

茈四甲酸二酐有机单晶纳米结构的制备及形成机理的研究*

韩玉岩 曹亮 徐法强[†] 陈铁锌 郑志远 万力 刘凌云

(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)

(2011年4月6日收到; 2011年8月10日收到修改稿)

在分子束外延 (MBE) 系统中, 利用物理气相沉积 (PVD) 的方法在阳极氧化铝 (AAO) 模板上制备了有机染料分子茈四甲酸二酐 (PTCDA) 的不同纳米结构; 并使用扫描电子显微镜 (SEM)、透射电子显微镜 (TEM)、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 以及选区电子衍射 (SAED) 技术进行了系统的研究. 结果发现, 当衬底温度 (T_s) 为 330 °C 时得到的是纳米丝、针、带以及棒; T_s 为 280 °C, 230 °C, 180 °C 时得到的主要是纳米棒, 并且纳米棒的长度随 T_s 的降低而变短; T_s 为 50 °C 时只能得到连续的 PTCDA 薄膜. HRTEM 以及 SAED 结果证实了纳米针与棒为单晶. 依据 SEM 结果, 提出纳米结构的生成主要受 T_s 以及衬底表面曲率的影响.

关键词: 茈四甲酸二酐, 有机单晶, 纳米结构, 物理气相沉积

PACS: 81.10.Aj, 81.15.Kk, 81.10.Pq, 81.05.Lg

1 引言

近年来功能有机分子, 特别是其纳米结构备受人们关注 [1,2]. 由于有机纳米结构有易化学掺杂 [3,4]、良好的加工性能 [4] 以及高的反应性 [5] 等优点, 使得它们在诸多领域起到了无机纳米结构不可比拟的作用. 目前, 有机纳米结构已经被广泛地应用于光发射二极管 [6,7]、场效应晶体管 [8,9]、化学传感器 [10,11] 以及光波导 [12,13] 的制备. 虽然, 人们在无机纳米结构的制备及应用方面已经取得了明显的进展, 例如对纳米结构的形貌、生长位置以及生长密度可以加以一定的控制 [14-18], 并在光电等领域表现出了极大的应用前景 [17,19-21], 但是对有机纳米结构取得的相应进展却不多 [22,23]. 目前, 在多种衬底上表面能 (E_s) 较高处的“位置选择”(site-selective) 生长被证明是制备有机纳米结构的有效方法 [24,25]; 并且有机分子间的相互作用较弱, 其气相分子在相对较低的温度下即可得到 [22,23]. 立足于上述条件, 可以在适用于器件制造的衬底上直接制备有机分子的纳米结构, 这将对有机功能分子应用的发展起到巨大的推动作用.

本实验使用简单的 PVD 法, 选择应用广泛的 AAO 薄膜为衬底, 通过对 T_s 的控制, 在 MBE 系统中制备了 PTCDA 不同种类的纳米结构. 并且使用 SEM, TEM, HRTEM 以及 SAED 技术对纳米结构进行研究, 提出了纳米结构的生成机理. 上述实验结果将对功能有机光电器件的制备有着非常重要的意义.

2 实验

AAO 模板在 2 °C, 0.3 mol/L 草酸溶液于 40 V_{dc} 条件下二次阳极氧化制备; PTCDA 纳米结构通过 PVD 法在 MBE 系统中 (见图 1) 生成. 系统的本底真空度好于 5.0×10^{-9} torr (1torr = 1.33322×10^2 Pa), 在样品制备过程中系统真空始终好于 5.0×10^{-8} torr.

将 AAO 在真空中于 350 °C 退火 30 min. 随后, T_s 被降至纳米结构生长时的温度. 加热束源炉, 从陶瓷坩埚中蒸发的 PTCDA 气相分子在 AAO 衬底上沉积成核, 生成纳米结构. 不同样品制备过程中的 T_s 分别为: 1) 330 °C, 2) 280 °C, 3) 230 °C,

* 国家自然科学基金 (批准号: 10975138, 10775126) 资助的课题.

[†] E-mail: fqxu@ustc.edu.cn

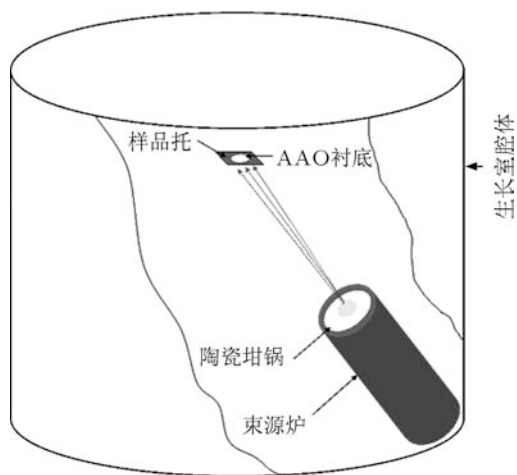


图1 实验装置示意图

在 AAO 背面沉积 PTCDA; 在所有样品的制备过程中 PTCDA 的蒸发速率都相同, 约为 $13 \text{ \AA}/\text{min}$, 蒸发时间为 40 min.

各样品的数码照片使用富士 S2600HD 数码相机拍摄. SEM 表征在 Sirion200 场发射扫描电子显微镜上进行, TEM, HRTEM 以及 SAED 结果均是在 JEOL-2010 超高分辨透射电子显微镜上得到.

3 结果与讨论

3.1 各样品的颜色与形貌对比

图 2 为退火后的 AAO 以及 1—6 号样品颜色变化的照片, 图中的标尺都为 0.5 mm. 从该图看到退火后的 AAO 仍为无色透明, 1—5 号样品的颜色逐渐加深, 5 号与 6 号的颜色深浅基本相同. 这跟衬底表面生成的纳米结构有关.

4) 180°C , 5) 50°C , 6) 50°C ; 1—5 号样品为 AAO 正面沉积 PTCDA, 为了同 5 号样品相比较, 6 号样品

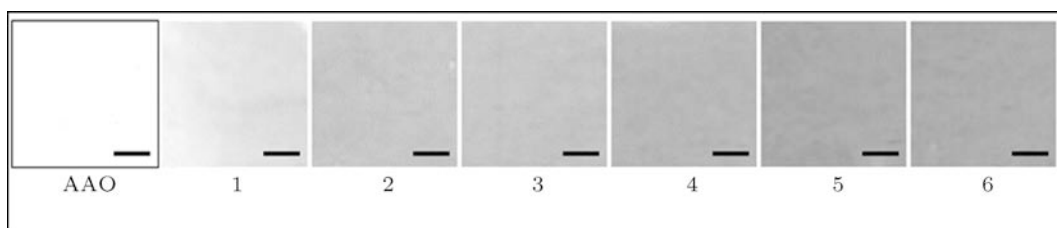


图2 样品的颜色变化照片(标尺均为 0.5 mm)

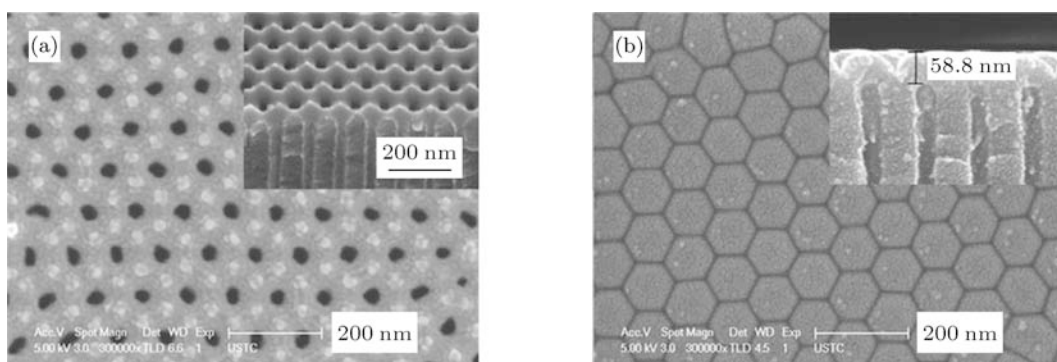


图3 AAO 退火后的 SEM 照片(插图为断面图) (a) 正面; (b) 背面

图 3 给出了 AAO 退火后的 SEM 照片. 从图 3(a) 看到 AAO 的孔径基本一致, 并且在大约 $1 \mu\text{m}^2$ 范围内纳米孔排列成有序阵列, 孔径与孔间距分别为 35 nm 以及 83 nm 左右; 图 3(a) 中插图给出了倾角为 45° 的 AAO 顶部断面照片, 该图表明在 AAO 表面及纳米孔顶部曲率变化较大. 图 3(b) 中插图为 AAO 底部的断面照片, 从该图可

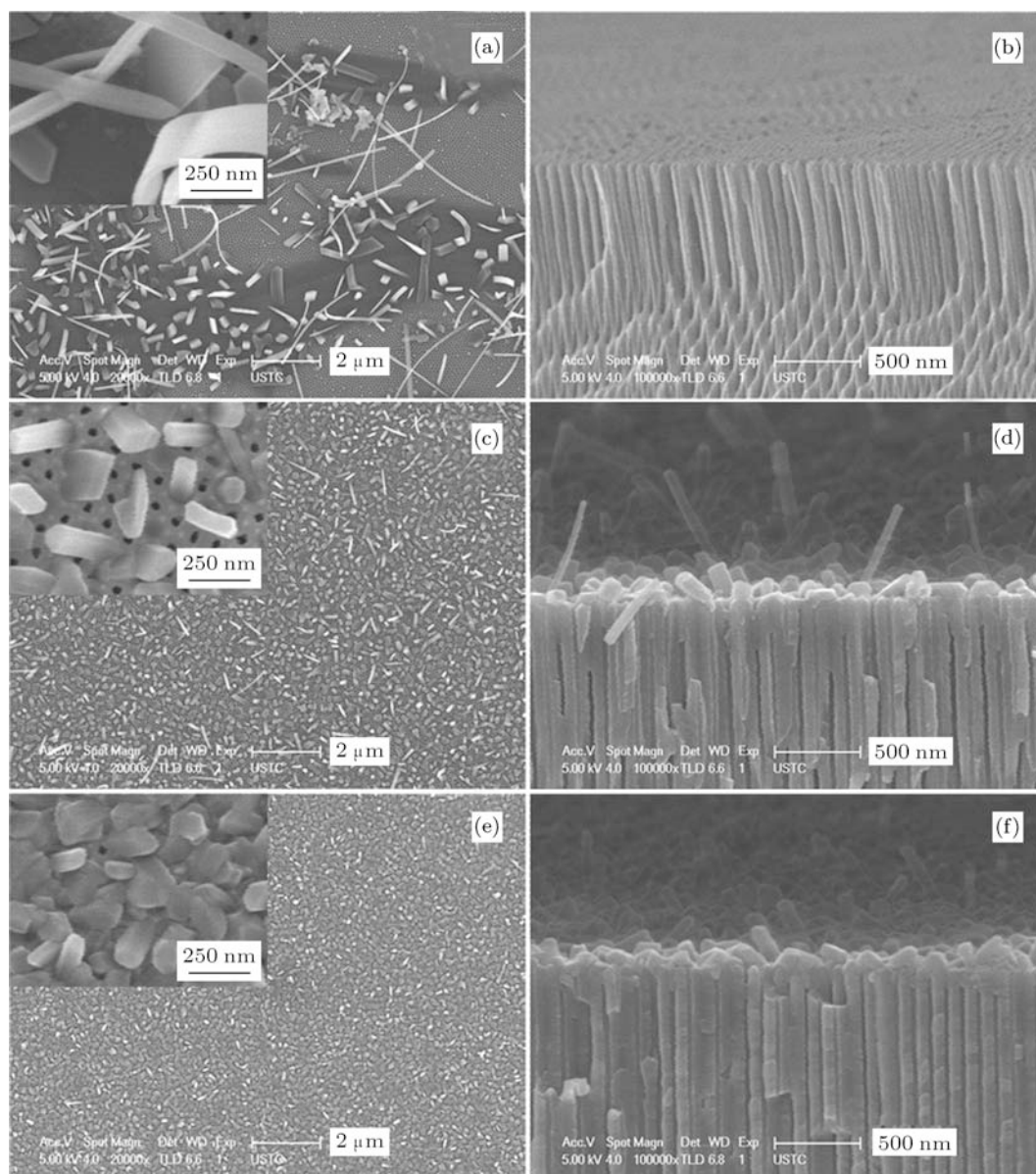
以清楚地看出阻挡层厚度大约为 59 nm, 及其球状的形貌特征. 退火处理可以清洁 AAO 表面并分解残余的草酸杂质, 且未改变 AAO 形貌.

图 4(a), (b) 为 1 号样品正面与断面的 SEM 照片. 从图 4(a) 可以看到 PTCDA 纳米丝、针、带(见插图) 以及棒在 AAO 表面生成, 并且成不均匀分布; 图 4(b) 看到的范围内没有明显的 PTCDA

纳米结构,这正是由纳米结构分布不均导致.在相对较高的 T_s 条件下,PTCDA 分子只能在 E_s 较高处沉积并成核,且成核速率较慢.由于晶核数量少,使单位体积的晶核能够获得较多的 PTCDA 分子而快速生长,纳米丝的生成说明了 PTCDA 分子的排列有方向选择性.相邻位置形成的晶核联结到一起并继续长大则得到了典型的带状结构(见图 4(a)插图).

图 4(c), (d) 为 2 号样品正面与断面的 SEM 照片.从图 4(c) 可以看到 PTCDA 纳米棒在 AAO 表面生成,其体积明显小于图 4(a) 上看到的纳米结构的体积,但是纳米结构的数量明显增多,且分布均匀.仔细观察图 4(c) 插图可以发现大多数纳米棒的底部位于 AAO 的纳米孔上;一些相邻纳米棒的顶部

合并生长,形成长方形截面.六棱柱状纳米结构相互平行的两个面的距离在 100 nm 左右,大于 AAO 的孔径以及孔间距.由图 4(d) 看出,AAO 表面主要生成了两种高度的纳米棒(即 200 nm 以及 700 nm 左右),其中前者在数量上明显占优.数量较少但是较长纳米棒的形成是由于 PTCDA 分子在衬底上 E_s 较大处优先成核并生长导致.仔细观察断面照片还发现 PTCDA 体相进入一些孔中的深度达几十纳米,符合纳米棒底部坐落在 AAO 纳米孔上的这一现象,因此可以判断 PTCDA 倾向于在 AAO 孔的开口附近特别是孔的“边缘——单个纳米孔的出口位置”以及“尖端——相邻的 3 个纳米孔的公共顶点处”处成核,而后依据晶核结构有序生长,这为得到优良的单晶纳米结构提供了有利的条件.



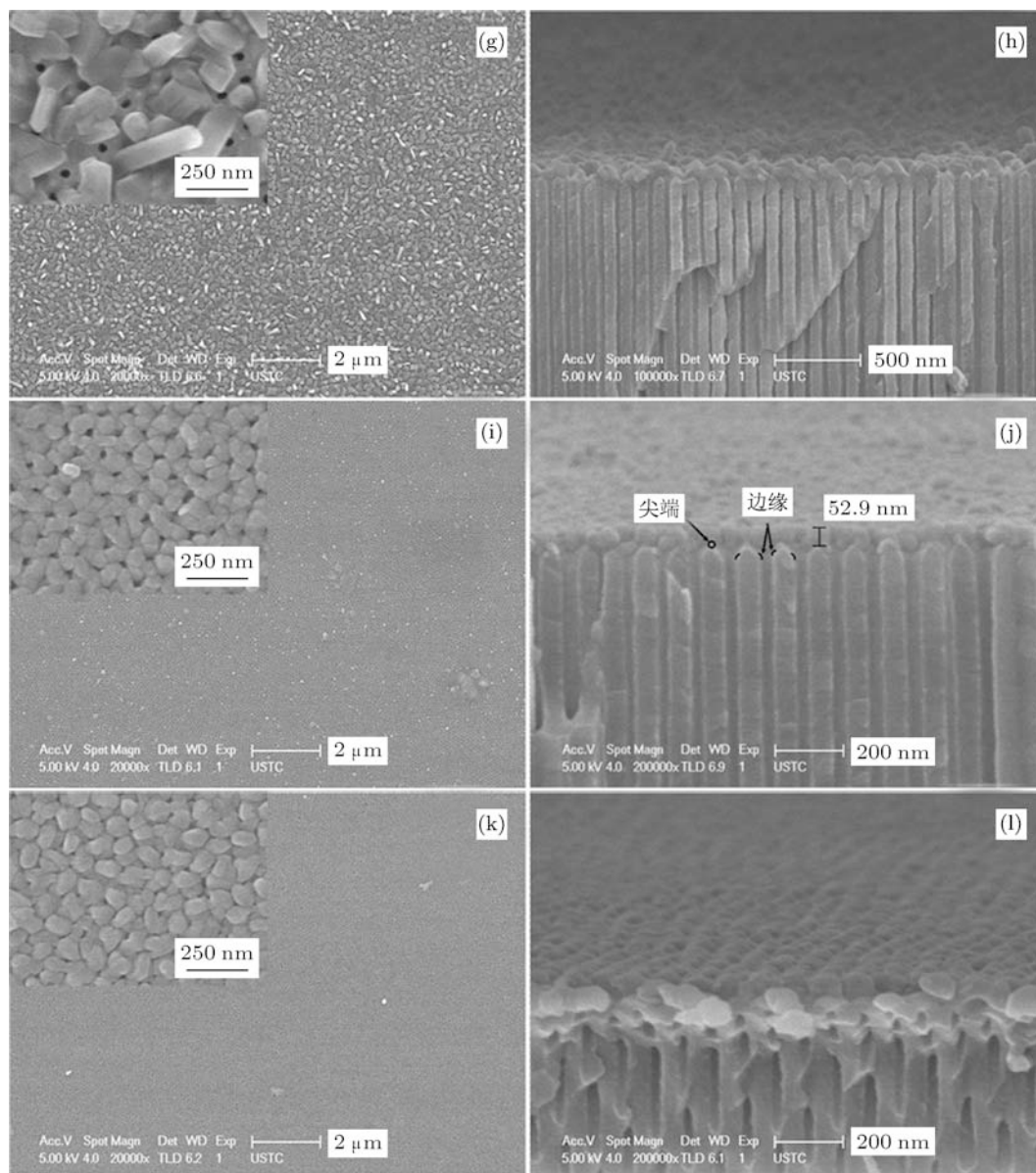


图4 样品正面以及断面的SEM照片, 插图为局部放大($1\ \mu\text{m} \times 0.75\ \mu\text{m}$)图(断面照片倾角为 30°)

图4(e), (f)为3号样品正面与断面的SEM照片. 图4(e)表明大量的纳米棒在AAO表面生成, 并且紧密排列. 图4(f)可以看到大多数的纳米棒的高度为 $150\ \text{nm}$, 少数的纳米棒的高度超过 $200\ \text{nm}$, 即纳米棒长度要比 $T_s = 280^\circ\text{C}$ 时生成的纳米棒短.

图4(g), (h)为4号样品的正面与断面的SEM照片. 同样, PTCDA纳米棒在AAO表面生成并紧密排列, 且纳米棒进一步缩短.

图4(i), (j)为5号样品, 图4(k), (l)为6号样品的正面与断面的SEM照片. 从图4(i), (k)看到, 在 $T_s = 50^\circ\text{C}$ 时, AAO上生成的都是连续的PTCDA薄膜, 且在很大程度上复制了衬底表面

的形貌. 在断面SEM照片上量出5, 6号样品表面的PTCDA层的厚度相当, 大约为 $53\ \text{nm}$.

综合SEM结果, PTCDA在 330°C 时的AAO衬底上可以形成纳米丝、针、带以及棒; 在 280°C , 230°C 以及 180°C 时的AAO衬底上只形成纳米棒, 并且纳米棒的长度随着 T_s 的降低而逐渐缩短; 当 T_s 为 50°C 时, 只能得到复制了衬底表面形貌的PTCDA薄膜. 即纳米丝、针、带倾向于在相对温度较高的衬底上形成, 随着 T_s 的降低PTCDA倾向于生成纳米棒状结构, 当 T_s 降低到一定程度时只能得到厚度均匀连续薄膜. 这说明了 T_s 可以在一定程度上调变纳米结构的形貌.

3.2 纳米结构的 TEM, HRTEM 以及 SAED 表征

图 5 为纳米针的 TEM(a), SAED(插图) 以及 HRTEM (b) 照片. 从图 5(a) 可以看到纳米针的长度以及宽度分别为 950 nm 以及 85 nm 左右, 并且表面平滑, SAED 照片表明纳米针为单晶. HRTEM 照片揭示了生长方向的晶面间距为 3.72 Å, 这与文献 [26] 中提到的单斜晶胞 a 轴方向晶胞参数为 3.72 Å 结果相符, 说明 PTCDA 分子沿着纳米针的生长方向层状平铺排列.

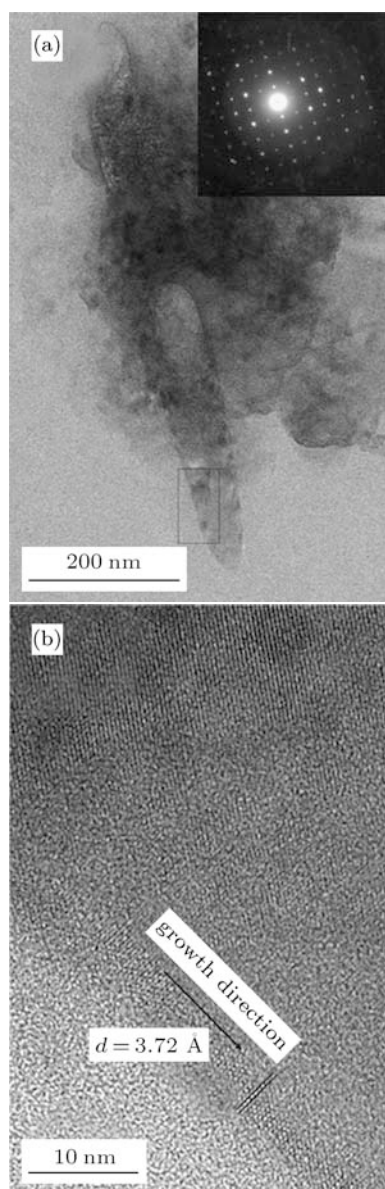


图 5 纳米针的 TEM (a), HRTEM (b) 以及 SAED(插图) 照片

SAED 以及 HRTEM 照片. 从图 6(a) 看到的纳米棒的长度以及宽度分别为 200 nm 以及 50 nm 左右. SAED 照片揭示了纳米棒为单晶. 此外, 由 HRTEM 照片可以清楚地分辨出二维晶格结构, 面间距分别为 5.98 Å 以及 6.49 Å. 图 6(a) 给出了纳米棒被表征前后的对比照片, 可以看到经过电子束照射后的纳米棒的结构已经严重瓦解.

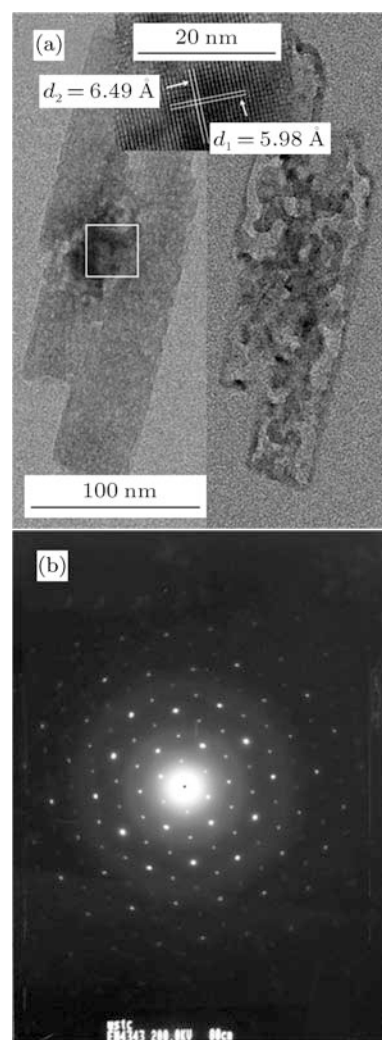


图 6 纳米棒的 TEM (a), SAED (b) 照片, 以及 HRTEM 照片(插图)

3.3 纳米结构的形成机理

图 7 为纳米棒的生成机理示意图. 从图 7 可以清楚看到, AAO 多孔结构导致纳米孔顶部的“边缘”以及“尖端”曲率变化较大, 因此 E_s 也较大. 根据文献 [24] 以及 [25] 的结果可知, 曲率变化较大处将是 PTCDA 分子优先成核的场所.

图 6(a), (b) 以及插图分别为纳米棒的 TEM,

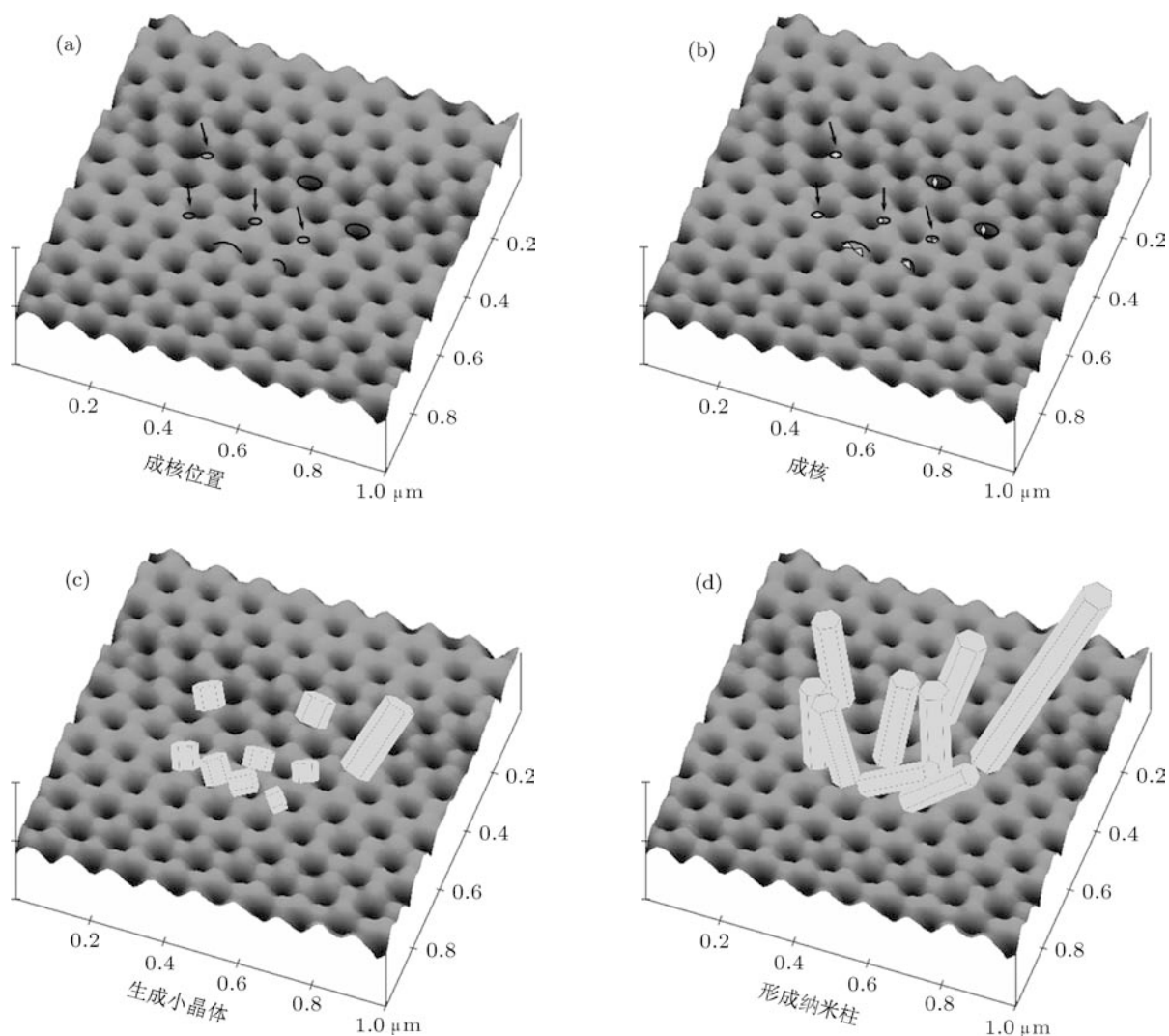


图7 纳米棒生成机理示意图

在 T_s 相对较高的 1 号衬底上, 只有曲率半径较小的位置能为 PTCDA 分子提供成核所需的场所, 因此生成的晶核数量相对较少, 这使得单位体积的晶核可以获得更多的 PTCDA 分子, 从而纳米结构生长快速、体积较大. 对于 2—4 号样品, T_s 逐渐降低, PTCDA 分子更容易在 AAO 衬底表面沉积并成核, 因此形成的晶核数量逐渐增加. 同 1 号样品相比, 2—4 号样品表面晶核的单位体积所能获得的 PTCDA 的分子数减少, 因此 PTCDA 纳米结构生长的速率变慢, 生成的主要是棒状结构, 并且随着 T_s 的降低, 棒状结构趋于变短. 当 T_s 为 50°C 时, PTCDA 分子在 AAO 表面沉积机会相同, 不再受 E_s 的限制, 所以生成连续并且复制衬底表面形貌的薄膜.

根据上述分析可知, 纳米结构的形成主要受 E_s

以及 T_s 的影响.

4 结论

使用简单的 PVD 法在不同 T_s 的 AAO 上制备了有机染料分子 PTCDA 的纳米结构. 由 SEM 结果看出, PTCDA 纳米丝、针、带以及棒在较高 T_s (330°C) 下生成; 在 280°C , 230°C 以及 180°C 的衬底表面只生成 PTCDA 纳米棒, 并且纳米棒的长度随着 T_s 降低而变短; 当 T_s 更低时 (50°C), 只能得到复制了表面形貌的 PTCDA 薄膜. 通过 TEM 以及 SAED 结果判断纳米针与棒为单晶, 并且 PTCDA 分子在纳米针的生长方向层状平铺排列. T_s 较高时 site-selective 作用更明显, PTCDA 分子在衬底 E_s 较大处优先成核并生长. 较高的 T_s

导致成核速率慢、晶核数量少,但是纳米结构的长大速率较快,可以得到较大的纳米结构;相反,较低的 T_s 导致成核速率快、晶核数量多,但是纳米结构的长大速率较慢,得到的纳米结构体积减小. 更

低的 T_s 条件下,由于 PTCDA 分子没有选择性地沉积,只能生成薄膜. 上述结果将对有机光发射二极管、场效应晶体管以及化学传感器等器件的研究有重要的意义.

- [1] Zhao Y S, Fu H B, Peng A D, Ma Y, Xiao D B, Yao J N 2008 *Adv. Mater.* **20** 2859
- [2] Zang L, Che Y, Moore J S 2008 *Acc. Chem. Res.* **41** 1596
- [3] Zhao Y S, Fu H B, Hu F Q, Peng A D, Yang W S, Yao J N 2008 *Adv. Mater.* **20** 79
- [4] Peng A D, Xiao D B, Ma Y, Yang W S, Yao J N 2005 *Adv. Mater.* **17** 70
- [5] Lim S J, An B K, Jung S D, Chung M A, Park S Y 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 6346
- [6] Wang Y X, Zhang Q F, Sun H, Chang Y L, Wu J L 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1141 (in Chinese) [王艳新, 张琦峰, 孙辉, 常艳玲, 吴锦雷 2008 物理学报 **57** 1141]
- [7] Ki W, Li J 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 8114
- [8] Briseno A L, Mannsfeld S C B, Lu X M, Xiong Y J, Jenekhe S A, Bao Z N, Xia Y N 2007 *Nano Lett.* **7** 668
- [9] Zhang W, Li M K, Wei Q, Cao L, Yang Z, Qiao S S 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 5887 (in Chinese) [张威, 李梦轲, 魏强, 曹璐, 杨志, 乔双双 2008 物理学报 **57** 5887]
- [10] Naddo T, Che Y K, Zhang W, Balakrishnan K, Yang X M, Yen M, Zhao J C, Moore J S, Zang L 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 6978
- [11] Che Y K, Yang X M, Loser S P, Zang L 2008 *Nano Lett.* **8** 2219
- [12] Zhao Y S, Xu J J, Peng A D, Fu H B, Ma Y, Jiang L, Yao J N 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 7301
- [13] Takazawa K, Kitahama Y, Kimura Y, Kido G 2005 *Nano Lett.* **5** 1293
- [14] Johansson J, Karlsson L S, Dick K A, Bolinsson J, Wacaser B A, Deppert K, Samuelson L 2009 *Cryst. Growth Des.* **9** 767
- [15] Wang Z Q, Liu X D, Gong J F, Huang H B, Gu S L, Yang S G 2008 *Cryst. Growth Des.* **8** 3911
- [16] Qin Y, Yang R S, Wang Hong L 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 18734
- [17] Chan C K, Peng H L, Liu G, McLWRATH K, Zhang X F, Huggins R A, Cui Y 2008 *Nat. Nanotechnol.* **3** 31
- [18] Li Z M, Xu F Q, Sun X Y, Zhang W H 2008 *Cryst. Growth Des.* **8** 805
- [19] Wan Q, Dattoli E N, Fung W Y, Guo W, Chen Y B, Pan X Q, Lu W 2006 *Nano Lett.* **6** 2909
- [20] Law M, Greene L E, Johnson J C, Saykally R, Yang P D 2005 *Nat. Mater.* **4** 455
- [21] Kim Y, Joyce H J, Gao Q, Tan H H, Jagadish C, Paladugu M, Zou J, Suvorova A A 2006 *Nano Lett.* **6** 599
- [22] Chung J W, An B K, Kim J W, Kim J J, Park S Y 2008 *Chem. Commun.* 2998
- [23] Ryu J k, Park C B 2008 *Adv. Mater.* **20** 3754
- [24] Xiao K, Rondinone A J, Poretzky A A, Ivanov I N, Retterer S T, Gehegan D B 2009 *Chem. Mater.* **21** 4275
- [25] Zhao Y S, Wu J S, Huang J X 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 3158
- [26] Alonso M I, Garriga M, Karl N, Ossó J O, Schreiber F 2002 *Org. Electron* **3** 23

Preparation and investigation of the formation mechanism of organic single crystal nanostructures of PTCDA*

Han Yu-Yan Cao Liang Xu Fa-Qiang[†] Chen Tie-Xin Zheng Zhi-Yuan
Wan Li Liu Ling-Yun

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

(Received 6 April 2011; revised manuscript received 10 August 2011)

Abstract

Different types of nanostructures of an organic dye compound, perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA), are prepared on anodic alumina oxide (AAO) at different values of substrate temperature (T_s) by a facile physical vapor deposition (PVD) method in a molecular beam epitaxy (MBE) system. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and selected area electron diffraction (SAED) techniques are applied to the systematical characterization of the nanostructures. It is found that the PTCDA nanofibers, nanoneedles, nanobelts, and nanorods are produced at 330 °C T_s ; Only nanorods are formed at 280 °C, 230 °C, and 180 °C, and their lengths become short as T_s decreases; the continuous films are obtained on 50 °C AAOs substrates. HRTEM and SAED results show that the nanoneedle and nanorods are of single crystal. According to SEM results, the formation of PTCDA nanostructures should be mainly affected by surface curvature and T_s .

Keywords: PTCDA, organic single crystal, nanostructures, physical vapor deposition

PACS: 81.10.Aj, 81.15.Kk, 81.10.Pq, 81.05.Lg

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10975138, 10775126).

[†] E-mail: fqxu@ustc.edu.cn