

Ag₂Sb 合金单层上多层酞菁氧钒分子的组装*

李小雨 彭兰沁 赵涵 幸运 邓炎滔 于迎辉†

(湖北大学物理学院, 武汉 430062)

(2023 年 12 月 22 日收到; 2024 年 4 月 2 日收到修改稿)

利用低温扫描隧道显微镜 (STM) 研究了各种覆盖度下酞菁氧钒 (VOPc) 分子在 Ag₂Sb/Ag (111) 上的吸附行为和组装结构. 不同于 Ag (111) 表面, 当分子覆盖度在一个单层之内, 吸附的 VOPc 分子均组装为有序的薄膜, 呈现出规则排列的空隙和正方形单胞. 通过扫描亚分子分辨的 STM 形貌图, 揭示了正方形单胞由一个中心分子和四个对称排列的角分子组成; 所有 VOPc 分子均采用 O-up 构型, 并呈现出两种吸附取向, 分子横轴相对于单胞侧边分别旋转约 11° 和 21°. 因分子间的偶极-偶极相互作用, 进一步沉积的 VOPc 分子组装为具有 O-down 和 O-up 构型交替堆积的分子膜, 在分子层内分子轨道沿 π 堆积方向发生重叠. 该研究为调控金属表面功能有机分子组装膜的结构和组装行为提供了一种新途径.

关键词: 酞菁氧钒, 扫描隧道显微镜, 结构, 方向**PACS:** 07.79.Cz, 34.35.+a, 64.70.Nd, 96.15.De**DOI:** 10.7498/aps.73.20232004

1 引言

功能有机半导体薄膜在过去几十年中得到了广泛的研究^[1-4], 并越来越多地应用于有机场效应晶体管 (OFET)^[1]、光伏材料^[2]、太阳能电池^[3,4] 等领域. 例如, 酞菁氧钒 (VOPc) 分子因其显著的分子平面内的 π - π 轨道重叠而利于促进沿 π 堆积方向的有效电荷传输, 被认为是一种很有前途的 OFET 候选材料^[5,6]. 自组装提供了一种有效的制备分子薄膜的解决方案, 利用分子间与分子-衬底间相互作用的微妙平衡, 可以在纳米到微米的尺度下制备有序分子薄膜^[7-9]. 但因分子间相互作用的差异, 组装的分子薄膜呈现出多样的结构和堆积方式, 其对器件性能会产生重要影响^[10,11]. 例如, 在固体衬底上组装的金属氧基酞菁 (MOPc) 分子膜呈现出多种吸附行为和特性, 在制造性能优异的光电器件中发挥着重要作用^[12,13]. 因此, 理解功能

有机分子的生长机制和组装结构并进一步对分子吸附行为和结构进行调控显得至关重要.

MOPc 分子是一种具有 π 共轭的非平面分子, 由于中心基团突出于分子平面之外而具有固有偶极矩. 最近, 基于扫描隧道显微镜 (STM) 和理论计算, 对吸附在不同衬底表面上的 MOPc 分子进行了深入研究^[13-20]. 例如, 酞菁氧钒 (TiOPc) 和 VOPc 分子在金属 Cu(111), Ag(111) 和 Au(111) 表面上吸附时通常 O-up 和 O-down 构型共存^[14-17]. 相比之下, 高定向热解石墨 (HOPG) 上吸附的 VOPc 分子形成具有 O-up 构型的单向排列偶极阵列^[14], 而在 FeO 单层上 TiOPc 分子可组装形成高度有序分子转子阵列^[18]. 此外, 在超导铅薄膜上 VOPc 分子展现出强度可调的自旋-超导耦合, 可用于构筑具有长相干时间的分子自旋量子比特^[20]. 一般来说, MOPc 分子与存在高表面电荷密度的金属和超导表面具有较强的相互作用. 值得注意的是, 通过生长氧化层或引入表面合金效应可修改金属表

* 国家自然科学基金 (批准号: 21872171) 和湖北省自然科学基金 (批准号: 2019CFB779) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yhyu@hubu.edu.cn

面的电子态密度^[21-23], 进一步会导致吸附分子与衬底间相互作用的改变, 并可能影响分子组装膜的结构和吸附方式. 迄今为止, MOPc 分子在二元金属合金表面上的生长受到的关注很少.

本工作利用低温扫描隧道显微镜系统地研究了 VOPc 分子在 $\text{Ag}_2\text{Sb}/\text{Ag}(111)$ 表面上的吸附行为与分子覆盖度的关系. 结果发现, 在初始沉积时, 二元合金单层上形成了结构良好的无缺陷 VOPc 分子域. 当 VOPc 覆盖度达到约一个单层时, 形成具有 O-up 吸附构型的有序 VOPc 膜, 其单胞由 5 个相互作用的 VOPc 分子组成, 并呈现出两种吸附取向, 分子横轴相对于单胞侧边分别旋转约 11° 或 21° . 进一步增大覆盖度, 形成了具有 O-down 构型的第 2 层分子, 单胞只包含一个 VOPc 分子. 在随后的分子组装中, 因偶极-偶极相互作用而形成具有 O-up 或 O-down 构型交替存在的 VOPc 分子层. 此外, 还发现在每一层中分子轨道沿 π 堆积方向发生重叠. 我们所制备的分子薄膜在电子器件和太阳能电池的制造中具有潜在的应用价值.

2 实验部分

本实验是在日本 Unisoku 公司生产的超高真空低温扫描隧道显微镜系统 (LT-STM) 中进行的, 各腔室的本底真空保持优于 1.0×10^{-8} Pa. 所用金属衬底为购买于德国 MaTeck 公司的 $\text{Ag}(111)$ 单晶, 其表面的清洁是通过原位离子枪溅射并退火的方法实现的, 主要是通过 Ar^+ 溅射衬底 (通入 Ar 气时真空度保持为 $\sim 1.6 \times 10^{-5}$ Pa, 所用电压为 0.5 kV) 并随后退火至约 850 K, 多次重复以上步骤直至通过 STM 检查表面无明显污染. 铈原子是从装有高纯铈颗粒 (纯度 99.99%) 的自制加热源中蒸发的. 蒸发前, 在略高于蒸发温度的温度下对蒸发源进行脱气, 直至制备室的真空优于 3×10^{-8} Pa. 然后保持衬底温度为室温, 在干净的 $\text{Ag}(111)$ 表面沉积多于一个单层的铈原子并最终退火至约 550 K 来制备结构有序的 Ag_2Sb 合金单层. 实验中, 各退火温度是由红外测温仪监测并由热电偶校准. VOPc 分子的蒸发是通过加热装有 VOPc 粉末的二氧化硅坩埚实现的. 蒸发前, VOPc 分子经过反复加热提纯; 蒸发时, 保持衬底的温度为室温; 分子的沉积速率控制为约 0.1 ML/min (1 ML = 1 monolayer, 是指衬底表面完全被 VOPc 分子覆盖). 在沉积

VOPc 分子期间, 真空保持在优于 5.0×10^{-8} Pa. 为了减少热噪声和热漂移的影响, 在液氮温度 (约为 78 K) 下用 Pt-Ir 针尖并以恒流模式进行 STM 成像.

3 结果与讨论

3.1 $\text{Ag}(111)$ 上制备 Ag_2Sb 有序合金单层

室温下, 沉积在干净 $\text{Ag}(111)$ 表面上的铈原子形成许多小尺寸的纳米岛, 如图 1(a) 所示. 对沉积多于一个单层铈原子的 $\text{Ag}(111)$ 样品进行退火处理, 形成有序的合金结构. 图 1(b) 是在退火处理后的 $\text{Sb}/\text{Ag}(111)$ 表面获得的典型 STM 图像. 可知均匀且有序的结构覆盖了整个衬底表面. 此时, 退火前形成的纳米岛已消失不见, 表明形成了均匀的合金结构相. 图 1(c) 为 $\text{Sb}/\text{Ag}(111)$ 表面获得的原子分辨 STM 形貌图, 如图中黑色虚线所示, 该合金结构相的单胞为菱形, 具有六重对称性, 图中白色圆圈所示区域为原子空位缺陷. 通过测量线轮廓 (见图 1(c) 插图), 发现菱形单胞的周期约为 0.51 nm, 为 $\text{Ag}(111)$ 晶格常数的 $\sqrt{3}$ 倍. 值得注意的是, 图 1(c) 反映的结构和周期特征与之前报道的 $\text{Ag}(111)$ 上的 β 相铈烯非常相似^[24,25]. 然而, 最近一项基于原位 STM 和拉曼光谱测量的研究表明, $\text{Sb}/\text{Ag}(111)$ 的拉曼信号与 β 相铈烯的完全不同, 证实了该结构相为表面二元合金相而不是 β 相铈烯. 在此, 我们也将观察到的结构相归结为具有 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ 结构的表面合金. 其结构模型如图 1(d) 所示, 橙色球对应于图 1(c) 中的可见 Sb 原子, 灰色球对应于因高度相对较低而不可见的 Ag 原子, 一个单胞中包含两个银原子和一个铈原子, 对应于 Ag_2Sb 二元合金. 与其他金属表面形成二元合金的情况类似^[26-28], Sb 原子部分取代了 $\text{Ag}(111)$ 顶层的 Ag 原子, 形成 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ 结构.

3.2 单层 VOPc 分子在 Ag_2Sb 单层上的组装

制备的 Ag_2Sb 合金单层可用作纳米模板来研究功能有机分子的吸附. 我们将 VOPc 分子沉积在其上, 并通过原位 STM 测量表征了分子的吸附行为. VOPc 分子是典型的非平面分子, 氧原子和钒原子突出于分子平面之外, 其分子结构的侧视图和俯视图如图 2(a) 所示. 该分子在垂直于分子

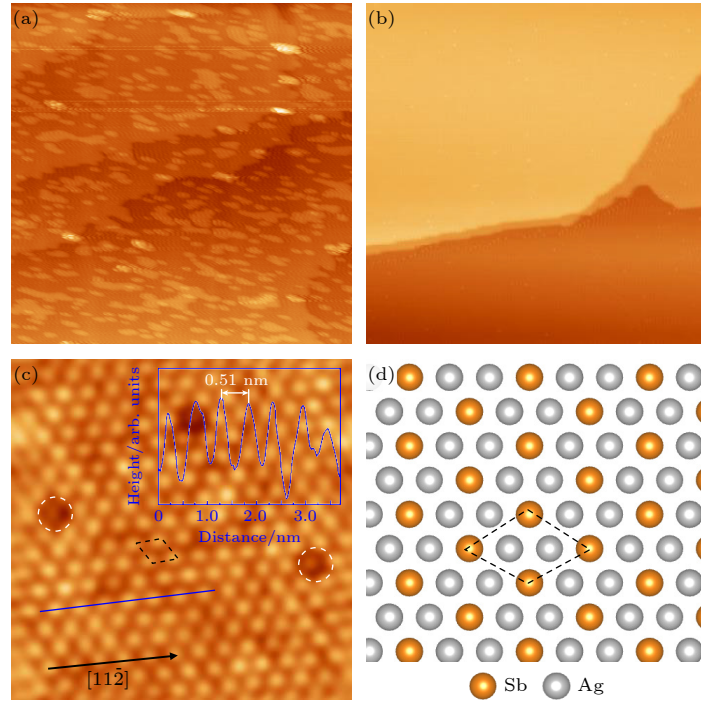


图 1 (a) 室温下在 Ag (111) 上沉积锑原子形成纳米岛的 STM 形貌图 ($U = 1.50$ V, $I = 0.2$ nA, 75 nm $\times$ 75 nm); (b) Ag (111) 上形成 Ag_2Sb 合金单层的大尺寸 STM 相貌图 ($U = 1.50$ V, $I = 0.2$ nA, 65 nm $\times$ 65 nm); (c) Ag (111) 上形成 Ag_2Sb 合金单层时获得的原子分辨 STM 图像, 菱形表示单胞, 插图显示沿着黑线测量的线轮廓 ($U = 0.1$ V, $I = 0.1$ nA, 7.4 nm $\times$ 7.4 nm); (d) Ag_2Sb 合金相的原子排布模型, 灰色和橙色球分别代表 Ag_2Sb 合金相中的 Ag 和 Sb 原子

Fig. 1. (a) STM morphology of antimony atoms deposited on Ag (111) at room temperature to form nano islands ($U = 1.50$ V, $I = 0.2$ nA, 75 nm $\times$ 75 nm); (b) large scale STM phase diagram of Ag_2Sb alloy monolayer formed on Ag (111) ($U = 1.50$ V, $I = 0.2$ nA, 65 nm $\times$ 65 nm); (c) atomic resolved STM images obtained when Ag_2Sb alloy monolayer is formed on Ag (111), the diamond represents a single cell, the illustration shows the contour of the line measured along the black line ($U = 0.1$ V, $I = 0.1$ nA, 7.4 nm $\times$ 7.4 nm); (d) atomic arrangement model of Ag_2Sb alloy phase, the gray and orange spheres represent Ag and Sb atoms in the Ag_2Sb alloy phase, respectively.

π 平面的方向上具有 2.27 deb ($1 \text{ deb} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$) 的偶极矩, 因此在固体表面上吸附过程中可以采用 O-up(氧原子指向真空) 和/或 O-down(氧原子指向衬底) 构型^[14]. 由于 VOPc 分子具有 C_4 对称性, 通过亚分子分辨的 STM 成像较容易识别其在衬底上的吸附取向和构型. 据之前的研究^[14], 当 VOPc 分子吸附在 Ag(111) 上时, STM 图像中观察到的具有中心明亮突起的四瓣特征通常可以归因于 O-up 构型, 而具有暗中心和较亮的四瓣特征可归因为 O-down 构型, 且该构型在低覆盖度下主导无序结构相.

为了理解 VOPc 分子的组装过程, 我们首先研究了在 $\text{Ag}_2\text{Sb}-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ 结构上分子沉积的初始阶段, 发现在衬底表面上形成了结构良好、无缺陷的 VOPc 分子域, 该结果与 CoPc/Sb (111)^[29] 和 VOPc/HOPG 系统^[18] 情况类似, 但与 Cu (111) 和 Ag (111) 表面上的观察结果完全不同, 其表面在分子初始沉积时, 形成零星分布的孤立 VOPc

分子^[14,17]. 此生长方式意味着 Ag_2Sb 表面上分子与衬底间相互作用相对较弱, 而分子间的相互作用相对显著, 其原因可能是表面合金效应造成电荷转移并改变金属表面的电子态密度, 从而影响吸附分子和衬底之间的相互作用. 当沉积 VOPc 分子达到约一个单层的覆盖度时, 如图 2(b) 所示, 整个表面被 VOPc 分子膜均匀覆盖. 图 2(c) 为尺寸较小的 STM 形貌图, 可见除了存在少量分子空位外, 在 Ag_2Sb 表面组装的分子膜形成有序的结构. 图 2(c) 的插图对应于快速傅里叶变换, 如白色正方形所示, 表明该分子膜结构具有正方形单胞和 C_4 对称性.

为了阐明分子膜中分子的吸附取向和组装结构, 我们在亚分子水平上扫描了 STM 形貌图像. 图 3(a) 显示了在沉积约 1 ML VOPc 时样品表面获得的较小尺寸形貌图, 所用偏压为负偏压, 从图中 VOPc 分子的吸附细节可以较清晰地解析. 具有亮中心的对称四瓣特征代表单个 VOPc 分子, 表明为平躺的 O-up 吸附构型. 我们发现 VOPc 单

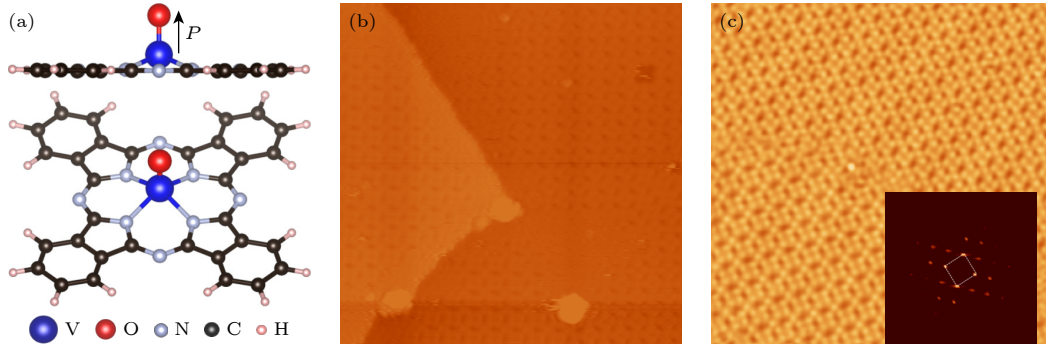


图 2 (a) VOPc 分子结构的侧视图和俯视图; (b) 在 ~ 0.8 ML 覆盖度下获得的 STM 形貌图 ($65 \text{ nm} \times 65 \text{ nm}$, $U = -1.50 \text{ V}$, $I = -0.1 \text{ nA}$); (c) 在 ~ 1.0 ML 覆盖度下获得的 STM 图, 除存在少量空位外, 分子膜几乎覆盖了整个表面, 插图为相应的 FFT 图像 ($51 \text{ nm} \times 51 \text{ nm}$, $U = -0.50 \text{ V}$, $I = -0.1 \text{ nA}$)

Fig. 2. (a) Side view and top view of the molecular structure of VOPc; (b) STM image obtained at the coverage of ~ 0.8 ML ($65 \text{ nm} \times 65 \text{ nm}$, $U = -1.5 \text{ V}$, $I = -0.1 \text{ nA}$); (c) STM topography obtained at the coverage of ~ 1.0 ML, the molecular membrane covers the whole surface except the existence of small amount of vacancies, the inset shows the corresponding FFT image ($51 \text{ nm} \times 51 \text{ nm}$, $U = -0.50 \text{ V}$, $I = -0.1 \text{ nA}$).

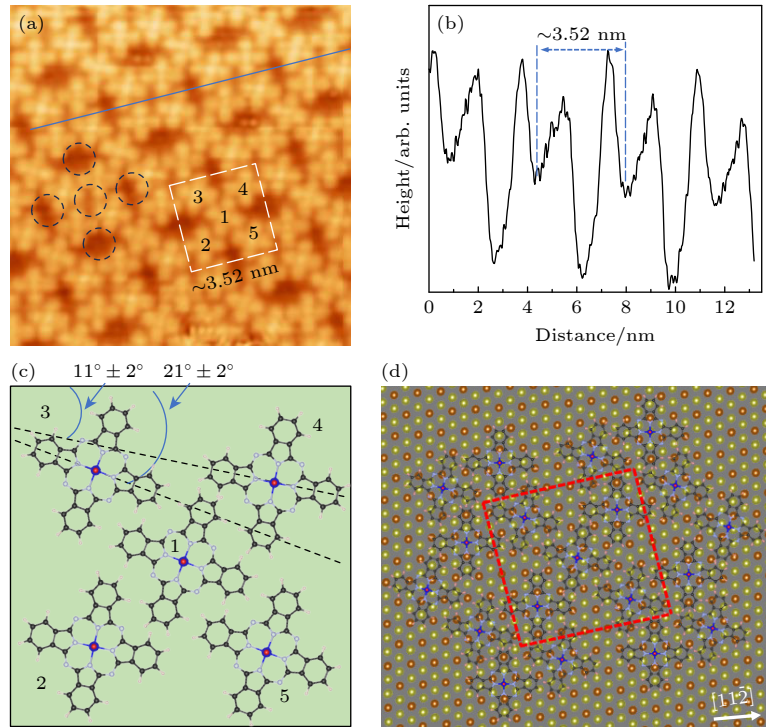


图 3 (a) VOPc 分子组装结构的高分辨 STM 图 ($14 \text{ nm} \times 14 \text{ nm}$, $U = -0.50 \text{ V}$, $I = -0.1 \text{ nA}$); (b) 沿图 (a) 中的蓝线测量得到的线轮廓; (c) VOPc 分子膜单胞内的分子排布模型, 每个单胞由 5 个相互作用的分子组成, 分别用数字“1—5”表示, 分子横轴的旋转角分别为 $11^\circ \pm 2^\circ$ 和 $21^\circ \pm 2^\circ$; (d) 在 $\text{Ag}_2\text{Sb}/\text{Ag}(111)$ 上, 组装 VOPc 分子膜的可能结构模型, 绿色和橙色球分别代表 Ag_2Sb 合金单层中的 Ag 和 Sb 原子

Fig. 3. (a) High resolution STM image of VOPc molecular assembly structure ($14 \text{ nm} \times 14 \text{ nm}$, $U = -0.50 \text{ V}$, $I = -0.1 \text{ nA}$); (b) the line profile measured along the blue line in (a); (c) schematic molecular model of the unit cell of the assembled VOPc membrane, the unit cell consists of five molecules that are marked by the numbers “1–5”, the rotation angles of the molecular axis are about $11^\circ \pm 2^\circ$ and $21^\circ \pm 2^\circ$; (d) a possible structural model for assembling VOPc molecular membranes on $\text{Ag}_2\text{Sb}/\text{Ag}(111)$, the green and orange spheres represent Ag and Sb atoms in the Ag_2Sb alloy monolayer, respectively.

层中存在许多规则分布的空隙, 如图中黑色圆圈所示. 该分子膜的单胞如图中白色框所示, 位于单胞中心的分子 (图 3(a) 中用数字“1”标记) 与堆积在

正方形单胞角落的 4 个分子 (图 3(a) 中用“2—5”标记) 相互作用. 因此, 组装分子膜的单胞由 5 个相互作用的 VOPc 分子组成, 呈现出 C_4 对称性, 与图 2(c)

中 FFT 图像的结果一致. 此外, 可注意到用“1”, “3”和“5”标记的 VOPc 分子具有相同的吸附取向, 但与用“2”和“4”标记的分子差异较大. 图 3(b) 对应于沿图 3(a) 中蓝线测量得到的线轮廓, 可知分子膜的晶格常数约为 3.52 nm. 通过仔细分析图 3(a), 我们提出了如图 3(c) 所示的 VOPc 薄膜的结构模型. 标有“2”和“4”的 VOPc 分子具有相同的面内取向, 其分子横轴 (Pc 面的对角线方向) 相对单胞侧边旋转约 $11^\circ \pm 2^\circ$. 同时, 标记为“1”, “3”和“5”的 VOPc 分子以相同的面内取向吸附在 Ag_2Sb 表面合金上, 其分子横轴相对晶胞侧边旋转约 $21^\circ \pm 2^\circ$. 此结果与 VOPc 吸附在 HOPG 上的情况完全不同, 其中所有分子均具有相同的吸附取向^[14], 此种差异来源于不同衬底上 VOPc 分子吸附时具有不同的分子间和分子与衬底间相互作用. 根据分子膜取向和底层 $\text{Ag}_2\text{Sb}-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ 晶格, 分析了组成单胞的所有 VOPc 分子可能的吸附位点, 并提出了如图 3(d) 所示的吸附模型. 为了保证等价分子具有相同的吸附位点, 研究发现处于单胞角落分子的 V=O 基团应位于 Ag_2Sb 单胞中 3 个 Sb 原子的中空位点, 即表面 Ag 原子的顶位. 如此, 居中的 VOPc 分子的中心恰好位于 Ag_2Sb 单层中两个相邻 Sb 原子的桥位上, 类似于吸附在 Sb(111) 表面的 CoPc 分子^[29]. 结合衬底 Ag_2Sb 的 $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{R}30^\circ$ 结构, 计算所提出模型的晶格常数约为 3.40 nm, 与图 3(b) 的实验结果一致. 我们还考虑了 β 相锑烯作为衬底的可能性, 发现无论如何等价 VOPc 分子都不可能采用相同的吸附位点, 进一步表明 Ag(111) 表面沉积锑原子后形成的结构不是锑烯.

为了研究分子的占据轨道和未占据轨道分布, 我们获得了负偏压和正偏压下的 STM 形貌图. 图 4(a) 对应于在 -0.50 V 偏压下获得的放大 STM 图像, 显示 VOPc 分子呈现出中心明亮突起的四瓣结构. 众所周知, VOPc 分子的前沿轨道包括在分子配体上高度离域的最高占据分子轨道 (HOMO, π) 和双简并最低未占据分子轨道 (LUMO, π^*)^[30]. 在负偏压下观察到的四瓣特征反映了占据轨道, 类似于吸附在金属和 HOPG 表面上的 VOPc 分子特征^[14]. 图 4(b) 对应于在 0.50 V 偏压下获得的放大 STM 图像, 显示 VOPc 分子呈现出中心明亮突起的八瓣结构, 此结构特征与近自由 VOPc 分子的未占据轨道有关. 通过比较图 4(a), (b), 发现分子中心 V=O 基团在正偏压下显得更亮, 进一步证实了 VOPc 分子在 Ag_2Sb 合金层上的 O-up 吸附构型. 在图 4(b) 中, 因高度离域特征相邻分子的未占据轨道沿 π 堆积方向发生部分重叠. 所构建可能的分子轨道电子态分布示意图见图 4(c), 可以看见“2”和“4”分子的分子瓣均和中间“1”分子的分子瓣重叠, “3”和“5”分子的分子瓣均和中间“1”分子的分子瓣重叠, 导致重叠区域的局域电子态密度较高. 相比于 Ag(111) 表面, Ag_2Sb 单层在费米能级附近的电子态密度低很多^[21]. 因此, 其可作为脱耦层, 减弱分子膜和金属 Ag(111) 基底之间的耦合, 同时 VOPc 分子轨道将沿着分子平面发生扩展, 分子间的 π - π 相互作用导致延伸的分子轨道重叠.

3.3 多层 VOPc 分子在 Ag_2Sb 单层上的组装

当 VOPc 分子的覆盖度超过一个单层时, 分子沉积将导致第 2 层分子膜的生长. 同时, 分子与

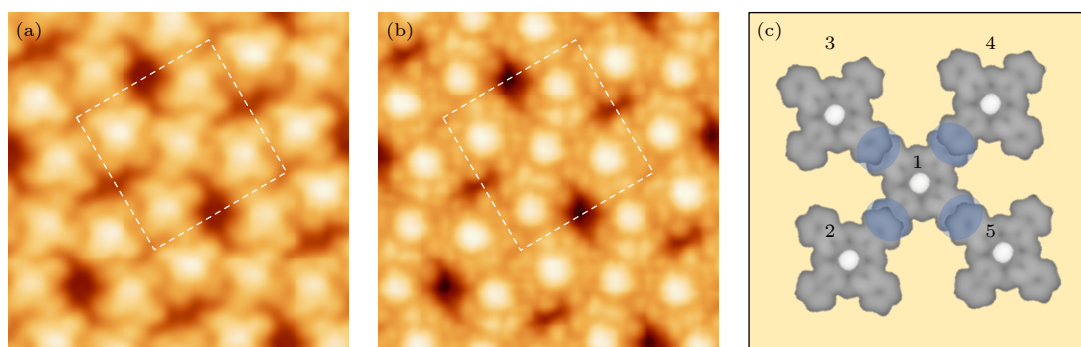


图 4 在同一区域获得的不同扫描参数 VOPc 分子膜的 STM 形貌图 (a) $8.3 \text{ nm} \times 8.3 \text{ nm}$, $U = -0.50 \text{ V}$, $I = -0.1 \text{ nA}$; (b) $8.3 \text{ nm} \times 8.3 \text{ nm}$, $U = 0.50 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$; (c) 分子轨道电子态分布示意图

Fig. 4. The STM morphology of VOPc molecular membranes obtained in the same region, scanning parameters: (a) $8.3 \text{ nm} \times 8.3 \text{ nm}$, $U = -0.50 \text{ V}$, $I = -0.1 \text{ nA}$; (b) $8.3 \text{ nm} \times 8.3 \text{ nm}$, $U = 0.50 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$; (c) schematic diagram of the electronic state distribution of molecular orbitals.

衬底间的相互作用进一步减弱, 分子间相互作用变得相对显著并主导第 2 层分子膜的组装结构. 如图 5(a) 所示, 第 2 层分子膜在 VOPc 覆盖度约为 1.5 ML 时形成, 显示出具有明亮八瓣特征的平躺结构. 不同于第 1 层, 第 2 层的 VOPc 分子呈现出暗中心, 这归因于采用了 O-down 构型. 图 5(b) 对应于尺寸较小的 STM 图像, 可揭示第 2 层 VOPc 分子的组装细节. 具有 O-down 构型 VOPc 分子的组装保留了四重对称性, 形成正方形单胞, 如图 5(b) 中正方形所示. 我们注意在第 2 层分子膜中所有分子的取向完全一致, 且分子轨道沿 π 堆积方向彼此强烈重叠, 因此导致相邻分子之间的区域亮度更高, 如图 5(b) 中椭圆所示. 通过测量线轮廓可知第 2 层分子膜的单胞周期约为 1.4 nm. 图 6(a) 显示了在 1.0 V 正偏压下获得的具有亚分子分辨的 STM 图像, 可同时解析上下两层中 VOPc 分子的

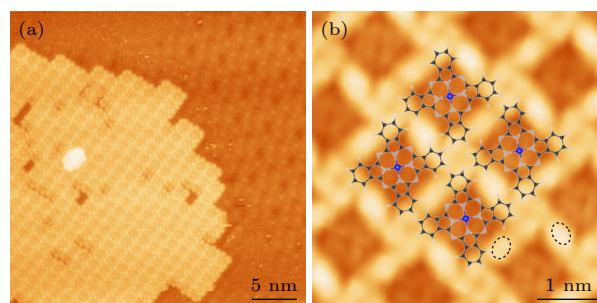


图 5 (a) 在 VOPc 覆盖度约为 1.5 ML 时 Ag_2Sb 合金单层上获得的 STM 形貌图 ($U = 1.0$ V, $I = 0.1$ nA, 35 nm $\times$ 35 nm); (b) 放大的 STM 图像, 虚线正方形表示单胞, 所有分子取向一致, 每个单胞只包含一个 VOPc 分子 ($U = 1.5$ V, $I = 0.1$ nA, 5.1 nm $\times$ 5.1 nm)

Fig. 5. (a) STM image of the VOPc molecules recorded at the coverage of about 1.5 ML on the Ag_2Sb alloy ($U = 1.0$ V, $I = 0.1$ nA, 35 nm $\times$ 35 nm); (b) zoomed STM image, the dotted square denotes the unit cell ($U = 1.5$ V, $I = 0.1$ nA, 5.1 nm $\times$ 5.1 nm).

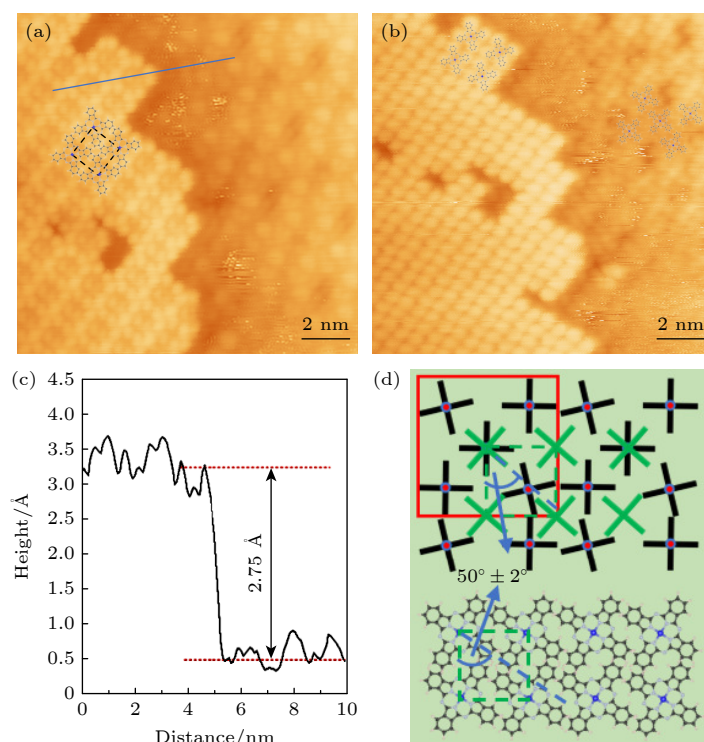


图 6 (a) 同时分辨第 1 层分子和第 2 层分子的 STM 图像 ($U = 1.0$ V, $I = 0.1$ nA, 16.0 nm $\times$ 16.0 nm); (b) 与 (a) 图相同区域获得的 STM 形貌图, 扫描偏压为负偏压 ($U = -1.5$ V, $I = -0.1$ nA, 16.0 nm $\times$ 16.0 nm); (c) 沿图 (a) 中的蓝线测量获得的线轮廓; (d) 上下两层 VOPc 分子排布的模型示意图, 十字叉代表 VOPc 分子, 第 1 层分子采用 O-up 构型 (黑色十字叉), 第 2 层分子采用 O-down 构型 (绿色十字叉), 两层分子的单胞分别由红色和绿色虚线正方形表示

Fig. 6. (a) STM topography obtained at a positive bias of 1.0 V, the first and second layers of VOPc molecules are simultaneously resolved ($U = 1.0$ V, $I = 0.1$ nA, 16.0 nm $\times$ 16.0 nm); (b) STM topography obtained at a negative bias of -1.5 V ($U = -1.5$ V, $I = -0.1$ nA, 16.0 nm $\times$ 16.0 nm); (c) line profile measured along the blue line in (a); (d) schematic model of the first and second layers of VOPc molecules, the forks represent the VOPc molecules, the molecules in the first layer (black forks) adopt the O-up configuration, and the molecules in the second layer (green forks) adopt the O-down configuration, the unit cells of both layers are highlighted by the red and green dotted squares, respectively.

相对取向. 所有分子均呈现出八瓣特征, 相邻分子之间的轨道发生重叠. 如图 6(c) 中的线轮廓所示, 第 2 层 VOPc 分子的高度约为 2.75 Å, 与 Ag(111) 上第 2 层 VOPc 分子膜的高度一致 (约 0.27 nm [14]). 图 6(b) 为负偏压下的 STM 形貌图, 其与图 6(a) 具有相同的扫描区域, 对应于分子的占据轨道分布. 可见在负偏压下第 2 层分子均呈现出具有暗中心的四瓣结构, 进一步证实了 O-down 构型. 通过将第 1 层的 VOPc 分子叠加到图 6(b) 上, 可推断第 2 层分子相对于第 1 层的吸附位点. 两层分子组装结构模型的示意图如图 6(d) 所示. 两层分子膜的单胞沿着相同的方向排列. 第 2 层 VOPc 分子均采用相同的面内取向, 其分子横轴相对晶胞侧边旋转约 $50^\circ \pm 2^\circ$. 由于存在较强的偶极-偶极和 π - π 相互作用以及较弱的氢键作用 [15,31], 第 2 层 O-down 构型的 VOPc 分子倾向于堆叠在第 1 层的空隙以及单胞中心分子的顶部.

进一步沉积 VOPc 分子将引起第 3 层分子膜的组装. 图 7(a) 显示了覆盖度约为 2.1 ML 时的 STM

图像. 由于底层分子膜的脱耦作用, 第 3 层的 VOPc 分子呈现出具有亮中心的八瓣结构, 表明第 3 层分子具有平躺的 O-up 构型. 与第 2 层分子类似, 第 3 层 VOPc 分子采用相同的面内组装取向. 分子层间的偶极-偶极相互作用应该是形成有序组装模式的主要驱动力. 通过将第 2 层的组装结构叠加在图 7(a) 上, 我们可以推断出第 3 层 VOPc 分子的吸附位点, 其倾向于吸附在第 2 层分子的桥位上. 上下两层分子的组装模型如图 7(b) 所示, 分子膜的单胞具有相同的尺寸和分子堆叠方向, 而两层中的分子取向不同. 此外, 图 7(a) 和 (c) 的插图显示了第 3 层和第 4 层的分子膜高度, 第 3 层高度约为 2.50 Å, 第 4 层高度约为 2.55 Å. 图 7(c), (d) 为覆盖度约为 3.3 ML 时获得的 STM 形貌图. 图中底部和左侧的顶层分子对应于第 4 层的 VOPc 分子, 可见呈现出具有 O-down 构型的暗中心. 多层 VOPc 分子膜的生长与 VOPc 晶体中的三斜晶相相似 [32], 逐层生长模式主要是由相邻分子层间强烈的偶极-偶极相互作用引起的.

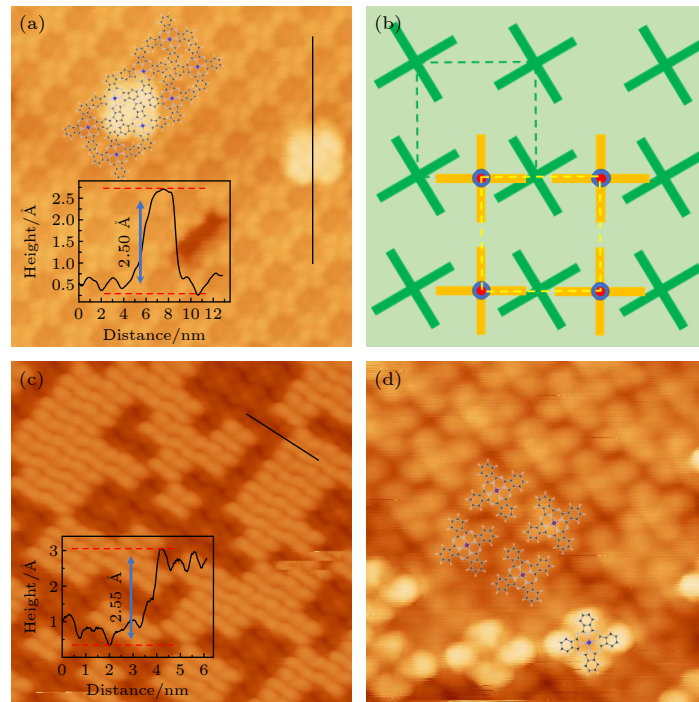


图 7 (a) 在 VOPc 覆盖度约为 2.1 ML 时获得的 STM 图像 ($U=1.0$ V, $I=0.1$ nA, 12.0 nm $\times$ 12.0 nm); (b) 第 3 层分子相对第 2 层的结构模型, 上下两层 VOPc 分子用黄色和绿色十字叉表示, 虚线正方形表示相应的单胞; (c) 在 VOPc 覆盖度约为 3.1 ML 时获得的 STM 形貌图 ($U=-1.5$ V, $I=-0.1$ nA, 15.6 nm $\times$ 15.6 nm); (d) 在 VOPc 覆盖度约为 3.1 ML 时获得的较小尺寸的 STM 形貌图 ($U=-1.5$ V, $I=-0.1$ nA, 7 nm $\times$ 7 nm)

Fig. 7. (a) STM image obtained at VOPc coverage of approximately 2.1 ML ($U=1.0$ V, $I=0.1$ nA, 12.0 nm $\times$ 12.0 nm); (b) the structural model of the third layer molecule relative to the second layer, the upper and lower layers of VOPc molecules are represented by yellow and green crosses, the dashed square represents the corresponding unit cell; (c) STM morphology obtained at a VOPc coverage of approximately 3.1 ML ($U=1.0$ V, $I=0.1$ nA, 15.6 nm $\times$ 15.6 nm); (d) a smaller size STM morphology image was obtained at a VOPc coverage of approximately 3.1 ML ($U=1.0$ V, $I=0.1$ nA, 7 nm $\times$ 7 nm).

4 结 论

本文利用低温 STM 系统研究了 $\text{Ag}_2\text{Sb}/\text{Ag}(111)$ 上 VOPc 分子的组装结构和分子取向. 结果表明初始沉积形成了具有 O-up 构型的有序 VOPc 分子膜. 不同于 $\text{Ag}(111)$ 表面的组装行为, 该分子膜的正方形单胞由一个中心 VOPc 分子和 4 个对称分布的角分子组成, 且存在两种分子取向, 分别为分子横轴相对于单胞侧边旋转约 11° 或 21° . 当 VOPc 覆盖度超过一个单层时, 第 2 层分子组装形成具有 O-down 构型的分子膜, 所有分子趋向一致, 其正方形单胞只包含一个分子. 因偶极-偶极相互作用, 随后沉积的 VOPc 分子组装为具有 O-up 和 O-down 构型交替堆积的分子膜, 在各分子层内相邻分子的分子轨道沿 π 堆积方向发生重叠. 深入理解分子膜的组装过程是进一步控制分子材料结构和性能的前提, 我们相信此研究为调控分子膜的结构和取向提供了一种新途径, 可能在构建 OFET、光电器件和太阳能电池的新型受体材料方面具有重要应用.

参考文献

- [1] Crone B, Dodabalapur A, Lin Y Y, Filas R W, Bao Z, Laduca A, Sarpeshkar R, Katz H E, Li W 2000 *Nature* **403** 521
- [2] Tortech L, Fichou D, Proust A, Izzet G, Alaaeddine M 2014 *Inorg. Chem. Front.* **1** 682
- [3] Blom P W M, Mihailetchi V D, Koster L J A, Markov D E 2007 *Adv. Mater.* **19** 1551
- [4] Walter M G, Rudine A B, Wamser C C 2010 *J. Porphyr. Phthalocya.* **14** 759
- [5] Wang H B, Song D, Yang J L, Bo Y, Geng Y H, Yan D H 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 253510
- [6] Ohta H, Kambayashi T, Hirano M, Hoshi H, Ishikawa K, Takezoe H, Hosono H 2003 *Adv. Mater.* **15** 1258
- [7] Whitesides G M, Grzybowski B 2002 *Science* **295** 2418
- [8] Xing L B, Peng Z T, Li W T, Wu K 2019 *Acc. Chem. Res.* **52** 1048
- [9] Song H J, Zhu H, Huang Z C, Zhang Y J, Zhao W H, Liu J, Chen Q W, Yin C, Xing L B, Peng Z T, Liao P L, Wang Y F, Wang Y, Wu K 2019 *Acs. Nano* **13** 7202
- [10] Yamaguchi S, Sasaki Y 2000 *Chem. Phys. Lett.* **323** 35
- [11] Mizuguchi J, Rihs G, Karfunkel H R 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 16217
- [12] Eguchi K, Takagi Y, Nakagawa T, Yokoyama T 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 22843
- [13] Zhu H, Song H J, Zhao W H, Peng Z T, Liu D, Xing L B, Dai J X, Huang Z C, Liao P L, Wang Y, Wu K 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 16323
- [14] Niu T, Zhang J, Chen W 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 4151
- [15] Zhao W H, Zhu H, Song H J, Liu J, Chen Q, Wang Y, Wu K 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 7695
- [16] Zhu H, Song H J, Zhao W H, Peng Z T, Liu D, Di B, Xing L B, Chen H, Huang Z C, Wang Y, Wu K 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 17390
- [17] Blowey P, Maurer R, Rochford L, Duncan D, Kang J, Warr D, Ramadan A, Lee T, Thakur P, Costantini G 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 8101
- [18] Lu S Z, Huang M, Qin Z H, Yu Y H, Guo Q M, Cao G Y 2018 *Nanotechnology* **29** 315301
- [19] Luke A R, Alexandra J R, D Phil W, Sandrine H, Tim S J 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 29747
- [20] Malavolti L, Briganti M, Hanze M, Serrano G, Cimatti I, McMurtrie G, Otero E, Ohresser P, Totti F, Mannini M, Sessoli R, Loth S 2018 *Nano Lett.* **18** 7955
- [21] Zhang P, Ma C, Sheng S X, Liu H R, Gao J S, Liu Z J, Cheng P, Feng B J, Chen L, Wu K H 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 074002
- [22] Yu Y H, Sagisaka K, Fujita D 2009 *Phys. Rev. B* **79** 235427
- [23] Giordano L, Cinquini F, Pacchioni G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045414
- [24] Shao Y, Liu Z L, Cheng C, Wu X, Liu H, Liu C, Wang J O, Zhu S Y, Wang Y Q, Shi D X, Ibrahim K, Sun J T, Wang Y L, Gao H J 2018 *Nano Lett.* **18** 2133
- [25] Liu K, Bai K, Wang J, Song J, Liu Y 2022 *Front. Phys.* **10** 856526
- [26] Yu Y H, Tang Z, Jiang Y, Fujita D 2008 *Surf. Sci.* **602** 3358
- [27] Zhang K H L, McLeod I M, Lu Y H, Dhanak V R, Matilainen A, Lahti M, Pussi K, Egdell R G, Wang X S, Wee A T S, Chen W 2011 *Phys. Rev. B* **83** 235418
- [28] Osiecki J R, Uhrberg R I G 2013 *Phys. Rev. B* **87** 075441
- [29] She L M, Yu Y H, Wu P, Zhang Y, Qin Z H, Huang M, Cao G Y 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 144707
- [30] Mattioli G, Filippone F, Amore Bonapasta A 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2757
- [31] Fernandez L, Thussing S, Manz A, Sundermeyer J, Witte G, Jakob P 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 2495
- [32] Kolotovska V, Friedrich M, Zahn D R T, Salvan G 2006 *J. Cryst. Growth* **291** 166

Assembly of multilayer phthalocyanine vanadium oxide molecules on Ag₂Sb alloy monolayer^{*}

Li Xiao-Yu Peng Lan-Qin Zhao Han Xing Yun
Deng Yan-Tao Yu Ying-Hui[†]

(School of Physics, Hubei University, Wuhan 430062, China)

(Received 22 December 2023; revised manuscript received 2 April 2024)

Abstract

Fabricating ordered molecular films and further tuning their assembly behavior is important for constructing organic devices with diverse performances. By using high-resolution scanning tunneling microscopy, in this work, we demonstrate that well-organized vanadyl phthalocyanine (VOPc) films can be formed *via* ‘bottom-up’ molecular self-assembly on a binary alloy Ag₂Sb/Ag(111). The Ag₂Sb monolayer is prepared by evaporating Sb atoms on clean Ag(111) and followed by annealing. The VOPc molecules are deposited on the Ag₂Sb layer *via* thermal evaporation. The molecular configuration, structural and orbital characteristics of VOPc are clearly clarified at a submolecular level. It is found that initially the ordered VOPc membrane only exhibits the O-up adsorption configuration. Its square-shaped unit cell consists of five VOPc molecules where two adsorption orientations coexist with the horizontal axis of VOPc which is rotated by about 11° or 21° relative to the side of the unit cell. Due to the molecular dipole-dipole interaction, further-deposited molecules result in the assembly of the second-layer VOPc films with the O-down configuration and the square-shaped unit cell that contains only one VOPc molecule. Subsequently, due to the dipole-dipole interaction between layered molecules, following VOPc molecular layers adopt alternating O-up and O-down configurations as well as the square-shaped unit cell, similar to the case of the second layer. In addition, we find that the molecular orbitals overlap in each assembled molecular layer due to the π - π interaction which could facilitate the charge transport along the π stacking direction of VOPc. This research provides possibility to regulate the adsorption configuration and assembly behavior of functional organic molecules on metal surfaces by forming surface alloys.

Keywords: vanadyl phthalocyanine, scanning tunneling microscopy, structures, orientations

PACS: 07.79.Cz, 34.35.+a, 64.70.Nd, 96.15.De

DOI: [10.7498/aps.73.20232004](https://doi.org/10.7498/aps.73.20232004)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21872171) and the Natural Science Foundation of Hubei Province, China (Grant No. 2019CFB779).

[†] Corresponding author. E-mail: yhyu@hubu.edu.cn



Ag₂Sb合金单层上多层酞菁氧钒分子的组装

李小雨 彭兰沁 赵涵 幸运 邓炎滔 于迎辉

Assembly of multilayer phthalocyanine vanadium oxide molecules on Ag₂Sb alloy monolayer

Li Xiao-Yu Peng Lan-Qin Zhao Han Xing Yun Deng Yan-Tao Yu Ying-Hui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 110702 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20232004

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20232004>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

InGaAs(110)解理面的扫描隧道谱的理论诠释

Theoretical explanation of scanning tunneling spectrum of cleaved (110) surface of InGaAs

物理学报. 2021, 70(19): 196801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210419>

Cu(111)衬底上单层铁电GeS薄膜的原子和电子结构研究

Atomic and electronic structure of monolayer ferroelectric GeS on Cu(111)

物理学报. 2024, 73(1): 010701 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231246>

Ag(111)和Au(111)上铋的初始生长行为

Initial growth behavior of bismuth on Ag(111) and Au(111)

物理学报. 2022, 71(2): 026101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211360>

表面原子操纵与物性调控研究进展

Research progress of surface atomic manipulation and physical property regulation of low-dimensional structures

物理学报. 2022, 71(12): 128102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220405>

反铁磁轴子绝缘体候选材料EuIn₂As₂的表面原子排布和电子结构

Surface and electronic structure of antiferromagnetic axion insulator candidate EuIn₂As₂

物理学报. 2021, 70(18): 186801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210783>

Ru(0001)上的9,9'-二亚吨分子吸附行为和石墨烯摩尔超结构

Adsorption behavior of 9,9'-Dixanthylidene and moiré superstructure on Ru(0001)

物理学报. 2022, 71(21): 216801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221057>