

# p-Si(110)衬底上蒸发生长PTCDA薄膜的生长方式的XRD表征

李霞\*, 孙硕, 张福甲

兰州大学物理学院微电子学研究所, 甘肃 兰州

收稿日期: 2021年9月24日; 录用日期: 2021年12月6日; 发布日期: 2021年12月13日

## 摘要

我们用XRD对p-Si(110)衬底上蒸发沉积的不同厚度的PTCDA薄膜进行了性能表征。XRD测试结果表明PTCDA在p-Si(110)面上均以晶体方式生长。随蒸发时间变化, 即随着PTCDA薄膜的厚度增加, 在生长的薄膜中出现了 $\alpha$ 型和 $\beta$ 型两种并存的PTCDA。不同衬底温度下生长的PTCDA薄膜的生长方式为 $\alpha$ 、 $\beta$ 型的共存的PTCDA。生长的PTCDA薄膜都是以晶体形式存在。衬底生长温度为50℃的样片衍射峰大约在 $2\theta \approx 27.5$ 。衍射峰的位置对应于单斜晶系的(102)晶格平面, 此时PTCDA分子平面几乎平行于衬底。生长温度为100℃的样片, PTCDA分子几乎垂直于表面生长。生长温度为150℃的样片与生长温度为100℃的样片其生长方式几乎完全相同。温度为150℃的样片衍射峰强度减小可能归因于在某些区域分子平面相对于衬底平面发生改变。随着温度的升高峰的位置有0.1增加, 这归因于 $\beta$ 型PTCDA比例的增加。

## 关键词

真空蒸发, PTCDA, 薄膜, XRD, 生长方式

# XRD Characterization of PTCDA Thin Films Grown by Evaporation on p-Si(110) Substrate

Xia Li\*, Shuo Sun, Fujia Zhang

Institute of Microelectronics, College of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou Gansu

Received: Sep. 24<sup>th</sup>, 2021; accepted: Dec. 6<sup>th</sup>, 2021; published: Dec. 13<sup>th</sup>, 2021

\*通讯作者。

文章引用: 李霞, 孙硕, 张福甲. p-Si(110)衬底上蒸发生长 PTCDA 薄膜的生长方式的 XRD 表征[J]. 光电子, 2021, 11(4): 190-196. DOI: 10.12677/oe.2021.114022

## Abstract

We characterized the properties of PTCDA films with different thickness evaporated on p-Si(110) substrate by XRD. XRD results show that PTCDA grows in crystal mode on p-Si(110) plane. With the change of evaporation time, that is, with the increase of the thickness of PTCDA film, there is a phenomenon in the grown film  $\alpha$  Type and  $\beta$  Type two coexisting PTCDA. The growth mode of PTCDA films grown at different substrate temperatures is  $\alpha$ ,  $\beta$  Type coexisting PTCDA. The grown PTCDA films exist in the form of crystals. The diffraction peak of the sample with substrate growth temperature of 50°C is about  $2\theta \approx 27.5$ . The position of the diffraction peak corresponds to the (102) lattice plane of the monoclinic system, and the PTCDA molecular plane is almost parallel to the substrate. When the growth temperature was 100°C, PTCDA molecules grew almost perpendicular to the surface. The growth mode of the sample with the growth temperature of 150°C is almost the same as that of the sample with the growth temperature of 100°C. The decrease of diffraction peak intensity at 150°C may be due to the change of molecular plane relative to substrate plane in some regions. As the temperature rises, the position of the peak increases by 0.1, which is attributed to  $\beta$  proportion of PTCDA increased.

## Keywords

Vacuum Evaporation, PTCDA, File, XRD, Growth Pattern

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

茈四甲酸二酐(3,4,9,10 perylene-tetracar-boxylic-dianhydride, PTCDA)是一种芳香族有机染料,由多相芳香族分子复合形成的非聚合物,属于单体型的有机半导体。PTCDA 分子是一个平面矩形分子,由 38 个原子组成( $C_{24}O_6H_8$ ),分子量为 392 [1] [2] [3] [4] [5]。PTCDA 不易氧化和水解,具有很高的热稳定性。其真空升华温度为 450°C,密度为 1.69 g/cm<sup>3</sup>。它是一种红色粉末状的单斜晶系宽带隙弱 p 型有机半导体材料。每个晶胞含有两个分子,分子间重叠距离为 3.21 Å。这种材料具有很好的光电特性,在多色有机发光器件及高效光电探测器中都有广泛应用。它的本征载流子浓度为  $P_{(0)} = 5 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ ,其垂直基片的空穴迁移率( $\mu_{\text{eff}} \perp$ )为  $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{S}$ 。它的价带和第一紧束缚导带之间的能量是 2.2 eV。对于波长为 500 nm 的单色光,吸收系数为  $2.5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,而对于波长为 632.8 nm 的单色光呈透明状态[6] [7]。

通常物质的光电特性是由其薄膜的结构所决定。在低温下制造的有机薄膜被认为具有均匀、连续与表面平坦度可控等优点。实验发现, Si 基 PTCDA 有机/无机光电探测器的性能与有机薄层的厚度,形貌有密切关系[8]。

本文研究 p-Si(110)衬底上蒸发生长 PTCDA 薄膜的 XRD 表征。

## 2. p-Si(110)衬底上 PTCDA 薄膜的 XRD 表征和分析

### 1) XRD 研究的样品制备

将电阻率为 5  $\Omega \cdot \text{cm}$  的 p 型 Si(110)作为衬底。清洗完毕并烘干后迅速放入蒸发室的样品架中。待蒸发室的真空度为  $2 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  时,缓慢加热 Si 片,待 Si 片温度至实验温度时,加热有 PTCDA 蒸发源的石

英开口箱, 当其温度达到 400°C 时, 真空室挡板遮挡使 PTCDA 中的低温杂质挥发 1 分钟后, 迅速将石英开口箱的温度升至蒸发淀积温度, 并打开挡板, 使 PTCDA 蒸发一定时间后, 立即将挡板挡在 PTCDA 蒸发源的上方及时结束蒸发淀积, 待样品温度降至室温时, 从蒸发室中取出样品。

XRD 研究的样品的制备条件如下表 1 所示:

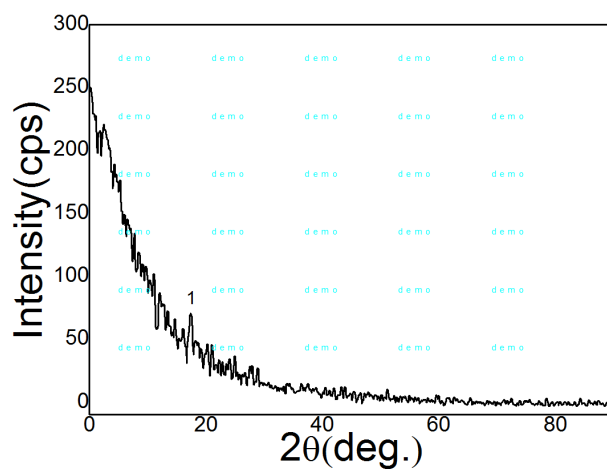
**Table 1.** Sample number and preparation conditions of XRD study

**表 1.** XRD 研究的样品编号及制备条件

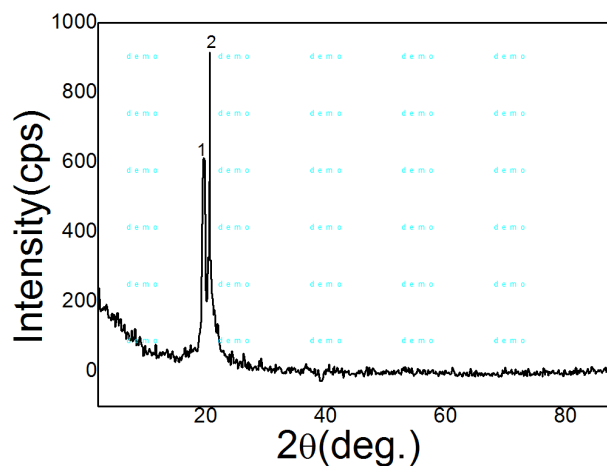
样品编号	衬底温度(°C)	蒸发温度(°C)	蒸发时间
1#	186	450	20 秒
2#	186	450	30 秒
3#	184	450	2 分钟

## 2) PTCDA 分子结构的 XRD 分析

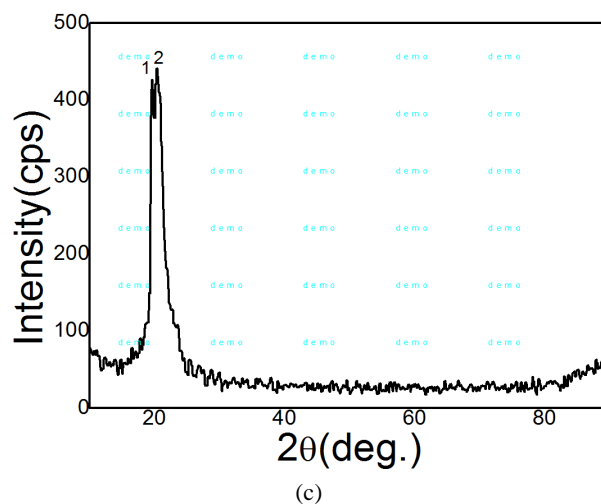
我们采用 XRD 表征来研究随着 PTCDA 厚度的增加, PTCDA 分子平面相对于衬底平面的排列情况。实验采用  $CuK\alpha 1$ ,  $\lambda = 1.54060$  的  $x$  射线, 扫描范围从  $2\theta = 15^\circ$  到  $2\theta = 80^\circ$ 。前面所述条件下制备的 1#, 2#, 3# 样品的 XRD 图如图 1 所示:



(a)



(b)



**Figure 1.** (a) XRD pattern of 1# sample. Preparation conditions: Evaporate on the p-Si(110) crystal surface for 20 seconds; (b) XRD pattern of 2# sample. Preparation conditions: Evaporate for 30 seconds on the p-Si(110) crystal plane; (c) XRD pattern of 3# sample. Preparation conditions: Evaporate on the p-Si(110) crystal surface for 2 minutes

**图 1.** (a) 1#样品的 XRD 图。制备条件: 在 p-Si(110)晶面上, 蒸发 20 秒; (b) 2#样品的 XRD 图。制备条件: 在 p-Si(110)晶面上, 蒸发 30 秒; (c) 3#样品的 XRD 图。制备条件: 在 p-Si(110)晶面上, 蒸发 2 分钟

根据图 1 和表 2 中样品的 XRD 详细数据, 得到以下结果。

如图 1(a)中, 在 p-Si 上蒸发时间 20 秒制备的 1#样品。测试的 XRD 结果表明, 出现单一的衍射峰, 在 p-Si 衬底材料上生长的 PTCDA 薄膜是单晶。说明制备得 PTCDA 单晶。根据表 2 的数据。样品衍射峰大约在  $2\theta \approx 27.58^\circ$ , 衍射峰的位置对应于单斜晶系的(102)晶格平面, 此时 PTCDA 分子平面几乎平行于衬底。

图 1(b)中, 在 p-Si 上蒸发时间 30 秒时制备的 2#样品。测试的 XRD 结果表明, 出现了三个衍射峰都是角度位于  $\beta$  型 PTCDA (峰位置  $27.44^\circ$ )和  $\alpha$  型 PTCDA (峰位置为  $27.83^\circ$ )之间, 这证实了  $\alpha$ 、 $\beta$  型的共存 [8]。所以不同条件下生长的 PTCDA 薄膜都是以晶体形式存在 [7]。样品衍射峰大约在  $2\theta \approx 27.5^\circ$ , 衍射峰的位置对应于单斜晶系的(102)晶格平面, 此时 PTCDA 分子平面几乎平行于衬底。如果考虑到结晶区域尺寸的减小是峰宽增加的主要机制, 则衍射峰半高宽的减少就反映了结晶区域尺寸的增加。峰位置随着制备条件变化, 从另一方面也揭示了结晶区域中  $\alpha$ 、 $\beta$  型 PTCDA 的共存。而且其薄膜衍射峰角度位于  $\beta$  型 PTCDA (峰位置  $27.44^\circ$ )和  $\alpha$  型 PTCDA (峰位置为  $27.83^\circ$ )之间, 这证实了  $\alpha$ 、 $\beta$  型的共存。峰的位置有增加, 这归因于  $\beta$  型 PTCDA 比例的增加。峰值半高宽从  $0.447^\circ$ 减小到  $0.047^\circ$ , 且峰半高宽度的减少伴随着峰强度的减少。

图 1(c)所示, 在 p-Si 上蒸发时间 2 分钟制备的 3#样品。测试的 XRD 结果表明, 两个衍射峰都是角度位于  $\beta$  型 PTCDA (峰位置  $27.44^\circ$ )和  $\alpha$  型 PTCDA (峰位置为  $27.83^\circ$ )之间, 这证实了  $\alpha$ 、 $\beta$  型的共存。

蒸发时间从 20 秒, 30 秒, 2 分钟, 相应于不同 PTCDA 薄膜厚度。随着蒸发时间的增加, 即 PTCDA 薄膜的增加, XRD 测试结果表明在薄膜中出现了  $\alpha$ 、 $\beta$  型的共存的 PTCDA。随着蒸发时间增加  $\beta$  型的 PTCDA 生长的比例增加。最终以  $\beta$  型的 PTCDA 生长。已有文献报道在蒸发时间为 10 秒钟时 PTCDA 薄膜是单独以  $\alpha$  型的 PTCDA 生长。

样品的 XRD 详细数据如表 2 所示:

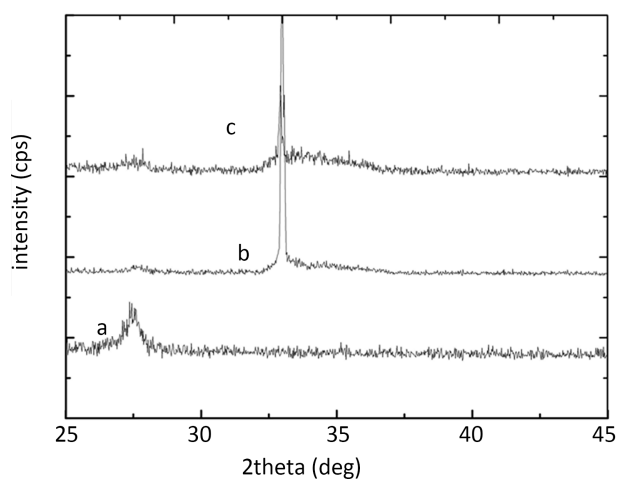
**Table 2.** XRD detailed data of samples

**表 2.** 样品的 XRD 详细数据

sample	2theta	FWHM	d-alue	Intensity	I/I <sub>0</sub>
1#	27.580		3.2315	77	100
(a)					
sample	2theta	FWHM	d-alue	Intensity	I/I <sub>0</sub>
2#	27.520	0.047	3.2384	657	45
	27.580	0.071	3.2315	650	45
	28.260	0.071	3.1553	1451	100
(b)					
sample	2theta	FWHM	d-alue	Intensity	I/I <sub>0</sub>
3#	27.480	0.353	3.2431	440	99
	28.320	0.376	3.1488	443	100
(c)					

### 3) 衬底温度对 PTCDA 分子结构影响的 XRD 分析

我们采用 XRD 来研究随着衬底温度的增加, PTCDA 分子平面相对于衬底平面的排列情况。实验采用  $CuK\alpha 1$ ,  $\lambda = 1.54060$  的  $x$  射线, 扫描范围从  $2\theta = 15$ 。到  $2\theta = 80$ 。4#, 5#和 6#样品的 XRD 图如下图 2 所示:



(a) 4#衬底温度为 50°C; (b) 5#衬底温度为 100°C; (c) 6#衬底温度为 150°C

**Figure 2.** XRD patterns of PTCDA samples deposited on P-Si substrates at different substrate temperatures

**图 2.** 不同衬底温度下沉积在 P-Si 衬底的 PTCDA 样品的 XRD 图

如图 2 所示, 由于三条曲线均只出现单一的衍射峰, 所以三种温度下生长的 PTCDA 薄膜都是以晶体形式存在[7]。

衬底生长温度为 50℃ 的 4# 样片衍射峰大约在  $2\theta \approx 27.5$ ，衍射峰的位置对应于单斜晶系的(102)晶格平面，此时 PTCDA 分子平面几乎平行于衬底。如果考虑到结晶区域尺寸的减小是峰宽增加的主要机制，则衍射峰半高宽的减少就反映了结晶区域尺寸的增加。峰位置随着衬底温度底变化，从另一方面也揭示了结晶区域中  $\alpha$ 、 $\beta$  型 PTCDA 的共存[8]。而且其薄膜衍射峰角度位于  $\beta$  型 PTCDA (峰位置 27.44)和  $\alpha$  型 PTCDA (峰位置为 27.83)之间，这证实了  $\alpha$ 、 $\beta$  型的共存。

而衬底生长温度为 100℃ 的 5# 样片衍射峰大约在  $2\theta \approx 32.98$ ，在此温度下(102)平面的衍射峰强度很小，最强衍射峰对应于(014)晶格平面[1]，这显示出 PTCDA 分子几乎垂直于表面生长。

衬底生长温度为 150℃ 的 6# 样片衍射峰也处于约  $2\theta \approx 32.98$ 。其(102)平面的衍射峰强度几乎观测不到，最强衍射峰也对应于(014)晶格平面，说明生长温度为 150℃ 的 11# 样片与生长温度为 100℃ 的 10# 样片其生长方式几乎完全相同。温度为 150℃ 的样片衍射峰强度减小可能归因于在某些区域分子平面相对于衬底平面发生改变。

随着温度的升高峰的位置有 0.1。增加，这归因于  $\beta$  型 PTCDA 比例的增加。峰值半高宽从生长温度为 50℃ 时的 0.494。减小到 150℃ 时的 0.09，且峰半高宽度的减少伴随着峰强度的减少。同时，Raman 光谱分析[9]，也可以证明上述观点。

样品的 XRD 详细数据如下表 3 所示。

**Table 3.** 4#, 5#, 6# sample XRD detailed data  
**表 3.** 4#, 5#, 6# 样品的 XRD 详细数据

样品编号	衬底温度(°C)	$2\theta$	FWHM	d	I	I/I <sub>0</sub>
4#	50	27.50	0.494	3.2408	168	100
		27.50	0.071	3.2408	85	3
5#	100	32.98	0.094	2.7137	2830	100
		27.50	***	3.2408	75	20
6#	150	32.90	0.141	2.7201	370	100
		34.34	0.094	2.6093	121	33

### 3. 结论

对 p-Si(110)衬底上蒸发生长的不同厚度 PTCDA 薄膜进行 XRD 表征,样品的 X 射线衍射表明,PTCDA 在 p-Si 表面上均以晶体方式生长,随着蒸发时间的增加,即 PTCDA 薄膜厚度的增加,XRD 测试结果表明在薄膜中出现了  $\alpha$ 、 $\beta$  型的共存的 PTCDA。10 秒钟时 PTCDA 薄膜是单独以  $\alpha$  型的 PTCDA 生长。随着蒸发时间增加  $\beta$  型的 PTCDA 生长的比例增加。最终以  $\beta$  型的 PTCDA 生长。

不同衬底温度下生长的 PTCDA 薄膜的生长方式为  $\alpha$ 、 $\beta$  型的共存的 PTCDA。三条曲线均只出现单一的衍射峰,所以三种温度下生长的 PTCDA 薄膜都是以晶体形式存在。衬底生长温度为 50℃ 的 4# 样片衍射峰大约在  $2\theta \approx 27.5$ 。衍射峰的位置对应于单斜晶系的(102)晶格平面,此时 PTCDA 分子平面几乎平行于衬底。生长温度为 100℃ 的 5# 样片,PTCDA 分子几乎垂直于表面生长。生长温度为 150℃ 的 6# 样片与生长温度为 100℃ 的 10# 样片其生长方式几乎完全相同。温度为 150℃ 的样片衍射峰强度减小可能归因于在某些区域分子平面相对于衬底平面发生改变。随着温度的升高峰的位置有 0.1 增加,这归因于  $\beta$  型 PTCDA 比例的增加。峰值半高宽从生长温度为 50℃ 时的 0.494,减小到 150℃ 时的 0.09,且峰半高宽度的减少伴随着峰强度的减少。同时,Raman 光谱分析也可以证明上述观点。

## 致 谢

感谢国家自然科学基金的资助。感谢物理系的老师们在实验中提供的支持!

## 基金项目

国家自然科学基金项目支持(No. 60676033)。

## 参考文献

- [1] 张福甲, 邵佳锋, 张德江, 等. 有机半导体 PTCDA 的制备及其结构表征和光吸收特性的研究[J]. 发光学报, 1999, 20(4): 351-357.
- [2] 何锡源, 张旭, 郑代顺, 等. 有机/无机光电探测器的 AFM 和 XPS 分析[J]. 光电子·激光, 2003, 14(4): 336-341.
- [3] Tang, C.W. and Vanslyke, S.A. (1987) Organic Electroluminescent Diodes. *Applied Physics Letters*, **51**, 913-915. <https://doi.org/10.1063/1.98799>
- [4] Fuchigami, H., Tanimura, S., Uehara, Y., *et al.* (1995) Preparation and Characterization of 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylic Dianhydride (PTCDA) Films Deposited by Organic Molecular Beam Deposition Method. *Japanese Journal of Applied Physics*, **34**, 3852-3857. <https://doi.org/10.1143/JJAP.34.3852>
- [5] Mathine, D.L., Woo, H.S. and He, W. (2000) Heterogeneously Integrated Organic Light-Emitting Diodes with Complementary Metal-Oxide-Silicon Circuitry. *Applied Physics Letters*, **76**, 3849-3851. <https://doi.org/10.1063/1.126798>
- [6] 宋珍, 刘凤敏, 欧谷平, 等. p-Si 基 PTCDA 生长模式的 AFM 和 XPS 研究[J]. 功能材料, 2005, 7(36): 1041-1044.
- [7] 张福甲, 王德明, 张德江, 等. Si 基有机异质结势垒特性的研究[J]. 半导体光电, 2000, 21(3): 182-185.
- [8] 张福甲, 王德明. PTCDA/p-Si 异质结势垒的形成及电流传输机理分析[J]. 甘肃科学学报, 2000, 12(1): 1-5.
- [9] 孙硕. 功能薄膜在有机光电探测器中的应用研究[D]: [博士学位论文]. 兰州: 兰州大学, 2008: 81-82.