

有机半导体外延生长的扫描隧道显微镜研究*

何丕模[†]

(浙江大学物理系 杭州 310027)

摘要 有机半导体薄膜的光、电等性质取决于有机分子的取向以及长程有序性。研究有机半导体的生长机理以及内在驱动力是一个重要环节。文章通过两个典型生长体系, perylene 在 Ru(0001) 表面上的生长和 tetracene 在 Ag(110) 表面上生长过程的介绍, 给出了形成有机半导体晶化薄膜的可能性以及决定其有序生长的内在驱动力。对于 perylene 在 Ru(0001) 表面上的生长, 决定其过程的主要驱动力是分子间的相互排斥作用, 在单分子层时, 由于这种相互作用导致形成 Ru(0001) - 12 × 12 - 8 perylene 有序超结构。而对于 tetracene/Ag(110) 体系, 决定生长的驱动力主要表现为相互吸引作用, 因此, 在小于单分子层时, tetracene 呈有序的岛状生长, 而当 tetracene 膜的厚度大于单分子层时, 呈逐层生长模式, 并形成具有正交晶系结构的晶化薄膜。

关键词 有机半导体, 外延生长, 扫描隧道显微镜

Scanning tunneling microscopy studies on the epitaxial growth of organic semiconductors

HE Pi-Mo[†]

(Department of Physics, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract The physical properties of organic films depend crucially on their orientations and long-range ordering. A thorough understanding of the growth mechanism of organic semiconductors is of great importance. By studying the growth processes of two typical systems, perylene on Ru(0001) and tetracene on Ag(110), the growth behavior of organic semiconductors and the possibility for formation of the organic crystalline films are addressed. For perylene on Ru(0001), the results show a formation of the Ru(0001) - 12 × 12 - 8 perylene superstructure, and the growth behavior is mainly controlled by the laterally repulsive molecule - molecule interaction. However, in the case of tetracene on Ag(110), the main driving force is the laterally attractive molecule - molecule interaction, so the tetracene grows in a 2D island mode in the monolayer regime but for thicker multilayers a crystalline film in a novel 3D orthorhombic structure is formed layer by layer.

Keywords organic semiconductors, epitaxial growth, scanning tunneling microscopy

1 引言

有机半导体是具有导电行为(其电导率在 10^{-9} — $10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)的有机材料。对有机半导体的研究可以追溯到1906年对有机蒽(anthracene)光电导行为的发现^[1]。20世纪50年代起,人们开始关注

有机半导体的电荷输运性质,直到70年代末制备出了基于有机酞菁(phthalocyanine)等的光电池器件^[2,3]。对于有机半导体的大量研究工作始于80年代。原因之一是,通过掺杂,有些有机聚合物如聚乙

* 国家自然科学基金和高等学校博士点专项科研基金资助项目
2005-04-28 收到初稿, 2005-06-02 修回

[†] Email: phyphm@ dial. zju. edu. cn

炔(polyacetylene)的电导率可以增加几个数量级,甚至可以与金属比拟^[4];原因之二是,基于有机半导体的电子学器件,如有机发光二极管(OLEDs)^[5,6]和有机场效应三极管(OFETs)^[7,8]的成功制备以及潜在的应用. 与传统的无机半导体器件相比,有机半导体的优越性在于其低成本以及器件制备的低温可操作性等. 特别是有机发光器件,由于其高亮度、大面积可操作性、以及全色显示方面的优点,可望在平板显示领域得到广泛的应用,甚至可应用有机半导体发光器件制备柔软并可折叠的平板显示器. 到目前为止,已有基于有机发光器件的彩色平板显示手机面市.

通常有机半导体电子学器件为多层结构,其中包括电极、有机半导体异质结构等. 显然,有机发光器件及其制备涉及有机半导体薄膜的生长和诸如有机/有机半导体、金属(电极)/有机半导体等界面形成以及界面相关的基础性问题,因此,涉及有机半导体薄膜的生长机理、界面电子结构和能带排列、金属/有机半导体界面载流子注入势垒的形成等基础性问题的研究,对有机半导体器件及其应用无疑具有指导意义.

有关涉及有机半导体器件,特别是金属有机半导体界面电子性质、能带排列以及界面势垒形成的研究工作已有很多^[9-14]. 最近的研究显示,有机半导体薄膜的光、电、磁等物理性质强烈地依赖于有机分子的取向和长程有序性^[15-18],比如,长程有序的有机半导体薄膜的载流子迁移率可以有显著提高,并进而导致电导率的增加. 由此提出,通过一些模型生长体系的研究,探索与认识有机半导体的生长机理,以期生长高度结晶的有机半导体薄膜^[19-20]. 同时,在此基础上,通过有机半导体外延技术,进而制备有机半导体异质结和量子阱结构.

通常有机分子的空间结构复杂,对称性很低,生长长程有序的有机半导体薄膜存在诸多复杂性. 作为在有机半导体生长机理研究方面的初期积累,选择具有高对称性的有机分子,如5个苯(碳)构成的平面性分子 perylene 与4个苯环构成的线型分子 tetracene 等和低指数金属表面如密集面构成模型体系进行研究是显而易见的. 本文介绍两个典型生长体系 perylene/Ru(0001)和 tetracene/Ag(110)的扫描隧道显微镜的研究结果,并对其生长机理等进行了讨论.

2 扫描隧道显微镜(STM)的原理简述

1982 扫描隧道显微镜(STM)的发明^[21,22]使我们能够在原子尺度上观察原子,对各种模型生长体系开展研究,甚至可以利用 STM 针尖进行原子操作,制备纳米量子结构. 图 1 显示 STM 核心部分结构示意图,具有纳米尺度的 STM(金属)针尖通过压电陶瓷完成 xy 平面(样品表面)扫描,同时在恒流模式下,通过计算机控制的反馈系统检测通过针尖和样品的电流,并不断调整压电陶瓷 z 方向上的位置,以保持所设定的电流.

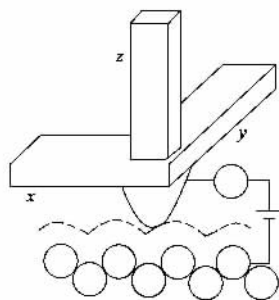


图 1 STM 工作原理示意图(图中给出陶瓷扫描架、针尖、样品示意)

STM 的基本原理是基于隧道电流,也就是说,STM 反馈系统事实上是通过测量针尖扫描时不同位置的电流变化来分辨原子的. 通常加在针尖与样品之间的偏压比较小. 费米面附近电子隧穿的势垒高度约为样品(或针尖)的功函数(几个 eV 量级),而势垒宽度为针尖与样品之间的距离. 用量子力学可以进行简单的估计,当针尖与样品表面的距离靠近到约纳米尺度时,其隧穿电流大概能达到实验可测量的纳安量级. 因此,STM 设备事实上需要把针尖与样品表面的距离控制在纳米尺度范围,同时,由于扫描针尖具有纳米尺度,直接探测样品表面在针尖附近的局域电子态(有无原子),可以在实空间给出具有原子分辨的 STM 像.

我们的实验是在超高真空扫描隧道显微镜系统(德国 Omicron 公司)上完成的. 超高真空系统(真空度好于 2×10^{-10} torr)可以保证我们在良好的条件下开展模型生长体系的实验研究.

3 Perylene/Ru(0001)体系

Perylene 为具有 5 环结构的平面型分子,其范

德瓦尔斯分子尺度约为 $0.87\text{ nm} \times 1.13\text{ nm}$. 有机半导体 perylene 由于其高的电子和空穴迁移率而被用于制备场效应管和有机发光器件. 选择 perylene 和过渡金属 Ru(0001) 密集表面构成模型体系, 由于分子具有高对称性, 便于清晰地认识有机半导体的生长机制^[19].

图 2 显示在 Ru(0001) 表面生长单层 perylene 后的典型 STM 像 ($400 \times 400\text{ nm}^2$), 其中标为 A 的暗色区域为无序相, 其放大图见图 2 中的左下角, 而标为 B 的亮色区域是超结构为 12×12 (见后讨论) 的有序相. 在无序相中, 一个亮点 (见图 2 中左下角放大图) 的大小约为一个 perylene 分子的尺度, 代表一个 perylene 分子. 这一结果表明在 Ru(0001) 生长单层 perylene, 呈无序相与有序相共存结构.

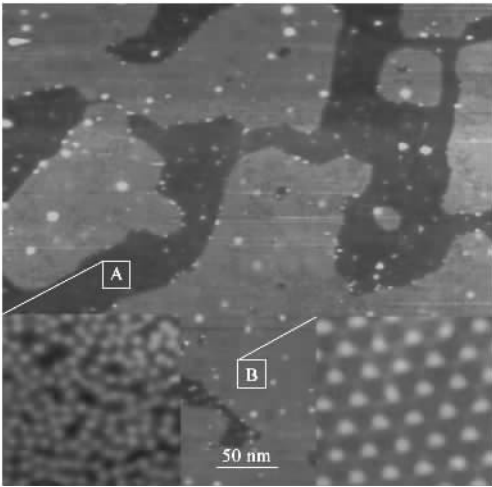


图 2 Ru(0001) 表面生长约一个单分子层 perylene 后的 STM 像 (无序区域 A 与有序区域 B 的放大图分别见图中的左、右下角. 实验样品偏压与隧道电流分别为 $V_s = 0.29\text{ V}$ $I = 0.44\text{ nA}$)

图 3 给出无序区域进一步放大的 STM 像, 从中我们可以看到分子的内部结构. 从该图中显示的分子内部结构, 我们可以确定所有的 perylene 分子平面平行于衬底表面, 取确定的取向, 且见该图中嵌入的 perylene 分子, 分子的长轴在衬底 [1000] 晶向. 相的无序反映在每个分子在衬底表面上的位置呈随机 (均匀) 分布. 所有的分子取唯一取向的原因可归结为 perylene 分子与 Ru(0001) 衬底的相互作用.

有序区域放大的 STM 像如图 4(a) 和 (b) 所示. 图 4(a) 表明有序相中 perylene 分子形成二维三角点阵. 通过适当地改变样品偏压, 也即隧穿条件取样品偏压 $V_s = 3\text{ mV}$, 隧穿电流 $I = 0.6\text{ nA}$, 得到的 STM 像图 4(b) 中可清晰地观察到 Ru(0001) 表面的原子结

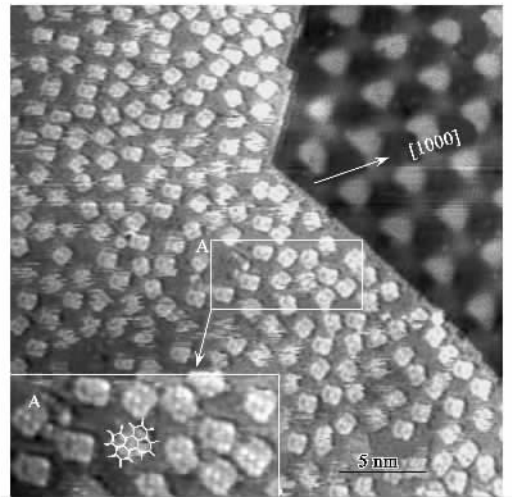


图 3 显示无序区域可分辨 perylene 分子内部结构的高分辨 STM 像 (其中对应的 perylene 嵌入. 实验样品偏压与隧道电流分别为 $V_s = 4\text{ mV}$, $I = 0.76\text{ nA}$)

构, 并可精确地确定有序相为 12×12 的超结构, 其点阵常数, 即图 4(a) 中的菱形单胞的边长为 3.25 nm .

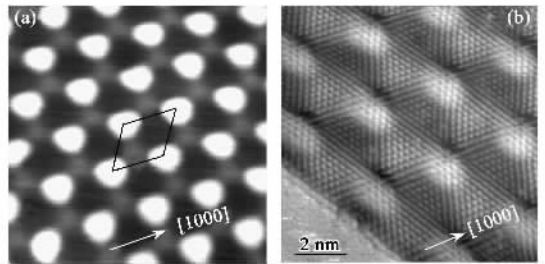


图 4 显示有序区域 perylene 分子形成 12×12 超结构的高分辨 STM 像 (a) 实验样品偏压与隧道电流为 $V_s = 19\text{ mV}$ and $I = 0.24\text{ nA}$, 菱形框标出 12×12 元胞 (b) 实验样品偏压与隧道电流为 $V_s = 3\text{ mV}$ $I = 0.6\text{ nA}$ 给出了衬底 Ru(0001) 表面的原子结构

非常有趣的是在有序区域中, 我们看不到 perylene 分子. 但根据无序相中所观察到的分子取向和分子间的平均间距等, 可以给出有序相中超结构的分子排列模型如图 5 所示. 在该模型中, 最近邻分子间的间距是衬底表面晶格常数 (最近邻原子间距的 4 倍, 但在衬底晶格常数 12 倍的地方出现空位, 也就是说, 分子没有占有. 因此, 该超结构可完整地描述为 $\text{Ru}(0001) - 12 \times 12 - 8$ perylene, 就是说, 在 12×12 的单胞中有 8 个 perylene 分子, 或者说, 一个空位. 同时, 这一空位类似于一个量子阱, 可能有多数的费米面附近的电子局域于此. 从而, STM 针尖相应这一大的电子态, 使我们在有序相的 STM 图

中观察不到 perylene 分子。

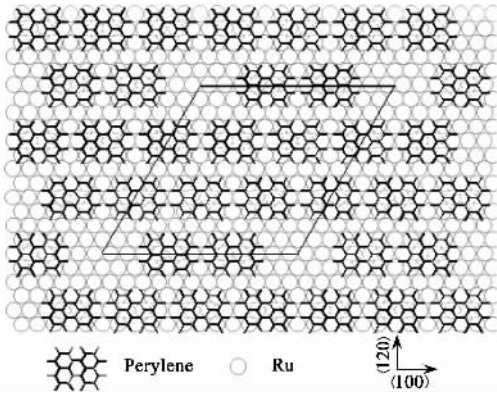


图5 实空间 12×12 超结构 perylene 分子的排列模型, 对应的单胞用菱形框标出, 该结构可描述为 $Ru(0001) - (12 \times 12) - 8$ perylene

就异质生长而言, 通常强的分子(生长物)与衬底的相互作用将导致非晶态生长; 当分子与衬底间的相互作用相对较弱时, 在单分子层范围分子间的吸引相互作用将导致岛状生长, 而分子间的排斥作用会导致二维类液生长模式, 并在单分子层时形成有序结构. 对于 perylene 在 $Ru(0001)$ 的生长体系, 上述结果显示分子间的相互排斥作用决定其生长过程^[19]. 由图 2 和图 3 显示的生长单分子层后的无序相中, 由于这种分子间的排斥相互作用, perylene 分子平均地分布在无序区域的衬底表面上, 尽管其位置是随机的. 同时, 由于分子间的排斥相互作用, 当分子足够多时, 所有的分子呈等间距的有序排列, 即图 4 和图 5 所显示的有序相 $Ru(0001) - 12 \times 12 - 8$ perylene, 体系具有最小的能量.

4 Tetracene/ $Ag(110)$

Tetracene 为 4 个苯环并列的平面线型分子, 具有两度对称性. 该有机半导体可用于制备场效应管, 同时可作为光电导材料. 由于 tetracene 分子的两度对称性, 因此我们选择具有两度对称的 $Ag(110)$ 表面构成模型体系研究其生长过程. 对这一体系生长过程的深入探索, 同样有助于清晰地认识有机半导体的生长机制^[20].

图 6(a) 显示在 $Ag(110)$ 表面生长约 0.5 单分子层 tetracene 后的典型 STM 像 ($50 \times 50 \text{ nm}^2$). 从该 STM 图像分析, 我们首先可以得出 tetracene 呈有序的岛状生长, 其次, tetracene 分子平面平行于衬底表面^[20]. 图 6(a) 中标出的方框为从 STM 图像的对称

性分析给出的单胞, 其尺度约为 $1.37 \text{ nm} \times 1.18 \text{ nm}$. 而 tetracene 分子平面的范德瓦尔斯尺度为 $1.36 \text{ nm} \times 0.7 \text{ nm}$. 由此我们可以给出岛内有序结构的分子排列如图 6(b), 对应的元胞在图中标出, tetracene 分子的长轴沿 $[001]$ 晶向.

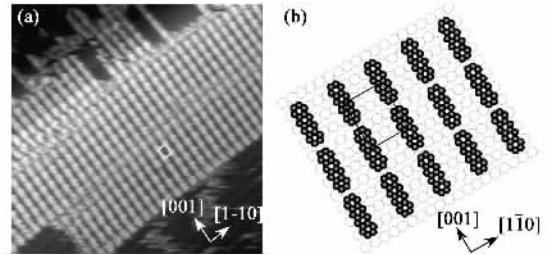


图6 (a) $Ag(110)$ 表面生长约 0.5 个单分子层 tetracene 后的 STM 像, 实验样品偏压与隧道电流为 $V_s = -0.62 \text{ V}$, $I_t = 0.21 \text{ nA}$, (b) 实空间 tetracene 分子的排列模型, 对应的单胞用矩形框标出

如前所述, 分子与衬底以及分子与分子之间的相互作用决定其生长过程. 在单分子层范畴内, tetracene 分子形成密集排列的有序岛说明 tetracene 分子间呈吸引的相互作用. 同时, tetracene 分子平面平行于衬底表面, 且分子的长轴沿 $[001]$, 可归因于 tetracene 分子与 $Ag(110)$ 衬底表面的相互作用.

进一步生长 tetracene(多分子层结构)可以得到 tetracene 结晶薄膜, 也即和 tetracene 单分子层时相同, 每一层之间的分子平面呈平行排列, 且分子的长轴取向均沿 $[001]$ 晶向. 图 7(a) 显示在 $Ru(0001)$ 表面生长多层 tetracene(约 8.0 个分子层)后典型的 STM 像 ($50 \times 50 \text{ nm}^2$). 该 STM 图像表明, 分子台阶(图中标出的黑线)沿 $[1\bar{1}0]$ 晶向, 对单分子层内的图像分析可以给出 tetracene 分子在层内的排列结构, 而对相邻层间的图像分析我们可以给出 tetracene 堆积方式.

对图 7(a) 中层内像的分析(图中标出的 A 区域)表明, 层内 tetracene 分子的排列结构与单分子层时相同, 分子平面平行, 分子的长轴沿 $[001]$ 晶向. 但如图 7(a) 中标出的 B 区域, 放大图像见图 7(a) 中的右下角, 显示有少量的分子排列成中心结构(晶体缺陷), 其分子排列结构模型如图 7(b), 与 A 区域的结构[图 6(b)]比较, B 结构由 A 结构中相邻一行分子沿 $[001]$ 晶向移动半个晶格间距形成. 两个结构的分子密度相同.

对图 7(a) 显示的 STM 像做经过台阶(β 线)的深度分析, 得出相邻分子层间距为 1.2 nm ^[20]. 从相

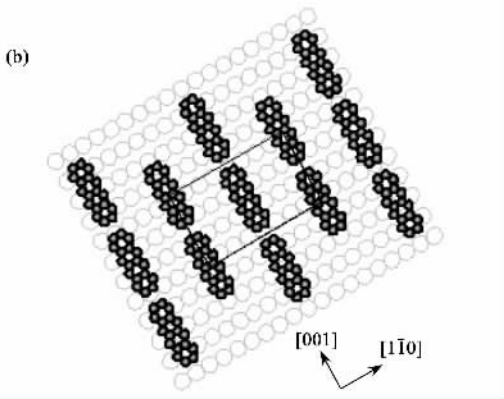
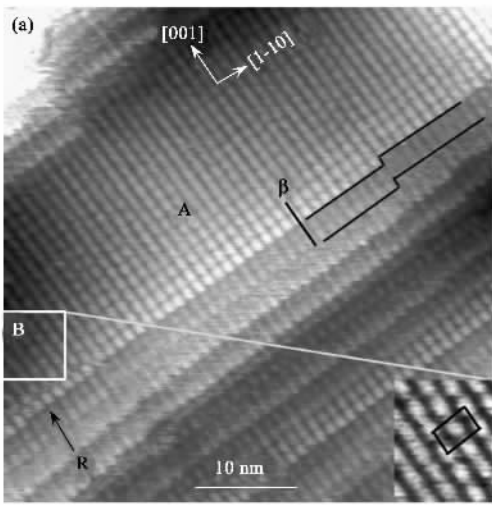


图7 (a) Ag(110)表面生长约 8.0 层 tetracene 后的 STM 像, 实验样品偏压与隧道电流为 $V_s = -0.6 \text{ V}$, $I_T = 0.32 \text{ nA}$ (b) 缺陷处具有中心结构的实空间 tetracene 分子的排列模型, 对应的单胞用矩形框标出

邻层间的图像可以得出相邻层间的 tetracene 分子平面相互平行, 所有分子的长轴均沿 [001] 晶向。除了晶体缺陷, 如 B 结构, 所有上层的 tetracene 分子均堆积在下层 tetracene 分子的顶上。

Tetracene 在 Ag(110) 表面上的生长形成结晶薄膜, 其晶体结构如图 8 所示, 呈正交晶系, 晶胞参数分别为 $a = 1.36 \text{ nm}$, $b = 1.18 \text{ nm}$, 和 $c = 0.12 \text{ nm}$ 。这里应该指出 c 轴方向的参数为 STM 测量的结果。

Tetracene 在 Ag(110) 生长的驱动力是 tetracene 分子之间的相互吸引作用力。在这一驱动力的作用下, 当生长 tetracene 膜的厚度小于单分子层时, 形成二维的紧密岛。当 tetracene 膜的厚度大于单分子层时, tetracene 呈逐层生长模式。同时, 分子与衬底 Ag(110) 表面的相互作用决定 tetracene 在 Ag(110) 表

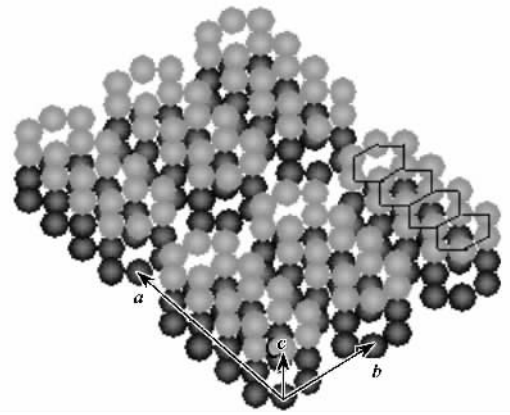


图8 实空间 tetracene 形成 3D 正交晶系晶体的结构示意图

面上的排列取向, 而分子间的相互作用决定层间 tetracene 分子的堆积方式。

5 结束语

有机半导体由于其其在电子学领域的潜在应用前景而成为近年来一个重要的科学研究领域。生长及制备结晶的有机半导体薄膜显然可以改善相关的光、电等性质。由此, 研究有机半导体的生长机理以及内在驱动力是一个重要环节。

通过两个典型体系, perylene 在 Ru(0001) 表面上的生长以及 tetracene 在 Ag(110) 表面上生长过程的介绍, 我们知道内在相互作用对生长形态起决定性的作用。对于 perylene 在 Ru(0001) 表面上的生长, 决定其过程的主要驱动力是分子间的相互排斥作用, 在单分子层时, 由于这种相互作用导致形成有序的超结构 Ru(0001) - $12 \times 12 - 8$ perylene。而对于 tetracene 在 Ag(110) 表面上生长, 其内在驱动力主要表现为相互吸引作用, 因此, 在小于单分子层时, tetracene 呈有序的岛状生长, 而当 tetracene 膜的厚度大于单分子层时, 呈逐层生长模式, 并且形成结晶薄膜, 其晶体结构为正交晶系。

参 考 文 献

- [1] Okamoto Y, Brenner W. Organic Semiconductors. New York : Reinhold Publishing Corporation, 1964
- [2] Ghosh A K, Feng T J. Appl. Phys., 1978, 49 : 5982
- [3] Loutfy R O, Sharp J H, Hsiao C K *et al.* J. Appl. Phys., 1981, 52 : 5218
- [4] Basescu N, Liu Z X, Moses D *et al.* Nuttire, 1987, 327 : 403
- [5] Tang C W, VanSlyke S A. Appl. Phys. Lett., 1987 51 : 913
- [6] Burroughes J H, Bradley D D C, Brown A R *et al.* Nature (London), 1990, 347 : 539

[7] Tsumura A , Koezuka H , Ando Y. Synthet. Metal. , 1988 , 25 :11

[8] Horowitz G , Fichou D , Peng X Z *et al.* Solid State Commun. , 1989 , 12 :381

[9] Lee S T , Hou X Y , Tang C W. Appl. Phys. Lett. , 1999 , 74 : 670

[10] Le Q T , Nuesch F , Rothberg L J *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1999 , 75 :1537

[11] Hill I G , Maekinen A , Kafafi Z H. Appl. Phys. Lett. , 2000 , 77 :1825

[12] He P , Au C K , Wang Y M *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2000 , 76 :1422

[13] He P , Wang S D , Wong W K *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2001 , 79 :1561

[14] Lu B , Zhang H J , Li H Y *et al.* Phys. Rev. B , 2003 , 68 : 125410

[15] Kahn A , Koch N , Gao W Y. J. Polym. Sci. Pol. Phys. , 2003 , 41 :2529

[16] Rosei F , Schunack M , Naitoh Y *et al.* Prog. Surf. Sci. , 2003 , 71 :95

[17] Salih A J , Lau S P , Marshall J M *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1996 , 69 :2231

[18] Karl N , Marktanner J. J. Mol. Cryst. Liq. Cryst. , 2001 , 355 :149

[19] Lu B , Zhang H J , Tao Y S *et al.* Appl. Phys. Lett. , 2005 (7) 061915

[20] Lu B , Zhang H J , Huang H *et al.* Appl. Surf. Sci. , 2005 , 245(1—4) 208

[21] Binnig G , Rohrer H , Gerber C *et al.* Helv. Phys. Acta , 1982 , 55 :726

[22] Binnig G , Rohrer H , Gerber C *et al.* Appl. Phys. Lett. , 1982 , 40 :178

· 物理新闻和动态 ·

固体超电容器

美国 UCLA 实验组的科学家们研制出了一种新颖的固体超电容器 ,它是作为计算机在断电时的一种备用装置.这种电容器将正负电荷贮存于两个电极上 ,它的贮电能力是普通电容器的几千倍 ,由于它的两个电极靠得比较近 ,所以它的体积也比较小.作为一个快速的贮能平台 ,超电容器仅仅在几微秒到几秒的时间范围内就可以进行充电或放电 ,而一般电池需要几分钟到几小时.当然通常电池的能量密度是比较高的.因此人们认为 ,一个理想的贮能设备 ,最好是电池与超电容器的混合装置.为了达到这个目的 ,就要求超电容器应具备制作工艺简单和生产成本较低这两个条件.现在 UCLA 实验组所装配的超电容器 ,制作工艺非常简单 ,他们用氟化锂绝缘薄片放在金片与铜片两个电极之间 ,形成一个三明治型的结构 ,电极间不需要使用电解液(其他的超电容器为了微型化常要使用电解液).这种新颖的固体超电容器的特征参数为 :电容量可达到几十个微法拉/平方厘米 ,充电率为 10 kHz.

(云中客 摘自 Applied Physics Letters , 19 September 2005)

单电子效应用于电流强度的计量标准

安培 (A)是国际单位制 (SI) 7 个基本单位之一 ,它是依据真空中通电长直导线之间的相互作用力定义的.计量学的发展促使人们寻找关于电流强度更为基本的定义 ,例如通过对电子的计数(在单位时间内)测量电流 ,即电流 $i = ef$,其中 e 是电子电荷 , f 是 1s 内流过的单电子数.

单电子效应的研究迄今已有 20 年的历史 ,但在已往的实验中只能间接地证明 :电子一个一个地周期地通过线路.最近 ,来自瑞典 chalmers 技术大学的 Bylander J 等 ,在一个一维隧道结阵列实验中 ,第一次直接测量了与单电子隧穿频率相应的振荡.这项进展可能的应用包括 :单电子隧穿初级温度计 ,电流计量的量子力学标准 ,以及超导隧道结系统中库珀对转移的动力学和量子统计问题.

Bylander 的隧道结阵列由 50 个铝超导岛串联而成.铝超导岛的电容非常小 ,因此只要有一个电子占据 ,超导岛便有明显的电势增高.当电子浓度充分低时 ,在上述一维链中 ,电子 - 电子之间的库仑排斥将起支配作用(同时 ,由杂质引起的无序以及量子涨落 ,则退居次要地位)并形成所谓“Wigner 晶体”.当我们在 - 维链的两端施加偏压 ,由于电子之间的高度关联 ,电子将作整体运动 ,并保持相互间的位相关系.

一个单电子晶体管被接到一维链的一端 ,作为个别电子到达的探测器.在电流 i 小于 $e \times 10^6$ Hz 的条件下 ,Bylander 等实现了对单个电子的计数.实验者先后输入 40 ,80 和 120×10^{-15} A 的名义电流 ,从单电子晶体管测得 $f = 236 , 460$ 和 700 kHz(按照 $i = ef$,这分别相应于 $i = 38 , 74$ 和 112×10^{-15} A).研究者认为 ,测量值是真实的 ,与名义电流的差别是源于恒流源本身的性能不稳定.

对于电流标准而言 ,Bylander 实验的不足之处在于 :能够测量的 i 值太小.更大的 i 值 ,必将破坏电子与电子之间的位相关联 ,从而丧失电子连续到达探测器的周期性.

(戴闻 编译自 Nature 2005 , 434 :285 , 361)