

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сканирующая туннельная микроскопия фуллеренов на поверхности металлов и полупроводников

Р.З. Бахтизин, Т. Хашицуме, Ш.-Д. Вонг, Т. Сакурай

Представлен обзор современного состояния работ по сверхвысоковакуумной сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) молекул фуллеренов с использованием результатов исследований авторов. Основное внимание уделено рассмотрению взаимодействия фуллеренов C_{60} , C_{70} и их смеси с поверхностями полупроводников ($Si(111)-7\times 7$ и $Si(100)-2\times 1$) и металлов ($Cu(111)-1\times 1$ и $Ag(111)-1\times 1$). Использование СТМ позволило осуществить прямое наблюдение адсорбционной геометрии фуллеренов и соответствующей реконструкции поверхности, а на изображениях с высоким разрешением — обнаружить внутримолекулярные структуры, которые проанализированы теоретически с привлечением модели локального распределения заряда. Приведены и обсуждаются результаты исследования упорядоченного роста пленок фуллеренов на поверхности металлов и полупроводников.

PACS numbers: 68.35.Bs, 61.16.Ch, 61.46. + w, 68.65. + g

Содержание

1. Введение (289).
2. Получение фуллеренов и методика проведения экспериментов (290).
3. Адсорбция молекул C_{60} и C_{70} на поверхности кремния (291).
 - 3.1. Структура фуллеренов C_{60} и C_{70} и структура поверхностей $Si(100)$ и $Si(111)$.
 - 3.2. Адсорбция C_{60} на поверхности $Si(100)-2\times 1$; сравнение с результатами компьютерного моделирования.
 - 3.3. Адсорбция C_{60} на поверхности $Si(111)-7\times 7$.
4. Адсорбция молекул C_{60} и C_{70} на поверхностях $Cu(111)-1\times 1$ и $Ag(111)-1\times 1$ (297).
 - 4.1. Пленки фуллеренов на поверхности металлов.
 - 4.2. Адсорбция C_{60} на поверхности $Cu(111)-1\times 1$.
 - 4.3. Особенности поведения фуллеренов C_{70} и бинарной системы $C_{60}(x)C_{70}(1-x)$ на поверхности $Cu(111)-1\times 1$.
 - 4.4. Компьютерное моделирование СТМ-изображений и поведение фуллеренов на доменных границах.
 - 4.5. Фуллерены C_{60} на поверхности $Ag(111)-1\times 1$: наблюдение доменных границ и дефектных участков.

5. Заключение (306).

Список литературы (306).

1. Введение

За последние несколько лет значительно вырос научный интерес к исследованию фуллеренов [1] — новой аллотропной форме углерода, в которой атомы углерода образуют молекулы с замкнутыми поверхностями, что связано с недавним кардинальным решением проблемы их получения в макроскопических количествах [2]. Первой среди фуллеренов была открыта молекула C_{60} , отличающаяся наибольшей стабильностью и высокой степенью симметрии, и тогда же была предложена ее структура, напоминающая по виду покрывку футбольного мяча [3]. Фуллерен C_{60} представляет собой третью форму кристаллизации чистого углерода в дополнение к хорошо известным двум другим, планарной структуре графита и тетраэдрической структуре алмаза. Отметим некоторые его свойства. Твердый фуллерен C_{60} (фуллерит) — это молекулярный кристалл, связанный силами Ван дер Ваальса, т.е. он характеризуется небольшой энергией связи и в нем легко могут наблюдаться фазовые переходы при относительно невысоких температурах. Так, при $T \geq 260$ К молекулы C_{60} образуют гранцентрированную кубическую (ГЦК) решетку со свободно вращающимися молекулами, имеющими сферическую форму [4], тогда как при температуре ниже 260 К это вращение частично затрудняется и структура переходит в простую кубическую с четырьмя молекулами в одной единичной ячейке [5]. При $T \leq 90$ К движение молекул полностью прекращается. Кристаллы и пленки C_{60} обладают полупроводниковыми свойствами [6], а легирование их атомами щелочных металлов приводит к появлению металлической про-

Р.З. Бахтизин. Башкирский государственный университет, 450074 Уфа, Россия,
Тел./Факс (3472) 503-085
E-mail: raouf@online.ru

Т. Хашицуме. Лаборатория передовых исследований Хитахи, Сайтама 350-03, Япония,
Тел. + 81-492-96-8111. Факс + 81-492-96-6006
E-mail: tomi@harl.hitachi.co.jp

Ш.-Д. Вонг, Т. Сакурай. Институт проблем материаловедения университета Тохоку, Сендай 980-77, Япония,
Тел. + 81-22-215-2021. Факс + 81-22-215-2020
E-mail: sakurai@apfim.imr.tohoku.ac.jp

Статья поступила 1 октября 1996 г.

димости [7] и даже переходу в сверхпроводящее состояние при сравнительно высоких (18–33 К) критических температурах [8, 9].

Следующим по важности является фуллерен C_{70} , молекула которого характеризуется более низкой симметрией, а структура напоминает покрывку мяча для регби [10]. Молекулы C_{70} в твердой фазе образуют гексагональную плотноупакованную (ГПУ) решетку. Вследствие того, что молекула C_{70} имеет сфероидальную форму, фазовая диаграмма этого материала оказывается более сложной, чем для C_{60} [11]. Другая интересная особенность фуллеренов C_{60} и C_{70} — это большие внутренние пространства в молекулах.

Предложенная в 1990 г. прогрессивная технология синтеза и эффективной очистки C_{60} , а также успешное выделение больших фуллеренов (C_{70} , C_{76} , C_{84} , C_{90} , C_{96} ,...) [2, 12–15] и металлосодержащих фуллеренов — *металлофуллеренов* или фуллеридов (к настоящему времени получены фуллериды Gd [16], Sc [16–17], La [18–19] и Y [20–22]) — стимулировали бурный рост объема исследований в области физики и химии фуллеренов и их новейших применений, включающих создание новых материалов на их основе, нетрадиционных смазок, нелинейных оптических приборов и т. д., что отразилось в резком увеличении количества публикаций по этой тематике [23–25], в том числе и на русском языке [26–27]. Поскольку большинство существующих и, тем более, предполагаемых применений фуллеренов связаны со взаимодействием их с поверхностями твердых тел или с использованием в виде тонких пленок, а электрохимия фуллеренов и каталитические реакции с их участием прямо связаны с процессами на поверхности металлов, то анализ кристаллической и электронной структуры фуллереновых покрытий, исследование механизма роста пленок и их характеристик представляются весьма актуальной проблемой. Несомненно, наилучшим средством для ее решения является использование сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии (СТМ/СТС) [28–29] и родственных с ними методик (например, сканирующей зондовой микроскопии), которые успешно доказали свою пригодность к исследованию морфологии и электронной структуры поверхности твердых тел в реальном пространстве с атомным разрешением.

Нами изучались фуллерены (C_{60} , C_{70} , C_{84}), металлофуллерены (ScC_{74} , Sc_2C_{74} , Sc_2C_{84} , YC_{82} , GdC_{82}) и их взаимодействие с поверхностями типичных полупроводников [Si(111), Si(100)] и металлов [Cu(111), Ag(111), Pt(111)] с использованием СТМ/СТС. Цель данного обзора — описать современное состояние рассматриваемой проблемы и продемонстрировать наиболее характерные результаты с последующим их анализом. Для достижения большей последовательности в изложении мы приводим преимущественно оригинальные результаты наших работ по исследованию адсорбции фуллеренов C_{60} и C_{70} на поверхностях Si(111)-7×7, Si(100)-2×1, Cu(111)-1×1 и Ag(111)-1×1. Поверхности Si(111)-7×7 и Si(100)-2×1 были выбраны в качестве наиболее интересных и практически значимых поверхностей полупроводников, в то время как поверхности Cu(111)-1×1 и Ag(111)-1×1 являются типичными для благородных металлов, а параметры их поверхностных решеток достаточно близки к параметрам решеток C_{60} и C_{70} в их объемных фазах, что важно для регулярного роста пленок фуллеренов. Наши интересы в основном были связаны с адсорб-

ционными свойствами фуллеренов, хотя параллельно исследовались и некоторые детали механизма роста тонких пленок фуллеренов в этих системах.

2. Получение фуллеренов и методика проведения экспериментов

Детальная процедура синтеза и очистки фуллеренов C_{60} , C_{70} , C_{84} и металлофуллеренов Sc_2C_{84} , ScC_{74} и Sc_2C_{74} подробно описаны в работах [16, 30–32]. В соответствии с этим фуллерены получали методом, основанном на термическом разложении графита в дуговом разряде [30]. Сам разряд зажигался между двумя графитовыми электродами в атмосфере буферного газа — гелия при давлении 200–100 Тор в режиме постоянного тока 200–250 А. Полученная в результате обогащенная фуллеренами сажа сначала промывалась в неполярном растворителе — кипящем бензине (в котором фуллерены хорошо растворяются), после чего смесь тщательно отфильтровывалась и выпаривалась. Образовавшийся в итоге черный мелкодисперсный (поликристаллический) порошок, являющийся смесью различных фуллеренов, промывался гексаном, метанолом, бензином высокой очистки и использовался для последующей экстракции фуллеренов. Окончательное разделение фуллеренов осуществлялось с помощью двухстадийного жидкостно-хроматографического метода, впервые предложенного Шиохарой с сотр. [16,33]. Фуллерены, содержащиеся внутри клетки атом металла (так называемые эндоэдры), например Sc, получались в процессе горения в пламени дуги композитного стержня, состоящего из Sc_2O_3 — графитового порошка высокой чистоты и наполнителя (смолы). Такие скандиево-графитовые стержни изготавливались заранее, а затем подвергались карбонизации при $T = 1000^\circ C$ в течение нескольких часов в вакууме при давлении порядка 10^{-5} Тор. Подготовленные таким образом композитные стержни использовались в качестве положительного электрода при искровом разряде в режиме постоянного тока в условиях статического давления 50–100 Тор в атмосфере гелия. Образовавшаяся в результате сажа, содержащая также и эндоэдральные комплексы, извлекалась с помощью дисульфида углерода, после чего эндоэдры со скандием отделялись от чистых фуллеренов опять же с помощью метода жидкостной хроматографии [33] и могли быть накоплены в достаточном количестве. Образование фуллеренов и эндоэдралов было непосредственно подтверждено методом лазерной десорбции с последующим анализом продуктов десорбции во время-пролетном масс-спектрометре. Чистота образцов C_{60} , C_{70} и C_{84} при этом составляла 99,5%, 99% и 98% соответственно. Смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} в нужных соотношениях получали путем смешивания исходных чистых порошков C_{60} и C_{70} .

Для нанесения на исследуемую поверхность, полученный описанным выше способом порошок фуллерена помещался внутрь дозатора, изготовленного из фольги тантала (Ta). Сам дозатор предварительно подвергался тщательному обезгаживанию в сверхвысоковакуумной камере и после заполнения порошком фуллерена размещался вблизи чистой поверхности образца, где мог нагреваться до необходимой температуры. Температура испарения для фуллеренов C_{60} и C_{70} составляла приблизительно 300–330 °C, а для фуллеренов C_{84} —

400 °С. Для металлофуллеренов скандия (Sc) температура испарения варьировалась в диапазоне 500–700 °С из-за большей энергии связи.

Основные эксперименты проводились в сверхвысоковакуумном сканирующем туннельном микроскопе университета Тохоку, который был оборудован полевым ионным микроскопом для контроля и улучшения качества сканирующих острий [34–35], а также снабжен дополнительной камерой для подготовки образцов с встроенным узлом ULA-020, состоящим из дифрактометра медленных электронов (ДМЭ) и электронного оже-спектрометра. С целью обеспечения высокой стабильности и воспроизводимости результатов нами использовались монокристаллические вольфрамовые острия с ориентацией $\langle 111 \rangle$. Выбор вольфрама определялся тем, что в нем плотность состояний электронов проводимости вблизи поверхности Ферми содержит изотропную s/p-компоненту, которая вносит основной вклад в туннельный ток при данной конфигурации электродов, в то время как ориентация $\langle 111 \rangle$ обеспечивает долговременную стабильность формы острия. Окончательная форма сканирующего острия, содержащая на кончике лишь 1–3 атома (что принципиально важно для получения истинно атомного разрешения в СТМ [34]), получалась методом испарения полем при комнатной температуре под непрерывным контролем с помощью полевого ионного микроскопа. Основная сверхвысоковакуумная камера непрерывно откачивалась магниторазрядным ионным насосом "Riber" со скоростью 1200 л/с и базовое давление в ней не превышало 3×10^{-11} Тор. Во время окончательного отжига Si образцов давление в камере не поднималось выше 1×10^{-10} Тор. Детали проведения СТМ экспериментов подробно описаны в работах [34, 36, 37].

Чистые поверхности Si(111)-7×7 и Si(100)-2×1 получали, используя несколько циклов ионной бомбардировки поверхности Si с последующим ее отжигом, или серии высокотемпературных прогревов образцов до 1230 °С. Чистая поверхность Si(100)-2×1 [как и Si(111)-7×7] с плотностью дефектов меньше 0,1 % (т.е. меньше $1,5 \times 10^{13}$ см⁻²) могла быть получена именно с помощью таких прогревов с последующим плавным охлаждением со скоростью, не превышающей 10 К/сек [38, 39]. Сами образцы размером 5×20×0,5 мм вырезали из кремниевых пластинок.

Поверхности монокристаллов Cu(111) и Ag(111) очищали, используя несколько циклов бомбардировки ионами Ag⁺ с энергией 500 эВ и отжига при 500 °С (для Cu) или 420 °С (для Ag) до тех пор, пока с помощью ДМЭ или СТМ не наблюдалась картина чистой поверхности со структурой 1×1.

3. Адсорбция молекул C₆₀ и C₇₀ на поверхности кремния

3.1. Структура фуллеренов C₆₀ и C₇₀ и структура поверхностей Si(100) и Si(111)

Как известно [3], структура молекулы фуллерена C₆₀ хорошо моделируется высокосимметричной структурой усеченного икосаэдра с замкнутой поверхностью без объемного заполнения (в отличие от соответствующего кластера углерода). Сама поверхность при этом образуется из шестиугольников и пятиугольников, в верши-

нах которых в эквивалентных положениях располагаются атомы углерода [30, 40], так что каждый атом одновременно принадлежит двум шестиугольникам и одному пятиугольнику, чему способствует и строение электронной оболочки s²p² атома углерода. В рамках таких представлений радиус молекулы C₆₀ составляет приблизительно 0,35 нм, что хорошо согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа [40], а сама структура молекулы образуется с помощью двух типов связей — одинарной и двойной.

Структура молекулы C₇₀ достаточно хорошо моделируется поверхностью эллипсоида вращения, также образованной из пятиугольников (расположенных, в частности, в полярных областях) и шестиугольников [10], вершины которых с находящимися там атомами углерода соединяются тремя группами связей [41]. Соответственно высота этого эллипсоида, т.е. расстояние между двумя пятиугольниками, находящимися на противоположных полюсах, для молекулы без вращения составляет примерно 0,78 нм, а диаметр экватора эллипсоида не превышает 0,67 нм.

Обе поверхности Si(100)-2×1 и Si(111)-7×7 играют чрезвычайно важную роль как в фундаментальных исследованиях в области физики поверхности, так и в электронной промышленности, поэтому понимание всех аспектов их взаимодействия с фуллеренами весьма актуально. Структуры поверхностей Si(100)-2×1 и Si(111)-7×7 в последние годы интенсивно исследовались и к настоящему времени надежно установлены. Соответствующие атомные модели для обеих структур, а именно, димерная модель поверхности Si(100)-2×1 [42] и DAS-модель Такаянаги для поверхности Si(111)-7×7 [43] являются общепринятыми. Согласно этим моделям на поверхности Si(100)-2×1 каждый поверхностный атом кремния, участвующий в образовании димеров, имеет одну оборванную связь, а на поверхности Si(111)-7×7 каждый атом Si, расположенный в угловой дырке, адатом Si и оставшийся атом Si также имеют по одной оборванной связи. СТМ-изображения поверхностей Si(100)-2×1 и Si(111)-7×7, на которых отчетливо видны димеры и адатомы кремния, можно найти в любой современной монографии по физике поверхности полупроводников [44]. Таким образом, благодаря высокой плотности оборванных связей следует ожидать значительного взаимодействия поверхности кремния с фуллеренами. Кроме этого, можно предполагать, что такое сильное взаимодействие будет препятствовать или вовсе прекратит хорошо известное вращение молекул C₆₀, которое наблюдалось в объемной фазе C₆₀ [45, 46], и позволит непосредственно наблюдать внутримолекулярную структуру фуллеренов с помощью СТМ.

3.2. Адсорбция C₆₀ на поверхности Si(100)-2×1; сравнение с результатами компьютерного моделирования

Мы исследовали геометрию адсорбции молекул C₆₀, рост тонких пленок C₆₀ и их электронную структуру. На рисунке 1 приведено типичное СТМ-изображение начальной стадии адсорбции C₆₀ на поверхности Si(100)-2×1, на котором светлые выступы сферической формы отображают расположение отдельных молекул C₆₀. На этой стадии адсорбции можно было наблюдать, что большинство молекул C₆₀ адсорбируется беспорядочно, но устойчиво, и располагается в ложбинках между рядами

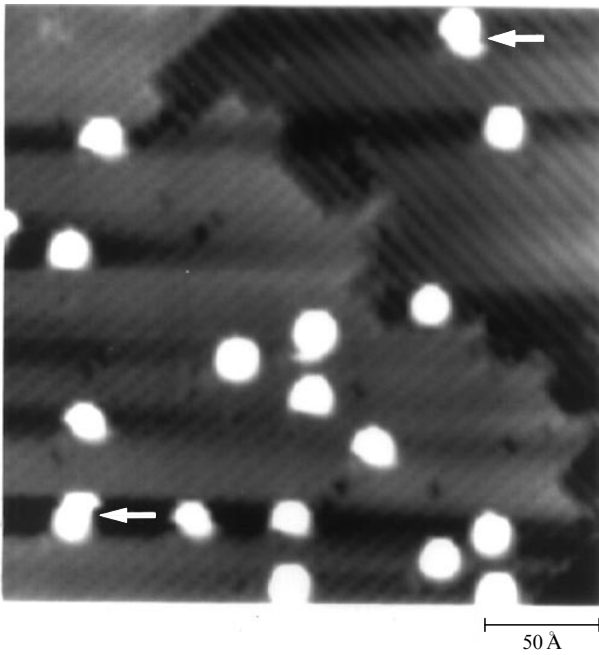


Рис. 1. СТМ-изображение начальной стадии адсорбции фуллера C_{60} на поверхности $Si(100)-2 \times 1$ при покрытии порядка 0,01 МС (напряжение между образцом и зондирующим острием $V_s = -2,0$ В, туннельный ток $I_t = 2,0 \times 10^{-11}$ А = 20 пА).

димеров, не отдавая никакого предпочтения краям ступеней или зародышеобразованию и росту островков на дефектных участках и вдоль ложбинок, где они распределены также беспорядочно. Этот факт свидетель-

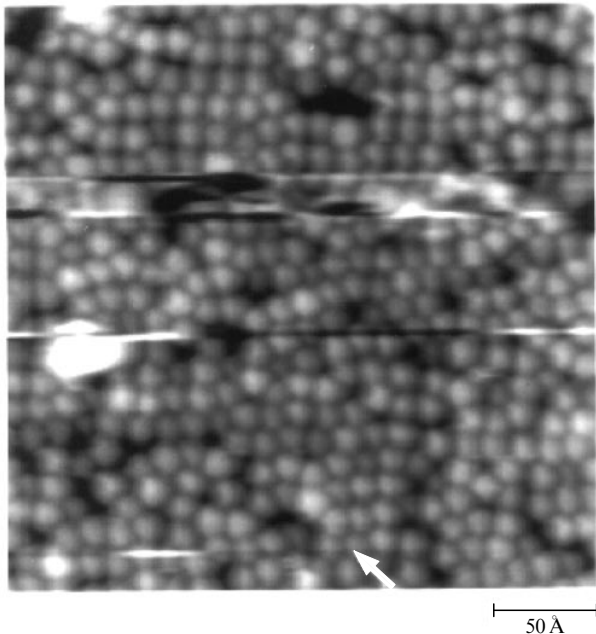


Рис. 2. СТМ-изображение поверхности $Si(100)$, покрытой приблизительно монослоем молекул C_{60} : в верхней части изображения можно наблюдать упорядоченное расположение молекул с конфигурацией $c(4 \times 4)$, а в нижней правой части — слой с гексагональной упаковкой типа $c(4 \times 3)$. Темные области — это обнаженные участки поверхности Si , не покрытые C_{60} ($V_s = -4,0$ В, $I_t = 20$ пА). Стрелкой указано направление димерных рядов на кремниевой подложке.

ствует о том, что молекулы C_{60} достаточно сильно взаимодействуют с подложкой и после осаждения вероятность их миграции по поверхности Si крайне невелика. Во время сканирования поверхности при значениях напряжения смещения $1,6 \text{ В} \leq V_s \leq +1,6 \text{ В}$ неоднократно наблюдалось, однако, что молекулы C_{60} захватываются сканирующим острием, как это показано стрелками на рис. 1. Из этого же СТМ-изображения легко оценить, что латеральный диаметр наблюдавшихся молекул C_{60} составляет около 20 Å, хотя реальный размер молекулы C_{60} равен 7,0 Å [26]. Это обстоятельство может быть объяснено эффектом свертывания между острием и молекулой C_{60} [47], которое проявлялось даже в случае так называемых "одноатомных" острий.

С дальнейшим увеличением степени покрытия до одного монослоя (МС) образование островков второго слоя не начиналось до завершения формирования первого слоя, что также подтверждает сильное взаимодействие C_{60} с подложкой, в то время как молекулы C_{60} во втором слое оставались достаточно подвижными до тех

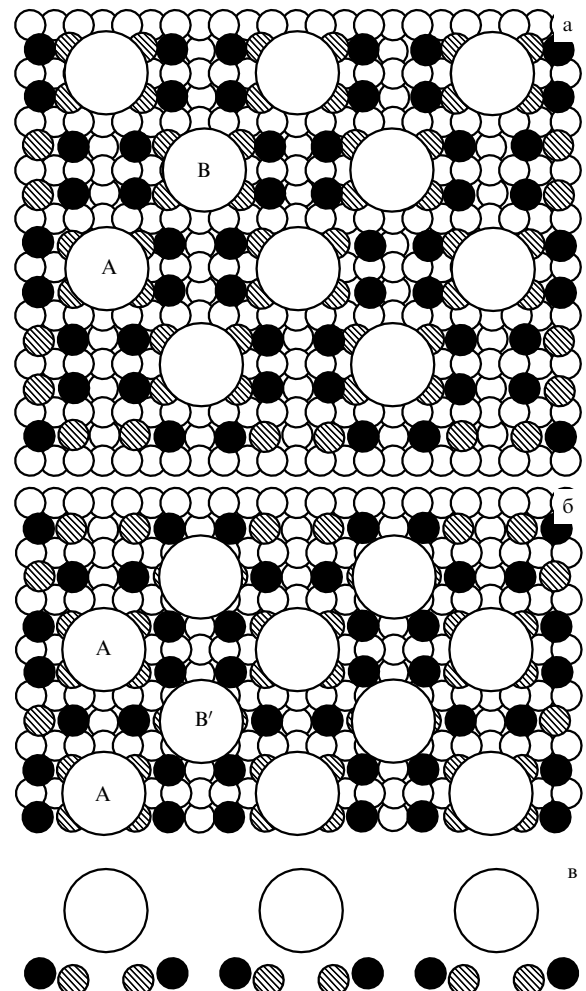


Рис. 3. Геометрическая модель адсорбции C_{60} на поверхности $Si(100)-2 \times 1$: сплошные и заштрихованные кружочки изображают асимметричные димеры кремния, причем сплошные кружочки — это атомы Si , находящиеся в верхнем положении. На начальной стадии адсорбции молекулы C_{60} занимают участки А, В и В', а при монослойном покрытии они образуют локальные упорядочения со структурами: (а) $c(4 \times 4)$ и (б) $c(4 \times 3)$; (в) вид сбоку.

пор, пока не находили и не занимали участок непокрытого Si. Первый слой молекул C_{60} демонстрирует локальное упорядочение, причем, как это видно из рис. 2, в действительности наблюдается два вида такого упорядочения: первый — с расположением молекул в виде квадрата в верхней части изображения, и второй — с расположением молекул в виде шестиугольника в правой нижней части рисунка. На этом изображении ряды димеров на Si-подложке расположены в направлении $\langle 011 \rangle$, указанном стрелкой. Темные участки — это дефекты, где отсутствуют молекулы C_{60} . Тщательное изучение этого и подобных СТМ-изображений позволило нам предложить геометрическую модель адсорбции для этой системы (рис. 3), на которой показаны наиболее предпочтительные местоположения для адсорбированных частиц (центры адсорбции) и их локальное упорядочение. Заштрихованные и сплошные кружочки на рис. 3 изображают асимметричные (т.е. изогнутые) димеры Si, а именно, заштрихованные кружочки — это атомы кремния, находящиеся на нижней позиции, а сплошные — атомы кремния, находящиеся на верхней позиции; большие светлые кружочки — это молекулы C_{60} . Отмечалось также, что благодаря адсорбции C_{60} изгиб димеров Si стабилизируется подобно тому, как это наблюдалось при адсорбции щелочных металлов на поверхности Si(100)- 2×1 [34, 35]. В самом начале адсорбционного процесса молекула C_{60} занимает положение (А), т.е. располагается в геометрическом центре четырех ближайших димеров Si, окруженных в свою очередь восьмью атомами Si. Когда покрытие слегка возрастает, у второй молекулы C_{60} появляется возможность занять также положение (В) (рис. 3а) или (В') (рис. 3б). На основе этой модели оба типа локального упорядочения, наблюдавшиеся в СТМ, могут быть получены естественным путем. Анализ СТМ результатов показал, что на начальной стадии адсорбции расстояние между ближайшими соседями составляет приблизительно 12 Å, что

существенно превышает полученные из рис. 3 значения 10,9 Å для положения (В) и 9,6 Å для положения (В') и позволяет предположить, что взаимодействие между соседними молекулами C_{60} носит характер отталкивания. Если считать, что расстояние между ближайшими соседями в ГЦК кристалле фуллерена C_{60} при комнатной температуре составляет 10,0 Å [2, 26], то приведенное выше большее значение расстояния между ближайшими соседями означает, что имеет место перенос заряда от атома Si-подложки к молекуле C_{60} . Локальное упорядочение, показанное на рис. 3а, представляет собой расположение молекул в виде квадрата, т.е. адсорбированный слой со структурой $c(4 \times 4)$, и расстояние между ближайшими соседями в этом случае равно 10,9 Å. Локальное расположение адсорбированных молекул, показанное на рис. 3б, образует квазигексагональную структуру $c(4 \times 3)$ и расстояние между двумя соседними положениями (А) и (А) на этой схеме составляет 11,5 Å, а между положениями (А) и (В') — 9,6 Å. При этом поверхностная концентрация адсорбированных молекул для фазы $c(4 \times 3)$ равна $1,13 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$, а для фазы $c(4 \times 4)$ — $8,42 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Эти значения составляют соответственно 98 % и 73 % от величины поверхностной плотности молекул на плотноупакованной грани (111) ГЦК кристалла фуллерена C_{60} ($1,15 \times 10^{14} \text{ см}^{-2}$) и явно свидетельствуют о том, что первый слой молекул C_{60} оказывается сильно сжатым. Образование таких напряженных структур в первом слое на поверхности Si(100) позволяет предположить, что взаимодействие между молекулами C_{60} и кремниевой подложкой является более сильным, чем между самими молекулами C_{60} .

В то время как первый слой C_{60} оказывается сильно связанным с подложкой из атомов кремния, на нем самом даже при комнатной температуре могут быть образованы второй и последующие (кратные) упорядоченные слои, что указывает на пассивацию поверхностных оборванных связей благодаря первому слою, как это

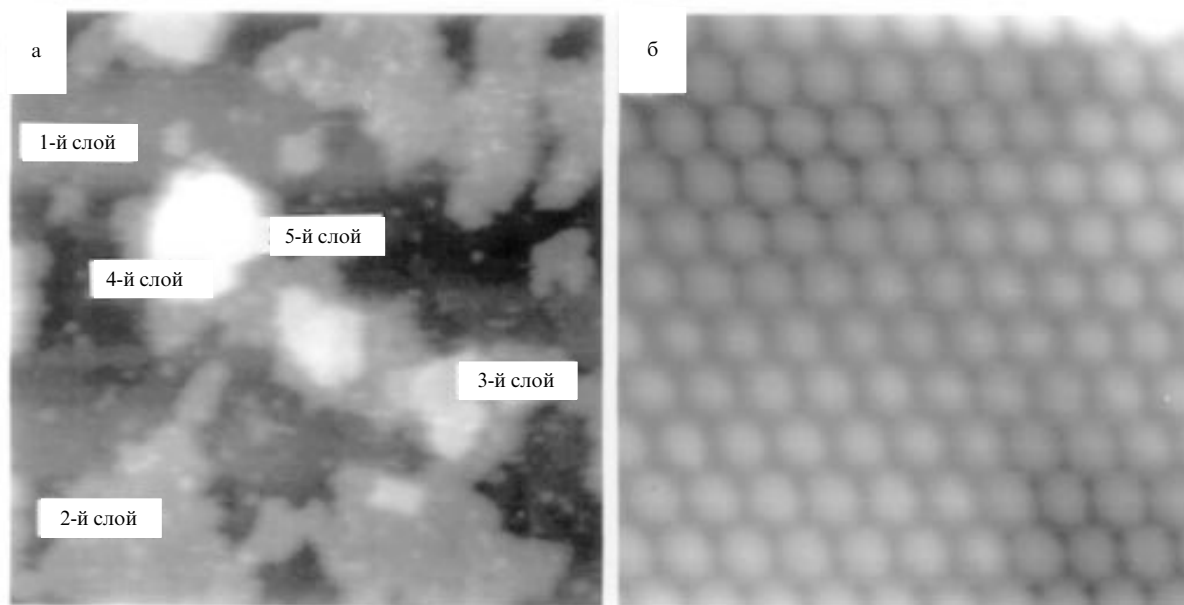


Рис. 4. СТМ-изображение кратных слоев C_{60} , выращенных на поверхности Si(100)- 2×1 ($V_s = -3,5 \text{ В}$, $I_t = 20 \text{ пА}$, сканируемая площадь $1600 \text{ Å} \times 1600 \text{ Å}$) (а). Увеличенное изображение верхнего слоя островка C_{60} , показывающего плотноупакованную ГЦК(111) структуру ($140 \text{ Å} \times 140 \text{ Å}$, $V_s = -3,0 \text{ В}$, $I_t = 20 \text{ пА}$) (б).

можно видеть на рис. 4а. Как оказалось, второй слой молекул C_{60} формируется в виде островков кристаллических пленок, которые растут при комнатной температуре по механизму Странского–Крастанова¹. При более внимательном рассмотрении на островках явно заметны упорядоченные структуры с гексагональной плотной упаковкой, напоминающие структуру поверхности (111) ГЦК кристалла фуллерита C_{60} , причем как первый, так и второй слой демонстрируют только локальное упорядочение, подобное монослойному покрытию на рис. 2. Упорядоченные гексагональные структуры начинали образовываться над третьим, четвертым и последующих слоях, как это отчетливо показано на рис. 4б. Расстояние между ближайшими соседями в этом случае составляет $10,4 \text{ \AA}$, что несколько превышает расстояние между ближайшими соседями в ГЦК кристалле фуллерита C_{60} при комнатной температуре ($10,0 \text{ \AA}$). Поэтому даже пятый слой C_{60} на указанном островке оказывается слегка растянутым по сравнению с объемным кристаллом. Детальный анализ расположения третьего, четвертого и пятого слоев показал, что ориентации их несколько различаются, а сами они повернуты друг относительно друга приблизительно на 5° . Как отмечалось выше, первый и второй слой растянуты больше, чем третий слой, что означает постепенную релаксацию атомной структуры многослойной пленки C_{60} , выросшей на поверхности $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$, от первого слоя к объему. Отметим, что на СТМ-изображении этой поверхности (рис. 4б) молекулы демонстрируют одинаковую яркость, что предполагает высокую степень их упорядочения и симметрии. При этом иногда наблюдались некоторые виды дефектов, такие как отсутствующие молекулярные дефекты и винтовые дислокации, а также отмечался подвижный их характер, что в свою очередь указывает на то, что и сама поверхность кристаллической пленки C_{60} является достаточно подвижной [47, 48].

Для анализа электронной структуры пленки C_{60} на поверхности $\text{Si}(100)$ была использована сканирующая туннельная спектроскопия (СТС). Ранее Кавацое с сотр. [49, 50] выполнили расчеты кривых плотности состояний, положение уровня Ферми на которых должно было быть смещено вниз на $0,4 \text{ эВ}$ для получения соответствия с экспериментальными результатами. Хорошее совпадение в положении пиков на теоретических и экспериментальных кривых СТС достигалось за счет включения в расчет эффекта переноса заряда в количестве $0,1\text{--}0,3$ электрона в расчете на одну молекулу [48, 47].

Таким образом, взаимодействие поверхности $\text{Si}(100)$ с молекулами C_{60} осуществляется за счет оборванных связей и в итоге происходит перенос заряда от подложки из атомов кремния к адсорбированным молекулам C_{60} . Хорошо известно, что молекулы C_{60} вращаются в объеме ГЦК кристалла со скоростью порядка 10^9 об с^{-1} при комнатной температуре [4, 45–46]. Поэтому логично было ожидать, что вследствие такого сильного взаимодействия вращение молекул C_{60} в первом слое будет подавлено или, в крайнем случае, резко ограничено. Действительно, на СТМ-изображениях монослойной пленки C_{60} , адсорбированной на поверхности $\text{Si}(100)$, неоднократно наблюдались внутримолекулярные струк-

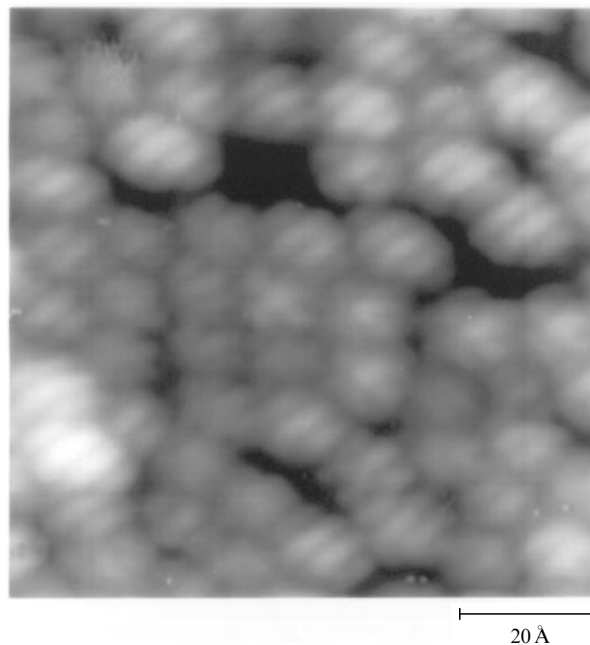


Рис. 5. СТМ-изображение первого слоя C_{60} на поверхности $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ ($90 \text{ \AA} \times 90 \text{ \AA}$; $V_s = -1,6 \text{ В}$, $I_t = 20 \text{ пА}$).

туры в виде трех или четырех полосок для каждой молекулы C_{60} , как это показано на рис. 5. Такие внутримолекулярные структуры заметно отличаются от атомной структуры молекулы C_{60} , поскольку они отражают структуру электронных состояний в реальном пространстве. Подобные изображения можно было наблюдать только с помощью СТМ высокого разрешения.

Важной особенностью наблюдавшихся внутримолекулярных структур было то, что они имели двойную симметрию. Но для того, чтобы проявилась двойная симметрия, одна из двойных углеродных связей, соединяющих два замкнутых шестиугольника на сферической поверхности молекулы C_{60} , должна быть направлена в сторону поверхности $\text{Si}(100)$. Если один из замкнутых пятиугольников на поверхности молекулы обращен в сторону подложки, то молекула должна проявить симметрию пятого порядка, вместо наблюдавшейся двойной. Если же один из замкнутых шестиугольников на поверхности молекулы ориентирован вниз в сторону подложки, то молекула должна проявить тройную симметрию. Основываясь на проведенном выше анализе симметрии внутримолекулярной структуры, в [47] нами была предложена адекватная геометрическая модель, учитывающая две возможные адсорбционные ориентации молекулы C_{60} на поверхности $\text{Si}(100)$. Заметим, что обнаружение внутренней структуры в виде $3\div 4$ параллельных полосок для каждой молекулы было выполнено нами впервые и могло быть осуществлено только для молекул C_{60} первого слоя [47, 48]. Отдельные сообщения о наблюдении структур в форме шести- или пятиугольных колец [51, 52] впоследствии не нашли экспериментального подтверждения.

Как известно, на СТМ-изображениях в действительности наблюдается распределение в пространстве локальной электронной плотности состояний в окрестности уровня Ферми. Для расчета и моделирования наблюдавшихся внутримолекулярных структур мы вос-

¹ Kern R, Le Lay G, Metois J J "Basic mechanism in the early stages of epitaxy", in *Current Topics in Materials Science* Vol. 3 (Ed. H Kaldis) (Amsterdam: North-Holland, 1979) Ch. 3

пользовались теоретическим подходом, развитым Кавачо с сотр. [49, 50] для интерпретации СТМ-изображений, с учетом адсорбционной геометрии системы, которая определялась экспериментально. На рисунке 6 приведены распределения электронной плотности состояний для двух зон монокристаллического слоя C_{60} с конфигурацией $c(4 \times 3)$ на поверхности Si(100), вычисленные с использованием формализма [49] в рамках описанной выше модели адсорбции (см. рис. 3) и представлений об ориентации молекул адсорбата относительно подложки [47, 48]. В частности, показаны суммарная плотность состояний и выделены положения двух замкнутых шестиугольников и двух замкнутых пятиугольников (рис. 6а), а также распределения плотности заряда от зоны, образованной из нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО или LUMO) (рис. 6б) и зоны, образованной из высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО или НОМО) (рис. 6в), демонстрирующие полосчатую структуру, подобную наблюдавшимся на СТМ-изображениях. Здесь уровень 180 — это исходная НОМО, расположенная по шкале энергий на $-0,9$ эВ ниже уровня

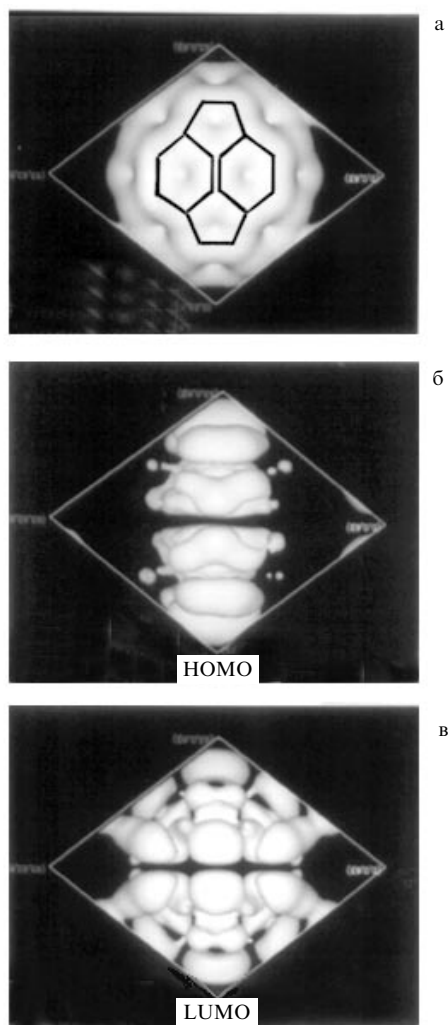


Рис. 6. Изображения, полученные в результате компьютерного моделирования пространственного распределения электронной плотности состояний вблизи уровня Ферми в молекуле C_{60} , адсорбированной на поверхности Si(100)- 2×1 [49]: (а) для полной плотности состояний; (б) и (в) для вкладов от уровней 180 и 181 соответственно.

Ферми. Если принять во внимание условия сканирования, при которых получен рис. 5 (т.е. $V_s = -1,6$ В), то становится ясным, что этот уровень и должен дать основной вклад в формирование СТМ-изображения. Распределение зарядовой плотности с уровня 180 на рис. 6б показывает максимумы в форме четырех полосок и хорошо согласуется с СТМ-изображением на рис. 5.

3.3. Адсорбция C_{60} на поверхности Si(111)- 7×7

Поверхность Si(111) также проявляет весьма сильное взаимодействие с молекулами C_{60} . Уже в первых экспериментах по СТМ начальных стадий адсорбции C_{60} на поверхности Si(111) было обнаружено, что молекулы C_{60} располагаются беспорядочно на поверхности Si(111), подтверждая сильную связь между C_{60} и подложкой [53]. Удивительным оказалось, однако, что изображения отдельных молекул C_{60} не являются одинаковыми по высоте, а на характеристиках СТС можно было наблюдать различную плотность состояний, что отражало различия в локальных свойствах подложки и характере связи [53–54]. Поэтому в своих экспериментах мы попытались более точно определить геометрическое расположение адсорбированных молекул C_{60} [55]. На рисунке 7 приведено СТМ-изображение поверхности Si(111)- 7×7 , покрытой приблизительно 0,01 МС молекул C_{60} , которые отображаются в виде больших светлых выступов сферической формы, высота которых составляла от $3,6 \text{ \AA}$ до $6,0 \text{ \AA}$ и могла быть измерена с точностью до $0,2 \text{ \AA}$, поскольку она определяется локальным туннелированием между наиболее выступающими атомами сканирующего острия и молекулы C_{60} , а окружающая острие область не играет значительной роли. Как это легко оценить из рис. 7, поперечные размеры выступов изменялись в диапазоне $20 \div 30 \text{ \AA}$, и при этом зависели от формы сканирующего острия (эффект свертывания [47, 56]). Когда размеры острия-зонда и объекта становятся сравнимыми (как это имеет место в настоящем случае), они вносят сопоставимые вклады в формирование изображения. Это обстоятель-

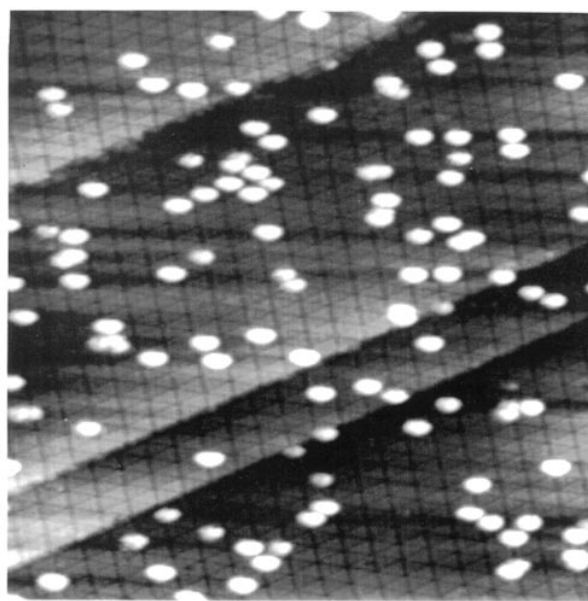


Рис. 7. СТМ-изображение начальной стадии адсорбции молекул C_{60} на поверхности Si(111)- 7×7 ($500 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$, $V_s = -2,0$ В, $I_t = 20$ пА).

ство дополнительно оправдывает применение нами полевого ионного микроскопа для характеристики сканирующих острий [34]. Используя это и подобные СТМ-изображения, полученные при больших покрытиях, были установлены места преимущественной адсорбции в пределах элементарной ячейки 7×7 [55]. Поверхность Si(111)- 7×7 хорошо описывается DAS-моделью Такаянаги [43, 44] и на каждой половине элементарной ячейки находятся четыре практически эквивалентных участка для адсорбции C_{60} , каждый из которых окружен тремя атомами Si. Для большей определенности укажем, что среди этих четырех возможных участков молекулы C_{60} наиболее часто (приблизительно в 80 % случаев) выбирают тот, который обладает наивысшей симметрией (в данном случае тройной) и в центре которого не находится оставшийся Si атом. Все эти рассуждения становятся понятными, если учесть высокую степень симметрии молекулы C_{60} . Благодаря своему большому диаметру (7,1 Å) на одной половине элементарной ячейки может адсорбироваться только одна молекула C_{60} , а значит, в элементарной ячейке 7×7 может разместиться не более двух таких молекул. Проведенный нами статистический анализ полученных результатов показал, что более предпочтительной для молекул C_{60} оказывается та половина элементарной ячейки, которая содержит дефект упаковки (56 % случаев), нежели другая, в которой он отсутствует (30 %). Иногда молекулы C_{60} занимают угловые вакансии (7 % случаев), однако их редко удавалось наблюдать на линиях димеров. Впоследствии эти наблюдения были подтверждены Маруно с сотр. [57]. Тот факт, что молекулы C_{60} предпочитают занимать те половинки ячеек, которые содержат дефект упаковки, свидетельствует о значительном переносе заряда от подложки к адсорбату, поскольку еще в первых работах по СТМ поверхности Si(111)- 7×7 было установлено, что эти половинки ячеек оказываются энергетически более выгодными и отличаются большей плотностью состояний вблизи уровня Ферми [43, 58]. Эффект переноса заряда можно наблюдать и непосредственно на СТМ-изображениях при надлежащем выборе величины напряжения смещения V_s . Так, в работе [55] было убедительно продемонстрировано уменьшение локальной плотности состояний вблизи уровня Ферми в окрестности одиночной молекулы C_{60} , адсорбированной на месте расположения угловой дырки на поверхности Si(111)- 7×7 .

Как и в случае поверхности Si(100)- 1×2 (см. раздел 3.2) адсорбция молекул C_{60} на поверхности Si(111)- 7×7 также приводила к прекращению их вращения при комнатной температуре. На рисунке 8а показана одиночная молекула C_{60} , расположенная на участке с тройной симметрией, а детали ее структуры показаны на рис. 8б, где отчетливо видны четыре слегка искривленных ряда, расположенных вдоль направления $\langle \bar{1}10 \rangle$ относительно Si-подложки, причем каждый ряд имеет свою внутреннюю структуру. Как уже отмечалось выше, процесс отображения отдельной молекулы фуллерена C_{60} в СТМ включает в себя сложное взаимодействие между острием и молекулой [47, 56], поэтому ее изображение в таких условиях не может и не должно быть изображением с атомным разрешением. Напротив, оно должно носить размытый характер из-за усреднения в поперечном направлении по $(r_t + r_m + d)$, где r_t и r_m — радиусы острия и молекулы C_{60} , а d — расстояние между острием и поверхностью образца. Тем не менее и такое СТМ-

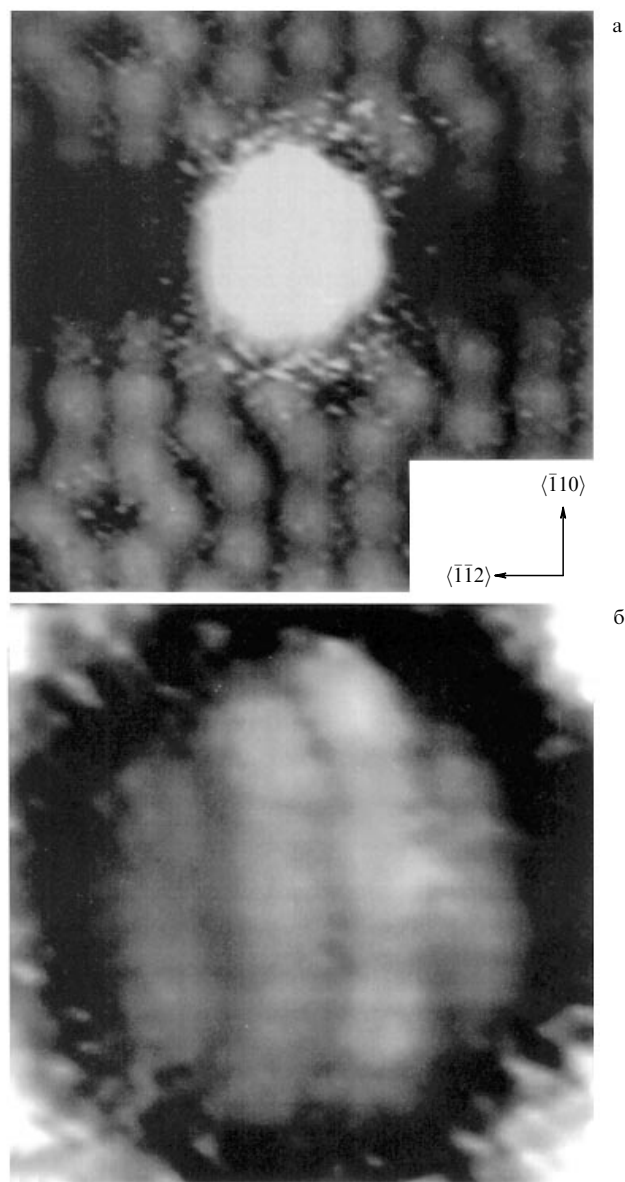


Рис. 8. Одиночная молекула C_{60} , расположенная на участке с тройной симметрией поверхности Si(111)- 7×7 (а). Некоторые детали ее внутренней структуры (б).

изображение несет важную информацию об адсорбционной геометрии C_{60} на поверхности Si(111)- 7×7 .

Можно полагать, что существенную роль в формировании поверхностной связи играет ориентация адсорбированной молекулы, т.е. условие, какой частью она повернута к подложке, так как именно эта характеристика определяет анизотропию потенциала взаимодействия. Если молекула C_{60} ориентирована так, что один из ее пятиугольников оказывается обращенным в сторону поверхности Si(111), то на СТМ-изображении она должна проявить симметрию пятого порядка относительно оси z (нормаль к Si-подложке), если же в сторону поверхности обращен один из ее шестиугольников, тогда молекула C_{60} должна проявить тройную симметрию, однако в экспериментах не наблюдался ни один из этих случаев. На СТМ-изображениях отдельных молекул нами наблюдалась лишь двойная симметрия (рис. 8б),

что может быть объяснено единственным образом: один из атомов углерода, составляющих молекулу C_{60} , должен располагаться в центре участка с тройной симметрией и содержащих три атома Si, а около каждого атома углерода должно быть расположено три ближайших соседних C атома, разделенных углами 120° или 108° (соответственно для шестиугольника или пятиугольника). Что касается внутренней структуры самих рядов на рис. 8б, то ее происхождение может быть связано с усилением электронного туннелирования вокруг участков с π -образной двойной углеродной связью.

В работе [59] сообщалось об успешном росте хорошо упорядоченной кристаллической пленки C_{60} на поверхности Si(111)- 7×7 , СТМ-изображения которой показали, что кристаллические островки C_{60} ориентированы преимущественно в двух различных направлениях, независимо от высоты и размеров островков. Это явление объяснялось закреплением первого слоя молекул C_{60} благодаря особенностям структуры 7×7 поверхности Si(111), связанным с фазовым переходом типа беспорядок – порядок. Было также обнаружено, что при повышении температуры молекулы C_{60} на поверхности Si(111) становятся химически активными. Так, в работе [60] использование СТМ и электронной оже-спектроскопии позволило наблюдать разрушение клеток фуллеренов при 1020 К, сопровождавшееся усилением оже-сигнала от связи Si–C. Аналогичное явление наблюдалось и нами в случае адсорбции молекул C_{70} на поверхности Si(100)- 2×1 [61].

4. Адсорбция молекул C_{60} и C_{70} на поверхностях Cu(111)- 1×1 и Ag(111)- 1×1

4.1. Пленки фуллеренов на поверхности металлов

Поскольку поверхности благородных металлов достаточно инертны, целесообразно было использовать именно их в качестве подложек для исследования начальных стадий роста пленок фуллеренов. К настоящему времени СТМ использовалась для исследования адсорбции C_{60} и высших фуллеренов на поверхностях Au(111) [15, 62–66], Au(110) [51, 67], Au(100) [68], Cu(111) [69–72] и Ag(111) [66, 64, 73–74]. Уже первые наблюдения молекул C_{60} , адсорбированных на поверхностях Au(111) [62, 63] и Ag(111) [64, 66, 73–74], показали, что они образуют упорядоченные плотноупакованные структуры. Монослойное покрытие C_{70} на поверхности Au(111), наблюдавшееся с помощью СТМ на воздухе [65], тоже продемонстрировало упорядоченную структуру с ромбоэдрическим расположением, которое отражает ГПУ структуру его объемной фазы [75]. Упорядоченное расположение молекул C_{60} , а также углеродные структуры C_{60} и C_{70} в форме колец на поверхности Au(110), удавалось наблюдать даже в водных растворах [68]. Внутримолекулярные структуры фуллерена C_{60} на поверхности Au(111) впервые были обнаружены Ченом с сотр. [65], и их появление связывалось с туннелированием через электронные состояния с характерной π -связью.

В то же время было обнаружено, что на поверхности некоторых металлов может возникнуть весьма сильная химическая связь с фуллеренами. Так, Кук с сотр. [49] исследовали адсорбцию C_{60} на поверхности Au(100). Выбор поверхности Au(100) был интересен тем, что благодаря ее реконструкции " 5×20 " (вдоль направления

$\langle 110 \rangle$ каждый пятый ряд атомов оказывается приподнятым примерно на $1,0 \text{ \AA}$, а вдоль направления $\langle \bar{1}10 \rangle$ через каждые $18 \div 20$ периодов присутствует дислокация) ожидалось, что свободное вращение молекул C_{60} должно прекратиться. Действительно, было показано, что молекулы C_{60} предпочитают оседать на участках с дислокациями и на кромках граней, а монослой C_{60} образует соразмерные $n \times 14,4 \text{ \AA}$ (n — целое число) сверхструктуры. При этом молекулы C_{60} в этих реконструированных областях оказываются сильно сжатыми вдоль направления $\langle 110 \rangle$, так что расстояние между ближайшими соседями уменьшается до 8 \AA , что почти на 2 \AA меньше расстояния между молекулами в объемной фазе ($10,0 \text{ \AA}$). Благодаря этому напряжению распределение плотности заряда вокруг молекул C_{60} может быть искажено, что и подтвердилось в результате экспериментов, проведенных с помощью ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФЭС) и СТС и показавших перенос заряда в энергетически более выгодные состояния LUMO [76, 77].

Принимая во внимание, что структура поверхностей кристаллов Au(111) и Ag(111) (а это структура $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$) имеет такую же постоянную решетки, как и расстояние между ближайшими молекулами в объемной фазе C_{60} ($10,0 \text{ \AA}$), Альтман и Колтон исследовали рост пленок C_{60} на этих подложках [64, 66, 73]. Детальное исследование начальной стадии адсорбции показало, что молекулы фуллеренов предпочитают занимать участки на краях ступеней и могут образовать хорошо упорядоченный монослой. В результате на поверхности Au(111) преобладают две упорядоченные сверхструктуры:

1) слой с единичной ячейкой $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}$ -R 30° ; 2) слой с периодичностью 38 постоянных решетки Au и с той же самой ориентацией, как и поверхность Au(111)- 1×1 . В обеих фазах расстояние между ближайшими соседями оказалось равным 10 \AA . Образование структуры 38×38 объяснялось ростом пленки C_{60} от края ступени и эта пленка выравнивалась благодаря краю ступени $\langle 110 \rangle$. На поверхности Ag(111) наблюдалось подобное же, но более сильное, чем в случае системы $C_{60}/\text{Au}(111)$ - 1×1 , взаимодействие с молекулами C_{60} . В некоторых случаях наблюдались также внутримолекулярные структуры и их корреляция с адсорбционной геометрией, однако подробности образования самих реконструкций, их стабильность и расположения там молекул C_{60} не исследовались.

Поверхность Cu является химически более активной, чем поверхности Au и Ag, и, следовательно, более удобной для изучения каталитических реакций и поверхностных структур. Более того, поверхность Cu(111) — это почти идеальная подложка для роста пленок C_{60} , поскольку ее структура близка к структуре фуллерита C_{60} , а несоответствие решеток мало (около 2%): расстояние между ближайшими соседями в объемном кристалле C_{60} ($10,0 \text{ \AA}$) близко четырехкратному расстоянию между ближайшими Cu–Cu соседями ($10,2 \text{ \AA}$). Результаты недавнего исследования адсорбции фуллерена C_{60} на поверхностях Cu(111), Cu(110) и Cu(100) методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии энергетических потерь электронов высокого разрешения и ДМЭ [76, 77] привели к заключению, что:

1) Cu подложка передает заряд в зону LUMO молекулы C_{60} ;

2) на поверхности Cu(111) может быть достигнута однодоменная эпитаксия со сверхрешеткой (4×4) и последовательный, слой за слоем, рост пленки C_{60} .

Что касается фуллерена C_{70} , то расстояние между ближайшими соседями, измеренное в его объемных фазах (как ГЦК, так и ГПУ) оказалось равным $10,6 \text{ \AA}$ [75], что на 4% больше, чем четырехкратное расстояние между ближайшими Cu–Cu соседями ($10,2 \text{ \AA}$) на поверхности Cu(111). Поэтому весьма вероятно, что молекулы чистого фуллерена C_{70} также образуют сверхструктуру 4×4 на поверхности Cu(111), занимая вертикальное положение, при котором одно из пятиугольных колец обращено в сторону поверхности Cu(111), а длинные оси сфероидов ориентированы перпендикулярно к ней. При такой конфигурации межмолекулярное расстояние составляет $10,2 \text{ \AA}$, т.е. равно тому расстоянию, что было в случае адсорбции чистого фуллерена C_{60} . Когда молекулы C_{60} адсорбируются на поверхности Cu(111) совместно с молекулами C_{70} , то может возникнуть ситуация, при которой часть молекул C_{70} окажется в нижнем лежачем положении с длинной осью, расположенной параллельно поверхности, благодаря установлению другого значения поверхностного напряжения и проявлению взаимодействия адсорбат–адсорбат. Такие рассуждения побудили нас отобразить с помощью СТМ внутримолекулярные структуры смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} на поверхностях Cu(111) и Ag(111) при различных концентрациях. Мы исследовали также начальную стадию адсорбции, адсорбционную геометрию молекул и показали, что система $C_{60}(x)C_{70}(1-x)/\text{Cu}(111)-4 \times 4$ могла бы служить моделью системы типа двумерного сплава для исследования обогащения фаз [69, 70, 72, 74].

4.2. Адсорбция C_{60} на поверхности Cu(111)- 1×1

Исследование начальной стадии адсорбции C_{60} на поверхности Cu(111) при комнатной температуре показало, что молекулы C_{60} достаточно подвижны на плоских

террасах и стабилизируются только на краях ступеней (рис. 9а). С увеличением степени покрытия молекулы C_{60} начинали группироваться в двумерные островки, растущие в направлении от края ступени до следующего края поднимающейся ступени, приводя в результате к образованию монослойной пленки (рис. 9б). На рисунке 9а приведено СТМ-изображение поверхности Cu(111), покрытой $0,05 \text{ МС } C_{60}$, на котором можно наблюдать зародышеобразование островков C_{60} на краях ступеней, однако срастания молекул C_{60} в линейные цепочки вдоль краев террас не происходило. Такое поведение заметно отличается от поведения молекул C_{60} , адсорбированных на поверхностях Si(111)- 7×7 и Si(100)- 2×1 (разделы 3.2 и 3.3), где они показывали низкую подвижность и не проявляли никакой тенденции к сегрегации. На рисунке 9б показаны первый слой адсорбированных молекул C_{60} и образование островка второго слоя, на котором можно отчетливо наблюдать упорядоченную структуру 4×4 с высокой плотностью доменных границ, причем ступени, образовавшиеся в монослойной пленке C_{60} , повторяют ступени на исходной поверхности Cu(111). Незначительный отжиг покрытия в течение 1 мин при температуре $T \approx 290^\circ \text{C}$ оставляет только первый слой C_{60} с хорошо упорядоченной структурой 4×4 (не считая точечных дефектов и доменных границ), как это показано на рис. 10. На этом СТМ-изображении незаполненных состояний хорошо видно, что каждая молекула C_{60} имеет форму, напоминающую лист клевера с тремя лопастями, строго ориентированными в одном и том же направлении, за исключением тех, которые расположены на доменных границах и участках с пониженной симметрией, причем ступени выстроены в направлении $\langle 0\bar{1}1 \rangle$, т.е. вдоль атомных рядов подложки, хотя в случае монослойной пленки C_{60} сами ступени не являются прямыми (рис. 9б). Это обстоятельство предполагает значительный массоперенос атомов Cu вдоль поверхности в процессе отжига при 290°C и стабильность цепочек молекул C_{60} в направлении $\langle 0\bar{1}1 \rangle$.

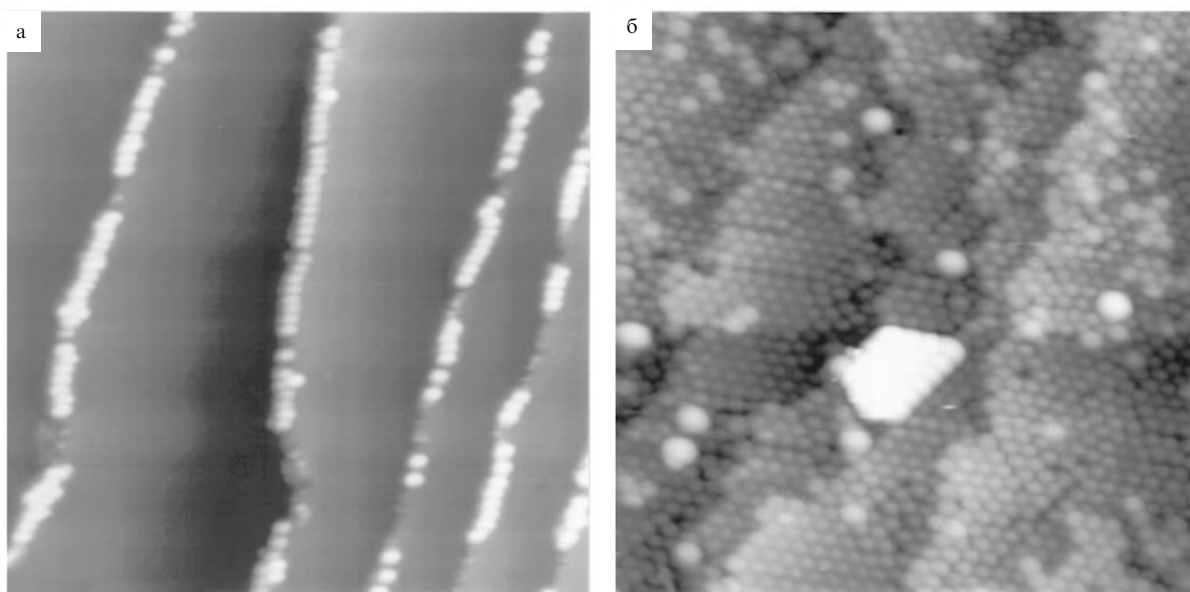


Рис. 9. (а) СТМ-изображение поверхности Cu(111)- 1×1 , покрытой $0,05 \text{ МС}$ молекул C_{60} ($V_s = -3,5 \text{ В}$, $I_t = 20 \text{ пА}$, $480 \text{ \AA} \times 480 \text{ \AA}$), демонстрирующее сегрегацию молекул C_{60} на краях ступеней; (б) СТМ-изображение первого слоя молекул C_{60} и островка второго слоя, нанесенных на поверхность Cu(111) при комнатной температуре ($V_s = -2,0 \text{ В}$, $I_t = 20 \text{ пА}$, $320 \text{ \AA} \times 320 \text{ \AA}$).

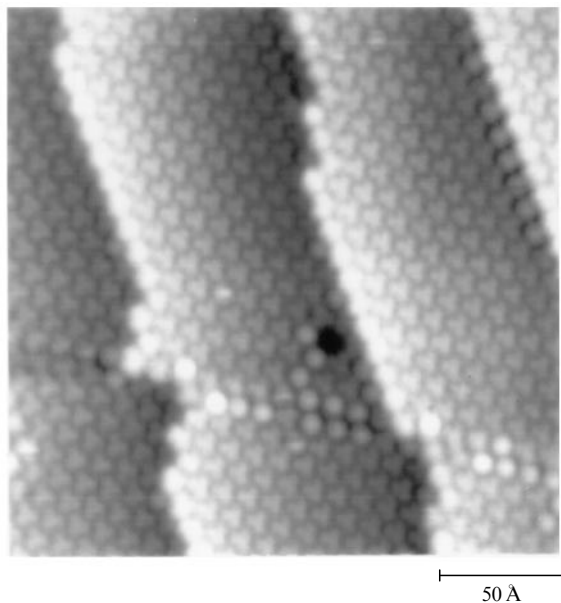


Рис. 10. СТМ-изображение незаполненных состояний монослойной пленки молекул C_{60} , адсорбированной на поверхности $Cu(111)$ при комнатной температуре и подвергнутой отжигу при $290^\circ C$ в течение 5 мин ($V_s = +2,0$ В, $I_t = 20$ нА, $230 \text{ \AA} \times 320 \text{ \AA}$).

Для того, чтобы определить распределение заряда и установить адсорбционную геометрию, была исследована зависимость вида СТМ-изображений и соответствующих внутримолекулярных структур от напряжения смещения V_s , характерные примеры которых, отражающие влияние свойств сканирующего острия и туннельного промежутка, приведены на рис. 11. Хотя общая форма и симметрия изображений оставались неизменными, при $V_s = -2,0$ В (изображение заполненных состояний) каждая молекула C_{60} имела округлую форму с отверстием в центре (рис. 11а); когда значение напряжения смещения было близко к нулю (т.е. к положению уровня Ферми), мы наблюдали внутримолекулярные структуры треугольной формы (рис. 11б), а изображение в форме листа клевера с явно выраженной тройной симметрией проявлялось при напряжении смещения на образце $V_s = +2,0$ В и является изображением незаполненных состояний (рис. 11в). Столь сильная зависимость СТМ-изображения от напряжения смещения может быть хорошо объяснена изменением распре-

деления плотности пространственного заряда вокруг молекул C_{60} (см. раздел 4.4). Поскольку молекулы C_{60} могут вращаться как в объеме кристалла фуллерена, так и на многих поверхностях, упомянутую выше тройную симметрию не удавалось наблюдать вплоть до настоящего времени. Ясно, что для проявления тройной симметрии одно из шестиугольных колец молекулы C_{60} должно располагаться на поверхности $Cu(111)$.

Что касается геометрического расположения адсорбированных молекул C_{60} и определения точного местонахождения адсорбционных центров, дающих в результате структуру $C_{60}/Cu(111)-(4 \times 4)$, то возможны только две адсорбционные геометрии, которые учитывают симметрию наблюдавшихся СТМ-изображений: 1) участки на вершинах атомов; 2) незанятые участки с тройной симметрией. Поскольку размеры шестиугольного углеродного кольца практически совпадают с межатомным расстоянием $Cu-Cu$ и каждый атом углерода располагается на одном из упомянутых выше незанятых участков вокруг центрального Cu атома, то симметрия шестого порядка участка на вершине атома может на самом деле находиться в хорошем соответствии с расположением молекулы C_{60} . С другой стороны, если молекула C_{60} размещается на незанятом участке с тройной симметрией, тогда становится возможным существование двух адсорбционных центров, т.е. участков с ГПУ-структурой и участков со структурой ГЦК. Эта разница может быть отражена на СТМ-изображении, на котором видны границы доменов. Если молекулы C_{60} адсорбируются на незанятых участках с тройной симметрией, то может наблюдаться смещение одного домена относительно ближайшего соседнего на $1/3$ расстояния между атомами Cu в направлении $\langle 0\bar{1}1 \rangle$. В тех же случаях, когда молекулы C_{60} адсорбируются на "вершинных" участках, такого смещения наблюдаться не должно. В описанных выше экспериментах действительно наблюдалось смещение на $1/3$ расстояния между атомами Cu в направлении $\langle 0\bar{1}1 \rangle$. Основываясь на этих соображениях, нами была предложена структурная модель двумерной решетки, образуемой при адсорбции молекул C_{60} на поверхности $Cu(111)$, в которой предполагается существование участков с ГЦК- и ГПУ-структурами, причем ориентация адсорбированных молекул C_{60} на каждом из них может различаться, так что сами участки могут быть повернутыми друг относительно друга на $\pm 30^\circ$, однако параметр решетки фазы 4×4 во всех случаях равен $(10,1 \pm 0,2) \text{ \AA}$, что очень близко

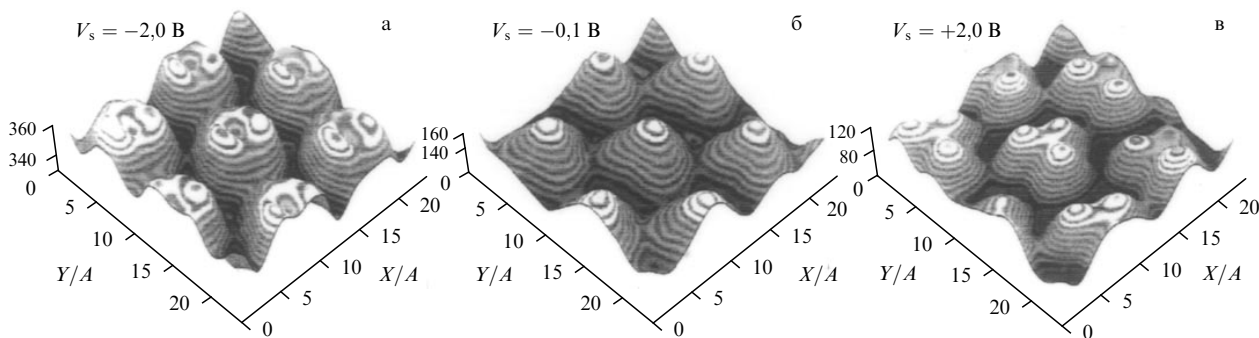


Рис. 11. Зависимость вида внутримолекулярных структур молекул C_{60} , адсорбированных на поверхности $Cu(111)$, от напряжения смещения V_s : (а) $V_s = -2,0$ В; (б) $V_s = -0,1$ В; (в) $V_s = +2,0$ В, ($I_t = 20$ нА). Все СТМ-изображения получены в режиме "линейной шкалы".

к постоянной решетки объемного кристалла C_{60} (10,0 Å) [47, 70, 74].

4.3. Особенности поведения фуллеренов C_{70} и бинарной системы $C_{60}(x)C_{70}(1-x)$ на поверхности $Cu(111)-1 \times 1$

Начальная стадия адсорбции молекул C_{70} на поверхности $Cu(111)-1 \times 1$ похожа на начальную стадию адсорбции молекул C_{60} : они также располагаются на краях ступеней, чем подтверждают свою высокую подвижность даже при комнатной температуре. С увеличением степени покрытия начинается рост двумерных островков C_{70} как на верхней, так и на нижней сторонах ступеней, причем изображения некоторых молекул оказываются более темными, чем другие, что естественно связать с различной ориентацией адсорбированных молекул C_{70} . Однако, в отличие от фуллерена C_{60} , второй слой C_{70} начинает расти на островках даже до завершения формирования первого монослоя, что указывает на более сильное взаимодействие между адсорбированными молекулами, чем между адсорбатом и подложкой.

После отжига адсорбированного слоя при $T \approx 320^\circ C$ на поверхности $Cu(111)$ также наблюдалось образование хорошо упорядоченной структуры 4×4 (рис. 12), однако СТМ-изображения отдельных молекул C_{70} в слое чистого фуллерена C_{70} не показали сколь-нибудь заметной внутримолекулярной структуры при напряжениях смещения V_s , изменявшихся в пределах от +2,5 В до -2,5 В [72]. Этот факт свидетельствует о том, что обладая вытянутой формой, молекулы C_{70} занимают вертикальное положение и продолжают вращение вдоль своих длинных осей. Диаметр молекулы C_{70} вдоль короткой оси равен 7,0 Å, т.е. близок к размеру клетки фуллерена C_{60} , тогда как в направлении длинной оси он составляет 7,9 Å, а расстояние между ближайшими соседями в фазе 4×4 (10,2 Å) лишь немногим меньше, чем расстояние между ближайшими соседями в объемной фазе C_{70} (10,6 Å), поэтому

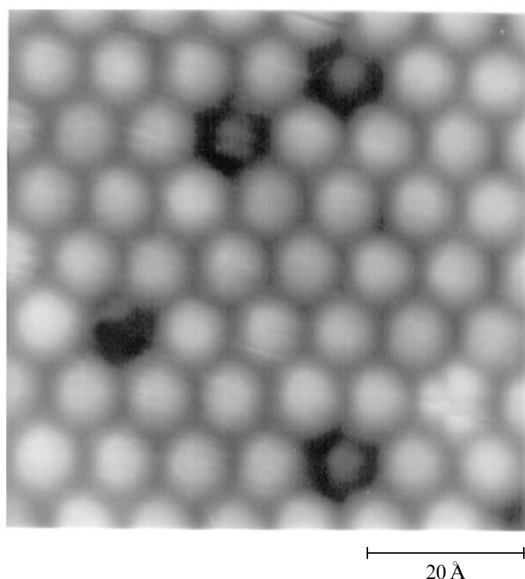


Рис. 12. СТМ-изображение молекул C_{70} , адсорбированных на поверхности $Cu(111)$ и подвергнутых отжигу при $\approx 320^\circ C$, демонстрирующее хорошо упорядоченный слой со структурой 4×4 ($V_s = +1,1$ В, $I_t = 30$ пА).

заяние молекулами вертикального положения должно уменьшать поверхностное напряжение особенно в тех случаях, когда концентрация C_{60} невелика. Согласно расчетам Гао с сотр. [78], вертикальное положение должно быть оптимальным, поскольку энергетически наиболее выгодным для молекул C_{70} является расположение их длинных осей строго параллельно друг другу. Вместе с тем, в работе [75] было показано, что при температурах $T \geq 340$ К молекулы C_{70} оказываются полностью разупорядоченными (ориентационно) в объемной фазе, а в области промежуточных температур $280 \div 340$ К их длинные оси располагаются параллельно друг другу и вращение все еще происходит вдоль длинной оси. Учитывая несоответствие между тройной симметрией подложки и симметрией пятого порядка молекул C_{70} , а также более слабое в этом случае взаимодействие адсорбат-подложка, легко прийти к заключению, что вызвать торможение вращения молекулы C_{70} вдоль длинной оси, находящейся в вертикальном положении, затруднено. Приведенные соображения представляются наиболее вероятной причиной того, что мы не смогли наблюдать внутримолекулярные структуры C_{70} при их вертикальном расположении.

С другой стороны, поскольку расстояние между ближайшими соседями в объемной фазе C_{60} (10,0 Å) меньше, чем постоянная структура 4×4 (10,2 Å), то наличие смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} могло бы привести к перераспределению поверхностного напряжения и, тем самым, к изменению ориентации молекул. Когда на поверхности $Cu(111)$ 30% молекул фуллерена C_{60} смешивалось с оставшимися молекулами C_{70} , для последних наблюдалась новая адсорбционная геометрия. На рисунке 13 приведены СТМ-изображения смеси молекул $C_{70}-C_{60}$, полученные в специфическом режиме *dual mode*, т.е. при попеременном включении положительного (рис. 13а — изображение незаполненных состояний, $V_s = +2,0$ В) и отрицательного (рис. 13б — изображение заполненных состояний, $V_s = -2,0$ В) напряжения. Молекулы C_{60} легко различить благодаря их своеобразным трехлопастным (в форме листа клевера) изображениям в режиме незаполненных состояний [69, 70]. В случае молекул C_{70} , в дополнение к обычному однородному изображению круглой формы, подобно приведенному на рис. 12, наблюдался и другой тип изображения C_{70} , с двойной симметрией. Некоторые из этих изображений с двойной симметрией демонстрировали дополнительное раздвоение для каждого полусегмента. С учетом молекулярной симметрии C_{70} становится понятным, что двойная симметрия может быть получена только в том случае, если молекула C_{70} занимает нижнее лежачее положение с длинной осью, параллельной поверхности. Кроме того, СТМ-изображения показали, что длинные оси молекул C_{70} , находящиеся в таком положении, всегда ориентированы параллельно плотноупакованным рядам в направлении $\langle \bar{1}10 \rangle$.

Основываясь на наблюдавшихся особенностях двойной симметрии молекул C_{70} , были предложены некоторые возможные адсорбционные структуры, которые приведены на рис. 14а — со связью, соединяющей четыре шестиугольника, направленных лицевой стороной вниз; на рис. 14б — в виде шестиугольника, центр которого расположен на экваторе, направленном лицевой стороной вниз (фактически та же самая адсорбционная геометрия, которая наблюдалась в случае молекул C_{60} на

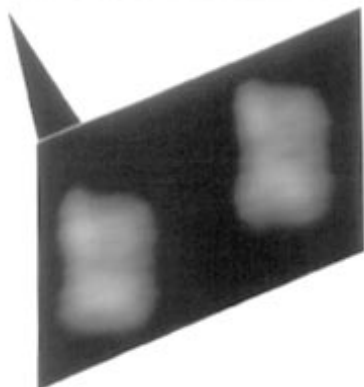
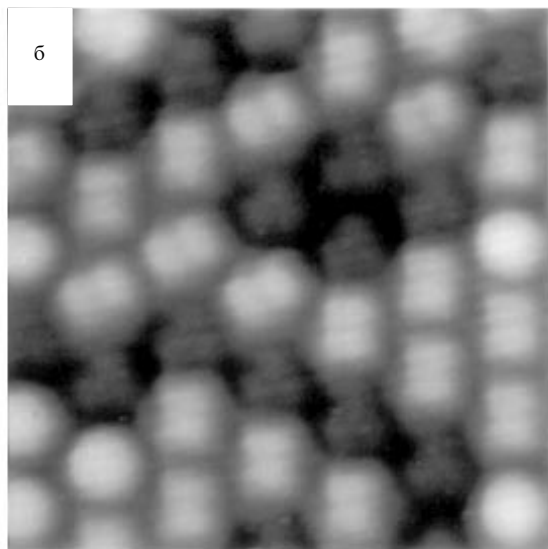
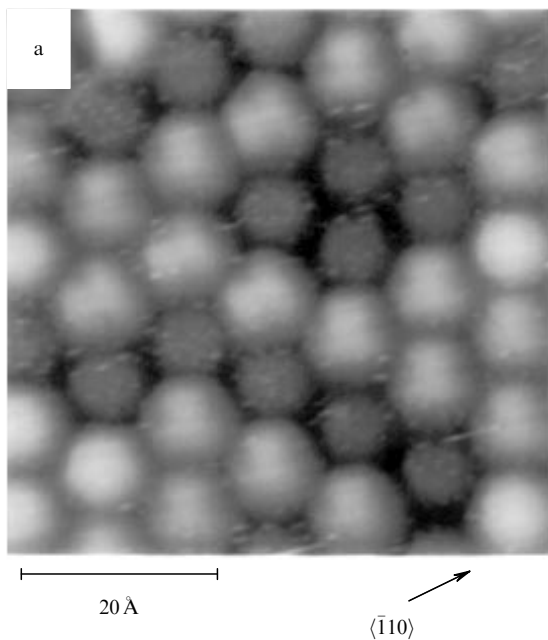


Рис. 13. СТМ-изображение смеси фуллеренов $C_{60}-C_{70}$, полученное в режиме *dual mode* и показывающее двойную симметрию молекул C_{70} : (а) $V_s = +2,0$ В, (б) $V_s = -2,0$ В ($I_t = 20$ пА).

поверхности $Cu(111)$, см. раздел. 3.2); на рис. 14в — с одним атомом углерода на экваторе, ориентированном вниз. В случае конфигураций (а) и (в) мы получаем по два

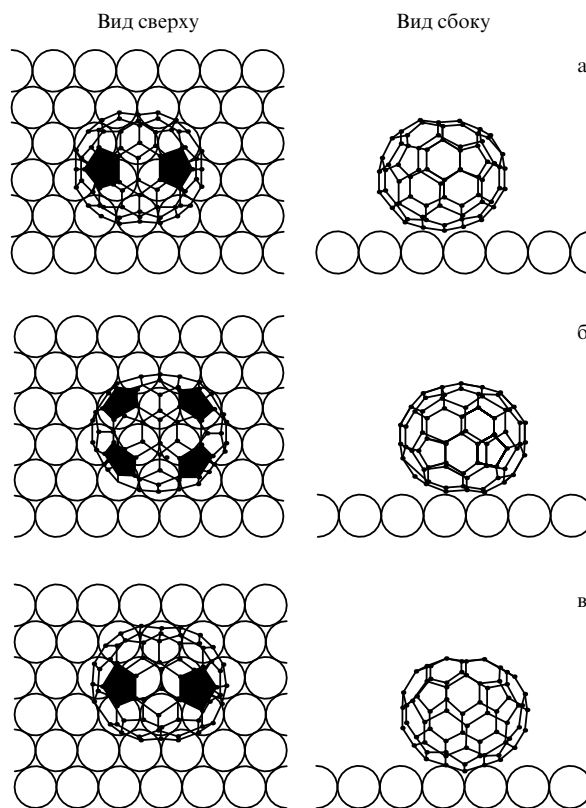


Рис. 14. Возможные варианты расположения адсорбированных молекул C_{70} , длинные оси которых ориентированы параллельно направлению $\langle \bar{1}10 \rangle$ поверхности $Cu(111)$: (а) со связью, соединяющей четыре шестиугольника и направленной в сторону подложки; (б) с шестиугольником, центр которого находится на экваторе; (в) с одним атомом углерода, расположенном на экваторе. Закрашенные пятиугольники отображают яркие особенности, наблюдавшиеся на СТМ изображении.

пятиугольных кольца в выступающей части поверхности молекулы, а для конфигурации (б) — четыре. Расположение (в) вряд ли можно рассматривать как предпочтительное, поскольку оно плохо согласуется с наблюдавшимися СТМ-изображениями и отличается довольно низкой симметрией. Если предположить, что LUMO-индуцированные состояния (локализованные на пятиугольных кольцах) вносят основной вклад в формирование изображений незаполненных состояний, как это и было сделано в случае адсорбции C_{60} на поверхности $Cu(111)$ [69, 70], то именно конфигурация на рис. 14а должна быть причиной появления двух круглых выступов в изображении каждой молекулы C_{70} , а конфигурация на рис. 14б — причиной появления четырех (или двух удлинённых) выступов на изображении. Поэтому СТМ-изображение, приведенное на рис. 13а, целесообразно связать с конфигурацией на рис. 14б, предсказывающей появление двух удлинённых выступов в изображении молекулы C_{70} , причем в условиях более высокого разрешения оно могло бы быть представлено в виде изображения с четырьмя выступами.

4.4. Компьютерное моделирование СТМ-изображений и поведение фуллеренов на доменных границах

Кавацое с сотр. выполнили расчет двумерной зонной структуры и распределения плотности заряда для струк-

туры C_{60} - 4×4 с использованием приближения локальной плотности в рамках теории функционала плотности подобно тому, как это делалось для молекул C_{60} на поверхности Si(100) [49–50]. На рисунке 15 приведена рассчитанная для этого случая двумерная энергетическая зона, из которой может быть легко получено распределение локальной плотности заряда и, таким образом, проведено компьютерное моделирование СТМ-изображений, результаты которого показаны на рис. 16. Как оказалось, распределения плотности заряда от уровней 177, 178 и 179 имеют характерную форму для состояний, полученных из НОМО: круг с отверстием в середине (рис. 16а), что очень напоминает изображение, наблюдавшееся в СТМ (рис. 11а). Распределения плотности заряда от уровня 180 имеет вид круга без центрального отверстия (рис. 16б), а от уровней 181, 182 и 183 — характерную форму с тройной симметрией, представляющую собой три пятиугольных углеродных кольца для состояний, полученных из LUMO (рис. 16в). Поскольку точную величину переноса заряда от Cu подложки к монослою C_{60} вычислить трудно, то абсолютное положение энергетического уровня не может быть однозначно определено. В данном случае результат, полученный теоретически, сдвинут вверх на 0,5 эВ по шкале энергий, чтобы добиться соответствия с экспериментальными результатами, и уровень Ферми обозначенный пунктирной линией, расположен в окрестности молекулярного уровня 181 (см. рис. 15). Соответствующий сдвиг

энергетического уровня (в терминах переноса заряда) достигает одного электрона в расчете на молекулу C_{60} , что находится в хорошем согласии с результатами Роу, полученными с использованием РФЭС и спектроскопии энергетических потерь [77]. Для анализируемой энергетической схемы СТМ-изображение при $V_s = -2,0$ В (рис. 11а) должно быть результатом смешения вкладов плотности заряда от уровней 177, 178, 179, 180 и (в меньшей степени) от уровня 181, СТМ-изображение при $V_s = -0,1$ В (рис. 11б) — вклада от уровня 181, а СТМ-изображение при $V_s = +2,0$ В (рис. 11в) — суммой вкладов от уровней 181, 182 и 183. Таким образом, полученные в результате компьютерного моделирования СТМ-изображения (см. рис. 16) представляют собой сумму вкладов от уровней 178, 179, 180 и 181 (рис. 16а) или от уровней 182 и 183 (рис. 16в) и хорошо согласуются с изображениями, экспериментально наблюдавшимися нами как в режиме "линейной шкалы" (см. рис. 11), так и в традиционном представлении (рис. 16г, д). Заметим, что отдельные молекулы C_{60} можно было наблюдать при напряжениях смещения $-3,0 \text{ В} \leq V_s \leq +3,0 \text{ В}$ (на Si-подложке при малых V_s этого не удавалось [53, 55]!) даже в пределах промежутка НОМО–LUMO, что связано с образованием в нем состояний, обусловленных переносом электронного заряда от подложки к монослою C_{60} . Последнее обстоятельство подтверждает сильное взаимодействие между Cu(111) подложкой и молекулами фуллерена C_{60} .

Позже Кавацое с сотр. выполнили теоретический расчет конфигурации на рис. 14б, используя ту же самую схему вычислений, которая ранее применялась для системы $C_{60}/\text{Cu}(111)\text{-}4 \times 4$ [47, 50, 51], и путем компьютерного моделирования получили распределения плотности заряда внутри элементарной ячейки от состояний, индуцированных LUMO и НОМО [49, 79]. Изображения, полученные таким способом, показали вполне удовлетворительное совпадение с реальными СТМ-изображениями на рис. 12 и 13, поэтому можно утверждать, что в смеси доменов C_{70} – C_{60} молекулы C_{70} занимают положение (б) на рис. 14. Другое интересное наблюдение состояло в том, что слой молекул C_{70} проявлял не металлические, а скорее полупроводниковые свойства. Как отмечалось выше, СТМ-изображение молекул C_{60} могло быть получено при напряжениях смещения $V_s \approx 0,01$ эВ, что свидетельствует в пользу металлических свойств покрытия, вследствие значительного переноса заряда от Cu подложки к адсорбированному слою [76, 77], тогда как СТМ-изображения молекул C_{70} , расположенных вдоль поверхности, не могли быть получены при напряжениях смещения V_s , меньших $|\pm 0,3 \text{ В}|$, а изображения молекул C_{70} , расположенных вертикально, не могли быть получены при V_s , меньших $|\pm 0,6 \text{ В}|$, что означает частичное проявление диэлектрических свойств.

Отдельно остановимся на поведении фуллеренов на доменных границах. Хотя двумерная фазовая диаграмма системы $C_{60}(x)C_{70}(1-x)$ пока неизвестна, можно полагать, что она содержит фазы малолегированных сплавов почти чистых пленок C_{60} и C_{70} , а также интервал смешиваемости. Было обнаружено, что в малолегированных $C_{60}(x)C_{70}(1-x)$ фазах при $0 < x \leq 0,1$ происходит сегрегация молекул C_{60} на доменных границах, причем потенциалы парного взаимодействия между молекулами C_{60} и C_{70} имеют природу ван-дер-ваальсовского притяжения [23–25, 80]. На рисунке 17 приведено

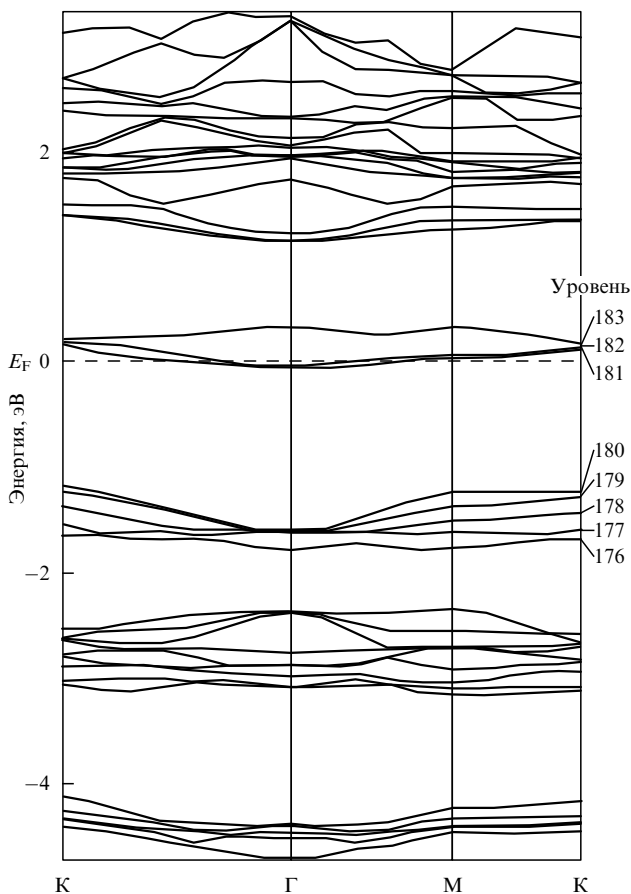


Рис. 15. Зонная структура монослоя C_{60} [47]. Специальные точки в зоне Бриллюэна имеют традиционные обозначения: $\Gamma = (0, 0)$ — центр зоны, $M = (\pi/a, \pi/a)$.

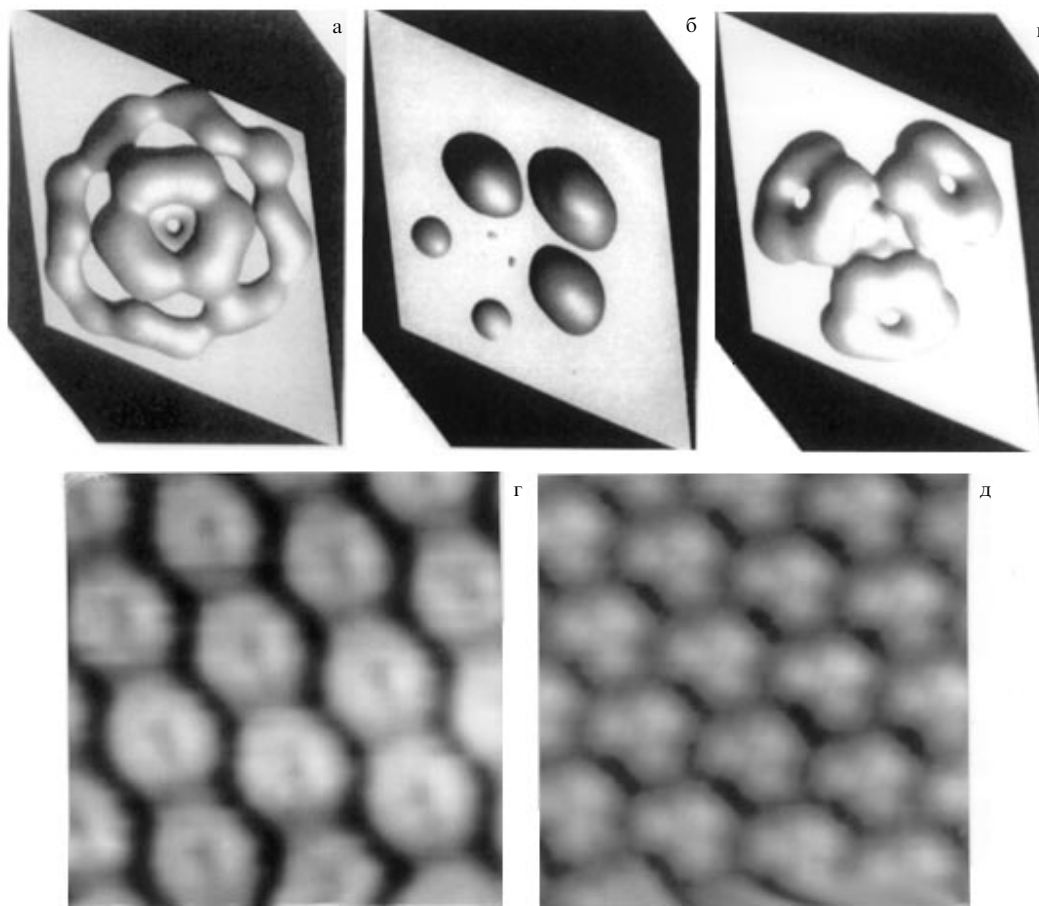


Рис. 16. Изображения молекул C_{60} , полученные в результате компьютерного моделирования [47]: (а) при $V_s = -2,0$ В, (б) при $V_s = -0,1$ В, (в) при $V_s = +2,0$ В; (г) увеличенное СТМ-изображение высокого разрешения молекул C_{60} , адсорбированных на поверхности $Cu(111)$, полученное экспериментально при $V_s = -2,0$ В, (д) то же при $V_s = +2,0$ В ($I_t = 20$ пА).

СТМ-изображение поверхности $Cu(111)$, покрытой монослоем смеси молекул фуллеренов $C_{60}(x)C_{70}(1-x)$

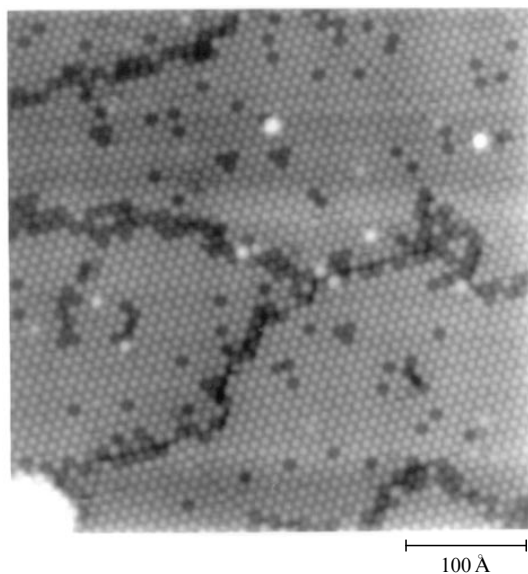


Рис. 17. СТМ-изображение, показывающее сегрегацию молекул C_{60} на доменных границах после отжига при $T \approx 320^\circ C$ в течение 10 мин ($V_s = +2,0$ В, $I_t = 20$ пА).

($x \approx 0,08$) с последующим отжигом при $320^\circ C$, на котором можно отчетливо наблюдать два типа изображений молекул: в виде темных и светлых кружочков. Темные кружочки являются изображениями молекул C_{60} , поскольку измеренная их концентрация (приблизительно 8%) близка к той, которая была в порошке, служившем источником фуллеренов, а разница в высотах, определенная по профилю сканирования, оказалась приблизительно равной разнице между диаметрами молекул C_{60} и C_{70} вдоль длинной оси (приблизительно $0,8 \text{ \AA}$). На рисунке 17 также видно, что хорошо упорядоченные домены со структурой $C_{70}-4 \times 4$ оказываются разделенными несколькими доменными границами, причем на некоторых из них можно наблюдать сегрегацию молекул C_{60} . Другой интересный экспериментальный факт состоит в том, что сегрегация молекул C_{60} в форме тримеров или мономеров является, по-видимому, более стабильной, так как наблюдается чаще.

Было обнаружено также, что сегрегация молекул C_{60} на доменных границах, как это показано на рис. 17, определяется расстоянием между ближайшими соседними молекулами на этих границах. После тщательного анализа десятков СТМ-изображений удалось показать, что сегрегация молекул C_{60} происходит преимущественно на доменных границах, разделенных большим зазором, чем на границах, находящихся между двумя плотно упакованными рядами внутри доменов со струк-

турой 4×4 . На рисунке 18а приведено СТМ-изображение такой поверхности после отжига при 330°C в течение 5 мин, показывающее зигзагообразную доменную границу, которая стабилизирована благодаря присутствию на поверхности новообразования в виде отдельного яркого пятна, являющегося, по-видимому, оставшейся молекулой фуллерена, большей по размеру, чем C_{70} . На рисунке 18б приведена соответствующая структурная модель участка доменной границы, выделенного пунктирными линиями на рис. 18а. Молекулы C_{60} , которые изображены более темными (чем атомы Cu) кружочками, группируются в верхней части доменной границы, в то время как в нижней части границы никакой сегрегации не наблюдается. Измеренное на участке АВ доменной границы расстояние между ближайшими соседями (d_{AB}) оказалось равным $4,6a$, где a — расстояние между ближайшими Cu–Cu атомами подложки, тогда

как расстояние между ближайшими соседями на участке ВС (d_{BC}) составляло $3,6a$.

Несомненно, что движущей силой для сегрегации на доменных границах является стремление системы минимизировать свою свободную энергию [81]. Простая модель оборванных связей поверхностной сегрегации предполагает, что для уменьшения полной поверхностной энергии на поверхности должна выделяться компонента с более низкой энергией сублимации. Измеренное нами значение энергии сублимации молекулы C_{60} оказалось равным приблизительно $40 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$, т.е. меньшим, чем для молекулы C_{70} , которое составляет приблизительно $43 \text{ ккал} \times \text{моль}^{-1}$ [82], следовательно, именно молекулы C_{60} могут выделяться на поверхности, что согласуется с приведенными выше СТМ результатами.

4.5. Фуллерены C_{60} на поверхности $\text{Ag}(111)-1 \times 1$: наблюдение доменных границ и дефектных участков

Относительно поверхности $\text{Ag}(111)$ также предполагалось, что она должна быть оптимальной подложкой для роста тонких пленок C_{60} , поскольку ее структура $(2\sqrt{3}) \times (2\sqrt{3})\text{R}30^\circ$ имеет почти такую же постоянную решетки, как и ГЦК кристалл C_{60} ($a_0 = 2,89 \text{ \AA}$ для Ag, расстояние между ближайшими соседями $2\sqrt{3}a_0 = 10,0 \text{ \AA}$). Поэтому логично было ожидать, что наиболее стабильной поверхностной фазой окажется именно реконструкция $(2\sqrt{3}) \times (2\sqrt{3})\text{R}30^\circ$. Действительно, уже в ранних исследованиях Альтман и Колтон отмечали, что в первом слое C_{60} сразу после нанесения преобладающей является фаза $(2\sqrt{3}) \times (2\sqrt{3})\text{R}30^\circ$, а на небольших участках на краях ступеней были обнаружены два домена, повернутые на 10° и 15° соответственно, но не привели никаких деталей сведений о стабильности и адсорбционной геометрии этих фаз [66, 73].

Хотя сами молекулы C_{60} и характеризуются стабильной замкнутой структурой, они могут взаимодействовать с поверхностью кремния достаточно сильно, поскольку на ней имеется большое количество оборванных связей, но при этом проявляют слабое взаимодействие с поверхностями благородных металлов. Однако, как известно, именно ступени на поверхности благородных металлов являются очень активными [68, 73], в отличие от краев террас на поверхности полупроводников, где наблюдается большое количество различных реконструкций, понижающих свободную энергию поверхности за счет уменьшения числа оборванных связей [44, 83]. Как и в случае системы $\text{C}_{60}/\text{Cu}(111)$, в начальной стадии адсорбции молекулы C_{60} оказываются весьма подвижными на террасах $\text{Ag}(111)$ даже при комнатной температуре и предпочитают оседать и образовывать островки на краях ступеней, где островки растут по направлению к террасам. При этом плотноупакованные гексагональные решетки молекул C_{60} наблюдаются как в первом, так и в последующих слоях. Тщательный анализ СТМ-изображений показал, что на большинстве участков подложки молекулы C_{60} образуют структуру $(2\sqrt{3}) \times (2\sqrt{3})\text{R}30^\circ$, для которой расстояние между ближайшими соседями равно $10,0 \text{ \AA}$. Вместе с тем, однако, часто можно было наблюдать и ряд других реконструкций, также демонстрировавших плотноупакованные гексагональные монослои. Измеренное нами расстояние между ближайшими соседями в этих фазах оказалось равным $10,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$, т.е. почти таким же, как и в случае фазы

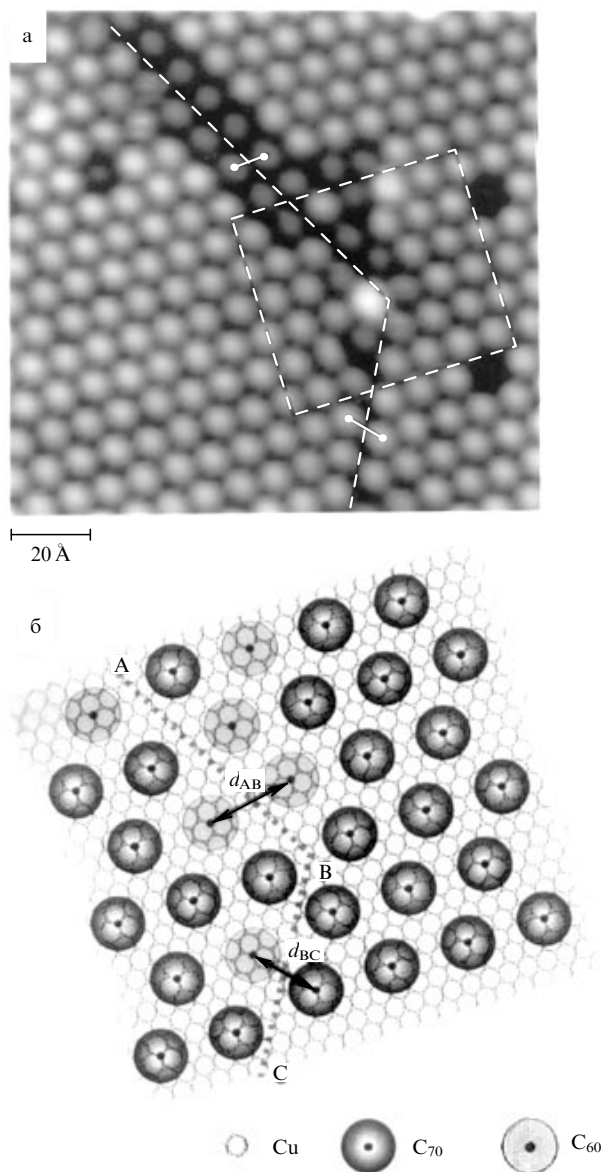


Рис. 18. СТМ-изображение монослойной пленки $\text{C}_{60}(x)\text{C}_{70}(1-x)$, показывающее сегрегацию молекул C_{60} на доменных границах ($V_s = +2,0 \text{ В}$, $I_t = 20 \text{ пА}$, $160 \text{ \AA} \times 160 \text{ \AA}$) (а). Увеличенная структурная модель доменной границы, наблюдавшейся в центре рис. 18а (б).

$(2\sqrt{3}) \times (2\sqrt{3})R30^\circ$. На рисунке 19 приведено типичное СТМ-изображение такой поверхности после нанесения монослоя C_{60} , которое показывает наличие трех реконструкций и хорошо согласуется с результатами работы [66]. Верхняя часть изображения — это область со структурой $(2\sqrt{3}) \times (2\sqrt{3})R30^\circ$, домен в нижней левой части изображения повернут на 12° от направления $\langle \bar{1}10 \rangle$, а домен в нижней его правой части — на 46° от направления $\langle \bar{1}10 \rangle$. Таким же образом исследовались и другие фазы, которые, как оказалось, повернуты на различные (но вполне определенные) углы относительно направления $\langle \bar{1}10 \rangle$ подложки $Ag(111)$. В большинстве случаев эти углы можно было объединить в две группы: в первую входят углы величиной $11,5^\circ \div 13,5^\circ$, а во вторую — углы, находящиеся в диапазоне $45^\circ \div 47^\circ$. Необходимо отметить, что в фазе $(2\sqrt{3}) \times (2\sqrt{3})R30^\circ$, полученной сразу же после нанесения покрытия (без отжига), а также во всех других фазах, каждая молекула C_{60} изображается почти с одинаковой яркостью. Это позволило предположить, что ответственной за стабильность наблюдавшихся фаз является определенная адсорбционная геометрия покрытия относительно периодичности подложки, т.е. что структура пленки фуллерена в этих условиях является когерентной. Было также обнаружено, что обсуждаемые реконструкции подвержены изменениям в зависимости от продолжительности отжига поверхности при небольших температурах. Так, кратковременный отжиг при $300^\circ C$ поверхности, покрытой многослойной адсорбированной пленкой C_{60} , оставлял на поверхности $Ag(111)$ только первый слой, аналогично тому, как это происходило с пленкой C_{60} на поверхности $Cu(111)$ [69]. При этом в других фазах (за исключением фазы $(2\sqrt{3}) \times (2\sqrt{3})R30^\circ$) каждая молекула C_{60} все еще изображалась с одинаковой яркостью, однако в пределах самой фазы $(2\sqrt{3}) \times (2\sqrt{3})R30^\circ$ наблюдались значительные изменения в яркости молекул, и они изображались в виде тусклых и ярких молекул

C_{60} [74]. Из контраста в яркости изображений несложно было оценить эффективную разницу в высотах расположения этих двух типов молекул, которая при напряжении смещения на образце $V_s = -1,2$ В не превышала $0,6 \text{ \AA}$. Заметим также, что на рис. 19 большая часть поверхности покрыта смесью тусклых и ярких молекул C_{60} , причем соотношение между ними не изменялось даже при продолжительном, до 36 часов, отжиге, в то время как при непрерывном сканировании одного и того же участка при одинаковых условиях наблюдалось переключение яркости между тусклыми и яркими молекулами C_{60} . Поскольку исходный фуллереновый порошок был очень высокой чистоты, то можно исключить предположение, что наблюдавшиеся вариации яркости могли бы быть вызваны присутствием других, больших фуллеренов, таких как C_{70} или C_{84} . Если полагать, что каждая молекула C_{60} даже в фазе $(2\sqrt{3}) \times (2\sqrt{3})R30^\circ$ занимает эквивалентное положение, то на СТМ-изображении они должны были выглядеть одинаково, однако этому противоречит тот факт, что молекулы C_{60} отображались с двумя различными яркостями в зависимости от продолжительности отжига. Это дает основание считать, что такое их поведение могло быть вызвано релаксацией напряжения, образовавшегося в слое C_{60} , благодаря взаимодействию адсорбат-подложка. Хотя расстояние между ближайшими соседями в пленке фуллерена C_{60} в фазе $(2\sqrt{3}) \times (2\sqrt{3})R30^\circ$ почти такое же, как и расстояние между ближайшими соседями в объемном ГЦК кристалле, факт переноса заряда от Ag подложки к пленке, подтвержденный данными СТМ [66] и фотоэмиссионных исследований [21, 84, 85], должен вызывать электростатическое отталкивание в слое C_{60} , приводящее в результате к значительному смещению некоторых молекул C_{60} от их равновесных положений для компенсации образовавшегося напряжения. Поскольку переключение яркости между тусклыми и яркими молекулами C_{60} происходило достаточно часто, то естественно было заключить, что такие колебания в яркости изображения молекул C_{60} вызваны колебаниями их ориентации, которые соответствуют изменениям в распределении заряда, а не с реальными изменениями в расположении молекул C_{60} по высоте. Вызванные этим напряжением ориентационные колебания часто наблюдались и на границах доменов, где происходит изменение расстояния между ближайшими соседями, а также на некоторых дефектных участках.

Продолжительный (до 36 часов) отжиг приводил, кроме того, к исчезновению всех остальных фаз, кроме фазы $(2\sqrt{3}) \times (2\sqrt{3})R30^\circ$, что свидетельствует о том, что данная фаза является энергетически наиболее стабильной. Было также установлено, что как и для системы $C_{60}/Cu(111)-4 \times 4$, в качестве адсорбционных центров на поверхности $Ag(111)$ в фазе $(2\sqrt{3}) \times (2\sqrt{3})R30^\circ$ служат незанятые участки с тройной симметрией, а на основе анализа значений расстояния между ближайшими соседями и углов поворота были разработаны структурные модели фаз $C_{60}-Ag(111)$ [74].

Таким образом, по сравнению с адсорбцией фуллеренов на поверхности $Cu(111)$, взаимодействие между молекулами фуллеренов и поверхностью $Ag(111)$ оказывается относительно слабым и преобладает взаимодействие между самими молекулами. Монослойные пленки с гексагональной плотной упаковкой образуются благодаря ван-дер-ваальсовскому взаимодействию между

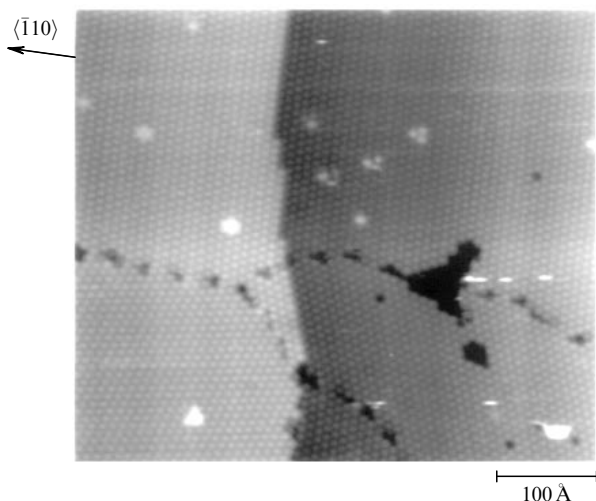


Рис. 19. СТМ-изображение первого слоя молекул C_{60} сразу после нанесения на поверхность $Ag(111)$. Домен в верхней части изображения — это домен структуры $(2\sqrt{3}) \times (2\sqrt{3})R30^\circ$, домен в нижней левой части повернут на 12° от направления $\langle \bar{1}10 \rangle$, а домен в нижней правой части повернут на 46° от направления $\langle \bar{1}10 \rangle$. Отметим, что молекулы C_{60} в фазе $(2\sqrt{3}) \times (2\sqrt{3})R30^\circ$ изображаются с одинаковой яркостью.

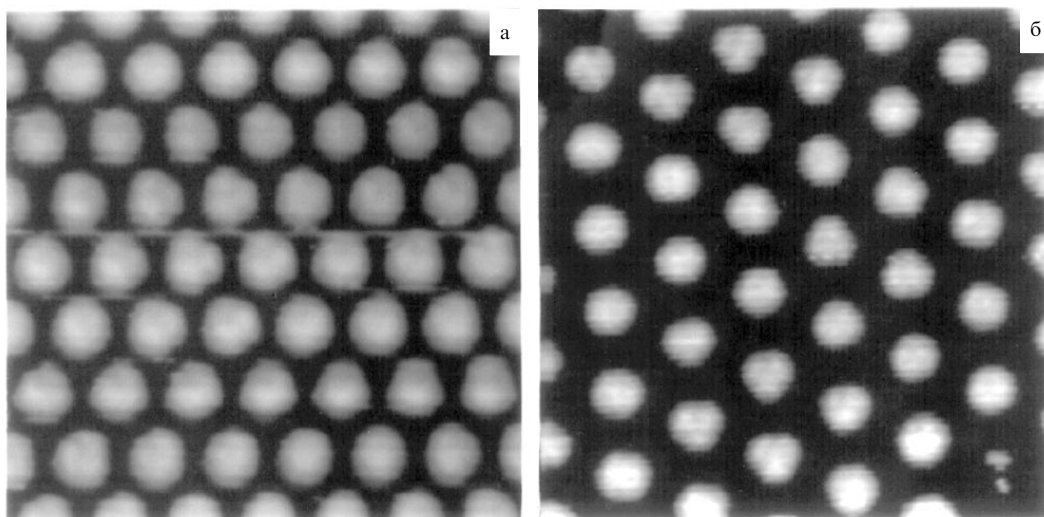


Рис. 20. СТМ-изображения, показывающие внутримолекулярные структуры молекул C_{60} : (а) в фазе "α", плотноупакованные ряды в структуре которой ориентированы под углом приблизительно $12,5^\circ$ относительно направления (110) подложки ($V_s = -0,5$ В, $I_t = 30$ пА); (б) в фазе "β", плотноупакованные ряды, в структуре которой ориентированы под углом приблизительно 47° ($V_s = +2,0$ В, $I_t = 20$ пА).

молекулами фуллерена, причем в пленках все еще сохраняется свобода вращения молекул относительно подложки. Стабильность самих фаз тесно связана с той частью молекул в элементарной ячейке, которые занимают наиболее стабильные незанятые участки с тройной симметрией.

Внутримолекулярные структуры для приведенных на рис. 19 трех фаз на поверхности $Ag(111)$ удавалось наблюдать только после кратковременного отжига покрытия при $\sim 300^\circ\text{C}$, причем структуры, отображенные тусклыми молекулами C_{60} , демонстрировали достаточно симметричную форму с тройной осью симметрии, напоминающую лист клевера с лепестками, ориентированными вдоль плотноупакованных цепочек молекул C_{60} , в то время как для ярких молекул C_{60} наблюдались только слабые вариации контраста. Существенно, что изображения с тройной симметрией можно было наблюдать для тусклых молекул C_{60} при напряжениях смещения, менявшихся в диапазоне $\pm 2,5$ В, даже если не наблюдались изменения контраста и яркости. На рисунке 20 показаны внутримолекулярные структуры молекул C_{60} , находящихся в другой, не в $(2\sqrt{3}) \times (2\sqrt{3})R30^\circ$, фазе, которые также были получены после кратковременного отжига поверхности при $\sim 300^\circ\text{C}$. Как и в предыдущем случае, в изображениях большинства молекул C_{60} внутримолекулярные структуры с тройной симметрией могут быть разрешены, однако изменения ориентации во времени на этот раз в явном виде не проявлялись. СТМ-изображения всех фаз можно было наблюдать при значениях напряжения смещения $V_s \leq \pm 0,1$ В, что свидетельствует в пользу металлических свойств покрытия.

5. Заключение

Метод СТМ уже на нынешнем этапе его развития обладает широкими возможностями для исследования свойств фуллеренов. Тем не менее обширная информация, накопленная за последние 5 лет, только сейчас начинает находить достоверные объяснения, и многие

явления не поняты даже на качественном уровне. Мы представили результаты преимущественно наших работ по исследованию адсорбции фуллеренов C_{60} и C_{70} на поверхностях некоторых металлов, $Ag(111)$ и $Cu(111)$, и полупроводников, $Si(111)$ и $Si(100)$, с использованием сверхвысоковакуумного СТМ. Особое внимание было уделено рассмотрению взаимодействия между адсорбатом и подложкой, которые, как мы полагаем, существенны для понимания механизма роста и многих других физических и химических свойств пленок фуллеренов. Отметим, что наша работа в определенной степени является предварительной, и необходимы дальнейшие исследования, в том числе взаимодействия между высшими фуллеренами и поверхностями с различной геометрией и реакционной способностью, а также разработки новых теоретических подходов для интерпретации происходящих при этом чрезвычайно сложных явлений, чтобы можно было рассчитывать на дальнейший прогресс в этой чрезвычайно интересной и перспективной области.

Благодарности

Авторы благодарны профессору Ё. Кавацое (университет Тохоку, Япония) за полезные обсуждения и профессору Х. Шиохаре (университет Нагоя, Япония) за помощь в изготовлении источников фуллеренов.

Работа частично поддержана Российской государственной программой "Поверхностные атомные структуры" (проект № 96-2.27).

Список литературы

1. Curl R F, Smalley R E *Sci. Am.* **265** 32 (1991)
2. Kroto H B et al. *Nature (London)* **318** 162 (1985); Fostiropoulos K *Int. J. Mod. Phys. B* **6** 3791 (1992)
3. Tsycko R et al. *Phys. Rev. Lett.* **67** 1886 (1991)
4. Heiney P A et al. *Phys. Rev. Lett.* **66** 2911 (1991)
5. Saito S, Oshiyama A *Phys. Rev. Lett.* **66** 2367 (1991)
6. Haddon R C et al. *Nature (London)* **350** 320 (1991); *Acc. Chem. Res.* **25** 127 (1992)
7. Hebard A F et al. *Nature (London)* **350** 600 (1991)
8. Tanigaki K et al. *Nature (London)* **352** 222 (1991)

9. Slanina Z et al. *J. Mol. Struct.* **202** 169 (1989)
10. van Tendeloo G *Europhys. Lett.* **21** 329 (1993)
11. Krättschmer W et al. *Nature* (London) **347** 354 (1990)
12. Ettl R et al. *Nature* (London) **353** 149 (1991)
13. Diederich F et al. *Science* **252** 548 (1991); *Science* **254** 1768 (1991); *Acc. Chem. Res.* **25** 119 (1992)
14. Kikuchi K et al. *Chem. Phys. Lett.* **188** 177 (1992)
15. Lamb L D et al. *Surf. Sci.* **255** 1413 (1992)
16. Shinohara H et al. *Nature* (London) **357** 53 (1992); *Mater. Sci. Eng.* **B19** 25 (1993)
17. Yannoni C S et al. *Science* **256** 1191 (1992)
18. Chai Y et al. *J. Phys. Chem.* **95** 7564 (1991)
19. Johnson R D et al. *Nature* (London) **355** 239 (1992)
20. Alvarez M M et al. *J. Phys. Chem.* **95** 10561 (1991)
21. Weaver J H et al. *Chem. Phys. Lett.* **190** 460 (1992)
22. Shinohara H et al. *J. Phys. Chem.* **96** 3571 (1992)
23. *Fullerenes - Synthesis, Properties, and Chemistry of Large Carbon Clusters* (Eds G S Hammond, V J Kuck) (ACS Symposium Series 481) (Washington, DC: ACS, 1992)
24. *Physics & Chemistry of Fullerenes* (Ed. P W Stephens) Vol. 1 (Singapore: World Sci. Publishing Co, 1993)
25. *Electronic Properties of Fullerenes* (Eds H Kuzmany et al.) (Berlin: Springer-Verlag, 1993)
26. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **165** 977 (1995)
27. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **163** 33 (1993); *УФН* **161** 173 (1991)
28. Binnig G, Rohrer H *Helv. Phys. Acta* **55** 726 (1982); *Sci. Am.* **253** 40 (1985); *Rev. Mod. Phys.* **59** 615 (1987)
29. Feenstra R M, Stroscio J A, Fein A P *Surf. Sci.* **181** 295 (1987)
30. Krättschmer W, Fostiropoulos K, Huffman D R *Chem. Phys. Lett.* **170** 167 (1990)
31. Shinohara H et al. *J. Phys. Chem.* **95** 8449 (1991)
32. Saito Y et al. *J. Phys. Soc. Jpn.* **60** 2518 (1991); *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** 2857 (1991)
33. Shinohara H et al. *J. Phys. Chem.* **97** 4259 (1993)
34. Sakurai T et al. *Progr. Surf. Sci.* **33** 3 (1990)
35. Hashizume T et al. *J. Vac. Sci. Technol.* **A9** 743 (1991)
36. Бахтизин Р З и др. *ЖТФ* **64** (8) 113 (1994)
37. Бахтизин Р З и др. *ЖЭТФ* **108** 977 (1995)
38. Hamers R J, Tromp R M, Demuth J E *Phys. Rev. B* **34** 5343 (1986)
39. Bakhtizin R Z et al. *Appl. Surf. Sci.* **94/95** 478 (1996)
40. Krättschmer W, Fostiropoulos K, Huffman D R, in *Dusty Objects in the Universe* (Eds E Bussolettu, A A Cittone) (Dordrecht: Kluwer, 1990) p. 89
41. McKenzie D R et al. *Nature* (London) **355** 622 (1992)
42. Pandey K C, in *Proc. 17th Int. Conf. on the Physics of Semiconductors* (Eds D J Chadi, W A Harrison) (New York: Springer-Verlag, 1985) p. 55
43. Takayanagi K et al. *J. Vac. Sci. Technol.* **A3** 1502 (1985)
44. Mönch W *Semiconductor Surfaces and Interfaces* (Berlin: Springer Verlag, 1993)
45. Yannoni C S et al. *J. Phys. Chem.* **95** 9 (1991)
46. Tycko R et al. *J. Phys. Chem.* **95** 518 (1991)
47. Hashizume T, Sakurai T *J. Vac. Sci. Technol.* **B12** (3) 1992 (1994)
48. Wang X -D et al. *Phys. Rev. B* **47** 15923 (1993)
49. Kawazoe Y et al. *Mater. Sci. Eng.* **B19** 165 (1993); Ohno K, Maruyama Y, Kawazoe Y *Phys. Rev. B* **53** 4078 (1996)
50. Kawazoe Y et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** 1433 (1993); Ohno K et al., in *Proc. 21st Int. Conference on the Physics of Semiconductors* (Singapore: World Scientific, 1992)
51. Zhang Y, Gao X, Weaver M J *J. Phys. Chem.* **96** 510 (1992)
52. Howells S et al. *Surf. Sci.* **274** 141 (1992)
53. Li Y Z et al. *Phys. Rev. B* **45** 13837 (1992)
54. Xu H, Chen D M, Creager W N *Phys. Rev. Lett.* **70** 1850 (1993)
55. Wang X-D et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** L983 (1992)
56. Tersoff J, Hamann D R *Phys. Rev. Lett.* **50** 1998 (1983)
57. Maruno S, Inanaga K, Isu T *Appl. Phys. Lett.* **63** 1339 (1993)
58. Hamers R J, Tromp R M, Demuth J E *Phys. Rev. Lett.* **56** 1972 (1986)
59. Xu H, Chen D M, Creager W N *Phys. Rev. Lett.* **70** 1850 (1993)
60. Balooch M, Hamza A V *Appl. Phys. Lett.* **63** 150 (1993)
61. Wang X -D et al. *Phys. Rev. B* **49** 7754 (1994)
62. Wilson R J et al. *Nature* (London) **348** 621 (1990)
63. Wragg J L et al. *Nature* (London) **348** 623 (1990)
64. Altman E I, Colton R J *Surf. Sci.* **279** 49 (1992)
65. Chen T et al. *J. Vac. Sci. Technol.* **B10** 170 (1992); *Phys. Rev. B* **45** 14411 (1992)
66. Altman E I, Colton R J *Phys. Rev. B* **48** 18244 (1993)
67. Gimzewski J K, Modesti S, Schlittler R R *Phys. Rev. Lett.* **72** 1036 (1994)
68. Kuk Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **70** 1948 (1993)
69. Motai K et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** L450 (1993)
70. Hashizume T et al. *Phys. Rev. Lett.* **71** 2959 (1993)
71. Fartash A J. *Appl. Phys.* **79** 742 (1996)
72. Wang X -D et al. *Phys. Rev. B* **49** 14746 (1994)
73. Altman E I, Colton R J *Surf. Sci.* **295** 13 (1993)
74. Sakurai T et al. *Appl. Surf. Sci.* **87/88** 405 (1995)
75. Vaughan G B M et al. *Science* **254** 1351 (1991)
76. Wertheim G K et al. *Science* **252** 1419 (1991)
77. Rowe J E et al. *Int. J. Mod. Phys.* **B6** 3909 (1992)
78. Gao Y, Karasawa N, Goddard W A *Nature* (London) **351** 464 (1991)
79. Ohno K, Maruyama Y, Kawazoe Y *Phys. Rev. B* **53** 4078 (1996)
80. Lu J -P, Li X -P, Martin R M *Phys. Rev. Lett.* **68** 1551 (1992)
81. Gibbs J W *The Collected Works of J. Willard Gibbs* Vol. 1 (New Haven: Yale Univ. Press, 1948)
82. Pan C et al. *J. Phys. Chem.* **95** 2944 (1991)
83. Хофман П *Строение твердых тел и поверхностей* (М.: Мир, 1990)
84. Chase S J et al. *Phys. Rev. B* **46** 7873 (1992)
85. Ohno T R et al. *Phys. Rev. B* **44** 13747 (1991)

Scanning tunnelling microscopy of fullerenes on metal and semiconductor surfaces

R.Z. Bakhtizin

Department of Physical Electronics, Bashkir State University, Ufa 450074, Russia
Tel./Fax (3472) 503-085. E-mail: raouf@online.ru

T. Hashizume

Hitachi Advanced Research Laboratory, Hitachi, Ltd., Hatoyama, Saitama 350-03, Japan
Tel. +81-492-96-8111. Fax +81-492-96-6006. E-mail: tomi@harl.hitachi.co.jp

X.-D. Wang, T. Sakurai

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-77, Japan
Tel. +81-22-215-2021. Fax +81-22-215-2020. E-mail: sakurai@apfim.imr.tohoku.ac.jp

The current state of the ultra-high vacuum scanning tunneling microscopy (STM) of fullerene molecules is reviewed with the use of the authors' work. Emphasis is placed on the interaction of the C₆₀ and C₇₀ fullerenes, separately or in mixture, with semiconductor [Si(111)-7×7 and Si(100)-2×1] and metal [Cu(111)-1×1 and Ag(111)-1×1] surfaces. Using STM enables the fullerene adsorption geometry and the corresponding surface reconstruction to be directly observed and, at high resolutions, reveals intramolecular structures which are analyzed theoretically within the local charge distribution model. Results on the ordered growth of fullerene films on metal and semiconductor surfaces are presented and discussed.

PACS numbers: 68.35.Bs, 61.16.Ch, **61.46.** + w, **68.65.** + g
Bibliography — 85 references

Received 1 October 1996