Cd(0001)基底上并五苯分子单层的结构相变

石明霞, 刘雷, 陶敏龙, 孙凯, 涂玉兵, 赵丽娟, 王俊忠*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

*联系人, E-mail: jzwangcn@swu.edu.cn

收稿日期: 2018-04-04; 接受日期: 2018-05-17; 网络出版日期: 2018-08-06

重庆市研究生科研创新项目(编号: CYS17085)资助

摘要 并五苯是一种典型的有机半导体分子, 在有机电子学中具有重要的应用价值. 本文利用有机分子束沉积与低温扫描隧道显微镜研究了Cd(0001)衬底上并五苯分子的自组装结构, 发现了3个温度诱导的结构相变: (1) 在室温沉积的条件下, 并五苯形成无序排列的分子单层. (2) 经过320 K的退火, 并五苯单层发生了无序-有序相变, 交替排列的两种分子链构成了鲱鱼骨(Herringbone)结构. (3) 当退火温度升高至350 K, 鲱鱼骨结构转变为一种从未报道过的手性三叶草结构: 三个并五苯分子二聚体排列成手性风车结构. (4) 进一步增加退火温度至400 K, 三叶草结构转变为常见的砖墙(Brick-wall)结构. 结合密度泛函理论(DFT)计算, 发现并五苯分子两端的电荷密度变化是相反的, 表明分子带有电偶极矩. 特别有趣的是, 并五苯手性三叶草结构的手性可以在STM针尖的电场驱动下从一个对映体转换到另一个对映体.

关键词 并五苯, 扫描隧道显微镜, 分子自组装, 鲱鱼骨结构, 三叶草结构, 结构相变, 手性相变

PACS: 68.35.Fx, 68.37.Ef, 68.60.Bs, 68.55.-a

1 引言

近几年来, 有机半导体分子由于在微电子学中的重要应用引起了人们的广泛关注. 并五苯(Pentacene, $C_{22}H_{14}$)是由线性排列的5个苯环组成的一种稳定的 π 共轭平面有机分子. 气态并五苯分子的van der Waals尺寸为 $1.42\text{ nm} \times 0.5\text{ nm}$. 与其他材料相比, 并五苯具有结构稳定、载流子迁移率高、单重态裂变效率高、容易在多种衬底上形成高度有序的多晶薄膜等优点, 所以被公认为是有机电子学中最典型的p型有机半导体^[1-5], 并且已经在有机场效应晶体管(OFETs)、有机

薄膜晶体管(OTFTs)、有机发光二极管(OLEDs)、太阳能电池和肖特基二极管等微电子器件中得到了广泛的应用^[6-16].

由于电荷迁移率和载流子注入强烈依赖于单分子层的分子取向和面内有序, 因此控制单层的结构和形貌对有机电子学器件的性能非常重要. 在过去的几十年里, 有关并五苯单层薄膜的结构和形貌等方面的研究成果层出不穷. 特别是关于并五苯分子在固体表面的自组装结构, 发现了多种自组装结构. 例如, 在Au(111)和Ag(110)表面, 并五苯分子形成自组装的“砖墙”(Brick-wall)结构^[17-19]. 虽然位于不同的分子链中,

引用格式: 石明霞, 刘雷, 陶敏龙, 等. Cd(0001)基底上并五苯分子单层的结构相变. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 117002
Shi M X, Liu L, Tao M L, et al. Structural transition of pentacene monolayer on Cd(0001) (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 117002, doi: 10.1360/SSPMA2018-00105

但全部并五苯分子都平行排列. 在Cu(111)表面, 并五苯单层出现两种特别的结构: 二维的“鲱鱼骨”(Herringbone)结构和“随机镶嵌”(Random-tiling)结构^[20]. 在半金属的Ga薄膜表面, 并五苯分子会形成以二聚体为基本单元的“鲱鱼骨”结构, 同时退火处理可以导致“砖墙”结构到“鲱鱼骨”结构的转变^[21]. 并五苯没有任何极性官能团, 是一个典型的简单非手性分子. 但研究发现并五苯分子在半金属的Bi(111)衬底的台阶附近形成两种相反手性的风车团簇^[22]. 这种手性风车团簇只是个别单独存在, 随着并五苯分子覆盖度的进一步增加, 这种手性特征最终会消失. 与其他典型的贵金属相比, 二价的六角密排金属Cd明显不同于自由电子金属, 其4d电子与导带电子之间具有一定程度的库仑排斥, 导致其电子平均自由程和热传导具有很强的各向异性. 此外, 由于具有较强的自旋-轨道耦合, 相对论效应会在Cd金属中发挥重要作用. 最近, Tao等人^[23]在Si(111)衬底上成功制备了高质量的Cd(0001)薄膜, 在该薄膜中发现一些新奇的量子效应. 因此本文以Cd为衬底对并五苯进行研究.

本文研究了并五苯分子在Cd衬底上的自组装结构以及由热退火诱导的结构相变. 我们通过低温扫描隧道显微镜(LT-STM)发现, 当覆盖度为1个分子单层(ML)时, 并五苯分子在Cd表面随机无序排列. 通过不同温度的退火, 并五苯单层出现了3次结构相变: 从无序到鲱鱼骨结构, 再到手性三叶草结构, 最后形成密排的砖墙结构. 高分辨STM图像表明并五苯分子带有电偶极矩. 特别地是, 手性三叶草结构是一种未曾报道的新相, 并且手性三叶草结构的手性可以在STM针尖的电场驱动下从一个对映体转换到另一个对映体.

2 实验

实验所使用的设备是日本Unisoku公司生产的超高真空-低温扫描隧道显微镜(LT-STM), 本底真空为 $\sim 1.5 \times 10^{-10}$ mbar. 首先, Si(111)样品在500°C下除气8 h, 然后快速升温到1200°C以除去样品表面的氧化膜, 得到洁净的Si(111)-7 $\times$ 7表面. 超高纯度的Cd(99.998%)经过梯度真空升华提纯后, 利用氮化硼(BN)坩埚进行热蒸发, 并以每分钟0.35 ML的速率沉积到Si(111)-7 $\times$ 7表面, 得到光滑致密的Cd(0001)薄膜. 在沉积Cd原子的过程中, Si(111)-7 $\times$ 7表面保持在室温. 图1(a)

图1 (网络版彩图)Cd(0001)表面上的不同覆盖度的并五苯分子. (a) Cd(0001)表面的原子分辨STM图, 4 nm $\times$ 4 nm, 0.5 V; (b) 低覆盖度的并五苯分子在Cd(0001)表面的STM图, 20 nm $\times$ 20 nm, 1.9 V, 左下方插入的小图是并五苯分子的结构示意图; (c) 并五苯无序单层的形貌, 50 nm $\times$ 50 nm, 4.0 V; (d) 并五苯无序单层的STM高分辨图, 10 nm $\times$ 10 nm, 4.0 V

Figure 1 (Color online) STM images of pentacene molecules with different coverage adsorbed on Cd(0001) surface. (a) The atomic resolution STM image of the Cd(0001) surface, 4 nm $\times$ 4 nm, 0.5 V. (b) STM image of low coverage pentacene molecules on the Cd(0001) surface, 20 nm $\times$ 20 nm, 1.9 V. The inset is the schematic structure of the pentacene molecule. (c) The topography of disordered monolayer of pentacene molecules, 50 nm $\times$ 50 nm, 4.0 V. (d) The high resolution STM image of disordered monolayer of pentacene molecules, 10 nm $\times$ 10 nm, 4.0 V.

是Cd(0001)衬底的原子分辨STM图, 从中可以看出Cd(0001)面的六角对称晶格. 并五苯分子(纯度为99.99%)首先在120°C下除气1 h, 然后在自制的钼舟中进行真空热蒸发沉积, 在沉积过程中衬底保持在室温, 并五苯分子的沉积速率约为每分钟0.05 ML. 需要指出的是, 本文中的1 ML是指第二层出现之前能够完全覆盖衬底表面的并五苯覆盖度. STM图像均在液氮温度(78 K)和恒流模式下获得.

3 结果和讨论

当并五苯分子的覆盖度远小于1 ML时, 由于分子表现出高迁移率, 处于热运动中的并五苯分子很难被

STM清晰地成像, 这表明分子与衬底的相互作用很弱, 如图1(b)所示. 这种现象与并五苯分子沉积在半金属Ga表面以及Ag(110), Ag(111)和Au(111)表面的情况类似^[19,21,24,25]. 图1(b)中的插图是并五苯分子的结构示意图. 当分子的覆盖度达到1 ML时, 相邻分子之间的距离达到最小, 分子的运动受到空间位阻的影响, 从而使分子在衬底表面的迁移大大降低. 如图1(c)和(d)所示, 所有分子可以被STM清晰地成像, 但分子都随机排列在Cd表面, 没有形成有序的自组装结构. 此外, 我们还发现有少数并五苯分子位于第一层分子之上, 且分子取向与下面的分子一致.

用密度泛函理论(DFT)计算并五苯分子在Cd(0001)表面上的吸附结构及电子密度的重新分布(图2). 理论计算使用了基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的VASP软件包. 计算中, 采用PAW方法来描述核与电子的相互作用, 使用GGA-PBE作为交换关联势. 为了考虑范德瓦尔斯力, 我们使用了optB86b-vdW方法来修正总能. 用一个真空层为13 Å的4层8×8的超胞来模拟Cd(0001)表面. 平面波截断能设置为400 eV. 费米能级由Methfessel-Paxton方法展开, 高斯展宽为0.2 eV. 布里渊区内的积分采用了单Γ点采样来进行优化和单点计算. 结构优化中, 固定最底两层Cd原子以模拟体相, 剩下所有原子都得到了充分弛豫, 收敛精度为0.03 eV/Å. 结构优化中考虑了偶极校正作用. 并五苯中苯环中心位于TOP, FCC, HCP位时, 吸附能分别为1.81, 1.89, 1.90 eV; 吸附能差别并不大, 所以Cd(0001)上的并五苯没有固定的吸附取向. 所以, 以HCP型为例. 图2(a)和(b)分别为差分电荷密度的侧视图和俯视图, 图中黄色区域表示电荷密度增加, 蓝色部分表示电荷密度减少. 可以看出: (1) 吸附后并五苯分子两个侧面(短轴方向)的电荷都增加了, 所以低覆

图2 (网络版彩图)Pentacene/Cd(0001)界面差分电荷密度图. (a) 侧视图; (b) 俯视图

Figure 2 (Color online) Electron density difference of pentacene/Cd(0001) interface. (a) Side view; (b) top view.

盖度下分子间存在静电排斥, 分子尽可能保持较远的距离, 呈现出气态特征, 单个分子无法被STM清晰地成像; (2) 吸附后并五苯分子两端(长轴方向)的电荷密度变化是相反的: 左端呈现负电, 右端呈现正电, 即存在电偶极矩.

为了实现并五苯分子的二维自组装及其长程有序, 我们对并五苯无序单层进行退火处理. 热退火效应可以消除薄膜中的应力, 降低分子与衬底之间的相互作用, 有利于分子薄膜的有序生长. 研究发现, 当退火温度为320 K时, 局部并五苯分子高度有序地排列, 但仍然有少部分并五苯分子处于无规则排列状态. 图3(a)是有序排列部分的高分辨STM图像, 并五苯分子排列成相互平行的线性直链, 但有两个不同的分子取向, 分别表示为‘A’和‘B’. 线性直链的方向与分子的长轴均平行于Cd(0001)衬底的晶向. 当A和B链交叉排列时, 分子采用“鲱鱼骨”的排列方式, 每个原胞含有两个分子, 晶格常数为 $a_1=(9.4\pm0.2)$ Å, $a_2=(27.5\pm0.2)$ Å, $\theta=(90.3^\circ\pm0.5^\circ)$, 分子的堆积密度为 0.77 nm^{-2} . 在STM图中, 一个分子轮廓的尺寸为 $1.42\text{ nm}\times0.42\text{ nm}$, 这个尺寸小于气态分子的van der Waals尺寸($1.42\text{ nm}\times0.5\text{ nm}$), 因此我们推断, 线性直链内部的并五苯分子以“侧躺”姿态吸附在Cd表面. 分子以“面对面”的堆积方式平行排列, 此排列方式增大了分子之间的 π - π 耦合. 图3(b)是并五苯自组装鲱鱼骨结构的示意图. 文献[20,21]分别报道了沉积在Cu(111)表面和半金属Ga表面上的并五苯分子, 通过退火诱导自组装成二维鲱鱼骨结构. 但不同的是, 并五苯分子采取“平躺”姿态, 且

图3 (网络版彩图)并五苯自组装的“鲱鱼骨”结构. (a) 并五苯分子的二维“鲱鱼骨”结构的STM高分辨图, $9\text{ nm}\times9\text{ nm}$, 1.6 V; (b) “鲱鱼骨”排列的结构示意图

Figure 3 (Color online) Self-assembled herringbone structure of pentacene. (a) The high resolution STM image of 2D herringbone structure of pentacene molecules, $9\text{ nm}\times9\text{ nm}$, 1.6 V; (b) schematic model of the herringbone-packed pentacene molecules.

在Ga表面上的二维鲱鱼骨结构是由两种不同的并五苯二聚体交错排列而成^[20,21]. 并五苯分子在Cd衬底表面会采取“侧躺”或“平躺”的姿态, 取决于分子-衬底和分子-分子相互作用之间的竞争. 在低覆盖度下, 相邻分子之间的距离较大, 分子之间的相互作用比较小, 此时分子-衬底相互作用占主导地位, 因此分子采取“平躺”姿态, 这样分子能最大程度地感受到衬底的作用力; 在高覆盖度下, 分子之间的相互作用会因分子间距的减小而增大, 此时分子间相互作用会大于分子衬底之间的相互作用, 分子采取“侧躺”姿态有利于并五苯分子之间 π - π 耦合. 由于并五苯分子和Cd衬底的功函数不同, 分子和衬底之间可能发生电荷转移. 电荷转移主要发生在吸附中心, 吸附中心可能偏向并五苯分子的一端, 致使分子在此端出现多余的电荷, 分子的另一端出现等量相反的电荷, 即分子携带电偶极矩.

当退火温度为350 K时, 并五苯分子自组装结构从鲱鱼骨结构转变为手性三叶草结构, 如图4(a)所示. 除此之外, 还观察到鲱鱼骨结构与手性三叶草结构的二维共存域, 如图4(b)所示. 图4(a)中每个原胞的晶格常数为 $b_1=b_2=(28.8\pm0.2)$ Å, $\phi=120^\circ\pm0.5^\circ$. 分子堆积密度为 0.83 nm^{-2} , 相对二维鲱鱼骨结构增加了7.2%. 图4(c)是手性三叶草结构的STM高分辨图像, 从中可以看出, 每个原胞由3个二聚体构成, 二聚体内两分子彼此平行但发生一定程度的平移, 6个并五苯分子排列成手性风车结构. 每个分子的长轴都平行于Cd(0001)衬底的晶向, 并且采取“侧躺”的吸附方式. 分子和衬底的对称平面之间的精确匹配表明单个并五苯分子在手性三叶草结构内仍然是非手性的. 图4(d)是并五苯自组装手性三叶草结构的示意图. 关于产生手性三叶草结构的机制, 我们认为分子产生滑移错位是由于范德华力和静电力共同作用导致的结果^[26,27]. 由于并五苯分子携带偶极矩, 所以并五苯分子二聚体的形成机制可以解释为电偶极矩之间的静电相互作用. 因此, 手性三叶草结构的形成, 是蓝色椭圆标注的三个电偶极矩(如图4(d)所示)和分子-分子之间的 π - π 作用竞争的结果. 此外, 电偶极矩导致的分子二聚化在其他的有机分子也有报道. 例如, 氧杂蒽在Au(111)表面的自组装结构, 发现分子二聚体的形成机制与分子的电偶极矩和范德瓦尔斯力有关^[28]. 全氟并五苯分子在半金属Ga表面的自组装结构, 二聚体的形成机制可归结于相反电偶极矩之间的静电吸引作用^[29].

图4 (网络版彩图)并五苯手性三叶草结构. (a) 并五苯手性三叶草结构二维畴区, $20\text{ nm}\times20\text{ nm}$, 1.8 V; (b) “鲱鱼骨”结构与手性三叶草结构的共存域, $20\text{ nm}\times20\text{ nm}$, 2.6 V; (c) 手性三叶草结构的STM高分辨图, $10\text{ nm}\times10\text{ nm}$, 2.3 V; (d) 手性三叶草结构的示意图

Figure 4 (Color online) Chiral clover structure of pentacene molecules. (a) The 2D domain of chiral clover structure of pentacene molecules, $20\text{ nm}\times20\text{ nm}$, 1.8 V; (b) coexistence of herringbone domain and chiral clover structure domain, $20\text{ nm}\times20\text{ nm}$, 2.6 V; (c) the high resolution STM image of chiral clover structure, $10\text{ nm}\times10\text{ nm}$, 2.3 V; (d) schematic model of chiral clover structure.

有趣的是, 源自STM针尖的电压脉冲可以诱导并五苯分子手性三叶草结构的手性转换. 图5(a)是右手性的三叶草结构域. 在STM扫描过程中, 在红色十字的位置时施加电压脉冲, 导致从右向左对映体的手性转换, 如图5(b)所示. 虽然电压脉冲只施加在一点上, 但整个畴区都发生了手性相变, 如图5(c)所示. 这表明STM针尖的电场沿样品表面有一个平行分量. 图5(d)是手性转换前后三叶草结构的右(R)和左(L)对映体的示意图. 我们推测, STM针尖产生的电场可能会改变针尖下方的分子的取向, 使之成为与不同于原始结构的一个新核. 新核会影响和改变周围的分子的排列, 使之发生结构重组. 新核的不断长大会诱导整个畴区的分子发生改变, 产生一个相反的手性结构. 因此, 可以说脉冲电压的影响范围会遍布整个畴区, 而我们观测到的畴区尺寸介于几十纳米到几百纳米之间. 源自STM扫描针尖的电压脉冲诱导的自组装畴区的手性

图 5 (网络版彩图)源于STM针尖的电场诱导的手性三叶草结构的手性相变. (a) 施加电压脉冲之前的手性三叶草结构域, $14\text{ nm} \times 14\text{ nm}$, 0.9 V ; (b) 当扫描到红色十字的位置时, 施加一个电压脉冲, 随后的扫描表明, 在十字标记以下的区域发生了从右到左的手性转换, $14\text{ nm} \times 14\text{ nm}$, 1.9 V ; (c) 施加电压脉冲之后, 与(a)相同的手性三叶草结构域, 这表明在整个域中发生了手性相变, $14\text{ nm} \times 14\text{ nm}$, 0.6 V ; (d) 手性三叶草结构的R和L对映体的示意图

Figure 5 (Color online) Chirality switching of the chiral clover structure induced by the electric field from STM tip. (a) The chiral clover structure domain before the voltages pulse. (b) A voltage pulse was applied when scanning to the position of the red cross. Subsequent scanning indicates that chiral switching from R to L enantiomer occurred in the area below the cross mark. (c) The same chiral clover structure domain as (a) after the voltage pulse, indicating that the chirality switching occurred in the entire domain. (d) Schematic model of the R and L enantiomers of the chiral clover structure.

相变也表明并五苯分子与衬底之间存在电荷转移, 单个并五苯分子携带电偶极矩. 值得指出的是, 关于二维手性畴区的手性相变的研究是人们一直关注的课题. 例如, 在Au(111)表面的二维手性分子 α -硝基萘在覆盖度驱动下可以从砾团相向外消旋体转变^[30]. 在Cu(111)表面外消旋的(5)螺烯的手性结晶随分子数量的增加, 出现从外消旋体晶体结构到具有纯手性域的砾团相的急剧转变^[31]. 在Cd(0001)发现的酞菁铜(CuPc)手性网状结构可以在STM针尖的电场驱动下发生手性相变^[32].

继续增加退火温度至400 K, 导致手性三叶草结构

到常见的密排“砖墙”结构的转变, 如图6(a)所示. 图6(b)和(c)分别为并五苯的砖墙结构在正偏压和负偏压下的STM高分辨图. 每个分子的长轴都平行于Cd(0001)衬底的晶向且依旧“侧躺”在Cd表面. 我们测量的并五苯自组装砖墙结构的晶格常数为 $c_1=(8.0 \pm 0.2)\text{ \AA}$, $c_2=(17.1 \pm 0.2)\text{ \AA}$, $\varphi=122.6^\circ \pm 0.5^\circ$. 分子的堆积密度为 0.87 nm^{-2} , 相对于手性三叶草结构增加了5.0%. 图6(d)是并五苯自组装砖墙结构的示意图. 文献[33]报道了并四苯(Tetracene)以“角对角”(Corner-to-Corner)的形式排列时, 两分子中心之间的垂直距离为 0.48 nm ; 以“头对头”(Head-to-Head)的形式排列时, 两分子中心之间的垂直距离为 0.13 nm ; 以“肩并肩”(Side-by-Side)的形式排列时, 两分子中心之间的垂直距离为 0.69 , 0.72 和 0.73 nm 三种情况. 通过测量得到图6(c)的插图中两分子中心之间的垂直距离为 0.14 nm , 与文献[33]报道的“头对头”的情况吻合, 所以我们推测在砖墙结构中并五苯分子采取“头对头”的排列形式.

图 6 (网络版彩图)并五苯分子密排砖墙结构. (a) 并五苯密排砖墙结构的二维畴区, $18\text{ nm} \times 18\text{ nm}$, 1.5 V ; (b)和(c)分别为在 1.5 V 和 -1.5 V 的偏压下所得到的砖墙结构的STM高分辨图, $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$; (d) 砖墙结构的示意图

Figure 6 (Color online) Close-packed brick-wall structure of pentacene molecules. (a) The 2D domain of close-packed brick-wall structure of pentacene molecules, $18\text{ nm} \times 18\text{ nm}$, 1.5 V . (b) and (c) are the high resolution STM images of brick-wall structure acquired at 1.5 V and -1.5 V respectively, $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$. (d) Schematic model of brick-wall structure.

利用微分电导谱技术, 我们在并五苯自组装单层上进行了隧道谱测量, 如图7所示. 在 -0.7 V处出现的电导峰与文献[34]报道的Cd的能量位置吻合. 并五苯自组装单层的HOMO(-1.3 eV)和LUMO($+1.4$ eV)之间的能隙为 2.7 eV. 这与沉积在Au(111)和Cu(110)-c(6×2) O表面的并五苯分子的HOMO-LUMO能隙值(分别为 2.2 eV, 2.4 eV)相近 [35,36].

4 结论

利用分子束沉积方法与超高真空-低温扫描隧道显微镜(LT-STM)研究了并五苯分子在Cd(0001)表面的二维自组装与热退火诱导的结构相变. 在低覆盖度下并五苯分子表现出很高的迁移率. 在 1 ML时并五苯分子的迁移率降低并在Cd表面随机排列. 热退火效应有助于实现分子薄膜的有序生长. 当样品在 320 K条件下退火, 并五苯分子以“侧躺”的姿态自组装成二维鲱鱼骨结构. 退火温度达到 350 K时, 二维鲱鱼骨结构转变为一种从未报道过的手性三叶草结构. 密度泛函理论(DFT)计算结果表明并五苯分子带有电偶极矩. 手性三叶草结构的形成可归结为偶极相互作用和分子之间的 π - π 作用的竞争. 有趣的是, 手性三叶草结构的手

图7 (网络版彩图)在Cd(0001)表面的并五苯自组装单层上得到的扫描隧道谱(STS), $V=0.90$ V, $I=86$ pA

Figure 7 (Color online) The dI/dV spectrum obtained in pentacene self-assembled monolayer on Cd(0001) surface, $V=0.90$ V, $I=86$ pA.

性可以在STM针尖的电场驱动下从一个对映体转换到另一个对映体. 进一步增加退火温度至 400 K, 手性三叶草结构转变为密排“砖墙”结构. 这种结构相变与分子-分子相互作用和分子-衬底相互作用之间的竞争有关.

参考文献

- 1 Minakata T, Imai H, Ozaki M, et al. Structural studies on highly ordered and highly conductive thin films of pentacene. *J Appl Phys*, 1992, 72: 5220–5225
- 2 Nelson S F, Lin Y Y, Gundlach D J, et al. Temperature-independent transport in high-mobility pentacene transistors. *Appl Phys Lett*, 1998, 72: 1854–1856
- 3 Jurchescu O D, Baas J, Palstra T T M. Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Appl Phys Lett*, 2004, 84: 3061–3063
- 4 Menozzi C, Corradini V, Cavallini M, et al. Pentacene self-aggregation at the Au(110)-(1×2) surface: Growth morphology and interface electronic states. *Thin Solid Films*, 2003, 428: 227–231
- 5 Corradini V, Menozzi C, Cavallini M, et al. Growth morphology and electronic structure of 2D ordered pentacene on the Au(110)-(1×2) surface. *Surf Sci*, 2003, 532–535: 249–254
- 6 Wang L, Fine D, Jung T, et al. Pentacene field-effect transistors with sub-10-nm channel lengths. *Appl Phys Lett*, 2004, 85: 1772–1774
- 7 Schroeder R, Majewski L A, Grell M. A study of the threshold voltage in pentacene organic field-effect transistors. *Appl Phys Lett*, 2003, 83: 3201–3203
- 8 Daraktchiev M, Mühlenen A, Nüesch F, et al. Ultrathin organic transistors on oxide surfaces. *New J Phys*, 2005, 7: 133
- 9 Klauk H, Gundlach D J, Nichols J A, et al. Pentacene organic thin-film transistors for circuit and display applications. *IEEE Trans Electron Devices*, 1999, 46: 1258–1263
- 10 Laquindanum J G, Katz H E, Lovinger A J, et al. Morphological origin of high mobility in pentacene thin-film transistors. *Chem Mater*, 1996, 8: 2542–2544
- 11 Lin Y Y, Gundlach D I, Nelson S F, et al. Pentacene-based organic thin-film transistors. *IEEE Trans Electron Devices*, 1997, 44: 1325–1331

- 12 Choo M H, Kim J H, Im S. Hole transport in amorphous-crystalline-mixed and amorphous pentacene thin-film transistors. *Appl Phys Lett*, 2002, 81: 4640–4642
- 13 Choo M H, Hong W S, Im S. Characterization of pentacene organic thin film transistors fabricated on SiN_x films by non-photolithographic processes. *Thin Solid Films*, 2002, 420-421: 492–496
- 14 Kim S S, Choi Y S, Kim K, et al. Fabrication of p-pentacene/n-Si organic photodiodes and characterization of their photoelectric properties. *Appl Phys Lett*, 2003, 82: 639–641
- 15 Voz C, Puigdollers J, Martín I, et al. Optoelectronic devices based on evaporated pentacene films. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2005, 87: 567–573
- 16 Lee J. Pentacene-based photodiode with Schottky junction. *Thin Solid Films*, 2004, 451-452: 12–15
- 17 Schroeder P G, France C B, Park J B, et al. Energy level alignment and two-dimensional structure of pentacene on Au(111) surfaces. *J Appl Phys*, 2002, 91: 3010–3014
- 18 France C B, Schroeder P G, Forsythe J C, et al. Scanning tunneling microscopy study of the coverage-dependent structures of pentacene on Au (111). *Langmuir*, 2003, 19: 1274–1281
- 19 Wang Y L, Ji W, Shi D X, et al. Structural evolution of pentacene on a Ag(110) surface. *Phys Rev B*, 2004, 69: 075408
- 20 Smerdon J A, Bode M, Guisinger N P, et al. Publisher's Note: Monolayer and bilayer pentacene on Cu(111) [*Phys. Rev. B* **84**, 165436 (2011)]. *Phys Rev B*, 2011, 84: 239901
- 21 Wang J Z, Wu K H, Yang W S, et al. Structural transition of pentacene monolayer on Ga bilayer: From brick-wall structure to herringbone pattern of molecular dimers. *Surf Sci*, 2005, 579: 80–88
- 22 Sun K, Shao T N, Xie J L, et al. Chiral pinwheel clusters lacking local point chirality. *Small*, 2012, 8: 2078–2082
- 23 Tao M L, Xiao H F, Sun K, et al. Visualizing buried silicon atoms at the Cd-Si(111)-7×7 interface with localized electrons. *Phys Rev B*, 2017, 96: 125410
- 24 Eremitchenko M, Temirov R, Bauer D, et al. Formation of molecular order on a disordered interface layer: Pentacene/Ag(111). *Phys Rev B*, 2005, 72: 115430
- 25 Koch N, Vollmer A, Duhm S, et al. The effect of fluorination on pentacene/gold interface energetics and charge reorganization energy. *Adv Mater*, 2007, 19: 112–116
- 26 Curtis M D, Cao J, Kampf J W. Solid-state packing of conjugated oligomers: From π -stacks to the herringbone structure. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 4318–4328
- 27 Mattheus C C, de Wijs G A, de Groot R A, et al. Modeling the polymorphism of pentacene. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 6323–6330
- 28 Su G J, Yin S X, Wan L J, et al. Dimerization of three xanthene dyes on Au(111) surface. *Surf Sci*, 2004, 551: 204–212
- 29 Peng G P, Wang J H, Lan M, et al. Dimerization and self-assembled monolayer of perfluoropentacene on the semimetal Ga film (in Chinese). *Sci Sin Chim*, 2010, 40: 167–172 [彭桂平, 王进华, 兰梦, 等. 全氟并五苯在半金属Ga表面的分子二聚化及自组装单层. *中国科学: 化学*, 2010, 40: 167–172]
- 30 Böhrlinger M, Schneider W D, Berndt R. Real space observation of a chiral phase transition in a two-dimensional organic layer. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 792–795
- 31 Mairena A, Zoppi L, Seibel J, et al. Heterochiral to homochiral transition in pentahelicene 2D crystallization induced by second-layer nucleation. *ACS Nano*, 2017, 11: 865–871
- 32 Wang Y L, Sun K, Tu Y B, et al. Chirality switching of the self-assembled CuPc domains induced by electric field. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 7125–7131
- 33 Takasugi K, Yokoyama T. Coverage induced structural transformations of tetracene on Ag(110). *J Chem Phys*, 2016, 144: 104702
- 34 Xiao H F, Hao S J, Sun K, et al. The transparency of Cd(0001) films grown on Si(111)-7×7: Imaging the interface at atomic scale (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2017, 47: 100–105 [肖华芳, 郝少杰, 孙凯, 等. Si(111)-7×7表面上Cd(0001)薄膜的透明性: 原子尺度下的界面成像. *中国科学: 物理学 力学 天文学*, 2017, 47: 100–105]
- 35 Soe W H, Manzano C, De Sarkar A, et al. Direct observation of molecular orbitals of pentacene physisorbed on Au(111) by scanning tunneling microscope. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 176102
- 36 Gall J, Zeppenfeld P, Sun L, et al. Spectroscopic STM studies of single pentacene molecules on Cu(110)-c(6×2)O. *Phys Rev B*, 2016, 94: 195441

Structural transition of pentacene monolayer on Cd(0001)

SHI MingXia, LIU Lei, TAO MinLong, SUN Kai, TU YuBing,
ZHAO LiJuan & WANG JunZhong*

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

Pentacene is a typical organic semiconductor molecule, which has important application value in organic electronics. In this paper, the two-dimensional self-assembled structures of pentacene on the Cd(0001) surface were investigated by means of organic molecular beam deposition (OMBD) and low-temperature scanning tunneling microscopy (LT-STM). Three structural transitions induced by temperature were found. (1) Pentacene molecules form a disordered molecular monolayer under the room-temperature deposition conditions. (2) For the disorder monolayer, annealing the sample at 320 K leads to the transition from disordered phase to a well ordered monolayer, in which two kinds of molecular chains with different molecular orientations are alternately arranged, constituting the herringbone structure. (3) When the annealing temperature is increased to 350 K, the herringbone packing transforms into a unique chiral clover structure that has never been reported: three same pentacene dimers arrange into a chiral pinwheel structure. (4) Further increasing the annealing temperature to 400 K, the chiral clover structure transforms into a common and ordered brick-wall structure. With the combination of density functional theory (DFT) calculation, it is found that the change of charge density at both ends of individual pentacene molecule is opposite, which indicates that the each pentacene molecule has the net dipole moment. It is particularly interesting that the organizational chirality of chiral clover structure can be switched from one enantiomer to another driven by the electric field from a STM tip.

pentacene, scanning tunneling microscopy, molecular self-assembly, herringbone structure, clover structure, structural transition, chiral phase transition

PACS: 68.35.Fx, 68.37.Ef, 68.60.Bs, 68.55.-a

doi: [10.1360/SSPMA2018-00105](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00105)