

利用扫描隧道显微镜研究脲基-苯基-脲聚合物膜的表面结构

马立平 高鸿钧 宋延林* 赵文斌 陈慧英* 薛增泉 庞世瑾

(中科院凝聚态物理中心, 真空物理实验室, 北京 2724 信箱, 100080)

(* 北京大学化学系, 北京 100871)

摘要

本文利用大气中扫描隧道显微镜对新型有机功能材料脲基-苯基-脲(CPU)的聚合物(PCPU)薄膜进行了研究。在高定向裂解石墨基底上由溶液成膜制备CPU聚合物薄膜样品,在 $42\text{\AA} \times 42\text{\AA}$ 扫描范围内获得了PCPU表面结构的STM图像,发现5—8个CPU分子聚合在一起形成PCPU分子链。本文给出了PCPU分子链结构模型,并对所观察到的STM图像给予了解释。

关键词 扫描隧道显微镜 脲基-苯基-脲 表面结构

近年来利用有机复合材料电学双稳态进行超高密度信息存储与电学、光学开关的研究引起人们很大兴趣^[1-2]。人们在不断地探索新的功能材料。最近合成一种具有很强的电子亲和特性,结构简单,稳定性好,具有超高密度信息存储应用背景的有机材料脲基-苯基-脲(简称为CPU)。为了从观察CPU聚合物的结构,为有机功能膜的制备及其导电特性的研究提供依据,本文用室温大气中的扫描隧道显微镜对高定向裂解石墨(HOPG)基底上溶液成膜的PCPU进行了研究。

将低聚合度的CPU聚合物溶于四氢呋喃(THF),再将该溶液滴于新解理的HOPG基底上,THF溶剂挥发至干,则在HOPG基底上形成CPU聚合物膜。用CSTM 9100型扫描隧道显微镜对样品进行STM图像观察。针尖是用铂-铱丝剪切而成。STM图像扫描时采用恒高扫描模式。图1为在HOPG基底上CPU聚合物膜在室温大气中的STM图像。扫描范围为 $42\text{\AA} \times 42\text{\AA}$, $V_b = 87\text{mV}$, $I_t = 0.53\text{nA}$ 。从该图中可看到5—8个棒状分子连在一起形成聚合分子链,这些聚合分子链在x方向上首尾相压呈周期性排列。AB样品表面的高度呈锯齿形。

CPU单体的分子结构示意图如图2所示^[3]。CPU分子是由苯环和脲基脲(脲基和脲基)构成的。苯环近似于边长为 1.4\AA 的正六边形,脲基脲在同一平面内,相邻分子的N(7)H、

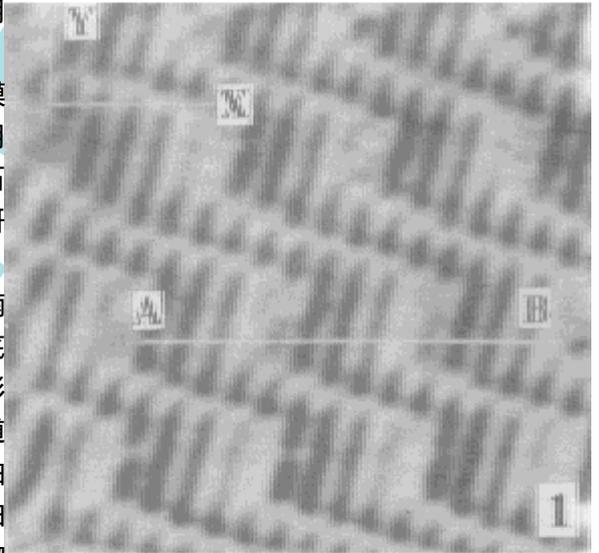


图1 CPU聚合物膜的STM图像。

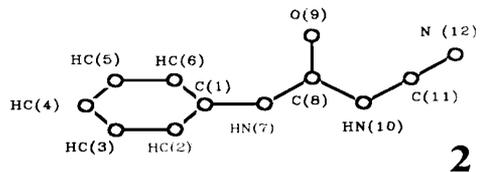


图2 CPU单体的分子结构。

N (10)H 和 O (9) 可形成氢键, 而脒基上碳氮三键的打开可使 CPU 分子发生聚合。

图 3 是 CPU 聚合分子结构模型。如图 3(a), 聚合物中 CPU 单元同向排列, 脒基脒平面相互平行且与聚合链方向相互垂直, 导致聚合分子链呈长方体形结构。聚合分子的结构单元中原子间的键长和键角与单体的相比变化不大, 近似用单体中的键长和键角计算聚合物的结构。知聚合结构单元中 C (4) 到 C (11) 原子之距为 7.5\AA 。图 3(b) 给出聚合链 (...N (12) — C (11) — N (12) ...) 中的键长与键角的示意图。其中 N (12)—C (11)—N (10) 形成的键角为 113° , L 为聚合链方向(沿 C (11)—C (11) 方向), N (12)—C (11) 和 C (11)—N (12) 在 L 轴上的投影为 2.39\AA 。所以聚合结构单元间距为 2.39\AA 。

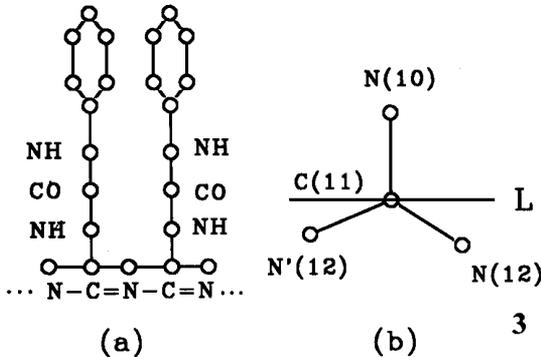


图 3 (a) PCPU 分子链结构模型, (b) 聚合链中的键长与键角的示意图。

从 STM 图像中能看到沿 x 方向聚合分子链呈类层状排列。这可能是因为成膜过程中分子间的氢键作用的结果。从图 3 给出的聚合分子链结构模型知: PCPU 结构单元在过 C (4)—C (11)—C (11) 平面上的投影为矩形。而在 STM 图像中看到的 PCPU 分子链是平行四边形。从图 3 可测得平行四边形一顶角 θ 为 98° 。真实尺寸 (d) 与投影尺寸 (d') 的关系可由如下公式估算, $d = d' \sqrt{1 + \cos^2 \theta}$ 。由 STM 图像计算给出的聚合分子结构的尺寸分别为: 结构单元长 8.8\AA 、结构单元之间距 2.35\AA , 而由模型给出的尺寸分别为 7.5\AA , 2.39\AA 。结构单元长度与棒长存在差异, 这是由于碳原子的 STM 图像的直径为 1.4\AA , 所以 STM 应观察到长为 8.9\AA 的棒。由此可见: 从 STM 图像中计算出真实的尺寸与模型给出的尺寸符合很好。从图 1 中还可以看出: 在 y 方向聚合分子链还存在规则排列, 可能是在成膜的过程中, 由于分子间的相互作用而导致的。

结 语

利用大气中扫描隧道显微镜对在高定向裂解石墨基底上溶液成膜的新型有机功能材料 CPU 的聚合物薄膜的表面结构进行了研究, 在 $42\text{\AA} \times 42\text{\AA}$ 的扫描范围内, 获得了分子分辨的 CPU 聚合物膜表面结构的 STM 图像。发现 5—8 个棒状 CPU 分子聚合在一起形成长方体形的聚合分子链。CPU 聚合体形成有规则的排列。本文建立了 CPU 聚合分子结构模型, 该模型对所观察到的 STM 图像给予了解释。

参 考 文 献

- [1] Potember R S, Pochler T O and Cowan D O. Appl Phys Lett, 1979, 34 405
- [2] Ara Norihiko and Kawazu. Appl Phys Lett, 1995, 66 3278
- [3] Yang Qing-Chuan, Huang Dai-Mei, Chen Hui-Ying et al. Acta Cryst C, 1995, 51 1412

STM Study of The Surface Structure of Polymerized 1-Cyano-3-Phenyl Urea Film

Ma Liping Gao Hongjun Song Yanlin*

Zhao Wenbin Chen Huiying* Xue Zengquan Pang Shijin

(Laboratory of Vacuum Physics, Condensed Matter Physics Centre, Chinese Academy of Sciences,
P. O. Box 2724, Beijing 100080, China)

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

Abstract

The surface structure of Polymeric 1-Cyano-3-Phenyl Urea (PCPU) film has been studied by scanning tunnelling microscope (STM) under ambient conditions. The PCPU film was prepared on HOPG substrate by a solution method. A $4.2\text{nm} \times 4.2\text{nm}$ STM image of PCPU is given. It is found that 5-8 PCPU structural unit cells form a PCPU molecular chain. The lengths about the PCPU molecular chain have been calculated from the STM image, and a model of the PCPU is proposed to explain the STM image.

Keywords STM 1-Cyano-3-Phenyl Urea surface structure