

强磁场对酞菁铁薄膜分子取向及形貌的影响

黄超 刘凌云 方军 张文华 王凯 高品 徐法强

High magnetic field influence on the molecular orientation and the morphology of iron phthalocyanine thin films

Huang Chao Liu Ling-Yun Fang Jun Zhang Wen-Hua Wang Kai Gao Pin Xu Fa-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 65, 156101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.156101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.156101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I15>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

等离子体放电活化生理盐水杀菌应用研究

Bacteria sterilization application by using plasma activated physiological saline

物理学报.2016, 65(12): 123301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.123301>

$\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$ 玻璃的拉曼光谱和 X 射线光电子能谱

Raman scattering and X-ray photoelectron spectra of $\text{Ge}_x\text{Sb}_{20}\text{Se}_{80-x}$ Glasses

物理学报.2015, 64(22): 223302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.223302>

纳米分辨相干反斯托克斯拉曼散射显微成像

Nanometer resolution coherent anti-Stokes Raman scattering microscopic imaging

物理学报.2015, 64(22): 223301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.223301>

分子环境变化对振动退相时间影响的实验研究

Experimental study on vibration dephasing time varying with molecular surroundings

物理学报.2015, 64(14): 143301 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.143301>

相干瑞利散射海水水下温度测量技术的理论研究

Theoretical study on measuring underwater temperature based on coherent Rayleigh scattering

物理学报.2014, 63(8): 083302 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.083302>

强磁场对酞菁铁薄膜分子取向及形貌的影响*

黄超¹⁾ 刘凌云¹⁾ 方军²⁾ 张文华¹⁾ 王凯¹⁾ 高品¹⁾ 徐法强^{1)†}

1) (中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

2) (中国科学院合肥强磁场科学中心, 合肥 230031)

(2016年4月19日收到; 2016年5月30日收到修改稿)

有机半导体器件的性能在很大程度上受有机分子取向和堆积方式的影响, 研究调控有机分子取向的方法对优化器件性能有重要意义. 在强磁场 (8.5 T) 下使用有机分子束沉积方法在 Si(111) 衬底上制备了酞菁铁薄膜. 应用 X 射线衍射、角分辨近边 X 射线吸收精细结构、偏振激光拉曼光谱、原子力显微镜等技术研究了磁场对酞菁铁薄膜的分子取向和形貌的影响. 结果表明, 酞菁铁分子相对于衬底呈侧立构型并形成 α 相的薄膜. 在强磁场作用下, 分子平面与衬底的夹角由 63.6° 增大为 67.1° , 形成薄膜的结晶度明显提高, 晶粒更加均匀, 在衬底上的分布更加有序.

关键词: 有机半导体, 分子取向, 有机分子束沉积, 近边 X 射线吸收精细结构

PACS: 61.05.cj, 33.20.Fb, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.65.156101

1 引言

近年来, 有机光伏太阳能电池^[1]、有机场效应晶体管^[2]、有机自旋阀等^[3]有机半导体器件得到了飞速发展和应用. 通常半导体有机分子都具有特定的空间几何结构, 其堆积方式的不同往往形成截然不同的表面形貌, 进而在很大程度上影响有机光电器件的性能. 研究表明, 薄膜内沿特定方向的有序密堆积能有效提高薄膜载流子的传输速率, 进而提高器件的效率^[4-6]. 因此, 近年来有机分子取向或堆积方式在有机光电器件中重要性的研究得到广泛关注, 研究者试图通过各种方式改变和控制分子的取向, 如 Yu 等^[5]发现通过退火可以提高 TiOPc 有机薄膜结晶性, Chen 等^[7]发现通过在 F₁₆CuPc 薄膜与衬底界面处加入插入层 CuPc 可以调变 F₁₆CuPc 有机分子的取向, Zhong 等^[6]通过更换功能性衬底改变 DIP 分子取向等. 但是到目前为止, 人们还不能任意地改变有机半导体薄膜中分

子的取向. 近来的研究表明, 外加磁场或许是调控分子堆积的有效手段之一^[8-13].

当外加磁场时, 有机分子得到的磁场赋予的能量 E_B 可以用 (1) 式表示:

$$E_B = -\mathbf{m} \cdot \mathbf{B} = \frac{-\chi \cdot B^2}{N_A \cdot \mu_0}, \quad (1)$$

其中 \mathbf{m} 为分子磁矩, \mathbf{B} 为外部磁场, B 为磁场强度, χ 为沿磁场方向的摩尔分子磁化率, μ_0 为真空磁导率, N_A 为阿伏伽德罗常数. 由于磁化率各向异性, 能量 E_B 与分子的取向密切相关, 分子会以能量最低的状态排列. 理论上, 磁化率各向异性 $\Delta\chi$ ($\Delta\chi = \chi_\perp - \chi_\parallel$, 其中 χ_\perp 和 χ_\parallel 分别是垂直和平行分子对称轴的主轴磁化率) 越大或 B 越大, 磁场对分子取向的影响就越大. 因此理论上该方法只对磁性有机分子有效, 而且分子磁性越强调变效果越明显.

作为典型的有机半导体材料, 酞菁分子金属配合物具有高化学和热稳定性、能带结构易剪裁等优点, 被广泛应用于有机发光二极管^[14]、有机太

* 国家自然科学基金 (批准号: U1232137, 11575187) 和中国科学院合肥大科学中心科学研究项目 (批准号: 2015SRG-HSC032) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: fqxu@ustc.edu.cn

阳能电池^[15]和光学记录器^[16]等光电器件中。如图1(a)所示,酞菁铁(iron phthalocyanine, FePc)分子具有 D_{4h} 对称性。由于晶格中相邻分子间 π - π 电子相互作用的差异,FePc存在两种晶相(α 相和 β 相)^[17],两者的主要区别是分子平面与堆积

轴 b 轴之间的夹角不同[图1(b)]^[17]。FePc的 $\Delta\chi$ 大约是其酞菁分子(H_2Pc , $NiPc$, $ZnPc$ 和 $CuPc$)的两倍,如表1所列^[18-20]。FePc分子特殊的磁性以及其在光电器件中应用的广泛性使得它成为研究磁场对分子取向影响的理想模型分子。

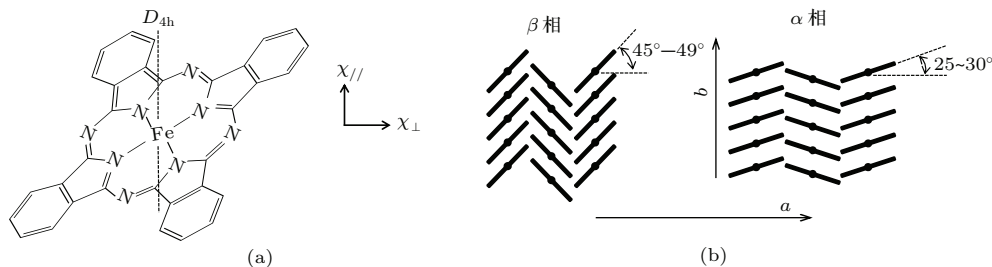


图1 (a) FePc分子结构和主轴分子磁化率 χ_{\perp} 和 χ_{\parallel} 的方向;(b)两种晶相沿 b 轴的堆积

Fig. 1. (a) Molecular structure of FePc and the directions of molecular principal susceptibilities, χ_{\perp} and χ_{\parallel} ; (b) two phases' stacking along the b -axis.

表1 H_2Pc , $NiPc$, $ZnPc$, $CuPc$ 和 $FePc$ 的磁化率各向异性(单位: $10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Table 1. Magnetic susceptibility anisotropies (in $10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) of H_2Pc , $NiPc$, $ZnPc$, $CuPc$ and $FePc$.

	$\Delta\chi$	$-\chi_{\parallel}$	$-\chi_{\perp}$	文献
H_2Pc	610	751	141	[19]
$NiPc$	505	565	60	[19]
$ZnPc$	647	851	204	[19]
$CuPc$	644	No data	No data	[20]
$FePc$	1294	-5443	-6737	[18]

本文以FePc为模型分子,研究在高达8.5 T垂直衬底的磁场环境下沉积成薄膜的过程中分子取向受磁场的影响,并使用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、近边X射线吸收精细结构(near-edge X-ray absorption fine structure, NEXAFS)、拉曼光谱(Raman spectroscopy)、原子力显微镜(atomic force microscopy, AFM)等技术对FePc薄膜的结构、性质的磁场效应进行了表征。

2 实验

FePc分子从Tokyo Kasei Kogyo CO., LTD公司购得。FePc薄膜使用有机分子束沉积方法制备。实验用的衬底为从P型(掺B) Si(111)晶圆($1-10 \Omega \cdot \text{cm}$)切下的0.5 mm厚的晶片($7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm}$), Si单晶衬底在使用前分别使用氢氟酸稀液浸泡30 s并用丙酮、乙醇进行超声清洗10 min,

随后用氮气吹干。在蒸发温度 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 、饱和蒸汽压约 $2 \times 10^{-8} \text{ mbar}$ 的真空条件下,石英晶体膜厚仪测得FePc分子薄膜的速率为 0.1 \AA/s 。本文中的样品都是在中国科学院强磁场中心的超导稳态强磁场装置中制备的,其管式腔体的内孔径为100 mm,场强可达10 T,磁场方向垂直,磁场的均匀度在轴线上正负5 cm范围内达到10%。实验所用的小型强磁场单分子束外延腔体系统(HX-S/MCS)是根据强磁场中心的磁体装置尺寸,由沈阳华迅真空科技有限公司设计和制作。维持真空所用的分子泵机组为北京中科科仪股份有限公司生产的FJ-110,腔体静态真空度达到约 $5 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ 。如图2所示,FePc粉末样品置于蒸发源中的氯化硼坩埚底部,其与衬底之间的距离约为100 mm。生长过程中衬底温度保持室温,外加的垂直衬底的磁场强度为8.5 T,生长过程中保持真空度约 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$,生长的薄膜厚度约为60 nm。

XRD测量在日本理学电机公司生产的TTR-III型衍射仪上进行,实验参数为: $\text{Cu K}\alpha$, 40 kV, 200 mA, $5^\circ-25^\circ$, 扫描步长 0.02° 。

NEXAFS表征是在北京同步辐射装置光电子能谱站进行的。光电子能谱站光束线能量范围为10—1000 eV,光通量大于 $1 \times 10^{10} \text{ photons/s}$,能量分辨本领约为1500,光斑尺寸为 $2 \times 0.8 \text{ mm}^2$ 。C-K边谱的光子能量范围是281—310 eV。偏振度为0.8的线偏振软X光与样品表面的角度分别是 30° 和 90° 。谱图采集采用全电子产额(total electron yield, TEY)模式,能量步长0.1 eV,系统真空好于

8×10^{-10} Torr.

拉曼光谱的范围是 550^{-1} 到 800 cm^{-1} , 记录了非偏振和垂直偏振、水平偏振的拉曼数据, 使用的激光拉曼光谱仪为法国 JY 公司生产的 LabRam HR, 仪器分辨率为 0.6 cm^{-1} , 波数精度为 $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$, 扫描重复性为 $\pm 0.2 \text{ cm}^{-1}$.

AFM 测量使用的是美国 Veeco 精密仪器有限公司的 DI Innova, 轻敲模式, 扫描范围为 $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, 大气环境.

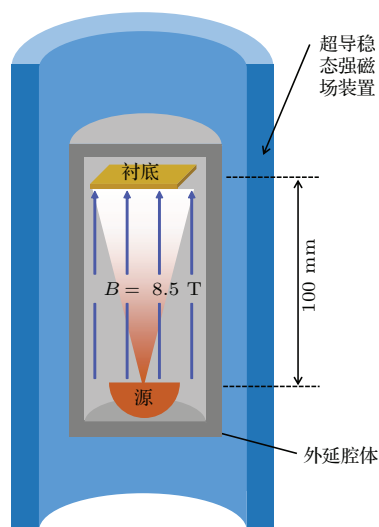


图2 (网刊彩色) 强磁场中生长有机半导体薄膜实验装置示意图

Fig. 2. (color online) Schematic of the experimental setup for the growth of organic semiconductor films under high magnetic field.

3 结果与讨论

3.1 FePc 薄膜的结晶度和形貌

我们首先对 Si 衬底上生长的 FePc 薄膜进行了 XRD 测试. 无外磁场生长的薄膜在 $2\theta \approx 6.95^\circ$ 出现一个峰 [图 3(a)], 此峰对应 α 相 FePc 的 (200) 峰 [17,21], 分子沿 a 轴堆积在衬底上, 结合图 1(b), 可以判断分子以相对衬底约 65° 的倾斜角侧立在衬底上, 呈高取向生长. 引入磁场后 [图 3(b)], 衍射峰的积分强度明显增加, 约为无磁场时的 2.7 倍. 考虑到衍射峰的积分强度与沿 a 轴取向的晶粒数量成正比, 可以推测, 磁场下生长的薄膜中有更多 FePc 分子沿 a 轴堆积侧立在衬底上, 薄膜的结晶度更高. 此外, 在外加磁场后, 衍射峰的位置向高角方向发生了 0.1° 的偏移, 对应的 a 轴的晶格常数发生变化, 即分子沿 a 轴的堆积间距变小. 对比两者的半峰宽

发现, 磁场下生长的薄膜的 (200) 峰的半高宽减小了约 1%, 说明磁场下分子排列更加紧密, 生长的薄膜拥有更高的结晶质量. 以上的变化说明, 磁场在薄膜生长过程中对薄膜的结构起到了调变作用, 诱导 FePc 分子更加有序、紧密地堆积. Tabata 等 [13] 也发现, 磁场下生长的酞菁类分子薄膜比无磁场生长的薄膜具有更高的结晶度.

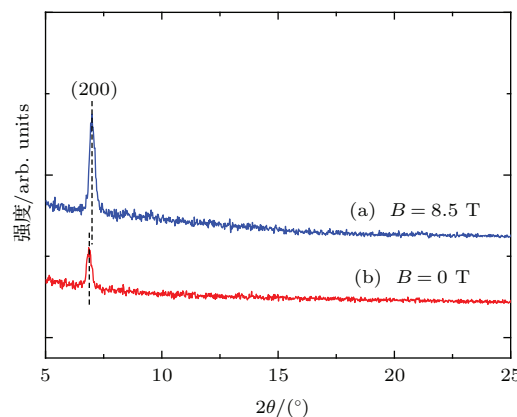


图3 (网刊彩色) 不同条件下生长的 FePc 薄膜的 XRD 谱 (a) 无磁场; (b) 有磁场

Fig. 3. (color online) X-ray diffraction spectra of FePc thin films grown without (a) and in (b) magnetic field.

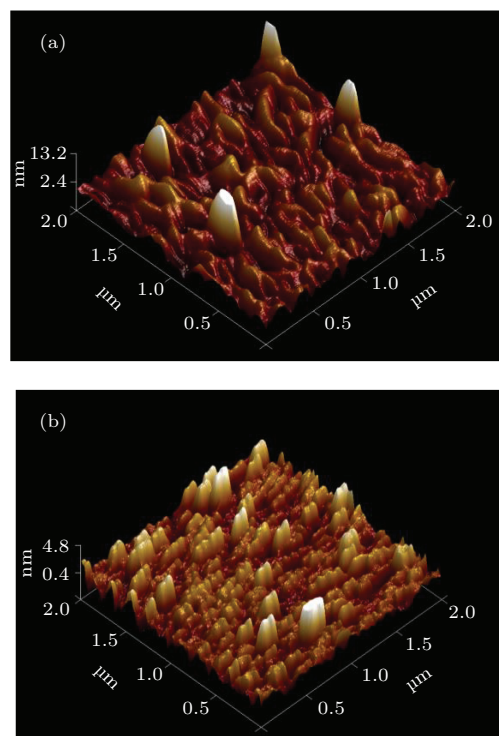


图4 (网刊彩色) FePc 薄膜的 AFM 图像 (a) 无磁场; (b) 有磁场

Fig. 4. (color online) AFM images of FePc thin films grown without (a) and in magnetic field (b).

我们利用 AFM 测量了 FePc 薄膜的表面形貌, 见图 4(a) 和图 4(b). 可以看到, 薄膜表面由界限

分明的晶粒组成, 相比而言, 无磁场下生长的薄膜 FePc 晶粒排列较为随机 [图 4(a)], 而磁场下生长的薄膜的晶粒比较均匀, 排列取向一致 [图 4(b)]. Hu 等 [22]、Szybowicz 和 Makowiecki [23] 分别通过外加电场和退火的方法也得到了类似形貌的 CuPc 和 FePc 薄膜. 由 AFM 图像计算得到无磁场和磁场作用下生长的薄膜的均方根粗糙度分别是 2.51 nm 和 1.17 nm. 对比薄膜的表面形貌发现, 随着磁场作用的引入, 晶粒与晶粒间的“沟壑”起伏变小, 薄膜呈现出更加规整有序的表面形貌. 联系 XRD 谱的结果, 我们认为 FePc 分子在磁场的作用下发生了重取向, 分子更加有序均匀地分布在衬底上, 薄膜的结晶度和结晶质量得到提高, 进而得到更加平整有序的薄膜表面. 这进一步说明磁场可以诱导 FePc 分子的堆积方式发生改变.

3.2 FePc 薄膜的分子取向

为了验证 XRD 对分子取向的判断, 进一步研究磁场对 FePc 分子取向的影响, 我们对样品进行了角分辨 NEXAFS 测量. 对于平面 π 共轭系统, 如 FePc 分子, 当线偏振入射光的电矢量 E 分别垂直和平行于分子平面时, 对应产生 $C\ 1s-\pi^*$ 和 $C\ 1s-\sigma^*$ 的共振跃迁. 由于这种吸收共振对入射光角度的依赖性, 我们通过角分辨 NEXAFS 可以有效判断 FePc 分子在 Si(111) 衬底表面的取向情况. 利用角分辨 NEXAFS 判断分子取向的详细方法参考文献 [24].

两种条件下生长的 FePc 薄膜的 C-K 边 NEXAFS 结果如图 5 所示; 线偏振的入射光与衬底平面的夹角 θ_i 分别是 30° 和 90° , 如图 5 插图所示 (其中 h 为普朗克常量, ν 为入射光频率, n 为衬底平面法线矢量). 在图 5(a) 和图 5(b) 中, 范围在 282—292 eV 较窄的峰对应的是 $C\ 1s$ 芯能级电子到垂直分子平面的未占据的 π^* 轨道的吸收跃迁. 高于 292 eV 的较宽峰结构, 对应的是 $C\ 1s$ 电子到 σ^* 轨道的跃迁, 这些 σ^* 轨道平行于分子平面. 根据 Betti 等 [25] 的报道, 这些峰的归属如下: 肩部的 A' 峰来自苯环上的 C 原子, A 峰来自吡咯环上的 C 原子, B 峰、 C 峰来自吡咯环上与 N 相连 (形成 C—N 键) 的 C 原子 [26]. 理论上, 当平面分子 FePc 侧立在衬底表面时, π^* 共振吸收峰强度在垂直入射时最强, 因为此时线偏振入射光的电矢量 E 几乎平行于 π^* 轨道方向, $C\ 1s$ 电子到 π^* 轨道的跃迁概率最

大; 而 σ^* 共振峰强度在掠入射时最强. 由图 5(a) 和图 5(b) 可见, 随着 θ_i 由 30° 增大到 90° , π^* 共振吸收峰强度随之增强. 而 σ^* 吸收峰强度对入射光的角度依赖性则与此相反, 强度随着角度增大而衰减. 该结果表明两种条件下生长的 FePc 分子都是侧立在衬底表面, 这和我们从 XRD 谱得到的结果一致. 对于 Si 衬底上的 FePc 分子取向, Ahlund 等 [27] 发现沉积在 Si(100) 衬底上的 FePc 分子也是以侧立的方式取向, 这我们的结果是一致的.

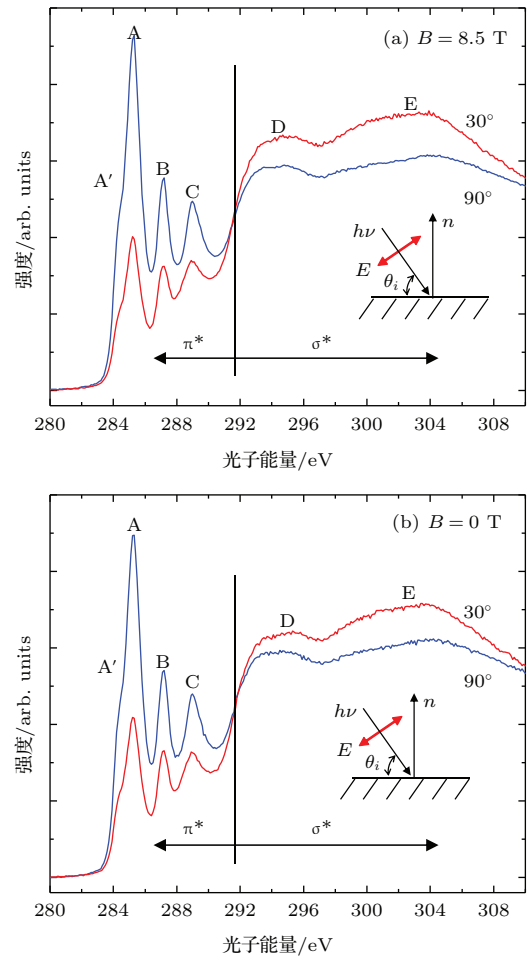


图 5 (网刊彩色) FePc 薄膜的 C-K 边 NEXAFS 谱 (a) 磁场下生长; (b) 无磁场生长; 插图为实验示意图
Fig. 5. (color online) C K-edge NEXAFS spectra for the FePc films grown in (a) and without (b) magnetic field. The insets indicate the experimental geometry.

图 6 是外加磁场和无磁场下生长的 FePc 薄膜的 C-K 边 NEXAFS 谱的差减谱 [其中 $I(0\ T)$ 和 $I(8.5\ T)$ 分别是无磁场时和有磁场时生长的样品的 NEXAFS 谱线强度], 从图中可以更好地分析磁场对沉积过程中的 FePc 分子取向的影响. 根据 NEXAFS 判断分子取向的方法 [24], 在垂直入射 ($\theta_i = 90^\circ$) 时分子越接近垂直站立 (即分子平面与

衬底的夹角越大), π^* 共振吸收峰强度越大, σ^* 共振吸收峰强度则越小; 而在掠入射 ($\theta_i = 30^\circ$) 时分子平面与衬底的夹角越大, π^* 共振吸收峰强度和 σ^* 共振吸收峰强度的变化则与垂直入射时的情况相反. 可以看到, 在图 6(a)—(c) 中, 当入射光垂直入射时, 与无磁场下生长的薄膜相比, 磁场下生长的 FePc 的 π^* 共振吸收峰表现出更大的强度, 而当 $\theta_i = 30^\circ$ 时 π^* 共振吸收峰强度则表现出相反的变化 [图 6(d)—(f)]. 因此可以推断, 磁场下生长的 FePc 分子的分子平面与衬底的夹角更大, 磁场的作用使分子平面发生了扭转.

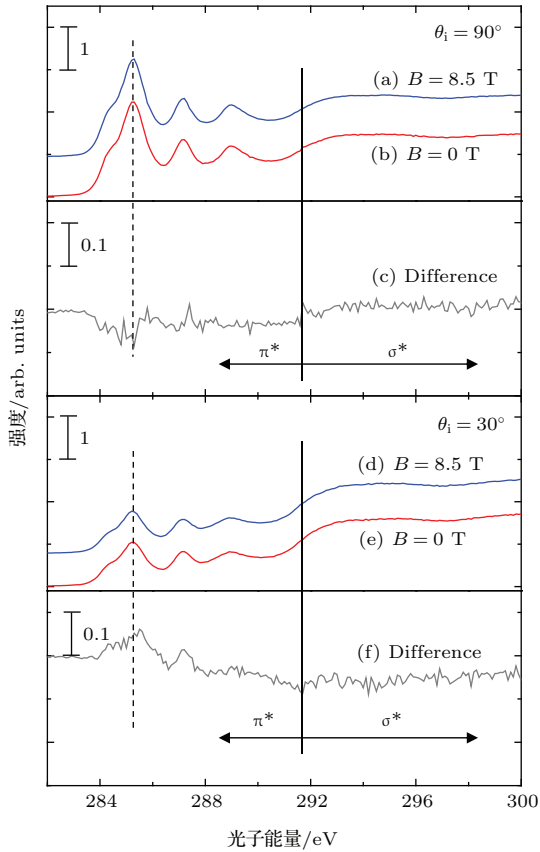


图 6 (网刊彩色) 不同条件生长的 FePc 薄膜的 C-K 边 NEXAFS 谱比较, 从上到下依次是: $\theta_i = 90^\circ$ 时加磁场和无磁场的谱 (a) 和 (b) 以及两者差减谱 $[I(0 \text{ T}) - I(8.5 \text{ T})]$ (c); $\theta_i = 30^\circ$ 时加磁场和无磁场的谱 (d) 和 (e) 以及两者差减谱 $[I(0 \text{ T}) - I(8.5 \text{ T})]$ (f)

Fig. 6. (color online) Comparison of C K-edge NEXAFS spectra of FePc thin films, from top to bottom: the spectra of films grown in magnetic field (a), without magnetic field (b) and difference between them $[I(0 \text{ T}) - I(8.5 \text{ T})]$ (c) at $\theta_i = 90^\circ$; the spectra of films grown in magnetic field (d), without magnetic field (e) and difference between them $[I(0 \text{ T}) - I(8.5 \text{ T})]$ (f) at $\theta_i = 30^\circ$.

为了验证 NEXAFS 的结论以及得到分子取向的定量信息, 我们进行了拉曼光谱测试. 由于采谱

参数等因素对拉曼谱峰强度存在影响, 因此 0 T 和 8.5 T 下生长的 FePc 薄膜的非偏振拉曼光谱 (图 7) 用于定性分析样品物质成分. FePc 分子是具有 D_{4h} 点阵对称性的平面型分子, 其总分子振动 Γ_{vib} 可以用 (2) 式描述 [28]:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{vib}} = & 14A_{1g} + 13A_{2g} + 14B_{1g} + 14B_{2g} \\ & + 13E_g + 6A_{1u} + 8A_{2u} + 7B_{1u} \\ & + 7B_{2u} + 28E_u, \end{aligned} \quad (2)$$

其中等号右边为各振动模式, A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} 和 E_g 模式具有拉曼活性. 图 7 中 FePc 分子的拉曼谱峰归属与 Szybowicz 和 Makowiecki [23] 对 FePc 分子的报道符合: 593 cm^{-1} 处的 A_{1g} (苯环变形), 681 cm^{-1} 处的 B_{1g} (大环呼吸), 833 cm^{-1} 处的 A_{1g} , 1536 cm^{-1} 处的 B_{1g} 和 1491 cm^{-1} 处的 B_{2g} (吡咯环拉伸). 1536 cm^{-1} 处的 B_{1g} 峰的位置与金属酞菁分子中心金属原子紧密相关, 因此 B_{1g} 可以用来区分不同的金属酞菁分子 [29]. 此外, 不同条件下生长的 FePc 分子的拉曼光谱中的峰位没有发生变化, 表明这些样品为同一晶相, 这一结果也与 XRD 的结果一致.

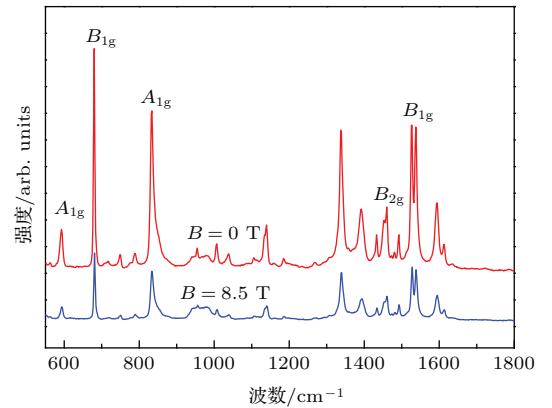


图 7 (网刊彩色) 不同条件下生长的 FePc 薄膜 (0 T 和 8.5 T) 的非偏振拉曼光谱

Fig. 7. (color online) Nonpolarized Raman spectra of different FePc thin films (0 T and 8.5 T).

选取相同的样品点并采用相同的采谱参数, 利用垂直 (VV) 和水平 (VH) 线偏振拉曼光谱用于定量分析 FePc 分子的取向信息. 利用拉曼光谱测定固体表面沉积的酞菁类分子取向的方法是由 Basova 和 Kolesov [28] 提出的. 通过 (3) 式 [30], 代入 $I_{\text{VV}}/I_{\text{VH}}$ 值可以得到分子与衬底的夹角 α :

$$\frac{I_{\text{VV}}}{I_{\text{VH}}} = \frac{2 \cos^2 \alpha}{\sin^2 \alpha}, \quad (3)$$

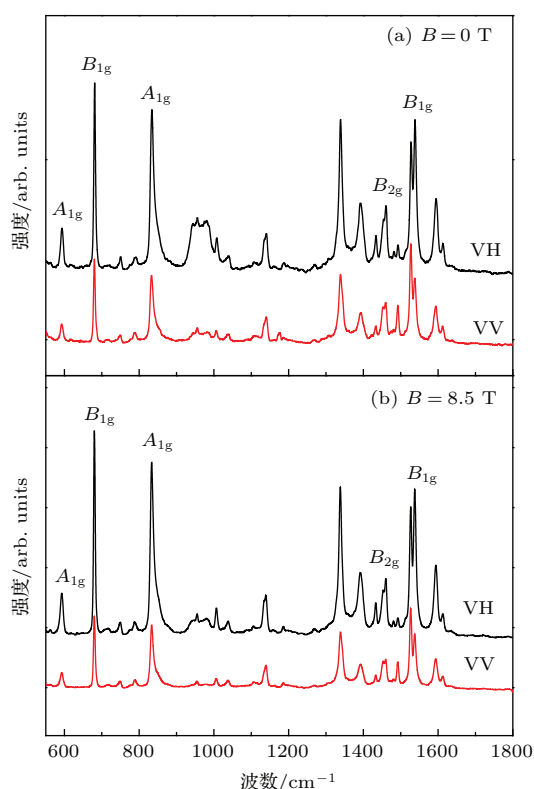


图8 (网刊彩色) FePc 薄膜的偏振拉曼光谱 (a) 无磁场; (b) 有磁场

Fig. 8. (color online) Polarized Raman spectra of FePc thin films grown without (a) and in magnetic field (b).

表2 FePc 薄膜的拉曼光谱中测得的 A_{1g} , B_{1g} 振动模式的 I_{VV}/I_{VH} 和计算得到的分子平面与衬底间的夹角

Table 2. Measured I_{VV}/I_{VH} ratios for A_{1g} and B_{1g} modes in the spectra of FePc films and calculated angles between the molecule plane and substrate.

薄膜	振动模式	峰位/ cm^{-1}	I_{VV}/I_{VH}	角度/ $^{\circ}$
FePc(0 T)	A_{1g}	593	0.547	62.39
	A_{1g}	833	0.438	64.92
	B_{1g}	681	0.545	62.43
	B_{1g}	1536	0.450	64.62
平均值				63.59
FePc(8.5 T)	A_{1g}	593	0.302	68.75
	A_{1g}	833	0.379	66.48
	B_{1g}	681	0.365	66.86
	B_{1g}	1536	0.381	66.43
平均值				67.13

其中 I_{VV} 和 I_{VH} 分别是垂直和水平线偏振光的 A_{1g} 和 B_{1g} 拉曼谱峰强度. 图 8(a) 和图 8(b) 分别是 0 T 和 8.5 T 磁场下生长的 FePc 薄膜的偏振拉曼光谱. 由 I_{VV}/I_{VH} 值我们计算得到了两个样品的分子取向信息, 如表 2 所列. 同时考虑到 I_{VV}/I_{VH} 值的实

验误差不得超过 10% [31], 在外加磁场后, 分子与衬底之间的平均夹角由 $(63.6 \pm 1)^{\circ}$ 增大为 $(67.1 \pm 1)^{\circ}$. 与 NEXAFS 方法得到的结果一样, 侧立的分子与衬底的夹角有轻微的改变, 并且磁场的作用使这个夹角有增大的趋势.

3.3 磁场对分子取向的调控机理

上述结果表明, 强磁场对 FePc 分子的空间取向以及 FePc 薄膜的结晶度确实起到了一定的调节作用. 从能量的角度分析, 分子因磁场而产生的能量变化可以用 (1) 式描述, 由于磁化率的各向异性, 磁场中取向不同的分子具有不同的能量, 在薄膜沉积过程中, 分子以能量最低的状态取向排列 [11], 在衬底上形成更加有序的晶体结构. 从外加磁场对分子磁矩的作用进一步分析, 磁场对分子的取向调控作用实际上是通过磁场与分子磁矩的磁-磁相互作用实现的, 这个过程可以用图 9 表示. 无磁场时生长的分子排列较为杂乱无序 [图 9(a)], 在外加磁场后, 分子磁矩受外磁场力矩作用而发生转动, 而分子磁矩与分子平面具有固定的相对方向, 因而分子平面随之发生转动 [图 9(b)], 大量的分子在这种作用下取向排列, 在衬底上沉积形成更加有序的薄膜 [图 9(c)]. 磁场中 FePc 的分子磁矩由两部分组成, 一部分是中心金属原子未配对的 d 电子所产生的固有磁矩, 它使分子表现出顺磁性, 固有磁矩的方向垂直于分子平面, 因而固有磁矩的作用是使分子平面倾向于垂直磁力线方向排列, 分子平面与衬底的夹角有减小的趋势; 另一部分是 π 电子轨道运动整体绕磁场旋转所产生的附加磁矩, 其方向与外磁场相反, 它使分子表现出抗磁性, 附加磁矩的作用与固有磁矩相反, 分子平面以平行磁力线的趋势转动, 分子平面与衬底的夹角有增大的趋势. 在我们的实验结果中, 磁场中生长的 FePc 薄膜表现出更高的结晶度, 薄膜中有更多侧立取向的分子, 分子与衬底夹角有增大的趋势, 表明在 Si 上的 FePc 分子的抗磁效应很有可能强于顺磁效应. 与理想模型不同的是, 分子在衬底表面实际上还存在热运动、分子-分子作用、分子-衬底作用, 它们都会对磁场的作用产生影响, 从而导致实验结果与理想模型的不同. 但是从实验结果看, 磁场确实可以在一定程度上调控有机半导体薄膜中分子的排列取向.

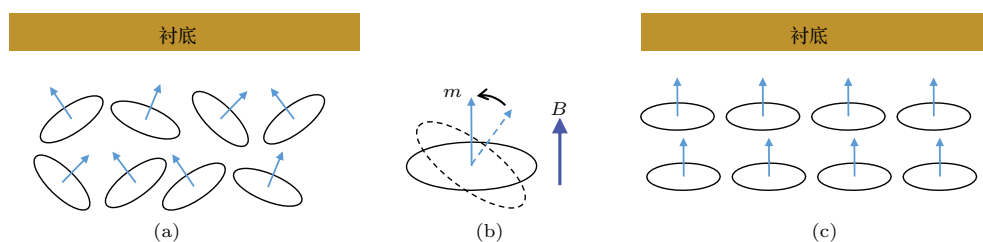


图9 (网刊彩色) 分子排列模型图 (a) 无磁场时生长的分子; (b) 磁场中分子平面的转动; (c) 磁场中生长的分子
 Fig. 9. The models of the molecular alignments: (a) the molecules grown without magnetic field; (b) the rotation of the molecular plane in magnetic field; (c) the molecules grown in magnetic field.

4 结 论

我们分别在外加8.5 T强磁场的条件下在Si(111)衬底上制备了FePc薄膜. XRD的结果表明, 得到的FePc薄膜均显示 α 晶相, 磁场下生长的薄膜拥有更高的结晶度和结晶质量. 从AFM图像观察到, 磁场下沉积的薄膜中晶粒的更加均匀有序地分布在衬底上. 同步辐射NEXAFS谱和拉曼光谱结果表明, FePc分子侧立在衬底表面, 在磁场作用下, 分子平面相对衬底有更大的倾斜角. 半定量偏振拉曼光谱计算结果显示, 外加磁场后, 分子平面与衬底的夹角由 63.6° 增大为 67.1° .

上述结果说明外加磁场可以提高有机分子薄膜的结晶性, 一定程度上可以调变薄膜内分子的取向, 因而这是一种有效调控有机半导体器件中分子堆积行为的手段, 有望对调变有机半导体器件的性能起到重要作用.

参考文献

- [1] Hoppe H, Sariciftci N S 2004 *J. Mater. Res.* **19** 1924
- [2] Horowitz G 2004 *J. Mater. Res.* **19** 1946
- [3] Pramanik S, Stefanita C G, Patibandla S, Bandyopadhyay S, Garre K, Harth N, Cahay M 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 216
- [4] Wang L, Liu L, Chen W, Feng Y P, Wee A T S 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 8003
- [5] Yu S, Ahmadi S, Sun C H, Schulte K, Pietzsch A, Hennies F, Zuleta M, Gothelid M 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 14969
- [6] Zhong J Q, Mao H Y, Wang R, Qi D C, Cao L, Wang Y Z, Chen W 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 23922
- [7] Chen W, Qi D C, Huang H, Gao X Y, Wee A T S 2011 *Adv. Funct. Mater.* **21** 410
- [8] Boamfa M I, Christianen P C M, Engelkamp H, Nolte R J M, Maan J C 2004 *Adv. Funct. Mater.* **14** 261
- [9] Ji Z, Xiang Y, Ueda Y 2004 *Prog. Org. Coat.* **49** 180
- [10] Sassella A, Baldi I, Borghesi A, Campione M, Miozzo L, Moret M, Papagni A, Salerno A, Tavazzi S, Trabatttoni S 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 5150
- [11] Kolotovska V, Friedrich M, Zahn D R T, Salvan G 2006 *J. Cryst. Growth* **291** 166
- [12] Dey S, Pal A J 2010 *Langmuir* **26** 17139
- [13] Tabata K, Sasaki T, Yamamoto Y 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 043301
- [14] Pfeiffer M, Leo K, Zhou X, Huang J S, Hofmann M, Werner A, Blochwitz-Nimoth J 2003 *Org. Electron.* **4** 89
- [15] Wang N N, Yu J S, Zang Y, Huang J, Jiang Y D 2010 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94** 263
- [16] Gu D H, Chen Q Y, Tang X D, Gan F X, Shen S Y, Liu K, Xu H J 1995 *Opt. Commun.* **121** 125
- [17] Milev A S, Tran N, Kannangara G S K, Wilson M A, Avramov I 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 5339
- [18] Barraclough C G, Martin R L, Mitra S, Sherwood R C 1970 *J. Chem. Phys.* **53** 1643
- [19] Barraclough C G 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 1426
- [20] Gregson A K, Martin R L, Mitra S 1976 *J. Chem. Soc. Dalton* **15** 1458
- [21] Tunhoo B, Nukeaw J 2009 *Mater. Res. Innov.* **13** 145
- [22] Hu W P, Liu Y Q, Zhou S Q, Tao J, Xu D F, Zhu D B 1999 *Thin Solid Films* **347** 299
- [23] Szybowicz M, Makowiecki J 2012 *J. Mater. Sci.* **47** 1522
- [24] Stohr J, Outka D A 1987 *Phys. Rev. B* **36** 7891
- [25] Betti M G, Gargiani P, Frisenda R, Biagi R, Cossaro A, Verdini A, Floreano L, Mariani C 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 21638
- [26] Calabrese A, Floreano L, Verdini A, Mariani C, Betti M G 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115446
- [27] Ahlund J, Nilson K, Schiessling J, Kjeldgaard L, Berner S, Martensson N, Puglia C, Brena B, Nyberg M, Luo Y 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 034709
- [28] Basova T V, Kolesov B A 2000 *J. Struct. Chem.* **41** 770
- [29] Szybowicz M, Bala W, Fabisiak K, Paprocki K, Drozdowski M 2011 *J. Mater. Sci.* **46** 6589
- [30] Szybowicz M, Runka T, Drozdowski M, Bala W, Grodzicki A, Piszczek P, Bratkowski A 2004 *J. Mol. Struct.* **704** 107
- [31] Basova T V, Kolesov B A 1998 *Thin Solid Films* **325** 140

High magnetic field influence on the molecular orientation and the morphology of iron phthalocyanine thin films*

Huang Chao¹⁾ Liu Ling-Yun¹⁾ Fang Jun²⁾ Zhang Wen-Hua¹⁾ Wang Kai¹⁾
Gao Pin¹⁾ Xu Fa-Qiang¹⁾†

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

2) (High Magnetic Field Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 19 April 2016; revised manuscript received 30 May 2016)

Abstract

Molecular orientation and stacking mode are commonly considered to have vital influence on the optoelectronic performances of organic semiconductor devices via changing the dynamics of charge carriers transferring among the molecules. Highly ordered and homogeneous stacking would allow a fast band transfer mechanism in the phase domain. Therefore the controls of the molecular orientation and the stacking behavior are of great significance for optimizing the device natures. In this work, the modification and control of iron phthalocyanine (FePc) molecular orientation on Si(111) are accomplished with the aid of high steady magnetic field at room temperature. The FePc films are grown in situ by organic molecular beam deposition on the Si(111) substrates under a high magnetic field strength of 8.5 T. The Si(111) substrates are preserved at room temperature and are kept perpendicular to the magnetic field. The influences of magnetic field on the molecular orientations and the morphologies of FePc thin films are investigated by X-ray diffraction, angle dependent near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS), Raman spectroscopy and atomic force microscopy (AFM). In the presence of the external magnetic field, the deposited FePc films each show a higher crystallinity and slightly closer packing in (002) plane than those without magnetic field. The AFM images verifies more ordered and uniform morphologies of the FePc films grown in the magnetic field. NEXAFS and Raman results both reveal a standing-up configuration of FePc molecules on the Si(111) substrate surface. The average tilting angle of the molecules changes from 63.6° to 67.1° when 8.5 T magnetic field is employed. The results demonstrate that the external high magnetic field distinctly enhances the orientation order of FePc molecules on Si(111) surface due to the magnetic-magnetic interactions between the magnetic field and the molecular magnetic moment. This work also demonstrates that external magnetic field is an efficient means to regulate the orientation and stacking behavior of magnetic molecules, which may open a new way to optimize the performances of the organic semiconductor devices.

Keywords: organic semiconductor, molecular orientation, organic molecular beam deposition, near-edge X-ray absorption fine structure

PACS: 61.05.cj, 33.20.Fb, 68.55.-a

DOI: 10.7498/aps.65.156101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. U1232137, 11575187), and the Scientific Research Program of the Hefei Science Center, Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. 2015SRG-HSC032).

† Corresponding author. E-mail: fxqu@ustc.edu.cn