

tetracene 分子在 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面的吸附结构 及其电子态研究*

窦卫东^{1,2)} 黄 寒¹⁾ 张寒洁¹⁾ 宋 飞¹⁾ 李海洋¹⁾ 何丕模¹⁾ 鲍世宁^{1)†} 陈 桥³⁾ 周午纵³⁾

1) 浙江大学物理系 杭州 310027)

2) 绍兴文理学院物理与电子信息系 绍兴 312000)

3) 圣安德鲁斯大学联合化学学院 英国)

(2006 年 10 月 13 日收到, 2006 年 12 月 13 日收到修改稿)

利用紫外光电子能谱(UPS)、角分辨紫外光电子能谱(ARUPS)和扫描隧道显微镜(STM)等方法研究了 tetracene 分子在 $Ru(10\bar{1}0)$ 表面上吸附的电子态、吸附位置和吸附取向. UPS 实验显示,与 tetracene 分子有关的光电子谱峰在费米能级以下 2.1, 3.5, 4.8, 6.0, 7.1 和 9.2 eV 处; ARUPS 结果表明, tetracene 分子的分子平面基本平行于衬底表面; 从 STM 图像中可以看到 tetracene 分子的长轴沿 $[0001]$ 和 $[\bar{1}210]$ 两个晶向. 基于密度泛函理论的从头计算证实了上述结论. 当分子长轴沿 $[0001]$ 晶向时, 分子中心位置在衬底表面的“短桥位”上, 当分子长轴沿 $[\bar{1}210]$ 晶向时, 分子中心位置在衬底表面的“四原子中心空位”上.

关键词: tetracene 分子, $Ru(10\bar{1}0)$ 表面, 吸附结构, 吸附电子态

PACC: 8265, 6820, 8230

1. 引 言

在过去的几年里, 有机半导体作为以 Si 和 Ge 为代表的常规半导体材料可能的替代材料受到了工业界的广泛关注, 并极大的激励了基础领域对有机半导体的研究. 对有机薄膜的生长特性^[1-3], 有机分子的吸附特性^[4-6]和扩散特性^[7]、电荷输运特性^[8]等方面的研究受到了人们广泛的关注. 另外有机半导体材料还具有良好的光电特性, 在太阳能电池^[9]、有机光电器件方面^[10]有潜在的应用. 在有机半导体工业中, 有两类有机材料受到广泛关注, 一类是有机聚合物高分子材料, 另一类是分子量较小的有机小分子材料, 如 perylene, pentacene, coronene, perylenetetracarboxylic dianhydride(PTCDA)等. 上述几种有机小分子都具有平面结构, 由这些分子形成的材料在光学特性及电子输运方面都表现出了强烈的各向异性. 在有机场效应管(OFET)^[11]、有机发光器件(OLED)^[12]、光探测器^[13]、有机激光器件^[14, 15]等领域有潜在应用空间. 这些有机器件的性能在很大程度上依赖于有机-无机之间的界面

特性. 研究有机-无机之间的界面特性对于新型电子器件的生产具有指导性的意义, 而界面处有机薄膜的结构是影响有机-无机之间界面特性的主要因素.

tetracene 是具有近似矩形结构的芳香族分子, 组成分子的四个苯环处在同一个平面内. tetracene 分子的结构有利其在基底上形成有序吸附. 目前, 已发现 tetracene 分子在多种晶体表面的有序吸附结构. 如在 $Ag(110)$ ^[16], $Cu(110)$ ^[17], $Si(100)(2 \times 1)$ ^[18] 表面等. 有机分子的吸附结构受到吸附分子间及吸附分子与基底之间相互作用的影响. 吸附分子间的相互作用力为较弱的范德瓦尔斯力, 而分子与基底之间的相互作用由更强的化学键提供. 有机分子与金属之间的强相互作用是决定有机分子吸附结构和热稳定性的主要因素, 从而影响有机半导体器件的性能. 通过对 tetracene 分子在一个较活泼的金属表面上吸附的研究, 可以得到更多的有关有机-无机之间相互作用的信息. Ru 是一种较活泼的金属. 先前对 perylene 分子在 $Ru(0001)$ 晶面上的研究, 获得了一系列有关相互作用方面的信息^[19]. $Ru(10\bar{1}0)$ 晶面相对于 $Ru(0001)$ 晶面来说对称性更低, 更易于判断

* 国家自然科学基金(10674118 和 60506019)资助的课题.

† E-mail: phybao@ dial. zju. edu. cn

分子的吸附取向,因此可以获得更多有关吸附结构与电子态方面的定量信息. 本文将从实验和理论两个方面研究 Ru(10 $\bar{1}0$) 晶面上 tetracene 分子从亚单层到多层吸附时结构与电子态.

2. 实 验

为了准确地分析 tetracene 分子在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面的吸附结构及其电子态,我们采用 UPS, ARUPS 结合 STM 测量技术. 所有测量均在超高真空环境下进行. 其中, UPS 和 ARUPS 在 VGRADE-400 型角分辨电子能谱仪中进行,该系统本底气压低于 2×10^{-8} Pa. 该装置已在相关文献中作过详细介绍^[20]. UPS 的能量分辨率 0.05 eV, 在本实验中足以分辨基底的 4d 电子能带以及 tetracene 分子在测量的能量范围内的能级,从而准确地确定它们的谱峰位置. 通过旋转装配在该真空系统中的能量分析器和样品,可以进行 ARUPS 测量. tetracene 分子的吸附 STM 图是在另一套超高真空系统(Omicron GmbH)中进行的,其本底气压优于 1×10^{-8} Pa, 采用恒定电流模式扫描获得 tetracene 分子的 STM 图像. 这套装置已在相关文献中作过详细介绍^[16]. 为获得清洁有序的 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面,对该表面进行多次氩离子轰击(2000 eV, 20 min)和高温退火(1100 K)循环处理,样品的清洁有序度通过光电子能谱和低能电子衍射(LEED)进行检验. 粉末状的有机材料(Sigma 99%)被装进用钼片制成的舟形蒸发源中,并在温度为 380 K 下经过一整夜加热处理,使之进一步净化. 实验中, tetracene 蒸发温度为 410 K,以 0.5 ML/min 的沉积速率沉积到处于室温状态的 Ru 样品上. 样品的温度由固定在样品架上的热电偶测定.

3. 结果与讨论

经过数次氩离子轰击和退火的循环处理后, Ru(10 $\bar{1}0$) 表面已完全清洁干净,此时 LEED 图像清晰可见. 随着 tetracene 分子沉积量的增加, LEED 图像中明亮的整数点逐渐变暗,当有机分子沉积到一个单层时(1 ML)时,整数点完全消失. 当基底温度升高到 500 K,随着 tetracene 分子的脱附,整数点重新清晰可见. 在有机分子沉积和衬底加热的过程中没有发现分数点的出现. 实验表明 tetracene 分子在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上没有形成长程有序结构,至少 tetracene

分子在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上不易形成长程有序结构.

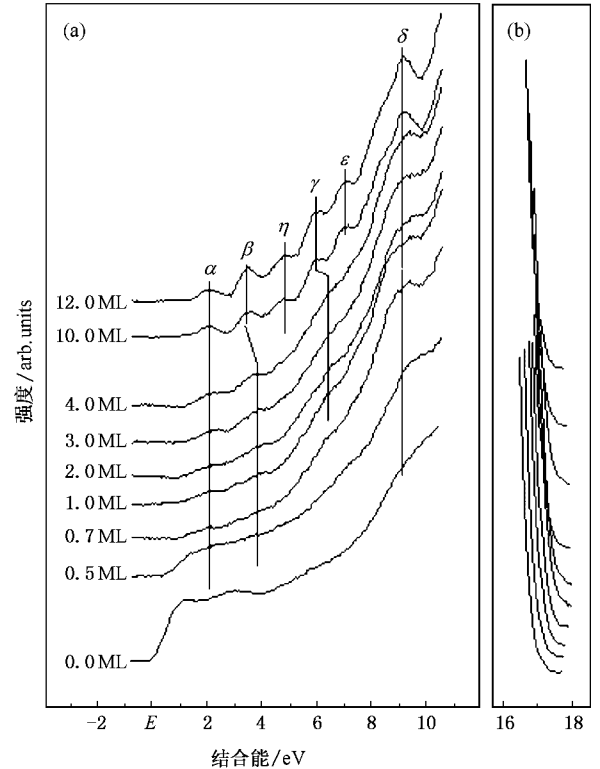


图1 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上不同 tetracene 覆盖度的紫外光电子能谱

图1展示了 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上不同 tetracene 覆盖度的紫外光电子能谱(UPS),紫外光与样品表面法线成 30° 角入射,在样品法线方向接受光电子. 图1(a)中实线所示的 UPS 谱线,对应 tetracene 的覆盖度分别为 0.0, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 10.0 和 12.0 单层. 覆盖度为 0.0 单层的谱线即为干净 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面的谱线,其陡峭的费米边和位于费米能级以下 3.0 eV 以内的电子结构体现了 Ru 金属的价带特征. Korringa-Kohn-Rostocker 多极散射理论计算表明,结合能为 0.5 eV 的谱峰来自 Ru 金属的 d 电子能带,而结合能为 2.0 eV 的谱峰为 d 能带与 sp 能带共同的贡献. 随着有机分子覆盖度的增加,费米边附近的谱峰强度逐渐减弱,在结合能较低的位置上出现了四个谱峰,它们分别位于费米能级以下 2.1, 3.8, 6.5 和 9.4 eV 处(图中以 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 标志). 随着覆盖度的增加,四个谱峰的位置逐渐向低结合能方向移动,尤其 β, γ 两个峰的位置移动最为明显. 相对于单层而言,多层 tetracene 分子轨道受衬底的影响较小. 单层和多层时, β, γ 两个谱峰位置的差异表明这两个谱峰所联系的分子轨道在界面处与 Ru

衬底 d 带之间存在强烈相互作用. 当 tetracene 分子单层吸附时, β, γ 谱峰的结合能相对较高, 这说明界面处, 有机分子与基底之间的电子轨道重组. 有机分子与基底之间的电荷转移, 导致了分子的极化^[21]. 随着有机分子覆盖度的进一步增加, UPS 谱线上又出现另外两个谱峰(图中以 ϵ 和 η 为标志). 当覆盖度达到 10 ML 以上时, 在结合能小于 14 eV 的范围内 UPS 光谱上总共可看到六个明显的谱峰, 它们分别位于费米能级以下 2.1, 3.5, 4.8, 6.0, 7.1 和 9.2 eV 处, 反映了受衬底影响较小的 tetracene 分子的轨道能级.

图 1(b) 显示了紫光电子能谱中二次电子截止位置随 tetracene 分子覆盖度改变的变化. 当覆盖度为 0.0, 0.5, 0.7, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 10.0 及 12.0 单层 (ML) 时, 对应的截止位置分别为 17.0, 17.2, 17.4, 17.5, 17.6, 17.5, 17.4, 17.3 及 17.3 eV. 功函数可由下面方程获得:

$$\phi = h\nu - (E_{\text{cut}} - E_f), \quad (1)$$

其中, ϕ 为功函数, $h\nu = 21.2$ eV 为紫外光子能量 (He I), E_f 为费米能级 (此处取 $E_f = 0$), E_{cut} 为二次电子截止位置对应的能量. 由方程 (1) 计算得到在上述覆盖度时对应的功函数分别为 4.2, 4.1, 3.9, 3.7, 3.6, 3.8, 3.9 和 3.9 eV. 当覆盖度小于一个单层 (1 ML) 时, 功函数随覆盖度的增加逐渐减小. 这正是由于 Ru 衬底上 tetracene 分子的极化所致. 功函数最小时对应的覆盖度刚好为一个单层. 随着覆盖度的进一步增加, 功函数数值有所增加. 多层时的功函数数值对应的是有机材料本身的功函数数值. tetracene 分子在 Ru 衬底上, 功函数随覆盖度的变化符合“有机-金属”界面上功函数变化的典型规律.

依靠现代的数值理论计算 (algebraic diagrammatic construction, ADC(3))^[22] 不仅可以精确地计算气相 tetracene 分子的轨道能量、对称性, 同时还能计算这些轨道的光电离截面大小. 表 1 列出了结合能小于 14.0 eV 时, 理论计算所获得的 tetracene 分子轨道信息以及实验获得的单层和多层吸附时光电子谱峰的位置. 表中“气相”指的是 tetracene 分子处于气相时的能级位置, 数据来自文献 [22]; “理论”指的是 DFT 理论计算结果; “单层”和“多层”指的是 tetracene 分子吸附到 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面时的覆盖度; “单层”和“多层”的数据均为 UPS 实验所得. UPS 实验所得的数据是相对于费米能级的. 表 1 中“单层”和“多层”数据的第一列直接来自于实验 (数据根据图 1 所

得), 它们是相对费米能级的; 第二列用功函数进行修正, 它们是相对真空能级的. tetracene 分子在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面上, 不同覆盖度时的功函数不同, 因而, 单层覆盖和多层覆盖时用了不同的功函数修正, 相应功函数数值根据单层和多层时 UPS 谱中的截止电位位置确定 (见图 1(b)). 理论计算显示 tetracene 分子在结合能为 6.9, 8.3, 8.6, 9.6, 9.7, 9.9, 10.2, 11.2, 12.0, 13.3 和 14.2 eV 处有光电子发射峰. 其中 6.9, 8.3, 9.6, 10.2, 11.2, 12.0, 13.3 和 14.2 eV 处的几个峰具有较高的强度. 6.9 eV 处的峰对应最高占据态轨道 (HOMO). 由于在它附近没有其他电子态, 因此 HOMO 轨道可以清晰分辨. 表 1 列出的实验谱峰能量位置分别加上了单层和多层时的功函数数值 (3.6 和 3.9 eV). $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ 和 η 谱峰对应的是气相 tetracene 分子 6.9, 8.3, 8.6, 10.2, 11.0 和 13.1 eV 处的轨道, 它们的轨道类型和对称性可以通过与理论计算的结果进行比较得出.

为了确定 tetracene 分子在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面的吸附结构, 角分辨紫外光电子能谱 (ARUPS) 采集自单层 tetracene 分子覆盖情况下的 Ru 样品表面. 光电子出射方向与样品表面法向的夹角为 30°, 通过旋转样品和分析器, 改变入射角 (入射紫外光与样品法线之间的夹角). 在图 2(a) 中, 自下而上谱线对应的入射角分别为 0°, 10°, 20°, 30°, 40°, 50°, 60°. 比较不同入射角情况下的谱峰的强度的变化, 发现有两种变化趋势. 一方面, α, β 两谱峰的强度随着紫外光的入射角增大而逐渐减小, 另一方面, γ, δ 两谱峰的强度随紫外光入射角的增大而增大. 用功函数修正后, α, β 两个峰相对应的是真空能级分别为 6.9 和 8.5 eV 的分子轨道. 通过与理论计算所得到的 tetracene 分子轨道的对照, 可确定 α, β 两个谱峰主要来自 C—C 键的 π 型轨道的贡献. α 谱峰对应的轨道就是具有 a_u 对称性的 HOMO 轨道, 而 β 峰对应的轨道具有 a_u, b_{1u}, b_{2g} 对称性, 但主要为 a_u 对称. γ 和 δ 两谱峰 (用功函数修正后对应能量为 10.2, 13.3 eV) 分别主要来自 σ 型的两个轨道, 具有 a_g, b_{2u} 对称性. α, β, γ 和 δ 谱峰所对应的轨道的电子云分布如图 2(b) 所示. 光电跃迁矩阵元为 $\langle \phi_f | A \cdot p | \phi_i \rangle$, 其中, ϕ_i 为初态波函数, ϕ_f 为末态波函数, A 为入射光电矢量, p 为分子偶极矩. 实验中所使用的紫外光源为非偏振光, 若 tetracene 分子平面平行于 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面, 根据分子轨道对称性, 当紫外光以垂直方向入射时 (入射角为 0°), a_u 对称性的轨道具有相对较大

的光电跃迁矩. 因而由这些轨道组成的谱峰在 0° 入射角时具有较大的谱峰强度. 与此相反, a_g 对称性的轨道此种情况下具有较小的跃迁矩, 因而对应的谱峰的强度相对较弱. 当紫外光的入射角增大时, 前

者的光电跃迁矩随之减小, 而后者的光电跃迁矩随之增大. 角分辨紫光电子谱的结果显示, tetracene 分子在 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上吸附时, 其分子平面应该与样品表面平行.

表 1 tetracene 分子轨道能级的实验和理论结果

能级	能量/eV	化学键类型	对称性	单层/eV		多层/eV		气相/eV
1	-5.12203	π	a_u	2.1	5.7	2.1	6	6.9
2	-6.6077	π	b_{3g}					
3	-6.70426	π	b_{1u}					
4	-7.77811	π	a_u	3.8	7.4	3.5	7.4	8.3
5	-8.0463	π	b_{2g}					
6	-8.53645	π	b_{3g}			4.8	8.7	8.6
7	-9.05923	σ	a_g					
8	-9.39896	σ	b_{1g}					9.6
9	-9.40358	σ	b_{3u}					
10	-9.45173	π	b_{1u}					
11	-10.1519	σ	a_g	6.5	10.1	6	9.9	10.2
12	-10.2114	σ	b_{2u}					
13	-10.5416	π	b_{2g}					10.8
14	-11.149	σ	b_{3u}			7.1	11	11
15	-11.245	π	b_{1u}					11.2
16	-11.4017	σ	b_{3u}					
17	-11.5304	σ	b_{1g}					11.5
18	-11.6122	σ	b_{1g}					
19	-11.8121	σ	b_{2u}					12
20	-12.3167	σ	a_g					
21	-12.4992	σ	b_{1g}					
22	-12.6026	σ	b_{2u}					12.5
23	-12.617	σ	a_g	9.4	13	9.2	13.1	13.1-13.6
24	-13.7248	σ	b_{2u}					
25	-13.73	σ	b_{3u}					14

tetracene 分子具有 D_{2h} 对称性, 当它吸附到金属表面上时, 由于其分子平面平行于样品表面, 因此沿与分子表面相垂直的二重旋转轴(C_2)以及包含此轴的对称面的对称性得以保留, 但与此二重旋转轴垂直的其他 C_2 轴以及 σ_h 对称面受到了约束, 对称性不再保持, 所以此时 tetracene 分子的对称性降低. 在 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上, tetracene 分子在沿[0001]及[1 $\bar{2}10$]两个方向上可能具有最高的 C_{2v} 对称性. 可以预测 tetracene 分子将主要沿这两个方向吸附. 然而 ARUPS 实验不能提供有效的证据. 图 3 是近一个单层覆盖度的 Ru(10 $\bar{1}0$)表面上获得的扫描隧道

电镜图 (STM). STM 图证实了我们的预测. 由图 3 可见, 吸附分子的长主轴主要沿[0001]和[1 $\bar{2}10$]两个方向, 沿这两个方向吸附的分子在数量上接近相等. 沿其他晶向上也有分子吸附, 但数量极少, 比例小于 1%. 虽然 tetracene 分子主要在两个方向吸附, 但是总体上呈无序状态, 这也进一步验证了我们 LEED 实验所获得的结论.

有机分子沿上述两个主要的吸附方向, 在每个方向都有四个可能的吸附位置, 分别为四原子中心空位 (hollow site)、短桥位 (short-bridge site)、长桥位 (long-bridge site) 和顶位 (top site). 如图 4(a) 所示, 沿

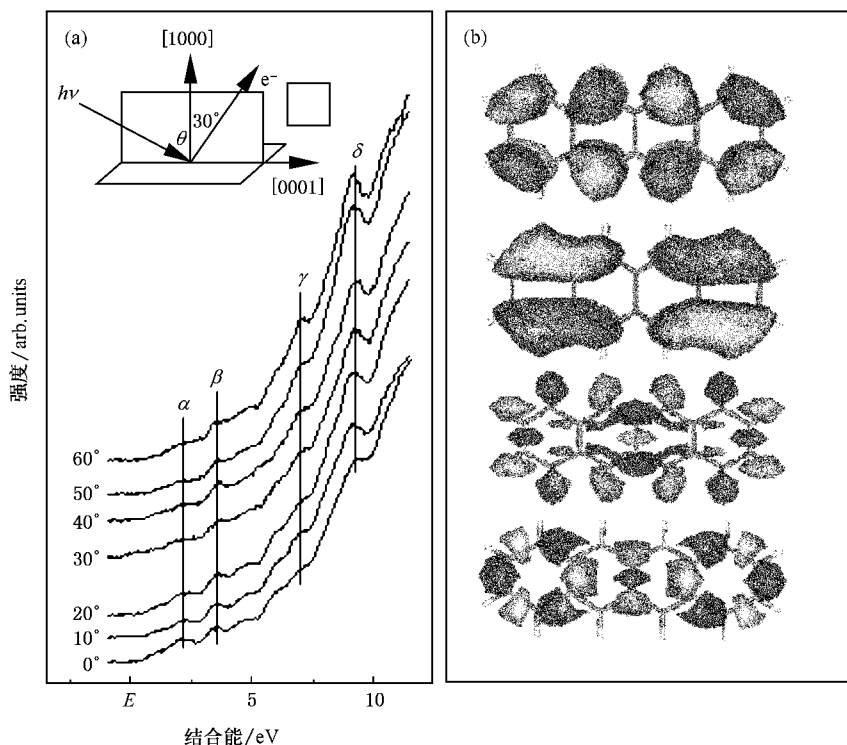


图2 (a)单层 tetracene 分子覆盖情况下的角分辨紫外光电子能谱 (b) α , β , γ 和 δ 谱峰所对应的轨道的电子云分布

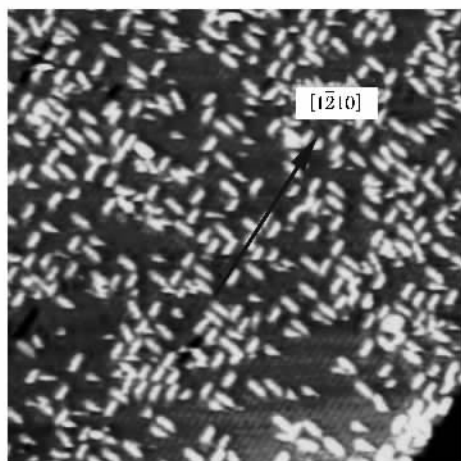


图3 近一个单层覆盖度的扫描隧道电镜图

[0001]方向,分别记为 $s-1$, $s-2$, $s-3$ 和 $s-4$ 位,沿 $[\bar{1}210]$ 方向,分别记为 $s-5$, $s-6$, $s-7$ 和 $s-8$ 位.这八种可能的吸附位置可能对应不同的吸附能,即不同的吸附稳定性.为了确定哪一种吸附位置最具稳定性,我们分别以 $s-1$ 至 $s-8$ 这八种吸附位置为初始结构进行结构优化.考虑到计算时间以及精确度,我们采用了 cluster 模型,该模型在 Cu, Ni 等金属表面有广泛的应用^[23].对于 $s-1$ 至 $s-4$ 采用了两层衬底的

cluster 结构,第一层(与 tetracene 分子最接近的一层)为 (4×4) 共 16 个 Ru 原子,第二层为 (3×3) 结构.对于 $s-5$ 至 $s-8$ 也采用两层衬底的 cluster 结构,第一层为 (3×6) 结构,第二层为 (2×5) 结构.我们使用集成在 Gaussian03 软件包^[24]中的密度泛函方法进行结构优化,寻找总能最小的结构.计算中采用了混合了 Hartree-Fock 交换作用及 DFT 交换-关联作用的 B3LYP 杂化泛函^[25](B3 指 Becke 型^[26]的三参量泛函,关联势采用 Lee-Yang-Parr 型关联泛函^[27]).基函数采用广泛使用的 LanL2MB 基组,对于周期表中第一行的原子采用三个高斯函数描述 Slater 型轨道 (STO-3G^[28, 29])对于 Na-Bi 原子采用 Los Alamos 有效核势 (ECP) 加 MBS^[30].

表 2 展示了优化后的结构数据.优化结果显示, tetracene 分子以近似“平躺”方式吸附在基底上,分子平面有轻微弯曲,这是由于 tetracene 分子的各个 C 原子位置不对等而导致与基底 Ru 原子之间的作用力有轻微的强弱差别造成的.计算结果显示,沿 [0001] 晶向, $s-2$ 结构的能量最低;沿 $[\bar{1}210]$ 晶向,则 $s-7$ 结构的能量最低.据此,可以断定 tetracene 分子沿 [0001] 方向吸附在“短桥位”,而沿 $[\bar{1}210]$ 方向吸附在“四原子中心空位”.优化结果同时显示:

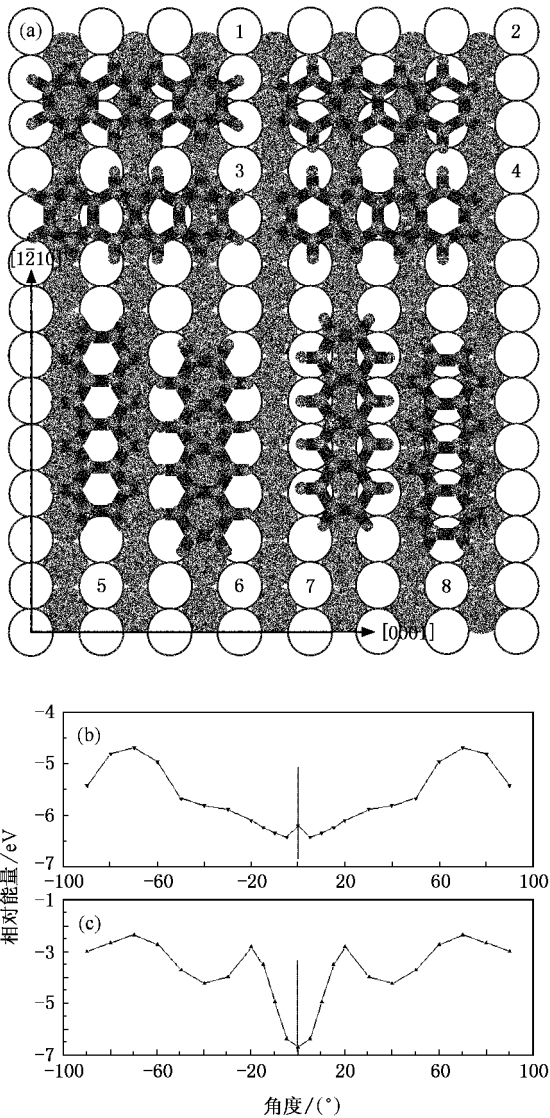


图4 (a) tetracene 分子吸附示意图 (b) 和 (c) tetracene 分子长轴与 $[0001]$ 及 $[\bar{1}210]$ 晶向成不同角度时的单点能

tetracene 分子平面与基底第一层 Ru 原子之间的距离, 对于 s-3 结构为 3.0\AA , 对于 s-1, s-2, s-4 结构为 2.2\AA , 对于 s-5, s-6, s-7 结构为 2.5\AA , 对于 s-8 结构为 2.8\AA . 在能量最低的 s-2 和 s-7 结构中, tetracene 分子平面与基底第一层 Ru 原子之间的距离都比较小, 较小的间距, 就有较大的轨道重叠和较强的相互作用.

表2 通过理论优化计算获得的吸附结构参数

	s-1	s-2	s-3	s-4	s-5	s-6	s-7	s-8
d_{s-a}	2.2	2.2	3.0	2.2	2.5	2.5	2.5	2.8
E	1.50	0	3.60	3.50	0.95	0.85	0	1.50

tetracene 分子主要沿两个晶向吸附的原因可归

咎于吸附分子与基底之间较强的相互作用. 当 tetracene 分子吸附在“短桥位”和“四原子中心空位”时, 我们用密度泛函方法分别计算了分子长轴在与基底平行的平面内转动的吸附势能 (PES). PES 计算采用前面提到过的模型、泛函以及基函数. 我们分别计算了不同情况下的单点能, 在夹角为 0° — 20° 之间以 5° 间隔为步长, 在 20° — 100° 之间以 10° 间隔为步长. 从图 4 (b) 和 (c) 中可看出 0° 附近吸附势能最低, 也就是说 tetracene 分子在 $[0001]$ 和 $[\bar{1}210]$ 方向具有最小的吸附势能, 或者说 tetracene 分子在这两个方向上的结构最稳定. 这与我们从 STM 图获得的结论是相同的.

为了获得 tetracene 在 Ru(10 $\bar{1}0$) 表面吸附时的热稳定性信息, 图 5 记录了基底温度由 300K 到 500K 变化时, UPS 谱峰的变化情况. 测量时, tetracene 的覆盖度为 10 ML, 紫外光以 30° 角入射, 在样品表面垂直方向上接受电子. 结果显示, 温度在 400 K 以下时各谱峰的强度没有明显的变化, 由此可见在 400 K 以下有机分子能够稳定吸附. 但当温度高于 400 K 时, 各谱峰的强度出现明显的下降, 显然是由于 tetracene 分子在受热情况下从样品表面脱附造成的. 当温度达到 450 K 时, α , β , ϵ , γ , η 等谱峰的已基本消失, 但 δ 峰依然可见, 此时有机分子的覆盖度已低于一个单层. 在 475 K 以上, δ 峰也消失了, 说明在这个温度时, 样品表面的有机分子已经完全脱附.

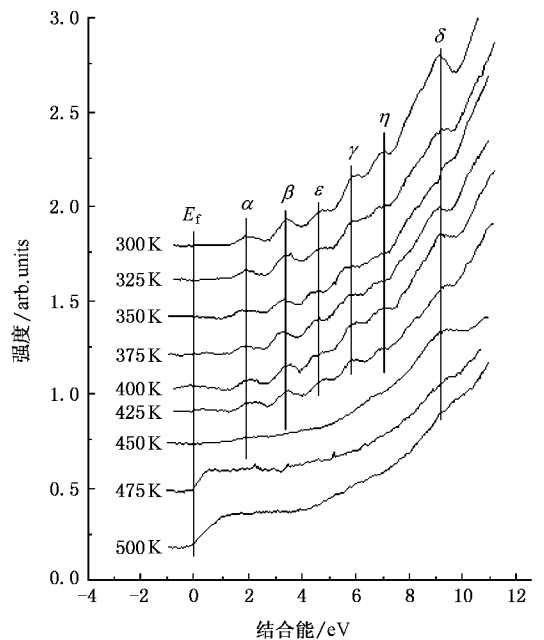


图5 基底温度由 300 K 到 500 K 变化时的 UPS

4. 结 论

Tetracene 分子在 $Ru(10\bar{1}0)$ 晶面上不易形成长程有序结构. 在 $Ru(10\bar{1}0)$ 晶面上, 实验测量到 tetracene 分子的分子轨道能级在费米能级以下 2.1, 3.5, 4.8, 6.0, 7.1 和 9.2 eV 处. 根据 ARUPS 结果, 可以确定 tetracene 分子平面平行于衬底表面. 隧道扫描电镜图显示 tetracene 分子的长轴主要沿 $[0001]$

和 $[\bar{1}210]$ 两个晶向. 基于密度泛函的从头计算结果表明 tetracene 分子长轴沿 $[0001]$ 和 $[\bar{1}210]$ 两个方向均存在能量极小值, 说明 tetracene 分子沿这两个方向均能形成稳定吸附. 沿 $[0001]$ 晶向, 分子吸附在“短桥位”吸附分子与样品表面之间的最稳定距离为 2.5 Å; 沿 $[\bar{1}210]$ 晶向, 分子吸附在“四原子中心空位”, 分子与样品表面之间的最稳定距离为 2.2 Å. 衬底温度低于 400 K 时, tetracene 分子能在 $Ru(10\bar{1}0)$ 晶面上稳定吸附.

- [1] Wu Y ,Huang H ,Mao H Y ,Yang X G ,Zhang J H ,Wang M ,Li H Y , He P M ,Bao S N 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1604 (in Chinese) [吴悦、黄寒、毛宏颖、杨新国、张建华、汪茫、李海洋、何丕模、鲍世宁 2004 物理学报 **53** 1604]
- [2] Ou G P ,Song Z ,Wu Y Y ,Chen X Q ,Zhang F J 2006 *Chin. Phys.* **15** 1296
- [3] Schön J H ,Kloc Ch ,Batlogg B 2000 *Science* **288** 2338
- [4] Zhao X Y ,Wang H ,Yan H ,Gai Z ,Zhao R G ,Yang W S 2001 *Chin. Phys.* **10** S84
- [5] Mao H Y ,Huang H ,Yan X C ,Chen Q ,Qian H Q ,Zhang J H ,Li H Y ,He P M ,Bao S N 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 460 (in Chinese) [毛宏颖、黄寒、严欣、陈桥、钱惠琴、张建华、李海洋、何丕模、鲍世宁 2005 物理学报 **54** 460]
- [6] Ge S P ,Zhao X Y ,Gai Z ,Zhao R G ,Yang W S 2002 *Chin. Phys.* **11** 839
- [7] Weckesser J ,Barth J V ,Kern K 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 5351
- [8] Houli H ,Tutiš E ,Batišć I ,Zuppiroli L 2006 *J. Appl. Phys.* **100** 033702
- [9] Takahashi K ,Kuraya N ,Yamaguchi T ,Komura T ,Murata K 2000 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **61** 403
- [10] Loutfy R O ,Hor A M ,Tam M 1989 *J. Imaging Sci.* **33** 151
- [11] Horowitz G 2001 *Adv. Mater.* **10** 365
- [12] Pardo D A ,Jabbor G E ,Peyghambarian N 2000 *Adv. Mater.* **12** 1249
- [13] Peumans P ,Bulovic V ,Forrest S R 1977 *Appl. Phys. Lett.* **76** 3855
- [14] Kozlov Y G ,Parthasarathy G ,Burrows P E ,Forrest S R ,You Y ,Thompson M E 1997 *Appl. Phys. Lett.* **72** 144
- [15] Tessler N 1999 *Adv. Mater.* **11** 363
- [16] Lu B ,Zhang H J ,Huang H 2005 *Appl. Surf. Sci.* **245** 208
- [17] Chen Q ,McDowall A J ,Richardson N V 2003 *Langmuir* **19** 10164
- [18] Rada T ,Chen Q ,Richardson N V 2003 *J. Phys. Condens. Matter* **15** S2749
- Rada T ,Chen Q ,Richardson N V 2004 *Phys. Stat. Sol. B* **241** 2353
- [19] Mao H Y ,Huang H ,Chen Q ,Richardson N V ,Wu Y ,Zhang H J ,Li H Y ,He P M ,Bao S N 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 6972
- [20] Lü B ,Lü P ,Shi S L ,Zhang J H ,Tang J X ,Li H Y ,He P M ,Bao S N 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2644 (in Chinese) [吕斌、吕萍、施申蕾、张建华、唐建新、李海洋、何丕模、鲍世宁 2002 物理学报 **51** 2644]
- [21] Tamaru K 1993 *Dynamics Progress on Solid Surface* (New York : Plenum Press) p10
- [22] Deleuze M 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 7012
- [23] Whitten J L ,Yang H 1996 *Surf. Sci. Rep.* **24** 55
- [24] Frisch M J ,Trucks G W ,Schlegel H B ,Scuseria G E ,Robb M A ,Cheeseman J R ,Montgomery J A Jr. ,Vreven T ,Kudin K N ,Burant J C ,Millam J M ,Iyengar S S ,Tomasi J ,Barone V ,Mennucci B ,Cossi M ,Scalmani G ,Rega N ,Petersson G A ,Nakatsuji H ,Hada M ,Ehara M ,Toyota K ,Fukuda R ,Hasegawa J ,Ishida M ,Nakajima T ,Honda Y ,Kitao O ,Nakai H ,Klene M ,Li X ,Knox J E ,Hratchian H P ,Cross J B ,Adamo C ,Jaramillo J ,Gomperts R ,Stratmann R E ,Yazyev O ,Austin A J ,Cammi R ,Pomelli C ,Ochterski J W ,Ayala P Y ,Morokuma K ,Voth G A ,Salvador P ,Dannenberg J J ,Zakrzewski V G ,Dapprich S ,Daniels D ,Strain M C ,Farkas O ,Malick D K ,Rabuck A D ,Raghavachari K ,Foresman J B ,Ortiz J V ,Cui Q ,Baboul A G ,Clifford S ,Cioslowski J ,Stefanov B B ,Liu G ,Liashenko A ,Piskorz P ,Komaromi I ,Martin R L ,Fox D J ,Keith T ,Al-Laham M A ,Peng C Y ,Nanayakkara A ,Challacombe M ,Gill P M W ,Johnson B ,Chen W ,Wong M W ,Gonzalez C ,Pople J A 2003 Gaussian 03, Revision B.03, Gaussian, Inc. Pittsburgh PA
- [25] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [26] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [27] Lee C ,Yang W ,Parr R G. 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [28] Hehre W J ,Stewart R F ,Pople J A 1969 *J. Chem. Phys.* **51** 2657
- [29] Collins J B ,Schleyer P V R ,Binkley J S ,Pople J A 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 5142
- [30] Hay P J ,Wadt W R 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 270
- Wadt W R ,Hay P J 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 284
- Hay P J ,Wadt W R 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 299

Electronic and structural investigation of tetracene adsorbed on $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ surface *

Dou Wei-Dong^{1,2)} Huang Han¹⁾ Zhang Han-Jie¹⁾ Song Fei¹⁾ Li Hai-Yang¹⁾ He Pi-Mo¹⁾
Bao Shi-Ning^{1)†} Chen Qiao³⁾ Zhou Wu-Zong³⁾

¹⁾ Physics Department, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

²⁾ Department of Physics and Electronic Information, Shaoxing College of Arts and Sciences, Shaoxing 312000, China)

³⁾ School of Chemistry, University of St. Andrews, St Andrews KY16 9ST, United Kingdom)

(Received 13 October 2006; revised manuscript received 13 December 2006)

Abstract

The electronic states of tetracene adsorbed on $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ surface as well as their adsorption sites and directions has been studied by using ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS), angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy (ARUPS) and scanning tunneling microscopy (STM). The UPS measurements show that the six peaks from the tetracene are 2.1, 3.5, 4.8, 6.0, 7.1 and 9.2 eV below the Fermi level. The ARUPS measurements suggest that the plane of tetracene molecule is parallel to the $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ surface. The STM image shows that the tetracene molecule is adsorbed on $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ surface with its longer axis lying in the direction of either $[0001]$ or $[\bar{1}210]$. The adsorption structure was confirmed with an *ab initio* calculation based on density functional theory (DFT). The short-bridge site and the hollow site are the most favorable sites when the molecule has its longer axis oriented along $[0001]$ and $[\bar{1}210]$, respectively.

Keywords : tetracene, $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ surface, adsorbing structure, adsorbing electronic states

PACC : 8265, 6820, 8230

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10674118 and 60506019).

† E-mail : phybao@ dial. zju. edu. cn