

# 茈 四 甲 酸 二 酐 在 Au(111) 表 面 的 取 向 生 长 及 电 子 结 构 研 究 \*

曹 亮 张 文 华 陈 铁 铤 韩 玉 岩 徐 法 强<sup>†</sup> 朱 俊 发 闫 文 盛 许 杨 王 峰

(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)

(2009 年 5 月 18 日收到;2009 年 6 月 3 日收到修改稿)

利用 X 射线光电子能谱(XPS),同步辐射紫外光电子能谱(SRUPS),近边 X 射线吸收精细结构(NEXAFS)以及原子力显微镜(AFM)等技术研究了茈四甲酸二酐(PTCDA)与 Au(111)的界面电子结构、PTCDA 分子取向及有机薄膜的表面形貌. SRUPS 价带谱显示,伴随 PTCDA 分子的微量沉积(0.5 ML),位于费米能级附近 Au 的表面电子态迅速消失,但却观察不到明显的界面杂化态,这说明 PTCDA 分子和 Au(111)界面间存在弱电子传输过程,但并没有发生明显的化学反应. 角分辨 NEXAFS 以及 SRUPS 结果证明 PTCDA 分子是平铺在衬底表面. 根据 Au 4f<sub>7/2</sub> 和 C 1s 峰积分强度随薄膜厚度的变化以及 AFM 图像可知,PTCDA 分子在 Au(111)表面是一种典型的 Stranski-Krastanov 生长模式,即先层状生长,再岛状生长,并且在层状生长到岛状生长的转变过程中,存在有机分子的去润湿过程.

**关键词:** 同步辐射光电子能谱, 近边 X 射线吸收精细结构, 界面结构, 分子取向

**PACC:** 3365, 7870D, 6790, 6150J

## 1. 引 言

近年来,有机半导体材料由于其自身优良的性能而受到广泛的关注和研究. 有机半导体材料以有机发光二极管(OLED)、有机场效应管(OFET)等器件形式在有机平板显示器、有机太阳能电池等领域的应用研究,使有机电子学得到了长足的发展<sup>[1,2]</sup>.

众所周知,有机半导体器件中都存在有机层与电极层的界面问题,并且界面的性质直接决定着器件的性能,其具体表现有两个方面. 其一,有机分子在衬底表面的结构和形态对界面的电学和光学性能有重要影响. 对于异质结的生长而言,要想得到没有缺陷的表面,即理想的取向生长,需要最佳的生长条件,包括衬底表面粗糙度、衬底结晶性、沉积速率、衬底温度以及衬底与有机分子的作用等<sup>[3]</sup>. 这是因为有机材料二维单胞的晶胞常数在 nm 量级,远大于无机材料的晶格周期(一般为几 Å)<sup>[4]</sup>,再加上分子与分子之间的相互作用具有各向异性、不同材料热膨胀系数的差异等,使得有机分子容易

在衬底表面杂乱无章地排列,这严重影响了有机材料的应用. 例如,界面间电荷的注入以及其在薄膜中的传导就容易受到晶界、缺陷以及相邻分子间跳跃势垒的影响. 除此以外,激子非辐射衰变通道、陷阱、传递散射中心等也会随着分子取向、几何结构及薄膜形态的变化而变化,从而导致界面光学性能的变化. 其二,有机分子与衬底材料之间的电子耦合严重影响界面的电学性能. 对于有机光电器件,电子和空穴分别从阴极和阳极注入,因此,降低有机/金属界面电荷注入的势垒能有效提高器件的性能. 例如,分子与衬底之间的电荷转移方向和时间,偶极的大小和方向,电子占据态与非占据态的结合能位置,界面能级排列以及 Schottky 势垒等,都决定着界面之间的电荷注入效率,从而影响有机电子器件的性能<sup>[5]</sup>.

由此可见,有机器件中的界面性能对器件起着决定性的作用. 然而,由于有机分子在表面取向、构型等方面的多变性,人们对界面的性质对半导体器件性能的影响机理了解得还不够透彻. 因此,研究有机半导体与金属界面的形成过程、相互作用、电

\* 国家自然科学基金(批准号:10505019,10775126)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: fqxu@ustc.edu.cn

子性质以及界面能级排列,对于了解界面载流子从电极向有机层的注入过程,从而设计性能更优异的有机半导体器件有着重要意义.

茈四甲酸二酐(PTCDA)是典型的有机半导体材料之一,分子式为  $C_{24}O_8H_6$ ,分子结构如图 1 所示,具有茈核心和两个酸酐官能团,为大  $\pi$  型共扼分子. PTCDA 分子具有突出的光电性能,它是一种宽带隙 p 型有机半导体材料,价带和第一紧束缚导带之间的能量是 2.2 eV. PTCDA 分子可以同  $Ag^{[6]}$ ,  $Al, In, Ti, Sn^{[7]}$  等衬底发生反应, LUMO 态被电子部分占有而形成界面杂化态,从而降低空穴注入势垒. 同时, PTCDA 材料还具有其他特性,例如,在室温下, PTCDA 饱和蒸气压很小,蒸发温度低,具有高温稳定性,在 180℃ 以下不分解等<sup>[8]</sup>. 除此以外,利用有机分子束外延(OMBE)方法,这种材料能在很多衬底上实现有序沉积,例如 HOPG<sup>[2]</sup>,  $Ag^{[9]}$  以及  $CuPc^{[10]}$ , 结晶相为本体  $\alpha$  和  $\beta$  相. 大多数衬底上, PTCDA 分子是平铺的,表面为 (102) 面,即平面 PTCDA 分子平躺在衬底表面,排列成“人”字形<sup>[2]</sup>. 正是由于这些特性,近年来 PTCDA 材料得到广泛关注和深入的研究.

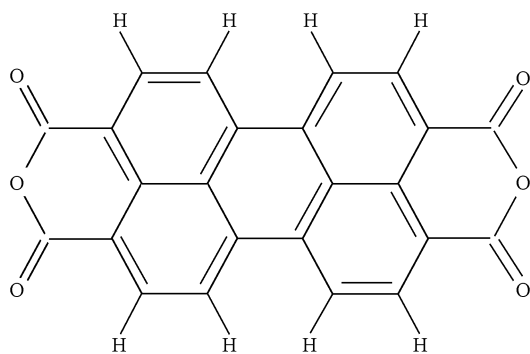


图 1 PTCDA 分子结构

本文以金做衬底材料,用 OMBE 方法在衬底表面沉积 PTCDA 薄膜,利用同步辐射相关技术及原子力显微镜等对界面电子结构、PTCDA 分子在表面的生长、分子的排列以及有机薄膜的表面形貌等方面进行了系统的研究.

## 2. 实 验

光电子能谱(PES)实验在国家同步辐射实验室表面物理实验站进行<sup>[11]</sup>. 该实验站包括三个超高真空室——分析室、生长室、预处理室. 生长室静态

压强低于  $10^{-9}$  mbar ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ ),可实现样品的原位生长. 分析室静态压强低于  $10^{-10}$  mbar,配有 VG ARPUPS10 型角分辨半球能量分析器和 Mg/Al 双阳极靶 X 射线源. 表面物理光束线提供 10—200 eV 范围内连续可调的光子能量. 系统总能量分辨率约为 100 m eV<sup>[12]</sup>. Au(111)衬底的制备,有机小分子 PTCDA 的沉积,同步辐射光电子能谱(SRUPS)和 X 射线光电子能谱(XPS)的测量是在表面物理实验站原位完成.

近边 X 射线吸收精细结构(NEXAFS)测量在 X 射线磁圆二色(XMCD)实验站进行. XMCD 站光束线提供能量范围为 100—1000 eV 的单色化软 X 射线,在光子能量为 1000 eV 时,其能量分辨本领( $E/\Delta E$ ,  $E$  为光子能量,  $\Delta E$  为单色器线宽)可达到 1000,相应的光子通量  $\geq 10^8$  photon/s,线偏振软 X 射线的偏振度  $\geq 60\%$ ,其入射光相对于样品表面法线方向变化角度为  $0^\circ$ — $40^\circ$ ,吸收谱测量采用全电子产额(total electron yield, TEY)模式,扫描步长为 0.2 eV.

在大气环境下,采用非接触模式对样品进行 AMF 的测量.

本实验选择金作为衬底,主要是因为金作为电极材料得到广泛的应用,同时,我们在新解理的云母表面外延生长有序的金单晶膜,大大降低实验成本. 首先将新解理的云母进行退火处理,蒸镀约 100 nm 厚的 Au(99.99%)薄膜,然后将样品在 330℃ 温度下退火约 1 h,即得到 Au(111)面. 以此为衬底材料,在室温下,用 OMBE 方法逐步沉积 PTCDA,蒸发速率约为 2 ML/min,蒸发速率用石英晶体振动测厚仪测定. 每一步蒸发完成后,均对样品进行 XPS 和 SRUPS 测试.

本文中,所有测量均在室温下完成. 对于 SRUPS,我们以 Au 费米边位置作为结合能零点. 使用 XPSPEAK 软件对 XPS 谱峰进行 Shirley 本底扣除和拟合处理,谱峰积分强度均是扣除 Shirley 本底之后的拟合值. 根据文献<sup>[13]</sup>,1 ML 的 PTCDA 分子层厚度约为 3.22 Å.

## 3. 结果与讨论

### 3.1. PTCDA/Au 界面电子结构

图 2 为不同 PTCDA 沉积厚度时, PTCDA/Au(111)界面的 SRUPS 图,光子能量为 28 eV,入射光与样品表面法线的夹角是  $45^\circ$ ,能量分析器采集正出射

的光电子,图 2(b)为费米能级附近区域的放大图。

从图 2(a)中可以看出,Au 清洁谱清晰地显示出衬底价带结构的特征. 在结合能为 2—7 eV 之间的谱峰来自于 Au 5d 电子带. 费米能级附近位于  $\sim 0.47$  eV 处的峰为 Au(111) 的 Shockley 型表面态. 随着薄膜的沉积,Au 5d 特征峰的强度逐渐降低,当薄膜厚度达到 2 ML 时,谱图表现出 PTCDA 分子价带特征. 随着沉积量的进一步增加,其价带结构特征逐渐清晰,A,B,C,D 为其四个典型的特征峰. 其中 A 峰为 HOMO 能级,位于费米能级以下  $\sim 2.5$  eV 处,来源于 PTCDA 分子中茈核心部分的  $\pi p$  轨道. 对于 PTCDA 有机分子来说,这个特征峰结合能的位置不随金属衬底材料的变化而变化<sup>[14]</sup>;B 峰结合能

约为 4.0 eV,属于 O 2p 轨道中的  $\pi p$  轨道;C 峰位于费米能级以下  $\sim 4.7$  eV 处,来源于 C=O 官能团中 O 2p 的反键态  $n_{\pi^*}(\text{O})$  轨道<sup>[15]</sup>;D 峰结合能约为 6.0 eV,为  $\pi p$  和  $n_{\pi^*}(\text{O})$  轨道的卷积. 从 A,C,D 三个能级结合能位置不随 PTCDA 厚度的变化而变化这一现象判断,界面能带弯曲可以忽略. 而 B 峰在薄膜厚度  $> 2$  ML 时,向高结合能方向移动,这主要是由于受 Au 5d 电子态的影响造成的. 这两个能级卷积在一起,薄膜厚度增大后,Au 5d 态强度逐渐减弱,B 峰的强度则逐渐增大. 0.5 ML 薄膜的 SRUPS 显示,在 Au 5d 态低结合能部分有拖尾现象,表明表面态与 PTCDA 共轭  $\pi$  键存在相互作用,即有电子从 Au 表面转移到 PTCDA 分子  $\pi$  轨道.

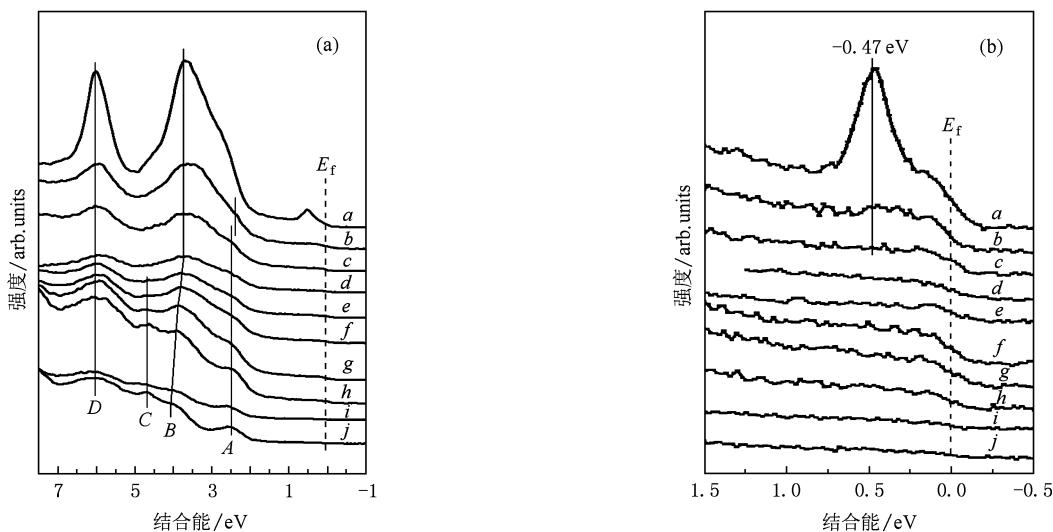


图 2 PTCDA 分子与 Au(111)/云母界面形成过程中的 UPS (a) 价带谱结构 (b) 费米能级附近电子态的放大图 (激发光子能量为 28 eV, 样品加 -10 V 偏压. PTCDA 膜厚为  $a=0$ ;  $b=0.5$ ;  $c=1$ ;  $d=2$ ;  $e=3$ ;  $f=4.5$ ;  $g=6.2$ ;  $h=9.3$ ;  $i=12.4$ ;  $j=18.6$ , 单位 ML)

从(b)图中我们可以清楚地看到,当 0.5 ML 的 PTCDA 分子沉积到 Au 表面时,Au 的表面态迅速消失. 这与文献[16]中的 UPS 实验结果有所不同. 文献中 Mendez 等人 Au(111) 表面沉积了 1.5 ML 的 PTCDA 分子后,仍可见表面态的存在,据此推断界面间不存在化学反应. 造成本实验结果与文献差异的原因可能是 1) Au(111) 衬底的表面活性不同,导致其与 PTCDA 分子相互作用的差异. 文献使用 Au(111) 单晶,本实验中使用新生长的 Au(111),其表面活性要高于处理过的 Au(111) 单晶面;2) 有机分子在 Au(111) 衬底表面的实际覆盖度不同,文献中,吸附物可能未完全覆盖衬底表面,则衬底的信号会在薄膜 UPS 谱中出现. 从(b)图中还可以看出,虽然表面态消失,但却观察不到明显的界面杂

化态,说明 PTCDA 和 Au(111) 界面间存在较弱的电子传输过程,与文献[17]结果相似. 文献中观察到功函数的变化显示有弱化学反应发生,但同样观察不到界面态. 为了区别其与物理吸附和化学吸附的差别, Koch 等人使用“软”化学吸附过程描述 PTCDA 分子在 Au(111) 表面的吸附. XPS 测量结果(未示出)表明,界面形成过程中 Au 4f 的峰型没有变化,也没发现新的碳或氧物种,说明 PTCDA 分子与 Au(111) 表面之间也是弱化学反应,或是与文献相似的“软”化学反应. 随着 PTCDA 沉积量的增加,费米能级特征并没有消失. 根据文献[16],费米能级主要来自于衬底,并不是 PTCDA 的金属化.

角度分布对光电子的初态波函数、分子取向和分子间结构非常敏感,因此,可以通过分析角分辨

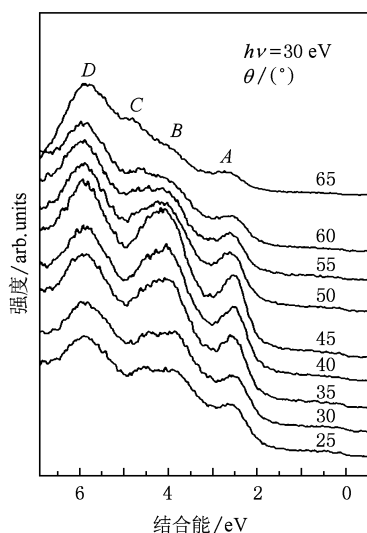


图3 9.3 ML厚 PTCDA/Au(111)薄膜的角分辨 SRUPS 谱

光电子能谱来判断分子取向的信息<sup>[4]</sup>. Azuma 等人在 MoS<sub>2</sub> 表面沉积一定厚度的 PTCDA 薄膜,发现 UPS 中 HOMO 能级及 n<sub>||</sub>(O) 态峰强度与出射角度具有相反的角度依赖性,且符合分子平铺的计算结构. 因此,判断分子平铺在衬底表面<sup>[15]</sup>. 图 3 为 9.3 ML 厚 PTCDA 薄膜的角分辨 SRUPS 谱,光子能量为 30 eV,同步光垂直入射,图中所示发射角( $\theta$ )为分析器相对于样品法线的夹角. 从图中分辨出四个 PTCDA 分子的特征峰(A—D).  $\theta = 25^\circ$ 时,其结合能分别为  $\sim 2.5$  eV,  $\sim 4.0$  eV,  $\sim 4.7$  eV 和  $\sim 6.0$  eV. 它们全部具有角度依赖性. 其中 A, B 和 D 三个峰强度的最大值均出现在  $\theta = 40^\circ$ — $45^\circ$ . B 峰在  $\theta$  比较大时,几乎消失. 根据价带分析结果,它们主要来源于  $\pi$  轨道. 而 C 峰与其他三个峰的角度依赖性不同,只有在发射角大时可见. 这主要是因为 B 峰和 C 峰交叠在一起,发射角小时,很难分辨,而在大发射角时, B 峰光电子的电离截面降低,强度变弱, C 峰光电子的电离截面增大,相对增强. 这种强度随角度变化的差异是由于 C 峰的本质决定的, C 峰属于 C=O 官能团中 O 2p 的 n<sub>||</sub>(O) 轨道,而其他三个峰却属于  $\pi$  轨道,这两种轨道是相互垂直的,因此具有相反的角度依赖性. 光发射强度的角度依赖性是由于分子轨道的方向性决定的,因此,通过角分辨 SRUPS 可以初步判断 PTCDA 分子平铺在衬底表面.

### 3.2. PTCDA 在 Au(111) 表面的生长模式

薄膜生长模式一般是通过分析衬底信号强度

随薄膜沉积厚度的变化来获得. 通常,对于均匀沉积的薄膜,衬底信号的强度指数衰减,而对于岛状生长,衬底信号的强度为线性衰减<sup>[18]</sup>. 图 4 中的两条曲线分别表示 PTCDA 分子沉积过程中来自衬底的信号 Au 4f<sub>7/2</sub> 和来自薄膜的信号 C 1s 积分强度随薄膜厚度的变化,谱峰强度扣除了同步光衰减造成的影响. Au 4f<sub>7/2</sub> 和 C 1s 的强度分别以清洁衬底和 18.6 ML 薄膜时的强度归一化. 从图中可以看出,在沉积厚度为 0—2 ML 时, Au 4f<sub>7/2</sub> 峰的强度衰减的很快,符合层状生长的规律. 但在 2—6.2 ML 时,强度有所增强. 之后,随着沉积厚度的增加,其强度慢慢降低,符合岛状生长的规律. 该结果表明, PTCDA 分子在 Au 表面先层状生长,再岛状生长,即符合 Stranski-Krastanov (SK) 生长模式,其层状生长的厚度约为 2 ML,在 2—6.2 ML 之间存在生长模式的转换. 从图 4 中还可以看出, C 1s 芯能级峰积分强度随薄膜厚度增加而增强的趋势同样佐证 SK 生长模式. 薄膜费米能级强度随薄膜厚度变化而变化的趋势(见图 2(b))与 Au 4f<sub>7/2</sub> 峰强度的变化一致,进一步说明此特征主要来自于衬底 Au.

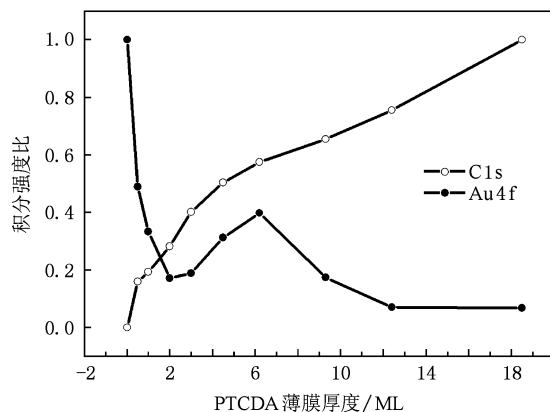


图4 Au 2f<sub>7/2</sub> 和 C 1s 峰积分强度随 PTCDA 薄膜厚度的变化, Au 4f<sub>7/2</sub> 和 C 1s 的强度分别以清洁衬底和 18.6 ML 薄膜时的强度归一化

有机分子不同于单个原子,在沉积的过程中易于出现应力<sup>[19]</sup>. 如前所述,由角分辨 SRUPS 可以初步判断 PTCDA 分子平铺在 Au(111) 衬底表面,这样的结构导致第一层有机层与 Au 衬底之间的相互作用主要是 PTCDA 分子共轭  $\pi$  键与 Au 表面态的弱化学反应,致使 Au 表面态的迅速消失. 而在有机层内, PTCDA 分子 C=O 中的 O 与相邻分子 C—H 键中的 H 形成氢键,导致有机分子铺满衬底表面,所以第一层分子可以完全覆盖 Au 表面. 而第一层与

第二层之间的相互作用主要是有机分子层与层之间共轭  $\pi$  键的交叠<sup>[6]</sup>. 第一层和第二层之间两种层层相互作用的差异导致分子间存在应力, 之后沉积的有机分子与已沉积的分子之间的弱的相互作用使得分子呈岛状生长, 以便释放残余应力. 根据 9.3 ML 时的角分辨 SRUPS 结果, 由于分子间氢键的作用, 同样使得分子在岛内取向生长. 因此, 我们可以判断, PTCDA 分子平铺在衬底表面的结构不随生长模式的改变而改变.

### 3.3. PTCDA 分子在 Au(111) 表面的排列取向

角分辨 SRUPS 仅能粗略的判断共轭分子在表面的排列结构, 因此, 对于有倾斜角的分子排列, 它是分辨不出来的. 而角分辨 NEXAFS 却可以做到, 利用线偏振的同步辐射光源, 通过测量平面型分子  $\pi$  电子的共振吸收强度与光电场矢量相对于分子平面角度的关系, 可以精确地测定分子的取向<sup>[20]</sup>.

NEXAFS 用于探测分子中特定元素芯能级电子, 如 C, O 或者 N 原子 K 壳层电子, 到分子非占有态能级 ( $\pi^*$  或者  $\sigma^*$  轨道) 的共振吸收跃迁. 理论上讲, 对于具有线偏振性的同步光而言, 当电场矢量  $E$  平行于分子轨道方向时, 所激发的芯能级电子到相应  $\pi^*$  或者  $\sigma^*$  轨道的吸收跃迁就会产生强烈的共振效应; 相反, 当电场矢量方向垂直于分子轨道方向时, 对应的吸收跃迁就被禁阻, 吸收峰就会消失<sup>[21]</sup>. 对于平面分子 PTCDA,  $\pi$  轨道方向垂直于分子平面,  $\sigma$  轨道方向平行于分子平面. 所以, 通过角分辨 NEXAFS 可以有效判断 PTCDA 分子在 Au(111) 衬底表面的取向情况.

图 5(a) 为厚度约为 18.6 ML 的 PTCDA 薄膜沉积在 Au(111)/云母表面后的角分辨 C 元素 K 边 NEXAFS 谱. 相对于样品法线方向, 光的入射角度 ( $\theta$ ) 分别为  $0^\circ$ ,  $20^\circ$  和  $40^\circ$ . 为清晰可见, 将  $\pi^*$  共振区域放大后示于图 5(b). 根据 Umbach 等人的报道<sup>[22,23]</sup>, 光子能量在 283 eV 到 290 eV 范围内出现的四个尖峰分别对应于不同化学环境碳原子 1s 芯能级到非占有态  $\pi^*$  轨道的共振跃迁. 峰 A (283.8 eV) 对应于 PTCDA 分子中茈核心碳原子 1s 芯能级电子到 LUMO 的跃迁; 峰 B (285.2 eV) 强度最强, 对应于茈核心碳原子 1s 芯能级电子到 LUMO + 1—LUMO + 3 的跃迁; 峰 C<sub>1</sub> (287.3 eV) 和峰 C<sub>2</sub> (288 eV) 分别对应于酸酐官能团中 C 1s 能级电子到 LUMO 和 LUMO + 1—LUMO + 3 的跃迁. 在 XPS 谱

(未示出) 中, 酸酐官能团中 C 1s 的结合能高于茈核心 C 1s 的结合能 3.5 eV 左右, 这与 A 峰和 C<sub>1</sub> 峰的能量差相近, 由此可以进一步确认 C 峰来源于酸酐官能团中 C 1s 的共振吸收. 理论上讲, 对于平面分子 PTCDA 而言, 当分子平躺在衬底表面时,  $\pi^*$  共振吸收峰强度在掠入射时最强, 因为此时线偏振同步光的电场矢量  $E$  平行于  $\pi$  轨道方向, 由 C 1s 到  $\pi^*$  分子轨道的电子跃迁概率最大; 而  $\sigma^*$  共振峰强度在垂直入射时最强<sup>[15]</sup>. 由图 5 可见, 随着入射光角度的减小, 对应于  $\pi^*$  轨道共振吸收峰的强度单调衰减. 在  $\theta = 0^\circ$  时, 峰 A、峰 B 及峰 C<sub>1</sub> 与峰 C<sub>2</sub> 已难以分辨, 且强度已经很弱. 而  $\sigma^*$  轨道共振吸收峰强度随着入射光角度的变化正好相反. 该结果表明, 室温条件下沉积的 PTCDA 有机分子平铺在 Au(111) 衬底表面.

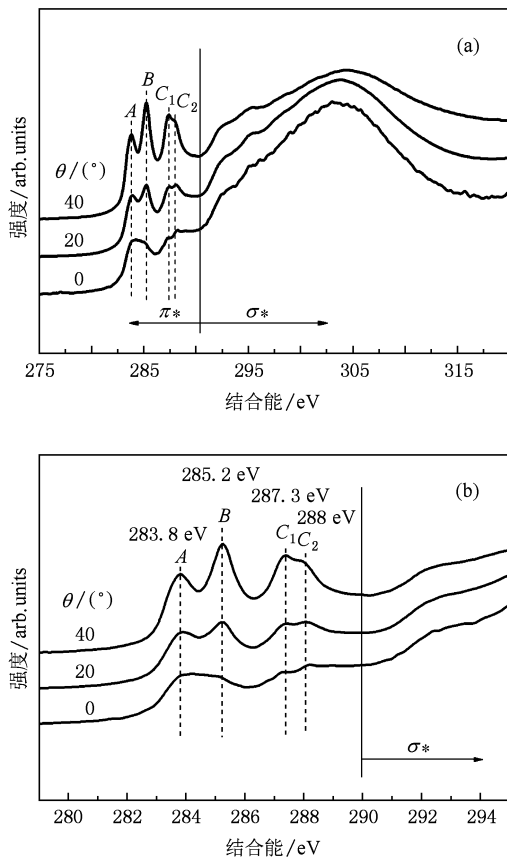


图 5 (a) 18.6 ML 厚 PTCDA 薄膜的 C-K 边角分辨 NEXAFS 谱; (b)  $\pi^*$  共振区域的放大图

图 6(a) 为另一厚度约为 9.3 ML 的 PTCDA 薄膜沉积在 Au(111)/云母表面后的 C-K 边角分辨 NEXAFS 谱图, (b) 图为  $\pi^*$  共振区域放大图. 该样品除了薄膜厚度与上述样品不同外, 在室温沉积

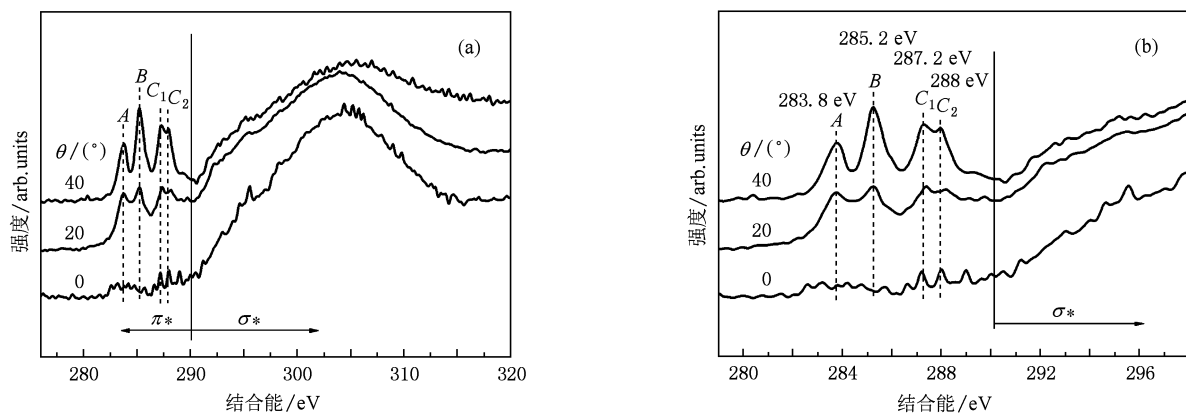


图 6 (a) 9.3 ML 厚 PTCDA 薄膜的 C-K 边 NEXAFS 谱, (b)  $\pi^*$  共振区域的放大图

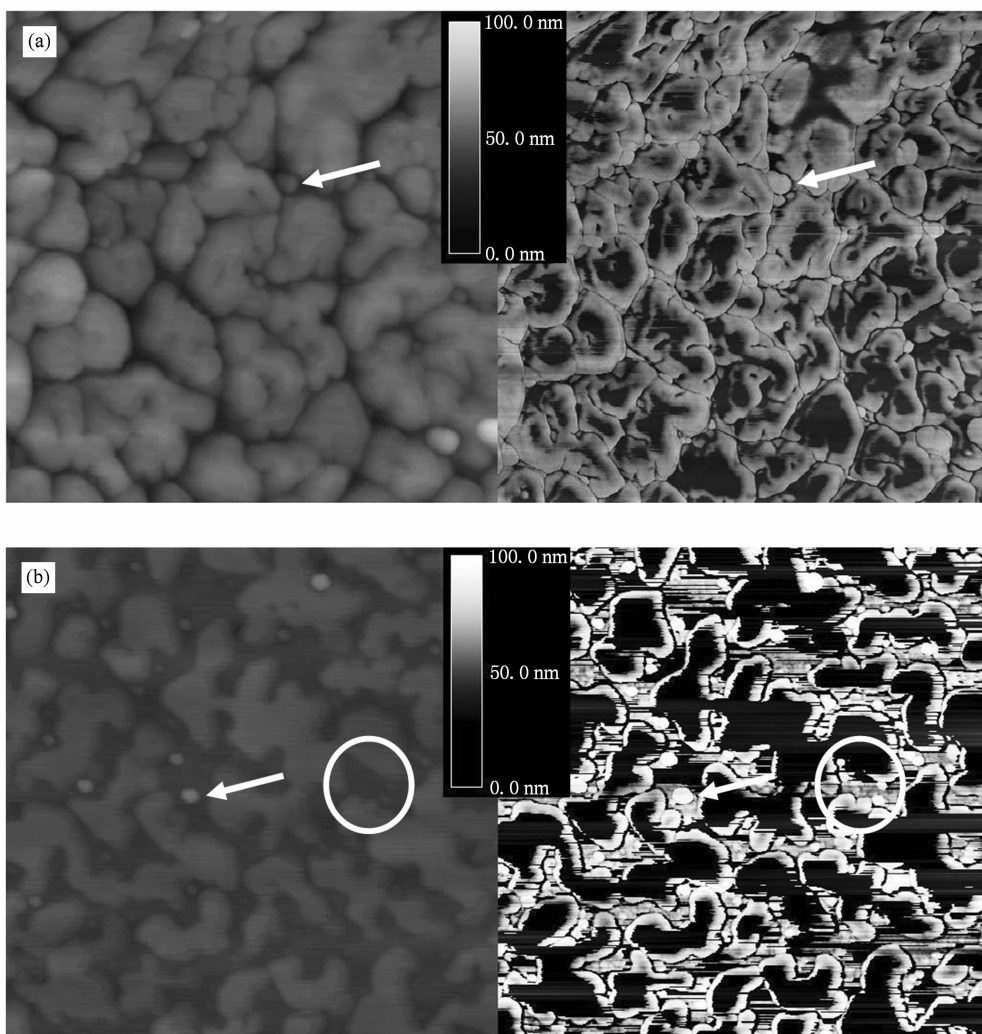


图 7 (a) 18.6 ML, (b) 9.3 ML 厚 PTCDA/Au(111) 样品的 AFM 图. 两图中左侧均为高度图, 右侧为相图. 图像尺寸为  $1.5 \mu\text{m} \times 1.5 \mu\text{m}$ .

之后又被冷却至  $-100^\circ\text{C}$ , 并保持一段时间, 然后再转移到超高真空室进行 NEXAFS 测量. 从图中可以

看出, 当  $\theta = 40^\circ$  时, 283 eV—290 eV 光子能量范围之内可以分辨出四个尖锐的  $\pi^*$  共振吸收峰. 随着

入射光角度的减小, 它们的强度迅速衰减. 在  $\theta = 0^\circ$  时, 几乎完全消失. 而  $\sigma^*$  轨道共振吸收峰强度随着入射光角度的减小而增强. 因此可以判断, 薄膜较薄时, PTCDA 分子严格平铺在 Au(111) 衬底表面, 其分子平面平行于衬底表面, 而且薄膜的质量较高. 这说明薄膜的厚度对 PTCDA 分子的有序排列有一定的影响. 根据 Forrest 等人<sup>[24]</sup> 的实验结果, 虽然 PTCDA 分子在 Au(111) 表面的有序沉积是热力学控制过程, 但动力学也起到很大的作用, 分子一旦沉积到金属表面, 扩散势垒就很高, 很难逾越. 因此, 扩散只在沉积过程中进行, 薄膜形成之后的低温处理不能在本质上改变分子的排列方式. 由此推断, 低温处理并不是造成 9.3 ML 厚样品有序性好的主要原因.

### 3.4. PTCDA 薄膜的表面形貌

图 7 所示的是在大气环境下测量的 18.6 ML (a) 和 9.3 ML (b) 厚 PTCDA 薄膜样品表面的 AFM 图. 从图中可以看出, 两种薄膜表面都存在明显的岛状结构, 符合 SK 的生长模型. 18.6 ML 厚样品的 RMS 粗糙度是 6.505 nm, 岛的直径在 80—200 nm 之间. 9.3 ML 厚样品的 RMS 粗糙度是 2.114 nm, 岛的直径在 30—300 nm 之间. 比较二者的 RMS 粗糙度可知, 薄膜厚度越薄, 薄膜晶体质量越高.

从两个高度图中均可以看到类平顶的岛, 岛周围是谷, 这与 Forrest 等人描述的形态相同<sup>[24]</sup>. 这些岛的形状是不规则的, 但是它们在衬底表面的分布是均匀的. 两个相图中也可以看见这些小岛, 如图 7 (a) 右图中箭头所示、图 7 (b) 右图中箭头所示及圆圈内区域. 这些岛有的能在高度图中分辨得出来 (箭头所示), 有的不能在高度图分辨 (圆圈内区

域). Johansson 等人在 Si(001)  $2 \times 1$ -H 表面沉积 PTCDA 分子时, 也发现类似的小岛, 并认为, 和大岛及岛间的平滑区域相比, 这些岛具有不同的力学性能<sup>[25]</sup>. 由于这些小岛与大岛之间都有很深的沟壑, 因此可以判断, 这些小岛并不是晶核所在. 它们与大岛有不同的形成机理, 是在层层生长的分子沉积之后经去润湿形成的. 这也充分说明为什么 Au  $4f_{7/2}$  的峰强度在沉积 2 ML 的 PTCDA 分子之后有微弱的升高. 因为去润湿需要相当强的分子间作用力, 因此它们结合的比较强, 不容易发生分子的扩散, 导致这些小岛高度与面积的比值较大. 由于是去润湿形成, 因此, 分子并不是严格平铺在衬底表面, 而是有较小的倾斜角, 所以对 NEXAFS 的影响不大.

## 4. 结 论

用 OMBE 方法在 Au(111) 上沉积了 PTCDA 薄膜. 当 0.5 ML 的 PTCDA 分子沉积到 Au 表面时, Au(111) 位于费米能级附近的表面态迅速消失, 说明界面间存在电子相互作用, 由于没有观察到明显的界面态的出现, 所以, 这种相互作用比较弱. 角分辨 NEXAFS 和 SRUPS 均证明, 在  $\sim 2$  ML/min 的生长速率下, PTCDA 分子是平铺在金属衬底表面的. Au  $4f_{7/2}$  峰和 C 1s 峰积分强度随薄膜厚度的变化说明, 前两个单层分子是层状生长的, 薄膜较厚时, 分子是岛状生长的, 符合 Stranski-Krastanov 生长模式. 由于第二层分子层所受的作用力与第一层分子层存在差异, 及分子之间的强相互作用, 因此第二层以上的分子存在去润湿现象, 在 AFM 图像中看到高度与面积的比值较大的小岛, 且这些小岛与较大的岛有不同的相结构.

[1] Mathine D L, Woo H S, He W, Kim T W, Kippelen B, Peyghambarian N 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3849

[2] Forrest S R 1997 *Chem. Rev.* **97** 1793

[3] Peisert H, Schwieger T, Auerhammer J M, Knupfer M, Golden M S, Fink J, Bressler P R, Mast M 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 466

[4] Salaneck W R, Seki K, Kahn A, Pireaux J J 2001 *Conjugated polymer and molecular interfaces* (New York: Springer) p156, 242

[5] Ishii H, Sugiyama K, Ito E, Seki K 1999 *Adv. Mater.* **11** 605

[6] Temirov R, Soubatch S, Luican A, Tautz F S 2006 *Nature* **444** 350

[7] Hirose Y, Kahn A, Aristov V, Soukiassian P, Bulovic V, Rorrest S R 1996 *Phys. Rev. B* **54** 13748

[8] Hirose Y, Chen W, Haskal E I, Forrest S R, Kahn A 1994 *Appl. Phys. Lett.* **64** 3482

[9] Eremtchenko M, Schaefer J A, Tautz F S 2004 *Nature* **425** 602

[10] Chen W, Huang H, Chen S, Chen L, Zhang H L, Gao X Y, Wee A T S 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 114102

[11] Zou C W, Sun B, Wang G D, Zhang W H, Xu P S, Xu F Q, Pan H B 2005 *Nucl. Techn.* **28** 895 (in Chinese) [邹崇文、孙 柏、王国栋、张文华、徐彭寿、徐法强、潘海斌 2005 核技

- 术 **28** 895]
- [12] 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、汪茫 2007 *物理学报* **56** 4936]
- [13] Mobus M, Karl N, Kobayashi T 1992 *J. Crystal Growth* **116** 495
- [14] Hill I G, Milliron D, Schwartz J, Kahn A 2000 *Appl. Surf. Sci.* **166** 354
- [15] Azuma Y, Hasebe T, Miyamae T, Okudaira K K, Harada Y, Seki K, Morikawa E, Saile V, Veno N 1998 *J. Synchrotron Rad.* **5** 1004
- [16] Nicoara N, Roman E, Gomez-Rodriguez J M, Martin-Gago J A, Mendez J 2006 *Org. Electr.* **7** 287
- [17] Duhm S, Gerlach A, Salzmann I, Broker B, Johnson R L, Schreiber F, Koch N 2008 *Org. Electr.* **9** 111
- [18] Luth H 1995 *Surfaces and Interfaces of Solid Materials* (Berlin: Springer) p114
- [19] Fenter P, Burrows P E, Eisenberger P, Forrest S R 1995 *J. Crystal Growth* **152** 65
- [20] Stohr J, Samant M G, Luning j, Callegari A C, Chaudhari P, Doyle J P, Lacey J A, Lien S A, Purushothaman S, Speidell J L 2001 *Science* **292** 2299
- [21] Stohr J 1996 *NEXAFS spectroscopy* (Berlin:Springer)p169
- [22] Taborski J, Vaterlein P, Dietz H, Zimmermann U, Umbach E 1995 *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **75** 129
- [23] Zou Y, Kilian L, Scholl A, Schmidt T, Fink R, Umbach E 2006 *Surf. Sci.* **600** 1240.
- [24] Fenter P, Schreiber F, Zhou L, Eisenberger P, Forrest S R 1997 *Phys. Rev. B* **56** 3046
- [25] Gustafsson J B, Moons E, Widstrand S M, Johansson L S O 2004 *Surf. Sci.* **572** 23

## The molecular orientation and electronic structure of 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride grown on Au(111)\*

Cao Liang Zhang Wen-Hua Chen Tie-Xin Han Yu-Yan Xu Fa-Qiang<sup>†</sup>

Zhu Jun-Fa Yan Wen-Sheng Xu Yang Wang Feng

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

(Received 18 May 2009; revised manuscript received 3 June 2009)

### Abstract

The interface electronic structure, molecular orientation and surface morphology of the organic semiconductor 3,4,9,10-perylene tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) grown on Au(111) surface have been studied by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), synchrotron radiation ultraviolet photoelectron spectroscopy (SRUPS), near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy (NEXAFS) and atomic force microscopy (AFM). It can be seen from the SRUPS results that the Shockley-type Au(111) surface state near the Fermi level extinguishes immediately after submonolayer of PTCDA is deposited onto the Au surface without the emergence of interface hybrid state. This indicates that a charge transfer process takes place at the interface between PTCDA molecule and Au(111), but does not lead to strong chemical reaction. Angle dependent NEXAFS and SRUPS show that the PTCDA overlayers are ordered and the molecules lie flatly on the Au(111) surface. According to the AFM images and the evolution of Au 4f<sub>7/2</sub> and C 1s integral intensities with increasing film thickness, the typical Stranski-Krastanov growth mode is proposed for PTCDA deposition on Au(111) surface, that is, layer by layer growth followed by island growth mode. The Dewetting transition occurs between the 2D and 3D growth modes.

**Keywords:** synchrotron radiation photoelectron spectroscopy, near edge X-ray adsorption fine structure spectroscopy (NEXAFS), interface structure, molecular orientation

**PACC:** 3365, 7870D, 6790, 6150J

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10505019, 10775126).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: fqxu@ustc.edu.cn