

Cd(0001) 表面上苈分子的薄膜生长及电子透射现象*

余涛 付诗润 鲁鸿平 王俊忠†

(西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

(2025 年 1 月 17 日收到; 2025 年 2 月 3 日收到修改稿)

本文利用低温扫描隧道显微镜 (STM) 研究了苈分子在 Cd(0001) 量子阱薄膜上的自组装和薄膜生长. 在亚单层的覆盖度, 苈分子会铺满整个衬底表面并形成无序的二维分子气, 表明苈分子之间存在静电排斥力. 随着覆盖度的增加, 第 1 层分子会发生无序-有序相变, 形成由平躺分子组成的分子带平行阵列. 高分辨的 STM 图表明, 分子带的基本结构单元是携带相反电偶极矩的苈二聚体. 更重要的是, 在特定的偏压下第 1 层分子带会出现电子透射现象: 可以透过分子层看到下面的 Cd 衬底原子. 当覆盖度超过 1.0 分子单层, 第 2 层苈分子也会形成分子带阵列, 其基本单元是一个平躺分子和一个侧立分子组成的二聚体, 类似于苈晶体中的 (110) 面. 有趣的是, 第 2 层苈分子带也出现了电子透射现象. 以上结果表明, Cd(0001) 薄膜中的量子阱态上的电子具有超强的穿透能力, 其竖直隧穿长度达到了两个苈分子层的距离.

关键词: 苈分子, 扫描隧道显微镜, 偶极-偶极相互作用, 电子透射现象**PACS:** 68.55.-a, 68.37.Ef, 68.43.Hn, 81.15.-z**DOI:** 10.7498/aps.74.20250076**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250076

1 引言

有机半导体分子在有机电子学器件领域, 如有机光发射二极管 (OLED)、有机太阳能电池 (OPC) 和有机薄膜晶体管 (OTFT), 具有重要的应用价值^[1,2]. 因为器件的性能与有机薄膜的质量密切相关, 如何在分子与衬底的界面处精确控制有机分子的取向并实现长程有序, 是提高有机器件性能的前提条件^[3-5]. 但是, 由于分子结构的各向异性和柔性, 以及分子自身带来的众多自由度, 在衬底表面实现高度有序的晶态薄膜的外延生长目前仍是一个挑战性课题.

作为并五苯分子的同分异构体, 苈分子 ($C_{22}H_{14}$) 的 5 个苯环以锯齿状连接, 其长边和短边分别包含 3 个和 2 个苯环^[6]. 相比于并五苯分子, 苈分子晶体具有更大的带隙 (3.3 eV), 因而具有良好的半

导体特性和化学稳定性. 实验和理论研究表明, 以苈分子薄膜为导电层的 OTFT 在 π - π 堆积方向上载流子的迁移率高达 $1 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, 显示出良好的输运性质^[7-9]. 更重要的是, 研究者们发现碱金属 K 掺杂的苈具有超导电性, 其超导转变温度高达 18 K^[10,11].

最近, 研究者们对苈分子薄膜的生长及其微观机制进行了广泛而深入的研究. 苈薄膜衬底有贵金属单晶表面 Au(111)^[12-17], Ag(111)^[18], Ag(100)^[19,20], 半金属 HOPG 表面^[21,22], 绝缘性 SiO_2 和 CuO 表面^[22-24]. 研究发现, 在 Au 和 Ag 表面上苈分子在亚单层的覆盖度下形成平躺的自组装结构; 在高覆盖度下形成平躺和侧立的混合结构, 与苈晶体的 (110) 晶面一致^[12-20]. 当覆盖度超过一个分子单层 (ML) 时, 侧立的苈分子为 π - π 堆积的分子带结构^[18]. X 射线衍射 (XRD) 测量表明, 生长在 Au(111) 衬底上的苈多层膜中含有 (20 $\bar{1}$) 和 (21 $\bar{1}$) 取向的两种晶

* 国家自然科学基金 (批准号: 11874304, 11574253) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jzwangcn@swu.edu.cn

面^[15]. 苈分子在 SiO₂ 绝缘体表面上形成晶态的 (001) 站立相^[22]. 在 CuO 表面上苈分子以侧立的姿态形成自组装纳米带^[24], 分子的取向为短边朝上或长边朝上. 有趣的是, 通过扫描隧道显微镜 (STM) 针尖施加脉冲电压或持续扫描, 苈分子的两种取向可以发生相互转换.

与传统的贵金属 Au, Ag 和 Cu 相比, 六角密排的二价金属 Cd 具有较小的电负性和功函数. 本文选择生长在 Si(111) 基底上的 Cd(0001) 薄膜作为衬底, 可有效降低苈分子和衬底之间的相互作用, 使得分子间的范德瓦耳斯作用在薄膜生长过程中发挥主要作用. 本文利用低温沉积和后期退火方法研究苈分子在 Cd(0001) 表面上形成的自组装和薄膜生长. 实验发现, 在低覆盖度下苈分子在 Cd(0001) 表面上形成二维分子气. 随着覆盖度的增加, 苈分子由气相转变为平行排列的分子带结构. 高分辨的 STM 表明, 分子带的基本结构单元是携带相反电偶极矩的苈二聚体. 更重要的是, 第 1 层分子是由电偶极矩相反的二聚体组成的非公度结构, 在某些偏压下分子会出现电子透射现象. 当覆盖度超过 1.0 ML, 苈分子会形成第 2 层分子带结构, 其结构单元是一个平躺分子和一个侧立分子组成的二聚体, 类似于苈晶体中的 (110) 面. 有趣的是, 第 2 层分子带也会出现电子透射现象.

2 实验方法

本实验在日本 Unisoku 公司生产的超高真空低温 STM (Unisoku USM1500) 系统中进行. 实验本底真空为 3.0×10^{-10} Torr ($1 \text{ Torr} = 1.33 \times 10^2 \text{ Pa}$), 生长苈薄膜的衬底长在 Si(111)- 7×7 表面上约 15 个原子层厚的 Cd(0001) 薄膜. 首先将 Si(111) 基片升温至 800 K 进行除气, 然后通过快闪的方法将样品升温至 1500 K 以除去 Si 表面的氧化层, 由此得到干净的 Si(111)- 7×7 表面. 将纯度 99.99% 的 Cd 丝置于氧化铝坩埚中并加热至 400 K, 使之沉积到 Si(111)- 7×7 表面, 可得到 15 个原子层厚的 Cd(0001) 晶态薄膜. 该薄膜表现出六角对称的晶格结构, 晶格常数 $a_0 = 3.0 \text{ \AA}$, 如图 1(a) 所示. 最后将纯度为 99.9% 的苈分子沉积到温度为 100—120 K 的 Cd(0001) 表面上. 这里我们定义一个分子单层 (monolayer, ML) 对应的覆盖度为: 当分子铺满整个衬底表面直至第 2 层出现时的分子沉积

量. 沉积完成后迅速将样品转移至 STM 腔 (77.6 K) 进行结构表征. 利用电子束轰击加热的方法对 W 针尖进行处理, 然后在恒流模式下进行扫描. 为了检验第 2 层的分子高度, 采用两步沉积法: 首先在 Cd(0001) 衬底上沉积 1.2 ML 的苈分子, 然后将样品转移至 STM 腔进行结构表征. 随后将样品转移到制备室进行低温 (90 K) 沉积, 使得少量的苈分子在第 1 层分子的表面上形成第 2 层或第 3 层分子岛.

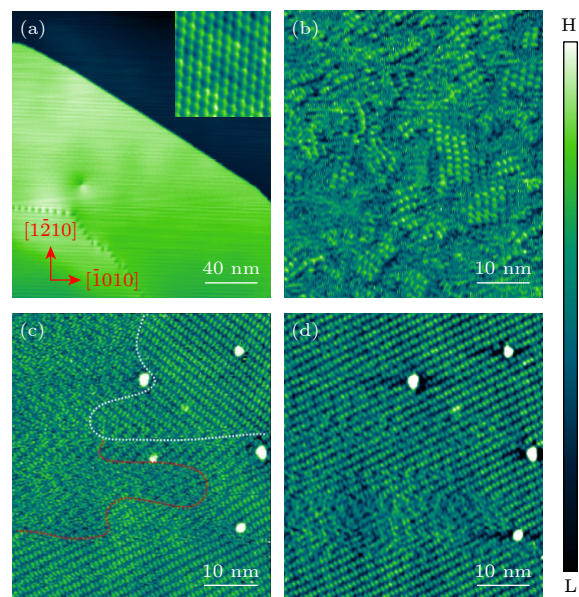


图 1 亚单层覆盖度下苈分子气相和分子带阵列 (a) Cd (0001) 薄膜的形貌图 (4.0 V, 50 pA), 插图为 Cd(0001) 薄膜的原子分辨像 ($3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$, 0.01 V, 250 pA); (b) 覆盖度为 0.4 ML 时形成的二维分子气和较短的分子带 (2.0 V, 20 pA); (c), (d) 为覆盖度为 0.8 ML 时苈分子形成的大面积分子带及晶格转动 (3.0 V, 50 pA)

Fig. 1. Gas phase and molecular stripe arrays of picene formed at submonolayer: (a) Topographic image of Cd (0001) thin films (4.0 V, 50 pA). Insert is the atomic-resolution image of Cd(0001) thin films ($3 \text{ nm} \times 3 \text{ nm}$, 0.01 V, 250 pA); (b) 2D molecular gas and short stripes of picene formed at 0.4 ML (2.0 V, 20 pA); (c), (d) the large-scale of molecular stripe arrays and lattice rotation at 0.8 ML (3.0 V, 50 pA).

3 结果与讨论

首先, 将少量的 ($\sim 0.2 \text{ ML}$) 苈分子沉积到温度约为 100 K 的 Cd(0001) 衬底上. STM 扫描发现, 在衬底表面上没有看到苈分子的出现, 反而出现了较强的 STM 扫描噪声, 这表明苈分子在 Cd(0001) 表面上形成了无序的二维分子气. 这是

由于蒽分子在衬底表面具有较高的迁移率, 在扫描过程中蒽分子与 STM 针尖发生频繁的碰撞, 导致 STM 图像中出现较强的噪声. 此时, 沉积的蒽分子遍布在整个衬底表面, 当覆盖度增至 0.4 ML 时, 蒽分子的密度增大会导致分子间距的缩小, 在范德瓦耳斯吸引力的作用下, 蒽分子在衬底表面发生无序-有序转变, 逐渐凝聚为纳米尺度的分子带畴区. 在畴区内部蒽分子进行有序排列, 但不同畴区的分子带的方向不同, 如图 1(b) 所示. 当分子的覆盖度增加至 0.8 ML, 分子带的长度增大, 相邻的畴区彼此互连, 如图 1(c) 所示. 图中右上角和正下方存在两个晶格方向不同的分子带畴区, 畴区左侧有尚未凝聚的气态相. 在保持偏压和电流不变的情况下, 对该区域进行第 2 次扫描, 发现右上角畴区中的分子带转动了 120° , 同时左边的气态相也发生了凝聚, 如图 1(d) 所示. 这表明吸附在 Cd(0001) 表面上的蒽分子不仅携带净的电荷, 而且还具有一定的电偶极矩. 在 STM 针尖电场的作用下, 蒽分子的电偶极矩方向会发生改变从而导致分子带的方向发生改变.

当覆盖度增大到 1.0 ML 时, 整个衬底表面完全被蒽分子带阵列所覆盖, 如图 2(a) 所示. 蒽分子带的方向与衬底晶格方向有 6° 左右的夹角, 带内分子的平均间距为 $8.1 \text{ \AA}$. 从图 2(b) 的高分辨图来看, 每个蒽分子表现为一个月牙形的图案, 与蒽分子几何形状一致. 测量的月牙图案的长度和宽度分别为 $14.0 \text{ \AA}$ 和 $6.3 \text{ \AA}$, 接近蒽分子的长轴 ($13.6 \text{ \AA}$) 和短轴 ($5.6 \text{ \AA}$)^[13]. 这表明蒽分子以平躺的姿态吸附于衬底表面. 进一步观察发现, 蒽分子的月牙形状有两种相反的取向, 分别标记为 R 型 (左短右长) 和 L 型 (左长右短) 分子. 在每条分子带中, R 型和 L 型分子的排列没有明确的规律, 因此只能说这种低温沉积的分子带阵列具有准周期性.

对样品进行室温退火后, 蒽分子带阵列表现出完美的周期性. R 型分子和 L 型分子两两成对, 形成以二聚体为基本单元的二维晶格结构, 如图 2(c) 所示. 测量的分子带阵列的晶格常数为 $a_1 = (14.1 \pm 0.2) \text{ \AA}$, $b_1 = (16.0 \pm 0.2) \text{ \AA}$, $\theta_1 = 75^\circ$, b_1 轴与衬底晶格之间的夹角为 -6° . 根据第 1 层分子的晶格常数及其与衬底晶格之间的夹角, 计算出二者之间存在如下的转换矩阵:

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ b_1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 5.02 & 0.65 \\ -1.96 & 5.40 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_0 \end{pmatrix},$$

4 个矩阵元均不含有整数, 这意味着第 1 层蒽分子薄膜与 Cd(0001) 衬底之间是非公度的关系. 更有趣的是, 蒽二聚体中的 L 型分子上端出现一个亮点, 而 R 型分子的下端出现一个或两个亮点. 我们认为这些亮点对应于蒽分子中的电荷不均匀分布诱导的电偶极矩. 亮点位置代表电荷的富集区, L 型和 R 型分子分别携带相反的电偶极矩. 两个电偶极矩的反平行排列是偶极-偶极静电作用的结果, 整个二聚体表现为一个电四极矩. 此外, 我们进一步推测两种分子的电偶极矩来源于分子吸附诱导的电荷转移效应, 不是分子携带的固有电偶极矩, 因为后者是沿着蒽分子的短轴方向. 后文提到在第 2 层蒽分子中没有观察到这些亮点的出现. 基于上述结果, 在图 2(d) 中构建了第 1 层分子带阵列的结构模型.

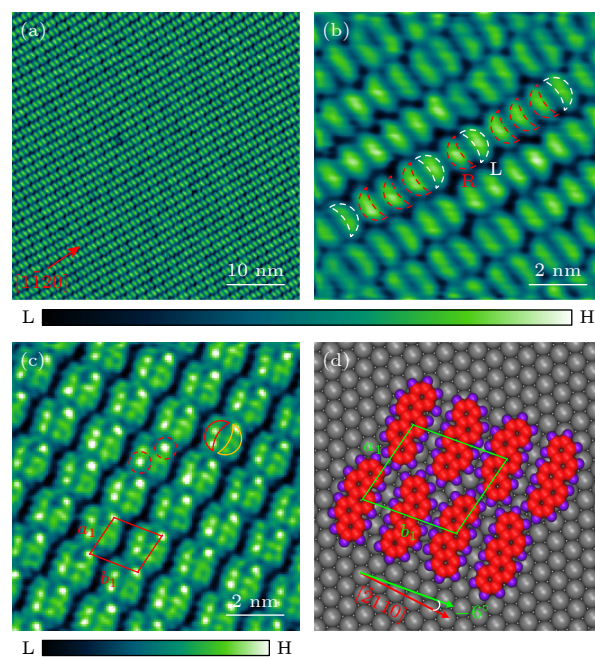


图 2 第 1 层分子形成的分子带阵列 (a) 低温沉积形成的大面积分子带阵列 (1.0 V, 20 pA); (b) 分子带阵列的放大图 (1.0 V, 20 pA), R 型和 L 型分子的排列具有一定的随机性; (c) 退火后的蒽分子带阵列 (3.5 V, 20 pA); (d) 蒽分子带阵列的结构模型图

Fig. 2. Molecular stripe array of the first layer: (a) Large-scale of molecular stripe array by LT deposition (1.0 V, 20 pA); (b) close-up view of the picene stripe array (1.0 V, 20 pA), the arrangement of the R-type and L-type molecules exhibiting randomness; (c) picene stripe array after RT annealing (3.5 V, 20 pA); (d) schematic model of the picene stripe array.

前面指出, 苾分子带的方向与衬底晶格方向有 -6° 的偏角. 从原理上讲, 苾分子带的方向与衬底晶格的夹角既可正也可负. 因此, 在衬底表面上还应该存在有偏角为 $+6^\circ$ 的分子带畴区存在. 图 3(a) 展示了苾分子带的两个镜像畴, 分别标记为畴区 I 和畴区 II. 两个畴区分别与衬底晶格方向成 $+6^\circ$ 和 -6° 的偏角, 两个畴区的边界是一条沿衬底 $[0\bar{1}10]$ 晶向($\sqrt{3}$ 方向)的直线. 畴界两侧分子带分别偏离衬底晶格 $[2\bar{1}10]$ 晶向 $\pm 6^\circ$. 两个畴区内部的晶格常数与图 2(c) 中的单一畴区一致. 图 3(b) 是畴界附近分子带的高分辨 STM 图. 不难发现, 畴区中几乎所有的苾分子都以二聚体的形式出现, 但畴界两侧出现了未成对的苾分子(虚线椭圆). 进一步分析表明, 这些未成对的苾分子交替出现在畴区 I 和 II, 而且是每隔一个分子带就出现一次. 换句话说, 这些未成对苾分子的排列周期 4 倍于分子带的周期. 因此, 这种未成对的苾分子可视为一种周期性的缺陷. 此外, 我们还注意到畴区中的部分二聚体有明亮的突起, 这可归因于分子晶格与衬底晶格之间的非公度关系引起的莫尔条纹.

更有趣的是, 第 1 层分子带在特定的偏压下会出现电子透射现象, 即对第 1 层分子进行 STM 扫描时能够对分子层下面的 Cd(0001) 衬底原子进行成像. 图 4(a) 是位于梯形缺陷附近的苾分子带的正偏压(+1.2 V) STM 图像. 在缺陷区域内有 5 个取向异常的苾分子(红色椭圆), 缺陷四周被 19 个正常取向的苾分子(白色椭圆)包围. 当扫描偏压转变为 -2.3 V 时, 苾分子带变得“透明”, 分子层下方的 Cd(0001) 表面原子清晰可见, 如图 4(b) 所

示. 特别是在缺陷附近衬底原子表现出明亮的条纹, 看起来像是缺陷区域中的 5 个异常分子的放大图. 我们认为缺陷附近的亮条纹是由于隧穿结的高度受到了缺陷分子的影响而产生的. 另一方面, 衬底原子的出现很容易被误解为 STM 针尖在扫描过程中驱散了第 1 层的苾分子(横向迁移或脱附), 使得 Cd(0001) 表面原子直接暴露于 STM 针尖下方. 但是, 这种可能性被随后的第 3 次扫描结果所排除. 当偏压返回到 $+1.2$ V, 缺陷中的 5 个异常分子及其周围的 19 个正常分子再次重现并与图 4(a) 中的排列完全一致, 如图 4(c) 所示. 这说明苾分子带和缺陷中的 5 个分子没有发生横向移动或脱附,

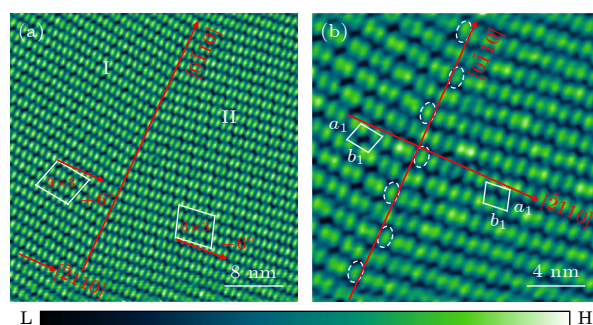


图 3 第 1 层苾分子层形成的镜像畴 (a) 苾分子带阵列的两个镜像畴(1.0 V, 50 pA), 畴区边界是沿衬底晶格 $[0\bar{1}10]$ 方向的一条直线; (b) 两个镜像畴的放大图(3.2 V, 50 pA), 畴界两侧分布着未成对的单个苾分子(虚线椭圆内)

Fig. 3. The mirror domain formed by the first layer of picene molecules: (a) Two mirror domains of the stripe array (1.0 V, 50 pA), domain boundary is a straight line along the $[0\bar{1}10]$ direction; (b) close-up view of the two mirror domains (3.2 V, 50 pA), the unpaired monomers appear at the two sides of domain boundary (marked by dotted ovals).

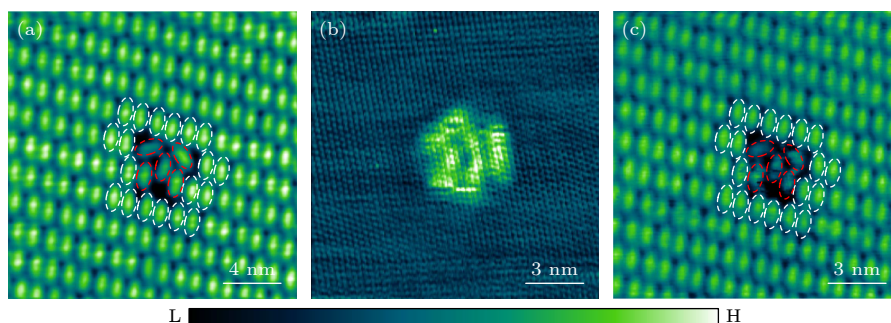


图 4 苾分子带的电子透射现象 (a) 缺陷周围的苾分子带的正偏压 STM 图像(1.2 V, 20 pA); (b) 苾分子带的负偏压图像(-2.3 V, 20 pA), Cd(0001) 衬底原子清晰可见, 缺陷附近隧穿结的高度受到了缺陷分子的影响而产生的亮条纹; (c) 偏压恢复到 1.2 V 时的苾分子带图像(1.2 V, 20 pA)

Fig. 4. Electronic transmission of the picene stripe array: (a) Positive bias image of the picene stripe array around a defect (1.2 V, 20 pA); (b) negative bias image of the picene stripe array (-2.3 V, 20 pA), the atoms of Cd(0001) are visible, and standing waves of scattered electrons formed around the defect; (c) image of the picene stripe array after the bias is recovered to 1.2 V(1.2 V, 20 pA).

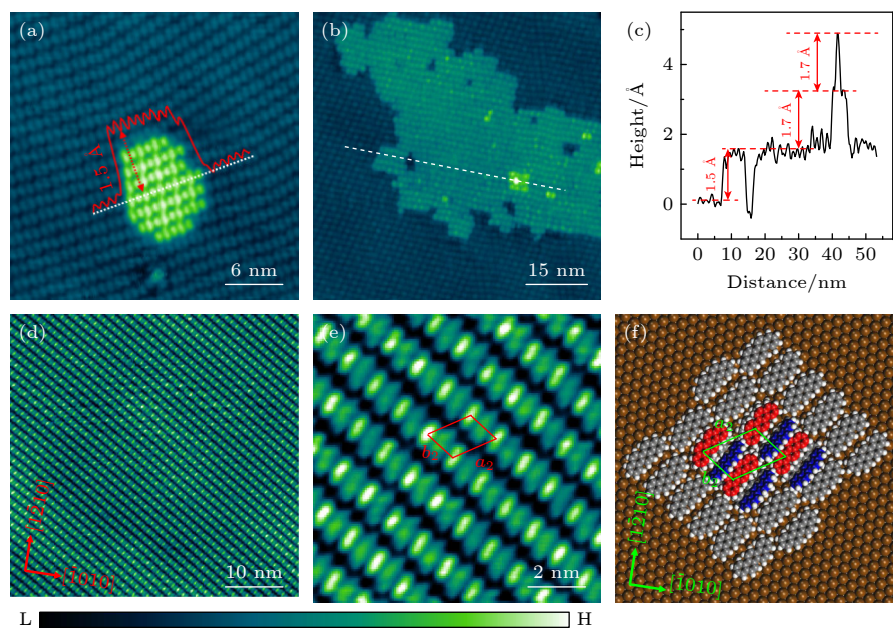


图5 第2层分子形成的分子带阵列 (a) 覆盖度为1.1 ML时形成的第2层分子岛 (2.0 V, 20 pA); (b) 覆盖度为1.4 ML时形成的第2层和第3层分子岛 (2.0 V, 20 pA); (c) 沿(b)图中白色虚线所做的高度投影图; (d) 覆盖度为2.2 ML时形成的大面积第2层分子带 (1.2 V, 20 pA); (e) 第2层分子带的高分辨STM图像 (0.9 V, 20 pA); (f) 第2层分子带与第1层分子和衬底晶格的结构关系图

Fig. 5. Picene stripe array of second layer: (a) The second layer island formed at 1.1 ML (2.0 V, 20 pA); (b) islands of the second and third layers formed at 1.4 ML (2.0 V, 20 pA); (c) profile line along the dotted line in (b); (d) large scale of the second layer stripe array formed at 2.2 ML (1.2 V, 20 pA); (e) high-resolution image of the second layer stripe (0.9 V, 20 pA); (f) schematic structural model of the second layer stripe relative to the first picene layer and Cd(0001) substrate.

衬底原子的出现确实是由于 Cd 衬底的电子透射导致的。

分子的覆盖度超过 1.0 ML, 新沉积的苈分子会在第 1 层分子带上成核并聚集成岛. 图 5(a) 是覆盖度为 1.1 ML 时第 2 层苈分子形成的纳米岛. 岛中的第 2 层分子沿着第 1 层分子带的方向进行排列. 测量的第 2 层分子高度为 1.5 Å, 远小于苈分子的短轴长度 (5.5 Å). Yoshida 等^[18] 研究了生长在 Ag(111) 衬底的苈分子薄膜, 发现第 2 层分子的高度为 2.0—2.5 Å. 他们认为如此小的表观高度不可能是新形成的第 2 层分子, 而是第 1 层分子发生取向转变 (由平躺转变为侧立) 带来的分子高度的变化. 为了检验他们的猜想, 我们利用两步沉积法在 1.1 ML 的基础上再次沉积少量的苈分子, 发现有第 3 层岛和第 4 层分子团簇出现在第 2 层分子岛上, 如图 5(b) 所示. 从图 5(c) 的高度投影图来看, 第 3 层和第 4 层分子的高度均为 1.7 Å, 略高于第 2 层分子的高度 (1.5 Å). 由此可以断定, 图 5(a) 中出现的分子岛确实属于第 2 层分子, 不是第 1 层分子发生取向转变导致的新结构.

继续增大分子的覆盖度至 2.2 ML, 第 1 层分

子完全被第 2 层分子带阵列所覆盖. 图 5(d) 是第 2 层分子带阵列的大面积 STM 图, 发现第 2 层分子也是由平行排列的分子带组成, 分子带的方向与衬底晶格方向有 6° 的偏角. 从图 5(e) 的高分辨 STM 中可以看出, 第 2 层分子带的基本结构单元是一个暗分子和一个亮分子组成的二聚体. 亮暗分子的长度分别为 1.3 Å 和 1.0 Å, 其高度差为 0.3 Å. 这说明亮分子采取的是侧立且短边朝上的姿态, 暗分子对应的是类似于第 1 层平躺的苈分子. 在分子带内亮暗分子的平均间距为 5.7 Å, 远小于第 1 层分子带内平躺分子的间距 (8.1 Å). 分子带阵列的二维晶格常数为 $a_2 = (14.9 \pm 0.2)$ Å, $b_2 = (11.3 \pm 0.2)$ Å, a_2 和 b_2 晶轴之间的夹角为 68°, 与苈晶体中的 (110) 面的晶格参量 (13.5×10.5 Å²) 非常接近. 这种由平躺和侧立分子构成的 (110) 晶态薄膜在贵金属衬底上也曾多次出现^[12–20]. 基于上述结果, 在图 5(f) 中建立了第 2 层分子带阵列相对于第 1 层分子带和 Cd(0001) 衬底晶格的结构模型.

类似于在第 1 层苈分子的电子透射现象, 第 2 层苈分子带在某些负偏压下也能对 Cd(0001) 的衬底原子进行成像. 图 6(a) 是第 2 层苈分子带在

较低的正偏压下的 STM 图像. 图中较暗的平躺苈分子上隐约出现了衬底原子的迹象, 但较亮的侧立苈分子则没有出现衬底原子像. 但是, 当扫描偏压改为 -3.0 V 时, Cd(0001) 衬底原子的图像清晰地出现在平躺和侧立的苈分子上. 看上去好像是 Cd(0001) 衬底原子像和两种苈分子的突起叠加在一起, 如图 6(b) 所示. 显然, 在第 2 层分子的透射现象不如第 1 层分子那样清晰. 在 2.2 ML 的覆盖度下, 整个衬底表面完全被第 1 层分子和第 2 层分子所覆盖. 此时出现在第 2 层分子中的 Cd 衬底原子像不会是多针尖效应的结果. 上述观察结果表明, Cd(0001) 薄膜衬底中的量子阱态上的电子具有超强的穿透能力, 在竖直方向上 Cd 薄膜中的电子具有较大的隧穿距离, 至少穿越了 2 个分子层的厚度.

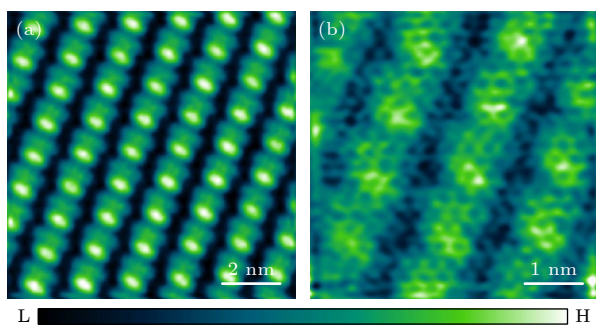


图 6 第 2 层苈分子带的电子透射现象 (a) 第 2 层分子带的正偏压 STM 图像 (0.5 V, 20 pA); (b) 第 2 层分子带的负偏压 STM 图像 (-3.0 V, 20 pA), 苈分子的图像和衬底原子的图像叠加在一起

Fig. 6. Electronic transmission of the second layer stripes: (a) The positive bias image of the second layer stripes (0.5 V, 20 pA); (b) the negative bias image of the second layer stripes (-3.0 V, 20 pA), the protrusions of picene molecules are superposed with those of substrate atoms.

利用微分电导谱技术, 测量了第 1 层和第 2 层苈分子薄膜的电子态密度随偏压的分布, 如图 7 所示. 发现第 1 层苈分子最高占据分子轨道 (HOMO) 位于 -3.1 eV, 最低非占据分子轨道 (LUMO) 位于 2.6 eV, 与此对应的 HOMO-LUMO 能隙为 5.7 eV, 如图 7(a) 所示, 显著大于其他不同衬底上苈分子薄膜的能隙^[15,16,18,20]. Cd(0001) 衬底上苈分子的宽能隙导致能隙内苈分子态密度几乎为零, 且 Cd(0001) 薄膜中的量子阱态上的电子在垂直于表面方向上具有强烈的穿透性, 因此在第 1 层苈分子的能隙内多个小的特征峰都与衬底相对应, 综上可认为这就是苈分子在特定偏压下出现电子透射现

象的原因. 第 2 层苈分子 HOMO 位于 -2.3 eV, LUMO 位于 2.4 eV, 对应能隙为 4.7 eV, 如图 7(b) 所示, 这一结果与 Ag(111) 衬底上结果基本一致^[18]. 第 2 层苈分子的排布变得更加紧密, 使得分子间距变小, 泡利排斥作用会使得电荷分布发生改变, 倾斜分子与表面的电子耦合减少, 使得第 1 层苈分子的能隙大于第 2 层苈分子.

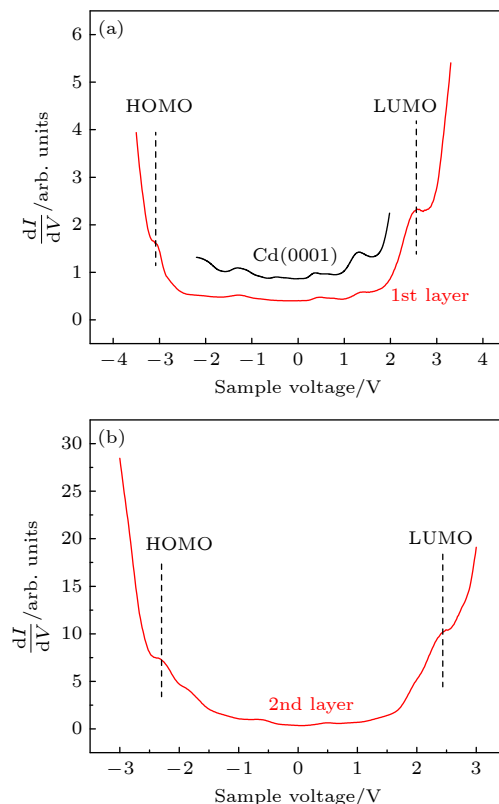


图 7 Cd(0001) 表面苈分子薄膜扫描隧道谱 (STS) (a) Cd(0001) 衬底及第 1 层苈分子的 STS; (b) 第 2 层苈分子的 STS

Fig. 7. Scanning tunneling spectroscopy (STS) of the picene molecular film on the Cd(0001) surface: (a) STS of the Cd(0001) substrate and the first layer of picene molecules; (b) STS of the second layer of picene molecules.

4 结 论

本文利用 LT-STM 研究了苈分子在 Cd(0001) 表面的自组装和薄膜生长. 在亚单层的覆盖度下, 苈分子会铺满整个衬底表面并形成无序的二维分子气, 表明苈分子之间存在静电库仑排斥力. 随着覆盖度的增大, 第 1 层分子会发生无序-有序相变, 形成由平躺分子组成的分子带平行阵列. 高分辨的 STM 图表明, 分子带的基本结构单元是携带相

反电偶极矩的苈二聚体. 更重要的是, 在特定的偏压下第 1 层分子出现电子透射现象: 可以对分子下面的 Cd 衬底原子成像. 当覆盖度超过 1.0 ML, 苈分子会形成第 2 层分子带结构, 其结构单元是一个平躺分子和一个侧立分子组成的二聚体, 类似于苈晶体中的 (110) 面. 有趣的是, 第 2 层苈分子带也出现一定程度的电子透射现象. 以上结果表明, Cd(0001) 薄膜中的量子阱态上的电子具有超强的穿透能力, 在竖直方向上气隧穿长度高达两个分子层. 此外, 本文还澄清了一个将第 2 层分子带阵列误解为第 1 层分子的侧立相的问题.

参考文献

- [1] Heringdorf F, Reuter M C, Tromp R M 2001 *Nature* **412** 517
- [2] Sundar V C, Zaumseil J, Podzorov V, Menard E, Willett R L, Someya T, Gershenson M E, Rogers J A 2004 *Science* **303** 1644
- [3] Ueno N, Kera S 2008 *Prog. Surf. Sci.* **83** 490
- [4] Shirota Y, Kageyama H 2007 *Chem. Rev.* **107** 953
- [5] Coropceanu V, Cornil J, da Silva D A, Olivier Y, Silbey R, Brédas J L 2007 *Chem. Rev.* **107** 926
- [6] De A, Ghosh R, Roychowdhury S, Roychowdhury P 1985 *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.* **41** 907
- [7] Okamoto H, Kawasaki N, Kaji Y, Kubozono Y, Fujiwara A, Yamaji M 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 10470
- [8] Nguyen T P, Shim J H, Lee J Y 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 11301
- [9] Kawai N, Eguchi R, Goto H, Akaike K, Kaji Y, Kambe T, Fujiwara A, Kubozono Y 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 7983
- [10] Teranishi K, He X X, Sakai Y, Izumi M, Goto H, Eguchi R, Takabayashi Y, Kambe T, Kubozono Y 2013 *Phys. Rev. B* **87** 060505
- [11] Mitsuhashi R, Suzuki Y, Yamanari Y, Mitamura H, Kambe T, Ikeda N, Okamoto H, Fujiwara A, Yamaji M, Kawasaki N, Maniwa Y, Kubozono Y 2010 *Nature* **464** 76
- [12] Zhou C S, Shan H, Li B, Zhao A D, Wang B 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 171601
- [13] Zhang C Y, Tsuboi H, Hasegawa Y, Iwasawa M, Sasaki M, Wakayama Y, Ishii H, Yamada Y 2019 *ACS Omega* **4** 8669
- [14] Yano M, Endo M, Hasegawa Y, Okada R, Yamada Y, Sasaki M 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 034708
- [15] Shao X J, Ma X H, Liu M J, Zhang T, Ma Y P, Xu C Q, Wu X F, Lin T, Wang K D 2020 *Chem. Phys.* **532** 110689
- [16] Liu G W, Shao X J, Xu C Q, Wu X F, Wang K D 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 22025
- [17] Hasegawa Y, Yamada Y, Hosokai T, Koswattage K R, Yano M, Wakayama Y, Sasaki M 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 21536
- [18] Yoshida Y, Yang H H, Huang H S, Guan S Y, Yanagisawa S, Yokosuka T, Lin M T, Su W B, Chang C-S, Hoffmann G, Hasegawa Y 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 114701
- [19] Kelly S J, Sorescu D C, Wang J, Archer K A, Jordan K D, Maksymovych P 2016 *Surf. Sci.* **652** 67
- [20] Huempfer T, Hafermann M, Udhardt C, Otto F, Forker R, Fritz T 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 174706
- [21] Wakita T, Okazaki H, Jabuchi T, Hamada H, Muraoka Y, Yokoya T 2017 *J. Phys. Condens. Matter* **29** 064001
- [22] Hosokai T, Hinderhofer A, Bussolotti F, Yonezawa K, Lorch C, Vorobiev A, Hasegawa Y, Yamada Y, Kubozono Y, Gerlach A, Kera S, Schreiber F, Ueno N 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 29027
- [23] Peng Z T, Di B, Zhao X W, Lin Y X, Diao M X, Xu Z, Guo W J, Zhou X, Chen Q W, Wang Y F, Wu K 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 17753
- [24] Hosokai T, Hinderhofer A, Vorobiev A, Lorch C, Watanabe T, Koganezawa T, Gerlach A, Yoshimoto N, Kubozono Y, Schreiber F 2012 *Chem. Phys. Lett.* **544** 34

Thin film growth and electronic transmission of picene molecules on Cd(0001) surface^{*}

YU Tao FU Shirun LU Hongping WANG Junzhong[†]

(School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China)

(Received 17 January 2025; revised manuscript received 3 February 2025)

Abstract

The thin films of picene on the Cd(0001) surface are investigated by scanning tunneling microscopy (STM) in this work. Compared with conventional noble metal substrates such as Au, Ag, and Cu, Cd(0001) has low electronegativity and small work function, which can effectively weaken the molecule-substrate interactions, thereby promoting the intermolecular van der Waals attraction. The experiments are conducted by ultrahigh vacuum low-temperature STM combined with a molecular beam epitaxy system. The crystalline Cd(0001) films are grown on a surface of Si(111)-7×7 by depositing 15-20 monolayers of Cd atoms, followed by being annealed. The picene molecules are deposited on the Cd(0001) surface at 100–120 K, where monolayer (ML) is defined as the critical coverage before second-layer nucleation. All STM measurements are acquired in constant-current mode.

It is observed that, in the submonolayer regime, the picene molecules occupy the entire substrate surface and form disordered two-dimensional molecular gas, indicating the existence of electrostatic repulsive interaction among picene molecules. With the coverage increasing, the first layer of molecules undergoes the disorder-order transition, forming the parallel array of molecular stripes of flat-lying molecules. The high-resolution STM images show that the building block of molecular stripes is a picene dimer with the opposite dipole moments. More importantly, under a specific bias voltage, the first layer of molecular stripes exhibits electronic transmission: not only can the underlying Cd substrate atoms be observed, but also the standing waves of scattered electrons can be observed near the defects. When the coverage exceeds 1.0 ML, the second picene layer also forms the stripe array composed of picene dimers of a flat-lying and a side-on molecules, similar to the (110) plane in picene crystals. The above results show that the electrons from the quantum-well states of Cd (0001) thin film have very strong penetration ability, and their vertical tunneling length reaches to the distance of two molecular layers.

Keywords: picene molecules, scanning tunneling microscopy, dipole-dipole interaction, electronic transmission

PACS: 68.55.-a, 68.37.Ef, 68.43.Hn, 81.15.-z

DOI: [10.7498/aps.74.20250076](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250076)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250076](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250076)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11874304, 11574253).

[†] Corresponding author. E-mail: jzwangcn@swu.edu.cn

Cd(0001)表面上蒽分子的薄膜生长及电子透射现象

余涛 付诗润 鲁鸿平 王俊忠

Thin film growth and electronic transmission of picene molecules on Cd(0001) surface

YU Tao FU Shirun LU Hongping WANG Junzhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 086801 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20250076

CSTR: 32037.14.aps.74.20250076

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250076>

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

基于共振里德伯偶极-偶极相互作用的双反阻塞机制及量子逻辑门的实现

Implementation of the Rydberg double anti-blockade regime and the quantum logic gate based on resonant dipole-dipole interactions

物理学报. 2021, 70(13): 134202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210059>

Ag₂Sb合金单层上多层酞菁氧钒分子的组装

Assembly of multilayer phthalocyanine vanadium oxide molecules on Ag₂Sb alloy monolayer

物理学报. 2024, 73(11): 110702 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20232004>

铜氧化层上钒氧酞菁分子的吸附构型及组装结构

Adsorption configuration and assembly structure of vanadyl phthalocyanine molecule on copper oxide layer

物理学报. 2024, 73(12): 120704 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240043>

用于扫描隧道显微镜的低噪声前置电流放大器

Low-noise preamplifier for scanning tunneling microscope

物理学报. 2024, 73(13): 130702 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240560>

巨梯型四能级里德伯原子系统透射光谱性质的调控

Manipulation of transmission properties of a ladder-four-level Rydberg atomic system

物理学报. 2021, 70(11): 113201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202077>

生长在Cd(0001)和Bi(111)上的二氰基蒽分子薄膜的对比

Comparative studies on the thin films of dicyanoanthracene grown on metal and semimetal surfaces

物理学报. 2023, 72(6): 066801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222197>