第 53 卷 第 3 期 2004 年 3 月
1000-3290/2004/53(03)/0877-06

物 理 学 报
ACTA PHYSICA SINICA

Vol.53,No.3,March,2004
©2004 Chin. Phys. Soc.

并五苯分子在 Ag(110)表面成膜过程中的结构研究*

王业亮 时东霞 季 威 杜世萱 郭海明 刘虹雯 高鸿钧†

(中国科学院物理研究所,北京 100080)

(2003 年 8 月 4 日收到;2003 年 9 月 12 日收到修改稿)

采用低能电子衍射原位研究了并五苯分子($C_{22}H_{14}$)在 Ag(110)单晶表面的生长,观察了在初期沉积过程及随后基底变温过程中分子层结构的形成和变化.室温下并五苯分子在 Ag(110)基底表面具有高的迁移性,从开始无序的亚单层膜结构逐渐形成有序的单层膜结构.实验和理论分析表明:并五苯分子平铺在 Ag(110)表面,形成了与基底构成有关的有序结构,存在沿基底晶向成镜面对称的两种畴界取向,在基底温度从室温升高到接近并五苯升华温度的过程中,基底上的有序分子层结构保持稳定不变.

关键词:并五苯,低能电子衍射图案,分子层结构,Ag(110)

PACC:6855,6114H,6110F,8120C

1. 引 言

有机薄膜晶体管(organic thin film transistors,简称 OTFTs)在平面显示、全塑料智能卡及有机发光器件方面具有潜在的应用价值[1—7].在选择性基底上,实现某些有机功能分子的控制生长是当前的研究热点,其中具有 π 键的有机分子在单晶表面的生长更是备受关注.具有代表性的是并五苯($C_{22}H_{14}$)[5—15],它由 5 个苯环组成的芳香族分子,它在 OTFTs 中的电荷迁移率达到甚至超过无定形 Si 在 Si 基薄膜晶体管中的电荷迁移率,因此被用作 OTFTs 中的沟道层[9—11].当前,针对并五苯薄膜结构的研究主要采用 x 射线衍射[3]、原子力显微镜[4]和扫描隧道显微镜[12],以及对单个并五苯分子在表面吸附的理论研究[8].研究结果表明分子平躺在 Cu(110)和 Si(001)基底上[8,12].在并五苯分子应用于器件的研究中发现缺陷会造成费米面钉扎,引起晶体管的门电压不稳定[13].因此,晶态并五苯薄膜的制备与结构控制是很重要的研究课题[12].

分子束外延(MBE)是一种制备结构高度有序薄膜的非常有用的方法,采用它能很好控制分子在基底上的吸附沉积和结构形成过程[14,15].而低能电子衍射(LEED)是一种表面晶体结构分析的强有力工具,通过分析 LEED 图案的形状及强度,表面吸附原子或分子的结构能精确确定[16].通过观察并五苯薄膜在初期生长过程中的结构变化,研究并五苯分子在基底上的吸附行为,可以更好地认识和控制分子的生长过程,最终达到改善薄膜结构,提高器件性能的目的[17,18].

本工作使用一台 MBE-LEED 系统,在超高真空(UHV)环境中对并五苯分子在 Ag(110)表面的初期吸附过程进行原位研究.通过控制基底的预处理过程及分子沉积生长过程,成功地观测了并五苯在 Ag(110)基底初始沉积过程及随后的基底变温过程中分子单层薄膜的形成过程和结构变化.

2. 实 验

实验是在一台特殊设计的超高真空设备上进行的[19].如图 1 所示,MBE 设备安置在 LEED 荧光屏网格上.这种设计具有明显的优势,即基底在同一位置既可以作为分子沉积目标,也可以作为 LEED 的监测目标,在分子外延生长过程,可以保证不改变基底位置,用 LEED 对这个过程进行实时观察,实现对结构变化的动态研究.在实验过程中,腔体的背底压强好于 1.0×10^{-7} Pa.清洁的 Ag(110)基底是通过在 UHV 腔体中用 99.999%纯净的氩离子溅射 15min 后

* 国家自然科学基金(批准号:90201036 和 60228005)和国家杰出青年基金(批准号:60125103)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail:hjgao@aphy.iphy.ac.cn

在 350℃温度下退火 3min 获得的.并五苯分子在 UHV 环境中充分除气后,受热升华沉积到基底 Ag(110)上.

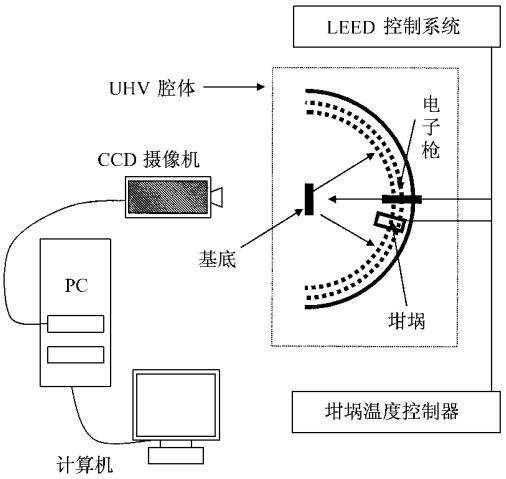


图 1 原位 MBE-LEED 示意图 在不移动基底位置的同时,用 LEED 对结构形成过程实时原位的观察

3. 实验结果与讨论

并五苯分子的化学结构如图 2(a)所示.在薄膜沉积的整个实验过程中采用 LEED 实时原位监测.图 2(b)示出清洁后的 Ag(110)表面的 LEED 图案,四方格子的($\bar{1}0$) 衍射斑点被电子枪遮住,(01),(0$\bar{1}$) 和(10) 衍射斑点清晰可见,表明基底表面很洁净.随后研究了基底保持在室温时并五苯分子在 Ag(110)表面的生长.图 3 示出随并五苯分子沉积量增加,所探测到的 LEED 图案.在坩埚温度从室温升高到 140℃阶段,LEED 图案没有变化,仍保持如图 2(b)所示的 Ag(110)基底的 LEED 图案,表明还没有分子沉积到 Ag(110)上.当坩埚温度慢慢升高到 145℃时,LEED 图案显示出图 3(a)所示的扩散晕环,表明有少许并五苯分子沉积到基底上.然后随基底上分子沉积量的增多,衍射强度增强,扩散的晕环转变为图 3(b)所示的扩散椭圆形光晕.随沉积量的进一步增加,椭圆形光晕转变为一些单个的衍射斑点,衍射点的强度增强变得更加清晰,如图 3(d)—(g)所示,表明并五苯分子在 Ag(110)基底上的成膜后期,即在形成单分子层的前后,分子呈有序排列,表现为 LEED 图中的衍射点.

图 4(a)示出较高电子束能量下(34 eV)得到的 LEED 图案,在倒格子空间里,尖锐的衍射点构成有序的衍射图,表明并五苯分子在 Ag(110)基底形成的结构非常有序.可采用晶体几何学来分析这些图案.分析可知这种有序结构对应两种等效的畴界取向,这两种畴界取向沿 Ag(110)基底的[001]和[$\bar{1}$10]轴方向成镜面对称.这与文献报道的关于 DPP-PTCDI[20] 分子和 PTCDA[21] 分子在 Ag(110)表面的结构相近.

图 4(b)为这种有序结构在实空间内的结构模型,平面线型的并五苯分子与基底构成特定的几何规律平躺在 Ag(110)基底上.Ag(110)面晶格单位矢量 $\boldsymbol{a}_1 = 0.2889\text{nm}$, $\boldsymbol{a}_2 = 0.4086\text{nm}$.通过测算,并五苯分子在 Ag(110)表面的这种结构可以表示为

$$\text{并五苯} = \begin{pmatrix} 3 & -1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix} \text{Ag}(110).$$

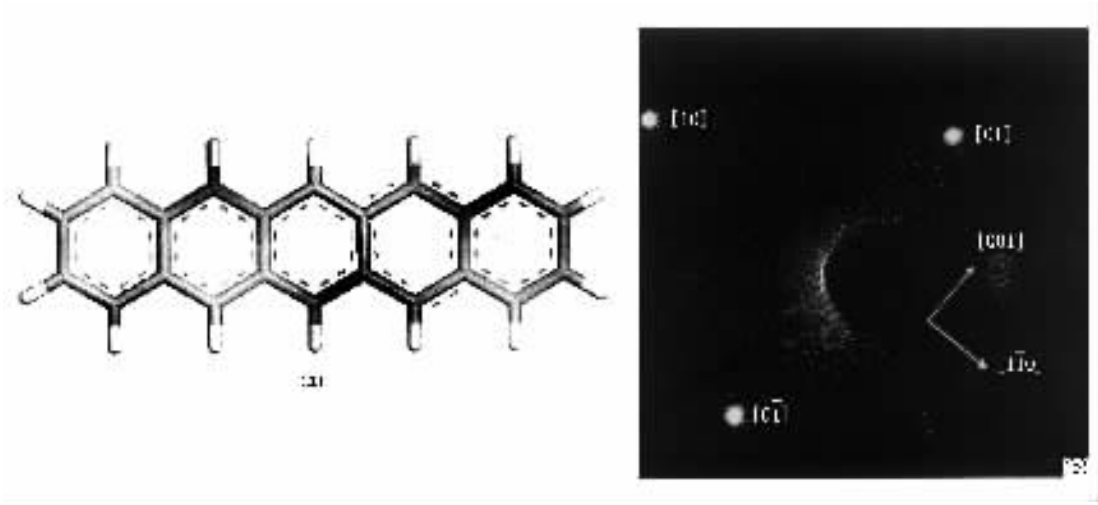


图 2 (a)并五苯的分子结构,黑球表示 C 原子,白球表示 H 原子;(b)分子沉积前 Ag(110)基底的 LEED 图案($E = 29\text{eV}$,基底温度 $T_s = 20$℃),表明良好的表面结晶状态

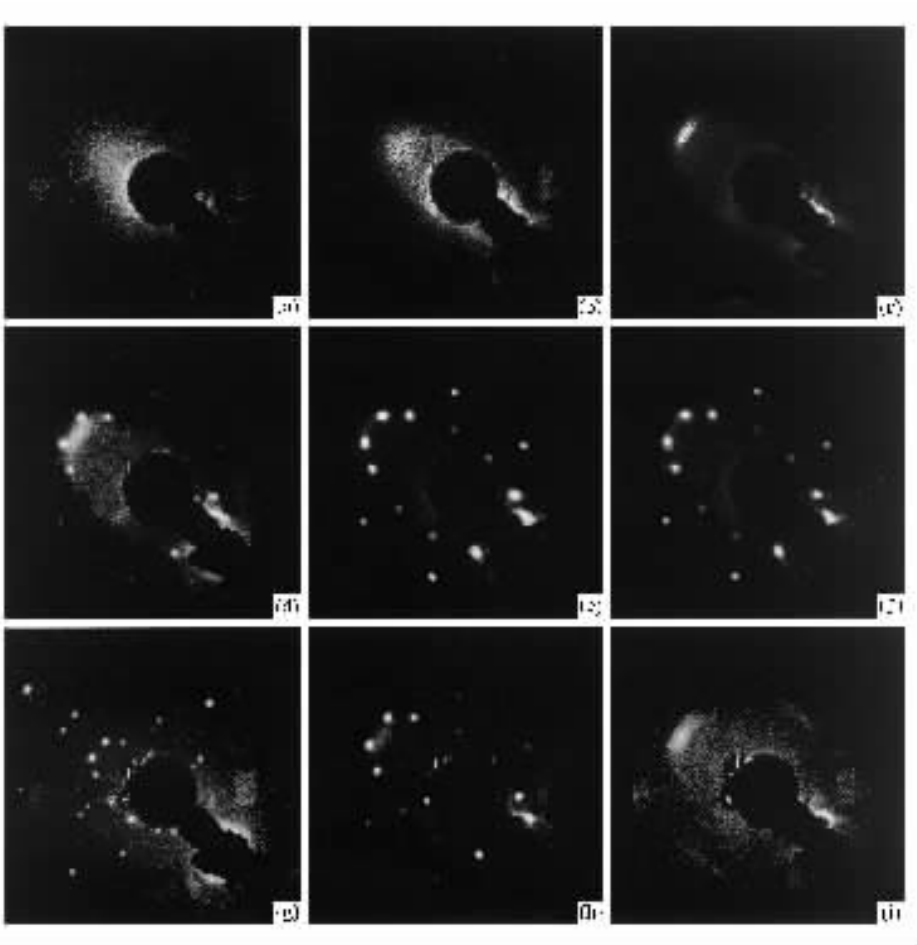


图 3　不同并五苯分子沉积量及不同基底温度下所探测到的 LEED 图案　(a)为 $E = 13\text{eV}$，基底温度 $T_s = 20℃$，坩埚温度 $T_v = 145℃$；(b)为 $E = 13\text{eV}$，$T_s = 20℃$，$T_v = 150℃$；(c)为 $E = 13\text{eV}$，$T_s = 20℃$，$T_v = 151℃$；(d)为 $E = 13\text{eV}$，$T_s = 20℃$，$T_v = 152℃$；(e)为 $E = 13\text{eV}$，$T_s = 20℃$，$T_v = 153℃$；(f)为 $E = 13\text{eV}$，$T_s = 20℃$，$T_v = 154℃$；(g)为 $E = 34\text{eV}$，$T_s = 20℃$，$T_v = 154℃$；(h)为 $E = 13\text{eV}$，$T_s = 140℃$；(i)为 $E = 13\text{eV}$，$T_s = 145℃$

用 b_1，b_2 表示基底上吸附分子层结构的单位矢量.计算表明，$b_1 = 0.9582\text{nm}$，$b_2 = 1.6597\text{nm}$，b_1，b_2 间夹角 $\Gamma = 125.26°$，b_1 和基底单位矢量 a_1 间夹角 $\phi = 25.24°$.在这个结构模型中，吸附分子的长轴定向是根据分子空间排列的最紧密堆积来确定的，即在一个区域内尽可能分布更多的分子，这是因为并五苯是对称的非极性分子，分子与基底之间的相互作用力弱，分子之间没有形成作用力强的氢键，所以分子很容易在基底表面迁移，随沉积量增多，分子与分子之间相互作用，易形成紧密堆积的分子层.另外，并五苯的分子平面平行于基底 Ag(110)表面，这是因为并五苯没有极性基团，分子不会受到因极性基团与基底形成共价键的方向限制，分子的取向决定于分子和 Ag(110) 基底之间以及分子和分子之间 van der Waals 类型的弱相互作用，分子沿分子平面平铺在基底 Ag(110)上，基底不会破坏分子平面的 π 键，分子四极矩产生的作用也弱，是一种总能最低的取向[12,22].实验和理论工作表明很多平面芳香族分子在基底表面呈这种能量最优的分子平铺取向[8,12,21—24].下面的关于并五苯分子在其升华温度以下在基底表面脱附的实验结果，也证实 Ag(110)基底和并五苯分子之间只有弱相互作用.

根据分析所得的结构模型，我们根据晶体几何学计算获得理论上的衍射图案，如图 4(c)所示.图 4(d)显示计算得到的图案图 4(c)重叠在实测的 LEED 图案图 4(a)上，可以看出，所有实测的衍射斑点在计算图案中有对应的衍射点，而且它们的位置一致，重合相当完美.这表明图 4(b)所示结构模型能很好说明并五苯分子在 Ag(110)表面形成的实际结构，即并五苯分子在 Ag(110)上形成的和基底构成特定几何规律的两种畴界取向的结构.

为了确证分子在 Ag(110)表面的取向，我们用

分子力学的方法进行了理论计算[25].基底取 6 层 Ag 原子[26],计算了并五苯分子在 3 种可能取向(直立、侧卧、平铺)的单点能和优化能,如图 5(a)所示.计算结果表明,直立模式和侧卧模式的单点能,比平铺模式的单点能高出至少 2 kcal/mol.将三种模式进行最低能量构型优化后,发现直立模式和侧卧模式都转化为平铺模式,如图 5(b)所示.因此,我们认为并五苯分子以平铺模式吸附在 Ag(110)表面.并五苯分子平铺在基底 Ag(110)表面,分子长轴有沿[001]方向和$[1\bar{1}0]$方向或其他方向的可能性,计算结果表明分子长轴有沿基底[001]方向的趋势(如图 4(b)和图 5(b)所示).其原因是并五苯分子在[001]方向与 Ag 晶格匹配较好,使得体系能量较低.

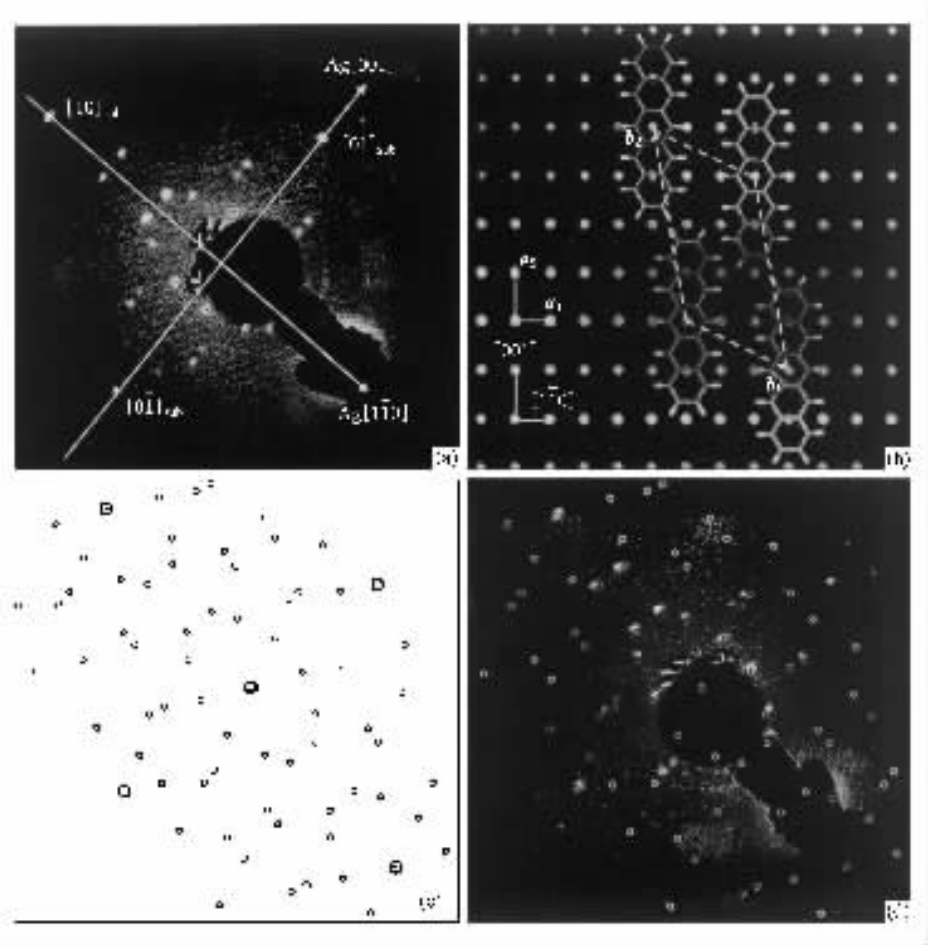


图 4 并五苯分子在 Ag(110)表面形成的有序的分子层结构 (a)为 $E = 34$eV,两种等效畴沿 Ag(110)基底的[001]和$[1\bar{1}0]$轴方向成镜面对称;(b)为实空间的结构模型,吸附分子的单位矢量 $\boldsymbol{b}_1 = 3\boldsymbol{a}_1 - \boldsymbol{a}_2$,$\boldsymbol{b}_2 = -\boldsymbol{a}_1 + 4\boldsymbol{a}_2$,$b_1 = 0.9582$nm,$b_2 = 1.6596$nm;(c)为计算得到的衍射图案,大圆点表示基底的衍射斑点,小圆点表示吸附分子层的衍射斑点;(d)为计算图案图 4(c)重叠在实测的 LEED 图案图 4(a)上

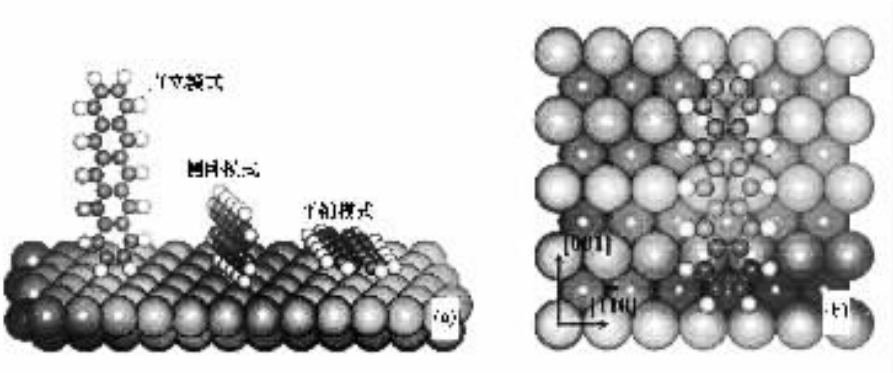


图 5 分子力学计算结果 (a)为并五苯分子在 Ag(110)表面 3 种可能的取向模式;(b)为最低能量优化的取向(平铺)模式

在基底室温沉积过程中,随沉积量进一步增多,这种有序的分子层结构没有发生变化,说明畴在横向生长但在生长过程中畴的内部结构没有改变,即没有发生诸如某些分子[21]由沉积量诱导的单层膜结构转变.

然后我们原位监测基底温度变化对 LEED 图案的影响,以研究基底温度变化对分子层结构的影响.在基底温度从室温持续升高到 140℃的过程中,LEED 图案中衍射斑点的位置和强度没有明显的变化.图 3(f)是基底 140℃的 LEED 图案,它和基底在室温下得到的图案图 3(d)—(f)相一致,表明并五苯分子在 Ag(110)上形成的有序分子层结构当基底温度从室温升高到 140℃的过程没有发生变化.当基底温度继续升高到 145℃(接近并五苯的升华温度)时,LEED 图案中的衍射斑点慢慢扩散变模糊,表明基底表面的并五苯分子在脱离基底表面.如果分子与基底之间有共价键相联,例如含极性基团的分子在 Ag(110)上的化学吸附[21,24],分子在银表面的脱附温度一般高于分子的升华温度.但实验结果是分子的脱附温度 145℃低于其升华温度,表明分子与基底间只有弱的相互作用,以致分子在低的热激发下就在表面脱附了,这也证实了前面模型提出的分子与基底间只有弱相互作用的分析.基底升温过程结果表明,并五苯分子在 Ag(110)的脱附温度低于其升华温度,图 3(d)—(g)所示分子在 Ag(110)形成的两种畴界取向的结构在沉积后的基底升温过程保持稳定不变.

4. 结　论

采用原位 MBE-LEED 系统实时监测了并五苯分子在 Ag(110)上形成的单层膜结构.Ag (110)基底室温下并五苯分子在其表面上沉积,表现出高的迁移性,从开始无序的亚单层膜结构逐渐形成有序的单层膜结构.实验和理论分析结果表明并五苯分子平铺在 Ag(110)表面,形成的有序单层膜结构与基底构成特定的几何关系,两种畴界取向沿基底[001]和[1$\bar{1}$0]晶向成镜面对称.在基底温度从室温升高到接近并五苯升华温度的过程,分子层结构一直保持稳定有序,且没有结构变化.这种有序分子的薄膜结构有望应用于并五苯分子电子器件中.

感谢 H Fuchs 教授、L F Chi 教授、C Seidel 博士对本工作提供的帮助和有益讨论.

[1] David V 2000 *Nature* **407** 442

[2] Dimitrakopoulos C D *et al* 1999 *Science* **283** 822

[3] Dimitrakopoulos C D *et al* 1996 *J. Appl. Phys.* **80** 2501

[4] Klauk H *et al* 2000 *Solid State Technol.* **43** 63

[5] Klauk H *et al* 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1692

[6] Casalis L *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 206101

[7] Gao H J *et al* 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 1780
Gao H J *et al* 1996 *Appl. Phys. Lett.* **68** 2192

[8] Yamaguchi T J 1998 *J. Phys. Soc. Japan* **68** 1321

[9] Ishivara H and Asano T 1982 *Appl. Phys. Lett.* **40** 66

[10] Saiki K *et al* 1992 *Surf. Sci.* **269** 790

[11] Nishida N *et al* 1994 *Surf. Sci.* **304** 291

[12] Lukas S *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 28301

[13] Dimitrakopoulos C D *et al* 1999 *Adv. Mater.* **11** 1372

[14] Zhang Y P *et al* 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 296 (in Chinese) [张永平等 2002 物理学报 **51** 296]

[15] Yan L *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 2132 (in Chinese) [闫　隆等 2001 物理学报 **50** 2132]

[16] Jiang J L *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 156 (in Chinese) [姜金龙等 2003 物理学报 **52** 156]

[17] Heringdorf F J M *et al* 2000 *Nature* **412** 517

[18] Swiggers M L *et al* 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1300

[19] Seidel C *et al* 1998 *Surf. Sci.* **408** 223

[20] Nowakowski R *et al* 2001 *Phys. Rev.* B **63** 195418

[21] Seidel C *et al* 2000 *Surf. Sci.* **459** 310

[22] Seidel C *et al* 1999 *Phys. Rev.* B **60** 14341

[23] Seidel C *et al* 2001 *Phys. Rev.* B **64** 195418

[24] Glöckler K *et al* 1998 *Surf. Sci.* **405** 1

[25] Ulbricht H *et al* 2003 *Phys. Rev. Lett.* **90** 95501

[26] de Leeuw N H *et al* 2003 *J. Phys. Chem.* B **107** 3528

In situ investigation of structural properties during formation of pentacene thin film on Ag (110) with MBE-LEED *

Wang Ye-Liang Shi Dong-Xia Ji Wei Du Shi-Xuan Guo Hai-Ming Liu Hong-Wen Gao Hong-Jun†

(*Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100080, *China*)

(Received 4 August 2003; revised manuscript received 12 September 2003)

Abstract

The structural transition of pentacene thin films on single Ag (110) crystals has been directly observed using a home-designed in situ low-energy electron diffraction during the course of absorption and subsequently changes of substrate temperature. The pentacene moleculs showed the evolution from disordered structure in the submonolayer region to a well-ordered structure in the monolayer on the substrate at room temperature. The experimental and theoretical results showed that the molecules lay flat on the Ag (110) surface with two domain orientations mirrored with respect to the crystal axis of the silver substrate. Furthermore, the ordered structures can keep stable when the substrate temperature is below the sublimation temperature of pentacene.

Keywords: pentacene, LEED pattern, structural transition, Ag (110)

PACC: 6855, 6114H, 6110F, 8120C

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 90201036 and 60228005), and the Funds for Outstanding Young Researchers from the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60125103).

† Corresponding author. E-mail: hjgao@aphy.iphy.ac.cn