

铜氧化层上钒氧酞菁分子的吸附构型及组装结构*

彭兰沁 李小雨 幸运 赵涵 邓炎滔 于迎辉†

(湖北大学物理学院, 武汉 430062)

(2024 年 1 月 7 日收到; 2024 年 5 月 9 日收到修改稿)

近年来, 有机功能分子的调控因其在提高纳米光电器件内部载流子迁移率方面的突出贡献, 已逐渐成为材料科学的热门领域之一. 本文利用低温扫描隧道显微镜系统地研究了钒氧酞菁 (VOPc) 分子在干净 Cu(110) 和铜氧化层表面的吸附构型和组装结构. 在 Cu(110) 表面, 初始时 VOPc 分子孤立吸附且氧原子向上和向下的构型共存. 而在 CuO-(2×1) 表面, VOPc 分子在初始时形成扩展的分子链, 随后组装为有序分子膜, 在分子膜中两种吸附构型仍然共存且随机排布. 在 Cu₅O₆-c(6×2) 表面, 初始时 VOPc 分子的两种构型共存且形成无序结构. 在覆盖度接近一个单层时, 结构有序的组装分子膜逐渐形成, 此时主要采用氧原子向上的分子构型. 因偶极相互作用, 随后的分子层生长遵循两种分子构型交替堆垛. 研究还发现当 Cu(110) 表面上两种氧化结构共存时, 第 2 层分子更倾向于吸附在 Cu₅O₆-c(6×2) 表面担载的分子膜上, 主要是由分子层间的偶极相互作用导致的. 本研究表明金属表面的氧化层在改变分子吸附构型和组装结构方面的重要性, 可能将影响电子器件制造中分子膜中的电荷输运过程.

关键词: 钒氧酞菁, 铜氧化层, 扫描隧道显微镜, 分子组装**PACS:** 07.79.Cz, 68.35.B-, 68.47.Gh**DOI:** 10.7498/aps.73.20240043

1 引言

近年来, 有机光电半导体分子材料已然成为材料科学研究的前沿方向, 其是以结构和光电性能可设计的有机功能分子为基础的材料体系, 目前较为热门的应用包括有机发光二极管 (OLED)^[1-3]、有机场效应晶体管 (OFET)^[4-6]、有机太阳能电池 (OPV)^[7-9] 等. 有机固体分子间作用力较弱, 由氢键、 π - π 相互作用和偶极相互作用等维持内聚力, 因此其电子密度主要集中在各个分子上, 分子间分布的极少. 如此有机固体的价带和导带通常分立于每个分子中, 只能依靠载流子在分子间跃迁的方式实现导电^[10,11]. 在有机光电器件中, 电荷载流子的输运均发生在异质界面上, 如 OFET 中半导体/绝缘层界面, OLED 中电荷传输层/发射层界面及金

属/半导体界面上的电荷注入^[12,13]. 而对于二维有机半导体薄膜而言, 电荷载流子只存在于靠近界面的几个分子层内, 所以其电子特性以及光电性能与其分子取向、晶相、结晶度、轨道度等方面密切相关^[14-18]. 因此, 实现表面分子构型和轨道分布的改变, 对于构建基于此种分子薄膜的高性能电子器件非常重要. 目前已经有各种外部刺激, 如电场、光、温度和隧穿电子等, 被用来触发分子的构型转变和控制分子的电子态^[19-23]. 此外, 因为分子的吸附性质与支撑的衬底密切相关, 还可以通过调整衬底的电荷密度和能带结构来控制分子的吸附特性, 例如在金属表面形成氧化层或二元合金, 其中有机薄膜在氧化物基底上的异质生长甚至可以改变衬底的表面结构和电子态^[24-26].

在各种功能分子中, 金属氧基酞菁分子 (MOPc), 如钒氧酞菁 (VOPc) 和钛氧酞菁 (TiOPc), 是一种

* 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

具有锥体结构的非平面 π 共轭分子, 由于其中心基团突出在分子平面外而呈现出固有偶极矩 [27-29]. 值得注意的是, 由于 VOPc 分子在可见光和近红外区域还具有特殊吸收特性, 它是最敏感的有机光电导体之一, 可用于提高光催化活性. 此外由于 VOPc 薄膜沿 π 堆积方向有显著的 π - π 轨道重叠, 因此它还是一种很有前途的有机场效应晶体管候选材料 [30-31]. 迄今为止, 对于非平面偶极酞菁分子在不同固体衬底上的吸附特性, 已有很多科学家进行过深入的研究. 结果表明其通常采用平面吸附几何结构, 具有偶极子向上 (氧原子指向真空) 或偶极子向下 (氧原子指向衬底) 的配置, 并在自组装薄膜中表现出与偶极子排列相关的填充. 之前的研究表明 VOPc 分子在金属表面, 比如 Ag(111), Au(111), Cu(111), Ni(111) 以及半导体 Si(111) 上都表现出无序排布的氧原子向上和向下构型共存特征 [32-35], 但在自组装的 FePc 分子薄膜上, 却形成有序的偶极子向下的阵列 [36]. 这主要是由于金属表面态密度较高和半导体表面具有悬挂键, 分子和衬底间相互作用较强所致. 因此通过在金属表面事先形成氧化层, 可降低表面态密度并产生因阴阳离子分离造成的表面偶极矩, 进而可能改变分子的吸附行为和组装结构.

低温扫描隧道显微镜 (STM) 可在亚分子分辨率下观察表面吸附的分子, 从而辨别其吸附构型和组装结构 [37]. 本文系统研究了 VOPc 分子在 Cu(110) 及两种氧化层结构上的吸附行为, 发现在初始沉积过程中, 扩展的分子链主导了氧化层 CuO-(2 $\times$ 1) 表面的分子生长. 随后沉积分子自组装形成单层分子膜, 但在分子膜中氧向上和向下的吸附构型共存. 相比之下, 初始时两种构型的 VOPc 分子随机吸附在氧化层 Cu₅O₆-c(6 $\times$ 2) 表面. 随着覆盖度的增大, 吸附的分子组装为有序的单层分子薄膜, 但其主要存在氧原子向上的构型. 通过 STM 图像, 还观察到第 2 层分子更倾向于吸附在 Cu₅O₆-c(6 $\times$ 2) 表面负载的 VOPc 分子膜上, 且只采用氧原子向下的构型, 这可能是由于该表面存在规则排列的偶极子阵列, 更利于极性 VOPc 分子的吸附所致.

2 实验方法

所有实验是在超高真空低温 STM (Unisoku, Japan) 系统中进行的, 系统本底真空优于 $1 \times$

10^{-8} Pa. 衬底 Cu(110) 的清洁是通过多次 Ar⁺ 溅射和退火至大约 850 K 的温度实现的, 并利用 STM 来检查衬底表面的干净度. 将干净的 Cu(110) 表面暴露于气压为 1×10^{-4} Pa 氧气中来制备铜氧化层. 制备 CuO-(2 $\times$ 1) 和 Cu₅O₆-c(6 $\times$ 2) 氧化层时, 衬底温度分别保持约为 520 K 和 700 K. 在样品制备腔中, 用自制的装有 VOPc 分子粉末 (纯度为 98%) 的加热源进行分子蒸发. 用于装备分子的坩埚在约 750 K 温度下提前做除气处理, 蒸发前分子在约 550 K 温度下进行充分脱气纯化. 分子沉积速率约为 0.2 ML/min (1 ML, 一个单层是指与衬底覆盖面积相对应的假设单层当量 (MLE), $1 \text{ MLE} \approx 4.44 \times 10^{13}$ 分子/cm²). 在分子沉积过程中, 衬底温度保持在室温. 为了降低热噪声和 VOPc 分子在低覆盖下快速扩散的影响, STM 成像测量在液氮温度 (约 78 K) 下采用恒流模式进行.

3 结果与讨论

VOPc 分子具有四重对称性, 由 4 个共轭异吡咯亚基和一个中心钒氧离子 VO²⁺ 组成, 其几何结构模型如图 1(a) 所示. 与其他非平面酞菁类分子类似, 由于中心 VO²⁺ 基团突出于酞菁骨架外, 该分子呈现出垂直于 π 平面的偶极矩 2.27D [38]. 当分子平面平行于衬底表面进行吸附时, 在恒流隧穿模式下, STM 可将四重对称形状识别为四瓣结构, 而分子中心可成像为凹陷 (深色) 或突出 (明亮) 特征, 这通常被认为与氧原子向下 (氧原子指向衬底) 或氧原子向上 (氧原子指向真空) 的分子构型相对应. 作为对照, 首先用低温 STM 研究了 Cu(110) 表面上 VOPc 分子的吸附行为. 图 1(b) 显示了其沉积约 0.2 MLE VOPc 分子时获得的 STM 形貌图. 它显示了一种贵金属表面上典型的 VOPc 分子的吸附情况. 由于热漂移和 STM 探头的压电蠕变, 分子形状出现某种程度的扭曲. 从图 1(b) 可知分子吸附在干净的 Cu(110) 表面, 呈现出平躺的四瓣结构. 初始时因分子与衬底间相互作用较强, 分子吸附主要为随机吸附, 具有多种吸附取向. 可以对比观察到图中存在两种不同的吸附构型, 其分子中心拥有不同表观高度. 图中红色圆圈标记的分子呈现出中心凹陷特征, 而蓝色圆圈标记的分子对应于中心突起特征. 类似于先前对 VOPc/Cu(111) [33] 和 ClAlPc/Cu(111) 的研究 [39], 我们将具有中心突

起的分子指定为氧原子向上的构型, 而具有中心凹陷特征的分子则为氧原子向下的构型. 在 STM 图中, 分子中心区域的凹陷可归因于氧原子减少了费米能附近的可用态数^[35], 中心明亮突起则归因于 VOPc 分子内氧原子指向真空时其具有相对大的表观高度^[38]. 跟之前 Ag(111)^[33], Ni(111)^[35] 等表面的研究一样, 在 Cu(110) 表面上 VOPc 分子的两构型共存.

进一步研究了 VOPc 分子在铜氧化层表面的吸附情况, 通过在高温下暴露氧气来对 Cu(110) 表面进行氧化. 氧化 Cu(110) 表面通常会形成两种氧化层结构 CuO-(2×1) 和 Cu₅O₆-c(6×2)^[24]. 图 2(a) 显示了在约 100 Langmuir (1 Langmuir =

10⁻⁶ Torr·s) 氧气暴露量和约 520 K 衬底温度下制备的 (2×1) 结构的原子分辨 STM 图像. 它显示 (2×1) 结构具有四重对称性, 其单胞为长方形, 如图中黑色方框所示. 沿 [011] 和 [100] 方向, 晶格常数分别为 (0.51±0.05) nm 和 (0.36±0.05) nm. 将 (2×1) 结构的几何模型叠加在图 2(a) 上, 可知图中可见的原子对应于表层铜原子, 并且沿 [100] 方向形成 Cu-O-Cu 原子链. 氧原子在铜 [011] 行的短桥位置发生化学吸附, 相邻的 Cu-O-Cu 链之间存在缺失行. 图 2(b) 为在约 700 K 的衬底温度下暴露约 3500 Langmuir 氧气后形成的 Cu₅O₆-c(6×2) 结构的 STM 形貌图. 该氧化层结构沿 [011] 和 [100] 方向分别呈现出 (1.53±0.05) nm 和 (0.72±0.05) nm

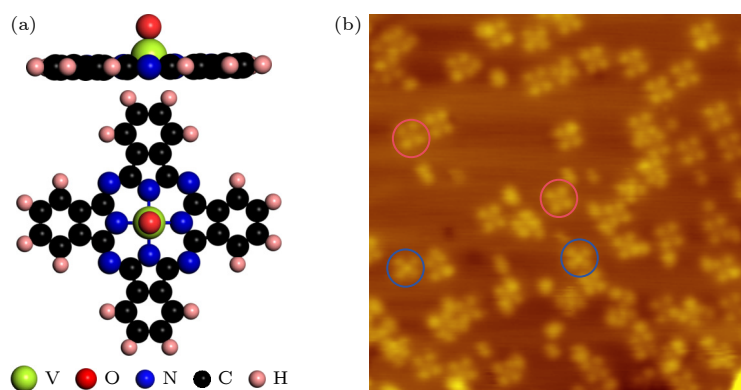


图 1 (a) VOPc 分子结构模型的侧视图和俯视图; (b) 在 0.2 MLE 覆盖度下获得的 STM 形貌图 (24 nm × 24 nm, $U = 0.5$ V, $I = 0.1$ nA), 蓝色圆圈和红色圆圈分别标识出氧原子向上和氧原子向下两种分子构型

Fig. 1. (a) Side view and top view of the VOPc structural model; (b) STM topography obtained at 0.2 MLE coverage (24 nm × 24 nm, $U = 0.5$ V, $I = 0.1$ nA). Blue and red circles highlight the O-up and O-down configurations of absorbed VOPc molecules, respectively.

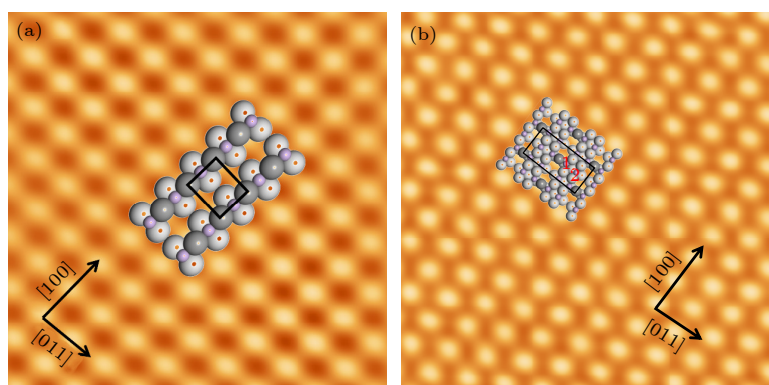


图 2 (a) 衬底温度保持在 520 K 下制备的 CuO-(2×1) 氧化层的原子分辨 STM 图和其结构模型图 (4 nm × 4 nm, $U = -0.5$ V, $I = -0.1$ nA); (b) 衬底温度保持在 700 K 下制备的 Cu₅O₆-c(6×2) 氧化层的原子分辨 STM 和其结构模型图 (9 nm × 9 nm, $U = 0.2$ V, $I = 0.2$ nA). 灰色球和白色球代表铜原子, 紫色球代表氧原子. 两种不等价的氧原子分别用数字“1”和“2”标识

Fig. 2. (a) Atomic resolution STM image obtained on the CuO-(2×1) surface (4 nm × 4 nm, $U = -0.5$ V, $I = -0.1$ nA), the structural model of CuO-(2×1) is superimposed onto it; (b) atomic resolution STM image obtained on the Cu₅O₆-c(6×2) surface (9 nm × 9 nm, $U = 0.2$ V, $I = 0.2$ nA). The structural model of Cu₅O₆-c(6×2) is superimposed onto it. In the structural models, the gray and white balls represent the topmost and underlying copper atoms, respectively. The purple balls represent the oxygen atoms. Two unequal oxygen atoms are denoted by the numbers “1” and “2”.

的重复周期. 其几何结构模型叠加在图 2(b) 上, 其中两行 Cu-O-Cu 链沿着 [100] 方向排列, 并沿 [011] 方向间隔 3 个 Cu(110) 晶格距离, 这样沿 [100] 方向存在 Cu-O-Cu 链的缺失行, 顶层铜原子与沿 [011] 方向成对的 Cu-O-Cu 链连接. 值得注意的是在 $c(6 \times 2)$ 结构的每个晶胞中有两种不等价的氧原子, 分别用数字“1”和“2”标记.

随后, 我们在原位制备的两种铜氧化结构表面沉积了 VOPc 分子, 研究了其吸附构型和组装行为. 首先研究了 VOPc 分子在 CuO-(2×1) 表面的吸附过程. 图 3(a) 对应于 VOPc 分子沉积在 CuO-(2×1) 上获得的 STM 形貌图, 其覆盖度约为 0.25 MLE. 图中显示, 不同于干净 Cu(110) 表面, VOPc 分子在 CuO-(2×1) 表面上形成了线型链状结构, 其从台阶边缘向台面内部延伸. 从右插图可以看出, 该线型结构并非全部跨越整个台面, 而是有的

出现间断, 如插图中蓝色圆圈所示. 因此, 考虑到 STM 扫描时间远大于分子扩散时间, 我们认为吸附的 VOPc 并不是沿着台面迁移, 而是形成扩展的分子链. 此生长方式在一定程度上表明, 分子与 CuO-(2×1) 表面的相互作用弱于分子与干净 Cu(110) 表面的相互作用, 且分子间的相互作用在该界面上的分子吸附过程中起主导作用. 如左插图所示, 各分子链沿 Cu(110) 表面的 [100] 方向排列. 因分子间相互作用相对较强, 一般较难分辨分子链中各个分子的构型和取向. 我们注意到分子链边界比较平滑, 说明每条分子链中的各分子取向一致. 考虑到 CuO-(2×1) 结构中存在 Cu-O-Cu 链的缺失行, 具有相对较高的吸附能^[40], VOPc 分子中心极可能位于缺失行上.

当覆盖度增加到大致一个单层时, VOPc 分子组装为具有六重对称性的有序分子膜, 如图 3(b)

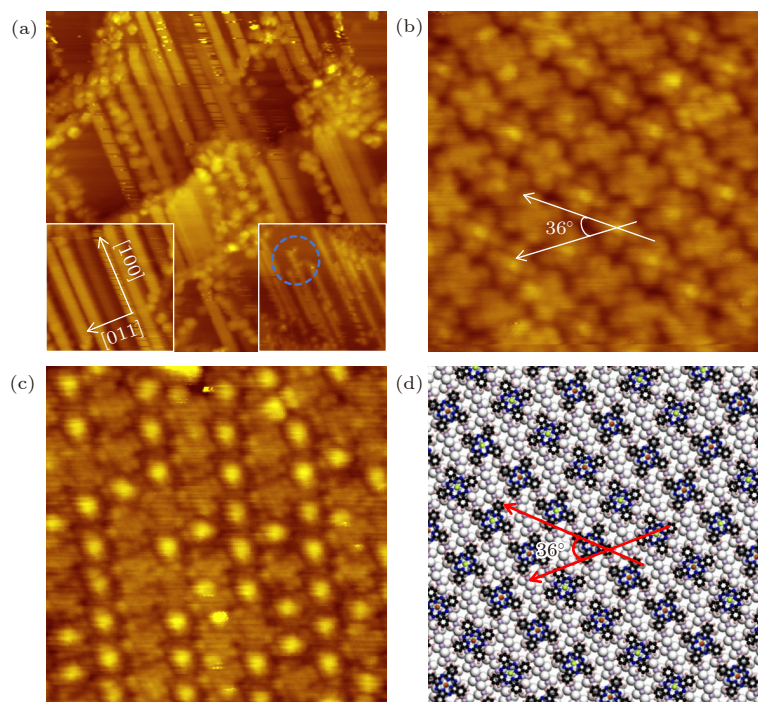


图 3 (a) 0.25 MLE VOPc 分子沉积在 CuO-(2×1) 表面上后获得的 STM 形貌图 ($64 \text{ nm} \times 64 \text{ nm}$, $U = 1.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$), 右插图显示 VOPc 分子在氧化层表面上形成了分子链结构, 并不是 VOPc 分子沿着台面迁移 ($29 \text{ nm} \times 29 \text{ nm}$, $U = 2.0 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$), 左插图显示所有分子链沿 Cu(110) 表面的 [100] 方向排列 ($24 \text{ nm} \times 24 \text{ nm}$, $U = 1.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$); (b) 覆盖度增加到大致一个单层时获得的亚分子分辨的 STM 形貌图, 吸附的 VOPc 分子组装为具有 C_6 对称性的有序膜, 相邻分子取向的夹角约为 36° ($10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$, $U = 1.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$); (c) 针尖顶端被分子碎片功能化后获得的 STM 形貌图 ($13.7 \text{ nm} \times 13.7 \text{ nm}$, $U = 1.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$); (d) 对应图 (b) 的可能组装模型图

Fig. 3. (a) STM image recorded on the CuO-(2×1) surface with the VOPc coverage of about 0.25 MLE ($64 \text{ nm} \times 64 \text{ nm}$, $U = 1.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$). The right inset shows that VOPc molecules form extended molecular chains instead of molecular diffusion on the terrace ($29 \text{ nm} \times 29 \text{ nm}$, $U = 2.0 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$). The left inset shows the zoomed STM image which reveals the molecular chains align along the [100] direction ($24 \text{ nm} \times 24 \text{ nm}$, $U = 1.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$). (b) STM topography obtained at the VOPc coverage of about 1.0 MLE. The angle between adjacent molecular orientations is about 36° ($10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$, $U = 1.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$). (c) STM topography obtained by using a functionalized tip ($13.7 \text{ nm} \times 13.7 \text{ nm}$, $U = 1.0 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$). (d) The proposed assembly model of panel (b).

所示. 此时, 分子膜几乎覆盖了整个表面. 考虑到 $\text{CuO}-(2 \times 1)$ 结构具有 C_{4v} 对称性, 具有 C_6 对称性分子膜的形成进一步意味着分子与衬底间相互作用较弱, 在分子组装过程中起主导作用的是分子间相互作用. 从初始时形成笔直的分子链到最终有序分子膜的转变主要是由弱的分子与衬底间相互作用和较强的分子间相互作用之间的平衡决定的. 另外, 从图 3(b) 可知, 所有的 VOPc 分子均平躺在 $\text{CuO}-(2 \times 1)$ 表面, 单个分子形貌仍为四瓣结构, 但是分子中心有的表现为明亮的突起, 有的表现为凹陷, 说明氧原子向上和向下的构型共存且随机分布在分子膜中, 这应该与分子-衬底间较弱的相互作用有关. 分子中心的 VO^{2+} 可以通过分子碎片修饰的 STM 针尖检测到. 在扫描过程中, 对针尖施加电压脉冲, 可击碎 VOPc 分子, 并且分子碎片吸附在针尖顶端. 图 3(c) 显示了针尖顶端被分子碎片功能化后获得的 STM 形貌图. 图中可见分子外观与典型的酞菁分子三叶草形状明显不同, 这可能妨碍对薄膜中单个分子横向排列的清晰识别. 然而, 突出于分子平面外的中心氧原子在功能化针尖下显得更加明亮, 便于我们估算具有氧原子向上构型的 VOPc 分子数. 通过统计分析多张 STM 形貌图中亮点的数目和总的分子数, 发现分子膜中具有氧原子向上构型的 VOPc 分子多于具有氧原子向下构型的分子, 相对比率约为 3:2. 图 3(d) 对应于图 3(b) 中各分子排布的结构模型. 两种构型的 VOPc 分子均位于底层 CuO 的缺失 Cu-O-Cu 行上.

不考虑中心离子, VOPc 分子组装为了具有 C_6 对称性的有序结构. 相对于衬底, 分子存在两种取向, 互相旋转 $36^\circ \pm 1^\circ$, 如图 3(b), (d) 所示.

继续研究了 VOPc 分子在 $\text{Cu}_5\text{O}_6\text{-c}(6 \times 2)$ 表面的吸附行为. 图 4(a) 给出了沉积约 0.2 MLE VOPc 分子后获得的具有原子分辨率的 STM 图像. 不同于 $\text{CuO}-(2 \times 1)$ 表面, VOPc 分子在 $\text{Cu}_5\text{O}_6\text{-c}(6 \times 2)$ 表面上初始时随机吸附, 且存在两种构型. 在图上叠加 $\text{c}(6 \times 2)$ 晶格可以辨别出氧向上构型和氧向下构型的 VOPc 分子可能分别位于最顶层铜原子的 top 位和 hollow 位上. 据此我们给出了可能的分子吸附模型, 如图 4(b) 所示, 各个分子具有不同的吸附取向. 图 4(c) 是当 VOPc 覆盖度约为 0.6 MLE 时获得的 STM 形貌图. 可见随着 VOPc 覆盖度的增加, 部分区域吸附的分子发生了组装, 形成有序结构, 但其他区域的分子仍保持为无序结构. 图 4(d) 对应于缩小扫描范围获得的 STM 图像, 可以明显分辨出有序结构和无序结构中各个分子的构型. 通过观察图中明亮的中心突起, 发现氧原子向上构型和氧原子向下构型仍在无序结构中共存且数目相差不多, 如图中蓝色和红色圆圈标注所示. 但在有序结构区域, 氧原子向上的构型占主导, 氧原子向下构型仍然存在, 但数量明显减少, 如图中绿色圆圈标注所示.

当 VOPc 分子的覆盖度达到一个单层时, 所有吸附的分子组装为有序分子膜, 具有平行四边形单胞, 如图 5(a) 所示. 图中展示了 $\text{Cu}_5\text{O}_6\text{-c}(6 \times 2)$

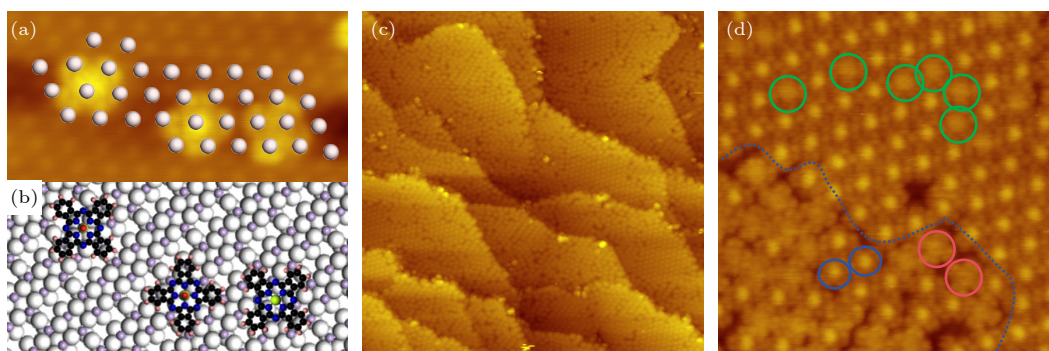


图 4 (a) 0.2 MLE VOPc 分子沉积在 $\text{Cu}_5\text{O}_6\text{-c}(6 \times 2)$ 表面后获得的原子分辨 STM 形貌图 ($10 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$, $U = 1.5 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$); (b) 图 (a) 对应的分子吸附结构模型图; (c) 当覆盖度约为 0.6 MLE 时获得的 STM 形貌图, 可见部分 VOPc 分子组装成了有序结构 ($94 \text{ nm} \times 94 \text{ nm}$, $U = 1.5 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$); (d) 扫描区域缩小后的 STM 图像, 其中有序结构和无序结构用蓝色虚线分隔开, 氧原子向上构型用蓝色圆圈标识, 氧原子向下构型用红色和绿色圆圈标识 ($17 \text{ nm} \times 17 \text{ nm}$, $U = 1.0 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$)

Fig. 4. (a) Atomic resolution STM image recorded on the $\text{Cu}_5\text{O}_6\text{-c}(6 \times 2)$ surface with the VOPc coverage of about 0.2 MLE ($10 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$, $U = 1.5 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$). (b) The possible adsorption model of VOPc corresponding to panel (a). (c) STM topography obtained at the 0.6 MLE coverage ($94 \text{ nm} \times 94 \text{ nm}$, $U = 1.5 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$). (d) Zoomed STM image. Ordered and disordered structures are separated by the blue curve. The blue circles denote the O-up molecules. The red and green circles highlight the O-down molecules ($17 \text{ nm} \times 17 \text{ nm}$, $U = 1.0 \text{ V}$, $I = 0.2 \text{ nA}$).

表面上 VOPc 分子覆盖度约为 0.9 MLE 的 STM 图像, 衬底表面基本被有序分子膜覆盖. 图 5(b) 为在分子膜表面获得的具有亚分子分辨的 STM 图像. 此时, 几乎所有分子呈现出氧原子向上的构型, 说明当自组装行为发生时, 具有氧原子向下构型的 VOPc 分子可以转化为氧原子向上构型的分子. 此事实可能来源于衬底-分子间偶极相互作用和分子间相互作用的结果 [41]. 因氧原子和铜原子的高度以及电负性的差异, $\text{Cu}_5\text{O}_6\text{-c}(6\times 2)$ 结构会存在指向样品内部的偶极矩 [42], 这样因偶极相互作用, 表面吸附的 VOPc 分子在组装后更倾向于采用偶极子向上 (氧原子向上) 的构型. 在图 5(b) 中, 还注意到存在两种分子取向, 二者互相旋转 $42^\circ\pm 1^\circ$. 图 5(c) 给出了可能的分子吸附模型, 所有 VOPc

分子均位于氧化层 $\text{c}(6\times 2)$ 结构的顶层铜原子的顶位, 呈现出平面吸附和氧原子向上的构型, 平行四边形单胞边长分别约为 3.10 nm 和 1.65 nm, 与 STM 测量结果 $((3.15\pm 0.05)\text{ nm}$ 和 $(1.60\pm 0.05)\text{ nm})$ 一致.

之前的研究表明当少量铈原子沉积在 $\text{Cu}_5\text{O}_6\text{-c}(6\times 2)$ 表面上时, 部分表面区域会转变为 $\text{CuO-(2}\times 1)$ 结构 [24]. 为此, 在两种氧化结构共存的表面沉积了 VOPc 分子, 并研究了其组装行为. 图 6(a) 显示了在 $\text{Cu}_5\text{O}_6\text{-c}(6\times 2)$ 表面沉积约 0.2 MLE 铈原子并吸附约 1.1 MLE VOPc 分子后获得的 STM 形貌图. 图中存在两种不同的组装膜, 有明显亮点突起并规则排列的区域对应着 $\text{Cu}_5\text{O}_6\text{-c}(6\times 2)$ 结构, 而相对平整的区域为 $\text{CuO-(2}\times 1)$ 结构. 以上实

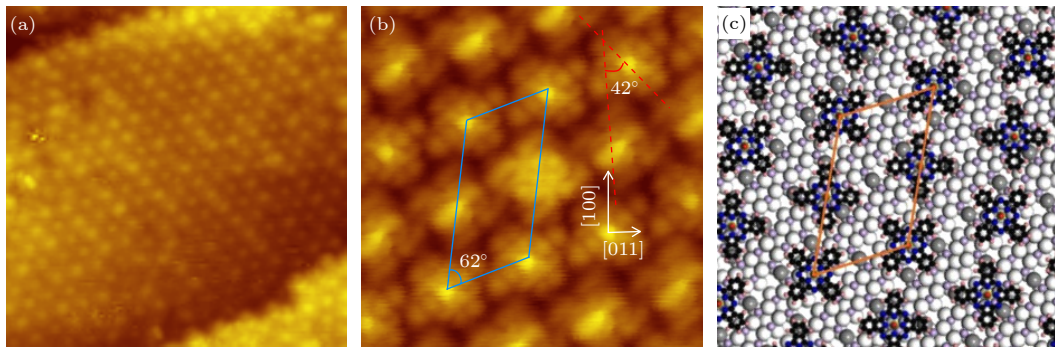


图 5 (a) 0.9 MLE VOPc 分子沉积在 $\text{Cu}_5\text{O}_6\text{-c}(6\times 2)$ 表面后获得的 STM 形貌图 ($24\text{ nm}\times 24\text{ nm}$, $U=2.5\text{ V}$, $I=0.2\text{ nA}$); (b) 当覆盖度约为一个单层时获得的具有亚分子分辨的 STM 图像 ($6.4\text{ nm}\times 6.4\text{ nm}$, $U=0.5\text{ V}$, $I=0.2\text{ nA}$), 平行四边形单胞用蓝线表示, 相邻两分子取向的夹角约为 42° ; (c) 图 (b) 对应的分子组装结构模型图, 结构单胞用橙色四边形表示

Fig. 5. (a) STM image recorded on the $\text{Cu}_5\text{O}_6\text{-c}(6\times 2)$ surface with the VOPc coverage of about 0.9 MLE ($24\text{ nm}\times 24\text{ nm}$, $U=2.5\text{ V}$, $I=0.2\text{ nA}$). (b) The submolecular resolution STM topography obtained at the coverage of about 1.0 MLE ($6.4\text{ nm}\times 6.4\text{ nm}$, $U=0.5\text{ V}$, $I=0.2\text{ nA}$). The blue parallelogram indicates the unit cell of the molecular membrane. The angle between the orientations of two adjacent molecules is about 42° as denoted. (c) Proposed structure model of the VOPc assembly. The unit cell is indicated by an orange parallelogram.

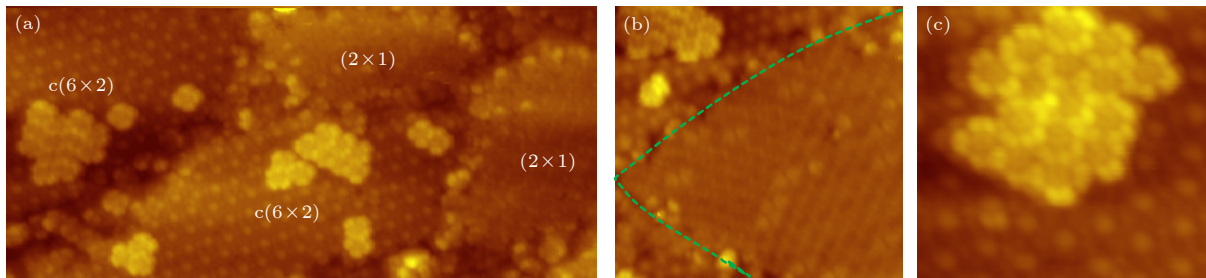


图 6 (a) 在 $\text{Cu}_5\text{O}_6\text{-c}(6\times 2)$ 表面上沉积约 0.2 MLE 铈原子并吸附约 1.1 MLE VOPc 分子后获得的 STM 形貌图 ($47\text{ nm}\times 22\text{ nm}$, $U=2.0\text{ V}$, $I=0.2\text{ nA}$), 图中存在两种不同的组装结构; (b) 扫描区域缩小后获得的 STM 图像 ($26\text{ nm}\times 24\text{ nm}$, $U=2.0\text{ V}$, $I=0.2\text{ nA}$), 两种不同的组装结构用绿色虚线分隔; (c) 在 Cu_5O_6 区域缩小扫描范围后获得的 STM 形貌图 ($15.6\text{ nm}\times 15.6\text{ nm}$, $U=2.0\text{ V}$, $I=0.2\text{ nA}$)

Fig. 6. (a) STM image obtained on the $\text{Cu}_5\text{O}_6\text{-c}(6\times 2)$ surface with about 0.2 MLE Sb deposition and followed 1.1 MLE VOPc adsorption ($47\text{ nm}\times 22\text{ nm}$, $U=2.0\text{ V}$, $I=0.2\text{ nA}$). (b) Zoomed STM image ($26\text{ nm}\times 24\text{ nm}$, $U=2.0\text{ V}$, $I=0.2\text{ nA}$). Two kinds of assembly structures are separated by a green curve. (c) Zoomed STM image obtained on the $\text{Cu}_5\text{O}_6\text{-c}(6\times 2)$ region ($15.6\text{ nm}\times 15.6\text{ nm}$, $U=2.0\text{ V}$, $I=0.2\text{ nA}$).

验事实在放大的 STM 图像中更加明显, 如图 6(b) 中绿色曲线分割所示, 曲线包围的区域对应着 CuO-(2×1) 表面上组装的 VOPc 分子膜, 而之外的区域为 Cu₅O₆-c(6×2) 表面上的分子组装. 另外, 在图 6(a) 和图 6(b) 中, 第 2 层 VOPc 分子开始组装. 我们注意到第 2 层分子优先组装在 Cu₅O₆-c(6×2) 结构担载的分子膜上, CuO-(2×1) 表面并无第 2 层分子存在. 这一点应该与分子层间的偶极相互作用有关, Cu₅O₆-c(6×2) 表面的第 1 层分子膜采用一致的氧原子向上的分子构型, 形成规则排列的偶极子阵列, 利于第 2 层极性 VOPc 分子的吸附和组装. 相反, CuO-(2×1) 表面形成的分子膜中两种构型共存, 偶极矩分布并不一致, 不利于第 2 层极性分子的吸附. 图 6(c) 为在 Cu₅O₆-c(6×2) 区域缩小扫描范围时获得的 STM 形貌图. 可见第 2 层上吸附的 VOPc 分子中心均呈现凹陷特征, 说明因分子层间的偶极-偶极相互作用, 第 2 层分子均采用氧原子向下的吸附构型. 从图 6(c) 可知其组装结构与第 1 层分子的情况类似, 形成具有六重对称性的分子层. 同时, 因第 1 层分子作为脱耦层, 相邻分子间存在因 π - π 分子间相互作用导致的分子轨道重叠.

4 结 论

本文通过低温 STM 研究了 Cu(110) 表面制备的两种氧化层上的分子吸附和组装结构. 结果表明, 不同于 Cu(110) 表面, 初始时 VOPc 分子沉积在 CuO-(2×1) 表面上形成扩展的分子链. 在约一个单层的覆盖度时, VOPc 分子组装成有序的薄膜, 但氧原子向上和向下的构型随机分布. 在 Cu₅O₆-c(6×2) 表面, 初始时 VOPc 分子以两种构型孤立吸附, 而当覆盖度接近一个单层时, 开始组装为具有六重对称性的有序分子薄膜, 此时分子呈现出两种吸附取向且主要采用氧原子向上的构型. 还研究了 VOPc 分子在两种氧化结构共存表面的吸附行为, 结果发现第 2 层 VOPc 分子更倾向于吸附在 Cu₅O₆-c(6×2) 结构担载的分子膜上, 且所有分子的构型表现为氧原子向下, 这主要与分子层间的偶极相互作用有关. 本研究揭示了贵金属表面的氧化层在改变功能分子吸附行为和组装结构方面的作用, 其将可能影响基于分子薄膜构筑的分子器件的性能.

参考文献

- [1] Salehi A, Fu X, Shin D H, So F 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1808803
- [2] Huang Y, Hsiang E L, Deng M Y, Wu S T 2020 *Light Sci. Appl.* **9** 105
- [3] Park J W, Shin D C, Park S H 2011 *Semicond. Sci. Technol.* **26** 034002
- [4] Lakshminarayana A N, Ong A, Chi C 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 3551
- [5] Chase D T, Fix A G, Kang S J, Rose B D, Weber C D, Zhong Y, Zakharov L N, Loneragan M C, Nuckolls C, Haley M M 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 10349
- [6] Yan Y, Zhao Y, Liu Y 2022 *J. Polym. Sci.* **60** 311
- [7] Brabec C J, Distler A, Du X, Egelhaaf H J, Hauch J, Heumüller T, Li N 2020 *Adv. Eng. Mater.* **10** 2001864
- [8] Wang Z, Gao K, Kan Y, Zhang M, Qiu C, Zhu L, Zhao Z, Peng X, Feng W, Qian Z, Gu X, Jen A K Y, Tang B Z, Cao Y, Zhang Y, Liu F 2021 *Nat. Commun.* **12** 332
- [9] Gao K, Zhu Z, Xu B, Jo S B, Kan Y, Peng X, Jen A K Y 2017 *Adv. Mater.* **29** 1703980
- [10] Hofmann O T, Zojer E, Hörmann L, Jeindl A, Maurer R J 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 8132
- [11] Street R A 2016 *Adv. Mater.* **28** 3814
- [12] Li P, Lu Z H 2021 *Small Sci.* **1** 2000015
- [13] Shen Q, Sun X, Chen X, Li R, Li X, Chen S 2023 *Device* **1** 100061
- [14] He D, Qiao J, Zhang L, Wang J, Lan T, Qian J, Li Y, Shi Y, Chai Y, Lan W, Ono L K, Qi Y, Xu J, Ji W, Wang X 2017 *Sci. Adv.* **3** e1701186
- [15] Yang F, Cheng S, Zhang X, Ren X, Li R, Dong H, Hu W 2018 *Adv. Mater.* **30** 1702415
- [16] Jin E, Geng K, Fu S, Yang S, Kanlayakan N, Addicoat M A, Kungwan N, Geurs J, Xu H, Bonn M, Wang H I, Smet J, Kowalczyk T, Jiang D 2021 *Chem* **7** 3309
- [17] Dou L, Wong A B, Yu Y, Lai M, Kornienko N, Eaton S W, Fu A, Bischak C G, Ma J, Ding T, Ginsberg N S, Wang L, Alivisatos A P, Yang P 2015 *Science* **349** 1518
- [18] Xiong P, Wu Y, Liu Y, Ma R, Sasaki T, Wang X, Zhu J 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 4834
- [19] Coppède N, Bonini E, Mezzadri F, Tarabella G, Ranzieri P, Barba L, Arrighetti G, Lutterotti L, Iannotta, S 2016 *Org. Electron.* **32** 15
- [20] Sun C, Ran X, Wang X, Cheng Z, Wu Q, Cai S, Gu L, Gan N, Shi H, An Z, Shi H, Huang W 2018 *J. Phys. Chem. Lett.* **9** 335
- [21] Xie W, Wang X, Xu J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 17580
- [22] Paes L W C, Suarez J A, Márquez A M, Cruz A G B d, Sanz J F 2019 *Theor. Chem. Acc.* **138** 88
- [23] Kolotovska V, Friedrich M, Zahn D R T, Salvan G 2006 *J. Cryst.* **291** 166
- [24] Zhong Y, Huang M, Huang G, Lu S, Guo Q, Yu Y 2021 *Vacuum* **186** 110036
- [25] Lu S, Huang M, Qin Z, Yu Y, Guo Q, Cao G 2018 *Nanotechnology* **29** 315301
- [26] Mattioli G, Filippone F, Bonapasta A A 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2757
- [27] Zhang Q, Wang D, Xu J, Cao J, Sun J, Wang M 2003 *Mater. Chem. Phys.* **82** 525
- [28] Zhu H, Song H, Zhao W, Peng Z, Liu D, Di B, Xing L, Chen H, Huang Z C, Wang Y, Wu K 2019 *J. Phys. Chem. C* **23** 17390
- [29] Malavolti L, Briganti M, Hänze M, Serrano G, Cimatti I, McMurtrie G, Otero E, Ohresser P, Totti F, Mannini M, Sessoli R, Loth S 2018 *Nano Lett.* **18** 7955
- [30] Liu Y, Ma L, Shen C, Wang X, Zhou X, Zhao Z, Xu A 2019

- Chin. J. Catal.* **40** 168
- [31] Wang H, Song D, Yang J, Yu B, Geng Y, Yan D 2007 *Appl. Phys. Lett.* **90** 253510
- [32] Barlow D E, Hipps K W 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 5993
- [33] Niu T, Zhang J, Chen W 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 4151
- [34] Eguchi K, Takagi Y, Nakagawa T, Yokoyama T 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 22843
- [35] Adler H, Paszkiewicz M, Uihlein J, Polek M, Ovsyannikov R, Basova T V, Chassé T, Peisert H 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 8755
- [36] Rochford L A, Ramadan A J, Woodruff D P, Heutz S, Jones T S 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 29747
- [37] Wang Y F, Kröger J, Berndt R, Vázquez H, Brandbyge M, Paulsson M 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 176802
- [38] Zhang J, Wang Z, Niu T, Li Z, Chen W 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 113506
- [39] Niu T, Zhou M, Zhang J, Feng Y, Chen W 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 1013
- [40] Guillelot L, Bobrov K 2011 *Phys. Rev. B* **83** 075409
- [41] Fukagawa H, Hosoumi S, Yamane H, Kera S, Ueno N 2011 *Phys. Rev. B* **83** 085304
- [42] Duan X, Warschkow O, Soon A, Delley B, Stampfl C 2010 *Phys. Rev. B* **81** 075430

Adsorption configuration and assembly structure of vanadyl phthalocyanine molecule on copper oxide layer^{*}

Peng Lan-Qin Li Xiao-Yu Xing Yun Zhao Han

Deng Yan-Tao Yu Ying-Hui[†]

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

(Received 7 January 2024; revised manuscript received 9 May 2024)

Abstract

In recent years, regulating organic functional molecule has gradually received much attention in the field of materials due to its significant contribution in improving the charge carrier mobility of nanometer optoelectronic device. Molecular configuration and assembly structure of vanadyl phthalocyanine (VOPc) are systemically investigated on pristine and oxidized Cu(110) surface by using low temperature scanning tunneling microscopy. In the initial deposition stage, two molecular adsorption configurations, referring to O-up and O-down, are randomly distributed on the pristine Cu(110) surface. By oxidizing Cu(110) at different oxygen atmospheres and substrate temperatures, two different copper oxide structures are obtained, i.e. CuO-(2×1) and Cu₅O₆-c(6×2). The VOPc molecules are then deposited on both surfaces via thermal evaporation. For the CuO-(2×1) surface, contrastly, extended molecular chains form in the initial adsorption and subsequently the VOPc molecules assemble into an ordered molecular film involving both configurations. The VOPc molecules shows two packing orientations with a rotation angle of about 36° relative to each other. On Cu₅O₆-c(6×2), the O-down and O-up molecules are isolatedly adsorbed at the initial coverage. As the coverage increases, molecular assembly film gradually forms a parallelogram-shaped unit cell that involves only the O-up molecules. The molecular film exhibits two distinct molecular orientations with a rotation angle of about 42° relative to each other. The dipole-dipole interaction drives the configuration transition from the O-up configuration to O-down configuration. The O-down VOPc molecules of the second layer tend to be adsorbed on the molecular membrane supported by the Cu₅O₆-c(6×2) surface. The dipole-dipole interaction between neighboring molecular layers may be responsible for the preferable adsorption of the second-layered molecules. This study suggests the importance of surface oxidization in modifying configurations and orbital distributions of adsorbed molecules that can affect the charge transport in molecular films during fabricating electronic devices.

Keywords: vanadyl phthalocyanine, copper oxide layer, scanning tunneling microscopy, molecular assembly

PACS: 07.79.Cz, 68.35.B-, 68.47.Gh

DOI: 10.7498/aps.73.20240043

^{*} 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

铜氧化层上钒氧酞菁分子的吸附构型及组装结构

彭兰沁 李小雨 幸运 赵涵 邓炎滔 于迎辉

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

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 120704 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240043

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240043>

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>

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>

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>

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>

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>