

## 单层硅烯表面的CoPc分子吸附研究

陈建 熊康林 冯加贵

### Adsorption of CoPc molecules on silicene surface

Chen Jian Xiong Kang-Lin Feng Jia-Gui

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 040501 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211607

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211607>

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

#### 氧气分子吸附对单蒽分子器件自旋输运性质调控

Effects of oxygen adsorption on spin transport properties of single anthracene molecular devices

物理学报. 2020, 69(24): 248501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201028>

#### 有机分子吸附和衬底调控锗烯的电子结构

Effects of organic molecule adsorption and substrate on electronic structure of germanene

物理学报. 2021, 70(6): 063101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201657>

#### 铁原子吸附联苯烯单层电子结构的第一性原理

First-principles study of Fe atom adsorbed biphenylene monolayer

物理学报. 2022, 71(3): 036801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211631>

#### 单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

#### 各Li吸附组分下硅烯氢存储性能的第一性原理研究

First-principles study of hydrogen storage properties of silicene under different Li adsorption components

物理学报. 2018, 67(10): 107103 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172720>

#### 镍层间掺杂多层石墨烯的电子结构及光吸收特性研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of nickel-doped multilayer graphene

物理学报. 2019, 68(18): 187301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190523>

## 单层硅烯表面的 CoPc 分子吸附研究\*

陈建<sup>1)</sup> 熊康林<sup>1)2)†</sup> 冯加贵<sup>1)2)‡</sup>

1) (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所纳米真空互联实验站, 苏州 215123)

2) (材料科学姑苏实验室, 苏州 215123)

(2021 年 8 月 30 日收到; 2021 年 9 月 8 日收到修改稿)

由于低维材料表面上的单原子和分子具有丰富的物理化学性质, 现已经成为量子器件及催化科学等领域的研究热点. 单层硅烯在不同的衬底制备温度下, 表现出丰富的超结构, 这些超结构为实现有序的单原子或分子吸附提供了可靠的模板. 利用原位硅烯薄膜制备, 分子沉积, 超高真空扫描隧道显微镜以及扫描隧道谱, 本文研究了 Ag(111) 衬底上 3 种硅烯超结构 ( $(4 \times 4)$ ,  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ ,  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ ) 的电子态结构, 表面功函数随超结构的变化, 以及 CoPc 分子在这 3 种超结构硅烯上的吸附行为. 研究表明, 这 3 种超结构的硅烯具有类似的电子能带结构, 且存在电子从 Ag(111) 衬底转移到硅烯上的可能性, 从而导致硅烯的表面功函数增大, 表面功函数在原子级尺度上的变化对分子的选择性吸附起着重要作用. 此外, 还观察到分子与硅烯的相互作用导致 CoPc 分子的电子结构发生对称性破缺.

**关键词:** 硅烯, 电子结构, 分子吸附, 对称性破缺**PACS:** 05.70.Np, 68.35.Md, 68.37.Ef**DOI:** 10.7498/aps.71.20211607

## 1 引言

表面上的单个原子或分子由于其丰富的物理化学等性质<sup>[1]</sup>, 已经成为量子器件<sup>[2,3]</sup>以及催化科学<sup>[4,5]</sup>等领域的研究热点. 表面超结构为实现有序的单原子或分子吸附提供了可靠的模板. 在不同的生长温度和表面覆盖度下, Ag(111) 衬底上形成多种单层硅烯超结构, 如  $(4 \times 4)$ ,  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ ,  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ . 另外, 硅烯作为一种单原子层材料, 对环境的敏感性应与石墨烯类似, 通过分子吸附可以实现对其电子结构的调控<sup>[6]</sup>. 因此, 可以通过分子的表面吸附来开发硅烯的电子学应用功能<sup>[7]</sup>. Ag(111) 衬底上硅烯的研究主要集中在电子态结

构和原子结构<sup>[8–22]</sup>, 而与衬底的相互作用强度、电荷转移以及分子的吸附行为的研究报道还相对较少. 本文利用原位硅烯薄膜制备, 分子沉积、扫描隧道显微镜 (STM) 和扫描隧道谱 (STS), 研究了 Ag(111) 衬底上 3 种硅烯超结构的电子能带结构和表面功函数. 实验结果表明, 这 3 种超结构的硅烯具有类似的电子能带结构, 且存在电子从 Ag(111) 衬底转移到硅烯上的可能性, 从而导致硅烯的表面功函数增大. 在此基础上还研究了 CoPc 分子在这 3 种超结构上的吸附行为, 发现表面功函数的原子级尺度变化对分子的选择性吸附起着重要作用. 分子与硅烯相互作用导致 CoPc 分子的电子结构发生对称性破缺, 这为调控分子的磁性提供了一种新的方法<sup>[23,24]</sup>.

\* 江苏省自然科学基金 (批准号: BK20180255)、中国科学院青年创新促进会 (批准号: 2019319) 和中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所自有课题 (批准号: Y9AAD110) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [klxiong2008@sinano.ac.cn](mailto:klxiong2008@sinano.ac.cn)

‡ 通信作者. E-mail: [jgfeng2017@sinano.ac.cn](mailto:jgfeng2017@sinano.ac.cn)

## 2 实验条件

实验是在 Omicron 公司的低温扫描隧道显微镜 (LT-STM) 上进行的, 该设备配备单独的样品制备系统. 两个腔室的本底真空均维持在  $1 \times 10^{-10}$  mbar ( $1 \text{ mbar} = 100 \text{ Pa}$ ) 以下. 在制备系统中, 用氩离子 ( $1 \text{ keV}/25 \mu\text{A}$ ) 溅射清洗银 (Ag) 衬底 30 min, 然后在约  $500^\circ\text{C}$  下退火, 如此循环反复多次. 硅 (Si) 从自制的蒸发源 (约  $1000^\circ\text{C}$ ) 中蒸发到加热状态下的 Ag(111) 衬底上, 生长速率约为 0.05 单层/分钟. 分子从商业蒸发源中蒸发. 样品制备完成后, 原位转移到 LT-STM 扫描腔室, 冷却到 77 K 进行 STM/STS 测量. 通过对样品扫描偏压施加一个小的调制信号 ( $18 \text{ mV}$ ,  $1.2 \text{ kHz}$ ), 得到材料表面的  $dI/dV$  曲线和谱图. 在  $Z$  扫描压电陶瓷管上施加一个频率为  $0.6 \text{ kHz}$  的调制信号 ( $0.06 \text{ nm}$ ), 可得到材料表面的  $dI/dZ$  图像, 进而分析出材料表面的功函数. 每次实验前后, 都用 Ag(111) 表面的扫描隧道谱来确认实验针尖状态的可靠性和一致性.

## 3 实验结果及分析

在  $200\text{--}320^\circ\text{C}$  的生长温度下, 在干净的 Ag(111) 表面沉积 Si 后, STM 形貌图像中可观察到  $(4 \times 4)$ ,  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$  和  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$  这样三种超结构. 其中  $(4 \times 4)$  和  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$  超结构始终共存, 如图 1(a) 所示,  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$  超结构可以单相覆盖整个衬底表面 (图 1(b)). 针对它们的电子结构, 我们得到了不同超结构的  $dI/dV$  谱. 需要强调的是, 图 1(c) 中的每一条曲线都代表了在同一超结构的不同位置所取的  $dI/dV$  谱线的平均值. 比较 3 种超结构的  $dI/dV$  谱, 可以发现它们具有相似的电子结构, 这进一步证明 3 种不同的超结构都是由  $(1 \times 1)$  结构的单层硅烯在 Ag(111) 表面通过不同程度的翘曲而形成的<sup>[8–15]</sup>. 然而,  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$  和  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$  超结构的电子态在约  $0.60 \text{ V}$  处变弱且略有展宽, 这可能是因为这两种超结构与  $(4 \times 4)$  超结构相比具有更高密度的缺陷或者更高的无序度. 事实上, 从  $(4 \times 4)$  到  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$  再到  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ , 随着硅原子面密度的增大, 层内应力增大, 导致相应的无序和缺陷<sup>[16–22]</sup>.

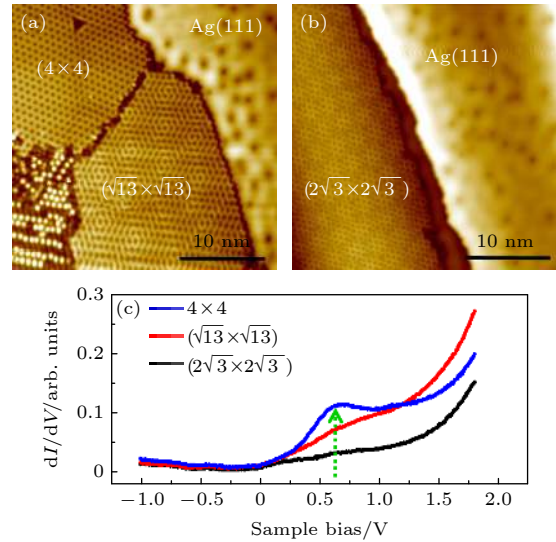


图 1 硅烯的 STM 形貌图和 STS 谱图 (a)  $(4 \times 4)$  和  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$  超结构及 Ag 衬底; (b)  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$  超结构及 Ag 衬底; (c) 不同重构结构的  $dI/dV$  谱图

Fig. 1. STM topography and STS curves: (a)  $(4 \times 4)$  and  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$  superstructures and Ag substrate; (b)  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$  superstructure and Ag substrate; (c)  $dI/dV$  spectral curves of different reconstructed structures.

为了评估这些超结构与 Ag(111) 衬底之间的相互作用强度, 测量了不同超结构上的表面功函数. 根据扫描隧道显微镜的工作原理, 表面功函数 ( $\phi$ ) 由如下公式计算:

$$\phi = \frac{(\phi_s + \phi_t)}{2} = \frac{\hbar^2}{8m_e} \left( \frac{1}{I} \cdot \frac{dI}{dZ} \right)^2 = \frac{\hbar^2}{8m_e} \left( \frac{d \ln I}{dZ} \right)^2 \quad (1)$$

其中  $\hbar$  为约化普朗克常数,  $m_e$  为电子有效质量,  $\phi_s$  和  $\phi_t$  分别为样品表面功函数和针尖功函数. 将样品偏压设置在一个相对较小的值 ( $0.10 \text{ V}$ ) 获取  $dI/dZ$  谱图, 降低电子态的偏压依赖, 同时确保 3 种超结构在此偏压附近的电子态密度一致 (图 1(c) 及附录 A), 应用方程 (1) 将  $dI/dZ$  谱图转化为表面功函数图像.

图 2(a), (c) 和 (e) 分别为  $(4 \times 4)$ ,  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$  和  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$  超结构的表面功函数图像. 同时得到的相应的 STM 形貌图如图 2(b), 2(d) 和 2(f) 所示. 提取  $100 \times 100$  像素区域上的平均表面功函数作为每种超结构的表面功函数, 具体数值和变化范围 (误差条) 如图 2(g) 所示, 其中 Ag(111) 表面功函数图像包含在插图中. 可以看出, 所有超结构的表面功函数都高于 Ag(111) 表面, 说明单层硅烯可能从 Ag(111) 衬底获得电子. 表面功函数从  $(4 \times 4)$  到  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$  到  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$  呈

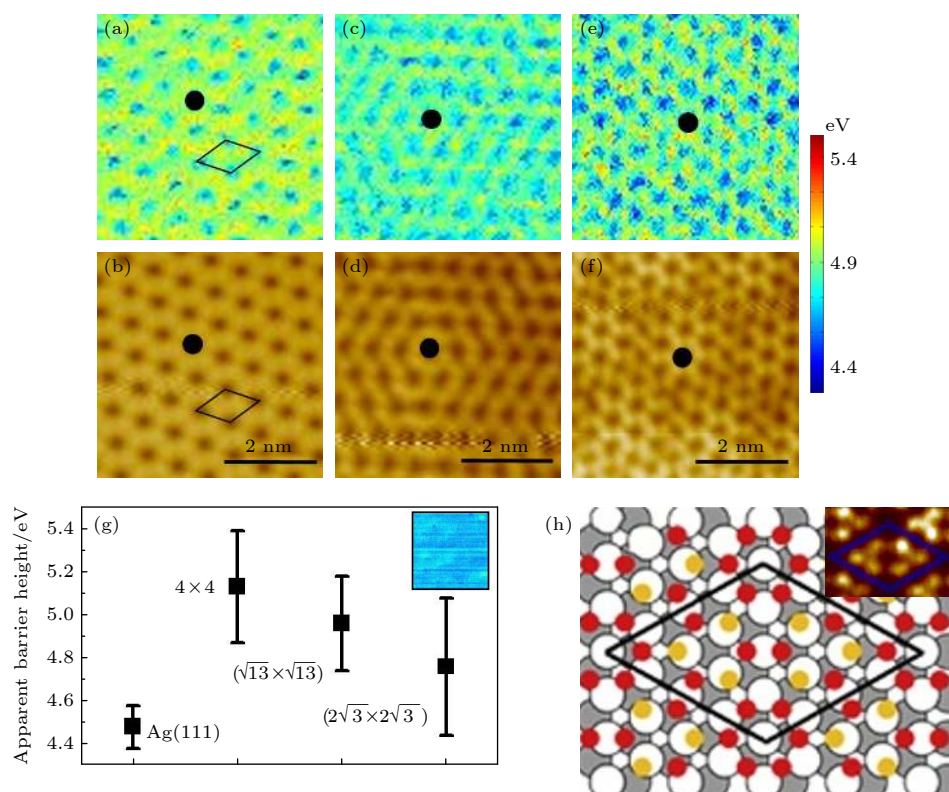


图2 硅烯的表面功函数 (a), (c) 和 (e) 分别为  $(4 \times 4)$ ,  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ ,  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$  超结构的表面功函数图; (b), (d) 和 (f) 对应获得的 STM 形貌图; (g) 3 种超结构和 Ag 衬底的平均表面功函数分布, 插图是 Ag(111) 表面功函数图; (h)  $(4 \times 4)$  超结构的原子模型, 插图是高分辨率的  $(4 \times 4)$  超结构 STM 图像

Fig. 2. Surface work function of silicene: (a), (c), (e)  $(4 \times 4)$ ,  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ ,  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$  super structures of the surface work function maps, respectively; (b), (d), (f) the corresponding STM topography images obtained at the same time; (g) the average surface work function distribution of the three superstructures and Ag substrates, the inset is a diagram of the height of the Ag(111) surface barrier; (h) atomic model of  $(4 \times 4)$  super structure, the inset is a high resolution STM image of  $(4 \times 4)$  superstructure.

递减趋势, 如果以电子转移量为评判标准,  $(4 \times 4)$  超结构与衬底的相互作用最强,  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$  超结构与衬底的相互作用最弱。

根据图 2(a)—(f) 中的特征, 可知空间分辨的表面功函数图像与表面形貌图像之间存在相关性, 即 STM 图像中相对较高的地方也表现相对较大的表面功函数。目前只有  $(4 \times 4)$  超结构有一个完善的原子模型<sup>[15,21–22]</sup>, 如图 2(h) 所示, 图中插图为  $(4 \times 4)$  超结构 STM 形貌图。超结构原子模型的晶胞和 STM 图像上的晶胞都用黑色菱形标记。超结构的晶胞内有 18 个 Si 原子, 可分为两类, 一类位于第一层 Ag 原子正上方, 标记为黄色; 一类在 Ag(111) 表面 hcp 或 fcc 中空位点上, 标记为红色。在高分辨率的 STM 形貌图中, 标注为黄色的硅原子表现为凸起。由此可见, STM 形貌图中凸起的位置对应着更大的表面功函数, 这表明有更多的电子从 Ag(111) 衬底转移到这些位置的硅原子上, 即直接位于表面 Ag(111) 原子正上方的硅原子和衬底

原子的相互作用最大。

表面超结构可用于制备有序排列的分子或者金属纳米颗粒阵列<sup>[25–27]</sup>, Ag(111) 衬底上的硅烯超结构也可用于指导金属纳米团簇或吸附分子的有序排列。本实验研究了典型的共轭有机分子 CoPc 在这 3 种不同超结构表面的吸附行为。尽管没有显示出长程有序结构, CoPc 分子在这 3 种超结构上的吸附依然表现出位置的选择性, 如图 3(a), 3(c) 和 3(e) 中 STM 形貌图及相应的  $dI/dV$  谱图 (图 3(b), 3(d) 和 3(f)) 所示, 同时 CoPc 分子在 3 种超结构上的吸附都显示了电子结构的对称性破缺。从图 3(b) 可以看出, 在  $(4 \times 4)$  超结构上, CoPc 分子中有两个相邻配体的电子态密度分布类似于自由的 CoPc 分子, 而其相对称的另外两个配体的电子态密度基本缺失。吸附在  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$  和  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$  超结构上的 CoPc 分子也存在类似的对称性破缺, 且每个分子缺失配体的数量从 1—3 各不相同, 如图 3(c)—(f) 中 CoPc 分子中心标记的红、黑、蓝点



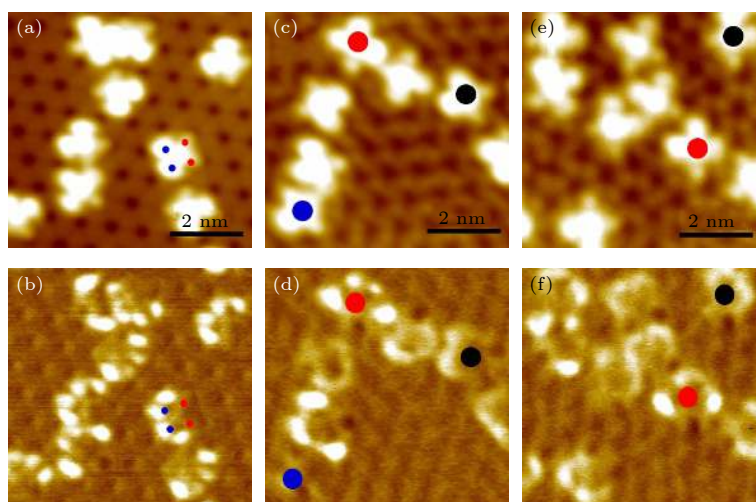


图3 CoPc分子吸附在 (a)  $(4 \times 4)$ , (c)  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ , (e)  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$  超结构上的 STM 形貌图, 扫描条件见实验条件部分; (b), (d) 和 (f) 是其相应的偏压为  $-0.4$  V 的  $dI/dV$  谱图

Fig. 3. STM topography images of CoPc molecules adsorbed on superstructures of (a)  $(4 \times 4)$ , (c)  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$  and (e)  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ , the scanning parameters are described in the experiment condition section; (b), (d) and (f) show their corresponding  $dI/dV$  spectrum map sat  $-0.4$  V.

所示. 这种对称性破缺的随机性可能是由于  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$  和  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$  超结构上的缺陷造成的. 利用偏压大于  $1.5$  V 的脉冲 (脉冲时长为  $5$  ms) 可进一步操控吸附在单层硅烯表面 CoPc 分子的转动, 进而产生不一样的对称性破缺, 其中对  $(4 \times 4)$  的硅烯超结构上吸附的 CoPc 的操控如附录图 A1. 这种不同结构上吸附的分子状态的切换以及基于扫描隧道显微镜选择性的分子状态切换为后期分子开关器件的研究提供了可能. 值得注意的是, 如果单层硅烯中的硅原子之间都表现为  $\pi$  键, 则共轭环的小分子应该平坦地吸附在其表面上, 从而使  $\pi$ - $\pi$  范德华相互作用最大化. 本实验的 CoPc 分子存在不同程度的电子态对称性破缺, 这也从侧面反映这 3 种不同超结构的单层硅烯都不属于完整的  $\pi$  键体系.

因为 3 种超结构对 CoPc 分子的电子态结构造成的对称性破缺相似, 本研究采用  $dI/dV$  扫描隧道谱的方法来分析  $(4 \times 4)$  超结构表面上吸附的 CoPc 分子的电子态密度分布. 图 4(a) 和 4(b) 是样品偏压分别为  $-1.00$  V 和  $+1.00$  V 时, 单个 CoPc 分子在  $(4 \times 4)$  超结构表面上的 STM 形貌图. 在红色网格和配体上相应红蓝小点标记的引导下, 可以看出 CoPc 分子配体电子态密度的重新分布和  $(4 \times 4)$  超结构单元的原子结构直接相关. 图 4(f) 显示了  $(4 \times 4)$  超结构单元的暗角 (黑色曲线) 和内部明亮区域 (蓝色曲线) 的  $dI/dV$  谱线, 与图 1(c)

所示的通过大面积多点  $dI/dV$  谱线的平均谱线一致. 除了在  $+0.60$  V 处有一个电子态,  $(4 \times 4)$  超结构单元暗角的  $dI/dV$  谱线还有一个额外的电子态, 位于  $+1.10$  V 处. 这一结果表明, 除了表面功函数随着硅烯结构的原子级尺度变化, 硅烯的电子能带结构也是随着结构的原子级尺度变化而变化的.

$(4 \times 4)$  超结构硅烯上吸附的 CoPc 分子上的  $dI/dV$  谱图和谱线, 如图 4(c), 4(d), 4(e) 和 4(g) 所示. 与自由 CoPc 分子相似的配体上在  $-0.45$  V 和  $0.7$  V 各有一个电子态 (红色曲线上的红色箭头和绿色箭头所示), 而与其相对称的一对配体在  $-0.45$  V 位置的电子态明显被抑制 (绿色曲线上的红色箭头所示), 这与  $-0.40$  V 和  $0.7$  V 下 CoPc 分子上的  $dI/dV$  谱图显示电子态密度分布 (图 4(c) 和 4(d)) 完全吻合. 比较  $-0.40$  V 和  $0.7$  V 下 CoPc 分子上的  $dI/dV$  谱图与近自由的 CoPc 分子的  $dI/dV$  谱图 [25–27], 可以确定  $-0.45$  V 处的电子态是 CoPc 分子的最高占据态 (HOMO),  $+0.70$  V 处的电子态是 CoPc 分子的最低空轨道 (LUMO). 除了 HOMO 和 LUMO 电子态,  $(4 \times 4)$  的硅烯超结构上吸附的 CoPc 分子在  $+1.00$  V 附近还出现了一个全新的电子态, 如图 4(g) 中绿色  $dI/dV$  谱线中的黑色箭头所示. 结合 CoPc 分子的  $dI/dV$  谱 (图 4(e)), 可以知道这种全新的电子态是由红色标记的两个分子配体和硅烯表面之间强相互作用而产生的杂化轨道, 因为在由黑色虚线圈出的两个

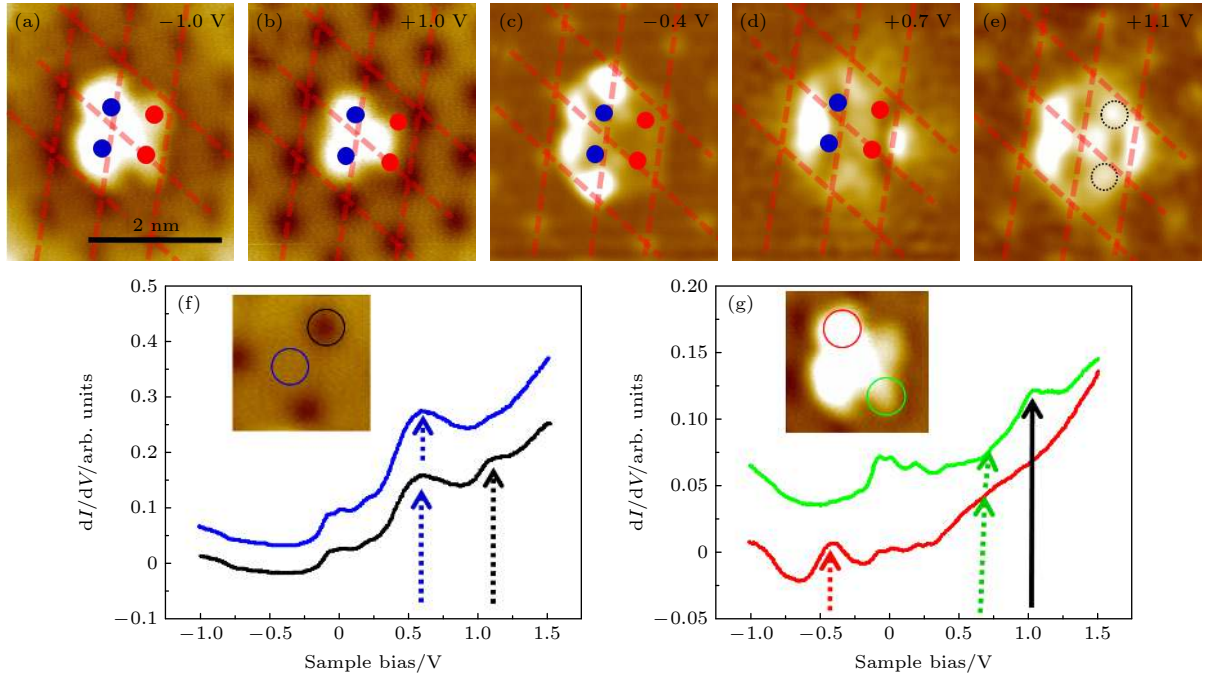


图 4 (a), (b) 偏压分别为  $-1.00$  V 和  $+1.00$  V 时, 单个 CoPc 分子在  $(4 \times 4)$  重构表面上的 STM 形貌图; (c), (d) 和 (e) 偏压分别为  $-0.40$  V、 $+0.70$  V 和  $+1.00$  V 时, 单个 CoPc 分子的  $dI/dV$  谱图; (f), (g) 分别为在重构表面及单个 CoPc 分子上获得的  $dI/dV$  曲线

Fig. 4. (a), (b) The STM images of a single CoPc molecule adsorbed on  $(4 \times 4)$  reconstructed surface when the sample bias is  $-1.00$  V and  $+1.00$  V, respectively; (c), (d), (e) the  $dI/dV$  spectra on a single CoPc molecule when the sample bias voltage is  $-0.40$  V,  $+0.70$  V and  $+1.00$  V, respectively; (f), (g) the  $dI/dV$  curves obtained on  $(4 \times 4)$  reconstructed surface and a single CoPc molecule, respectively.

波瓣上观察到较强的电子态密度, 而且这两个波瓣特征也没有集中在下层硅烯超结构的电子态较强处.

## 4 结 论

研究表明, 金属 Ag(111) 衬底上制备的单层硅烯可能从金属衬底获得电子, 从  $(4 \times 4)$ ,  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$  到  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ , 获得电子的数量逐步减少. 在此基础上, 实验进一步研究了 CoPc 分子在这 3 种超结构上的吸附行为. 表面功函数的原子级尺度变化对分子的选择性吸附起着重要作用. 分子与硅烯之间的相互作用导致 CoPc 分子电子结构发生对称性破缺, 并且产生了全新的杂化轨道.

## 附录 A

根据 WKB 近似, STM 势垒结的隧穿电流为

$$I = \int_0^{eV_s} \rho_s(\varepsilon) \cdot \rho_t(eV_s, \varepsilon) \times \exp \left[ -2Z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{(\phi_s + \phi_t + eV_s)}{2}} - \varepsilon \right] d\varepsilon, \quad (A1)$$

其中  $\varepsilon$  表示电子的能量;  $\rho_s$  和  $\rho_t$  分别表示样品表面态密度

和针尖尖端的态密度;  $V_s$  为施加在样品上的偏置电压;  $m$  是电子质量;  $\hbar$  是约化普朗克常数;  $Z$  为针尖与样品之间的距离;  $\phi_s$  和  $\phi_t$  分别是样品表面功函数和针尖功函数. 假设针尖态密度在一定偏压范围内是不变的, 这一项可以简化为

$$\frac{d \ln I}{dZ} = \frac{d \ln \left[ \int_0^{eV_s} \rho_s(\varepsilon) \exp \left[ -2Z \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{(\phi_s + \phi_t + eV_s)}{2}} - \varepsilon \right] d\varepsilon \right]}{dZ}, \quad (A2)$$

当样品偏压很小时,  $\rho_s$  在样品偏压范围内当作常数, 则这项可以写成:

$$\frac{d \ln I(V_s, Z)}{dZ} = \frac{d \ln \left[ eV_s \rho_s \exp \left[ -2Z \sqrt{\frac{2m(\phi_s + \phi_t)}{2\hbar^2}} \right] \right]}{dZ}, \quad (A3)$$

因为  $\rho_s$  在样品偏压很小时, 随着  $Z$  的变化量极小, 那么这一项是

$$\frac{d \ln I(V_s, Z)}{dZ} = \frac{d \ln \left[ eV_s \rho_s \exp \left[ -2Z \sqrt{\frac{2m(\phi_s + \phi_t)}{2\hbar^2}} \right] \right]}{dZ}, \quad (A4)$$

由这个方程, 很容易得到正文的方程 (1).

在得到方程 (A3) 时, 假设  $\rho_s$  在样品偏压范围内是常数. 即使偏压很小时, 这也不适用于所有样品. 但在相同的样品偏压下, 不同样品上相同的电子态密度变化对表面功

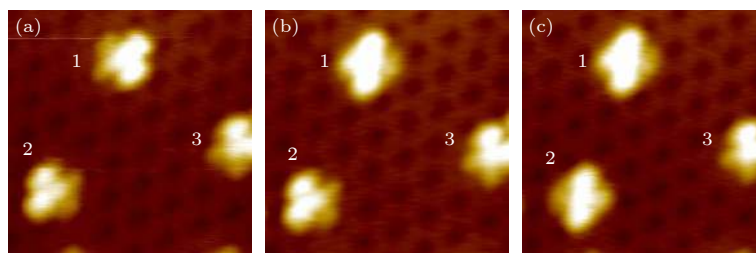


图 A1 在  $-0.4$  V 的扫描状态下, 利用  $1.5$  V,  $5$  ms 的脉冲对  $(4 \times 4)$  的硅烯超结构上吸附的 CoPc 分子进行操控, 实现 CoPc 分子的原位转动 (a) 未做任何脉冲操控前的分子形貌图; (b) 对标记为 1 的分子完成脉冲操控后的形貌图; (c) 对标记为 2 的分子完成脉冲操控后的形貌图

Fig. A1. The scanning bias is  $-0.4$  V, use a  $1.5$  V,  $5$  ms pulse to manipulate the CoPc molecules adsorbed on the  $(4 \times 4)$  silicene superstructure to realize the in-situ rotation of the CoPc molecules: (a) The molecular topography before any pulse manipulation; (b) the topography of the molecule marked 1 after pulse manipulation; (c) the topography of the molecule marked 2 after pulse manipulation.

函数的测量产生相同的影响. 这并不影响对不同超结构表面功函数的比较.

利用扫描隧道显微镜的脉冲功能, 对  $(4 \times 4)$  的硅烯超结构上吸附的 CoPc 实现的分子状态切换操控 (见图 A1).

## 参考文献

- [1] Ternes M, Heinrich A J, Schneider W D 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 053001
- [2] He Y, Gorman S K, Keith D, Kranz L, Keizer J G, Simmons M Y 2019 *Nature* **571** 371
- [3] Fricke L, Hile S J, Kranz L, Chung Y, He Y, Pakkiam P, House M G, Keizer J G, Simmons MY 2021 *Nat. Commun.* **12** 3323
- [4] Wang A, Li J, Zhang T 2018 *Nat. Rev. Chem.* **2** 65
- [5] Samantaray M K, D'Elia V, Pump E, Falivene L, Harb M, Chikh S O, Cavallo L, Basset J M 2020 *Chem. Rev.* **120** 734
- [6] Kharadi M A, Malik G F A, Khanday F A, Shah K A, Mittal S, Kaushik B K 2020 *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **9** 115031
- [7] Gao N, Lu G Y, Jiang Q 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 627
- [8] Guo Z X, Furuya S, Iwata J, Oshiyama A 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235435
- [9] Lin C L, Kim B K, Ahn Y H, Kim J J, Choi M S, Bae M H, Kang K, Lim J S, López R, Kim N 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 076803
- [10] Stephan R, Hanf M C, Sonnet P 2015 *J. Phys.: Condens. Matter* **27** 015002
- [11] Vogt P, Padova P D, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Asensio M C, Resta A, Ealet B, Lay G L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501
- [12] Feng B J, Ding Z J, Meng S, Yao Y G, He X Y, Cheng P, Chen L, Wu K H 2012 *Nano Lett.* **12** 3507
- [13] Enriquez H, Vizzini S, Kara A, Lalami B, Oughaddou H 2012 *J. Phys.: Condens. Matter* **24** 314211
- [14] Resta A, Leoni T, Barth C, Ranguis A, Becker C, Bruhn T, Vogt P, Lay G L 2013 *Sci. Rep.* **3** 2399
- [15] Kawahara K, Shirasawa T, Arafune R, Lin C L, Takahashi T, Kawai M, Takagi N 2014 *Surf. Sci.* **623** 25
- [16] Ryuichi A, Liang L C, Kazuaki K, Noriyuki T, Emi M, Kim Y, Noriaki T, Maki K 2013 *Surf. Sci.* **608** 297
- [17] Liu Z L, Wang M X, Liu C H, Jia J F, Vogt P, Quaresima C, Ottaviani C, Olivieri B, DePadova P, Lay G L 2014 *APL Mat.* **2** 092513
- [18] Rahman M S, Nakagawa T, Mizuno S 2015 *Jpn. J. Appl. Phys.* **54** 015502
- [19] Jamgotchian H, Ealet B, Colignon Y, Maradj H, Hoarau J Y, Biberian J P, Aufray B 2015 *J. Phys. Condens. Matter* **27** 395002
- [20] Curcella A, Bernard R, Borensztein Y, Resta A, Lazzeri M, Prévot G 2016 *Phys. Rev. B* **94** 165438
- [21] Curcella A, Bernard R, Borensztein Y, Resta A, Lazzeri M, Prévot G 2019 *Phys. Rev. B* **99** 205411
- [22] Pawlak R, Drechsel C, D'Astolfo P, Kisiel M, Meyer E, Cerda J I 2020 *PNAS* **117** 228
- [23] Krull C, Robles R, Mugarza A, Gambardella P 2013 *Nat. Mater.* **12** 337
- [24] Liu L W, Yang K, Jiang Y H, Song B Q, Xiao W D, Song S R, Du S X, Ouyang M, Hofer W A, Neto A H C, Gao H J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 126601
- [25] Wintterlin J, Bocquet M L 2009 *Surf. Sci.* **603** 1841
- [26] Li Z Y, Li B, Yang J L, Hou J G 2010 *Acc. Chem. Res.* **43** 954
- [27] Mugarza A, Robles R, Krull C, Korytr R, Lorente N, Gambardella P 2012 *Phys. Rev. B* **85** 155437

# Adsorption of CoPc molecules on silicene surface<sup>\*</sup>

Chen Jian<sup>1)</sup> Xiong Kang-Lin<sup>1)2)†</sup> Feng Jia-Gui<sup>1)2)‡</sup>

1) (*Vacuum Interconnected Nanotech Workstation, Suzhou Institute of Nano-Tech and*

*Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China*)

2) (*GUSU Laboratory of Materials, Suzhou 215123, China*)

( Received 30 August 2021; revised manuscript received 8 September 2021 )

## Abstract

As their characteristic dimensions are reduced to the nanoscale regime, such as single layer and single atom, the materials exhibit novel physical and chemical properties. Both the two-dimensional materials and the ordered array of single atoms or molecules have become cutting-edge research topics in the area of modern quantum devices and catalytic science. Silicene prepared on the Ag(111) substrate exhibits abundant superstructures at different substrate temperatures and coverages. These superstructures can be reliable templates for fabricating the ordered array of single atoms or molecules. Using in-situ silicene preparation, molecular deposition, ultra-high vacuum scanning tunneling microscope (STM), and scanning tunneling spectroscopy (STS), the electronic structures, surface work functions and adsorption behaviors of CoPc molecules on three silicene superstructures ( $(4 \times 4)$ ,  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$ , and  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ ) are studied. Firstly, the three silicene superstructures have similar electronic structures according to the characterization from the  $dI/dV$  curve at 77 K. The electronic structure varies on an atomic scale. With the disordering increasing, the full width at half maximum of the +0.6 V states broadens from  $(4 \times 4)$  to  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$  to  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$ . Secondly, the average surface work functions of the three superstructures of silicene also vary on an atomic scale and are all higher than those on the Silver surface. So, electrons are probably transferred from the Ag substrate to the single-layer silicene. The number of the transferred electrons increases from  $(4 \times 4)$  structure,  $(\sqrt{13} \times \sqrt{13})$  structure, to  $(2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3})$  structure. Thirdly, the change of the surface work function on an atomic scale plays an important role in selectively adsorbing the CoPc molecules, which causes the symmetry of CoPc electronic structure to break. It indicates that none of the three silicene superstructures belongs to a complete  $\pi$ -bond system. Especially, on the  $(4 \times 4)$  superstructure, all CoPc molecules are divided into two halves. One half is similar to the free standing ones, in which there are HOMO (−0.45 V) and LUMO (+0.7 V) state. The other half has strong interaction with the silicene. The HOMO state is suppressed and there is a hybrid state at 1.0 V according to the  $dI/dV$  characterization.

**Keywords:** silicene, electronic structure, molecular adsorption, symmetry broken

**PACS:** 05.70.Np, 68.35.Md, 68.37.Ef

**DOI:** 10.7498/aps.71.20211607

<sup>\*</sup> Project supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20180255), Youth Innovation Promotion Association of Chinese Academy of Sciences (Grant No. 2019319), and Own Project from Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics of Chinese Academy of Sciences (Grant No. Y9AAD110).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [klxiong2008@sinano.ac.cn](mailto:klxiong2008@sinano.ac.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [jgfeng2017@sinano.ac.cn](mailto:jgfeng2017@sinano.ac.cn)