在Cd(0001)基底上制备单斜相的红荧烯薄膜

刘雷, 石明霞, 陶敏龙, 涂玉兵, 孙凯, 李玉智, 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: 2018-02-01; 接受日期: 2018-04-18; 网络出版日期: 2018-06-08

国家自然科学基金(编号: 11574253, 11604269)、中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(编号: XDJK2018D025, XDJK2018C081)和重庆市自然科学基金(编号: cstc-2017jcyjBX0035)资助

摘要 利用有机分子束沉积和超高真空-低温扫描隧道显微镜, 研究了红荧烯在Cd(0001)表面上的自组装和薄膜生长过程. 研究发现: 在低覆盖度下单个红荧烯分子斜躺在基底表面, 表现出3个不同亮度的突起, 并出现了手性特征. 随着覆盖度的增加, 红荧烯形成自组装的单层结构, 每个分子仍保持斜躺的姿态, 但单个分子的形貌非常依赖偏压, 在高偏压下表现出3个突起, 在低偏压下表现出4个突起. 之后, 第二层的红荧烯发生了取向相变: 分子由斜躺变为站立, 且在第二层出现了两种不同的结构. 第一种是链状分子结构, 第二种是一个新的单斜相. 特别是, 此前曾有人利用第一原理计算预言了该单斜相的存在, 但一直没有得到实验证实. 此次研究成果可以为制备新型红荧烯发光器件提供新的选择和思路.

关键词 扫描隧道显微镜, Cd(0001), 红荧烯, 单斜晶体

PACS: 68.43.-h, 68.55.-Ac, 68.60.Bs, 68.65.Ac

1 引言

芳香烃5, 6, 11, 12-四苯基并四苯(红荧烯, C₄₂H₂₈), 由于分子内空间位阻引起中心的并四苯骨架绕其轴旋转, 并迫使两侧的四个苯基产生旋转, 从而导致了气相红荧烯分子具有手性特征^[1]. 但是, 在红荧烯晶体中, 其并四苯骨架保持为一个平面, 因此不具有手性特征^[2]. 与其他材料相比, 红荧烯在发光效率和载流子迁移率方面有一定的优势^[3,4]. 因此, 红荧烯薄膜引起了人们极大的关注和广泛的研究, 甚至在有机发光二极管(OLEDs)、有机场效应晶体管(OFETs)和

有机太阳能电池等微电子器件中都有着重要的应用^[5-9].

红荧烯分子在手性识别^[10,11]、手性分离^[12-16]和手性构建^[17,18]等二维手性方面的研究取得了一系列重要进展. 很多小组已经在Cu, Au, Bi等衬底上做了大量的研究^[19-25], 但还没有人在Cd衬底上进行过红荧烯薄膜的研究. 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

引用格式: 刘雷, 石明霞, 陶敏龙, 等. 在Cd(0001)基底上制备单斜相的红荧烯薄膜. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 087001
Liu L, Shi M X, Tao M L, et al. A new phase of rubrene monoclinic crystals on Cd(0001) (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 087001, doi: 10.1360/SSPMA2018-00031

挥重要作用. 最近, 我们实验室在Si(111)基底上成功制备了高质量的Cd(0001)薄膜, 在该薄膜中发现了一些新奇的量子效应. 由于电子的各向异性运动和量子阱态诱导的电子局域化, 利用STM可以直接观察到埋藏在薄膜下方的Si衬底上的原子. 在本文中我们期望Cd(0001)薄膜中的电子局域化效应会降低衬底-分子相互作用, 使得红荧烯薄膜的电子态密度分布尽可能受到较小的影响^[26,27]. 因此本文以Cd为衬底对红荧烯进行研究.

近年来, 人们对红荧烯正交相和三斜相进行了深入的研究. 他们通过气相沉积的方法和化学反应的方法得到了红荧烯的正交相和三斜相^[28-31]. 很少有人对单斜相的红荧烯进行研究, 因为单斜相的红荧烯的电子和光学性质比正交相的红荧烯要差, 但是红荧烯的单斜晶系比正交晶系更接近单线裂变的能量守恒条件, 且具有更好的电荷转移能力, 如单重态激子波函数^[32]. 早在1936年Syngony就报道过对红荧烯的单斜晶系的研究, 但该报道对红荧烯晶体的制备方法, 晶体结构和原子坐标没有具体的说明. 2010年, Huang等人^[29]用化学反应法得到红荧烯晶体, 采用单晶X射线衍射证明两种晶体分别是单斜晶体和三斜晶体. 在2014年, Obata等人^[33]通过理论计算预测了红荧烯分子存在4种不同的晶体结构及其晶格常数. 按稳定性高低依次为正交相、三斜相、单斜相I、单斜相II. 其中, 正交相、三斜相、单斜相II均在实验中得以实现, 唯独第三稳定的单斜相I还没有被实验发现. 此次我们通过有机分子束沉积方法在Cd(0001)基底上沉积红荧烯分子, 在第二层薄膜中发现了Obata计算预测的红荧烯单斜相I的 a - c 面. 除此之外, 我们还研究了单个红荧烯的吸附及其自组装分子单层结构.

2 实验

本文实验所用设备为日本Unisoku公司生产的超高真空-低温扫描隧道显微镜, 本底真空为 $\sim 2.0 \times 10^{-10}$ mbar. 首先, Si(111)样品在500°C下经过8 h的除气, 然后快速升温到1200°C以除去样品表面的氧化膜, 最后缓慢降至室温. 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0.35 ML/min的速率沉积到Si(111)-7 $\times$ 7表面. 在沉积过程中, Si(111)-7 $\times$ 7表面保持在室温. 然后, 将红荧烯分

子(Aldrich, 纯度99%)置于钼舟中加热至473 K, 以0.1 ML/min的生长速率沉积到Cd薄膜上(这里我们定义一个单层, 指的是沉积的红荧烯分子的数量完全覆盖衬底表面). 沉积完毕后立即将样品转移到STM室中, 所有的STM图像都是在液氮温度(78 K)下和恒流模式下获得的.

3 结果和讨论

首先, 我们在低温下把少量的红荧烯沉积到Cd(0001)表面. 图1(a)是Cd(0001)基底的原子分辨STM图, 从中可以看出Cd(0001)面的六角对称晶格. 图1(b)是吸附在Cd(0001)表面上的两个孤立的红荧烯分子的STM图, 其高度大约为 (2.9 ± 0.1) Å. 每个分子表现为3个不同形状的突起(分别用A, B和C表示). 突起的高度由A到B再至C, 表现出右手性. 这种手性吸附与红荧烯在Bi(111)和Au(111)上的吸附情况非常类似^[1,16]. 因此, 在Cd表面上的红荧烯分子与气相分子一样发生了扭曲.

当覆盖度增加到0.4 ML时, 我们发现红荧烯分子侧躺在Cd(0001)表面上, 并形成自组装的分子单层. 该单层的晶格常数是 $a_1 = (25.7 \pm 0.2)$ Å, $a_2 = (16.4 \pm 0.2)$ Å, $\theta = 87.9^\circ \pm 0.5^\circ$. 红荧烯分子的形貌和偏压有依赖关系: 当偏压为4.0 V时, 红荧烯分子表现出两个亮点和一个暗点, 以之字形排列. 当偏压由3.0 V逐渐降到1.3 V时, 每个红荧烯分子由两个亮点转变成图2(b)的3个亮点. 当偏压为0.4 V时, 单层的红荧烯分子出现了3个亮点

图1 (网络版彩图)Cd(0001)表面上的单个红荧烯分子. (a) Cd(0001)面的原子分辨图, 6 nm $\times$ 6 nm, 0.5 V; (b) 红荧烯单分子图像, 20 nm $\times$ 20 nm, 2.0 V. A, B, 和C 3个突起用来表示分子的手性特征

Figure 1 (Color online) STM images of rubrene molecules adsorbed on Cd(0001) surface. (a) High-resolution image of Cd(0001), 6.0 nm $\times$ 6.0 nm, 0.5 V, (b) isolated rubrene molecules revealing chiral feature with A, B, and C protrusions, 20 nm $\times$ 20 nm, 2.0 V.

图 2 (网络版彩图)不同偏压下的红荧烯自组装单层. (a) 在高偏压下, 红荧烯分子呈之字形排列, 每个分子表现为两个突起, $20\text{ nm}\times 20\text{ nm}$, 4.0 V ; (b) 在降低偏压过程中, 单层红荧烯薄膜形貌发生改变, $10\text{ nm}\times 10\text{ nm}$, $3.0\text{--}1.3\text{ V}$; (c) 在低偏压下, 红荧烯分子表现为3个较亮的突起, $8\text{ nm}\times 8\text{ nm}$, 0.4 V ; (d) 红荧烯自组装结构示意图

Figure 2 (Color online) Self-assembled monolayer of rubrene on Cd(0001) recorded at different bias. (a) Zigzag arrangement of rubrene molecules at high bias. Each molecule reveals two protrusions (a unit cell is marked with box). $20\text{ nm}\times 20\text{ nm}$, 4.0 V . (b) The morphology of the rubrene monolayer changed during the bias reduction, $10\text{ nm}\times 10\text{ nm}$, $3.0\text{--}1.3\text{ V}$. (c) Rubrene molecules exhibit three bright protrusions, $6\text{ nm}\times 6\text{ nm}$, 0.4 V . (d) Schematic model of the self-assembled rubrene monolayer.

和一个暗点, 通过对比可以看出两个稍亮的点是红荧烯的四个苯基, 另一个亮点和一个暗点是并四苯, 如图2(c). 通过分子模型对比可以看出, 并四苯脊骨与衬底方向平行. 由以上分析可得, 单层红荧烯分子的形貌对偏压的依赖性非常大. 红荧烯分子自组装成复杂的结构是分子和衬底之间的范德华力, 氢键和静电等的相互作用和分子间的非共价键之间的竞争结果. 根据单层薄膜的STM图, 可以得到图2(d)的红荧烯自组装单层的元胞和衬底关系示意图.

当覆盖度增加到1.5 ML时, 红荧烯薄膜出现了第二层. 第二层薄膜有两种结构, 第一种是链状分子结构, 如图3(a)所示. 链状结构的高分辨STM图示于图3(b)中. 该双层膜的晶格常数是 $b_1=(7.76\pm 0.2)\text{ \AA}$, $b_2=$

图 3 (网络版彩图) (a) 第二层红荧烯薄膜中出现的链状结构, $20\text{ nm}\times 20\text{ nm}$, -2.3 V ; (b) 链状结构的高分辨STM图(白色四边形表示晶胞), $10\text{ nm}\times 10\text{ nm}$, -2.6 V

Figure 3 (Color online) (a) Molecular chains appeared in the second rubrene layer, $20\text{ nm}\times 20\text{ nm}$, -2.3 V ; (b) high-resolution STM image of the rubrene chain in the second layer (the unit cell is represented as a white quadrangle), $10\text{ nm}\times 10\text{ nm}$, -2.6 V .

$(24.9\pm 0.2)\text{ \AA}$, $\theta=80.0^\circ\pm 0.5^\circ$. 通过测量分子间距和突起的尺寸, 并与红荧烯分子的结构对比, 我们认为红荧烯分子发生了由斜躺到站立的取向转变. 分子以两个苯基作为支点, 分子之间以并四苯平行排列, 并且并四苯脊骨平面垂直于衬底平面.

此外, 我们还在红荧烯第二层薄膜中发现了另一种新奇的结构, 如图4所示. 图4(b)是红荧烯分子的第一层和第二层分界处的STM图像, 台阶下方是红荧烯第一层的之字链结构, 台阶上方是第二层红荧烯薄膜. 图4(a)是沿着图4(b)中蓝线所做的剖面图, 通过该图可以看出, 扣除一个衬底台阶高度($2.8\text{ \AA}$)后第二层薄膜的高度约为 $13.7\text{ \AA}$, 这和Obata等人预言的红荧烯单斜相I a - c 面的面间距 $d=13.75\text{ \AA}$ 非常接近. 此外, 我们还发现第二层薄膜的面内结构与红荧烯单斜相的 a - c 面非常一致, 参见图4(e). 我们测得的第二层红荧烯的晶格常数为 $a'=(7.3\pm 0.2)\text{ \AA}$, $c'=(13.9\pm 0.2)\text{ \AA}$, $\beta'=95.0^\circ\pm 0.5^\circ$. Obata计算的单斜相的 a - c 面晶格常数为: $a=7.36\text{ \AA}$, $c=14.85\text{ \AA}$, $\beta=94^\circ$. 二者有一定程度的偏离, 表明我们制备的单斜相薄膜受到一定的应力, 因而存在应变. 应变大小可做如下估计: $\delta_1=(a'-a)/a=-0.3\%$, $\delta_2=(c'-c)/c=-6.27\%$. 从中可以看出, 红荧烯单斜晶体I在 a 轴方向上存在轻微的压缩应变, 而在 c 轴方向上压缩应变更为明显. 图4(e)是 a - c 平面的高分辨率STM图像, 从中可以看到红荧烯分子由五个球形的突起组成. 图4(f)是红荧烯单斜相 a - c 面的结构示意图, 从中可以看到并四苯几乎垂直于基底^[34,35]. 分子以“面对

图 4 (网络版彩图)红荧烯的单斜相薄膜(a - c 面). (a) 沿图(b)中蓝线所做的剖面图, 测量的高度对应于红荧烯晶格常数 b 的二分之一($27.5 \text{ \AA}/2$)加上一个基底台阶高度($2.8 \text{ \AA}$). (b) 位于基底台阶上方的红荧烯单斜相薄膜. 台阶下方是第一层自组装结构, $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$, -3.5 V ; (c) 大面积的单斜相薄膜, $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, -3.0 V ; (d) 单斜相薄膜的局部放大图, $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$, -3.4 V ; (e) 单斜相薄膜的高分辨STM图, $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$, -2.5 V ; (f) 红荧烯单斜相薄膜的结构示意图

Figure 4 (Color online) a - b plane of the monoclinic phase of rubrene film. (a) Profile line scan corresponding to the blue line shown in (b); (b) STM image of the a - b plane of monoclinic phase rubrene appeared in the upper terrace of a substrate step. The lower terrace shows the self-assembled rubrene in first layer, $15 \text{ nm} \times 15 \text{ nm}$, -3.5 V . (c) Large-scale STM image of the a - b plane of rubrene monoclinic phase, $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$, -3.0 V . (d) Close-up view of the monoclinic phase rubrene, $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$, -3.4 V . (e) High-resolution image of monoclinic phase rubrene, $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$, -2.5 V . (f) Schematic structure of the monoclinic phase rubrene.

面”的 π 堆积方式平行排列. 这种排列方式更加有利于红荧烯分子之间的相互作用. 随着分子覆盖度的增加, Cd衬底与上层分子之间的作用越来越弱, 分子将会与近邻分子发生耦合, 因此分子与分子之间的耦合作用大于分子与衬底之间的相互作用. 而这种“直立”的堆积方式, 更有利于最大程度的发挥分子之间 π - π 耦合^[30].

利用微分电导谱技术, 我们测量了红荧烯自组装单层和第二层单斜相的电子态密度随偏压的分布(图5). 发现第一层的自组装结构的最高占据分子轨道(HOMO)位于 -2.2 eV , 最低的非占据轨道(LUMO)位于 $+1.6 \text{ eV}$, 对应的HOMO-LUMO gap为 3.8 eV , 这与沉积在Au(111)和Ag(111)表面上的红荧烯自组装结构的gap值(4.0 – 4.1 eV)非常接近^[19]. 测量的第二层单斜相的HOMO位于 -1.7 eV , LUMO位于 $+1.0 \text{ eV}$, 对应的HOMO-LUMO gap为 2.7 eV , 这与输运测量的正交相

图 5 (网络版彩图)在红荧烯自组装单层和第二层的单斜相中分别采集的扫描隧道谱(STS), $V=3.5 \text{ V}$, $I=80 \text{ pA}$

Figure 5 (Color online) Scanning tunnel spectra (STS) collected in rubrene self-assembled monolayer and monoclinic phase of the second layer. $V=3.5 \text{ V}$, $I=80 \text{ pA}$.

能隙(2.2–2.4 eV)^[4]和光学测量的正交相能隙(2.32 eV)^[36]相差不大,也接近第一原理计算的结果(2.12–2.39 eV)^[37,38].

4 结论

利用超高真空扫描隧道显微镜研究了红荧烯在 Cd(0001)表面上的自组装和薄膜生长. 发现单个红荧

烯分子在 Cd 表面上出现了手性特征,这与气态的红荧烯分子一致. 随着覆盖度的增加,红荧烯分子形成自组装的单层结构,每个分子仍保持手性特征并采取斜躺的姿态. 在第二层出现了两个站立相: 一个是分离链状结构,一个是前人预言但没有实现的新的单斜相. 通过测量薄膜厚度和面内晶格常数,我们发现该晶体相存在一定程度的压缩应变. 上述研究结果可以为制备新型红荧烯发光器件提供新的选择和思路.

参考文献

- Blüm M C, Cavar E, Pivetta M, et al. Conservation of chirality in a hierarchical supramolecular self-assembled structure with pentagonal symmetry. *Angew Chem Int Ed*, 2005, 44: 5334–5337
- Käfer D, Witte G. Growth of crystalline rubrene films with enhanced stability. *Phys Chem Chem Phys*, 2005, 7: 2850–2853
- Najafov H, Lyu B, Biaggio I, et al. Investigating the origin of the high photoconductivity of rubrene single crystals. *Phys Rev B*, 2008, 77: 125202
- Podzorov V, Menard E, Borissov A, et al. Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 086602
- Lan M, Xiong Z H, Li G Q, et al. Strain-driven formation of rubrene crystalline films on Bi(001). *Phys Rev B*, 2011, 83: 195322
- Schreiber F. Organic molecular beam deposition: Growth studies beyond the first monolayer. *Phys Stat Sol A*, 2004, 201: 1037–1054
- Witte G, Wöll C. Growth of aromatic molecules on solid substrates for applications in organic electronics. *J Mater Res*, 2011, 19: 1889–1916
- Sundar V C, Zaumseil J, Podzorov V, et al. Rogers, elastomeric transistor stamps: Reversible probing of charge transport in organic crystals. *Science*, 2004, 303: 1644–1646
- Käfer D, Ruppel L, Witte G, et al. Role of molecular conformations in rubrene thin film growth. *Phys Rev Lett*, 2005, 95: 166602
- Lopinski G P, Moffatt D J, Wayner D D M, et al. Determination of the absolute chirality of individual adsorbed molecules using the scanning tunnelling microscope. *Nature*, 1998, 392: 909–911
- Fang H, Giancarlo L C, Flynn G W. Direct determination of the chirality of organic molecules by scanning tunneling microscopy. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 7311–7315
- Humblot V, Lorenzo M O, Baddeley C J, et al. Local and global chirality at surfaces: Succinic acid versus tartaric acid on Cu(110). *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 6460–6469
- Böhringer M, Morgenstern K, Schneider W D, et al. Separation of a racemic mixture of two-dimensional molecular clusters by scanning tunneling microscopy. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38: 821–823
- Paci I, Szleifer I, Ratner M A. Chiral separation: Mechanism modeling in two-dimensional systems. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 3545–3555
- Huang T, Hu Z, Zhao A, et al. Quasi chiral phase separation in a two-dimensional orientationally disordered system: 6-nitrospiropyran on Au (111). *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 3857–3862
- Sun K, Lan M, Wang J Z. Absolute configuration uration and chiral self-assembly of rubrene on Bi(111). *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 26220–26224
- Jones T E, Baddeley C J. Direct STM evidence of a surface interaction between chiral modifier and pro-chiral reagent: Methylacetoacetate on R, R-tartaric acid modified Ni. *Surf Sci*, 2002, 519: 237–249
- Yablon D G, Giancarlo L C, Flynn G W. Manipulating self-assembly with achiral molecules: An STM study of chiral segregation by achiral adsorbates. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 7627–7635
- Blüm M C, Pivetta M, Patthey F, et al. Probing and locally modifying the intrinsic electronic structure and the conformation of supported nonplanar molecules. *Phys Rev B*, 2006, 73: 195409
- Matsukawa T, Yoshimura M, Sasai K, et al. Growth of thin rubrene single crystals from 1-propanol solvent. *J Cryst Growth*, 2010, 312: 310–313
- Miwa J A, Cicaira F, Lipton-Duffin J, et al. Self-assembly of rubrene on Cu(111). *Nanotechnology*, 2008, 19: 424021
- Cicaira F, Miwa J A, Perepichka D F, et al. Molecular assembly of rubrene on a metal/metal oxide nanotemplate. *J Phys Chem A*, 2007, 111:

12674–12678

- 23 Miwa J A, Cicoira F, Bedwani S, et al. Self-assembly of rubrene on copper surfaces. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 10214–10221
- 24 Wang L, Chen S, Liu L, et al. Thickness-dependent energy level alignment of rubrene adsorbed on Au(111). *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 132121
- 25 Wang L, Kong H, Chen X, et al. Conformation-induced self-assembly of rubrene on Au(111) surface. *Appl Phys Lett*, 2009, 95: 093102
- 26 Hao S J, Xiao H F, Ye J, et al. Self-organized arrays of Cd nanocluster on Si (111)-7×7 surface. *Surf Sci*, 2017, 656: 39–42
- 27 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
- 28 Djuric T, Thierry A, Grogger W, et al. Morphology and crystallographic properties of rubrene thin films grown on muscovite(001). *Phys E-Low-dimen Syst Nanostruct*, 2009, 41: 1718–1722
- 29 Huang L, Liao Q, Shi Q, et al. Rubrene micro-crystals from solution routes: Their crystallography, morphology and optical properties. *J Mater Chem*, 2010, 20: 159–166
- 30 Matsukawa T, Yoshimura M, Uchiyama M, et al. Polymorphs of rubrene crystal grown from solution. *Jpn J Appl Phys*, 2010, 49: 085502
- 31 Fumagalli E, Campione M, Raimondo L, et al. Grazing-incidence X-ray diffraction study of rubrene epitaxial thin films. *J Synchrotron Rad*, 2012, 19: 682–687
- 32 Wang X, Garcia T, Monaco S, et al. Effect of crystal packing on the excitonic properties of rubrene polymorphs. *CrystEngComm*, 2016, 18: 7353–7362
- 33 Obata S, Miura T, Shimoi Y. Theoretical prediction of crystal structures of rubrene. *Jpn J Appl Phys*, 2014, 53: 01AD02
- 34 Fielitz T R, Holmes R J. Crystal morphology and growth in annealed rubrene thin films. *Cryst Growth Des*, 2016, 16: 4720–4726
- 35 Bergantin S, Moret M. Rubrene polymorphs and derivatives: The effect of chemical modification on the crystal structure. *Cryst Growth Des*, 2012, 12: 6035–6041
- 36 Harada Y, Takahashi T, Fujisawa S, et al. Application of photoelectron spectroscopy to the study of photochemical reactions of solids. photooxidation of rubrene (5,6,11,12-tetraphenylnaphthacene). *Chem Phys Lett*, 1979, 62: 283–286
- 37 Ueba T, Terawaki R, Morikawa T, et al. Diffuse unoccupied molecular orbital of rubrene causing image-potential state mediated excitation. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 20098–20103
- 38 McGarry K A, Xie W, Sutton C, et al. Rubrene-based single-crystal organic semiconductors: Synthesis, electronic structure, and charge-transport properties. *Chem Mater*, 2013, 25: 2254–2263

A new phase of rubrene monoclinic crystals on Cd(0001)

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

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

The self-assembly 2D thin films of rubrene molecules on a metallic Cd(0001) surface have been investigated using a low-temperature scanning tunneling microscopy. Compared with other precious metals, the divalent hexagonal close packed metal Cd are less reminiscent of a free electron metal because of the strong repulsive interaction between the 4d state and the conduction bands. It manifests some anisotropic behaviors in thermal conductivity, electron mean free path, and superconducting gaps. So in this paper, Cd was used as a substrate to study rubrene. First, isolated rubrene molecules reveal a tilted orientation on the substrate surface and exhibit three distinct protrusions with chiral feature. When the rubrene coverage increased to 0.4 ML, rubrene molecules begin to assemble into monolayer structure on the Cd(0001) substrate. Rubrene molecules adopt a side-lying orientation, and each rubrene molecule takes the form of zigzag with three bright spots. Upon further deposition of rubrene to 1.5 ML, the orientation transition from titled standing-up monolayer to standing-up monoclinic crystals was observed. There are two kinds of structures in the second layer. The first one is chainlike structure, where rubrene molecules are supported by two phenyls and the planes of tetracene are parallel to each other. The plane of tetracene backbone is perpendicular to the substrate plane. Another novel structure in the second layer of rubrene film is a new monoclinic phase. Furthermore, the rubrene monoclinic phase has a slight compressive strain in the *a*-axis direction, whereas the compressive strain in the *c*-axis direction becomes more pronounced. In addition, we noticed that one *c*-axis of *a*-*c* plane of monoclinic phase is parallel to the crystal orientation of the substrate. In particular, this monoclinic phase of rubrene was predicated by DFT calculation but has never been confirmed in experiment.

scanning tunnel microscopy, Cd(0001), Rubrene, monoclinic crystals

PACS: 68.43.-h, 68.55.-Ac, 68.60.Bs, 68.65.Ac

doi: [10.1360/SSPMA2018-00031](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00031)