

PTCDA 一维纳米结构的制备及其光学性能的调变

郭盼盼¹, 韩玉岩², 张文华¹, 刘凌云¹, 徐法强¹

(1. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230029;

2. 中国科学院合肥强磁场科学中心, 安徽合肥 230031)

摘要:在分子束外延系统(MBE)中以玻璃为衬底,使用物理气相沉积(PVD)方法制备了茚四甲酸二酐(PTCDA)的纳米结构;并利用扫描/透射电子显微镜(SEM/TEM), X射线衍射(XRD), 紫外-可见分光光度计(UV-vis)和荧光谱仪(PL)等手段对样品的形貌及光学性能进行了系统的研究. 结果表明,纳米结构的形貌主要受衬底温度(T_s)的影响;单晶 PTCDA 纳米棒和纳米线的形成机制是基于 VS(vapor-solid)机理. 此外, XRD 结果表明制备的纳米结构均为 α 相 PTCDA. 然而, 纳米结构的尺寸和结晶度的不同,导致了它们光学性能的差异.

关键词:有机单晶; VS; PVD; PTCDA; 衬底温度; 光学性能

中图分类号: O782⁺.7 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2014.12.006

引用格式: Guo Panpan, Han Yuyan, Zhang Wenhua, et al. Preparation of PTCDA one-dimensional nanostructures and modulation of their optical properties[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2014, 44(12): 996-1000, 1006.

郭盼盼, 韩玉岩, 张文华, 等. PTCDA 一维纳米结构的制备及其光学性能的调变[J]. 中国科学技术大学学报, 2014, 44(12): 996-1000, 1006.

Preparation of PTCDA one-dimensional nanostructures and modulation of their optical properties

GUO Panpan¹, HAN Yuyan², ZHANG Wenhua¹, LIU Lingyun¹, XU Faqiang¹

(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)

Abstract: 3,4,9,10-perylene-tetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) nanostructures were prepared on glass substrate in a molecular beam epitaxy (MBE) system via physical vapor deposition (PVD) method. Scanning/transmission electron microscopy (SEM/TEM), X-ray diffraction (XRD), ultraviolet visible absorption spectra (UV-vis) and photoluminescence emission (PL) techniques were applied for the systematic characterizations of the morphologies and optical properties of those nanostructures. It was found that the morphologies of PTCDA nanostructures were mainly affected by substrate temperature (T_s) and the formation of single crystalline PTCDA nanorods and nanowires were correlated well with the traditional vapor-solid (VS) nucleation mechanism. XRD study indicated that only the α -PTCDA was formed regardless of the T_s . However, differences in size and crystallinity of the nanostructures caused a

收稿日期:2014-02-18;修回日期:2014-06-25

基金项目:国家自然科学基金(U1232137)资助.

作者简介:郭盼盼,女,1987年生,硕士.研究方向:有机纳米材料. E-mail: panguo@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:徐法强,教授. E-mail: fqxu@ustc.edu.cn

subsequent change in their optical properties.

Key words: organic single-crystal nanostructure; VS; PVD; PTCDA; substrate temperature; optical property

0 引言

近年来,有机一维纳米结构由于其材料的合成、器件的加工以及性能的调控等方面的优势,在构筑电子及光学器件如有机光发射二极管(OLED)^[1]、场效应晶体管(OFET)^[2-3]、太阳能电池(OSC)^[4]和光波导^[5]等领域中起到非常重要的作用.有机分子之间主要为弱相互作用,即:氢键、 π - π 交叠以及范德华力,因此有机纳米材料与无机纳米材料在光、电特性上有本质的不同;并且有机小分子具有多功能性、可设计性以及热稳定性^[6-8],这也使得有机功能小分子纳米结构正逐渐受到人们广泛的重视.目前,研究多聚焦在利用溶液法和模板法来制备纳米线、纳米管、纳米带和纳米棒等一维有机纳米材料^[4,6,8-9].但是由于溶解平衡与溶剂分子对自组装的影响,常在制备的纳米材料中引入杂质和缺陷,从而导致其分子器件性能难以提高.因此,如何有效设计合形成貌、尺寸可控的一维有机单晶纳米结构仍然面临很大的挑战.

PTCDA作为一种常见的具有 π 共轭电子体系和良好电子传输性能的有机半导体材料^[10-11]引起了人们广泛的研究.但是,目前对PTCDA的研究多局限在PTCDA有序薄膜上^[12-16],关于PTCDA一维纳米结构的研究不多;生长条件的变化,例如衬底温度(T_s)对形貌和光学性能的影响,更是缺少一个系统的研究.

为此,本文详细介绍了在超高真空环境中制备PTCDA纳米结构和薄膜的方法.通过 T_s 控制纳米结构的形貌,并在此基础上对一维纳米结构的形成机制进行了分析.结果表明随着生长时 T_s 的降低,纳米结构由纳米线经由纳米棒,逐渐演变为薄膜状.纳米结构的不同导致其光学性能的变化.上述研究及取得的结果对于功能有机纳米结构在有机光电器件中的应用将有指导意义.

1 实验

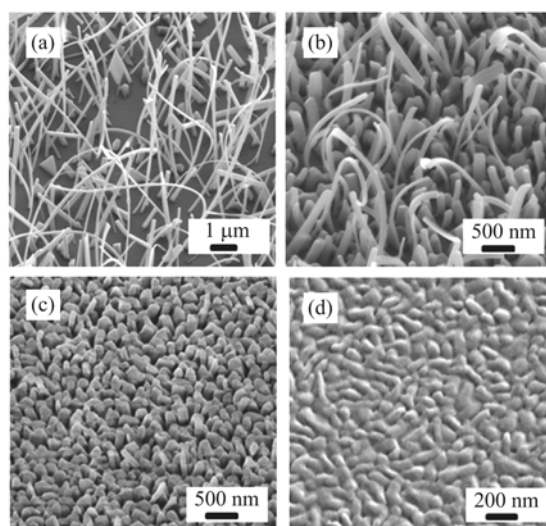
利用PVD方法在不同温度的玻璃衬底上制备了PTCDA纳米结构.MBE系统的本底真空度好于 2.0×10^{-10} torr,在样品制备过程中系统的真空度

始终好于 5.0×10^{-8} torr.首先,将玻璃衬底在真空条件下于400 °C退火1 h.随后, T_s 被降低到样品生长时所需的温度.装填了PTCDA粉末的陶瓷坩埚在分子束源炉中被加热,产生的PTCDA气相分子在衬底上沉积成核,并最终生成纳米结构和薄膜.不同样品制备过程中的 T_s 分别稳定在①330,②240,③180,④50 °C,且控制相同的蒸发速率和沉积时间.

采用FEI Nanolab Helios 600I型扫描电子显微镜观察样品的表面形貌.TEM以及SAED结果均是在JEOL-2010型高分辨透射电子显微镜上得到.利用X射线衍射仪(Rigaku-TTR3, Cu-K α)来进行PTCDA纳米结构的相分析.PL谱及吸收谱的表征分别在Jobin Yvon Fluorolog-3-TAU荧光谱仪及紫外-可见分光光度计(Shimadzu DUV-3700 spectrophotometer)上进行.

2 结果与讨论

图1为样品的SEM照片.从图1(a)中可以看到,在 $T_s = 330$ °C时衬底表面生成了纳米线、纳米棒及纳米片,其中纳米线为主要结构,其长度为4~9 μ m,直径约120 nm.当 $T_s = 240$ °C时可以看到玻璃表面生成了大量直径约160 nm的纳米棒和少量



(a) 330, (b) 240, (c) 180, (d) 50 °C

图1 在不同 T_s 下制备的PTCDA纳米结构的SEM照片

Fig. 1 SEM micrographs of PTCDA nanostructures on glass substrate at different T_s .

直径为 130 nm 的纳米线(图 1(b)), 纳米线的长度明显小于图 1(a)上看到的, 但是直径却变大, 且纳米结构的密度明显比(a)中样品表面有明显提高. 当 $T_s = 180\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 短的 PTCDA 纳米棒阵列在玻璃表面生成, 棒与棒之间紧密连在一起. 在 $T_s = 50\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 玻璃衬底上生成了由小颗粒(约 120 nm)聚集成的连续的 PTCDA 薄膜. 综合 SEM 结果, 纳米线倾向于在相对温度较高的衬底上形成; 随着 T_s 的降低 PTCDA 倾向于生成纳米棒状结构; 并且纳米线和棒的长度随着 T_s 的降低而逐渐变短, 但直径变大; 当 T_s 降低到一定程度时只能得到厚度均一的连续薄膜. 图 2 为纳米线和纳米棒的 TEM 照片. 从图 2 可以看到纳米线和纳米棒的直径分别约为 120, 160 nm, 并且表面光滑平整; 选取电子衍射 (SAED) 结果表明纳米结构为优良的单晶.

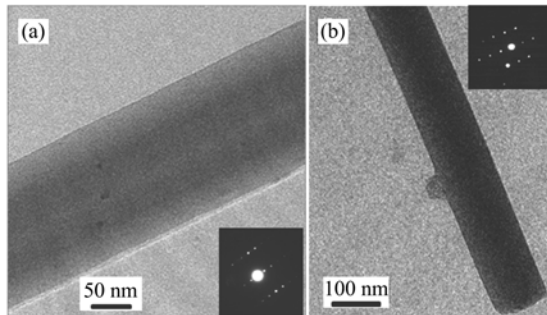


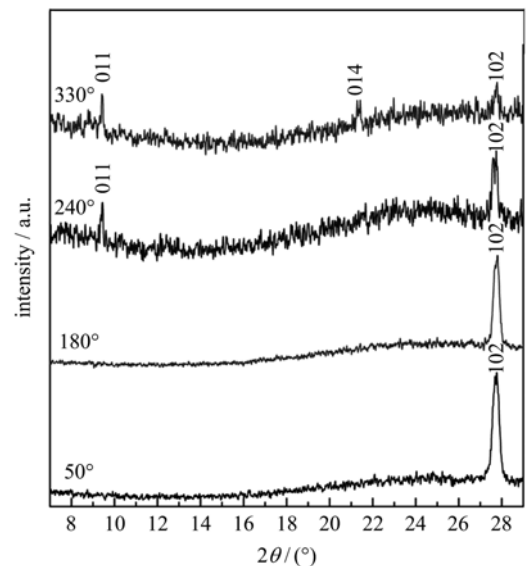
图 2 纳米棒(a)和纳米线(b)的 TEM 照片
(插图分别为纳米棒和纳米线的 SAED 图案)

Fig. 2 The TEM micrographs of a typical nanorod (a) and a nanowire (b) (Insert: the SAED patterns over the nanorod and nanowire)

目前, 一维纳米结构的生长机制主要有两种: vapor-liquid-solid (VLS)^[17] 机理和 vapor-solid (VS)^[18] 机理. 本实验过程中, 除了 PTCDA 原料粉末外, 没有加入其他催化剂或者辅助物质; 而且在获得的 PTCDA 纳米棒和纳米线末端未观察催化剂颗粒, 因此可以排除 VLS 机理. SEM 结果表明, 衬底温度是影响 PTCDA 纳米结构形成的关键因素, 而这是 VS 机理的主要特征. 根据以上观察结果及分析, 本文提出了基于 VS 机理来解释 PTCDA 纳米结构的形成过程. 众所周知, 过饱和蒸气压和衬底温度是影响纳米结构形成的两个重要因素^[19-20]. PTCDA 粉末加热后升华, 产生一定的蒸气压. 在较低的衬底温度下, 衬底表面的过饱和度太大, PTCDA 分子不断发生扩散、碰撞和凝聚作用, 形成具有一定尺寸的分子聚集体, 根据 Gibbs-Thomson

方程, 当该聚集体达到并超过某一临界尺寸时, 便形成了稳定的晶核^[21]. 随着 PTCDA 分子浓度的增加, 晶核的数目增加, 并且多数气态分子以聚集体形式吸附到晶核表面上, 形成 PTCDA 纳米颗粒组成的连续的薄膜. 当衬底温度升高, 衬底表面的过饱和度和较小, 气态成核粒子将以单分子形式吸附到晶核表面, 这有助于形成有序性吸附并实现定向生长. 因此, 单分子形式的定向吸附生长与聚集体形式的吸附形成相互竞争关系. 在较高的衬底温度下, 单分子形式的定向吸附占据主导地位, 并进一步沿特定方向自组装成结晶性比较好的一维单晶纳米线和纳米棒.

为了进一步研究产物的晶体结构, 对样品进行了 X 射线衍射分析. 图 3 XRD 图谱中, 所有衍射峰均符合 α 相 PTCDA 晶体^[22-24]. 对在不同衬底温度下制备的 PTCDA 所有样品, 在 $2\theta = 27.79^\circ$ 处的衍射峰是源于 α 相 PTCDA 晶体的 (102) 晶面衍射, 这表明 PTCDA 分子倾向于平行于衬底表面, 并沿着分子平面成层状平铺排列^[15, 22]. 当 $T_s = 240\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在 $2\theta = 9.56^\circ$ 出现一个新的衍射峰, 对应于 (011) 晶面衍射峰, 它的出现与 SEM 形貌图中纳米线的出现相关, 这与文献中 PTCDA 分子在 NaCl 表面生长的报道一致^[23-24]. 当 $T_s = 330\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在 $2\theta = 21.0^\circ$ 处的衍射峰对应于 (014) 晶面, 这些峰对应于纳米线的不同侧面的衍射. XRD 结果表明, 我们所得到的 PTCDA 薄膜和纳米结构都是高度结晶的.



背景强度主要是因为玻璃衬底的 X 射线散射

图 3 PTCDA 薄膜和纳米结构 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction diagrams of different PTCDA nanostructures

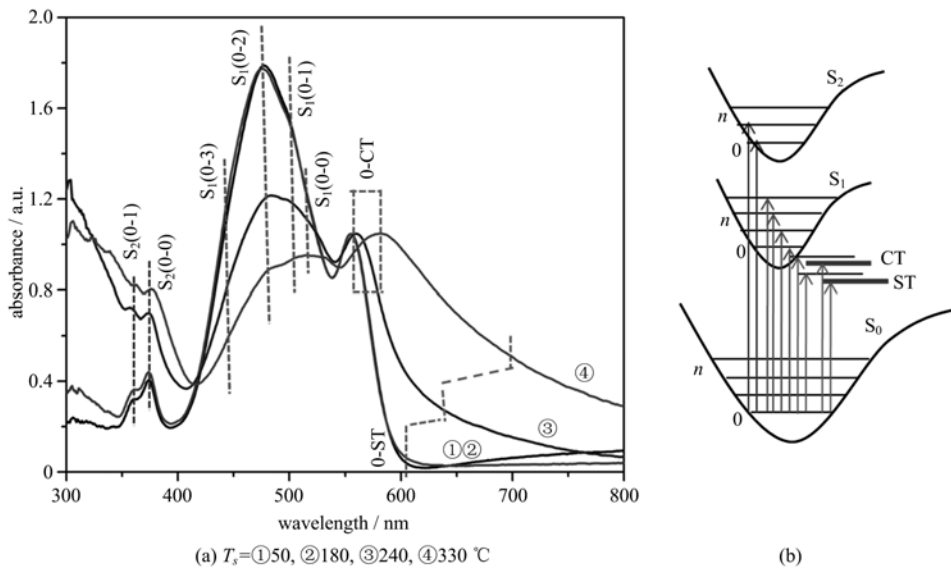


图 4 紫外-可见吸收光谱(a)和吸收跃迁示意图(b)

Fig. 4 Absorption spectra of the samples (a) and schematic of the absorption transitions for the samples (b)

图 4(a)是分别在 $T_s = 50, 180, 240, 330\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备样品的紫外-可见吸收光谱,图 4(b)为对应图 4(a)中用彩色虚线标记的吸收跃迁示意图.文献中曾报道 PTCDA 薄膜的吸收谱带,其中 $S_2(0-1, 0-0)$ 和 $S_1(0-3, 0-2, 0-1, 0-0)$ 起源于粉末样品 PTCDA 聚集体固有的跃迁; CT(charge-transfer) 和 ST(self-trapping)能带分别代表电荷转移激子和自陷激子的形成,它们与 PTCDA 分子聚合形成过程中 $\pi-\pi$ 轨道重叠相关^[22,25-26].当 T_s 从 50 到 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 变化,可以观察到 S_2 能带的跃迁峰的位置几乎没有变化,这表明是 S_2 能带不受形貌结构变化的影响.在 $T_s = 50$ 和 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下制备的样品,峰形状、位置和强度都没有明显的差异.这与 SEM 形貌图的结果是一致的,这两个样品都是 PTCDA 连续的薄膜,除了 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下的薄膜有少量纳米棒的形成.在 $T_s = 240\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 0-CT 和 0-ST 吸收峰逐步向长波方向移动,与 50 和 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下的样品相比有些许展宽.然而,对于 $T_s = 330\text{ }^\circ\text{C}$ 制备的样品,吸收峰除了显著的展宽外,还有明显红移,同时,可以看到,随着衬底温度的升高,来自 0-CT 和 0-ST 的跃迁占整个跃迁的比例在增加,即 T_s 的变化对 0-CT 和 0-ST 跃迁的影响比较大,这与我们在 SEM 形貌图看到的一致.在高的衬底温度下,生成的主要是结晶性比较好的纳米棒和纳米线,与低温下生成的薄膜有很大的变化.由于 CT 和 ST 态的产生与相邻分子轨道重叠程度有关,所以, 0-CT 和 0-ST 跃迁的形成,尤其是后者,关键取决于晶体的大小和质量. T_s 的增加,晶

体结晶度提高,这有助于减少晶体中的缺陷并促进电荷分离,最终导致 STE 的形成以及激子和晶格之间相互作用的增强.为了稳定纳米晶体的晶格变形,激子的能量降低,这使得能带带隙缩小^[15];同时,跃迁的可能性也相应增加,也即是提高 0-CT 和 0-ST 态在吸收光谱的跃迁的几率.此外,纳米结构尺寸的增加和分布不均匀也会导致吸收谱带展宽.

图 5 为样品的 PL(激发波长为 450 nm).从图 5 可以看出, $T_s = 50\text{ }^\circ\text{C}$ 时,主峰位于 703 nm ,并在 550 nm 处有一个较宽的肩峰. $T_s = 180\text{ }^\circ\text{C}$ 时,主峰蓝移至 676 nm ,并且峰强度增加,肩峰出现在 640 nm 处. T_s 增加到 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 时,主峰的位置继续蓝移至 665 nm 处,且谱峰强度进一步提高.更高衬

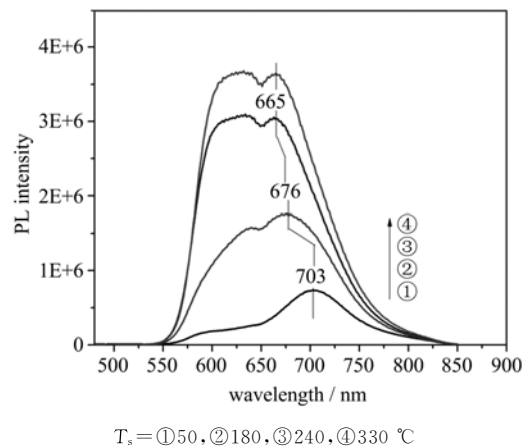


图 5 不同形貌的 PTCDA 纳米结构的光致发光光谱
Fig. 5 PL spectra of PTCDA nanostructures with different morphologies prepared at different T_s

底温度下($T_s = 330\text{ }^\circ\text{C}$), 虽然发射谱的强度仍不断增加, 但是峰位的变化不再明显. 结合形貌、结构及光学结果分析认为, 具有较高晶体质量和较小直径的纳米结构的发光谱更强. 一方面, 晶体结构中的缺陷减少使自陷激子的非辐射的衰减降低^[22], 导致发光性增强; 另一方面, 随着 T_s 的升高, 取向生长的一维纳米线和棒的结晶度增大, 直径变小, 导致 PTCDA 纳米结构发光波长蓝移, 符合量子尺寸效应的影响^[27-29].

3 结论

利用 PVD 方法制备了 PTCDA 高结晶薄膜、纳米棒和纳米线, 研究了衬底温度对 PTCDA 纳米结构的影响, 并初步探讨了纳米棒和线的生长机理, 认为纳米棒和线是由于 PTCDA 分子以单分子形式在衬底表面发生定向吸附, 并沿特定方向自组装成结晶性更好的一维纳米结构, 是基于 VS 机理的气相分子自组装过程. SAED 和 XRD 结果证实了纳米线与棒为 α 相单晶结构. 光学性质随着结构形貌及晶体质量的变化而改变, 这主要是受晶体结晶度和量子限制效应的影响. 通过准确调控出 PTCDA 不同的纳米结构, 可以达到对其光学性能的调变, 这对设计和优化器件性能的有重要的指导意义. 如何将拥有优良光电性能的纳米材料应用到有机光电器件的设计和制作中是今后急需解决的问题.

参考文献(References)

- [1] Xiao J C, Yang B, Wong J I, et al. Synthesis, characterization, self-assembly, and physical properties of 11-methylbenzo[d]pyreno[4,5-b]furan [J]. *Organic Letters*, 2011, 13(12): 3 004-3 007.
- [2] Byon H R, Kim S, Choi H C. Label-free biomolecular detection using carbon nanotube field effect transistors [J]. *Nano*, 2008, 3(6): 415-431.
- [3] Reese C, Bao Z N. Organic single-crystal field-effect transistors [J]. *Mater Today*, 2007, 10(3): 20-27.
- [4] Huang S, Efstathiadis H, Haldar P. Fabrication of nanorod arrays for organic solar cell applications [J]. *Materials for Photovoltaics*, 2005, 836: 49-53.
- [5] Zhao Y S, Zhan P, Kim J, et al. Patterned growth of vertically aligned organic nanowire waveguide arrays [J]. *Acs Nano*, 2010, 4(3): 1 630-1 636.
- [6] Peng A D, Xiao D B, Ma Y, et al. Tunable emission from doped 1, 3, 5-triphenyl-2-pyrazoline organic nanoparticles [J]. *Adv Mater*, 2005, 17(17): 2 070-2 077.
- [7] Zhao Y S, Wu J S, Huang J X. Vertical organic nanowire arrays: Controlled synthesis and chemical sensors [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, 131(9): 3 158-3 159.
- [8] An B K, Kwon S K, Jung S D, et al. Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(48): 14 410-14 415.
- [9] Tian Y, He Q, Tao C, et al. Fabrication of fluorescent nanotubes based on layer-by-layer assembly via covalent bond [J]. *Langmuir*, 2006, 22(1): 360-362.
- [10] Minder N A, Ono S, Chen Z H, et al. Band-like electron transport in organic transistors and implication of the molecular structure for performance optimization [J]. *Adv Mater*, 2012, 24(4): 503-508.
- [11] Kim D H, Lee D Y, Lee H S, et al. High-mobility organic transistors based on single-crystalline microribbons of triisopropylsilylethynyl pentacene via solution-phase self-assembly [J]. *Adv Mater*, 2007, 19(5): 678-682.
- [12] Yang F, Forrest S R. Photocurrent generation in nanostructured organic solar cells [J]. *Acs Nano*, 2008, 2(5): 1 022-1 032.
- [13] Ogawa T, Kuwamoto K, Isoda S, et al. 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) by electron crystallography [J]. *Acta Crystallogr B*, 1999, 55: 123-130.
- [14] Bulovic V, Forrest S R. Study of localized and extended excitons in 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA). 2. Photocurrent response at low electric fields [J]. *Chem Phys*, 1996, 210(1-2): 13-25.
- [15] Hoffmann M, Schmidt K, Fritz T, et al. The lowest energy Frenkel and charge-transfer excitons in quasi-one-dimensional structures: Application to MePTCDI and PTCDA crystals [J]. *Chem Phys*, 2000, 258(1): 73-96.
- [16] Suen S C, Whang W T, Hou F J, et al. Growth enhancement and field emission characteristics of one-dimensional 3, 4, 9, 10-perylenetetracarboxylic dianhydride nanostructures on pillared titanium substrate [J]. *Org Electron*, 2007, 8(5): 505-512.
- [17] Sladek K, Winden A, Wirths S, et al. Comparison of InAs nanowire conductivity: Influence of growth method and structure [J]. *Phys Status Solidi C*, 2012, 9(2): 230-234.
- [18] Li C, Fang G J, Fu Q, et al. Effect of substrate temperature on the growth and photoluminescence properties of vertically aligned ZnO nanostructures [J]. *J Cryst Growth*, 2006, 292(1): 19-25.
- [19] Ding Shulong. Synthesis of one dimensional ZnO nanostructures [D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2005. 丁书龙. ZnO 一维纳米材料的制备 [D]. 湘潭: 湘潭大学, 2005.