

有机聚合物 CPU 的结构形态

高鸿钧 马立平 杨清传** 陈慧英** 薛增泉* 庞世谨

(中科院北京真空物理开放实验室, 北京 100080)

(* 北京大学电子学系, 北京 100871)

(** 北京大学化学系, 北京 100871)

摘 要

本文用扫描隧道显微镜 (STM) 研究了有机氰基-苯基-脲 (CPU) 的表面结构。在不同的 CPU 薄膜制备条件下, 得到了不同的 CPU 薄膜的 STM 像, 表明制备条件与成膜结构的密切关系。观察到了 CPU 薄膜中晶区和非晶区的存在, 证实了聚合物晶体中晶区和非晶区的模型。

关键词 STM CPU 薄膜 表面结构

自扫描隧道显微术 (STM) 问世以来, 它已被广泛地应用于有机材料的结构研究中^[1-3]。氰基-苯基-脲 (1-cyano-3-phenylurea, CPU) 是一种功能特性强、有应用潜力的有机聚合物材料, 它的结构简单, 稳定性和成膜特性较好, 且具有良好的电学双稳态特性。我们曾用 TEM, SEM 和光谱分析对其结构特性进行了表征^[4-6]。本文将讨论用 STM 研究 CPU 在成膜过程中的几种结构形态。

样品分别用物理汽相沉积和溶液滴定法制备。不同的沉积参数将得到不同的聚合物结构。所用基底均为高定向石墨 (HOPG)。用 CSTM 9100 型 STM 对 CPU 样品进行分析时, 扫描采用恒高模式。

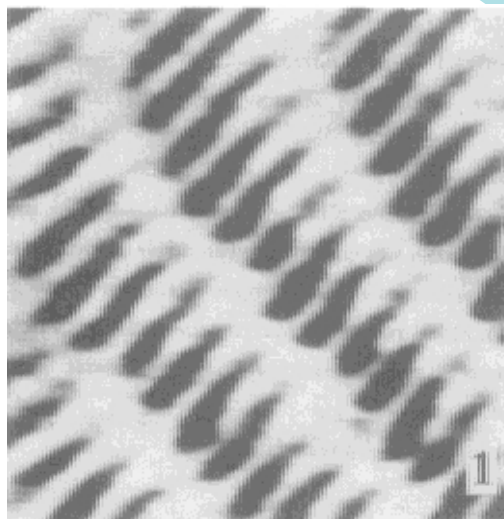


图 1 CPU 样品的 STM 图像, $V_b = 0.073V$,
 $I_t = 1.26nA$, 扫描范围 $2.1nm \times 2.1nm$

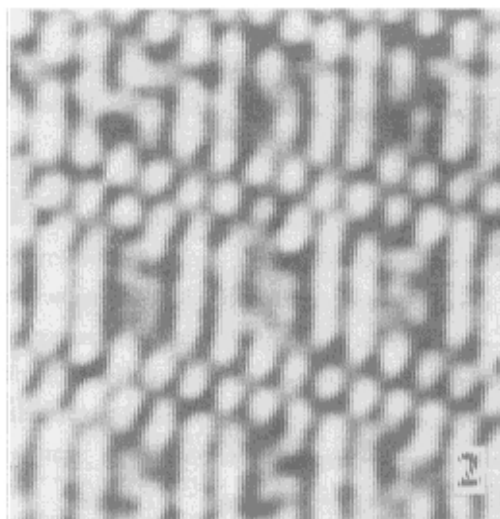


图 2 CPU 样品的 STM 图像, $V_b = 0.093V$,
 $I_t = 2.3nA$, 扫描范围 $4.2nm \times 4.2nm$

图 1 是一 CPU 样品的 STM 图像, $V_b = 0.073V$, $I_t = 1.26nA$, 扫描范围为 $2.1nm \times 2.1nm$, 从中可见由棒状构成的三条长链, 棒长为 $0.67nm$, 邻两棒的间距为 $0.19nm$, 链间距 $0.74nm$ 。当溶液的浓度更稀时, 可得到如图 2 所示的 HOPG 基底上 CPU 的 STM 像, $V_b = 0.093V$, $I_t = 2.3nA$, 扫描范围为 $4.2nm \times 4.2nm$, 从图中可清楚地看到周期排列的结构单元“二聚体”, “二聚

体”是由两平行的棒组成,在棒中也发现亮点的存在。棒长为 0.92nm,二聚物的棒间距为 0.26nm,二聚物的排列为正交形的沿 a 方向的周期间距为 1.3nm, b 方向的周期间距为 0.92nm。

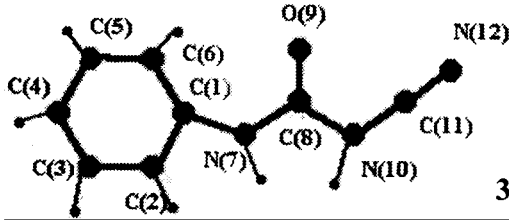


Table 1. Selected geometric parameters(Å,°)

C(1)-C(2)	1.39	C(1)-N(7)	1.43	N(7)-C(8)	1.34
C(8)=O(9)	1.22	C(8)-N(10)	1.39	N(10)-C(11)	1.33
C(11)=N(12)	1.14	C(11)=N(12)	1.27	C(11)-N'(12)	1.33
N(7)-C(8)-N(10)	113	C(1)-N(7)=O(8)	127	C(8)-N(10)-C(11)	121

图 3 CPU 的化学结构式和各键长的参数

为了分析以上 CPU 结构的 STM 图像,首先给出 CPU 的化学结构式如图 3 所示,它的晶体结构为正交结构,参数为 $a = 0.115\text{nm}$, $b = 0.92\text{nm}$, $c = 1.47\text{nm}$ 。用分子结构中各键长的几何参数可对以上图形进行解释。结果表明:“二聚体”是 CPU 分子在 HOPG 基底上受基底的调制和 CPU 分子凝聚扩散的结果,当溶液足够稀并在基底上溶剂蒸发时,少量的 CPU 分子将在 HOPG 上进行凝聚、扩散和调制的三重作用,最终导致二聚体的形成,并周期性地排列在 HOPG 基底上。

图 4 是 CPU 晶态薄膜的 STM 像, $V_b = 0.073\text{V}$, $I_t = 1.26\text{nA}$,扫描范围为 $56\text{nm} \times 56\text{nm}$ 。图 4 的中间部分比较紊乱,可认为是 CPU 分子的无序排列,其余两侧部分是由平行的线条组成,这些平行的线可认为是 CPU 分子链的周期排列所形成,其区域为晶区。已有的晶体聚合物的结构模型认为:在有机聚合物的晶体结构中同时存在有晶区和非晶区,非晶区部分相对小地分布在较大的晶区中。以上所观察到的这种结构较好地直观地证明了有机聚合物的这种晶区和非晶区的结构模型。

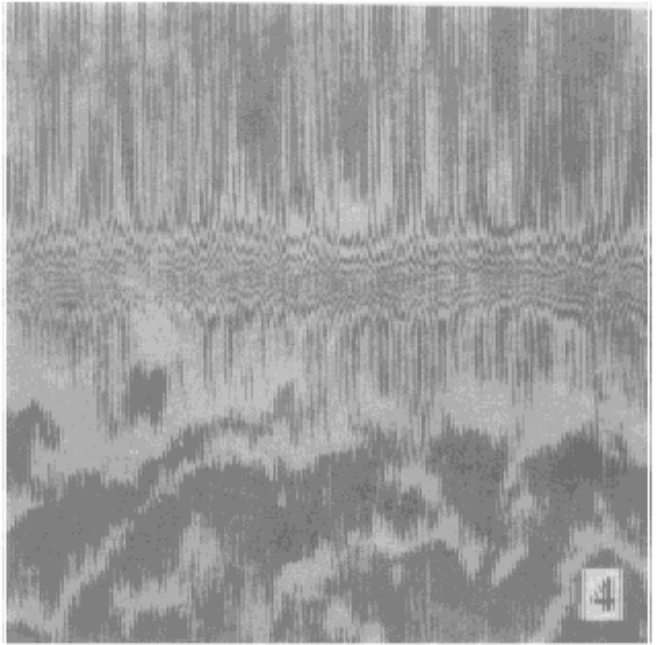


图 4 CPU 晶态薄膜的 STM 像,可见晶区和非晶区的存在, $V_b = 0.073\text{V}$, $I_t = 1.26\text{nA}$,扫描范围为 $56\text{nm} \times 56\text{nm}$

参 考 文 献

- [1] Sleator T, Tycko R. Phys Rev. Lett, 1988, 66 3278
- [2] Gao H J, Xue Z Q et al. Appl Phys Lett, 1996(in press).
- [3] Gao H J, Xue Z Q et al. Solid Stat Comm., 1996, 97 579.

- [4] Gao H J, Xue Z Q et al. J. Vac. Sci. Technol. B, 1996, 14 1242
[5] Chen H Y, Gao H J. Chin. Chem. Lett., 1994, 5 197.
[6] Xue Z Q, Gao H J. Chin. Vac. Sci. Tech., 1994, 14 179.

Surface Morphology of Organic CPU Crystals

Gao Hongjun Ma Liping Yang Qingchuan**

Chen Huiying** Xue Zengquan* Pang shijin

(Beijing Laboratory of Vacuum Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(*Department of Electronics, Peking University, Beijing 100871)

**Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract

Surface Structure of organic 1-cyano-3-phenyl-urea (CPU) thin films was imaged by scanning tunneling microscopy (STM). Different surface structures of the CPU thin films was observed at different deposition parameters. Our STM results also demonstrate the crystalline-noncrystalline zone model in organic crystals.

Keywords STM CPU thin film surface structure

www.spm.com.cn