

酞菁铜与 $\text{MoS}_2(0001)$ 范德瓦耳斯异质结研究*曹宁通¹⁾ 张雷¹⁾ 吕路¹⁾ 谢海鹏¹⁾ 黄寒¹⁾ 牛冬梅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)

(2014年3月10日收到; 2014年4月29日收到修改稿)

利用光电子能谱、原子力显微镜以及低能电子衍射等表面研究手段系统研究了真空沉积生长的酞菁铜薄膜与衬底 $\text{MoS}_2(0001)$ 之间的范德瓦耳斯异质结界面电子结构和几何结构. 角分辨光电子能谱清楚地再现了 $\text{MoS}_2(0001)$ 衬底在 Γ 点附近的能带结构. 低能电子衍射结果表明, CuPc薄膜在 $\text{MoS}_2(0001)$ 表面沿着衬底表面 $[11\bar{2}0]$, $[1\bar{2}10]$ 和 $[\bar{2}110]$ 三个晶向有序生长, 反映了衬底对CuPc的影响. 原子力显微镜结果表明, CuPc在 MoS_2 衬底上遵循层状-岛状生长模式: 在低生长厚度下(单层薄膜厚度约为0.3 nm), CuPc分子平面平行于 MoS_2 表面上形成均匀连续的薄膜; 在较高的沉积厚度下, CuPc沿衬底晶向形成棒状晶粒, 表现出明显的各向异性. 光电子能谱显示界面偶极层为0.07 eV, 而且能谱在膜厚1.2 nm饱和, 揭示了酞菁铜与 $\text{MoS}_2(0001)$ 范德瓦耳斯异质结的能级结构.

关键词: 有机半导体, 光电子能谱, 电子结构, 异质结**PACS:** 79.60.Jv, 68.35.bm, 79.60.-i, 73.20.-r**DOI:** 10.7498/aps.63.167903

1 引言

近年来, 基于硅材料的集成电路逐渐逼近摩尔定律的极限, 寻找新型半导体材料的工作就显得尤为重要. 二硫化钼(MoS_2)作为一种极具研究价值的新型二维半导体材料, 逐渐成为科研人员关注的焦点^[1,2]. MoS_2 具有和石墨类似的层状结构, 层内以共价键结合, 而层间仅为微弱的范德瓦耳斯力, 因此, 通过微机械剥离法就能够得到单层 MoS_2 ^[3]. 同时, MoS_2 还存在合适的带隙(单层时为1.8 eV的直接带隙^[4]), 因此, MoS_2 被广泛应用于新型纳米器件的研究. Radisavljevic等^[5]首先生产出基于单层 MoS_2 材料晶体管, 并具有低能耗、较高迁移率以及高电流开关比等优点. 而Wang等^[6]利用机械方法生产出单层 MoS_2 薄片, 制造出逆变器、与非门、存储器以及环形振荡器等多种基本电子设备.

目前, 在研究二维材料性质与应用的同时, 出现了利用二维材料相互堆积, 形成二维范德瓦耳斯异质结的研究. Kang等^[7]通过第一性原理计算, 发现由于材料间的范德瓦耳斯作用以及晶格失配的影响, 二维 $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2$ 异质结的电子结构明显不同于单一材料. Britnell等^[8]则在两个单层石墨烯中加入单层 MoS_2 , WS_2 等二维材料, 制备出具有“三明治”结构的异质结薄膜, 从而提高材料的电子输运性质. 但是由于获得较大尺寸二维异质结还存在一定的困难, 因此, 研究人员并不能够在实验上对这类体系的电子结构进行深入研究. 考虑到有机半导体材料具有原料易得、廉价、制备工艺简单等特点, 因此, 利用有序有机半导体与二维材料的组合的方法同样能够获得此类异质结构并且加以研究.

酞菁铜(CuPc, $\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{Cu}$)作为一种常见的有机半导体材料, 在有机太阳能电池、有机场效

* 国家自然科学基金(批准号: 51173205)、中央高等学校基本科研基金(批准号: 2013zzts155)和中南大学贵重仪器设备开放共享基金(批准号: CSUZC2014023)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: ygao@csu.edu.cn

应管以及有机发光二极管等光电器件中多有应用^[9–12]. CuPc是一种平面型分子,易于在石墨烯^[13]、高定向石墨(HOPG)^[14]以及MoS₂^[15]等层状材料上平躺生长,形成稳定的异质结构.早期有关酞菁分子与MoS₂异质结的工作集中于有机分子取向以及形貌的研究.利用扫描隧道显微镜^[16]、角分辨紫外光电子能谱(ARUPS)^[17]、非接触式原子力显微镜(NCAFM)^[18]以及低能电子衍射(LEED)等手段,发现酞菁分子在MoS₂单晶衬底上平躺生长,并形成有序薄膜,但是对于该类异质结的电子结构以及界面上存在的相互作用却并未进行系统研究.因此,本文利用真空蒸镀技术在MoS₂(0001)衬底上生长不同厚度的有序CuPc薄膜,获得CuPc/MoS₂异质结构,同时利用光电子能谱(PES),原子力显微镜(AFM)以及LEED等表面研究手段系统研究了CuPc/MoS₂异质结构的生长模式、分子取向以及界面电子结构等问题,从而在实验上加深对CuPc/MoS₂(0001)异质结构的认识.

2 实 验

本实验是在中南大学先进材料超微结构与超快过程研究所自旋分辨角分辨PES系统上完成的.该套系统由样品分析腔、有机蒸镀腔、分子束外延制备腔、径向传送腔、多功能腔、快速进样室组成,配备有LEED仪、反射式高能电子衍射仪、紫外光源、X射线源、三维自旋分辨测试仪以及半球型能量分析器等设备.

紫外光电子能谱(UPS)以及X射线光电子能谱(XPS)数据是通过安装在样品分析腔的德国SPECS公司生产的 Phoibos 150型能量分析器采集得到,分析腔本底真空优于 2×10^{-8} Pa. UPS使用的是He I ($h\nu = 21.2$ eV)紫外光源,分辨率为0.10 eV; XPS分析使用的是经过单色化的Al K α ($h\nu = 1486.74$ eV)光源,分辨率为0.50 eV;仪器分辨率均由标准样品特征峰测试得到. LEED测量使用德国SPECS公司生产的 ErLEED 1000A型LEED仪进行实验,利用相机对荧光屏进行拍摄得到LEED图样. CuPc蒸镀是在本底真空优于 2×10^{-6} Pa的有机蒸镀腔中进行, CuPc分子通过自制钨舟蒸发源蒸镀在室温条件下的MoS₂(0001)衬底上,其沉积速率通过放置在衬底附近的石英膜厚仪测得,为0.1 nm/min. PES测试所使用的样

品是在同一MoS₂衬底上按梯阶排列生成,保证了相同的生长和测试条件.在样品制备完成后,在真空条件下立即转移到PES分析腔进行能谱测量. AFM测试使用Agilent公司生产的5500型AFM在大气环境下进行.

3 结果与讨论

3.1 MoS₂(0001)表面的 ARPES

MoS₂ (0001)单晶衬底是在快速进样室(真空度为 8.5×10^{-6} Pa)中利用胶带剥离得到.在获得平整、洁净表面后,立即传入分析腔,利用LEED仪、XPS仪以及ARPES仪对衬底有序程度、洁净度以及电子结构进行测试.

图1为He I光源下MoS₂ (0001)单晶沿其 M - Γ - M 方向以价带顶(VBM)能量 E_{VBM} 为零点的ARPES.其中 $k_{\parallel}$ 为倒格矢空间内平行于样品表面高对称线 M - Γ - M 方向的波矢. MoS₂价带带宽约为7 eV,其结构主要是由Mo 4d与S 3p轨道杂化而成.由于S 3p轨道对Mo 4d_{z²}轨道产生的屏蔽作用以及光电子的选择定则^[19],导致了 Γ 点费米面附近的Mo 4d_{z²}原子轨道特征峰强度不明显,在 Γ 点位置的特征峰分别位于费米能级以下1.25, 3.57 eV处,与文献^[20]的结果相符合. ARPES稍显不对称,可能是由于分析器接收光电子角度以及样品平整度的问题,从而导致图片中光电子强度左边弱于右边.图1清晰地展示了MoS₂单晶能带结构特征.

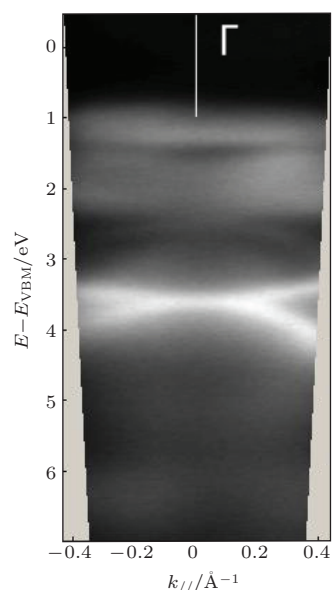


图1 He I光源下MoS₂(0001)晶体沿 M - Γ - M 方向的ARPES

3.2 单层CuPc在MoS₂(0001)衬底上的几何结构

3.2.1 LEED实验结果与讨论

LEED仪是一种研究表面晶体结构的有利工具,为了研究MoS₂(0001)对CuPc排列结构的影响,我们首先利用LEED研究了其晶格之间的关系.图2(a)为电子束能量 $E = 125$ eV时MoS₂单晶衬底表面的LEED图样,从LEED图样能够看到衬底表面清晰的 (1×1) 结构以及 $(0, 0)$ 和 $(1, 0)$ 点.图2(b)是取自单分子层(0.3 nm) CuPc有机薄膜覆盖的MoS₂(0001)的LEED图样($E = 15$ eV),图中六重对称衍射点展现出与衬底明显不同的CuPc单层薄膜晶格结构.图2(c)则是利用LEEDpat30软件在仅考虑动力学因素条件下模拟出的相应的LEED图样^[21],其中已把单个畴中晶格结构用虚线部分标出.通过分析可知,图中的这些周期性的衍射点分别来自于三个等效对称畴,再根据图2(a)中衬底晶向可以判断CuPc在衬底上分别沿MoS₂(0001)的 $[11\bar{2}0]$, $[1\bar{2}10]$ 和 $[\bar{2}110]$ 三个高对称晶向形成了长程有序的单层薄膜,这与Okudaira等^[17]报道的结果一致.

图2(d)给出了薄膜分子与衬底之间的有序结构在实空间中的结构示意图.平面型的CuPc有机分子沿着衬底特定的三个晶向排列,形成有序薄膜.MoS₂(0001)晶格常量为 3.16 Å,而CuPc的晶格常量为 13.7 Å.通过计算,CuPc分子在MoS₂(0001)衬底表面结构可以利用以下矩阵表示:

$$\text{CuPc} = \begin{pmatrix} 4.34 & 0 \\ 2.60 & 5.01 \end{pmatrix} \text{MoS}_2(0001).$$

图2(e)是取自 4.8 nm的CuPc有机薄膜覆盖的MoS₂的LEED图样($E = 27$ eV),在薄膜较厚的情况下,通过改变样品与LEED仪的相对位置,已经不能获得单层薄膜时六重对称的衍射点图样,仅能展现更加尖锐的四重对称的衍射点结构.虽然此时图样变得暗淡,但是具有周期性的衍射点仍清晰可见(图2(f)),说明CuPc薄膜有序,而且畴也相对单一.除了图2(f)中强调的主要衍射点外,还有一些模糊的衍射点可见,这可能来源于共存的其他取向的畴.为了进一步研究CuPc厚度的增加是否引起其结构的变化,我们采用AFM研究了MoS₂(0001)上不同厚度的CuPc薄膜的形貌.

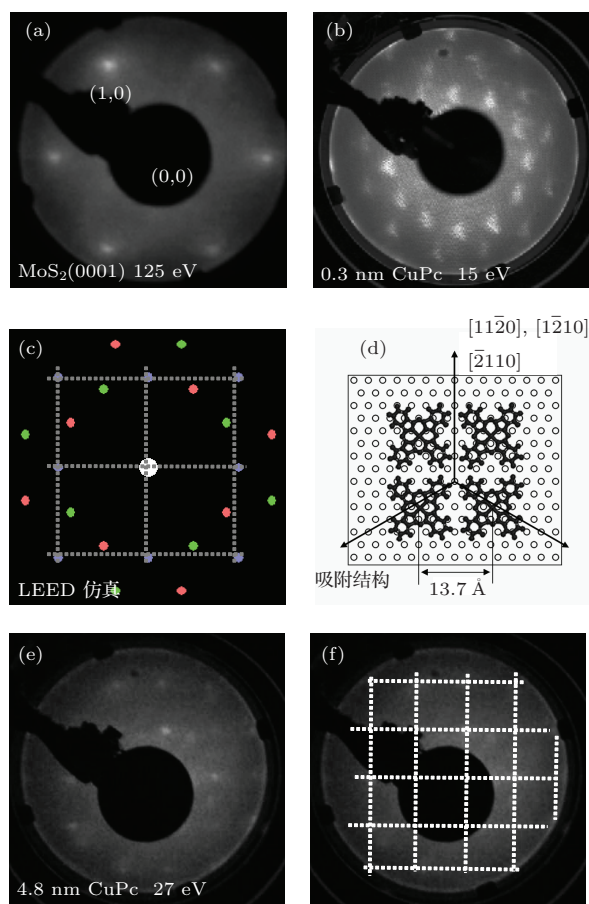


图2 (a) 电子束能量为 125 eV时MoS₂单晶衬底的LEED图样; (b) 电子束能量为 15 eV时 0.3 nm CuPc薄膜的LEED图样; (c) 0.3 nm CuPc薄膜LEED仿真图样; (d) 单层CuPc在衬底表面吸附示意图; (e) 电子束能量为 27 eV时 4.8 nm CuPc薄膜的LEED图样; (f) 4.8 nm CuPc薄膜LEED结构分析图

3.2.2 AFM测试结果与讨论

我们分别对生长厚度为 0.3 , 2.4 以及 4.8 nm(图3(a), (b), (d))的CuPc薄膜进行AFM测试,结果如图3所示.在低生长厚度(0.3 nm, 约单分子层)下,可以明显看到区别于平整有序MoS₂单晶衬底,由CuPc分子形成能够完全覆盖于衬底表面的层状薄膜结构,但是随着薄膜厚度的进一步增加(生长厚度大于 2.4 nm),CuPc分子逐渐聚集成沿一定方向排列的棒状晶粒,这与CuPc分子在石墨烯上形貌类似^[22],并最终形成薄膜.通过对AFM扫描结果分析可知,平面型的CuPc分子在MoS₂表面的生长并不符合层状生长(Frank-van der Merwe)模式的生长过程,而是层状-岛状(Stranski-Krastanov)生长模式.

图3(c)为图3(b)中所标注位置的薄膜剖面图,图中薄膜厚度主要分布在 8.5 nm以及 17.5 nm

两个高度上. 但在图 3(d) 中, 薄膜厚度并没有随着 CuPc 材料的持续蒸镀而继续增加, 说明在生长较厚的 CuPc 有机薄膜时, CuPc 分子首先在衬底上形成较厚的棒状晶粒, 而后晶粒密度逐渐变大, 直至形成致密薄膜. 我们对图 3(d) 所示的形貌高度进行积分, 发现积分后的平均高度为 3.24 nm, 表明常温条件下大约在薄膜厚度为 1.5 nm 时发生了从层状生长到岛状生长的转变. 结合图 2(a), (d) 所示的 LEED 的研究结果, CuPc 所形成的棒状晶粒沿衬底表面 $[11\bar{2}0]_{\text{MoS}_2}$ 晶向进行排列, 表现出明显的各向异性.

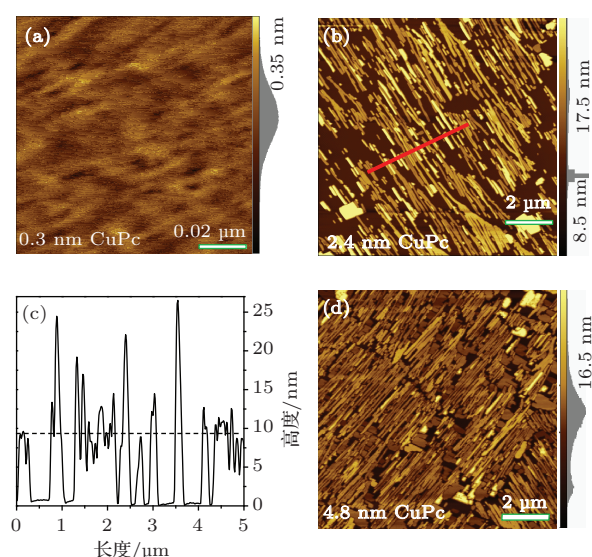


图3 AFM扫描图 (a) 0.3 nm CuPc 薄膜形貌图(右侧为薄膜高度分布图, 0.35 nm 表示出现概率最大的位置, 下同); (b) 2.4 nm CuPc 薄膜形貌图; (c) 2.4 nm CuPc 薄膜剖面图; (d) 4.8 nm CuPc 薄膜形貌图

之前文献[17]对 CuPc 的分子取向进行了研究, 结果表明, CuPc 分子并不总是平行于 MoS₂ 单晶衬底表面, 在较厚(5 nm)的 CuPc 薄膜表面分子平面和衬底表面具有约 10° 的倾斜角. 值得注意的是, 本文中对于有机分子取向分别使用了平躺与平行两词加以描述, 前者是用来形容分子平面基本与衬底平行, 其中可能会有轻微倾斜, 而平行则是分子平面与衬底呈零度夹角. 由于分子层数的增加阻碍了分子与基底之间的相互作用, 所以相比于单层薄膜, 多层薄膜反而更加均匀[18], 这也解释了 LEED 测试结果中 4.8 nm 薄膜(图 2(e))相比于 0.3 nm 薄膜具有更加尖锐衍射点的原因.

3.3 CuPc 表面与界面电子结构分析

3.3.1 价带电子结构

图 4 为 He I 光源下不同厚度 CuPc 薄膜样品的 UPS 图, 光源入射角为 45°, 光电子沿样品法线方向出射. 图 4(a) 为 MoS₂ 衬底上沉积不同厚度 CuPc 时二次电子截止边的变化谱线. 通过截止边信息可以确定样品功函数(work function)的变化情况. 通过二次电子截止边台阶中线的位置可以确定: MoS₂(0001) 清洁表面的截止边位于费米能级以下 16.55 eV 处, 可得其功函数为 4.65 eV. 随着 CuPc 薄膜厚度的增加, 功函数逐渐变化, 从 0.3 nm 分子层时的 4.80 eV 逐渐减小, 最终基本保持在 4.72 eV. 功函数的变化说明在 CuPc 与 MoS₂(0001) 界面处存在着大小为 0.07 eV 较为微弱的偶极层, 且偶极方向垂直于表面, 由 CuPc 分子层指向 MoS₂ 表面. 图 5 是通过图 4 信息获得的样品功函数以及 CuPc 电离能(ionization potential)随 CuPc 厚度的变化曲线. 从图 5 可以看出, 样品功函数随着 CuPc 膜厚的增加逐渐减小, 薄膜厚度增加到 1.2 nm 以上时, 考虑仪器分辨率(0.10 eV)的影响, 功函数逐渐趋于一个稳定的值(4.72 eV), 此时主要反映的是 CuPc 体材料的性质.

图 4(b) 中, CuPc 厚度为 0 的谱线清晰反映出 MoS₂(0001) 价带电子结构, Mo 原子中 d 带以及 Mo 4d 与 S 3p 形成的 d-p 杂化带分别位于费米能级以下 2.27 eV 以及 3.71 eV 处[23], 通过分析 MoS₂(0001) 衬底靠近结合能零点附近能谱(图 4(c)) 可以判断 MoS₂ 衬底的价带顶位于结合能的零点, 其位置由图 4(c) 中标出的线性外推法(linear extrapolation)确定, 下面对于 CuPc 材料的最高占据态轨道(HOMO)位置也用同样方法确定. 当 CuPc 材料在 MoS₂ 表面沉积后, 反映衬底的特征峰强度逐渐减弱, 与 CuPc 材料相关的谱峰开始出现. 当 CuPc 材料沉积厚度达到 1.2 nm 时, 与衬底有关的信号已经基本消失, CuPc 的 HOMO 起始位置位于费米能级以下 0.65 eV 处. 随着样品厚度的继续增加, UPS 图基本保持不变, 可知此时的 PES 反映的是 CuPc 体材料的电子结构特征, 特征价带谱峰顶端分别位于费米能级以下 1.02, 3.65 eV 处. 在 CuPc 厚度为 0.3 nm 时, 材料 HOMO 位于费米能级以下 0.52 eV 处, 随着薄膜厚度的增加, CuPc 的 HOMO 出现了 0.13 eV 的偏移, 最终位于

费米能级以下 0.65 eV 处, 但是观察发现其他有关的薄膜的特征峰并未发生移动, 说明界面间不存在能带弯曲, HOMO 位置的移动可能是由于分子取向发生轻微变化所导致^[24]. 这与上面 LEED 以及 AFM 实验结果相符合. 通过对样品的电离能进行计算, 得到图 5 所示的电离能的变化曲线, 当薄膜厚度从 0.6 nm 增加到 0.9 nm 时, 电离能会由于分子取向的改变而发生轻微的增加, 并最终稳定在 5.37 eV 左右. 但是, 我们没有发现文献^[17]观察到的 5.0 nm 厚 CuPc 所有特征峰都相对于 0.4 nm 厚 CuPc 向高结合能端偏移约 0.3 eV 的现象. 由于本文测得的 UPS 和 XPS 都没出现类似的能级偏移, 文献^[17]等观察到的偏移很可能是实验条件造成的误差, 如同步加速器的高光强以及长时间对样品的照射造成的样品损伤或电荷积累等效应. 而本文梯阶式的样品较好地避免了观测手段对样品可能造成的伤害.

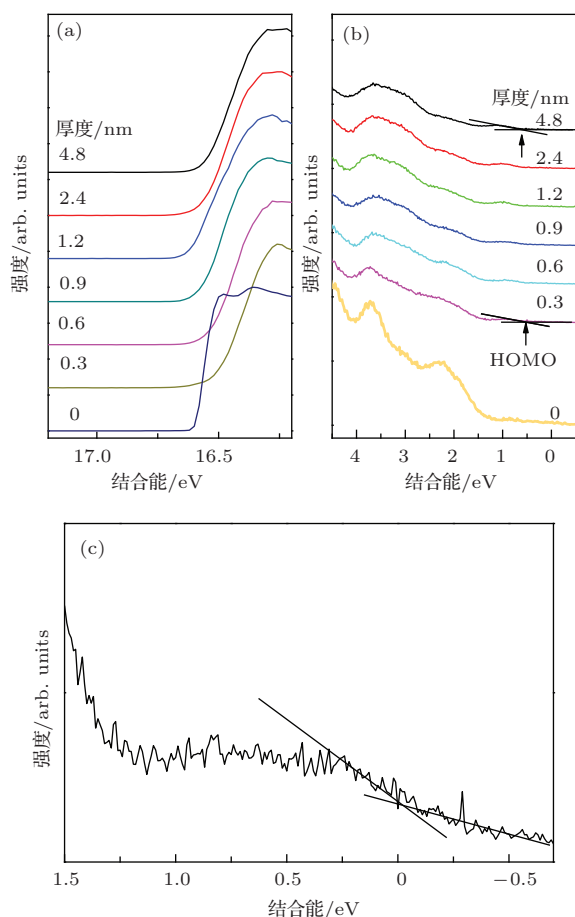


图 4 不同厚度 CuPc 薄膜样品的 UPS 图 (a) 截止边区域; (b) 价带区域; (c) CuPc 厚度为零时谱线放大图

对于孤立的有机分子往往仅存在惟一的电离

能, 但是在研究中发现大量聚集的分子却能够存在不同的电离能. 对于 π 共轭的有机分子而言, 分子平躺时 π 电子云与衬底界面能够形成偶极层, 因此与站立时的分子相比, 平躺分子则具有更大的电离能. 关于 CuPc 电离能的研究已经相当充分, CuPc 分子能够平躺于 HOPG, Ag(111) 等衬底生长成膜, 但是在 SiO_2 等衬底上却站立生长, 两种取向 CuPc 的电离能具有很大差异. Wang 等^[14]发现平躺于 HOPG 生长的 CuPc 分子电离能为 5.37 eV, 而 SiO_2 衬底上站立的 CuPc 分子的电离能却只有 4.65 eV. Chen 等^[25]也在 HOPG 以及 C8-SAM 衬底上生长 CuPc 材料, 电离能分别为 5.15 eV 和 4.75 eV. 在本文的实验中, 得到 CuPc 的电离能基本保持在 5.32 eV 与 5.37 eV 之间, 考虑到 UPS 的分辨率为 0.1 eV, 电离能上的差异完全可以忽略. 而该数值与平躺于其他材料的 CuPc 电离能相当, 并且结合 LEED 以及 AFM 的实验结果, 可以说明 CuPc 分子在 MoS_2 单晶衬底上始终以平躺方式生长, 并且随着分子厚度的增加, 分子平面将会发生轻微的取向变化.

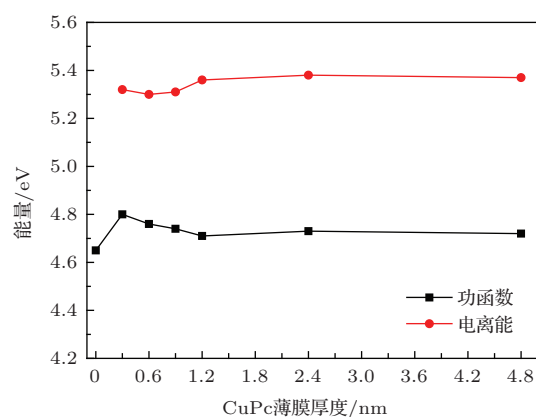


图 5 不同厚度 CuPc 样品功函数以及电离能变化情况

3.3.2 芯态电子结构

为了进一步了解 CuPc 材料与衬底之间的相互作用, 我们使用 XPS 手段测量了随 CuPc 薄膜厚度的增加, 有关芯能级的变化情况. 图 6(a) 为 CuPc/ MoS_2 (0001) 的 XPS 全扫描谱随薄膜厚度的变化情况. 从图 6(a) 可以看出, 由于薄膜层的覆盖, 能够反映衬底信息的 Mo, S 等元素特征峰逐渐减弱, 与薄膜有关的 Cu, N, C 元素特征峰逐渐增强, 在 CuPc 厚度达到 4.8 nm, 衬底元素的特征峰已经基本消失, 反映出薄膜生长的全部过程. 图 6(b),

(c) 为CuPc材料中C 1s, N 1s以及衬底Mo 3p_{3/2}能级随薄膜厚度增加而产生的变化情况. 随着薄膜厚度的不断增加, C 1s, N 1s峰强度逐渐增强以及Mo 3p_{3/2}峰强度逐渐减弱. 通过对不同厚度下各元素特征峰位置分析可知, 随着薄膜厚度的增加, 各元素特征峰均基本上没有发生偏移. 图6(d)是对4.8 nm厚度下C 1s峰进行解析得到的三个峰, 所对应的位置分别为284.68, 286.01, 287.98 eV. 位于284.68 eV的主峰来源于CuPc分子中苯环上的C原子, 其余两个峰分别由CuPc分子吡咯中与N相邻的C原子以及 π - π^* 跃迁所形成^[26], 只反映出薄膜材料的性质. 因此, 可知CuPc与衬底之间几乎没有电荷转移, 材料与衬底之间仅存在弱相互作用, 这与UPS测量结果是一致的.

3.3.3 能级排列

根据以上UPS仪以及XPS仪的测试结果, 我们能够得到CuPc/MoS₂(0001)界面的能级排列结构(图7), 图中 E_{vac} 和 E_{F} 分别表示真空能级以及费米能级的位置, 其中MoS₂(0001)的功函数为

4.65 eV, 随着CuPc薄膜厚度的增加, 功函数从4.80 eV变为最终的4.72 eV. 由功函数的变化可知, CuPc/MoS₂(0001)界面处形成了0.07 eV的偶极层, 但是考虑到仪器分辨率(0.10 eV)等因素, 界面偶极的存在与否还有待进一步研究. 随着CuPc薄膜厚度的增加, 电离能从5.32 eV变化为最终的5.37 eV, 这与CuPc在其他衬底上平躺生长时所测得的电离能相近^[14,25], 从而也间接说明单层CuPc在MoS₂(0001)衬底上是平躺生长. 在图4(c)中利用线性外推法可知, MoS₂晶体的VBM与费米能级相切, 而CuPc材料由于分子取向随薄膜厚度稍有改变, HOMO顶端从费米能级以下0.52 eV逐渐增加到0.65 eV. MoS₂晶体以及CuPc材料的带隙分别为1.29 eV^[4], 1.6 eV^[27], 从而得到衬底导带底(CBM)以及最低非占据态轨道(LUMO)能级位置, 其中CuPc薄膜的空穴注入势垒为0.65 eV, 而电子注入势垒为0.95 eV. 在CuPc/MoS₂(0001)界面的能级结构中, CuPc分子取向变化抬高了界面处有机层的能级, 减小了势垒高度, 从而更有助于提高异质结处载流子的迁移.

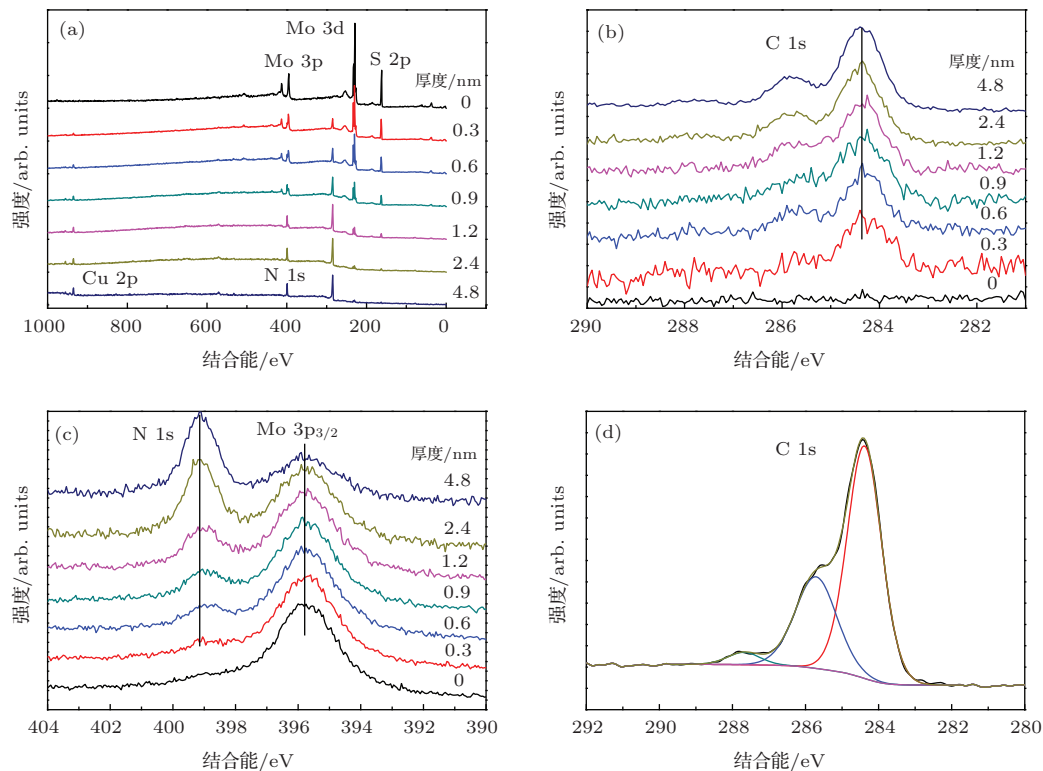
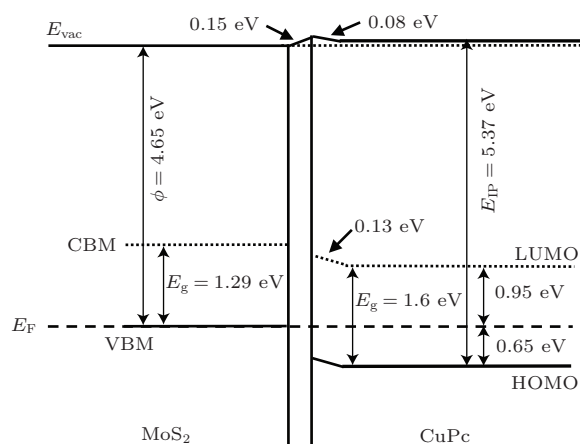


图6 XPS图 (a) 样品随厚度变化的全扫描谱; (b) C 1s能级谱; (c) N 1s以及Mo 3p_{3/2}能级谱; (d) 4.8 nm薄膜C 1s解析谱

图7 CuPc/MoS₂(0001)界面的能带排列结构

4 结 论

本文通过LEED, AFM以及PES对有机半导体CuPc在MoS₂(0001)表面生长以及电子结构进行了研究. 利用ARPES研究了MoS₂衬底 Γ 点附近的能带结构, 反映了衬底的电子结构特征. LEED图样表明CuPc薄膜在MoS₂(0001)衬底表面沿着衬底表面 $[11\bar{2}0]$, $[1\bar{2}10]$ 和 $[\bar{2}110]$ 三个晶向有序生长, 反映了衬底对CuPc生长取向的影响. 通过AFM测试分析得知, CuPc在MoS₂(0001)衬底上并不符合层状生长模式, 而是遵循层状-岛状生长模式: 在低生长厚度下(单层薄膜厚度约为0.3 nm), CuPc平行MoS₂表面形成均匀连续的薄膜; 在较高沉积厚度下, CuPc沿衬底晶向形成棒状晶粒, 表现出明显的各向异性, 表明虽然平躺, 但分子平面已不再完全平行于MoS₂表面. UPS以及XPS测试中, 薄膜以及衬底特征峰均未发生任何偏移, 表明CuPc有机薄膜与衬底之间几乎没有电荷转移, 薄膜与衬底间仅通过微弱的范德瓦耳斯作用结合. 通过对二次电子截止边的分析得到, 清洁MoS₂(0001)表面的功函数为4.65 eV, CuPc薄膜最终的电离能为5.37 eV, 从电离能的结果也可以间接证明分子是以平躺方式生长于衬底表面, 并由此得到了CuPc/MoS₂(0001)异质结构的能带示意图.

参考文献

- [1] Xu M, Liang T, Shi M, Chen H 2013 *Chem. Rev.* **113** 3766
- [2] Fuhrer M S, Hone J 2013 *Nature Nanotechnol.* **8** 146
- [3] Dong H M 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 206101 (in Chinese) [董海明 2013 物理学报 **62** 206101]
- [4] Wu M S, Xu B, Liu G, Ouyang C Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 227102 (in Chinese) [吴木生, 徐波, 刘刚, 欧阳楚英 2012 物理学报 **61** 227102]
- [5] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nature Nanotechnol.* **6** 147
- [6] Wang H, Yu L, Lee Y H, Shi Y, Hsu A, Chin M L, Li L J, Dubey M, Kong J, Palacios T 2012 *Nano Lett.* **12** 4674
- [7] Kang J, Li J B, Li S S, Xia J B, Wang L W 2013 *Nano Lett.* **13** 5485
- [8] Britnell L, Ribeiro R M, Eckmann A, Jalil R, Belle B D, Mishchenko A, Kim Y J, Gorbachev R V, Georgiou T, Morozov S V, Grigorenko A N, Geim A K, Casiraghi C, Neto A H C, Novoselov K S 2013 *Science* **340** 1311
- [9] Chen W B, Yang W F, Zou H J, Tang J X, Deng L F, Li P T 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 117107 (in Chinese) [陈卫兵, 杨伟丰, 邹豪杰, 汤建新, 邓林峰, 黎沛涛 2011 物理学报 **60** 117107]
- [10] Wang N N, Sheng Y J, Zang Y, Jiang Y D 2010 *Chin. Phys. B* **19** 038602
- [11] Nardi M V, Detto F, Aversa L, Verucchi R, Salviati G, Iannotta S, Casarin M 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 12864
- [12] Zhao J Q, Ding M, Zhang T Y, Zhang N Y, Pang Y T, Ji Y J, Chen Y, Wang F X, Fu G 2012 *Chin. Phys. B* **21** 057110
- [13] Wu Q H, Hong G, Ng T W, Lee S T 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 161603
- [14] Wang C G, Irfan I, Turinske A J, Gao Y L 2012 *Thin Solid Films* **525** 64
- [15] Koma A, Sunouchi K 1985 *J. Vac. Sci. Technol. B* **3** 724
- [16] Ludwig C, Strohmaier R, Petersen J, Gompf B, Eisenmenger W 1994 *J. Vac. Sci. Technol. B* **12** 1963
- [17] Okudaira K K, Hasegawa S, Ishii H, Seki K, Harada Y, Ueno N 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 6453
- [18] Fukuma T, Kobayashi K, Yamada H, Matsushige K 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 4742
- [19] Boker T H, Severin R, Muller A, Janowitz C, Manzke R 2001 *Phys. Rev. B* **64** 235305
- [20] Mahatha S K, Patel K D, Menon K S R 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 475504
- [21] Huang H, Sun J T, Feng Y P, Chen W, Wee A T S 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 20933
- [22] Xiao K, Deng W, Keum J K, Yoon M, Vlassiuk I V, Clark K W, Li A P, Kravchenko I I, Gu G, Payzant E A, Sumpter B G, Smith S C, Browning J F, Geoghegan D B 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 3680
- [23] McMenamin J C, Spicer W E 1977 *Phys. Rev. B* **16** 5474
- [24] Yamane H, Yabuuchi Y, Fukagawa H, Kera S, Okudaira K K, Ueno N 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 093705
- [25] Chen W, Chen S, Huang H, Qi D C, Gao X Y, Wee A T S 2008 *Appl. Phys. Lett.* **92** 063308
- [26] Gao Y L, Yan L 2003 *Chem. Phys. Lett.* **380** 451
- [27] Ding H J, Gao Y L, Cinchetti M, Wüstenberg J P, Sánchez-Albaneda M, Andreyev O, Bauer M, Aeschlimann M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 075311

The van der Waals heterostructure of CuPc/MoS₂(0001)*

Cao Ning-Tong¹⁾ Zhang Lei¹⁾ Lü Lu¹⁾ Xie Hai-Peng¹⁾
Huang Han¹⁾ Niu Dong-Mei¹⁾ Gao Yong-Li^{1)2)†}

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 10 March 2014; revised manuscript received 29 April 2014)

Abstract

Molecular packing and interfacial electronic properties of well-ordered organic semiconductor, copper phthalocyanine, thin films grown on MoS₂(0001) are studied with low energy electron diffraction (LEED) optics, atomic force microscope (AFM) and photoelectron spectroscopy (PES). The band structure of MoS₂(0001) around the Γ point of the surface Brillouin zone is given by angle-resolved photoelectron spectroscopy. The LEED patterns indicate that three equivalent well-ordered two-dimensional square lattices are formed in CuPc monolayer thin film along three surface crystalline axes ($[1\bar{1}\bar{2}0]$, $[1\bar{2}10]$ and $[\bar{2}110]$) of MoS₂(0001) substrate, respectively. The AFM measurements show that the growth of CuPc on MoS₂(0001) occurs in a Stranski-Krastanov mode. The CuPc molecule can be flat-laying on MoS₂(0001) at low coverage (~ 0.3 nm), but form strip-like crystals along the surface crystal axes of MoS₂(0001) at high coverage (> 2.4 nm). The CuPc molecule shows obvious anisotropy, indicating that the molecular plane is not parallel to the MoS₂ surface. The PES measurements show there is no charge transfer process at the interface, indicating weak van der Waals interaction between CuPc and MoS₂(0001).

Keywords: organic semiconductor, photoemission spectroscopy, electronic structure, heterostructure

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

DOI: 10.7498/aps.63.167903

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51173205), the Fundamental Scientific Research Foundation for the Central Universities of China (Grant No. 2013zzts155), and the Open-End Fund for the Valuable and Precision Instruments of Central South University, China (Grant No. CSUZC2014023).

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