

Ordering & oriëntatie van 4T: een studie naar de ordening en oriëntatie van organische moleculen op verschillende substraten, Si(100) en SiOx/Si(100)

Citation for published version (APA):

Hepp, B. N. C. L., Reijme, M. A., Gennip, van, W. J. H., Denier van der Gon, A. W., & Brongersma, H. H. (1999). Ordering & oriëntatie van 4T: een studie naar de ordening en oriëntatie van organische moleculen op verschillende substraten, Si(100) en SiOx/Si(100). *Novac Blad*, 37, 55-60.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1999

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

ORDENING & ORIËNTATIE VAN 4T

EEN STUDIE NAAR DE ORDENING EN ORIËNTATIE VAN ORGANISCHE MOLECULEN OP VERSCHILLENDE SUBSTRATEN, Si(100) EN SiO_x/Si(100)

door B.N.C.L. Hepp, M.A. Reijme,
W.J.H. van Gennip, A.W. Denier van der Gon,
H.H. Brongersma.

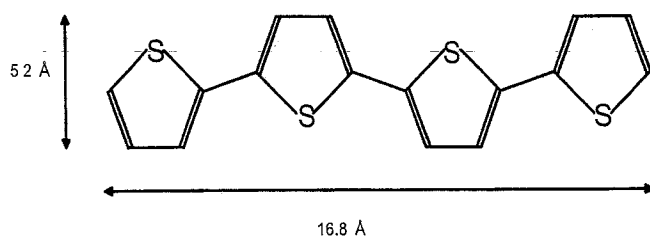
B.N.C.L. Hepp, M.A. Reijme, A.W. Denier van der Gon en H.H. Brongersma zijn werkzaam bij de Vakgroep Fysica van Oppervlakken en Grenslagen, Faculteit voor Technische Natuurkunde, Technische Universiteit Eindhoven, Postbus 513, 5600 MB Eindhoven

W.J.H. van Gennip is werkzaam bij het Laboratorium voor Anorganische Chemie and Katalyse, Faculteit voor Chemische Technologie, Technische Universiteit Eindhoven, Postbus 513, 5600 MB Eindhoven

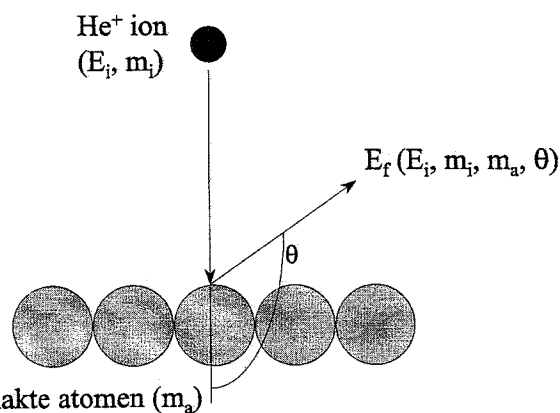
Inleiding

In de plastic elektronica, die de laatste tijd erg in opkomst is, wordt de standaard halfgeleider laag vervangen door een organische laag die voor het elektrontransport moet zorgen. De ordening en oriëntatie van de moleculen in die organische laag is echter belangrijk voor bijvoorbeeld de elektrische en optische eigenschappen [1]. Zo wordt bijvoorbeeld in een organische FET de gaten mobiliteit in de organische laag enorm vergroot als de moleculen in de laag goed geordend zijn, waardoor de geleiding veel beter zal zijn. In een organische FET wordt de silicium halfgeleider laag vaak vervangen door een laag van quaterthiofeen (4T) moleculen [1]. Deze moleculen zijn schematisch weergegeven in figuur 1. Daarnaast is het quaterthiofeen ook een modelsysteem voor thiofeen polymeren. Omdat het 4T gebruikt wordt voor praktische toepassingen als de FET en omdat het een modelsysteem is voor andere thiofeen bevattende moleculen, is dit organisch materiaal gebruikt in deze studie.

Bij een lage bedekking is de invloed van het substraat op de ordening in de organische laag erg groot. Om deze invloed van het substraat op de ordening en oriëntatie van het 4T te bestuderen zijn zeer dunne lagen gegroeid op twee verschillende substraten; Si(100) en SiO_x/Si(100). Door de zeer dunne 4T-lagen op de substraten met oppervlakte gevoelige technieken als LEIS, AES, XPS en SPA-LEED te bestuderen, kan een beeld gevormd worden van de ordening en oriëntatie van de 4T-moleculen op de verschillende substraten.



Figuur 1.
Een schematische weergave van een quaterthiofeen (4T) molecuul.



Figuur 2.
Een schematische weergave van het principe van LEIS.

Technieken

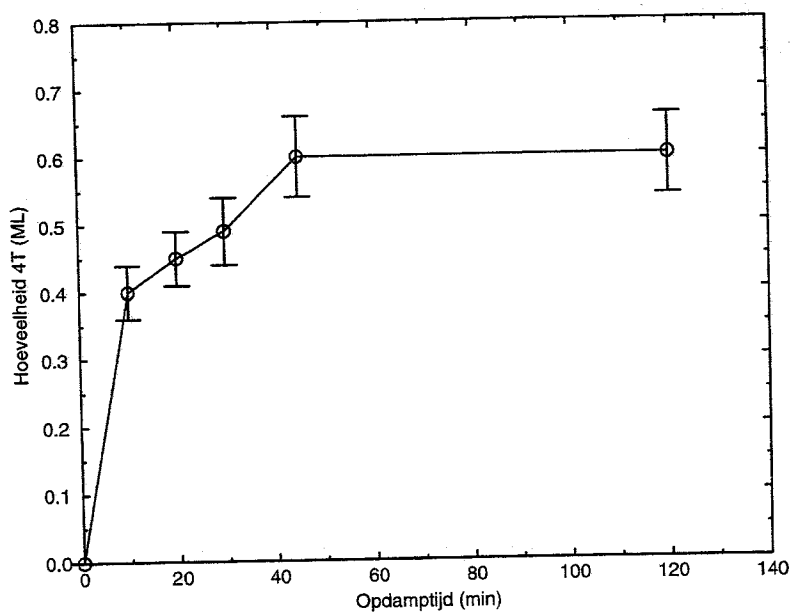
LEIS (Low Energy Ion Scattering) geeft informatie over de atomaire samenstelling van de allerbuitenste atoomlaag. De energie van de verstrooide edelgas ionen die met de oppervlakte atomen gebotst hebben, is een maat voor de massa van het atoom waartegen het gebotst is, aangezien de andere parameters (energie en massa van het inkomende ion en verstrooiingshoek van het gebotste ion) bekend zijn, zie figuur 2.

AES (Auger Electron Spectroscopy) geeft informatie over de atomaire samenstelling in de buitenste 3-7 atoomlagen van het onderzochte materiaal en bij XPS (X-ray Photo-electron Spectroscopy) wordt informatie verkregen over de atomaire samenstelling en chemische binding van de elementen in de buitenste 7-10 atoomlagen van het onderzochte materiaal.

Bij SPA-LEED (Spot Profile Analysis of Low Energy Electron Diffraction) [2] wordt in tegenstelling tot bij de hiervoor genoemde technieken, geen informatie verkregen over de elementaire samenstelling, maar deze techniek geeft informatie over de ordening van de atomen in de buitenste lagen. Er wordt informatie verkregen over de structuur van eenkristallen en over de morfologie van het oppervlak; hoe vlak het is en of er eilandjes of terrassen gevormd worden.

Bereiding van 4T op Si(100)

De substraten zijn gemaakt door Si(100) in vacuüm (basisdruk in het laag 10⁻¹⁰ mbar gebied) te verhitten tot 1000 °C, zodat de natuurlijke oxide laag verwijderd werd. Op het schone Si(100) is 4T opgedampt, door 4T-poeder in een Knudsen cel te verhitten tot 134 °C, waarbij de druk in het hoofdvat onder 2*10⁻⁹ mbar bleef. Daarna is het sample in het zelfde vacuümsysteem bekeken met LEIS, AES of SPA-LEED. Voor de XPS metingen is het sample m.b.v. een koffer waarin een stikstof atmosfeer aanwezig was, verplaatst van het ene vacuümsysteem naar het andere.



Figuur 3.
Hoeveelheid 4T op het Si(100) substraat
als functie van de opdamptijd.

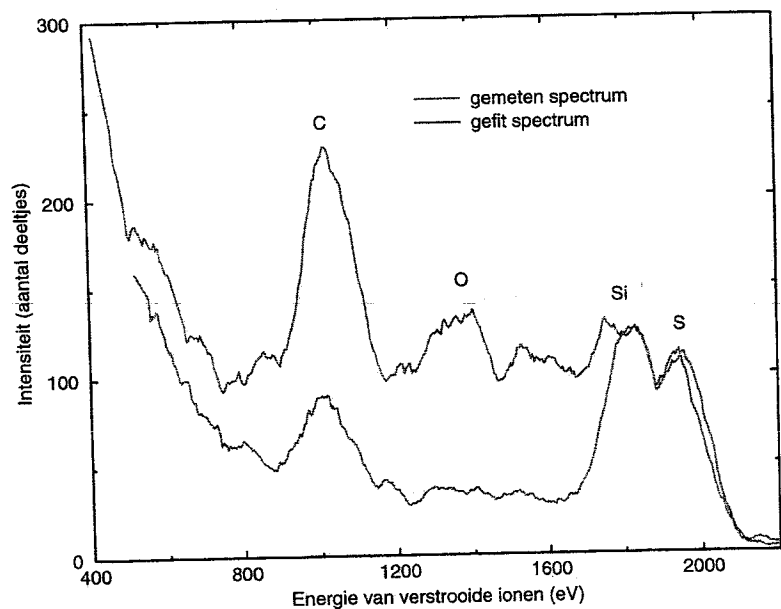
Resultaten van 4T op Si(100)

Bij een lage opdampsnelheid is de hoeveelheid 4T die op Si(100) opgedampt kan worden aan een maximum gebonden. Dit fenomeen is weergegeven in figuur 3, waar de hoeveelheid 4T op Si(100) is uitgezet tegen de opdamptijd op het Si(100). Tevens blijkt dat bij de maximale hoeveelheid het Si(100) niet volledig bedekt is met 4T, maar dat slechts 60% van het Si(100) bedekt wordt. Het onbedekte deel van het oppervlak wordt door het al aanwezige 4T afgeschermd, zodat er niet meer 4T aan het substraat zal hechten. Door de aanwezige 4T-laag wordt het oppervlak gepassiveerd, want het nog onbedekte Si(100) is ook inert voor reacties met lucht. Dit blijkt uit XPS metingen waarbij er na blootstelling aan lucht geen oxidatie van het silicium zichtbaar is.

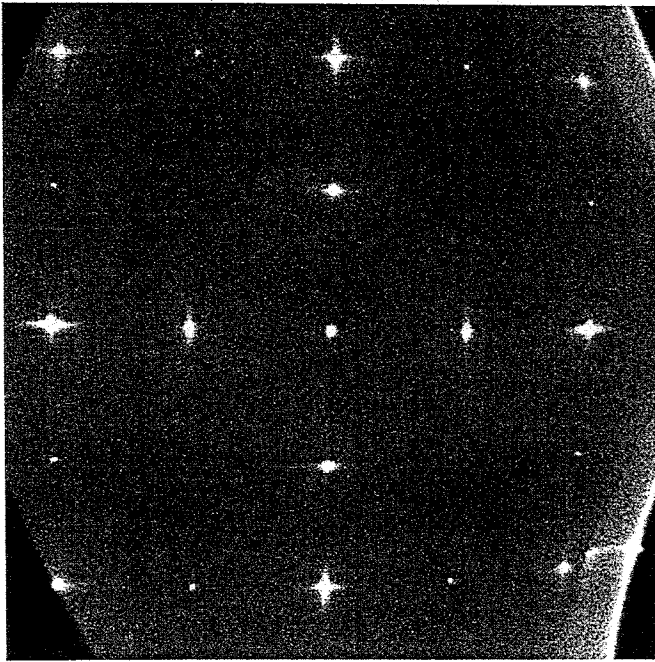
De bedekkingsgraad kan bepaald worden uit LEIS metingen waarbij de pieken van het 4T op Si(100) gefit worden met referentie spectra van geperst 4T-poeder en schoon Si(100), zie figuur 4. Bij een gelijke pakkingsdichtheid zullen de percentages van het aanwezige 4T op Si(100) en van het Si(100) zelf, samen 100% bedragen. Het 4T op

Si(100) blijkt echter een lagere pakkingsdichtheid te hebben dan het referentie materiaal van 4T-poeder. Immers bij maximale bedekking bedraagt de hoeveelheid zichtbaar silicium niet 40% zoals verwacht zou worden, maar slechts 8%, terwijl er 60% van het referentie materiaal 4T zichtbaar is. Het 4T schermt het onderliggende Si(100) dus af. Dit geldt echter alleen bij een homogene verdeling van het 4T op het substraat.

Dat het 4T homogeen verdeeld is op het substraat blijkt uit de SPA-LEED experimenten. Bij een maximale bedekking van het Si(100), is de ordening van de 4T-moleculen op het substraat bekeken. Hiertoe zijn SPA-LEED experimenten gedaan op het schone Si(100) en het Si(100) met een maximale hoeveelheid 4T. Uit deze experimenten blijkt dat bij het schone Si(100) een 2x1 patroon zichtbaar is, weergegeven in figuur 5. Als daarna het Si(100) met een 4T-laag erop wordt bekeken wordt hetzelfde 2x1 patroon waargenomen. Dit wil zeggen dat het opgedampte 4T geen andere herhalingsseenheid heeft dan het substraat. Wat verder zichtbaar is, is dat de intensiteit van de spots is afgenomen. Dat betekent dat het 4T de in-



Figuur 4.
LEIS spectrum, gemeten met $3 \text{ keV } ^3\text{He}^+$
ionen, van een sample van 4T op Si(100)
met een maximale bedekking, waar de si-
licium piek en de zwavel piek van het ge-
meten spectrum gefit zijn met referentie
spectra van resp. zuiver Si(100) en geperst
4T poeder.



Figuur 5.
Het 2x1 LEED patroon van een schoon Si(100) substraat.

tensiteit afkomstig van het pure Si(100) verzwakt. Omdat de vorm van de spots ook niet veranderd, zie figuur 6, kan worden geconcludeerd dat het 4T dat op Si(100) zit, regelmatig verdeeld is en dat er zich geen eilandjes hebben gevormd. In de 4T-laag treedt dus geen lange-afstandsordering op.

Uit verhittingsexperimenten blijkt dat het 4T dat op het Si(100) gebonden is, moeilijk van het oppervlak te verwijderen is. Er is dus sprake van een sterke binding tussen de 4T-moleculen en het Si(100) substraat. Uit XPS metingen blijkt dat het 4T aan het Si(100) gebonden is door middel van een chemische binding tussen de koolstofatomen van het 4T en de siliciumatomen van het Si(100) substraat, zoals weergegeven is in figuur 7. Uit de hoeveelheid koolstofatomen dat gebonden is aan siliciumatomen, kan worden afgeleid dat van elk 4T molecuul er 2

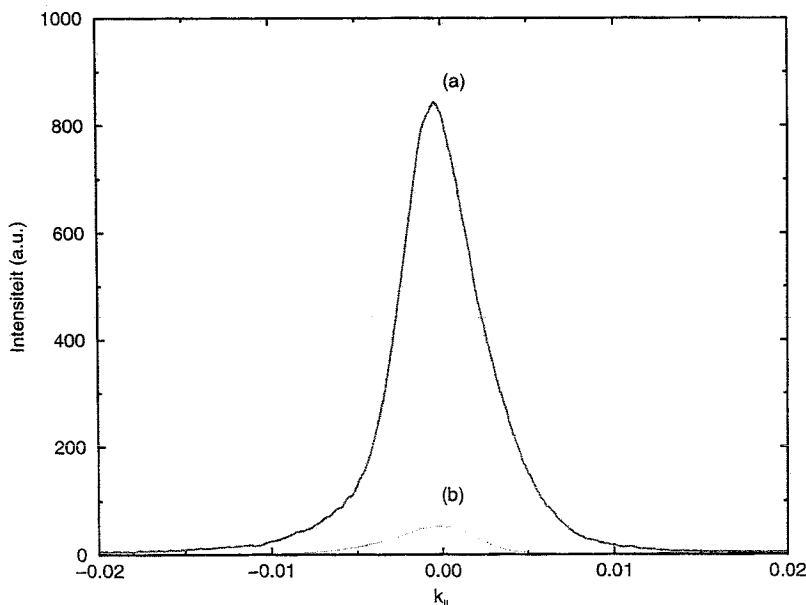
koolstofatomen gebonden zijn aan het substraat. Omdat deze reactie plaatsvindt bij kamertemperatuur en zonder toevoeging van extra energie, heeft waarschijnlijk een Diels-Alder reactie plaatsgevonden. Het principe van deze reactie is weergegeven in figuur 8.

De (gemiddelde) oriëntatie van de 4T-moleculen in de laag op het substraat kan op verschillende manieren bepaald worden. Een van de manieren is om het sample met LEIS te bestuderen. Omdat met LEIS alleen de allerbuitenste atoomlaag wordt bestudeerd, zal een andere oriëntatie van de 4T-moleculen een andere koolstof-zwavel verhouding tot gevolg hebben. Door de gemeten koolstof-zwavel verhouding van het 4T op Si(100) te vergelijken met koolstof-zwavel verhoudingen waarvan de oriëntatie uit de literatuur bekend is [1,3,4], kan dus de oriëntatie van het 4T op het Si(100) bepaald worden. Uit de literatuur is bekend dat 4T op glas een oriëntatie heeft waarbij de hoek tussen de lange as van het 4T-molecuul en de normaal op het glasoppervlak gelijk is aan 22° . Het 4T heeft op goud daarentegen een oriëntatie waarbij het 4T-molecuul plat op het oppervlak ligt en de hoek tussen de lange as van het molecuul en de normaal op het oppervlak dus 90° is, zie figuur 9. De gemeten koolstof-zwavel verhoudingen bij deze oriëntaties is weergegeven in tabel 1.

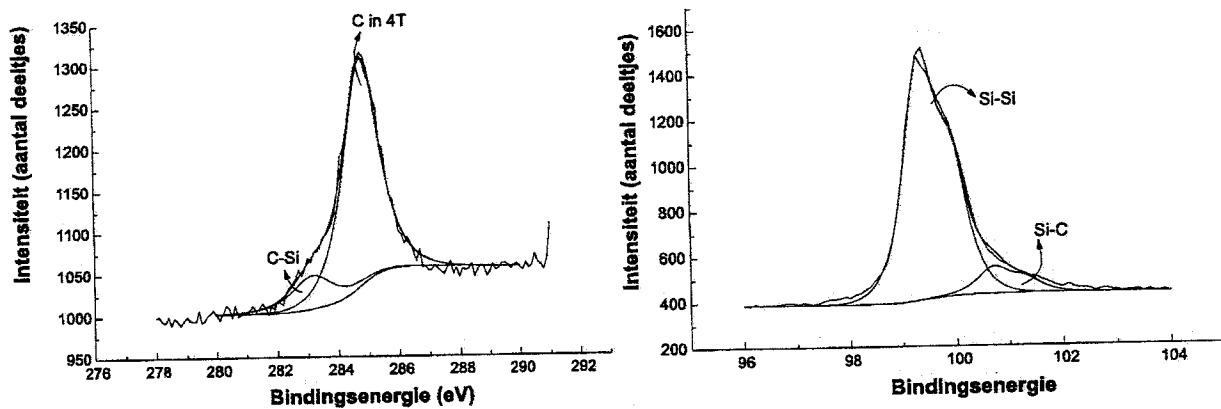
Substraat	C/S	C/S	Hoek tussen lange as 4T en normaal op substraat
	3 keV $^3\text{He}^+$ ionen	4.73 keV $^4\text{He}^+$ ionen	
Glas	0.85 ± 0.06	0.45 ± 0.05	22°
Goud	0.36 ± 0.04	0.20 ± 0.02	90°

Tabel 1.
Koolstof-zwavel verhoudingen van samples waarbij de oriëntatie van de 4T-moleculen bekend is uit de literatuur.

Door het sample van 4T op Si(100) te beschieten met 3 keV $^3\text{He}^+$ ionen, kan uit de zo gemeten koolstof-zwavel verhouding, een (gemiddelde) oriëntatie afgeleid worden door deze te vergelijken met de koolstof-zwavel verhoudingen uit de literatuur die bij verschillende oriëntaties horen. De gemeten koolstof-zwavel verhouding bedraagt



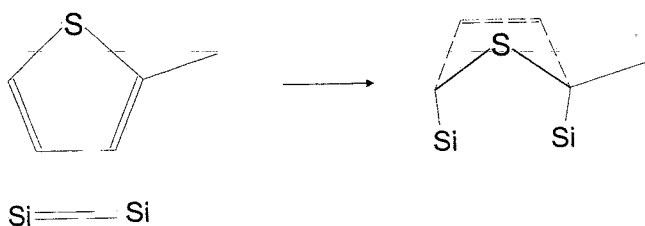
Figuur 6.
Spotprofielen van Si(100) en 4T op Si(100).
a. spotprofiel van schoon Si(100)
b. spotprofiel van 4T op Si(100), waarbij de hoeveelheid 4T gelijk is aan de maximale hoeveelheid die opgedampd kan worden.



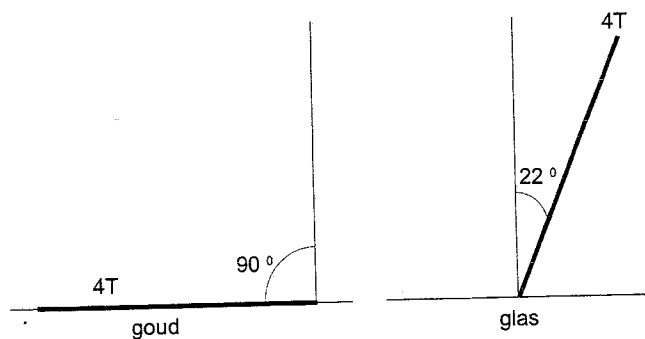
Figuur 7. XPS spectra van de silicium piek en de koolstof piek van het 4T op Si(100). Zichtbaar zijn de extra bijdragen die veroorzaakt worden door de chemische binding tussen het koolstof van het 4T-molecuul en het silicium van het Si(100) substraat.

0.79±0.07. Het beschieten van het sample met 3 keV ³He⁺ ionen heeft als nadeel dat de zwavel piek van 4T en de silicium piek van het substraat elkaar gedeeltelijk overlappen. Door het sample te beschieten met 4.73 keV ⁴He⁺ ionen worden deze pieken beter van elkaar gescheiden. De hier gemeten koolstof-zwavel verhouding bedraagt 0.45±0.07. Het nadeel van ⁴He⁺ ionen is dat deze veel minder gevoelig zijn voor koolstof. Door op beide manieren de koolstof-zwavel verhouding in de buitenste atoomlaag van de 4T-moleculen te bepalen kan er toch een gemiddelde oriëntatie bepaald worden. Voor het 4T op Si(100) resulteert dit in een gemiddelde hoek tussen de lange as van het 4T-molecuul en de normaal op het Si(100) oppervlak van 26±6°.

Samenvattend kan geconcludeerd worden dat het 4T gebonden zit aan het Si(100) m.b.v. chemisorptie, waarbij er 2 koolstofatomen van het 4T-molecuul gebonden zijn aan het Si(100) substraat door middel van een Diels-Alder reactie. Voor de gemiddelde hoek tussen de lange as van de 4T-moleculen en de normaal op het Si(100) substraat geldt dat deze gelijk is aan 26±6°. De hierdoor mogelijke oriëntatie van het 4T-molecuul op het Si(100) substraat weergegeven in figuur 10. Aangezien de verdeling van de 4T-moleculen op het substraat willekeurig is volgens de SPA-LEED metingen, zullen de moleculen niet allemaal dezelfde kant op staan, maar zal de verdeling van de gemiddelde hoek van 26±6° willekeurig zijn in beide richtingen van de normaal, zoals ook weergegeven in figuur 10.



Figuur 8. Schematische weergave van het principe van een Diels-Alder reactie.



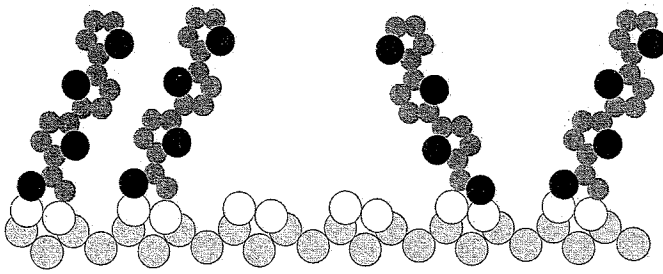
Figuur 9. Schematische weergave van de oriëntatie van 4T op glas en op goud.

Bereiding van 4T op SiO_x/Si(100)

De substraten zijn gemaakt door Si(100) in vacuüm (basisdruk in het laag 10⁻¹⁰ mbar gebied) te verhitten tot 1000 °C, zodat de natuurlijke oxide laag verwijderd werd. Op het schone Si(100) is een oxide laag aangebracht door het Si(100) 15 minuten in het vacuüm bloot te stellen aan zuurstof bij een druk van 4*10⁻⁷ mbar. De op deze manier gevormde oxide laag is 2.5±0.6Å dik, zoals volgt uit XPS en AES metingen. Op het sample van SiO_x/Si(100) is 4T opgedampt, door 4T-poeder in een Knudsen cel te verhitten tot 134 °C, waarbij de druk in het hoofdvat onder 2*10⁻⁹ mbar bleef. Daarna is het sample in het zelfde vacuümsysteem bekeken met LEIS, AES of SPA-LEED. Voor de XPS metingen is het sample m.b.v. een koffer waarin een stikstof atmosfeer aanwezig was, verplaatst van het ene vacuümsysteem naar het andere.

Resultaten van 4T op SiO_x/Si(100)

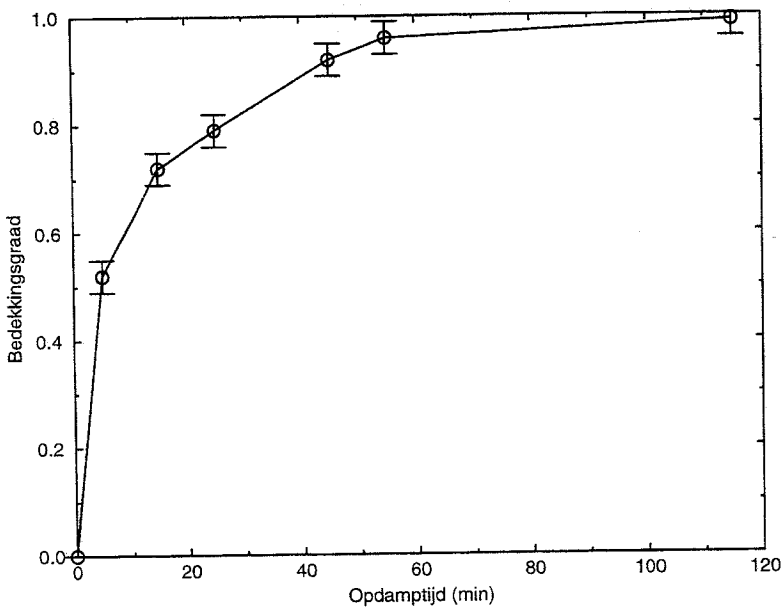
In tegenstelling tot op het Si(100) kan op het SiO_x/Si(100) wel een volledige laag van 4T gegroeid worden, zie figuur 11. Omdat bij het bepalen van de bedekkingsgraad de gemeten spectra van 4T op SiO_x/Si(100) wel gefit kunnen worden met de referentie spectra van geperst 4T-poeder en zuiver SiO_x/Si(100) waarbij de totale hoeveelheid stof gelijk is aan 100%, is de pakkingsdichtheid van het



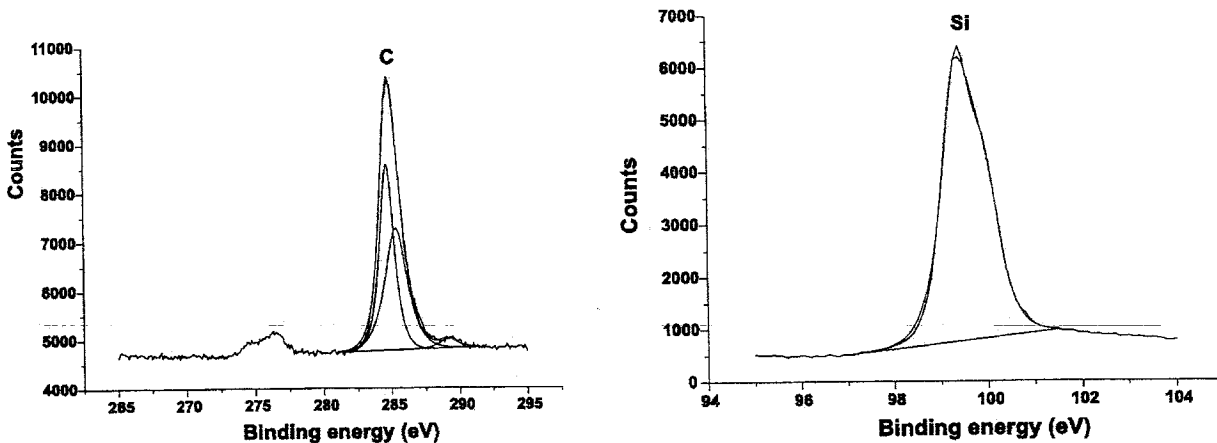
Figuur 10.
Schematische weergave van de mogelijke oriëntatie van het 4T op Si(100).

4T op SiO_x/Si(100) wel gelijk aan die van het 4T-poeder. Uit XPS metingen tijdens het opdampen blijkt bovendien dat de laagdikte van de 4T-laag onafhankelijk is van de bedekkingsgraad en gelijk is aan 13±3 Å. Dit betekent dat de 4T-moleculen vanaf het begin een bepaalde oriëntatie hebben op het SiO_x/Si(100) en deze oriëntatie ook houden.

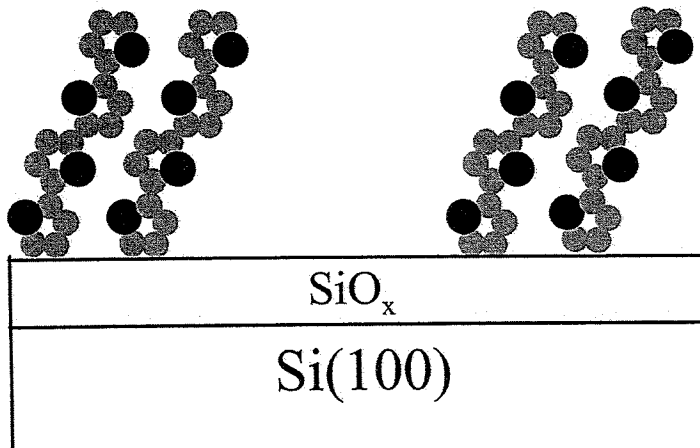
De gemiddelde hoek tussen de lange as van de 4T-moleculen en de normaal op het SiO_x/Si(100) substraat is evenals op het Si(100) bepaald uit de koolstof-zwavel verhouding van de LEIS metingen. Door deze weer te vergelijken met de koolstof-zwavel verhoudingen bij oriëntaties die bekend zijn uit de literatuur, is ook hier de gemiddelde hoek bepaald uit metingen met 3 keV ³He⁺ ionen.



Figuur 11.
De bedekkingsgraad van het 4T op het SiO_x/Si(100) substraat, gemeten met LEIS, als functie van de opdamp tijd.



Figuur 12.
XPS spectra van de silicium piek en de koolstof piek van het 4T op Si(100). De extra bijdragen die veroorzaakt worden door de chemische binding tussen het koolstof van het 4T-molecuul en het silicium van het Si(100) substraat zijn hier niet zichtbaar. De extra bijdrage in de koolstof piek wordt veroorzaakt door een koolstofverontreiniging die veroorzaakt is door transport van het sample van het ene vacuümsysteem naar het andere.



Figuur 13.

Schematische weergave van de mogelijke oriëntatie van het 4T op $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$.

De gemeten koolstof-zwavel verhouding is 0.8 ± 0.1 . De gemiddelde hoek voor het 4T op $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ bedraagt dus $22 \pm 2^\circ$.

Uit de XPS metingen is te concluderen dat het 4T veel minder sterk gebonden zit aan het $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ dan aan het $\text{Si}(100)$. Waar er bij 4T op $\text{Si}(100)$ extra bijdragen zijn van Si-C bindingen in de silicium piek en de koolstof piek, zijn deze bij het 4T op $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ niet zichtbaar, zie figuur 12 (vergelijk figuur 7). Er wordt geen chemische binding gevormd tussen het 4T en het $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ substraat, waardoor het 4T vast zit aan het $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ m.b.v. fysisorptie.

De mogelijke oriëntatie van 4T op $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ is weergegeven in figuur 13, waarbij de hoek tussen de lange as van het 4T-molecuul en de normaal op het $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ substraat gelijk is aan $22 \pm 2^\circ$. Doordat er sprake is van fysisorptie hebben de 4T-moleculen nog mobiliteit als ze op het $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ substraat zitten. Ze kunnen daarom domeintjes vormen, die langzaam groter worden en naar elkaar toe groeien.

Conclusie

Bij hele dunne lagen in het (sub)monolaag regime is de invloed van het substraat op de 4T-laag goed zichtbaar.

Op $\text{Si}(100)$ wordt het 4T gebonden d.m.v. chemisorptie. De 4T-moleculen zitten sterk aan het $\text{Si}(100)$ gebonden, waardoor een gedeelte van het substraat wordt afgeschermd. Hierdoor is de pakkingsdichtheid van het 4T lager dan van het referentie materiaal van geperst 4T-poe-der. Ook kan er zich maar een bepaalde hoeveelheid 4T aan het substraat hechten, zodat er verzadiging optreedt van de hoeveelheid 4T op het substraat.

Aan het $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ hecht het 4T zich d.m.v. fysisorptie. Hierbij hebben de 4T-moleculen nog mobiliteit als ze op het $\text{SiO}_x/\text{Si}(100)$ substraat zitten en kunnen er wel lagen gegroeid worden die het substraat volledig bedekken. In dit geval is ook de pakkingsdichtheid van het 4T gelijk aan die van het referentie materiaal.

Ondanks bovengenoemde verschillen lijkt de hoek tussen de lange as van de 4T-moleculen en de normaal op het substraatoppervlak, $24 \pm 4^\circ$, voor beide substraten gelijk te zijn.

Referenties

- [1] W.A. Schoonveld, R.W. Stok, J.M. Weijtmans, J. Vrijmoeth, J. Wildeman, T.M. Klapwijk, *Synthetic Metals* 84 (1997) 583.
- [2] R.L. Park, M.G. Lagally, *Methods of Experimental Physics* vol. 22, Academic Press Inc. Orlando (1985).
- [3] M. Buongiorno Nardelli, D. Cvetco, V. de Renzi, L. Floreano, R. Gotter, A. Morgante, M. Peloi, F. Tommasini, *Phys. Rev.B* 53(3) (1996) 1095.
- [4] M.W.G. Ponjée, *Afstudeerverslag*, Technische Universiteit Eindhoven (1997).