说, 该谱线的入射角和出

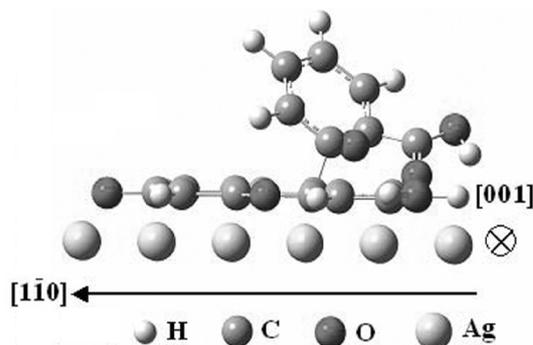


图5 Fluorescein 在 Ag(110)表面上的吸附侧视图
Fig.5 The side view of fluorescein on Ag(110)

射角与图4 中最底端的实线谱线相同, 但该谱线的人射光和电子接收方向组成的平面沿衬底 Ag(110) 表面上的[001]晶向, 而不是沿[110]晶向. 从两条谱线的比较可以看出, 接收平面沿衬底 [110] 晶向时, α' 峰的强度显然较大. 因此 C=O 轴线方向更趋近于沿[110]晶向. 由于 C=O 在 Fluorescein 分子中是确定的, 因此 Fluorescein 分子在 Ag(110)衬底上的分子取向也可以确定, 如图5 所示.

Fluorescein 是一种比较小的有机分子, 但其对称性较低. 目前缺少理想的研究手段确定其在金属单晶表面上的结构. 本研究用 UPS 进行分析研究, 得到了有关吸附结构方面的信息. 由于手段单一, 证据比较单薄. 图5 所示的吸附的结构需要更多的实验和理论来证明. 克服理论计算上的困难, 采用 Gaussian03对 Fluorescein 在 Ag(110)面上的吸附进行直接计算, 将在理论上证实 Fluorescein 在 Ag(110) 表面上的吸附结构.

3 结论

在 Ag(110)表面上, 与有机半导体 Fluorescein 分子轨道有关的4 个特征峰分别位于费米能级以下 2.70, 3.80, 7.40 和 9.80 eV 处. ARUPS 测量结果表明, Fluorescein 分子的三苯环平面平行 Ag(110)衬底平面, 分子的 C=O 轨道轴向接近于[110]晶向.

References

- Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. *Nature*, **1990**, *347*: 539
- Choong, V. E.; Mason, M. G.; Tang, C. W.; Gao, Y. *Appl. Phys. Lett.*, **1998**, *72*: 2689
- He, P.; Au, F. C. K.; Wang, Y. M.; Cheng, L. F.; Lee, C. S.; Lee, S. T. *Appl. Phys. Lett.*, **2000**, *76*: 1422
- Mao, H. Y.; Huang, H.; Zhang, J. H.; Chen, Q.; Qian, H. Q.; Li, H. Y.; He, P. M.; Bao, S. N. *Acta Phys. Sin.*, **2005**, *54*: 0460 [毛宏颖, 黄寒, 张建华, 陈桥, 钱惠琴, 李海洋, 何丕模, 鲍世宁. 物理学报(Wuli Xuebao), **2005**, *54*: 0460]
- Huang, H.; Mao, H. Y.; Chen, Q.; Qian, H. Q.; Zhang, J. H.; Li, H. Y.; He, P. M.; Bao, S. N. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, *20*: 892 [黄寒, 毛宏颖, 陈桥, 钱惠琴, 张建华, 李海洋, 何丕模, 鲍世宁. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), **2004**, *20*: 892]
- Unwin, P. J.; Onoufriou, D.; Cox, J. J.; Mulcahy, C. P. A.; Jones, T. S. *Surf. Sci.*, **2001**, *482-485*: 1210

- 7 Takahashi, K.; Kuraya, N.; Yamaguchi, T.; Komura, T.; Murata, K. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **2000**, **61**: 403
- 8 Park, S.; Kampen, T. U.; Kachel, T.; Bressler, P.; Braun, W.; Zahn, D. R. T. *Appl. Surf. Sci.*, **2002**, **190**: 376
- 9 Glockler, K.; Seidel, C.; Soukopp, A.; Sokolowski, M.; Umbach, E.; Bohringer, M.; Berndt, R.; Schneider, W. D. *Surf. Sci.*, **1998**, **405**: 1
- 10 Kendrick, C.; Kahn, A. *J. Cryst. Growth*, **1997**, **181**: 181
- 11 Unwin, P. L.; Mulcahy, C. P. A.; Jones, T. S. *Surf. Sci.*, **2001**, **482-485**: 1222
- 12 Chizhov, I.; Kahn, A.; Scole, G. J. *J. Cryst. Growth*, **2000**, **208**: 449
- 13 Hirose, Y.; Wu, C. I.; Aristov, V.; Soukiassian, P.; Kahn, A. *Appl. Surf. Sci.*, **1997**, **113/114**: 291
- 14 Lu, B.; Lu, P.; Shi, S. L.; Zhang, J. H.; Tang, J. X.; Li, H. Y.; He, P. M.; Bao, S. N. *Acta Phys. Sin.*, **2002**, **51**: 2644 [吕斌, 吕萍, 施申蕾, 张建华, 唐建新, 李海洋, 何丕模, 鲍世宁. 物理学报(*Wuli Xuebao*), **2002**, **51**: 2644]
- 15 Yang, F. *Physica B*, **2003**, **334**: 244
- 16 Lu, B.; Zhang, H. J.; Li, H. Y.; Bao, S. N.; He, P. *Phys. Rev. B*, **2003**, **68**: 125410
- 17 He, P.; Wong, S. D.; Lee, C. S.; Lee, S. T. *Appl. Phys. Lett.*, **2001**, **79**: 1561
- 18 Boguta, A.; Wróbel, D. *J. Fluorescence*, **2001**, **11**: 129
- 19 Sjöback, R.; Nygren, J.; Kubista, M. *Biopolymers*, **1998**, **46**: 445
- 20 He, P. M.; Zhang, H. J.; Li, B.; Zhuang, Y. Y.; Wu, Y.; Bao, S. N.; Li, H. Y.; Zhang, S.; Xu, Y. B. *Chin. Phys. Lett.*, **2001**, **18**: 97
- 21 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. *Physica B*, **2004**, **352**: 36
- 22 Mao, H. Y.; Huang, H.; Chen, Q.; Richardson, N. V.; Wu, Y.; Zhang, J. H.; Li, H. Y.; He, P. M.; Bao, S. N. *J. Chem. Phys.*, **2004**, **121**: 14