

Ca 与共轭聚合物 PDHFV 界面的形成及化学反应

郭玉献^{①②}, 张学勇^①, 李义宝^①, 郭峥^①

① 安徽建筑工业学院数理系, 合肥 230022;

② 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029

E-mail: guoyx@ustc.edu.cn

2010-07-25 收稿, 2010-08-31 接受

国家自然科学基金资助项目(20873128, 20773111)

摘要 利用自旋涂膜(spin-coating)技术在清洁的 Si 衬底表面制备出共轭聚合物薄膜(poly(9,9-di-n-hexylfluorenyl-2,7-vinylene), PDHFV)样品, 利用同步辐射光电子能谱(SRPES)技术结合常规 X 射线光电子能谱(XPS)技术原位研究了 Ca 在 PDHFV 表面的沉积过程. 在 Ca 的初始沉积阶段(<1.9 ML), PDHFV 薄膜中吸附的氧向界面聚集并与沉积的 Ca 发生反应; 同时, C 1s 芯能级谱随 Ca 覆盖度增加而展宽, 表明在该阶段聚合物中乙烯基上的 C 原子与沉积的 Ca 原子间发生强烈相互作用. 当 Ca 的覆盖度从 1.9 ML 增至 5.4 ML 时, Ca 原子主要与聚合物苯基中的 C 原子发生相互作用, 并伴随着 C 1s 峰向高结合能方向移动. 整个界面形成过程中, 没有出现明显的带隙态和电子注入势垒; 通过与常规的聚烷基芳(poly(9,9-dioctylfluorene), PFO)比较发现, 乙烯基的引入可以很好地抑制界面带隙态的出现, 这对提高界面的复合发光效率非常有利.

关键词

Ca
PDHFV
同步辐射光电子能谱
XPS
界面
电子结构

近年来, 聚合物发光二极管(polymer light-emitting diodes, PLEDs)引起了人们极大关注^[1~3], 在发光亮度、发光效率、驱动性能等方面都有大幅提高^[4~7], 有的已达到实用水平. 专家预言, 在不久的将来, 有机电致发光显示器件将全面进入市场, 给显示领域带来一场划时代的革命. 然而, 相对于新材料的合成与开发而言, 人们对金属/聚合物表面和界面方面的研究却少之又少. “金属/聚合物”界面是聚合物发光的核心部分, 界面的电子结构特点、金属与聚合物分子结合的强弱程度直接影响器件的发光性能和使用寿命. “金属/聚合物”界面的能级对齐直接影响到界面处的电子注入势垒, 因此, 了解和研究金属/聚合物界面的电子结构和化学反应特点对于理解和提高器件发光性能具有重要意义.

截止到目前, PPV 被认为是最有潜力进行商业化应用的材料. 然而, 人们发现在聚合物发光中, 聚芳可以达到更高的发光效率^[6]; 这种聚合物具有刚性的

联苯结构, 均聚芳固态薄膜在紫外可见光区域的最大吸收峰位于 380 nm 附近, 光致发光和电致发光的最大发射峰大约在 420~430 nm, 为色度较纯的蓝光材料. 特别是通过 C-9 位侧基的替代可以大大提高其溶解度和加工性能; 与其他基团通过共聚形成的衍生物可以实现全色发光^[8]. Ca 具有良好导电性和较低功函数, 研究发现, 当 Ca 为电极时, 可以大大提高发光效率^[9,10]; 同时, 低功函数金属与聚合物形成的界面可以实现很低的电子注入势垒^[11]. 尽管活泼金属作为发光电极也会带来一些问题^[11,12], 例如, 它与聚合物反应会对聚合物的导电性能产生影响, 但活泼金属作为电极的独特优势依然激励着人们去研究探索并不断取得突破^[13,14]. 关于金属与聚烷基芳形成的界面, Ca/PFO 体系在理论和实验上被广泛研究^[15~17], 并取得了一系列重大突破. 在多数情况下, 聚合物禁带在界面初始形成阶段会出现带隙态, 这对 PLEDs 器件的辐射复合是不利的. Choong 等人^[18,19]

英文引用格式: Guo Y X, Zhang X Y, Li Y B, et al. Interface formation and chemical reaction between poly(9,9-di-n-hexylfluorenyl-2,7-vinylene) and Ca electrode (in Chinese). Chinese Sci Bull (Chinese Ver), 2010, 55: 2998—3005, doi: 10.1360/972010-1409

发现,适当的阳极氧化能够消除偶极态导致的发光猝灭. Fang 等人^[20]在不破坏系统真空的条件下,通过把“金属/PFO”薄膜置于氧气、水蒸汽等残余气体中,从而实现另一种消除发光猝灭的方法. 这些工作对于 PLEDs 的后续设计和研究非常重要.

“金属/聚合物”界面的稳定性是实现相关器件稳定性的关键,这要求“金属/聚合物”界面存在很强的相互作用. 基于这种考虑,我们选择一种具有高发光效率的聚芴衍生物, poly(9,9-di-n-hexylfluorenyl-2,7-vinylene)(PDHFV)^[21], 通过将乙烯基引入聚芴来增强界面稳定性; 利用 SRPES 和 XPS 研究 Ca/PDHFV 界面的形成和能级排列, 考查乙烯基引入所带来的影响.

1 实验

图 1 插图给出了 PDHFV 的化学结构, 即由聚芴单体和乙烯基线性排列而成; 与通常的聚芴相比, 增加的乙烯基无疑将增强这种聚合物的化学活性. PDHFV 粉末从 Sigma-Aldrich 公司购得, 在使用前没经过特别的处理. 实验中首先进行 Si 片清洗, 具体步骤如下: 先分别用二氯甲烷、丙酮和甲醇超声清洗 2 次, 每次 2 min; 然后用 10%(体积比)的 HF 酸清洗 3 min; 最后用去离子水冲洗, 氮气吹干. PDHFV 薄膜采用自旋涂膜方式, 将溶解于氯仿、浓度为 0.75 mg/mL 的 PDHFV 溶液旋涂在清洁的 Si(N111)片表面, 旋涂时间和速度分别为 30 s 和 2000 r/min, 薄膜厚度大约为 100 nm. 为了尽量减少薄膜制备过程中的样品氧化, 旋涂过程在氮气氛围保护下进行, 制备好的薄膜样品被快速放进超高真空腔体中, 然后加热至 80℃除气 10 min, 用来除去未挥发的溶剂和表面沾染.

本实验在国家同步辐射实验室(National Synchrotron Radiation Laboratory, NSRL)表面物理实验站(Surface Physics Endstation)完成, 整个实验装置主要由 3 个相连的真空腔体组成: 分析室、预备室和生长室. 分析室真空度可达到 3×10^{-11} Torr (1 Torr=133 Pa), 装配有 VG ARUPS10 的电子能量分析器、双阳极 X 光枪、LEED 以及氩枪等, 可以进行样品清洁、表面吸附以及 XPS 和 UPS 测量; 预备室真空度可达到 5×10^{-10} Torr, 装有一个小的半球型能量分析器、一个电子枪以及氩枪等, 可以进行样品处理和俄歇电子能谱测量(AES); 生长室(MBE室)真空一般在 2×10^{-10} Torr 左右, 配有石英振荡器可以测量样品蒸发速率,

反射型高能电子衍射仪可以对样品生长过程进行原位监测, 另外, 还有几个蒸发源指向腔体中心, 可以通过共蒸发制备复杂样品. 与实验站相连的光束线能量覆盖范围为 10~200 eV, 分辨率好于 1000. 关于该站的详细情况可参见文献[22]. Ca 从 Afa Aesar 公司购得, 纯度为 99.99%, Ca 源蒸镀时的气压为 5.0×10^{-9} Torr, 蒸发温度和速率分别为 730 K 和 1.72 Å/min(由 QCM 测得). 蒸镀前对 Ca 源除气以去除吸附的水汽、氧气和 CO 等, 除气温度从室温逐渐升高, 最高除气温度为 750 K; 在除气过程中, 由于 Ca 源极易与水、氧等发生反应, 导致开始除气时真空度变差, 随后又渐渐变好, 到最后真空度保持稳定. C 1s 谱利用 Al 的 $K\alpha$ 辐射测量, 通过能和能量分辨率分别为 100 和 0.8 eV; 在蒸 Ca 的过程中, O 1s 谱也被同步监测, 用来考察样品在 Ca 的蒸镀过程中的氧化行为, 相应的通过能为 50 eV. Ca 3p 和价带谱用同步辐射测量, 使用的光子能量分别为 90 和 26 eV, 通过能设为 20 eV, 能量分辨率好于 0.2 eV. 测量价带时施加-4 V 的偏压, 以便能更好观察二次电子截止边的移动; 为消除同步辐射衰减对谱线强度的影响, 利用同步辐射测量的谱都根据光通量进行了归一化处理, 其中, 光通量测量通过插入光路的金网实现. 电子束缚能的大小通过体相 Ca 的费米边进行校准.

2 分析与讨论

由于黏附几率(sticking probability)的影响, QCM 的测量结果并不能反映 PDHFV 薄膜上 Ca 层的真实厚度. 我们根据以前测得的 Ca 在 PDHFV 表面的黏附几率数据(这部分内容将另文发表), 对 Ca 的实际覆盖度进行了校正. 假定 Ca 是密堆积的 FCC(111)结构, 可以得到: 每层 Ca 原子的密度为 7.4×10^{14} atoms/cm², Ca 的层间距为 3.226 Å. 据此, 可以把 Ca 的名义厚度转变为实际的覆盖度(用 ML 表示).

图 1 给出了 PDHFV/Si(100)的 XPS 全谱, XPS 测量采用电子正出射模式. 从谱中可以看出, 除了有 C 和 O 峰外, 未发现其他杂质峰(如 Cl, S 等). 根据 C 和 O 的峰面积结合元素灵敏度因子, 可以得到在清洁的 PDHFV 中, [O]原子的含量为 6%, 说明制备的聚合物薄膜被轻微氧化, 这种情况在聚合物^[23], 尤其是含有不饱和 C 键的分子中^[24,25]是比较常见的(通过采用不同的保护措施, 我们进行了多次实验, 发现氧化的确很难避免). 另外, 我们发现同样蒸镀条件

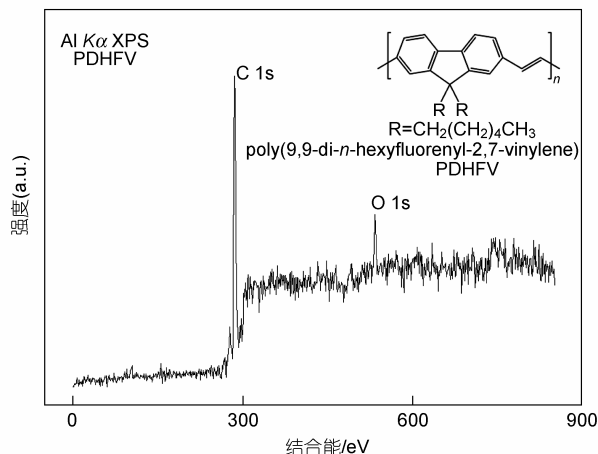


图1 PDHFV(100 nm)/Si(100)的 XPS 全谱
插图给出了 PDHFV 的化学结构

下, Ca/P3HT 界面形成过程中并未观察到 O 的存在^[26], 这说明除气过程已基本除去 Ca 源吸附的氧等杂质, 而本实验中 O 的来源应该归属于衬底氧化。

2.1 氧的表面聚集与化学反应

图2给出了不同覆盖度下氧的 XPS 谱变化, 可以

看出随着 Ca 覆盖度的增加, O 1s 峰形状发生很大变化。为进一步了解变化原因, 对 O 峰进行解谱, 并给出不同状态氧的含量随 Ca 层厚度的变化。图 3 的横坐标表示 [Ca]/[C] 原子比, 纵坐标表示 [O]/[C] 原子比, 这些数据都是根据实测的 Ca, C, O 峰的积分面积结合灵敏度因子求得。对于清洁的 PDHFV 薄膜, 可以明显观察到一个主峰“A”位于 533.1 eV 附近; 由于峰具有不对称性, 结合文献[27], 我们推测在低结合能侧存在另外 2 个较弱的峰“B”和“C”(结合能分别为 532.3 和 531.1 eV)。这 3 个峰分别归属于 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 和 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$, 氧的不同物种出现与这种聚合物中不同位置的氧化特性有关。随着 Ca 覆盖度不断增加, 在 BE 为 529.9 eV 附近又出现一个新峰, 这是 O 原子与沉积 Ca 原子的反应结果, 通常是一些 CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 成分。这几个峰的强度随 [Ca]/[C] 原子比的变化如图 3 所示。具体解谱过程中, 保持每个峰的半高宽和峰间距不变, 考虑到可能出现的能带弯曲会引起峰移, 分析中未将各个具体的峰位置固定。

对于清洁的 PDHFV 薄膜, 当 [Ca]/[C] 值从 0.022 增加到 0.037 时, O 峰的总积分强度有一个很大的增

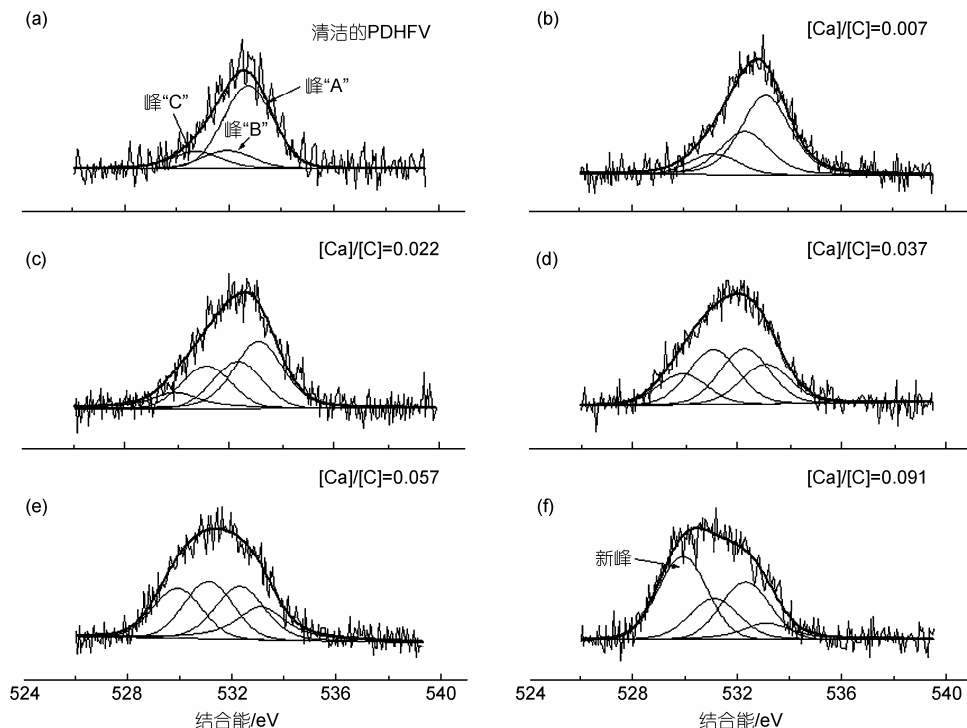


图2 随着 Ca 在 PDHFV 上的覆盖度变化, O 1s 芯能级谱中不同成分的变化

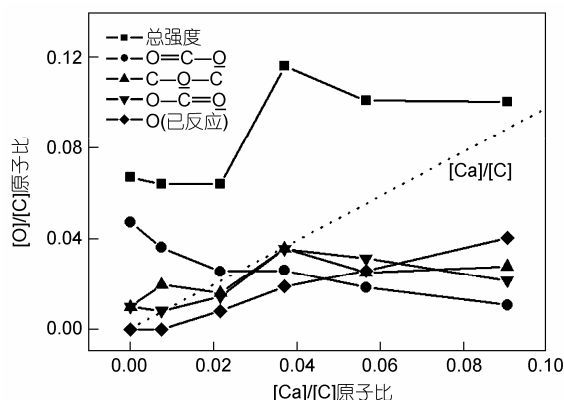


图3 不同种类的[O]/[C]原子比随[Ca]/[C]的变化
点线给出[Ca]/[C]与[O]/[C]相等时的情况

加,说明在这个过程中薄膜吸附的 O 快速向界面处聚集,这与文献[28,29]的报道一致.具体分析表明,对不同的 O 成分,其变化趋势是不同的,随着[Ca]/[C]值增加,峰“A”(对应 $\text{O}=\text{C}-\text{O}$)强度单调减小,说明这种氧的成分在 Ca 沉积过程中至少部分与 Ca 发生了反应;而对于峰“B”(对应 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$)则没有明显的变化趋势,说明这种 O 可能没有向界面聚集或者与 Ca 反应,表现较稳定.值得注意的是,峰“C”(对应 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$)的强度随[Ca]/[C]增加迅速增大,这个过程

对应着体相吸附的 O 向界面处的聚集;这个结果也许意味着:从体相向界面处聚集的氧成分主要来自 $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 的贡献.另外我们还注意到,随着[Ca]/[C]值增加,反应的 O 成分逐渐增加,这表明 Ca 与 O 发生了反应.反应产物可能是氧化物、氢氧化物和碳酸盐组成的混合物;但无论是哪种成分,参与反应的 Ca 的原子数都不应该多于与之反应的 O 原子数.如果假定在低覆盖度下,沉积的 Ca 全部与 O 反应,那么参与反应的[O]/[C]原子比应该大于[Ca]/[C]的对应值,即反应的[O]/[C]应在图3的点线之上,而实际情况与假设相反,反应的[O]/[C]值始终低于图中的点线.这只能说明一个事实,即沉积的 Ca 中只有部分与 O 发生了反应,还有一部分 Ca 可能与聚合物中的其他成分发生了反应,这在下面还有更详细讨论.

2.2 Ca/PDHFV 界面的相互作用

图4(a)和(b)分别显示了 C 1s 和 Ca 3p 的芯能级谱随 Ca 覆盖度变化的趋势.对于清洁的 PDHFV 薄膜来说,它的 C 1s 仅表现为一个非对称的峰,这与文献[15,30]报道的 PFO 的情形类似,表明尽管 PDHFV 分子中 C 原子处于不同的局域环境,但由于这些 C 原子的结合能相差不大,用我们目前使用的仪器无法分辨;这种情况在仅含有 C 原子的聚合物中是

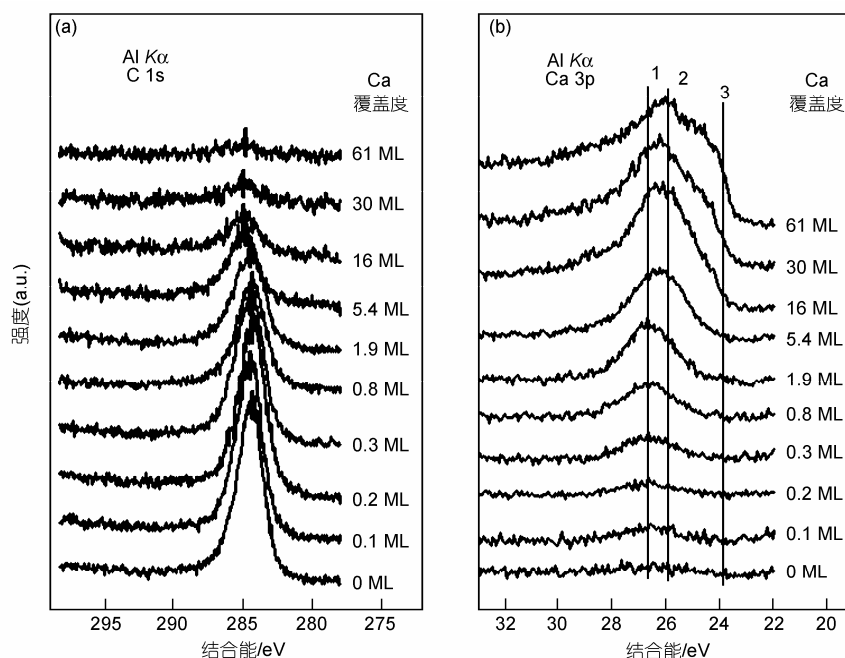


图4 随 Ca 覆盖度的变化, C 1s 峰的变化(a)及 Ca 3p 峰的变化(b)

很常见的^[15,30,31]. 为了更清楚地观察 C 1s 峰的变化, 图 5 给出了 C 1s 峰位置和半高宽随覆盖度的变化, 值得注意的是, 在开始的 1.9 ML 的 Ca 沉积中, C 1s 的位置基本处于 284.6 eV 不动, 但峰的半高宽却从开始的 1.9 eV 增加到 1.9 ML 时的 2.3 eV, 表明在这个过程中 Ca 与 C 之间存在着强烈相互作用, 这与 Fung 报道的结果类似^[20]; 由于没有发生明显的峰移, 所以这种相互作用应该是局域性的. 当覆盖度从 1.9 ML 增加到 5.4 ML, C 峰开始向高结合能侧移动, 而半高宽变化不大, 这是 Ca 向聚合物转移电子产生能带弯曲的结果. 从图 4(b)中 Ca 3p 谱的变化可以看出以下几点: 首先, 随着 Ca 覆盖度增加, 谱可以分辨为三个峰, 被依次标为峰“1”、峰“2”和峰“3”, 其结合能分别为 26.6、26.1 和 23.7 eV, 它们分别归属于 Ca 与 C=C 反应、Ca 与苯基的相互作用以及金属相的 Ca.

根据 C 峰的位置和半高宽随 Ca 覆盖度的变化趋势, 结合 Ca 峰的变化及上述提及的 Ca 与 O 的反应, 对整个反应过程作如下解释: 第一阶段, 0~1.9 ML, 沉积的 Ca 除了与 PDHFV 中的 O 反应外, 还优先与 PDHFV 中的 C=C 反应, 生成双 σ 键的环状结构^[32]. 之前, Hon 通过测量 Ca 与 MEH-PPV 的反应热^[33]确定了 C=C 是比苯基更优先的反应位, 这个反应在低覆盖度(<1.9 ML)下 C 1s 峰的半高宽上得到了体现; 与此对应, Ca 3p 谱中峰“1”强度也出现了明显增强, 这应该是来自于 Ca 与 C=C 及 Ca 与 O 反应的共同结果. 鉴于对应的 C 峰未表现出可分辨的双峰结构, 表明 Ca 与 C=C 的反应产物应该是类似 Ca^{2+} 的物种, 这在文献[32]中也有报道. 由于第一阶段反应是局域性的, 所以, 从 Ca 转移的电子并不能自由移动, 这可

能也是这个阶段没有观察到能带弯曲的原因. 第二阶段, 1.9~5.4 ML, C 峰位置向高结合能侧移动, 而 C 峰的半高宽却没有明显变化, 而与此对应的 Ca 3p 谱的峰“2”也开始出现并长大. 这可能意味着随 Ca 覆盖度增加, C=C 逐渐被耗尽, 新沉积的 Ca 开始与苯基发生相互作用, Ca 的电子向 PDHFV 的 LUMO 能级转移, 导致能带弯曲出现. 从 Ca 3p 中可以看出, 峰“2”明显比峰“1”强, 如果认为每个 C=C 基与一个 Ca 原子发生反应, 那么, 与 PF 单体中苯基反应的 Ca 原子数目要多于一个. Sun 等人^[34]用 Moller-Plesset 微扰理论计算了 Ca/PFO 体系中 Ca 与 PFO 的相互作用, 得出每个 PF 单体中的苯基应该与两个 Ca 原子发生反应, 并且这是一个比较强烈的过程, 伴随着 PF 平面结构的破坏. 基于这种理解, 与苯基反应的 Ca 的强度(峰“2”)应该是与 C=C 反应的 Ca 的强度的 2 倍, 考虑到峰“1”中有与 O 反应的 Ca 成分, 所以, 峰“2”比峰“1”稍强是可以理解的. 第三阶段, 5.4 ML~体相, 从图 4(b)可以看出, 这个过程中金属相 Ca 的信号开始出现并增强, 与此同时 C 1s 峰由于受探测深度的限制, 强度逐渐变弱直至不可分辨.

2.3 Ca/PDFHV 界面的电子结构

图 6 给出了随 Ca 覆盖度变化价带谱的演变趋势, 其中图 6(a)显示了二次边截止点的移动, 为便于观察, 谱图根据最高点进行了归一化处理; 图 6(c)给出价带谱费米边附近的细节. 可以看出, 当 PDHFV 上沉积 0.2 ML 的 Ca 时, 二次边向高结合能方向移动了 0.6 eV, 与此同时, HOMO 能级向高结合能方向移动了 0.3 eV, 随着 Ca 覆盖度进一步增加, 二次截止边的位置并没有明显变化, 而 HOMO 特征则变得不可分辨. 另外我们注意到, 中间图的沟槽与二次边截止点的位置变化趋势表现一致.

值得注意的是, 在 Ca 沉积过程中, 并未观察到带隙态的出现, 这一点与 Ca/PFO^[15]有明显不同. 考虑到 PFO 与 PDHFV 化学结构的差异, 除了烷基链(R 基)的长度不同外, PDHFV 单体比 PFO 多了一个乙烯基. 我们推测, 乙烯基的活性与带隙态的缺失应该存在着某种联系. 分析认为, R 基的差异对聚合物的特性影响不大, 而乙烯基的存在会使它与沉积 Ca 原子之间发生强烈反应, 形成乙烯基附近的局域化电子. 同时, 反应引起的胶链会阻止 Ca 原子进一步向聚合物扩散, 从而大大减弱了带隙态的形成.

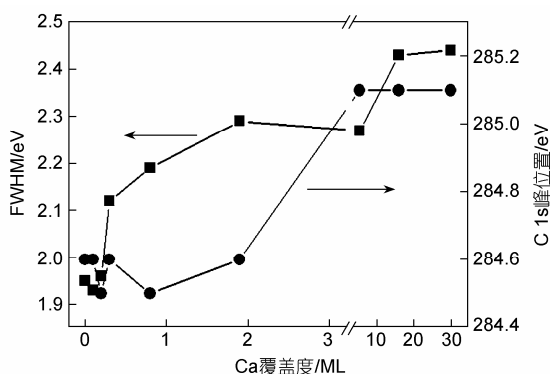


图 5 随 Ca 覆盖度的增加, C 1s 峰位和半高宽的变化

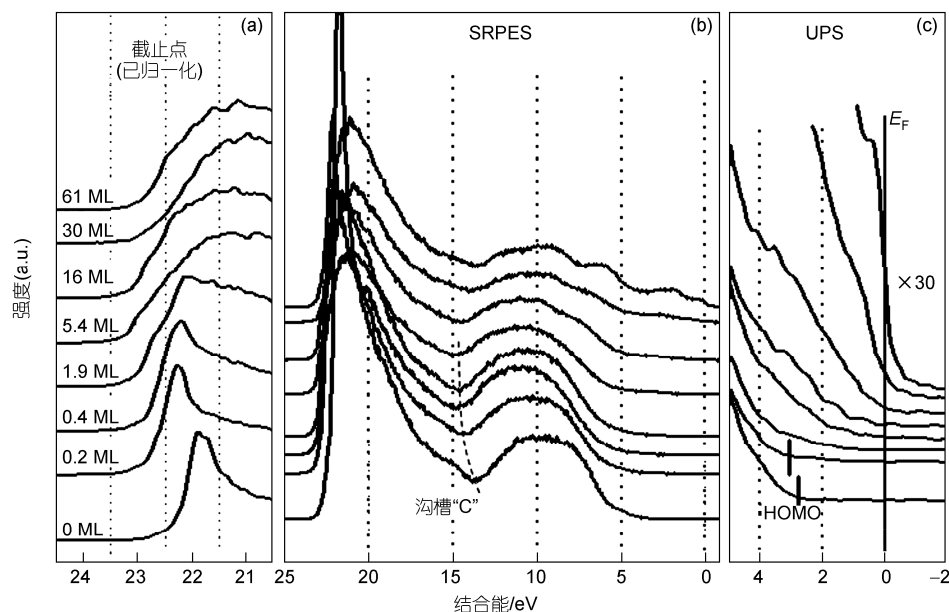


图 6 随 Ca 覆盖度变化 UPS 的变化序列

(a)为二次边随 Ca 覆盖度的变化趋势, 为便于观察二次截止边的移动, 根据二次边最高点进行了归一化处理; (b)为价带和二次边的全谱, 虚线给出了二次边与价带间的最低点(沟槽)的变化; (c)为 HOMO 能级和费米边附近的价带变化, 为便于观察更多细节而放大了 30 倍

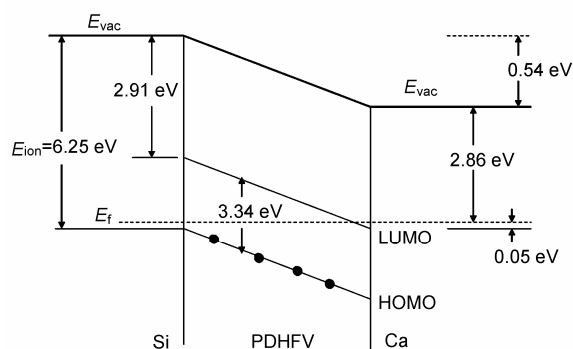


图 7 Ca/PDHFV 界面的能级图

根据清洁 PDHFV 样品的二次截止边位置和 HOMO 边的位置, 我们得到 PDHFV 的电子势(IP)为 6.25 eV, 61 ML 厚 Ca 膜的功函数为 2.86 eV, 这与文献[35]中报道的 2.87 eV 非常接近, 这一方面说明 Ca 的沉积已达到体相态, 另一方面也说明了样品测量过程中荷电效应并不明显. 根据 Jin 等人^[21]提供的 PDHFV

的带隙 3.34 eV, 比较清洁样品与有体相 Ca 覆盖时的样品功函数, 我们给出界面能级排列图(图 7); 由于 Ca 的功函数较低, 我们发现界面没有电子注入势垒, 兼顾到界面没有带隙态的出现, 因此, 这种材料对实现电子的低功耗注入和提高发光效率是非常有利的.

3 结论

在超高真空环境下, 用 XPS 和 SRPES 技术研究了 Ca/PDHFV 的界面形成和化学反应. 发现在 Ca 的初始沉积阶段(<1.9 ML), PDHFV 中吸附的氧从体相向界面处聚集, 并和沉淀的 Ca 发生反应; 同时, C 1s 峰的半高宽从 0.95 eV 增至 2.29 eV, 界面处存在强烈的化学反应并伴随着电荷转移; 随着 Ca 的进一步沉积, Ca 与苯基发生相互作用, 电子由 Ca 注入到聚合物的 LUMO 能级引起能带弯曲, 最后, Ca 的体相态开始形成. 界面没有出现电子注入势垒和明显带隙态, 这对于提高器件的发光效率非常有利.

致谢 感谢朱俊发教授提供的样品和建设性意见; 感谢国家同步辐射实验室表面物理实验站的冯雪飞博士、张文华博士、赵伟硕士等成员在实验上提供的帮助.

参考文献

- 1 Craciun N I, Brondijk J J, Blom P W M. Diffusion-enhanced hole transport in thin polymer light-emitting diodes. *Phys Rev B*, 2008, 77: 035206
- 2 Zhou G, Geng Y H, Cheng Y X, et al. Efficient blue electroluminescence from neutral alcohol-soluble polyfluorenes with aluminum cathode. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 233501
- 3 Lee S H, Yasuda T, Tsutsui T. Charge carrier mobility in blue-green emitting fluorenyl-substituted poly(p-phenylene vinylene)s. *J Appl Phys*, 2004, 95: 3825—3827
- 4 Bradley D. Electroluminescent polymers: Materials, physics and device engineering. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 1996, 1: 789—797
- 5 Liedenbaum C, Croonen Y, van de Weijer P, et al. Low voltage operation of large area polymer LEDs. *Synth Met*, 1997, 91: 109—111
- 6 Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, et al. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 1999, 397: 121—128
- 7 Grice A W, Bradley D D C, Bernius M T, et al. High brightness and efficiency blue light-emitting polymer diodes. *Appl Phys Lett*, 1998, 73: 629—631
- 8 Leclerc M. Polyfluorenes: Twenty years of progress. *J Polym Sci Pol Chem*, 2001, 39: 2867—2873
- 9 Braun D, Heeger A J. Visible-light emission from semiconducting polymer diodes. *Appl Phys Lett*, 1991, 58: 1982—1984
- 10 Braun D, Heeger A J, Kroemer H. Improved efficiency in semiconducting polymer light-emitting-diodes. *J Electron Mater*, 1991, 20: 945—948
- 11 Greenham N C, Moratti S C, Bradley D D C, et al. Efficient light-emitting-diodes based on polymers with high electron-affinities. *Nature*, 1993, 365: 628—630
- 12 Gong X O, Iyer P K, Moses D, et al. Stabilized blue emission from polyfluorene-based light-emitting diodes: Elimination of fluorenone defects. *Adv Funct Mater*, 2003, 13: 325—330
- 13 Broms P, Birgersson J, Johansson N, et al. Calcium electrodes in polymer LEDs. *Synth Met*, 1995, 74: 179—181
- 14 Andersson G G, de Jong M P, Janssen F J J, et al. Influence of a partially oxidized calcium cathode on the performance of polymeric light emitting diodes. *J Appl Phys*, 2001, 90: 1376—1382
- 15 Liao L S, Cheng L F, Fung M K, et al. Interface formation between poly(9,9-dioctylfluorene) and Ca electrode investigated using photoelectron spectroscopy. *Chem Phys Lett*, 2000, 325: 405—410
- 16 Sun S L, Lin C S, Zhang R Q, et al. Calcium/poly(9,9-dioctylfluorene) interaction: A theoretical study. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 12868—12873
- 17 Osikowicz W, Murdey R, Giles M, et al. Electronic structure of a novel alkylidene fluorene polymer in the pristine state. *Chem Phys Lett*, 2004, 385: 184—188
- 18 Choong V E, Park Y, Gao Y, et al. Effects of Al, Ag, and Ca on luminescence of organic materials. *J Vac Sci Tech A*, 1997, 15: 1745—1749
- 19 Park Y, Choong V E, Hsieh B R, et al. Gap-state induced photoluminescence quenching of phenylene vinylene oligomer and its recovery by oxidation. *Phys Rev Lett*, 1997, 78: 3955—3958
- 20 Fung M K, Lai S L, Bao S N, et al. Interface between poly(9,9-dioctylfluorene) and alkali metals: Cesium, potassium, sodium, and lithium. *J Vac Sci Tech A*, 2002, 20: 911—918
- 21 Jin S H, Kang S Y, Kim M Y, et al. Synthesis and electroluminescence properties of poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-vinylene) derivatives for light-emitting display. *Macromolecules*, 2003, 36: 3841—3847
- 22 Zou C W, Sun B, Zhang W H, et al. Commissioning of a new beamline and station for ARPES at NSRL. *Nucl Instrum Meth A*, 2005, 548: 574—581
- 23 Ling Q D, Li S, Kang E T, et al. Interface formation between the Al electrode and poly[2,7-(9,9-dihexylfluorene)-co-alt-2,5-(decylthiophene)] (PFT) investigated in situ by XPS. *Appl Surf Sci*, 2002, 199: 74—82
- 24 Xing K Z, Johansson N. Photo-oxidation of poly(p-phenylenevinylene). *Adv Mater*, 1997, 9: 1027—1031
- 25 Gao Y, Park K T, Hsieh B R. Interface formation of Ca with poly(p-phenylene vinylene). *J Appl Phys*, 1993, 73: 7894—7899
- 26 赵伟, 郭玉献, 冯雪飞, 等. Ca 与共轭聚合物 P3HT 界面处的电子结构和化学反应. *科学通报*, 2009, 54: 1154—1158
- 27 Lopez G P, Castner D G, Ratner B D. Xps O 1s binding-energies for polymers containing hydroxyl, ether, ketone and ester groups. *Surf Interface Anal*, 1991, 17: 267—272
- 28 Nguyen T P, Mansot J L. Metal-oxygen-carbon interaction in the poly(p-phenylene vinylene)-aluminum system: A study by analytical transmission electron microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films*, 1996, 283: 135—139
- 29 Ling Q D, Li S, Kang E T, et al. *In situ* interfacial analysis of evaporated potassium on the electroluminescent fluorene-thiophene co-polymer. *Surf Interface Anal*, 2002, 33: 552—558

- 30 Greczynski G, Salaneck W R, Fahlman M. An experimental study of poly(9,9-dioctyl-fluorene) and its interfaces with Al, LiF and CsF. *Appl Surf Sci*, 2001, 175: 319—325
- 31 Ettedgui E, Razafitrimo H, Gao Y, et al. Schottky barrier formation at the Ca/poly(p-phenylene vinylene) interface and its role in tunneling at the interface. *Synth Met*, 1996, 78: 247—252
- 32 Dannelun P, Fahlman M, Fauquet C, et al. Interface formation between poly(2,5-diheptyl-p-phenylenevinylene) and calcium—Implications for light-emitting-diodes. *Synth Met*, 1994, 67: 133—136
- 33 Hon S S, Richter J, Stuckless J T. A calorimetric study of the heat of reaction of calcium atoms with the vinylene group of MEH-PPV. *Chem Phys Lett*, 2004, 385: 92—95
- 34 Sun S L, Zhang R Q. The mechanism of strong calcium-poly(9,9-dioctylfluorene) interaction. *Chem Phys Lett*, 2005, 407: 139—142
- 35 Uijtewaal M A, de Wijs G A, de Groot R A. Low work function of the (1000) Ca₂N surface. *J Appl Phys*, 2004, 96: 1751—1753

Interface formation and chemical reaction between poly(9,9-di-n-hexylfluorenyl-2,7-vinylene) and Ca electrode

GUO YuXian^{1,2}, ZHANG XueYong¹, LI YiBao¹ & GUO Zheng¹

¹ Department of Mathematics & Physics, Anhui University of Architecture, Hefei 230022, China;

² National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China

Conjugated polymer films (poly(9,9-di-n-hexylfluorenyl-2,7-vinylene), PDHFV) are prepared using spin-coating techniques. Synchrotron radiation photoemission spectroscopy (SRPES) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) are employed to investigate the interface formation and chemical reaction during *in situ* thermal evaporation of calcium on PDHFV films. In the initial 1.9 ML Ca deposition, the migration of bulk-absorbed oxygen to the surface occurs in response to the deposition of Ca onto PDHFV, and reacts with Ca atoms to form a layer of metal oxide at the Ca/PDHFV interface; meanwhile, Ca strongly reacts with C atoms of PDHFV accompanying immediate charge transfer, which is evidenced by increasing FWHM of C 1s peak and sharp decrease in work function values. All the above should attribute to the chemical reaction between Ca atoms and vinylene double bond. As the coverage of Ca increases from 1.9 ML to 5.4 ML, the main interactions occur between Ca and C atoms at phenyl site, accompanying with the moving of C 1s peak to high binding energy side. In the whole deposition course, no electron injection barrier and obvious gap states are found. By comparing with Ca/poly(9,9-dioctylfluorene) interface, we conclude that, the induction of vinylene double bond during initial deposition results in a stronger interface reaction and effective elimination of gap states, which is beneficial to improving the electroluminescence properties and the stability of interface.

calcium, PDHFV, synchrotron radiation photoemission, XPS, interface, electronic structure

doi: 10.1360/972010-1409