

InP 表面对 CuPc LB 膜的影响 及其低温效应

孔祥贵 李梅 吕安德 金周哲 鄂书林

中国科学院长春物理研究所, 长春 130021

1991 年 7 月 5 日收到

研究发现 CuPc LB 薄膜和粗糙的 InP 表面之间存在着相互作用。这种相互作用对吡咯的 CN 伸缩的正则振动模影响较强。除此之外,还研究了处在室温和液氮温度下分别吸附于 Au 和 InP 表面上的 CuPc LB 膜的 X 射线衍射谱,发现 CuPc LB 膜在低温下发生了可逆的结构相变。

PACC: 7830; 7865; 6110

一、引 言

LB 膜技术为构造分子能级、分子器件提供了一种重要的手段,这对于微电子生物学、非线性光学和微生物学的应用具有重要的意义。目前, LB 膜的研究相当活跃,许多科学家已经合成各种各样的非溶于水的超分子结构的 LB 膜材料^[1,2]。随之各种各样的超薄检测手段得到了迅速地发展,如预共振及共振 Raman 效应^[3],表面增强 Raman 技术^[4]等。LB 膜各种功能性器件的研究和应用的发展更加引人注目。本文将非对称的 CuPc LB 膜沉积在 InP, Si 和 Au 衬底上,研究了 CuPc LB 膜和 InP 之间的相互作用及其性质。

二、实 验

1. 工作中应用的 CuPc LB 膜是在 Langmuir 槽中用微量进样器将溶液加到清洁的水面上,表面压力为 20 mN/m,提拉速度为 5 mm/min,将 InP 的[100]面和 Si 衬底用颗粒度为 300 Å 的金钢砂机抛光 15 min,由此获得了粗糙度为 300 Å 的 InP 和 Si 的粗糙表面,使膜沉积在这样的 InP 表面和 Si 表面上。

2. Raman 光谱的激发光源为美国光谱物理公司的 171 型 Ar⁺ 离子激光器,波长为 514.5 nm 的激光功率为 100 mW,入射光和接收光的方向呈 90° 角。分光系统为法国 Jobin 公司的 JY-T800 型激光 Raman 光谱仪,光电接收系统为美国 RCA3104 型光电倍增管和 1104 型光子计数器计数。X 射线衍射系统为日本 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪。

三、结果与讨论

X 射线衍射表明 CuPc 的结构属于 D_{4h} 点群对称^[1], 分子内大环由 16 个 C 原子和 N 原子组成, 内部大环连接着 4 个苯环, 形成一个巨大的 π 系统。

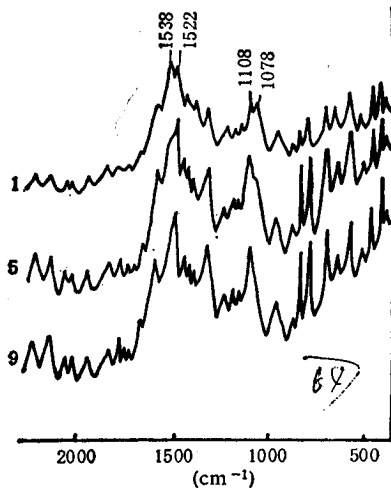


图 1 InP 衬底上的 CuPc LB 膜的不同厚度对 Raman 光谱的影响 1, 5, 9 分别为 CuPc LB 膜的层数

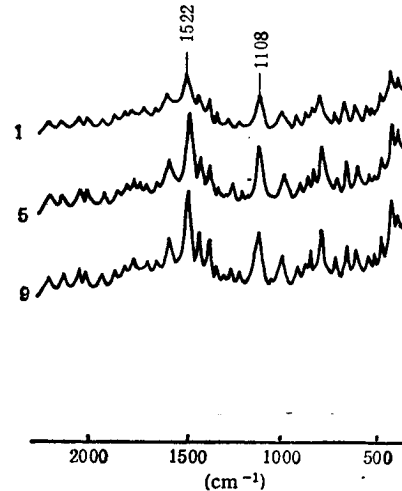


图 2 单晶硅表面上的 CuPc LB 膜的不同厚度对 Raman 光谱的影响 数字说明同图 1

图 1 和图 2 分别为吸附在粗糙的 InP 表面和单晶硅表面上的层厚分别为 1 层、5 层和 9 层的 CuPc LB 膜的激光 Raman 光谱, 激光波长为 514.5 nm。由图 1 可以看到, 单层 LB 膜的 Raman 谱带的强度较 5 层和 9 层谱带的强度弱些, 但不很显著。5 层和 9 层的 Raman 谱带的强度近似相同, 分析认为: CuPc LB 膜的 Raman 散射的强度在一定的条件下, 只是来自一定厚度内的 Raman 信号对其强度有贡献。膜的厚度增加, 而 Raman 散射的强度不增加, 这是由于来自较深层的散射信号被外层的 LB 膜的吸收所致。

另外, 从图 1 明显地看到, 随 InP 衬底上的 LB 膜厚度的增加, 1538 cm^{-1} 和 1522 cm^{-1} 处吡咯的 CN 伸缩振动模的相对强度发生了明显的变化, 在 5 层的 LB 膜的 Raman 光谱中 1538 cm^{-1} 只剩下一个肩, 在 9 层的 LB 膜中 1538 cm^{-1} 带消失, 只有 1522 cm^{-1} 的峰存在, 在单层膜中, 1538 cm^{-1} 较强, 在 9 层膜中 1538 cm^{-1} 消失。再比较图 1 和图 2, 就会发现, 在图 2 的单晶硅衬底上的样品中, 无论是哪一层 LB 膜中, 都没有出现 1538 cm^{-1} 和 1078 cm^{-1} 的峰, 而只有 1522 cm^{-1} 和 1108 cm^{-1} 的散射峰的存在。众所周知, 来自 InP [100] 面的 LO 和 TO 声子的散射只能在背散射的情况下能观察到。这说明 InP 衬底上的 1538 cm^{-1} 和 1078 cm^{-1} 处的散射是由于 LB 膜和 InP 之间的相互作用产生的, 即在 CuPc 和 InP 界面处, 在 CuPc 和 InP 之间存在着强的相互作用。由以上的结果说明, 这种相互作用决不是来自于 CuPcLB 膜之间的相互作用, 它主

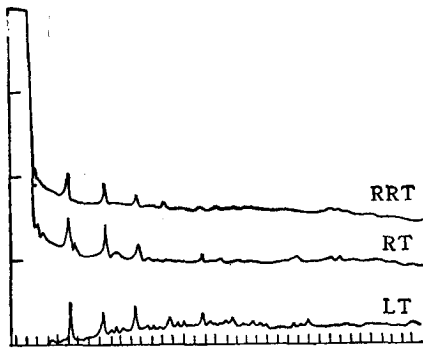


图3 InP 表面上的 CuPc LB 膜分别在室温 (RT) 和液氮温度 (LT) 下的 X 射线衍射图
RRT 为样品在低温下重新恢复到室温后获得的 X 射线衍射图

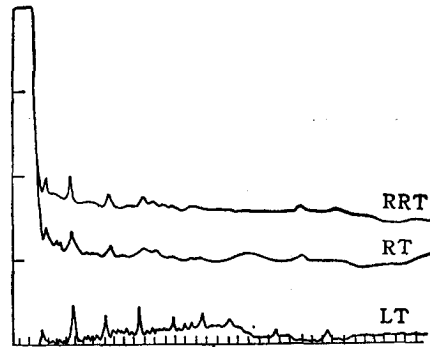


图4 在玻璃衬底镀有 Au 膜上的 CuPc LB 膜分别在室温 (RT) 和液氮温度 (LT) 下的 X 射线衍射图 说明同图 3

要是 InP 和 Cu 离子之间的相互作用引起的。Dilella^[6] 用同样的实验方法也在粗糙的 Au 衬底上观察到了 CoPc(Cp)₂LB 膜中 Co 离子和 Au 衬底之间的相互作用。在 InP 和 CuPcLB 膜之间观察到了这种相互作用,而在 Si 和 CuPc LB 膜之间没有观察到这种相互作用,这是因为 InP 单晶是一种强极性晶体,而单晶 Si 不是的缘故。

图 3 和图 4 分别为吸附在粗糙的 InP 表面上的 CuPc LB 薄膜和在玻璃衬底上镀有金“岛”膜上的 CuPc LB 膜在室温和液氮温度下获得的 X 射线衍射图。

比较图 3 和图 4 中获得的实验结果,明显可见,当 InP 衬底上的 CuPc LB 薄膜和 Au 衬底上的 CuPcLB 薄膜两个样品分别处在室温和 77 K 两个温度时,两者的 X 射线衍射谱图都发生了明显的变化。实验结果已证明,若将温度恢复到室温,这种相变是可逆的,见图 3 和图 4。这些实验结果说明了在室温和液氮温度下, CuPc LB 膜呈现了不同的结构,即发生了相变。

从图 3 和图 4 中可以发现如下的特点:

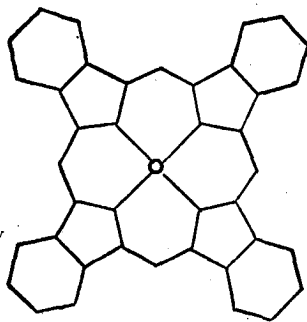


图5 CuPcLB 膜分子结构示意图
表示 Cu 离子

(1) 在液氮温度下的 X 射线衍射图中,衍射峰的强度出现了交替的变化,奇数的衍射峰比相邻的偶数衍射峰的强度强,如 6.2° 处的峰比 9.2° 处的峰强, 12.2° 处的峰也比 9.2° 处的峰强。这个结果揭示了 CuPcLB 薄膜在 InP 和 Au 衬底上的结构的特征。因为第 n 级的布拉格衍射峰来自于电子密度的第 n 个傅里叶分量^[7]。奇数的峰强意味着奇数的傅里叶分量比偶数级次的傅里叶分量。我们从 LB 膜的沉积方法知道,分子的单胞在垂直于膜面方向上的

投影是中心对称的,因此傅里叶分量是用余弦表示的,所以,单胞的电子密度的奇数级余弦波具有较强的分布。故在单胞的中心和边缘处,这样的电子密度余弦波应具有相反的符号,中心处的电子密度应比边缘处较大。从已知的 CuPc 分子结构(如图 5)确实发

现单胞中心处的电子密度比边缘处的大。这是众所周知的准长链结构的特点^[8]。我们知道 CuPcLB 薄膜是属于二维体系,我们的实验结果表明 CuPcLB 膜在 77 K 温度下呈现准一维的结构,这是由于在 77 K 温度下 CuPc LB 膜所承受的横向和纵向的应力不同而造成的,从而这样的体系呈现出一维的特性,产生了结构相变。

(2) 在 77 K 温度下的 X 射线衍射图中,在两峰之间出现了若千的次峰, InP 衬底上的 CuPcLB 膜的两衍射峰之间出现的次峰较少。这在以前报道的 MnSt₂^[9,10] 膜的 X 射线衍射中也观察到了这种现象。对于这个现象的物理解释是由于反射的 X 射线与入射的 X 射线在膜内产生相干的强度调制而引起的。

(3) 在 77 K 温度下的 X 射线衍射图中出现了新的较弱的布拉格衍射峰。如第三级以后的各衍射峰以及 26.8°, 30.5° 处的峰。这些新峰的出现,说明在此条件下的 CuPcLB 膜发生了相结构的变化。

四、结 论

从以上的实验结果和分析,我们可以得到如下的结论:

1. InP 表面和 CuPcLB 膜之间存在着相互作用。这种相互作用导致了某些 CuPc 分子的 1522 cm⁻¹ 振动模的频率升高, 1108 cm⁻¹ 处振动模的频率变低。
2. 吸附于 Au 衬底和 InP 衬底上的 CuPcLB 膜在液氮温度下,相结构发生了新的变化。

- [1] S. Baker *et al.*, *Thin Solid Films*, **99**(1983), 53.
 [2] M. Petty, *et al.*, *Thin Solid Films*, **179**(1989), 387.
 [3] A. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **34**(1961), 1476.
 [4] M. Fleischmann, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.*, **26**(1974), 163.
 [5] W. Scheidt, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**(1977), 1101.
 [6] D. Dilella, *et al.*, *Thin Solid Films*, **133**(1985), 207.
 [7] B. Warren, *X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley, Reading, Mass, (1969), p. 110.
 [8] J. Prins, *Physica*, **6**(1926), 305.
 [9] D. Bisset, *et al.*, *Phys. Rev. Soc., London, Sect. A.*, **67**(1954), 315.
 [10] D. S. Kapp *et al.*, *Phys. Rev.*, **138A**(1965), 1490.

InP EFFECTS ON CuPc LB FILM AND THE PHASE CHANGE

KONG XIANG-GUI LI MEI LÜ AN-DE JIN ZHOU-ZE E SHU-LIN

Changchun Institute of Physics, Academia Sinica, Changchun 130021

(Received 5 July 1991)

ABSTRACT

Interaction between the rough surface of InP and LB thin film of CuPc have been studied, and the reversible structure phase transition are found at room temperature and liquid nitrogen temperature, respectively.

PACC: 7830; 7865; 6110