

功能纳米结构可控生长的新途径： 非模板选择性自组装*

杜世萱 季威 高鸿钧[†]

(中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100080)

摘要 文章介绍了一种非模板选择性自组装纳米结构的方法. 从实验和理论上研究了两种有机分子在 Ag 单晶不同表面上的吸附行为, 发现在 Ag(775) 基底上 PTCDA 分子会完全吸附在(111) 台阶面上, 而 DMe-DCNQI 分子则完全吸附在(221) 台阶面上. 该研究还阐明了 PTCDA 分子与基底原子之间的相互作用机制, 提出了 PTCDA 与基底之间的相互作用是通过分子末端官能团的氧原子实现的, 中心的 π 共轭区域与基底相排斥, 理论模拟得到的氧原子的 NIXSW 相干长度以及碳原子的近边 X 射线吸收谱与实验结果符合得较好.

关键词 非模板自组装, 选择性吸附, STM, 第一性原理计算

Selective nontemplated adsorption of organic molecules on nanofacets and the role of bonding patterns

DU Shi-Xuan JI Wei GAO Hong-Jun[†]

(Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract A key element of functionalizing nanocrystals with organic molecules is the nontemplated selective adsorption of different molecules on different facets. Here we report scanning-tunneling-microscopy images of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride and 2,5-dimethyl-N,N'-dicyanoquinonediimine on silver, demonstrating selective adsorption on different facets. We also report first-principles calculations that account for the data and show that bonding, which controls selectivity, occurs via the end atoms, while the molecule's midregion arches away from the substrate. The results are also consistent with data that have been interpreted in terms of bonding via the midregion.

Keywords nontemplated self-assembly, selective adsorption, STM, ab initio calculation

具有特定功能的有机分子低维纳米结构等是分子电子器件的基础和核心,也是研究分子电子器件量子效应与调控技术的重要载体^[1-5]. 对功能分子体系的组装与结构进行调控,进而实现对其量子效应的调控,是构建分子电子器件的一个重要环节. 在分子电子器件的构建中,需要将分子植入金属或半导体纳米结构中,这方面挑战性的问题主要有(1)将分子可控制地自组装到金属电极(或半导体)表面上的指定位置. 扫描探针显微镜(scanning probe microscope, SPM)的发明使人们对物质世界的认识

与改造深入到了原子、分子层次,基于 SPM 的分子或原子操纵技术是最直接的定点组装分子器件的方法^[6],而传统上主要采用模板法对分子的自组装位置及结构进行控制^[7]. (2)分子与金属(半导体)界面对电子态结构、输运性质的影响. 理解分子电子态的改变及电子输运中的一些现象是分子的内禀性质

* 国家重点基础研究发展计划(批准号 2006 CB 806200)资助项目

2007-02-12 收到初稿 2007-04-06 收到修改稿

[†] 通讯联系人. Email: hjgao@aphy.iphy.ac.cn

还是分子-金属(半导体)界面的效应,对研究器件的性质是十分有益的. Hu 等发现,分子在金属电极上的不同吸附位置和构型对其电子态结构有较大的影响,从而影响了分子的输运性质^[8];偏压和电场对分子的吸附构型也会产生较大的影响,进而影响其电子结构^[9,10]. (3)根据有机分子在金属、半导体表面的自组装规律,通过改变功能有机分子的结构、基底的结构,实现功能纳米结构的可控自组装. Shi 等通过改变有机分子取代烷基链长的方法实现了对自组装结构的控制^[11]. (4)对单分子或分子低维纳米结构进行直接观察和物理性质测量. 因此,对低维分子体系的自组装机理、自组装控制以及单分子物理性质等的研究,是构造功能纳米分子器件所迫切需要解决的问题,对这些问题的解决,需要从理论和实验两方面结合进行系统深入的研究. 其中,将分子可控制地自组装到金属电极(或半导体)表面上的指定位置,是构建分子电子器件的主要问题之一. 除了目前主要采用的基于 SPM 的分子(原子)操纵技术和模板法外,如何采用非模板方法实现功能纳米结构的可控自组装和选择性吸附极具挑战性,是分子电子器件和纳米催化的重要基础问题.

由于功能基团的不同,有机分子呈现出不同的物理化学性质,为了利用有机分子的这种特性,探索有机分子的选择性吸附行为,进而实现非模板自组装,我们选定了两种具有不同官能团(酸酐基团和氰基)的有机分子:PTCDA 分子和 DMe-DCNQI 分子,选择了一个具有不同台阶面的基底 Ag(775),从实验和理论上研究了两种有机分子在 Ag 单晶不同表面上的吸附行为,发现在 Ag(775)基底上 PTCDA 分子会完全吸附在(111)台阶面上,而 DMe-DCNQI 分子则完全吸附在(221)台阶面上,实现了非模板选择性自组装^[12]. 同时还阐明了 PTCDA 分子与基底原子之间的相互作用机制,提出了 PTCDA 分子与基底之间的相互作用是通过分子末端官能团的氧原子实现的,中心的 π 共轭区域与基底相排斥,理论模拟得到的氧原子的 NIXSW 相干长度以及碳原子的近边 X 射线吸收谱与实验结果符合得很好^[13-15].

实验采用的 Ag(775)基底在经过处理后主要拥有两种台面:平坦的(111)台面和拥有台阶的(221)台面. 在顺序地将两种分子在超高真空腔内沉积到 Ag(775)基底上之后,在 330—340K 退火,得到了 PTCDA 分子在(111)台面上以及 DMe-DCNQI 分子在(221)台面上的自组装有序结构,相应的 STM 图

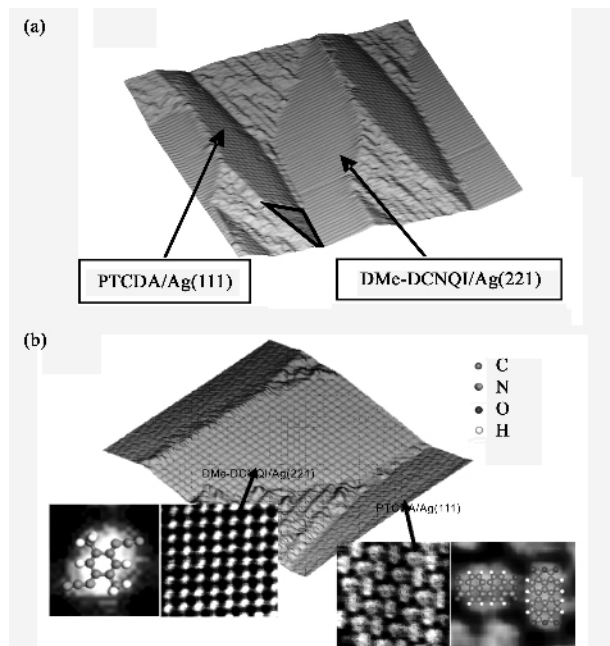


图1 PTCDA 分子和 DMe-DCNQI 分子在 Ag(775)基底上的 STM 图. 样品偏压为 0.8 V, 隧道电流为 0.1 nA. (a) 50 nm × 50 nm, PTCDA 分子和 DMe-DCNQI 分子的 STM 图, DMe-DCNQI 分子先蒸, PTCDA 分子在(111)台面上自组装, DMe-DCNQI 分子在(221)台面上自组装,图中还可看见未被覆盖的区域(图中三角形区域). (b) 30 nm × 30 nm, PTCDA/(111)和 DMe-DCNQI/(221)STM 图

像见图 1(a, b). 通过控制每种分子的沉积总量,就能够使得 PTCDA 分子完全吸附在(111)台面上,而 DMe-DCNQI 完全吸附在(221)台面上,并形成自组装有序结构.

理论计算得到的 PTCDA 分子及 DMe-DCNQI 分子在不同银基底上的自组装结构如图 2 所示. 结果表明,PTCDA 分子在(111)台面上的吸附能大于其在(221)面上的吸附能(0.54 eV, 0.22 eV); DMe-DCNQI 分子在(221)和(111)两种台面上的吸附能都较大,分别为 1.46 eV 和 1.36 eV,更易于在(221)台面上沉积. 计算得到的结果与实验结果相一致. 尽管 PTCDA 分子在两种台面上的吸附能都较小,但是在分子沉积和自组装成有序结构的过程中都起了很重要的作用. 虽然 DMe-DCNQI 分子在两种台面上的吸附能都较大,且仅相差 0.1 eV,但是在分子对两种台面的选择性吸附中却起了决定性的作用,对(221)台面的选择概率在实验温度(室温)下为 e^4 , 接近 60:1,与实验结果一致,在没有 PTCDA 分子沉积的情况下,实验上观察到 DMe-DCNQI 分子同样只选择沉积在(221)台面上.

为了探索控制分子在不同基底上选择性沉积的

机制,我们对 DMe-DCNQI 分子在不同宽度与高度的台阶面上的吸附进行了系统研究. 由于 PTCDA 分子尺寸较大,我们选取了一个与 PTCDA 分子类似的 NTCDA 分子,对其在不同台阶上的吸附行为进行了研究. 计算结果(见图 2)表明,分子与基底之间主要通过末端的氧原子或氮原子与基底上的银成键来实现,在(111)台面上,中心区的苯环结构呈拱形,且远离基底(如果去掉两端的官能团,分子平面与基底平行,且分子基底间距变大). 而在有台阶的表面,由于台阶的存在抬高了分子的一端,使得在原本应该呈拱形的中心苯环区域,由于一端的抬高而被

拉平,从而使得体系更稳定. 从我们采用的几种台阶表面来看,具有 4 个原子宽度、1 个原子台阶高度的台阶表面更有利于这两种分子的吸附,再增加台阶的高度和宽度,对分子的吸附能没有明显的改变.

从图 2 可以看出,分子与基底间主要通过 O 或 N 成键,而中心区的苯环与基底是排斥的,这与一些文献的报道的成键主要通过中心区苯环的 π 电子与基底成键不同. 通过我们计算得到的模型对文献中提到的实验数据进行模拟,也与他们的实验结果相吻合^[13-15].

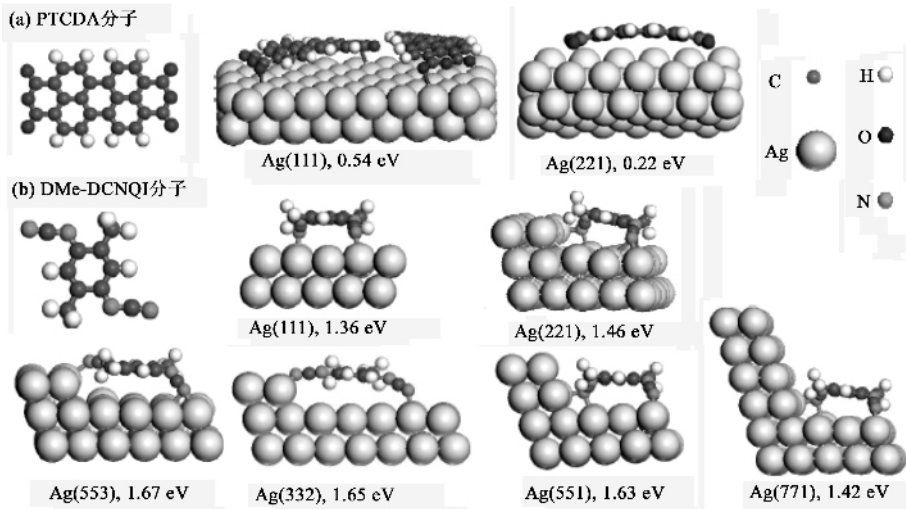


图 2 第一性原理计算优化得到的 PTCDA 分子和 DMe-DCNQI 分子在 Ag(111) 和其他台阶面上的吸附构型(图中还同时标示了相应的吸附能大小)

我们在实验和理论上提出了一种非模板选择性自组装的途径. 实验上,通过两种有机功能分子在银基底不同台面上的选择性自组装,形成有序薄膜. 理论上,通过对这两种分子以及类似分子在不同宽度及高度的台阶面上自组装行为的第一性原理计算研究,提出了控制非模板选择性自组装的简单规则,即在分子大小尺寸与基底台面宽度匹配时,分子优先吸附在台面上,且吸附能最大.

参考文献

[1] Joachim C, Gimzewski J K, Aviram A. *Nature*, 2000, 408 : 541 ; Karth J V, Costantini G, Kern K. *Nature*, 2005, 437, 671

[2] Aviram A, Ratner M A. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 29, 277

[3] Elbing M *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2005, 102, 8815

[4] Reed M A *et al.* *Science*, 1997, 278, 252 ; Reed A M, Tour J M. *Sci. Am.*, 2002, 282, 86

[5] Selzer Y, Cai L T, Cabassi M A *et al.* *Nano Lett.*, 2005, 5 : 61

[6] Jung T A, Schlittler R R, Gimzewski J K *et al.* *Science*, 1996, 271 : 181 ; Gimzewski J K, Joachim C. *Science*, 1999, 283 : 1683

[7] Cheng J Y, Ross C A, Smith H I *et al.* *Adv. Mat.*, 2006, 18 : 2505

[8] Hu Y B, Zhu Y, Gao H J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95 : 156803

[9] Qiu X H, Nazin G V, Ho W. *Phys. Rev. Lett.*, 2004, 93 : 196806

[10] Feng M, Gao L, Deng Z T *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, 129, 2204 ; Feng M, Gao L, Du S X *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 2007, 17, 770

[11] Shi D X, Ji W *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 96, 226101

[12] Du S X, Gao H J *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97, 156105

[13] Tautz F S, Eremitchenko M, Schaefer J A *et al.* *Surf. Sci.* 2002, 502, 176

[14] Hauschild A, Karki K, Cowie B C C. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 94, 036106

[15] Taborski J *et al.* *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 1995, 75, 129