

封面文章

生长在 Cd(0001) 和 Bi(111) 上的二氰基蒽
分子薄膜的对比*张玉峰 卢尧臣 白萌萌 李佐 石明霞 杨达晓
杨孝天 陶敏龙 孙凯 王俊忠†

(西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

(2022 年 11 月 17 日收到; 2022 年 12 月 26 日收到修改稿)

分子与衬底之间的相互作用在有机薄膜的生长过程中起着非常重要的作用. 对于金属衬底和半金属衬底来说, 由于不同的电子结构, 二者与分子薄膜之间的相互作用会有明显的差异. 本文利用扫描隧道显微镜对比研究了二氰基蒽(DCA)分子在金属衬底 Cd(0001) 和半金属衬底 Bi(111) 上的薄膜生长. 实验发现, 在 Cd(0001) 衬底上, 低温沉积的 DCA 薄膜表现出三维生长模式, 而室温沉积的 DCA 薄膜表现出二维生长模式. 特别是 DCA 分子单层具有斜方对称的 $4 \times \sqrt{13}$ 公度结构, 表明 DCA 与 Cd(0001) 之间存在较强的相互作用. 与此形成鲜明对比的是, 在半金属 Bi(111) 衬底上, 低温沉积的 DCA 薄膜表现出二维生长模式, 在分子单层中有莫尔条纹出现, 表明 DCA 单层是一种非公度结构, DCA 与 Bi(111) 之间的相互作用较弱. 通过上述的对比研究可以看出, 衬底材料的电子结构和沉积温度均可影响 DCA 分子薄膜的结构和生长模式.

关键词: 二氰基蒽, 扫描隧道显微镜, 非公度结构, 半金属衬底**PACS:** 68.55.-a, 68.37.Ef, 68.43.Hn, 81.15.-z**DOI:** 10.7498/aps.72.20222197

1 引言

有机分子在固体表面上的自组装及薄膜生长, 在有机电子学和有机光电子学领域中具有潜在的应用价值^[1,2]. 由于有机薄膜具有较好的柔性和较低的制备成本, 其在有机光发射二极管和有机场效应晶体管等器件中发挥了极其重要的作用^[3-5]. 特别是有机分子和固体表面之间形成的界面结构和单分子层, 对后期的薄膜形貌、质量及其输运和光学性质起着关键性的作用. 因此研究有机分子在金属和半金属衬底上的二维自组装和薄膜生长机制, 无论是在基础科学研究方面, 还是在器件应用方面, 都具有重要的科学意义.

二菁基蒽分子 ($C_{16}H_8N_2$, DCA) 是一种良好

的光诱导氧化催化剂. DCA 分子包含 3 个稠合的苯环和两个菁基基团, 类似于十字架结构 (图 1(a)). 菁基上的孤对电子易与过渡金属原子形成配位键, 通过自组装的方式形成金属有机框架 (MOF) 结构. Pawin 等^[6]发现, 在 Cu(111) 表面上 DCA 分子既可形成近似方形的自组装结构, 又可与衬底上的 Cu 原子形成六角 Kagome 结构. Liljeroth 等^[7]将 Fe 或 Ni 原子与 DCA 分子共沉积到超薄的 NaCl 薄膜上, 发现衬底表面上有金属有机化合物结构 $Fe(DCA)_2$ 和 $Ni(DCA)_2$ 形成. Zhang 等^[8]在 Cu(111) 衬底上制备出了金属有机框架结构 Cu-DCA MOF. 2016 年, Zhang 等通过第一原理计算预言, Cu 原子和 DCA 分子形成的以 Kagome 晶格为基本单元的金属有机框架结构是一种崭新的有机拓扑绝缘体^[9], 其狄拉克点恰好位于费米能级位置^[10].

* 国家自然科学基金 (批准号: 11874304) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jzwangcn@swu.edu.cn

此后,研究者分别在 Ag(111)^[11,12], Au(111)^[13], Cu(111)^[14], 石墨烯^[15,16] 和超导的 NbSe^[17] 衬底上制备出了各种金属有机框架结构. 由于 MOF 结构与衬底之间存在较强的耦合作用 (如分子-衬底之间的电荷转移), 上述制备的 MOF 结构并没有表现出理论预言的拓扑绝缘体量子态. 因此, 单独研究 DCA 分子在金属和半金属衬底上的自组装和薄膜生长机制, 有助于理解 DCA 分子与金属和半金属衬底之间的相互作用, 为制备具有量子拓扑性质的 MOF 结构提供实验基础.

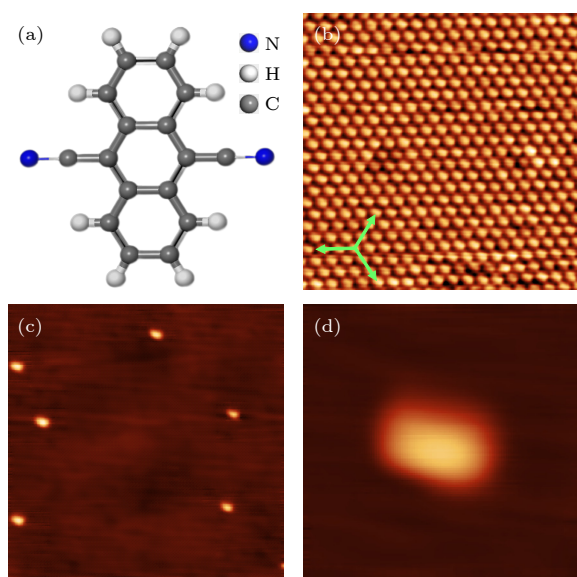


图 1 吸附在 Cd(0001) 表面的 DCA 分子 (a) DCA 分子的结构模型; (b) Cd(0001) 衬底的原子分辨图, 扫描区域为 $6\text{ nm} \times 6\text{ nm}$, 扫描偏压为 1.0 V ; (c) 吸附在 Cd(0001) 衬底上的孤立 DCA 分子, $78\text{ nm} \times 78\text{ nm}$, 3.0 V ; (d) 单个 DCA 分子的放大图, $9\text{ nm} \times 9\text{ nm}$, 1.9 V

Fig. 1. Individual DCA molecules adsorbed on Cd(0001): (a) Molecular modeling of DCA; (b) STM image of the Cd(0001) surface with hexagonal lattice, the scanning area is $6\text{ nm} \times 6\text{ nm}$, the scanning bias is 1.0 V ; (c) isolated DCA molecules adsorbed on Cd(0001) at 77 K , $78\text{ nm} \times 78\text{ nm}$, 3.0 V ; (d) close-up view of a single DCA molecule, $9\text{ nm} \times 9\text{ nm}$, 1.9 V .

本文分别选择 Cd(0001) 薄膜和 Bi(111) 薄膜作为衬底, 对比研究 DCA 分子在两种不同薄膜上的自组装行为和薄膜生长机制. 相比于贵金属 Au, Ag, Cu 衬底, Cd(0001) 薄膜具有较小的功函数, 很容易实现界面电荷转移 (电子从衬底转移到分子)^[18–22]. Bi 是一种半金属, 其在费米能级处的电子态密度具有非常小^[23–25], 可大幅度降低分子薄膜与 Bi(111) 衬底之间的相互作用, 有助于高度有序分子薄膜的外延生长. 本文实验研究发现, DCA

分子在 Cd(0001) 衬底上形成 $4 \times \sqrt{13}$ 公度结构, 但在 Bi(111) 衬底上形成非公度的自组装结构 (莫尔条纹的周期为 2.6 nm). 这表明衬底的电子结构对 DCA 分子的薄膜生长具有重要的影响.

2 实验方法

实验是在 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, 本底真空保持在 $1.2 \times 10^{-10}\text{ Torr}$ ($1\text{ Torr} = 1.33322 \times 10^2\text{ Pa}$). 实验所用的 Cd(0001) 薄膜和 Bi(111) 薄膜均生长在 Si(111) 衬底上. 将硅片进行除气后, 通过多次快闪加热 (1500 K) 的方法除去硅片表面的氧化层, 由此可得到洁净的 Si(111)- 7×7 表面. 在制备 Cd(0001) 薄膜时, 将放置于氮化硼坩埚中的镉丝加热至 400 K , 使之沉积到 Si(111)- 7×7 表面, 由此可得到 20 个原子单层 (ML) 厚度的 Cd(0001) 薄膜. 该薄膜表现出六角对称的晶格 (图 1(b)), 其晶格常数为 $a_0 = 3.0\text{ Å}$ ($1\text{ Å} = 0.1\text{ nm}$). 在制备 Bi(111) 薄膜时, 将半金属铋置于氮化硼坩埚中并加热至 570 K , 使之沉积到 Si(111)- 7×7 表面, 形成 15 个 ML 厚的 Bi(111) 薄膜, 接着进行后期退火处理 (370 K), 由此可得到光滑的高质量 Bi(111) 薄膜. 最后, 将 DCA 分子加热到 373 K , 使之分别沉积到上述两种薄膜衬底上, 衬底的温度保持在室温或 $100\text{—}120\text{ K}$ 之间. 实验采集的扫描隧道显微镜 (STM) 图像都是在 77 K 下以恒流模式获得的.

3 结果与讨论

3.1 DCA 分子在 Cd(0001) 衬底上的自组装

采用低温沉积方法, 先把少量的 DCA 分子 ($\theta = 0.01\text{ ML}$) 沉积在温度为 100 K 的 Cd(0001) 表面上. STM 扫描发现, 衬底表面上零星分布着一些孤立的 DCA 分子 (图 1(c)), 这说明 DCA 分子的表面扩散在低温下受到了限制, 导致其未能形成分子团簇. 图 1(d) 是单个 DCA 分子的放大图, 该图的空间分辨率较低, 没有显示出分子的内部结构, 原因可能与扫描的环境温度有关. 由于 STM 扫描温度处于液氮温区, 热噪声及分子的局部振动都会降低 STM 的成像质量. 当分子的覆盖度增加到 0.3 ML , DCA 分子形成三维的自组装结构. 在图 2(a) 中, DCA 单层岛、二层岛和三层岛同时出现在衬底表

面. 测量发现, 单层岛的高度为 $1.8 \text{ \AA} \pm 0.1 \text{ \AA}$, 二层岛的高度为 $2.9 \text{ \AA} \pm 0.1 \text{ \AA}$, 三层岛的高度为 $3.7 \text{ \AA} \pm 0.1 \text{ \AA}$ (图 2(b)). 这表明随着分子层数的增加, Cd(0001) 衬底对 DCA 分子的吸引力越来越弱, 导致分子的吸附姿态发生了改变. 第 1 层的 DCA 分子采取的是平躺的姿态, 第 2 层和第 3 层的 DCA 分子采取的是斜躺的姿态. 因为 DCA 分子的长度和宽度分别为 9.97 \AA 和 8.44 \AA , 它们远大于分子层的高度, 这表明分子层的斜躺角度比较小. 从另一个角度来看, 在亚单层的覆盖度下 DCA 三层岛的出现, 意味着衬底台阶处的 Schwoebel 势垒较高, 阻碍了从高分子层到低分子层的质量输运, 导致在第 1 层分子未铺满的情况下, 接连形成第 2 层分子岛和第 3 层分子岛.

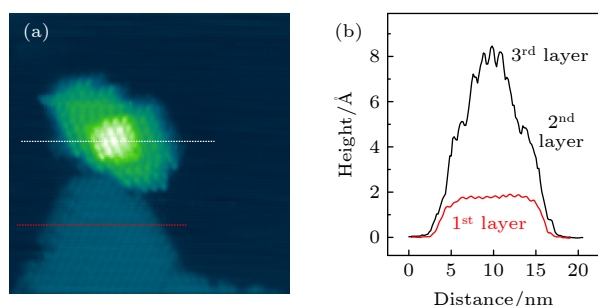


图 2 低温沉积形成的 DCA 三维岛 (a) DCA 单层岛、二层岛和三层岛同时出现在 Cd(0001) 表面上, 扫描区域为 $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, 扫描偏压为 2.8 V ; (b) 沿图 (a) 中的白色和红色虚线所做的高度剖面图; 第 1 层, 第 2 层和第 3 层岛的高度分别是 1.8 \AA , 2.9 \AA 和 3.7 \AA

Fig. 2. Formation of 3D islands of DCA by low-temperature deposition: (a) A three-layer DCA island coexists with a monolayer-island on the same substrate terrace, the scanning area is $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, the scanning bias is 2.8 V ; (b) height profile lines across the white and red dotted lines in panel (a). The heights of first layer, second layer, and third layer are 1.8 \AA , 2.9 \AA , and 3.7 \AA , respectively.

值得注意的是, 第 2 层分子岛的不稳定性较差. 在扫描过程中, STM 针尖不仅会改变岛的形状, 而且还会导致某些 DCA 分子的脱离, 使岛的尺寸变得更小. 在图 3(a) 中有一个四边形的第 2 层分子岛, 岛内有 22 个 DCA 分子. 经过第 2 次扫描后, 左上角的两个分子发生了脱离, 岛内分子数减少到 20 个 (图 3(b)). 经过第 3 次扫描, 岛内分子数锐减到 13 个, 外围的 7 个 DCA 分子发生了脱离, 岛的形状变成一个较小的正方形 (图 3(c)). 每次扫描完成后, 检查该岛周围的第 1 层分子和衬底表面情况, 没有发现“消失”的 DCA 分子的踪迹.

这表明那些脱离的 DCA 分子很可能被吸附到了 STM 针尖上, 也有可能被 STM 针尖拖拽到了较远的区域. 总之, 上述现象表明第 2 层分子与第 1 层分子之间的结合力远远小于第 1 层分子与 Cd(0001) 衬底之间的结合力. 这从另一个角度解释了为何第 2 层分子岛的高度大于第 1 层分子岛的高度.

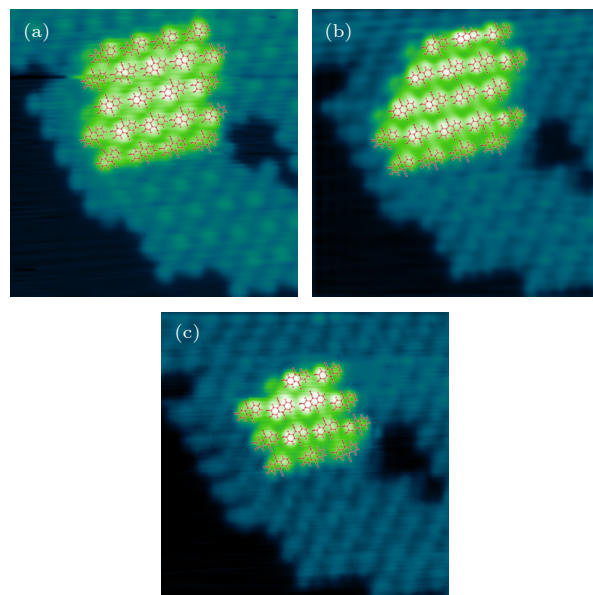


图 3 第二层 DCA 岛的不稳定性 (a)–(c) 连续 STM 扫描导致第二层 DCA 岛的形状和尺寸发生的变化, 扫描偏压依次为 (a) 3.0 V , (b) 2.5 V , (c) 2.5 V , 扫描区域均为 $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$

Fig. 3. Instability of the second layer DCA island: (a)–(c) Three sequential STM images of a second layer of DCA island, showing the variation of island size and shape. The bias voltage varies from 3.0 V (a), 2.5 V (b), to 2.5 V (c), the scanning area is all $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$.

为实现 DCA 分子薄膜的二维生长, 把衬底的温度提高到室温 (300 K). 当 $\theta = 0.4 \text{ ML}$ 时, DCA 分子形成尺寸较小的单层岛, 并优先吸附在衬底台阶位置. 在图 4(a) 中, 一个 DCA 单层岛出现在衬底台阶边缘, 其高度为 1.8 \AA . 当覆盖度增大到 0.7 ML 时, DCA 单层岛的尺寸显著增加, 它们也会出现在衬底台面的中央区域 (图 4(b)). 相比于衬底台阶边缘的小岛, 中央区域的分子岛的边缘较为光滑, 形状更加规则. 当 $\theta = 1.0 \text{ ML}$ 时, 整个衬底表面完全被 DCA 分子单层覆盖 (图 4(c)). 不难看出, DCA 分子单层具有斜方对称的晶格, 其中一个晶向平行于衬底的基矢方向. 在分子单层的上方没有第 2 层分子岛出现, 这表明在室温沉积的条

件下, DCA 分子薄膜采取的是二维生长模式. 图 4(d)—(f) 是同一样品区域的 DCA 分子单层在不同偏压下的 STM 图. 随着偏压的变化, DCA 分子的形貌从最初的平行五节瓣 (图 4(d), $U = -0.4$ V), 到十字型的三节瓣 (图 4(e), $U = 0.3$ V), 再到平行四节瓣 (图 4(f), $U = 0.5$ V), 显示出 DCA 分子形貌对扫描偏压的强烈依赖关系. 这种关系反映

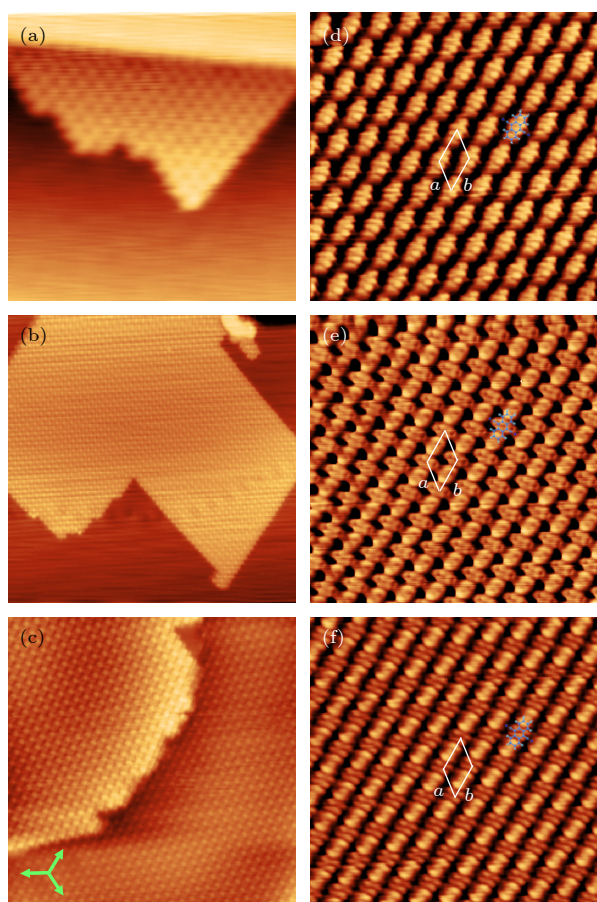


图 4 室温沉积时形成的 DCA 自组装单层 (a) 出现在 Cd(0001)台阶处的 DCA 单层岛 ($\theta = 0.4$ ML); (b) 出现在 Cd(0001) 台面上的 DCA 单层岛 ($\theta = 0.7$ ML); (c) DCA 分子单层 ($\theta = 1$ ML) 表现出 $4 \times \sqrt{13}$ 重构; (d)—(f) DCA 分子单层的偏压依赖图 ($10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$). 各图的扫描区域和偏压分别为: (a) $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$, 0.18 V ; (b) $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, 2.8 V ; (c) $30 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$, 0.8 V ; (d) -0.4 V ; (e) 0.3 V ; (f) 0.5 V

Fig. 4. DCA self-assembled monolayer formed at room temperature: (a) A small monolayered island of DCA appeared at step edge of substrate, $\theta = 0.4$ ML; (b) a large monolayered island of DCA appeared on the substrate terrace, $\theta = 0.7$ ML; (c) the full monolayer DCA on Cd(0001) showing $4 \times \sqrt{13}$ reconstruction; (d)—(f) bias-dependent STM images of DCA monolayer ($10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$). All the scanning area and bias are (a) $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$, 0.18 V ; (b) $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, 2.8 V ; (c) $30 \text{ nm} \times 30 \text{ nm}$, 0.8 V ; (d) -0.4 V ; (e) 0.3 V ; (f) 0.5 V .

了 DCA 分子的电荷密度分布随电子能量的变化. 通过测量发现, DCA 斜方结构的晶格常数为 $a = 10.6 \text{ \AA} \pm 0.2 \text{ \AA}$, $b = 12.2 \text{ \AA} \pm 0.2 \text{ \AA}$, a 与 b 之间的夹角 $\gamma = 48^\circ$. Cd(0001) 衬底的晶格常数 $a_0 = 3.0 \text{ \AA}$, DCA 单层的分子排列可描述为 $4 \times \sqrt{13}$ 重构. 根据外延薄膜知识, 分子晶格与衬底晶格之间的公度关系意味着薄膜分子与衬底之间的相互作用大于分子与分子之间的相互作用, 此时薄膜的结构主要受衬底晶格的支配 [26].

3.2 DCA 分子在半金属的 Bi(111) 表面上的自组装

Bi(111) 是一种典型的半金属薄膜. 由于半金属在费米能级处的电子态密度几乎为零, 因此半金属衬底和有机薄膜之间的相互作用非常弱, 此时分子与分子之间的相互作用将居于主导地位. 文献 [27] 报道生长在 Bi(111) 表面的并五苯分子薄膜, 并五苯分子以“站立”的姿态出现在衬底表面上. 在 Si(111) 衬底上制备了高质量的 Bi(111) 薄膜 (图 5(a) 和图 5(b)). 虽然 Bi(111) 薄膜的形貌非常光滑, 但依稀能够看到薄膜下方 Si(111) 衬底的原子台阶.

首先尝试 DCA 分子在 Bi(111) 衬底上的室温沉积. 结果发现, 室温下 DCA 分子很难吸附在 Bi(111) 表面. 无论分子的覆盖度增大到多少, STM 扫描 (77 K) 都难以发现 DCA 分子的踪迹, 这可能是由于 DCA 分子与 Bi(111) 衬底之间的作用太弱的缘故. 因此, 利用低温沉积的方法研究 DCA 分子在 Bi(111) 表面上的吸附和自组装. 先把少量的 DCA 分子 ($\theta = 0.05 \text{ ML}$) 沉积到温度为 120 K 的 Bi(111) 衬底上. 此时 DCA 分子并没有以单分子吸附的方式出现在衬底表面, 反而形成了纳米尺度的团簇. 在图 5(c) 中, 7 个 DCA 分子聚集在一起形成一个长条形的分子团簇. 团簇中的 DCA 分子的排列方向与衬底晶格方向有一个小的偏角 (-6°). 当覆盖度增加到 0.2 ML , DCA 分子形成尺寸较大的单层岛. 图 5(d) 为两个互为镜像对称的单层岛, 两个岛内的分子晶格分别与衬底晶格方向成 -6° 和 6° 的夹角. 进一步测量发现, DCA 分子排列为斜方结构, 其晶格常数为 $c = d = 10.4 \text{ \AA} \pm 0.2 \text{ \AA}$, c 与 d 之间的夹角 $\alpha = 77^\circ$. 经过计算, 分子晶格与衬底晶格之间的转换矩阵为 $[1.69, 0.19, 1.04, 1.86]$, 4 个矩阵元中没有整数, 由此可判断

DCA 分子单层与 Bi(111) 衬底之间是非公度关系. 根据薄膜生长理论^[26], 当分子-衬底之间的相互作用小于分子-分子之间的相互作用时, 分子会克服衬底晶格的限制, 优先按照分子薄膜自身的结构进行排列, 从而形成非公度结构. 因此, 非公度的 DCA 分子单层证明, DCA 分子与半金属的 Bi(111) 衬底之间的相互作用确实很弱.

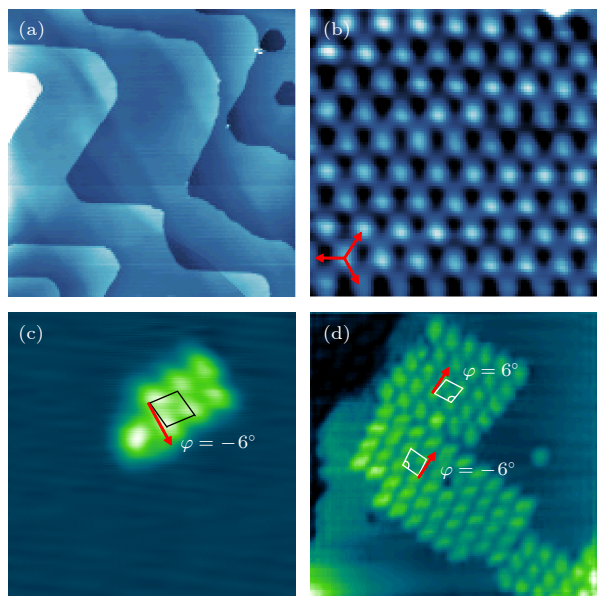


图5 Bi(111) 衬底上的 DCA 分子团簇和单层岛 (a) Bi(111) 薄膜的 STM 形貌图, 扫描区域为 $230\text{ nm} \times 230\text{ nm}$, 扫描偏压为 2.5 V ; (b) Bi(111) 薄膜的原子分辨图, $4\text{ nm} \times 4\text{ nm}$, 0.4 V ; (c) 在 Bi(111) 表面上形成的 DCA 七分子团簇, $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$, 0.4 V ; (d) 两个互为镜像的 DCA 单层岛, $16\text{ nm} \times 16\text{ nm}$, 0.4 V

Fig. 5. DCA molecular clusters and monolayer islands on Bi(111): (a) Morphology of Bi(111) thin films, the scanning area is $230\text{ nm} \times 230\text{ nm}$, the scanning bias is 2.5 V ; (b) atomic-resolution STM image of the Bi(111) surface showing the hexagonal lattice, $4\text{ nm} \times 4\text{ nm}$, 0.4 V ; (c) a seven-molecule cluster of DCA formed on Bi(111), $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$, 0.4 V ; (d) two mirror domains of DCA monolayer with opposite misorientation angles relative to the Bi(111) lattice, $16\text{ nm} \times 16\text{ nm}$, 0.4 V .

众所周知, 在非公度薄膜中薄膜与衬底之间的晶格失配会以莫尔条纹的形式出现在 STM 图中. 在对 DCA 分子单层的扫描过程中, 通过不断改变扫描偏压, 发现在 $0.2\text{--}0.5\text{ V}$ 的偏压范围内能够观察到莫尔条纹的存在. 在图 6(a) 中, DCA 分子单层岛中出现了一系列平行的竖直条纹结构, 其横向周期大约为 2.6 nm . 从图 6(b) 的放大图来看, 一部分 DCA 分子表现为较暗的突起, 另一部分 DCA 分子表现为较亮的突起, 二者的高度差大约

为 0.15 \AA . 较暗和较亮的 DCA 分子的交替分布形成了莫尔超结构. 此外, 还发现 DCA 分子的晶格方向与 Bi(111) 的晶格方向有一个 6° 的夹角, 而莫尔条纹的方向与分子晶格方向夹角为 39° . 图 6(c) 是图 6(b) 的快速傅里叶变换图, 其中 c^* 和 d^* 是分子晶格矢量 c 和 d 的倒格矢, 在 k 空间的周期为 0.97 nm^{-1} . 绿色圆圈内的斑点是莫尔条纹的倒格矢, 与之对应的莫尔条纹周期为 2.6 nm . 图 6(d) 是 DCA 分子单层晶格与 Bi(111) 衬底晶格之间的非公度关系示意图. 分子晶格与衬底晶格之间微小的偏角 (6°) 导致了周期为 2.6 nm 的莫尔条纹.

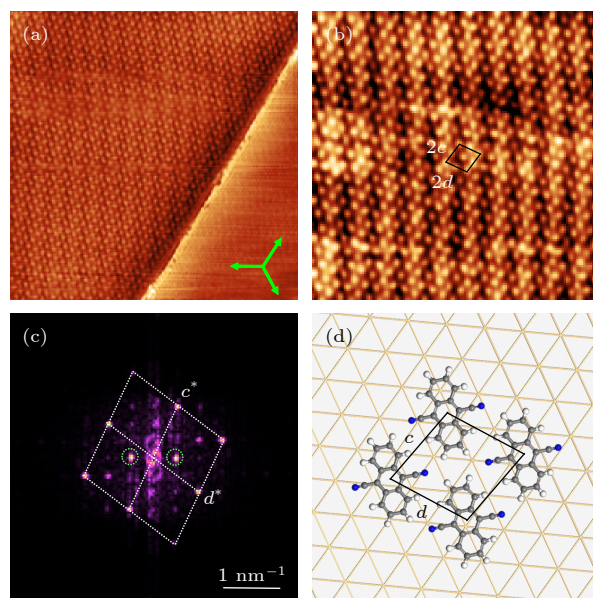


图6 Bi(111) 表面上非公度的 DCA 分子单层 (a) DCA 单层中出现的莫尔条纹, 0.8 ML , 扫描区域为 $40\text{ nm} \times 40\text{ nm}$, 扫描偏压为 0.48 V ; (b) 莫尔条纹的高分辨图, $26\text{ nm} \times 26\text{ nm}$, 0.48 V ; (c) 图 (b) 的快速傅里叶变换 (FFT) 图, 其中 c^* 和 d^* 分别是晶格 c 和 d 的倒格子矢量, 绿色圆圈中的斑点是莫尔条纹的倒格子矢量; (d) DCA 分子单层的结构示意图

Fig. 6. Incommensurate DCA monolayer on Bi(111): (a) Moiré pattern appeared in the DCA monolayer, 0.8 ML , the scanning area is $40\text{ nm} \times 40\text{ nm}$, the scanning bias is 0.48 V ; (b) close-up view of the moiré pattern, $26\text{ nm} \times 26\text{ nm}$, 0.48 V ; (c) fast Fourier transformation (FFT) of (b), where c^* and d^* are the reciprocal lattice vectors of DCA monolayer, the circled spots are the reciprocal lattice vectors of moiré pattern; (d) schematic model of the DCA monolayer.

当 DCA 的覆盖度达到一个满层 ($\theta = 1.0\text{ ML}$), 整个 Bi(111) 表面被 DCA 自组装单层所覆盖, 但是没有第 2 层分子岛出现, 这说明 DCA 分子薄膜表现出二维生长模式. 由于衬底晶格与分子晶格之间的偏角可正或可负 (顺时针方向或逆时针方向),

加上衬底的三重对称性, 原则上应该有 6 种不同方向的二维畴区 (3 个转动对称性和 2 个镜面对称性). 图 7(a) 展示了 3 个不同方向的 DCA 单层畴区, 其中畴区 II 和 III 的分子晶格的偏角为 $+6^\circ$, 而畴区 I 分子晶格的偏角为 -6° . 图 7(b) 是畴区 III 的高分辨 STM 图, 可以看到每个 DCA 分子的内部结构, 位于分子两侧的菁基基团依稀可辨. 测量的分子长度和宽度分别为 10.0 \AA 和 8.0 \AA , 这与图 1(a) 中的 DCA 分子结构模型一致, 说明第一层的 DCA 分子在上也是以“平躺”姿态出现在 Bi(111) 衬底上.

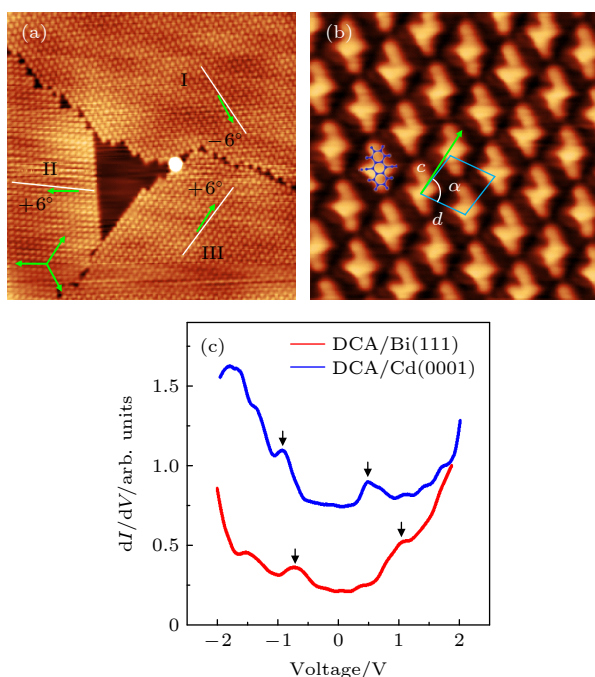


图 7 DCA 分子单层中的转动畴 (a) 3 个不同方向的 DCA 转动畴, 扫描区域为 $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, 扫描偏压为 0.56 V ; (b) 畴区 III 中的 DCA 分子的高分辨图, $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$, 0.12 V ; (c) 在 DCA/Cd(0001) 和 DCA/Bi(111) 分子层中采集的扫描隧道谱, 针尖高度控制在 $U = 1.0 \text{ V}$, $I = 20 \text{ pA}$ 的条件下. Fig. 7. Rotational domains in the DCA monolayer: (a) Three rotational domains of DCA monolayer with different directions, the scanning area is $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, the scanning bias is 0.56 V ; (b) high-resolution STM image of the DCA molecules in domain III, $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$, 0.12 V ; (c) scanning tunneling spectra acquired on top of DCA molecules on Cd(0001) and Bi(111), respectively. The tip was kept at the condition of $U = 1.0 \text{ V}$, $I = 20 \text{ pA}$.

此外, 还利用锁相放大器 (lock-in) 技术, 对生长在 Cd(0001) 衬底和 Bi(111) 衬底上的 DCA 分子进行了扫描隧道谱 (STS) 测量 (图 7(c)). 实验发现, 对于 Cd(0001) 衬底上的 DCA 分子来说, 其

最高的占据态分子轨道 (HOMO) 位于 -0.9 V , 最低的非占据态分子轨道 (LUMO) 位于 0.5 V , 与此对应的 HOMO-LUMO 能隙为 1.4 eV , 这与生长在 Cu(111) 上的 DCA 分子的能隙 (1.2 eV) 非常接近^[14]. 对于生长在半金属 Bi(111) 衬底上的 DCA 分子来说, 测量的 HOMO 轨道位于 -0.7 V , LUMO 轨道位于 1.0 V , 对应的 HOMO-LUMO 能隙为 1.7 eV , 这与生长在 NaCl 薄膜上的 DCA 分子的能隙 (1.8 eV) 非常接近^[7]. 总之, DCA 分子在金属衬底 Cd(0001) 上具有较小的能隙, 在半金属衬底 Bi(111) 上具有较大的能隙, 再次证明了 DCA 分子与 Cd(0001) 之间的相互作用大于 DCA 分子与 Bi(111) 之间的相互作用.

4 结 论

本文对比研究了 DCA 分子在 Cd(0001) 金属表面与 Bi(111) 半金属表面上的分子自组装和薄膜生长. 在 Cd(0001) 表面上, 低温沉积的 DCA 分子薄膜表现出三维生长模式, DCA 单层岛、二层岛和三层岛共存于衬底表面. 当改为室温沉积时, DCA 分子薄膜表现出二维生长模式, 第 1 层的 DCA 分子按照 $4 \times \sqrt{13}$ 重构的形式进行排列. 这种公度结构表明 DCA 与 Cd(0001) 衬底之间存在较强的相互作用. 在 Bi(111) 半金属衬底上, 由于较弱的分子-衬底相互作用, DCA 分子形成非公度的自组装单层 (莫尔条纹的周期为 2.6 nm). 以上对比研究表明, 衬底材料的电子结构和沉积温度可以用来调控 DCA 分子薄膜的结构和形貌.

参考文献

- [1] Forrest S R 1997 *Chem. Rev.* **97** 1793
- [2] Meyer zu Heringdorf F J, Reuter M, Tromp R 2001 *Nature* **412** 517
- [3] Stingelin-Stutzmann N, Smits E, Wondergem H, Tanase C, Blom P, Smith P, De Leeuw D 2005 *Nat. Mater.* **4** 601
- [4] Witte G, Wöll C H 2008 *Phys. Status. Solidi. A* **205** 497
- [5] Zhang J L, Ye X, Gu C D, Han C, Sun S, Wang L, Chen W 2020 *Surf. Sci. Rep.* **75** 100481
- [6] Pawin G, Wong K L, Kim D, Sun D, Bartels L, Hong S, Rahman T S, Carp R, Marsella M 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 8442
- [7] Liljeroth P, Swart I, Paavilainen S, Repp J, Meyer G 2010 *Nano Lett.* **10** 2475
- [8] Zhang J, Shchyrba A, Nowakowska S, Meyer E, Jung T A, Muntwiler M 2014 *Chem. Commun.* **50** 12289
- [9] Zhang L Z, Wang Z F, Huang B, Cui B, Wang Z, Du S X, Gao H J, Liu F 2016 *Nano Lett.* **16** 2072

- [10] Fuchs M, Liu P T, Schwemmer T, Sangiovanni G, Thomale R, Franchini C, Sante D D 2020 *J. Phys. Mater.* **3** 025001
- [11] Kumar D, Krull C, Yin Y F, Medhekar N V, Schiffrin A 2019 *ACS Nano* **13** 11882
- [12] Kumar D, Hellerstedt J, Field B, Lowe B, Yin Y F, Medhekar N V, Schiffrin A 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2106474
- [13] Yan L H, Pohjavirta I, Alldritt B, Liljeroth P 2019 *ChemPhysChem* **20** 2297
- [14] López L H, Zulaica I P, Downing C A, Piantek M, Fujii J, Serrate D, Ortega J E, Bartolomé F, Checa J L 2021 *Nanoscale* **13** 5216
- [15] Kumar A, Banerjee K, Foster A S, Liljeroth P 2018 *Nano Lett.* **18** 5596
- [16] Yan L H, Silveira O J, Alldritt B, Krejčí O, Foster A S, Liljeroth P 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2100519
- [17] Yan L H, Silveira O J, Alldritt B, Kezilebieke S, Foster A S, Liljeroth P 2021 *ACS Nano* **15** 17813
- [18] Chauhan H S, Ilver L, Nilsson P O, Kanski J, Karlsson K 1993 *Phys. Rev. B* **48** 4729
- [19] Stark R W, Falicov L M 1967 *Phys. Rev. Lett.* **19** 795
- [20] Daniuk S, Jarlborg T, Kontrym-Sznajd G, Majsnerowski J, Stachowiak H 1989 *J. Phys. Condens. Matter.* **1** 8397
- [21] Rienstra-Kiracofe J C, Tschumper G S, Schaefer H F, Nandi S, Ellison G B 2002 *Chem. Rev.* **102** 231
- [22] Tao M L, Xiao H F, Sun K, Tu Y B, Yuan H K, Xiong Z H, Wang J Z, Xue Q K 2017 *Phys. Rev. B* **96** 125410
- [23] Pascual J I, Bihlmayer G, Koroteev Y M, H P, Ceballos G, Hansmann M, Horn K, Chulkov E V, Blügel S, Echenique P M, Hofmann P 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 196802
- [24] Nagao T, Sadowski J T, Saito M, Yaginuma S, Fujikawa Y, Kogure T, Ohno T, Hasegawa Y, Hasegawa S, Sakurai T 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 105501
- [25] Koroteev Y M, Bihlmayer G, Chulkov E V, Blügel S 2008 *Phys. Rev. B* **77** 045428
- [26] Hooks D E, Fritz T, Ward M D 2001 *Adv. Mater.* **13** 227
- [27] Thayer G E, Sadowski J T, Zu Heringdorf F M, Sakurai T, Tromp R M 2005 *Phys. Rev. Lett.* **95** 256106

COVER ARTICLE

Comparative studies on the thin films of dicyanoanthracene grown on metal and semimetal surfaces^{*}

Zhang Yu-Feng Lu Yao-Chen Bai Meng-Meng Li Zuo Shi Ming-Xia
Yang Da-Xiao Yang Xiao-Tian Tao Min-Long
Sun Kai Wang Jun-Zhong[†]

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

(Received 17 November 2022; revised manuscript received 26 December 2022)

Abstract

The interactions between molecules and substrates play an important role in growing organic thin films. The metallic and semimetallic substrates, owing to the different electronic structures, can have distinct interactions with molecular films. Here we make a comparative study on the two-dimensional (2D) self-assemblies of dicyanoanthracene (DCA) molecules on the metallic Cd(0001) and semimetallic Bi(111) surfaces. It is found that the DCA thin film grown on Cd(0001) surface at low temperature exhibits a three-dimensional (3D) growth mode, with the monolayer islands, two-layer islands, and three-layer islands coexisting on the Cd(0001) surface. When deposited at room temperature, the DCA molecules exhibit a 2D growth mode, where the monolayer DCA adopts the $4\times\sqrt{13}$ reconstruction with respective Cd(0001). The commensurate epitaxy indicates that there is strong interaction between DCA molecules and Cd(0001). In clear contrast, the DCA molecules deposited on the semimetallic Bi(111) surface at low temperature exhibit a 2D growth mode. Furthermore, a moiré pattern with the periodicity of 2.6 nm is observed in the DCA monolayer, indicating the incommensurate epitaxy of DCA monolayer on Bi(111). This can be explained by the weak interaction between DCA and Bi(111) substrate. These results demonstrate that both of the electronic structure of substrates and substrate temperatures can be used to adjust the structures of morphology of DCA films.

Keywords: dicyanoanthracene, scanning tunneling microscope, incommensurate structures, semimetallic substrate

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

DOI: 10.7498/aps.72.20222197

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11874304).

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

生长在Cd(0001)和Bi(111)上的二氰基蒽分子薄膜的对比

张玉峰 卢尧臣 白萌萌 李佐 石明霞 杨达晓 杨孝天 陶敏龙 孙凯 王俊忠

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

Zhang Yu-Feng Lu Yao-Chen Bai Meng-Meng Li Zuo Shi Ming-Xia Yang Da-Xiao Yang Xiao-Tian
Tao Min-Long Sun Kai Wang Jun-Zhong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 066801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222197

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222197>

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

铁基超导体的扫描隧道显微镜研究进展

Studies of scanning tunneling spectroscopy on iron-based superconductors

物理学报. 2018, 67(20): 207401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181818>

Bi(110)薄膜在NbSe₂衬底上的扫描隧道显微镜研究

Scanning tunneling microscopy research of Bi(110) thin films grown on NbSe₂

物理学报. 2018, 67(17): 170701 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180977>

二维拓扑绝缘体的扫描隧道显微镜研究

Scanning tunneling microscopy study on two-dimensional topological insulators

物理学报. 2019, 68(22): 226801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191631>

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>

扫描电子显微镜法测定金属衬底上石墨烯薄膜的覆盖度

Coverage measurement of graphene film on metallic substrate using scanning electron microscopy

物理学报. 2018, 67(7): 076802 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172654>

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>