

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«АСТРАХАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Левченко Егор Александрович

**Динамика молекул в тонкой плёнке C_{60}
на поверхности полупроводников**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н., профессор Булатов М. Ф.

Научный консультант:
к.ф.-м.н., доцент Божко С.И.

АСТРАХАНЬ, 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	3
1. Литературный обзор	8
2. Методика исследования тонких плёнок C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$. .	26
2.1 Сканирующий туннельный микроскоп	26
2.2 Сканирующая туннельная спектроскопия	30
2.3 Методика проведения эксперимента	32
3. Структура поверхности $WO_2/W(110)$	37
4. Замораживание вращательной степени свободы молекул фуллерена в тонкой плёнке C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$	44
5. Динамика молекул C_{60} в монослойной плёнке на поверхности $WO_2/W(110)$. .	54
6. Корреляции между вращением молекул C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$ и переносом заряда	67
Заключение	79
Список литературы	81

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Фуллерен — молекулярное соединение, в котором атомы вещества располагаются в вершинах правильных пятиугольников и шестиугольников, образуя поверхность сферы либо эллипсоида. В большинстве случаев под понятием фуллерен понимается аллотропная форма углерода, однако также существуют фуллерены, состоящие из других элементов (далее под фуллеренами будет подразумеваться углеродная структура). Своим названием фуллерен обязан Ричарду Бакминстеру Фуллеру — архитектору, чьи конструкции имели схожую строению молекулы фуллерена структуру.

С момента своего открытия к фуллеренам было обращено большое внимание со стороны исследователей различных областей науки. Это связано с выдающимися электрическими, оптическими и физико-химическими свойствами фуллеренов.

Наиболее химически устойчивой формой фуллерена является фуллерен C_{60} , состоящий из 60 атомов углерода. Это соединение углерода обладает наибольшей стабильностью вследствие высокой симметрии молекулы. Каждый атом углерода находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника. Таким образом, все атомы в молекуле C_{60} эквивалентны, в отличие от фуллеренов с иным количеством атомов углерода. Большинство фуллеренов низшего и высшего порядка обладают в значительной мере меньшей симметрией, и, как следствие, менее стабильны.

В настоящее время производство интегральных микросхем последнего поколения производится по 14 нм технологическому процессу. Переход на 10 нм технологический процесс планируется в 2016 году. Дальнейшее уменьшение размеров элементарных компонент электроники на основе кремния упирается в разрешающую способность метода фотолитографии в глубоком ультрафиолете.

Предельно допустимое разрешение процесса фотолитографии в глубоком ультрафиолете — 7 нм. Как дальнейшее развитие классической электроники рассматривается молекулярная электроника, где структурной единицей является отдельная молекула. Возможность использования в качестве основы для полупроводниковых приборов одиночных молекул фуллерена позволяет достичь более высокой плотности транзисторов, и может рассматриваться в качестве альтернативы другим методам изготовления транзисторов, которые неизбежно должны прийти на смену фотолитографии в глубоком ультрафиолете.

Для эксплуатации электроники важным фактором является стабильность их работы. Таким образом, для создания полупроводниковых устройств на основе фуллерена важно исследовать возможные причины нестабильности работы таких устройств и диапазон их применения.

Исследование физических свойств фуллерена C_{60} является актуальной темой исследований, направленной на дальнейшее развитие молекулярной электроники.

Цели работы

Цель диссертационной работы – исследование свойств отдельных молекул фуллерена C_{60} в составе монослойной плёнки на поверхности $WO_2/W(110)$ средствами сканирующей туннельной микроскопии/спектроскопии в различных условиях.

Научная новизна

Впервые были получены значения энергетических параметров фазового перехода в тонкой плёнке C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$ в результате СТМ/СТС экспериментов.

Впервые наблюдались две различные ориентации плёнки C_{60} относительно кристаллографических направлений подложки $WO_2/W(110)$. Установлена причина остановки вращения молекул вблизи дефектов кристаллической структуры плёнки C_{60} .

Впервые определено, что изменение ориентации в пространстве молекулы C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$ связано с переносом заряда.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Вблизи температуры вращательного фазового перехода наблюдаются кластеры молекул C_{60} , обладающих большой амплитудой либронных колебаний.

2. Расстояние по энергии между ближайшими минимумами энергии молекулы C_{60} , расположенной на поверхности $WO_2/W(110)$, в зависимости от её ориентации составляет 30 мэВ, высота потенциального барьера между ними – 610 мэВ.

3. Движение молекул коррелирует с переходом молекулы из одного зарядового состояния в другое, что вызывает изменения туннельного тока в системе подложка — молекула C_{60} - игла СТМ.

4. Энергия взаимодействия кластера C_{60} с подложкой зависит от ориентации плёнки относительно кристаллографических направлений подложки. На границе раздела разно ориентированных доменов существуют цепочки дефектов с нарушением гексагональной структуры кристалла. Вблизи дефектов кристаллической решётки наблюдается замораживание вращательной степени свободы молекул C_{60} при температуре выше температуры вращательного перехода. Граница двух доменов C_{60} может быть представлена в виде последовательности диполей дисклинаций.

5. Периодические ряды поверхности $WO_2/W(110)$, наблюдаемые на СТМ изображениях, обусловлены особенностями электронной структуры $WO_2/W(110)$.

Научная и практическая значимость

Полученные в работе результаты имеют значение для разработки одномолекулярных полупроводниковых устройств. Расширены знания о поведении молекул фуллерена C_{60} в различных условиях.

Апробация работы

Изложенные в диссертации положения были доложены на XVII международном симпозиуме «Нанозифика и нанозлектроника» 11-15 марта 2013г., Нижний Новгород; IV международной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» 19-22 ноября 2013 г., Киев, Украина; XVIII международном симпозиуме «Нанозифика и нанозлектроника» 10-14 марта 2014г., Нижний Новгород; «19th International vacuum congress», 9-13 сентября 2013г., Париж, Франция; на «XIX Российском симпозиуме по растровой электронной микроскопии и аналитическим методам исследования твёрдых тел» 1-4 июня 2015 г., Черногловка; «Atomic structure of nanosystems from first-principles simulations and microscopy experiments» 9-11 июня 2015г. Хельсинки, Финляндия – Стокгольм, Швеция.

Публикации

Основной материал диссертации изложен в трех статьях, которые опубликованы в рецензируемых журналах из списка ВАК, и в пяти докладах, опубликованных в трудах конференций.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и заключения и списка цитируемой литературы, изложена на 89 страницах, содержит 42 рисунка. Список литературы включает в себя 91 наименование.

Во введении сформулированы актуальность темы диссертационной работы, показана научная новизна, практическая и научная значимость данной работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, указаны данные о достоверности изложенных материалов.

В первой главе приведён обзор литературы по теме исследования свойств фуллерена C₆₀.

Во второй главе описана экспериментальная техника и методика исследования тонких плёнок C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$ — сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия.

В третьей главе отображены результаты исследования влияния режимов СТМ на получаемые при сканировании топографические данные поверхности $WO_2/W(110)$.

В четвёртой главе представлены данные по замораживанию вращательной степени свободы молекул C_{60} вблизи дефектов кристаллической решётки.

В пятой главе изложены результаты исследований вращения молекул C_{60} в тонких плёнках при фазовом переходе.

В шестой главе приведены результаты исследования корреляции между переносом заряда молекулой C_{60} в тонкой плёнке фуллерена на поверхности $WO_2/W(110)$ и её вращением.

В заключении сформулированы основные результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Возможность существования замкнутой объёмной структуры углерода обсуждалась задолго до экспериментального наблюдения фуллерена [1-7]. Считается, что Е. Осава впервые предположил существование полой объёмной устойчивой структуры, состоящей из 60 атомов углерода в 1970 году [1], однако предположение о существовании подобной структуры – $C_{60}H_{60}$ – было сделано ещё в 1965 г. [2].

В 1973 году в СССР был проведён квантово-химический расчёт стабильности такой структуры углерода, в результате которого была подтверждена его устойчивость [7]. В этой работе гипотетическая на тот момент молекула C_{60} упоминается как карбо - s - икосаэдр из-за предполагаемой формы усечённого икосаэдра с одинарными и двойными связями между атомами углерода.

В 1985 году Гарольдом Крото, Робертом Кёрлом и Ричардом Смолли на основе данных масс-спектров углерода были выделены пики, соответствующие молекулам, состоящим из 60 и 70 атомов углерода [8]. Впоследствии было установлено, что молекула имеет замкнутую устойчивую объёмную структуру, состоящую из пяти- и шестиугольников, подобную оболочке футбольного мяча, как и предполагалось ранее [7, 9]. За своё открытие учёные были удостоены Нобелевской премии по химии. Своё название фуллерен получил в честь архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера — популяризатора геодезических куполов — архитектурных сооружений, схожих по конструкции со структурой молекулы фуллерена (рисунок 1.1).



Рисунок 1.1. Павильон США всемирной выставки 1967 года.

При такой форме фуллерена, система из шестидесяти атомов углерода является молекулой, а не кластером атомов, что принципиальным образом сказывается на её свойствах. Взаимодействие между атомами углерода в молекуле C_{60} фуллерена гораздо сильнее, чем взаимодействие между двумя ближайшими молекулами. Таким образом, взаимодействие двух и более молекул фуллерена не приводит к образованию кластера с кратным числом атомов углерода, и, как следствие, иными свойствами. В результат такого взаимодействия образуется кристалл слабо взаимодействующих молекул C_{60} , которые, всё же, являются обособленными.

В 1990 году впервые был синтезирован твердый образец фуллерена C_{60} [9], в результате чего повысился интерес к свойствам фуллеренов и резко возросло количество исследований этой структуры.

Помимо уже упоминавшегося фуллерена C_{60} , состоящего из шестидесяти атомов углерода, существуют фуллерены и с другим количеством молекул

углерода: 20, 28, 32, 70, 74, 84, 540 и другие [10]. Наиболее распространённой формой фуллерена является C_{60} (рисунок 1.2). Эта форма фуллерена обладает наибольшей стабильностью вследствие своей симметрии. Каждый атом углерода находится в вершинах двух шестиугольников и одного пятиугольника. Таким образом, все атомы в молекуле C_{60} эквивалентны с точки зрения энергии взаимодействия и геометрического расположения в отличие от фуллеренов с иным количеством атомов углерода. Фуллерены более низкого и высокого порядков обладают более низкой симметрией.

Оптические, механические, электрические свойства фуллеренов позволяют рассматривать их как перспективный материал для дальнейшего применения в различных областях науки и техники.

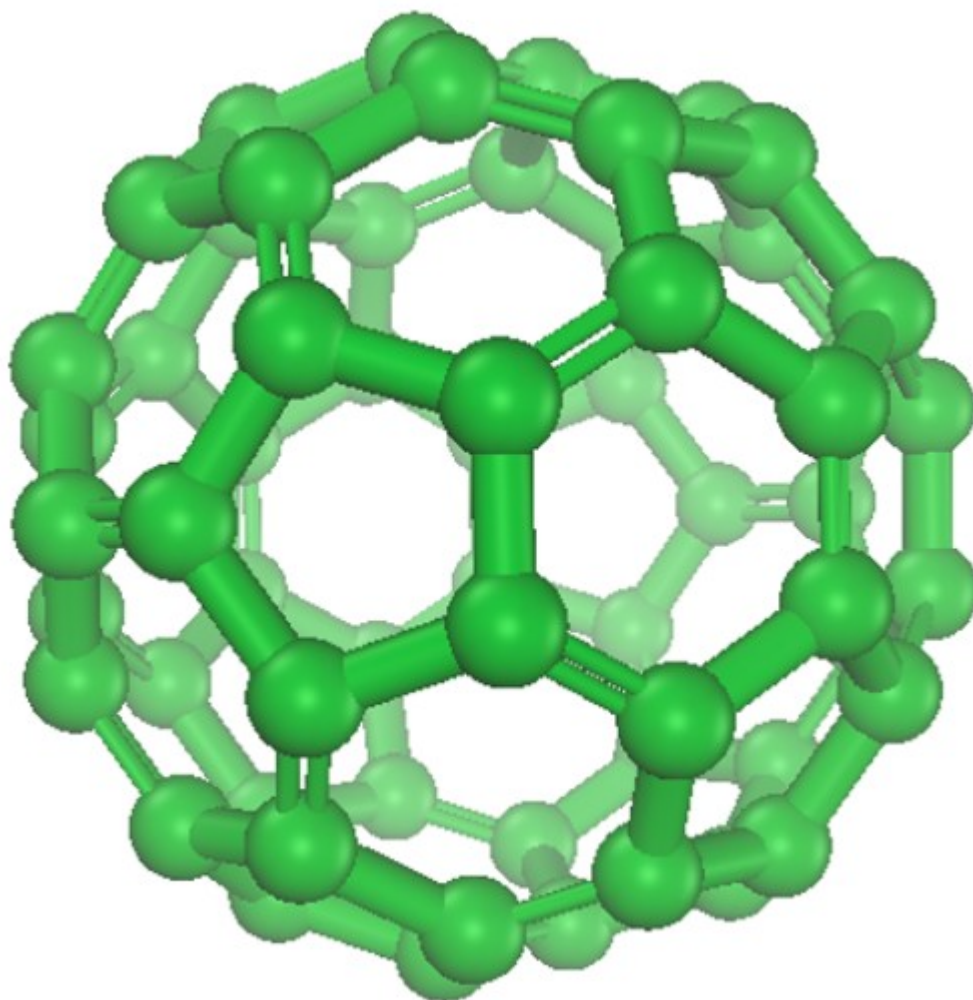


Рисунок 1.2. Модель молекулы фуллерена C_{60} .

Эксперименты по исследованию механических свойств фуллеренов [11] показали, что на базе фуллерена возможно создание высококачественных твёрдых смазок с низким коэффициентом трения. По сравнению с традиционными смазками, включая графитовые смазки, смазка с добавлением фуллереновой сажи обладает явными преимуществами [12].

Фуллерен находит своё применение в области химии. Молекулы фуллерена, благодаря своей замкнутой структуре могут рассматриваться как объёмные аналоги ароматических соединений. Также фуллерены причисляют к полиалкенам [13]. Отмечается чрезвычайно большое число реакционных центров фуллерена, что позволяет создавать большое число химических соединений.

В медицине применение фуллерена возможно в качестве антиоксиданта. Эффективность фуллерена как антиоксиданта в сотни — тысячи раз превосходит известные ранее средства, что подтверждают эксперименты по продлению жизни крыс [14] и круглых червей [15].

Исследования кристаллической формы фуллерена — фуллерита показали, что легирование фуллерита C_{60} щелочными металлами позволяет создавать сверхпроводящее соединение. Это соединения имеют вид X_3C_{60} . Первым таким исследованным соединением стало K_3C_{60} , которое переходит в сверхпроводящее состояние при 19 К. Образцы $RbCs_2C_{60}$ переходят в сверхпроводящее состояние при 33 К [16].

Фуллерены также могут применяться в производстве алмазных плёнок CVD методом [17]. Эффективным катализатором роста плёнок при нанесении искусственных алмазных покрытий из углеродной плазмы является фуллерен C_{76} . Переход кристалла фуллерена в алмаз при комнатной температуре наблюдается при давлении 20 ГПа [18], в то время как для графита давление перехода составляет 30-50 ГПа при температуре 900 К [19].

Образцы фуллерита обладают полупроводниковыми свойствами. Ширина запрещённой зоны составляет 1,5-1,95 эВ для кристалла C_{60} [20 – 22]. Хотя фуллериты обладают многими достоинствами, но использование их в качестве

традиционных полупроводниковых материалов осложняется высокой химической активностью. В этой области более перспективным направлением рассматривается применение фуллерена в качестве самостоятельного одномолекулярного полупроводникового устройства [23].

В настоящее время основным ограничением минимальных размеров одиночных элементов при производстве интегральных микросхем является дифракционный предел фотолитографии – минимальное значение размера пятна рассеяния. Теоретически, предел миниатюризации отдельных компонентов, полученных процессом фотолитографии в глубоком ультрафиолете, который применяется в промышленности в настоящее время, составляет 7 нм [24]. Пределом миниатюризации электронных устройств, очевидно, являются размеры приборов на основе отдельных молекул. В роли таких молекул могут выступать молекулы фуллерена.

Сходной фуллеренам по свойствам и структуре формой углерода являются углеродные нанотрубки, образующиеся также при термическом получении фуллеренов из графита. Это цилиндрические структуры, поверхность которых состоит из правильных шестиугольников, в вершинах которых лежат атомы углерода. Трубки могут быть как открытыми с обоих концов, так и закрытыми. В этом случае на конце образуется структура из пяти- и шестиугольников [25], что представляет собой половину молекулы фуллерена. Длина углеродных нанотрубок может достигать нескольких микрон, диаметр — нескольких нанометров.

Одной из особенностей углеродных нанотрубок является то, что, как и фуллерены, они обладают полупроводниковыми свойствами. Процесс построения полупроводниковых приборов на основе углеродных нанотрубок является более простым по сравнению с приборами на основе фуллерена за счёт больших геометрических размеров нанотрубок. Вследствие чего развитие электроники на основе нанотрубок в настоящее время более продвинуто.

В последнее время на основе углеродных нанотрубок были созданы

транзисторы, размер которых не превышает 9 нм (рисунок 1.3), что значительно меньше, чем разрешающая способность процесса фотолитографии, при помощи которого традиционно производятся транзисторы [26]. Развитие нанoeлектронных устройств на базе углеродных нанотрубок позволило построить достаточно сложное вычислительное устройство из 178 транзисторов из углеродных нанотрубок [27], которое может выполнять простейшие вычислительные операции.

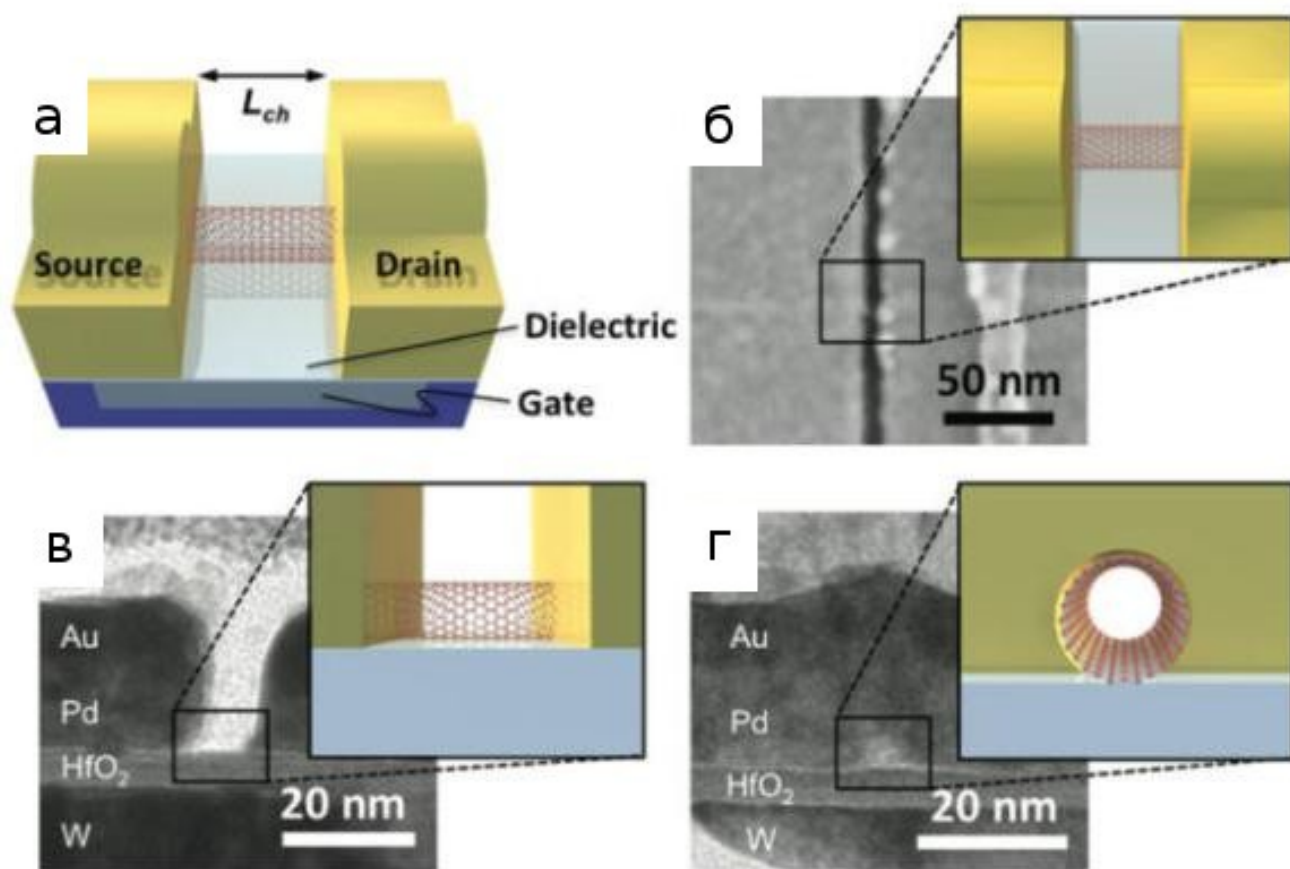


Рисунок 1.3. а: модель транзистора IBM на основе углеродной нанотрубки; б: СТМ изображение действующего транзистора на основе углеродной нанотрубки; в: поперечное сечение; г: продольное сечение.

Важным отличием фуллеренов от нанотрубок при создании наноразмерных полупроводниковых приборов является то, что тонкие плёнки фуллерена образуют периодическую ГПУ структуру на поверхности подложки. Это

позволяет с высокой точностью позиционировать отдельные молекулы C_{60} , превосходящей точность позиционирования углеродных нанотрубок. Кроме того, так как диаметр молекулы фуллерена меньше характерных размеров нанотрубок, то плотность элементов на единицу площади для пленки фуллерена выше, чем для структур на базе углеродных нанотрубок.

Вращение молекул C_{60} является фактором, определяющим физические свойства кристаллов C_{60} [28, 29, 30]. Фазовые вращательные и кинетические переходы наблюдались ранее в объёмных кристаллах при температуре 260 К [31, 32] и в тонких плёнках на поверхности GaAs(111) при температуре 240 К [32]. Толщина плёнки была – 80 нм, что составляет приблизительно 10 монослоёв фуллерена C_{60} .

Фуллерит – это типичный молекулярный кристалл. При комнатной температуре молекулы кристалла C_{60} образуют ГЦК решётку, в которой каждая молекула вращается вокруг своего центра массы. Фазовый переход в кристалле C_{60} , наблюдаемый при температуре 260К, является переходом первого рода [33, 34]. Период обращения одиночной молекулы в кристалле составляет величину около 3 пикосекунд [35]. При понижении температуры ниже 260К, в кристалле C_{60} наблюдается фазовый переход, вращение молекул прекращается. Происходит упорядочение ориентации молекул, приводящее к переходу от ГЦК решётки (группа симметрии Fmm) к простой кубической [36, 37, 38] (группа симметрии P6mm).

В фазовых переходах в двумерных и трёхмерных системах имеются существенные различия. Например, процесс плавления кристаллической решётки в трёхмерных кристаллах всегда является фазовым переходом первого порядка, а для двумерных кристаллов это не всегда так.

Так как двумерный кристалл C_{60} имеет плотноупакованную гексагональную структуру, и каждая молекула слабо связана с соседними молекулами, такую структуру можно использовать как основу для приборов с высокой плотностью

элементов. Свойства таких приборов будут определяться поведением, как каждой отдельной молекулы, так и всем кристаллом в целом.

Для монослойной плёнки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$ температура фазового вращательного перехода составляет 260 К, как и в объёмном кристалле [31]. Температура фазового перехода определяется суммарным полем, действующим на молекулу [39 – 42].

Исследования фазовых переходов в тонкой плёнке C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$ [31] показали, что переход в стеклоподобное состояние наблюдается при температуре 220 К. При температурах ниже 220 К вероятность обнаружить статичную молекулу C_{60} на СТМ изображении постоянна и почти равняется единице. В интервале температур $220\text{ К} < T < 260\text{ К}$ вероятность обнаружения статичной молекулы резко падает, и выше 260 К равняется нулю (рисунок 1.4).

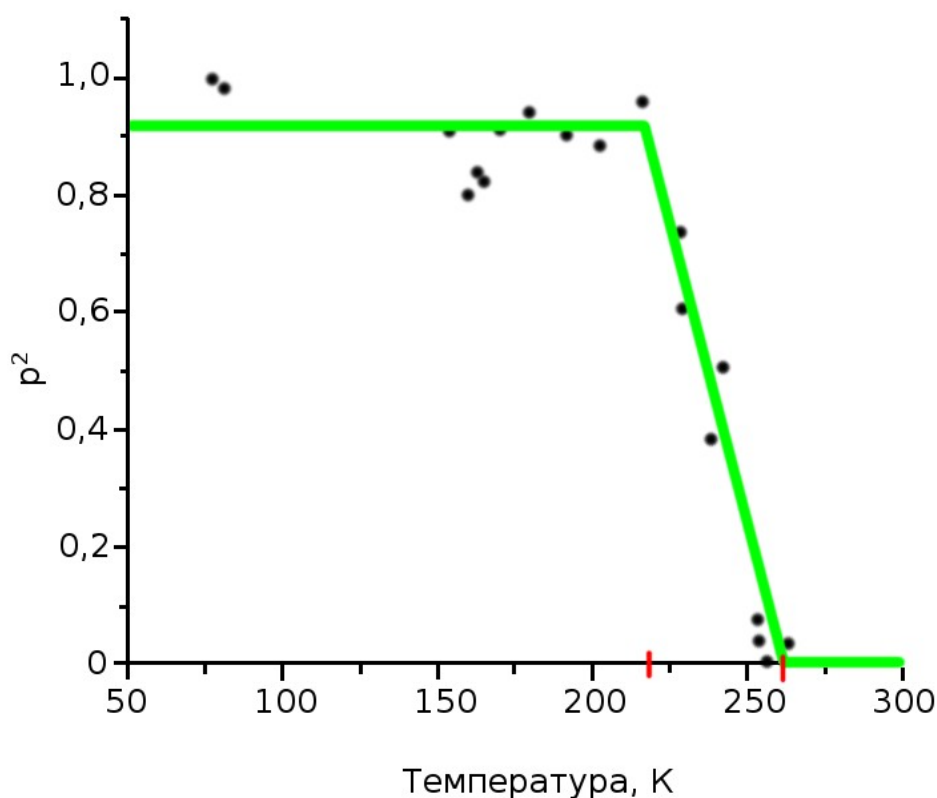


Рисунок 1.4. Статистическое распределение квадрата вероятности обнаружения статичных молекул на СТМ изображениях плёнки C_{60} от температуры. Красным цветом отмечены температура вращательного фазового перехода $T = 260\text{ К}$ и температура перехода стеклования $T = 220\text{ К}$.

СТМ изображения поверхности монослойной плёнки C_{60} при различных температурах представлены на рисунке 1.5. Изображение 1.5 (а) соответствует температурному диапазону $T < 220$ К, все молекулы на изображении статичны, отчётливо проявляется их внутренняя структура. Температурному интервалу $220 \text{ К} < T < 260 \text{ К}$ соответствует рисунок 1.5 (б). На СТМ изображении присутствуют как вращающиеся молекулы — сферически симметричные, так и статичные — с чёткой внутренней структурой. Изображение, представленное на рисунке 1.5 (в) получено при температуре 315 К, $T > 260$ К. Молекулы вращаются с высокой угловой скоростью, их изображения сферически симметричны. При таких условиях свойства плёнки C_{60} определяются трансляционной симметрией расположения молекул в узлах решётки [38].

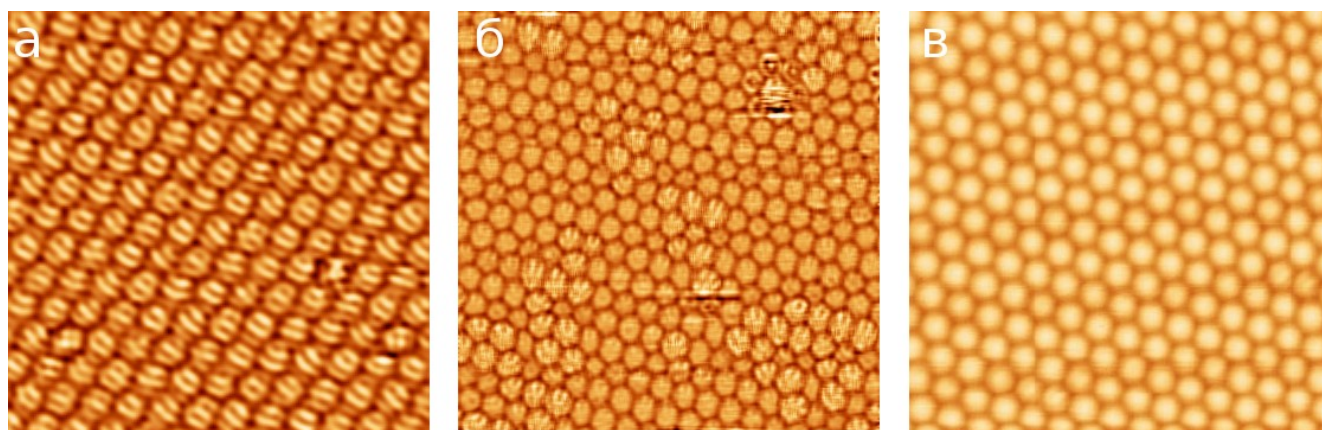


Рисунок 1.5. СТМ изображения плёнки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$.

а: 14x14 нм, $T = 78$ К; б: 18x18 нм, $T = 256$ К; в: 14x14 нм, $T = 315$ К

Молекула C_{60} может быть ориентирована относительно поверхности подложки пятью различными способами [31]. На рисунке 1.6 представлено схематическое изображение различных вариантов ориентации молекулы C_{60} на поверхности образца. **а** ориентация соответствует молекуле обращенной к поверхности подложки одиночным атомом углерода. **h-p** и **h-h** ориентации соответствуют одинарной и двойной углеродным связям направленным к поверхности. Молекула также может быть связана с поверхностью углеродными

атомами пятиугольника (**p**-ориентация) и шестиугольника (**h**-ориентация). Указанные ориентации не эквивалентны с точки зрения энергии связи молекулы с поверхностью.

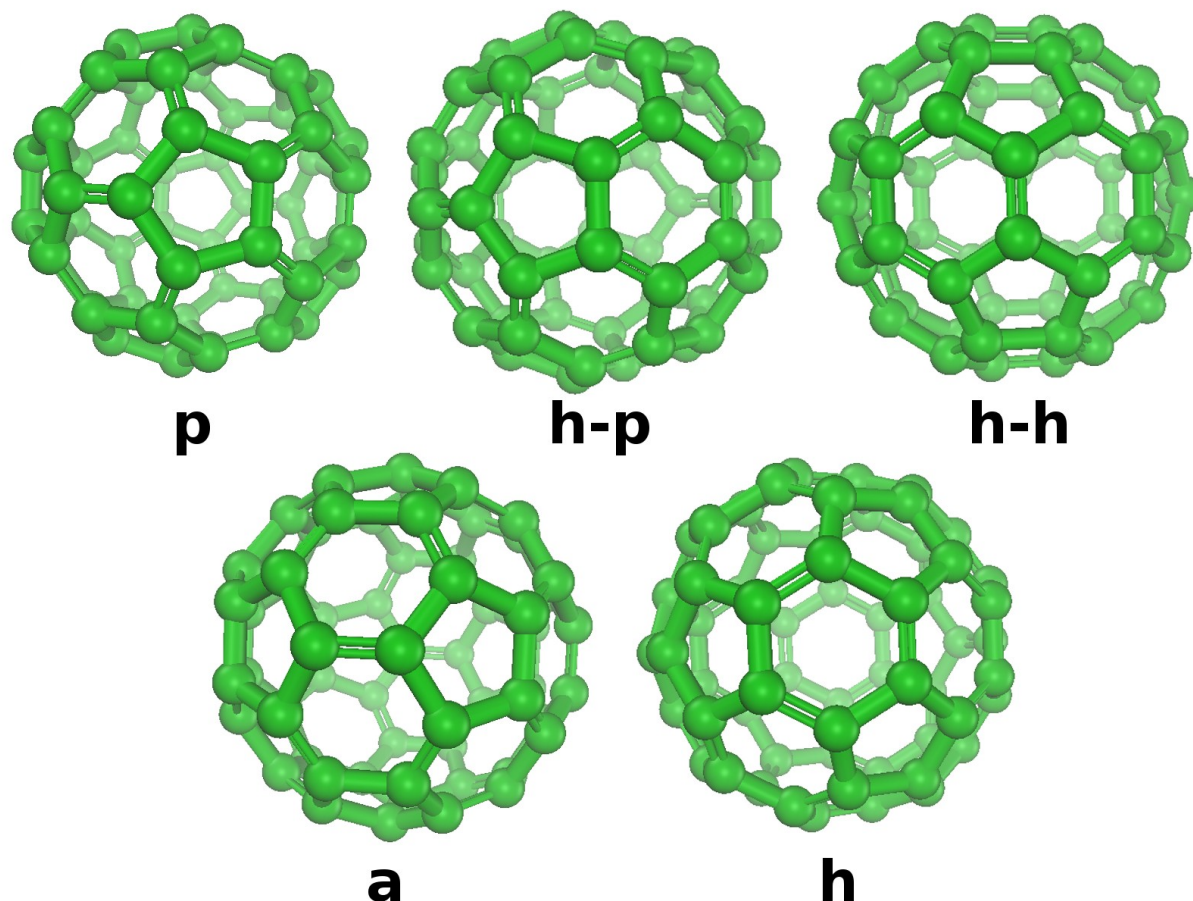


Рисунок 1.6. Возможные ориентации молекулы C_{60} относительно подложки. Плоскость подложки параллельна плоскости изображения.

В качестве шаблона для формирования планарных структур C_{60} могут применяться подложки оксидов металлов, на которых молекулы C_{60} самоорганизуются в ГПУ структуру [43 – 45]. В качестве такого шаблона может быть рассмотрена подложка из оксида вольфрама. Поверхность вольфрама в кристаллографическом направлении (110) имеет ступенчатую структуру. Ширина террас составляет порядка 30 нм. При отжиге в атмосфере кислорода, на поверхности вольфрама образуется трёхслойная плёнка O-W-O, особенности

кристаллической решётки которой проявляются в топографии поверхности образца [43].

Кристаллические ячейки в плоскости (110) W и в плоскости (010) WO₂ отличаются (рисунок 1.7). В плоскости (110) в кристалле вольфрама атомы располагаются на расстояниях 2.7 Å. Угол раствора между гранями ячейки составляет 70.5°. В кристалле WO₂ в плоскости (010) на поверхности W(110) по одному из векторов трансляции решётки расстояние между молекулами также равно 2.7 Å. В другом же направлении оно составляет 2.4 Å. Угол между векторами также отличается от угла ячейки W(110) и равняется 68° [43].

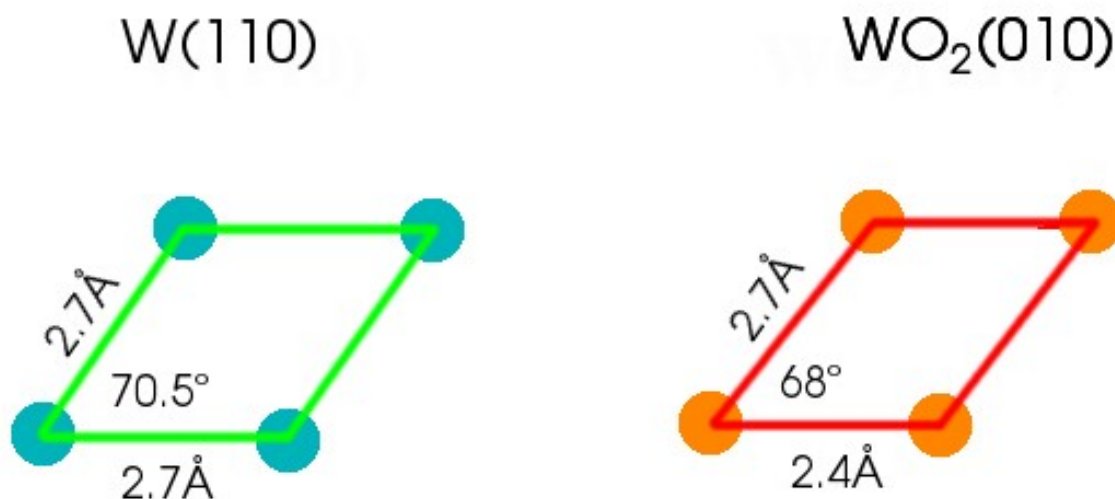


Рисунок 1.7. Геометрические параметры кристаллических решёток W (110) и WO₂ (010).

При трансляции этих двух решёток, наложенных друг на друга, по двум направлениям из-за несоответствия их геометрических параметров образуются ряды и канавки, которые можно наблюдать на СТМ изображениях поверхности WO₂/W(110) (рисунок 1.8). Расстояние между «канавками» плёнки оксида вольфрама составляет 24.5 ± 1.2 Å [43].

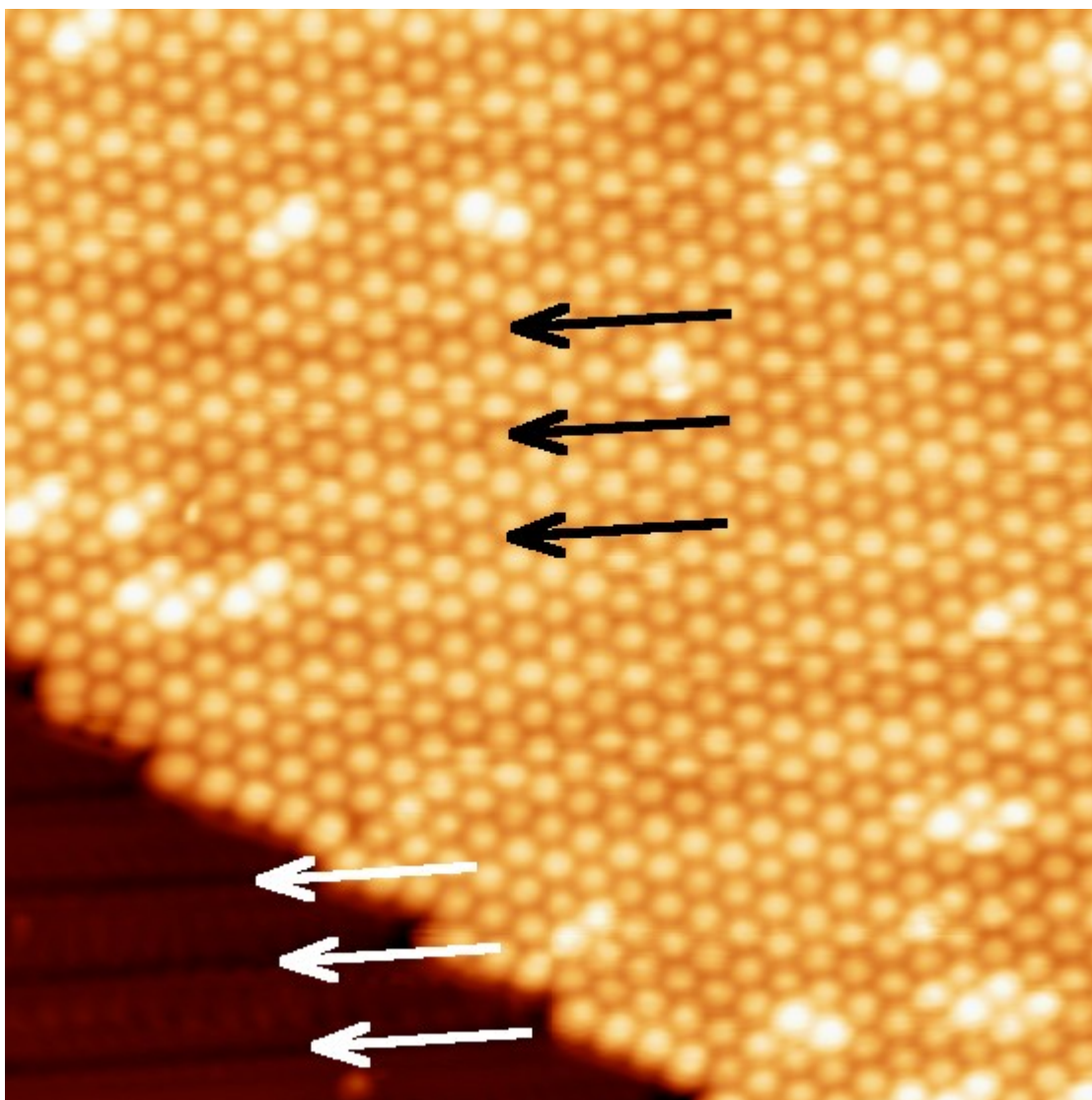


Рисунок 1.8. СТМ изображение 25x25 нм монослойной плёнки фуллерена C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$. Белыми стрелками указаны «канавки» на подложке $WO_2/W(110)$, чёрными – молекулы C_{60} , лежащие в «канавках».

В процессе термического напыления фуллерена C_{60} на поверхность $WO_2/W(110)$ при оцениваемой толщине плёнки в 0.2 монослоя на гранях ступеней подложки начинается рост островков фуллерена. При оцениваемых толщинах плёнки в 0.4 – 0.7 монослоя при комнатной температуре молекулы фуллерена самоорганизуются в двумерные островки с гексагональной плотноупакованной структурой (рисунок 1.9). Одно из основных направлений получаемых плёнок фуллерена соответствует [-111] – направлению граней ступеней подложки, что

указывает на важную роль подложки в формировании плёнки фуллерена C_{60} . Угол между плотноупакованным направлением плёнки фуллерена $[-111]$ и направлением рядов оксида вольфрама $[-337]$ составляет 23° [46].

Межмолекулярное взаимодействие C_{60} сильнее, чем взаимодействие молекула-подложка, что подтверждается тем фактом, что на поверхности подложки не было обнаружено ни одной отдельно стоящей молекулы фуллерена в середине террасы подложки. Это также указывает на высокую подвижность молекул при комнатной температуре [46].

Распределение плёнки C_{60} по поверхности подложки носит негомогенный характер — некоторые террасы подложки полностью не покрыты плёнкой C_{60} . Это свидетельствует о том, что за счёт своей высокой подвижности молекулы могут преодолевать ступени на поверхности подложки.

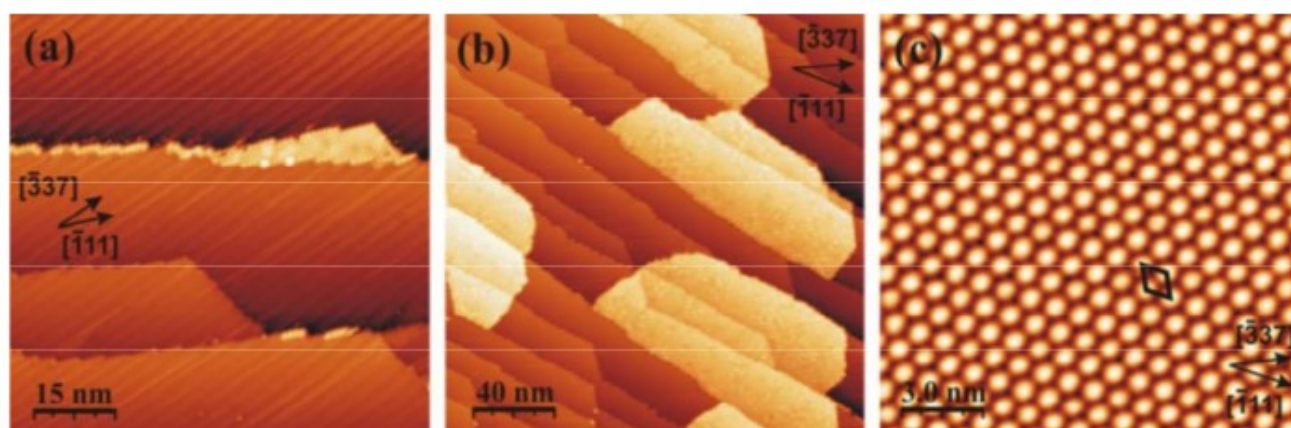


Рисунок 1.9. Рост островков C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$. СТМ изображения поверхности подложки и высаженного на неё фуллерена C_{60} . а: зарождение островков фуллерена на гранях ступеней $WO_2/W(110)$, 60×60 нм; б: островки C_{60} , покрывающие несколько ступеней подложки, 160×160 нм; в: структура плёнки фуллерена C_{60} , 12×12 нм.

При толщине покрытия порядка одного монослоя молекулы C_{60} образуют домены, ширина которых ограничивается шириной ступени подложки. Молекулы формируют ГПУ структуру. Параметры элементарной ячейки составляют: расстояние между молекулами 9.5 ± 0.5 Å; угол между векторами трансляции составляет $60^\circ \pm 0.5^\circ$. Расстояние между молекулами в монослойной плёнке

совпадает с аналогичным расстоянием в объёмном кристалле C_{60} – фуллерите [46].

На поверхности плёнки C_{60} можно наблюдать ряды «тёмных» молекул, которые повторяют канавчатую структуру поверхности $WO_2/W(110)$. Плёнка C_{60} повторяет топографию поверхности подложки, поэтому расстояние между канавками также составляет 2.5 нм, как и на плёнке O-W-O. На рисунке 1.10 (а) представлено СТМ изображение поверхности плёнки C_{60} , где различимы цепочки, образуемые «тёмными» молекулами. Отметим, что изменение градиента яркости изображения соответствует изменению Z координаты зонда СТМ. То есть, чем ниже расположена молекула, тем темнее её изображение. На сечении плёнки (рисунок 1.10 (б)) видно, что «тёмные» молекулы располагаются примерно на 0.6 Å ниже, чем «светлые». Такое же значение глубины канавок наблюдается на чистой поверхности $WO_2/W(110)$ [43], что подтверждает предположение влияния топографии подложки на структуру плёнки C_{60} .

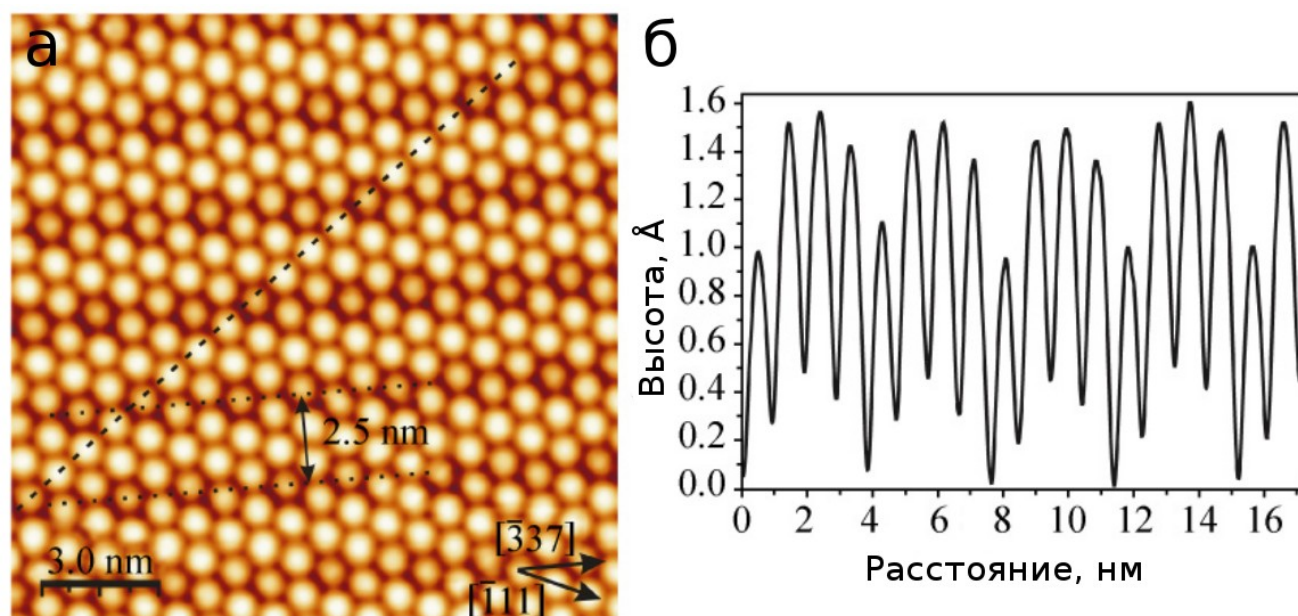


Рисунок 1.10. а: СТМ изображение плёнки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$; б: Сечение плёнки C_{60} вдоль пунктирной линии.

Градации по яркости СТМ изображений молекул C_{60} в монослойной плёнке

также наблюдались на поверхности кремния (111), покрытого монослоем серебра (рисунок 1.11) [47]. Было обнаружено, что «тёмные» молекулы фуллерена располагаются на 1.6 Å ниже, чем «светлые». Различия в положении молекул C_{60} на подложке были связаны с топографией подложки. «Тёмные» молекулы C_{60} располагаются в нано-ямах плёнки серебра, осаждённой на кремниевую подложку, что свидетельствует о роли подложки в образовании на СТМ изображениях различных по яркости молекул C_{60} .

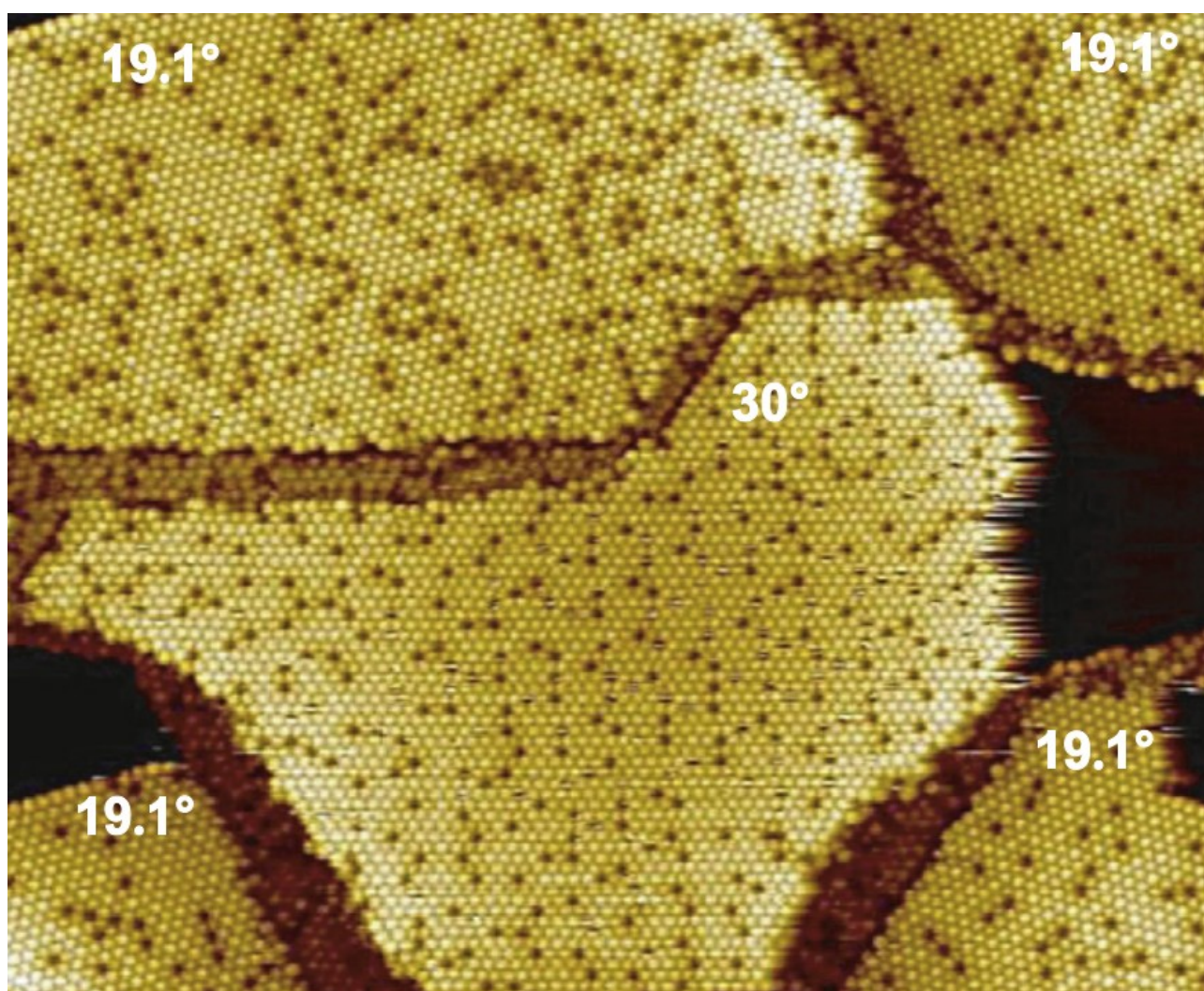


Рисунок 1.11. СТМ изображение монослойной плёнки C_{60} на поверхности $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag$. Отмечены две ориентации доменов относительно подложки.

Примечательно, что на СТМ изображении (рисунок 1.11), как и в ранних работах [48], посвящённых исследованию структуры плёнок C_{60} на поверхности

$\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3} - \text{Ag}$, были обнаружены две ориентации доменов C_{60} . Углы между плотноупакованными рядами молекул доменов и направлением $[110]$ в $\text{Si}(111)$ составляют 19.1° и 30° .

Исследования поверхности толстых плёнок фуллерита C_{60} толщиной порядка десятков нанометров при помощи просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) показали наличие разноориентированных доменов в кристаллической структуре плёнки. Наблюдались такие структурные дефекты как дислокации, двойники, дефекты упаковки [49].

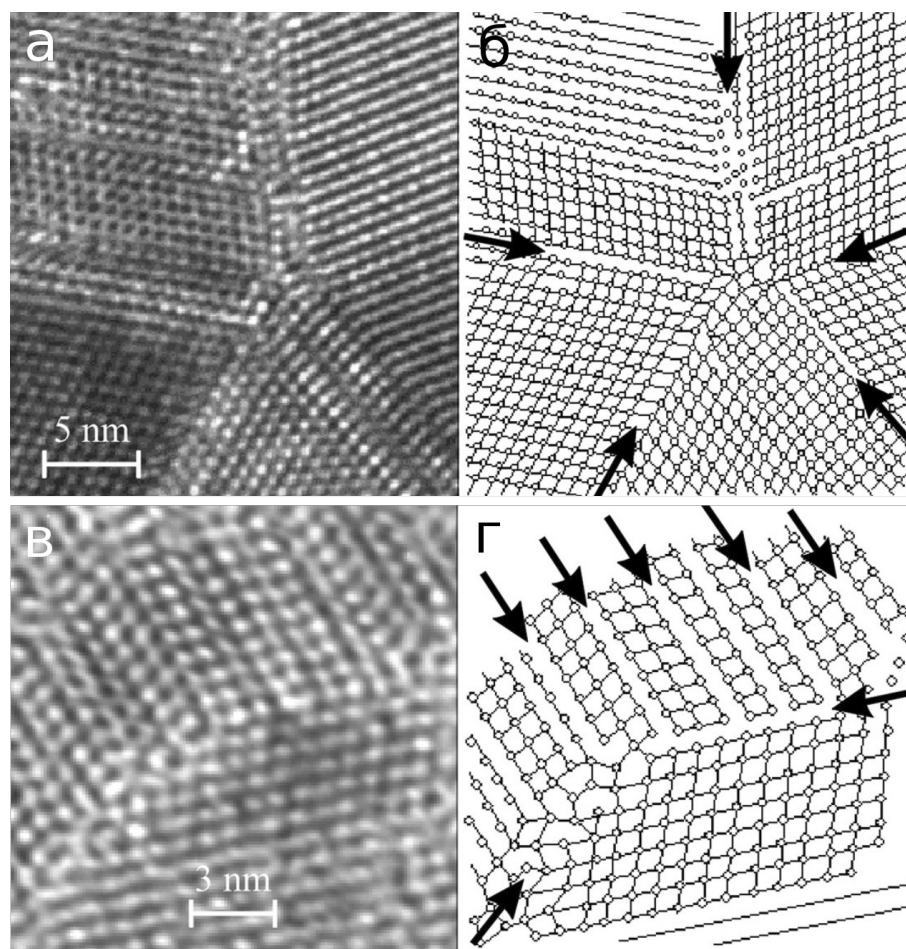


Рисунок 1.12. а: ПЭМ ВР изображение толстой плёнки C_{60} на поверхности $\text{NaCl}(100)$ с пятью двойниковыми границами. б: графическая реконструкция изображения. Стрелками указаны двойниковые границы. в: ПЭМ ВР изображение толстой плёнки C_{60} на поверхности $\text{NaCl}(100)$ с границей между зерном кристалла (снизу) и дефектами упаковки. г: графическая реконструкция изображения. Стрелками указаны границы между зёрнами.

На рисунке 1.12. представлено изображение толстой плёнки C_{60} с разно ориентированными блоками, разделёнными границами, полученное при помощи просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения.

Задача создания одномолекулярных транзисторов на основе молекулы C_{60} была успешно реализована в виде модели, в которой молекула C_{60} располагалась между контактов из золота на подложке SiO_2 [50]. На ВАХ транзистора наблюдались шумы частотой порядка 1.2 ТГц, вызванные, предположительно, изменением расположения центра массы молекулы относительно электродов подложки вследствие изменения зарядового состояния. Известно, что центр масс молекул фуллерена располагается на расстоянии 6.2 Å от поверхности золота [19, 21, 22]. При изменении заряда нейтральной молекулы C_{60} на отрицательный C_{60}^- , из-за взаимодействия отрицательного заряда и его изображения в металле происходит уменьшение расстояния C_{60} – подложка на $\delta \approx 4$ пикометра (рисунок 1.13), что, предположительно, является причиной наблюдаемых шумов.

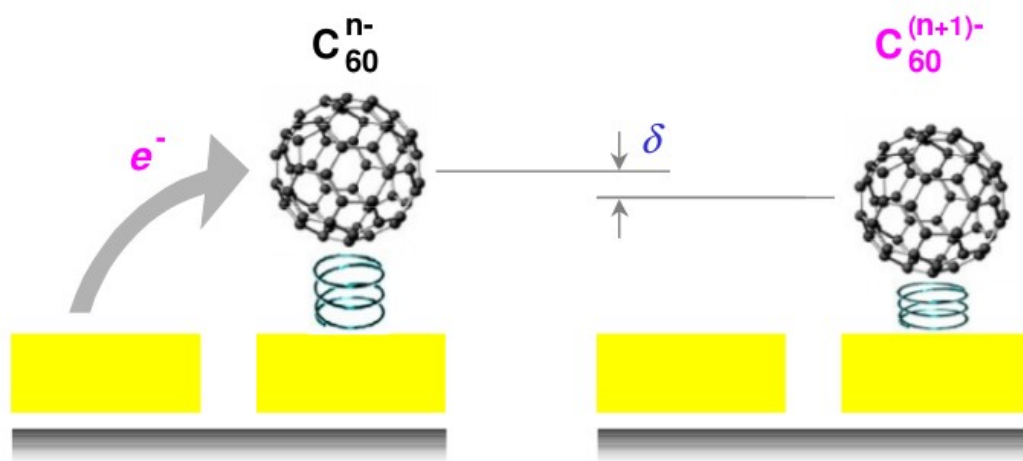


Рисунок 1.13. Схематичное изображение изменения положения центра масс C_{60} в результате принятия электрона.

Выводы и постановка задачи

Описание приведённых литературных источников показывает, что фуллерены и, в частности, C_{60} обладают уникальными свойствами вследствие высокой симметрии строения молекул. Возможности применения C_{60} не ограничиваются какой-либо одной областью науки и техники. Однако на сегодняшний день одним из перспективных направлений является применение молекул C_{60} в качестве нанoeлектронных одномолекулярных приборов. В связи с этим необходимо более глубоко изучить свойства монослойных плёнок C_{60} – основы таких устройств, для повышения надёжности их работы.

Экспериментальные исследования фазовых переходов в кристалле C_{60} – фуллерите и немногочисленные исследования в тонких плёнках C_{60} дают представление о фазовых переходах с позиции рассмотрения кристалла в целом, не затрагивая при этом поведение отдельных молекул C_{60} . Поэтому представлялось важным провести исследования динамики отдельных молекул C_{60} вблизи фазового перехода.

Полученные ранее СТМ изображения поверхности плёнки C_{60} указывают на существование различных по яркости молекул. Однако полностью вопрос возникновения градаций по яркости различных молекул до конца не выяснен. Интерес представляли исследования переключения молекул между различными состояниями и их причины.

В тонкой плёнке C_{60} обычно имеются дефекты кристаллической решётки. Однако исследований, описывающих дефекты в плёнках нет. Поэтому для более полного описания свойств тонких плёнок фуллерена C_{60} важно было изучить область вблизи границы двух доменов, причины «замораживания» вращательной свободы молекул C_{60} вблизи дефектов кристаллической структуры, причины роста разно ориентированных плёнок.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ТОНКИХ ПЛЁНОК C_{60} НА ПОВЕРХНОСТИ $WO_2/W(110)$

2.1 Сканирующий туннельный микроскоп

Основным инструментом в исследовании плёнок фуллерена C_{60} является сканирующий туннельный микроскоп (СТМ) [51]. Принцип работы СТМ основан на квантовом туннельном эффекте — прохождении частицы через область пространства, запрещённую с точки зрения классической механики.

Описание состояния частиц в квантовой механике задаётся волновой функцией ψ , которая является решением уравнения Шрёдингера [52]. При сближении двух металлов на расстояние, меньшее, чем расстояние затухания их волновых функций — между ними возникает туннельный контакт (рисунок 2.1) [53].

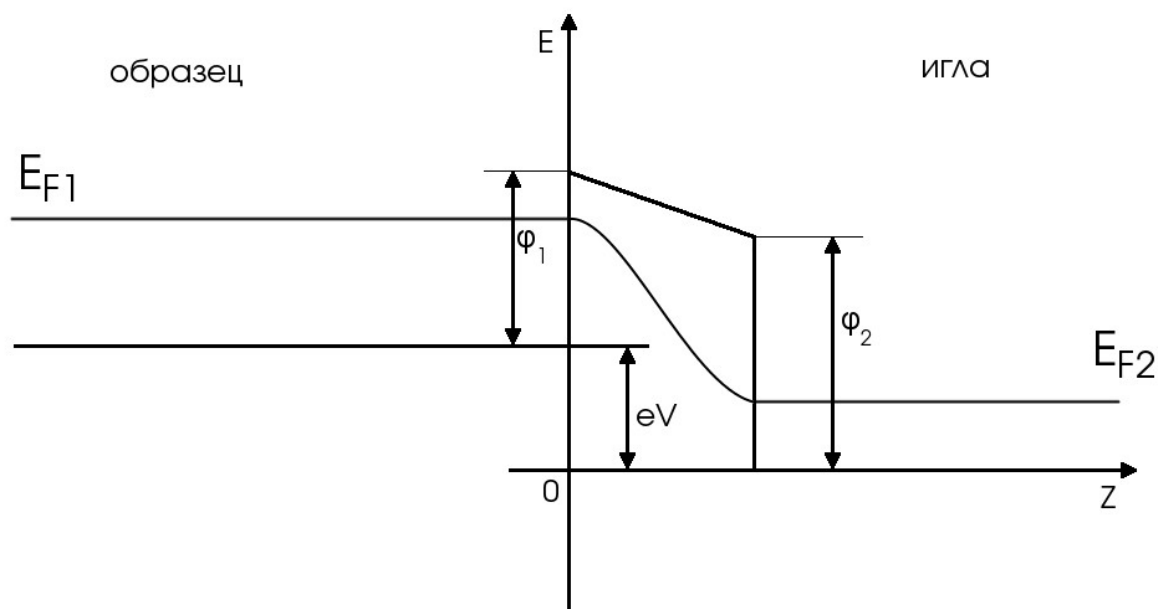


Рисунок 2.1. Энергетическая диаграмма туннельного контакта игла СТМ — образец. ϕ_1 , ϕ_2 — работы выхода электронов с поверхности образца и иглы соответственно. V — приложенное напряжение. E_{F1} , E_{F2} — энергии Ферми образца и иглы соответственно.

При приложении напряжения V (напряжения смещения) между двумя металлами, их уровни Ферми смещаются относительно друг друга на величину eV , при условии достаточного для туннелирования расстояния между металлами, что вызывает ток в туннельном зазоре. Электроны, чья энергия ниже уровня Ферми, туннелируют на незанятые состояния выше уровня Ферми в другой металл. При небольших значениях напряжения смещения ($eV \ll \phi$) величина туннельного тока I_t будет пропорциональна напряжению смещения. Эта зависимость имеет вид [53]:

$$I_m = A V e^{-b \cdot d \cdot \phi^{1/2}}, \quad (2.1)$$

где d – расстояние между двумя металлическими поверхностями, A и b – константы. Таким образом, зависимость туннельного тока от величины зазора имеет экспоненциальную зависимость, что играет существенную роль в работе СТМ. Так при изменении величины туннельного зазора d на $1 \text{ \AA}$ значение туннельного тока I_t изменяется на один порядок. Таким образом, достигается высокое разрешение СТМ по Z -координате. На основе изменения туннельного тока в ходе сканирования можно судить о рельефе поверхности образца с достаточно высокой точностью [52].

Основными составляющими сканирующего туннельного микроскопа являются: тонкая проводящая игла - зонд, сканер на основе пьезоэлектрической трубки, посредством которого производится позиционирование зонда в пространстве, и блок электроники с системой обратной связи (рисунок 2.2). Грубый подвод иглы к поверхности производится винтовой передачей. Позиционирование острия иглы СТМ осуществляется при помощи трёхкоординатного пьезопривода, принцип действия которого основан на изменении линейных размеров пьезоэлектрических керамических элементов при изменении напряжения, подаваемого на них. Точность позиционирования острия иглы СТМ в пространстве таким методом может достигать доли

ангстрема [52, 54].

Позиционирование иглы относительно поверхности образца производится с применением контура обратной связи, который фиксирует величину туннельного тока, протекающего в зазоре игла-образец. На основе этих данных регулируется напряжение на секторах пьезосканера так, чтобы достичь заданной ширины туннельного зазора игла-образец.

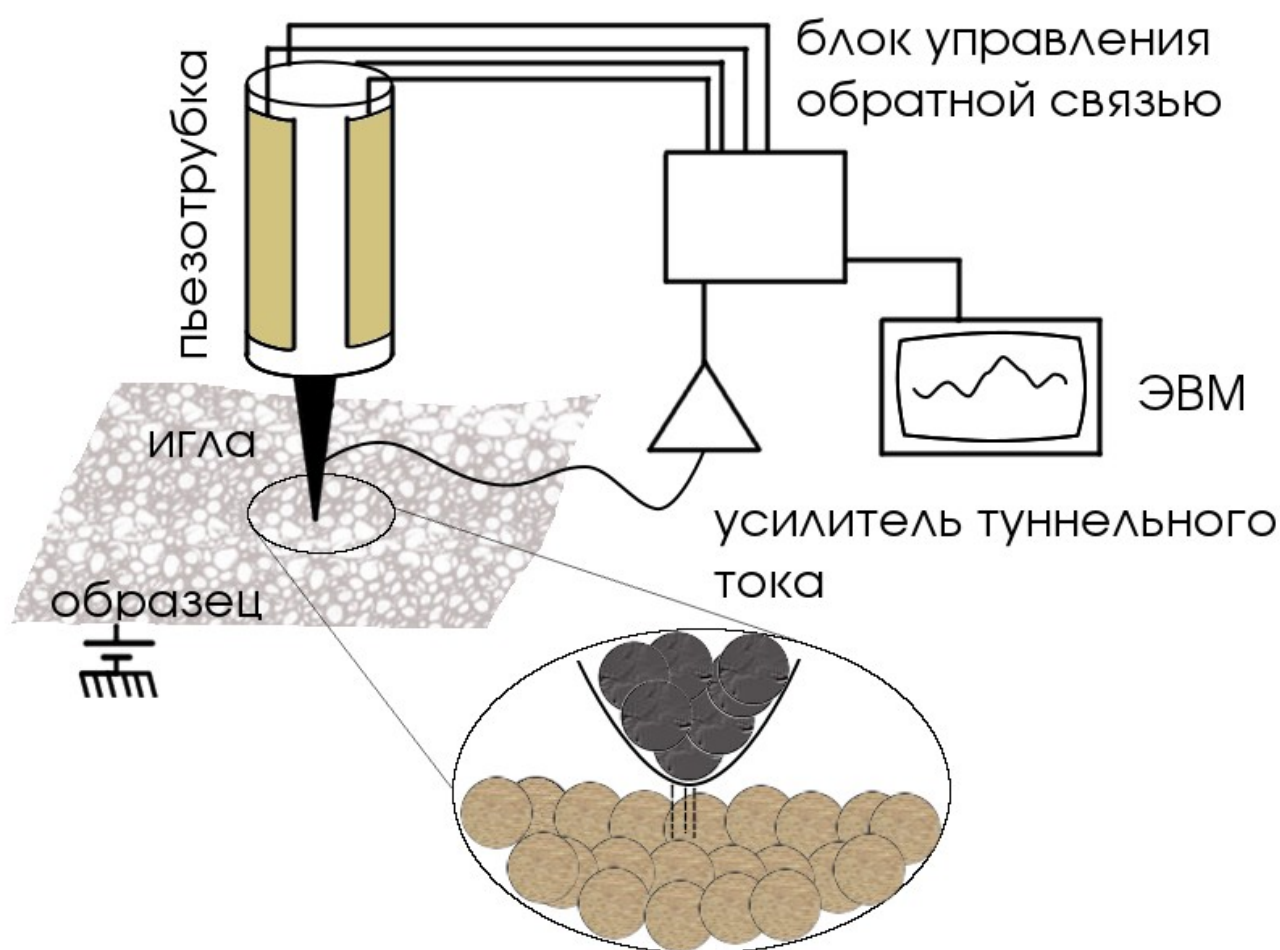


Рисунок 2.2. Принципиальная схема установки СТМ.

Радиус закругления острия иглы в лучшем случае составляет порядка 10 нм, что, однако, позволяет добиваться атомарного разрешения полученных СТМ изображений, так как в силу экспоненциальной зависимости туннельный ток протекает в основном через самый кончик иглы. В предельном случае —

исследовании атомарно плоских образцов, разрешение СТМ ограничивается диаметром атома, находящегося на кончике иглы, что позволяет проводить исследования образцов с атомарным разрешением [52].

Существует два режима сканирования поверхности при помощи СТМ: режим постоянного тока и режим постоянной высоты. В режиме постоянного тока перемещение иглы СТМ происходит по траектории, обеспечивающей поддержание постоянного значения туннельного тока в контуре. Для этого блок электроники, обеспечивая обратную связь, изменяет положение иглы по вертикали во время сканирования, поддерживает это значение на заданном уровне. В данном случае снимаются показания высоты иглы относительно поверхности образца, которые повторяют рельеф образца [55].

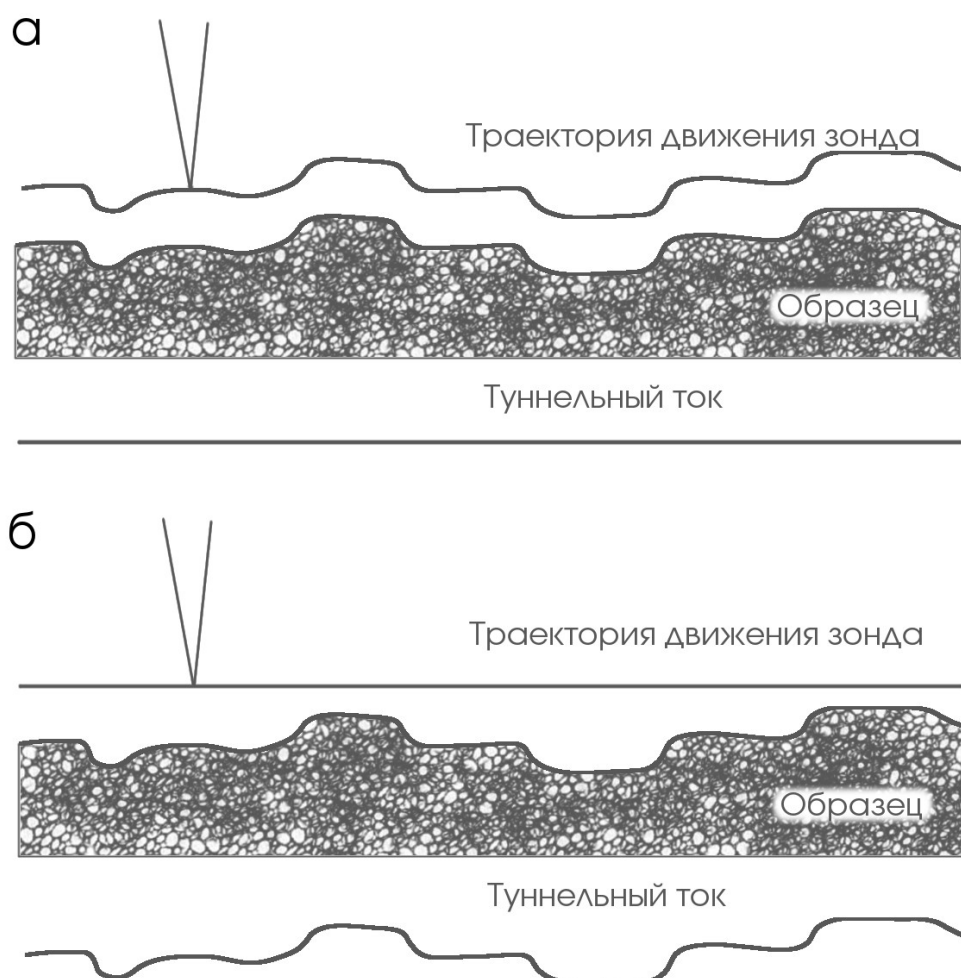


Рисунок 2.3. Различные режимы работы СТМ. а) режим постоянного тока; б) режим постоянной высоты.

В режиме сканирования с постоянной высотой изначально задаётся значение зазора между образцом и остриём иглы СТМ, которое в течение сканирования не изменяется, т. е. положение сканера по оси Z неизменно. Изменение туннельного тока в процессе сканирования свидетельствует об изменении расстояния между поверхностью образца и иглой. Эти данные фиксируются, и на их основе строится изображение рельефа поверхности образца. Режим постоянной высоты может применять лишь в случае атомарно плоских поверхностей, так как при резком изменении рельефа поверхности на величину большую, чем изначально заданная, высока вероятность повредить как иглу микроскопа, так и образец [55].

2.2 Сканирующая туннельная спектроскопия

Как и туннельная микроскопия, сканирующая туннельная спектроскопия (СТС) широко применяется в исследованиях твёрдых тел. Применение СТС позволяет на основе вольт-амперных характеристик туннельного контакта изучать локальные электрические свойства образца [52, 55].

Вследствие того что в СТМ/СТС исследованиях сопротивление образца значительно меньше сопротивления туннельного контакта, параметры ВАХ определяются свойствами образца. Величина туннельного тока зависит от плотности состояний вблизи уровня Ферми, высоты потенциального барьера и напряжения смещения. На основе полученных ВАХ можно получить информацию о локальной плотности состояний [55].

Значение туннельного тока выражается следующим образом:

$$I(V, r) = \int_0^{eV} \rho_s(E, r) \rho_T(E) D(E, r) dE, \quad (2.2)$$

где ρ_s – плотность состояний в образце, D – прозрачность туннельного барьера, r –

координата на поверхности образца, ρ_T – плотность состояний иглы. В простейшем случае, если принять плотность состояний иглы постоянной и форму барьера прямоугольной, это выражение можно представить как:

$$I(V, r) = \int_0^{eV} \rho_s(E, r) dE \quad (2.3)$$

Таким образом, туннельный ток определяется плотностью электронных состояний образца, величина которой оценивается по производной $\frac{\partial I}{\partial V}$. При изменении приложенного напряжения полученные СТМ изображения могут иметь довольно сильные различия, что вызвано различиями в туннелировании электронов из заполненных состояний образца в иглу, или наоборот.

Аналогично СТМ в сканирующей туннельной спектроскопии применяется два режима сканирования:

1. Режим V-модуляции. К образцу прикладывается напряжение смещения $V_{см}$, к которому добавляется переменное напряжение малой величины $V_{п}$. На основе значения переменной составляющей туннельного тока $V_{п}$ строится изображение, тогда как по напряжению смещения определяется высота иглы СТМ над поверхностью для осуществления обратной связи микроскопа. Таким образом, возможно снимать как топографические данные поверхности, так и локальную плотность состояний образца [52, 55].

2. Режим Z-Модуляции. Изменения прикладываемого напряжения в пределах 2 – 5 эВ, приводят к искажениям получаемой в результате сканирования картины. Для этого расстояние между иглой и образцом модулируется на малую величину δ и измеряется значение переменной компоненты туннельного тока, которая зависит от работы выхода материала образца. То есть существует возможность получать данные не только о топографии поверхности, но и различать области поверхности с различной работой выхода [52, 55].

2.3 Методика проведения эксперимента

В данной работе эксперименты проводились при помощи сканирующего туннельного микроскопа производства Createc в сверхвысоковакуумной камере при давлении 4×10^{-11} мбар. СТМ от Createc (рисунок 2.4) имеет beetle-style конструкцию сканера [56], принципиальная схема которой представлена на рисунке 2.5. Подвод острия зонда к поверхности производится при помощи трёх пьезоэлектрических трубок длиной 30 мм, скользящих по наклонным поверхностям. Основными преимуществами такой конструкции сканера являются: малый размер, термическая компенсированность конструкции, высокая точность подвода по заданным параметрам туннельного тока [57].

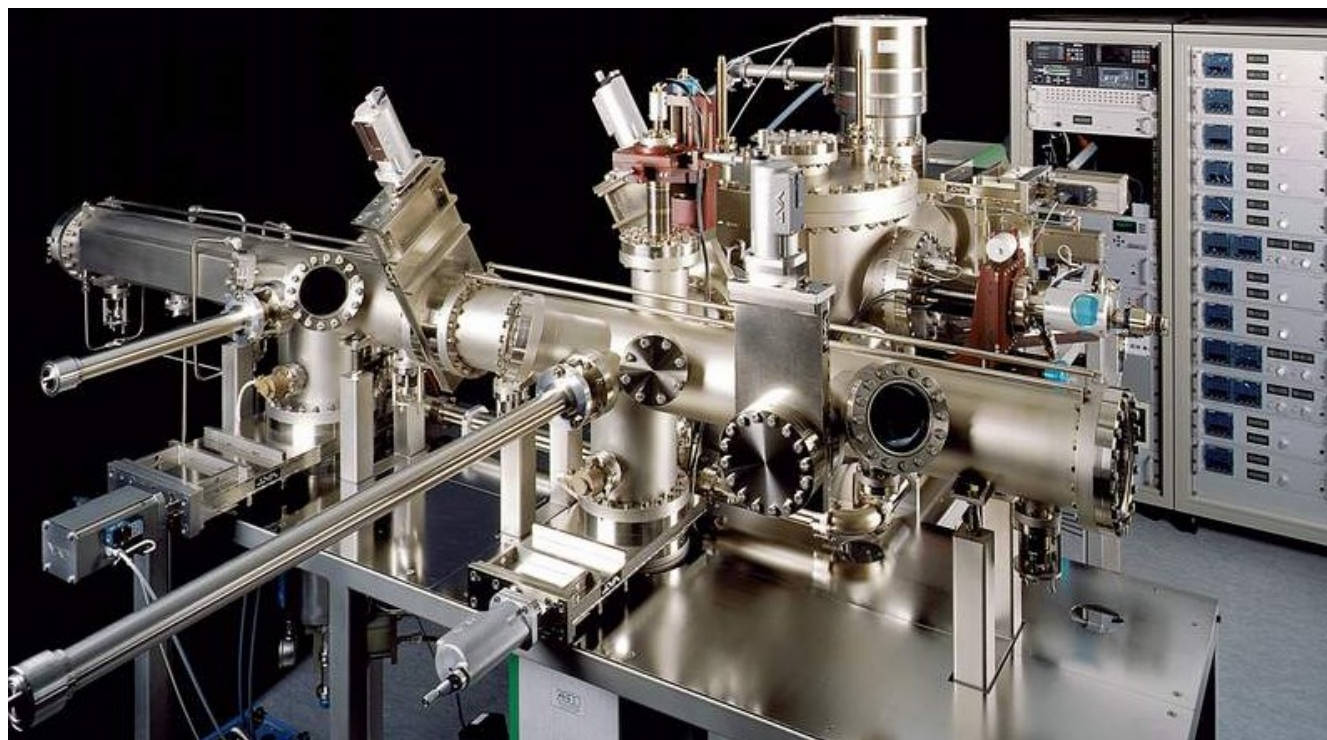


Рисунок 2.4. Общий вид установки СТМ производства Createc.

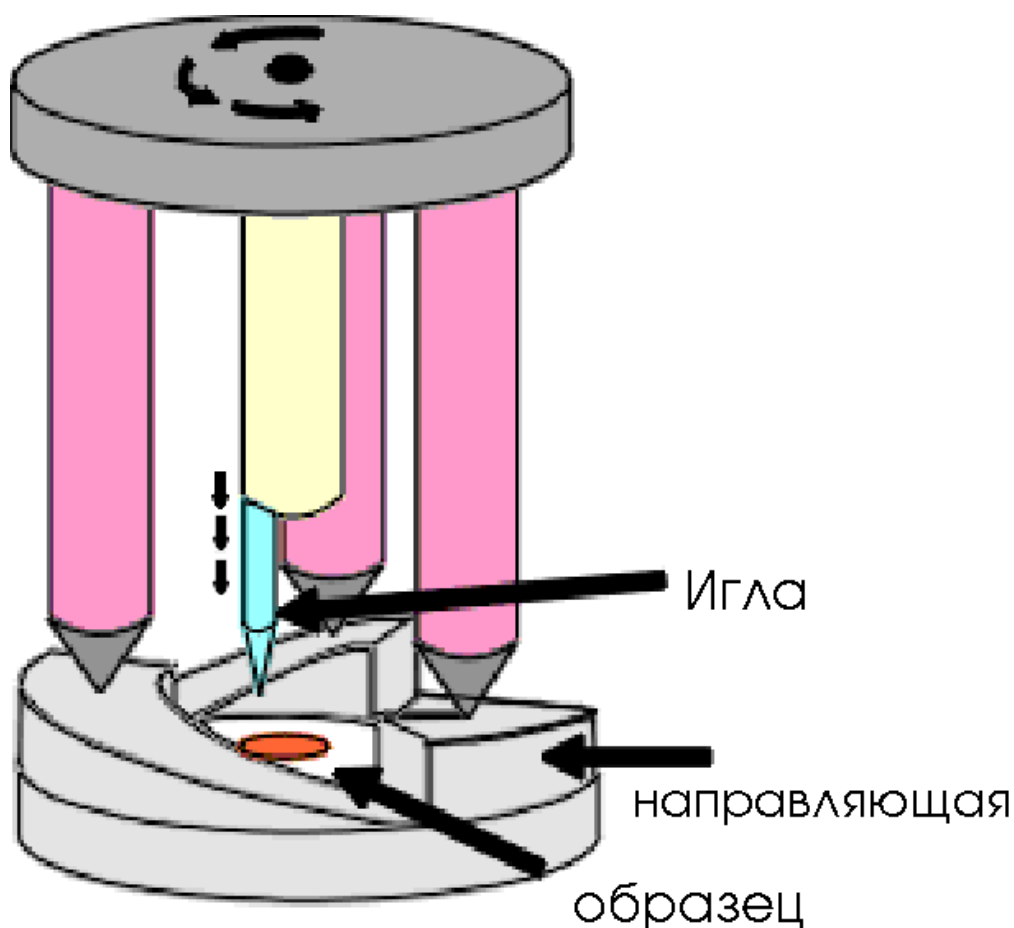


Рисунок 2.5. Схематичное изображение «beetle-style» сканера СТМ.

СТМ/СТС эксперименты проводились в интервале температур 78 К – 320 К. Сканирующий туннельный микроскоп охлаждался до 78 К жидким азотом. Образец загружался в охлаждённый узел сканирования. Для изменения температуры образца нагревался весь узел сканирования СТМ. Через 15 – 20 часов после включения нагрева температура узла сканирования стабилизировалась с точностью до 0.1 К, после чего снимались изображения. Температурный дрейф по всем осям составлял не более 1 Å/мин. При каждой конкретной температуре для калибровки сканера СТМ использовались известные геометрические параметры: ширина рядов оксида вольфрама и высота моноатомных ступенек на поверхности образца.

C_{60} производства Aldrich Chemicals осаждался на поверхность оксида вольфрама термическим напылением со скоростью около 0.2 монослоя в минуту. Перед напылением порошок C_{60} дегазировался в течение 8 часов. Температура

подложки во время напыления составляла 300 К. Давление во время напыления равнялось 10^{-9} мбар.

В качестве подложки, на которой были сформированы монослойные островки C_{60} , использовалась сильно анизотропная поверхность $WO_2/W(110)$. Монокристалл вольфрама для изготовления подложки и иглы СТМ был получен в ИФТТ РАН методом электронно-лучевой плавки из расплава. В качестве сырья для производства заготовки для подложки использовался порошок вольфрама, химической чистоты 99,5% – 99,99%. Скорость роста кристалла из расплава составляла 2 мм/мин. В результате чего был выращен монокристалл диаметром 18 мм и длиной 100 мм. Плотность дислокаций в монокристалле вольфрама достигала 10^6 см⁻². Характерный размер зёрен, разделённых малоугловыми границами, составлял 100 – 500 мкм, что не позволяет изготовить образцы W с прецизионно ориентированной поверхностью. Для повышения совершенства структуры вольфрама были приложены значительные усилия: на прокатном стане при температуре 900°C была проведена пластическая деформация заготовки. После этого заготовка была отожжена в контейнере из вольфрама при температуре 2500°C путём нагрева расфокусированным электронным пучком. Плотность дислокаций уменьшилась до значения $2-3 \cdot 10^4$ см⁻². Характерный размер зёрен после проделанных манипуляций достигал 20 мм [58].

Атомарно чистая поверхность W(110) была подготовлена путём отжига при температуре 1000 °C в атмосфере кислорода при давлении $P = 10^{-7}$ мбар для удаления углерода. Нагрев осуществлялся электронным пучком. Для удаления образовавшейся оксидной плёнки с поверхности вольфрама образец кратковременно нагревался до температуры 1900°C. Температура контролировалась оптическим пирометром Ircop UX20P. Чистота поверхности проверялась СТМ и дифракцией медленных электронов (ДМЭ) (рисунок 2.6).

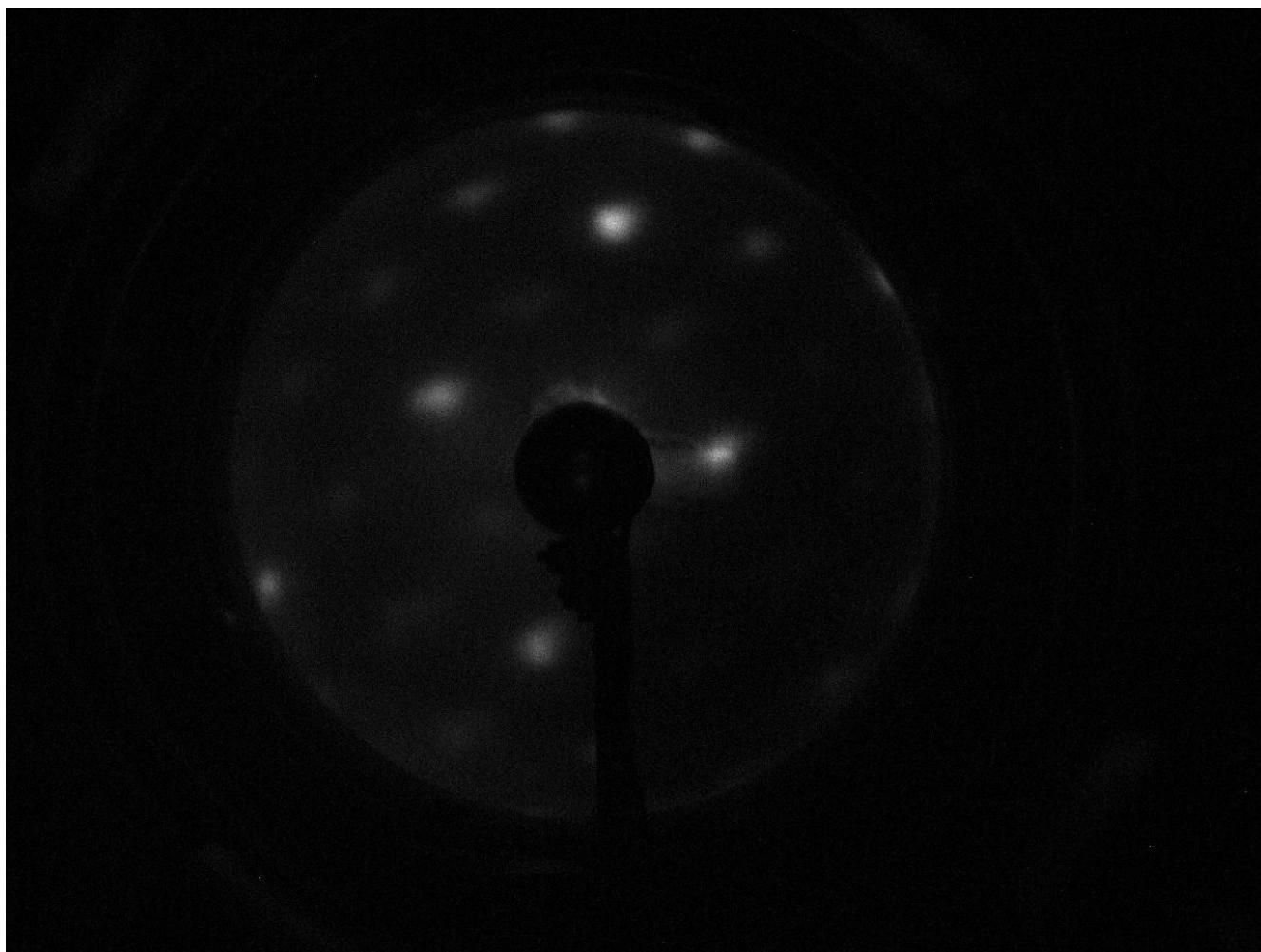


Рисунок 2.6. ДМЭ изображение чистой поверхности W(110).

В качестве зонда СТМ использовалась игла, изготовленная из монокристалла вольфрама размерами $0.3 \times 0.3 \times 10 \text{ мкм}^3$ путём электрохимического травления в двухмолярном растворе NaOH. Полученные иглы были очищены в сверхвысоком вакууме бомбардировкой Ne^+ , $E=1 \text{ кВ}$, $P_{\text{Ne}}=3 \times 10^{-6} \text{ торр}$. Затем игла располагалась на расстоянии 0.5 мм от полированной поверхности металла и прикладывалось напряжение $\sim 500 \text{ В}$ для удаления оксидной плёнки и загрязнений с поверхности иглы. Ориентация [001] соответствовала длинной стороне кристалла. Радиус закругления кончика иглы составлял не более 20 нм (рисунок 2.7) [59].

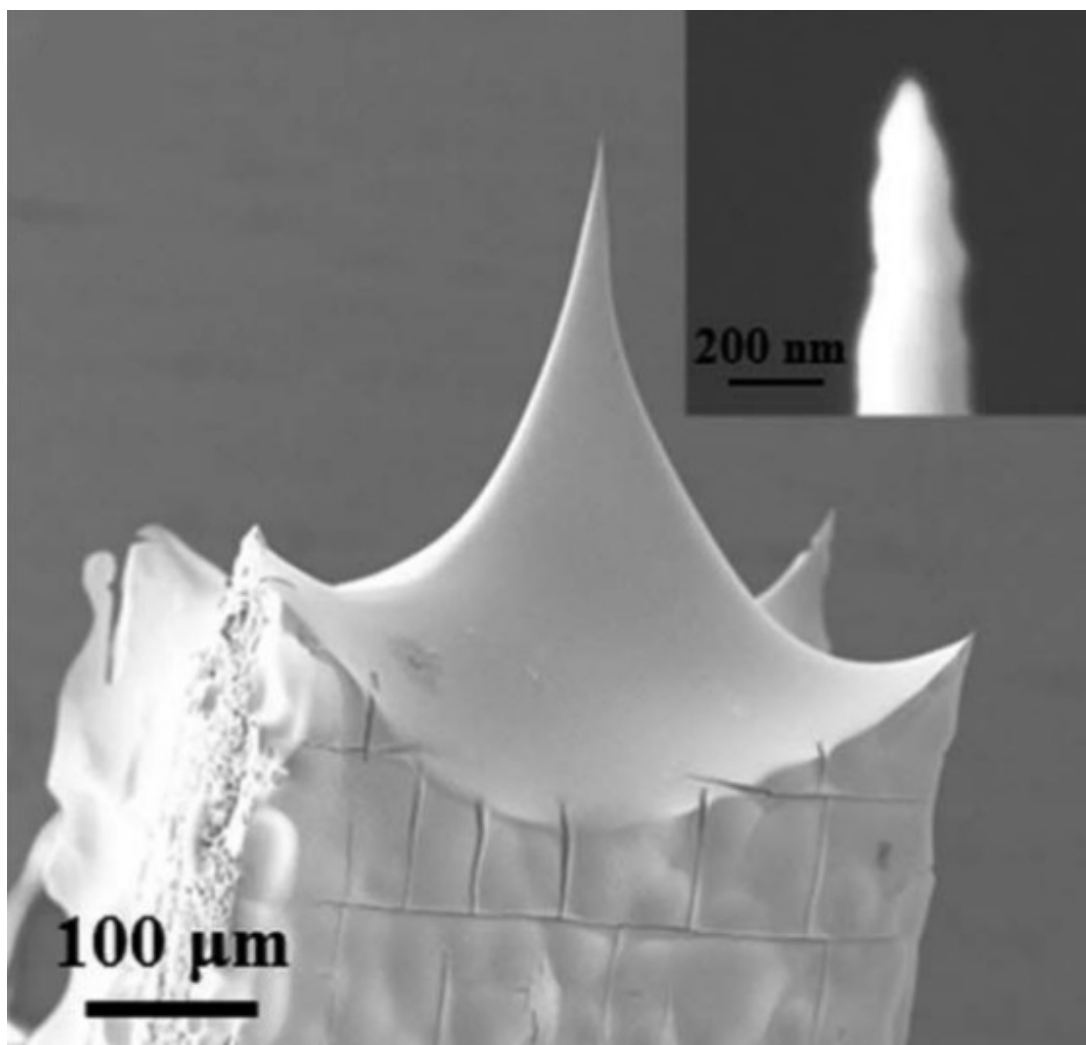


Рисунок 2.7. Изображение готовой W[001] иглы СТМ, полученное при помощи растрового электронного микроскопа.

Выводы по главе

Для эффективных исследований тонких плёнок фуллерена C_{60} целесообразно использовать методы сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии (СТМ и СТС). Рассмотренные методики позволяют получать сведения о топографии исследуемых образцов и их электрических свойств с высокой точностью.

Описана методика получения и подготовки подложки $WO_2/W(110)$ и иглы СТМ, которые применялись для исследований тонких плёнок C_{60} .

ГЛАВА 3. СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ WO₂/W(110)

Поверхность подложки для напыления молекул фуллерена была получена путём отжига образца вольфрама в кислороде при температуре 1300 К, давление в камере составляло $P = 10^{-6}$ мбар в течении 60 минут [43]. Качество поверхности WO₂/W(110) контролировалось при помощи дифракции медленных электронов (ДМЭ) и СТМ (рисунок 3.1, 3.2). Ультратонкая пленка оксида вольфрама на поверхности террас образовывала ряды шириной 24.5 ± 1.2 Å [43] по направлению [337].

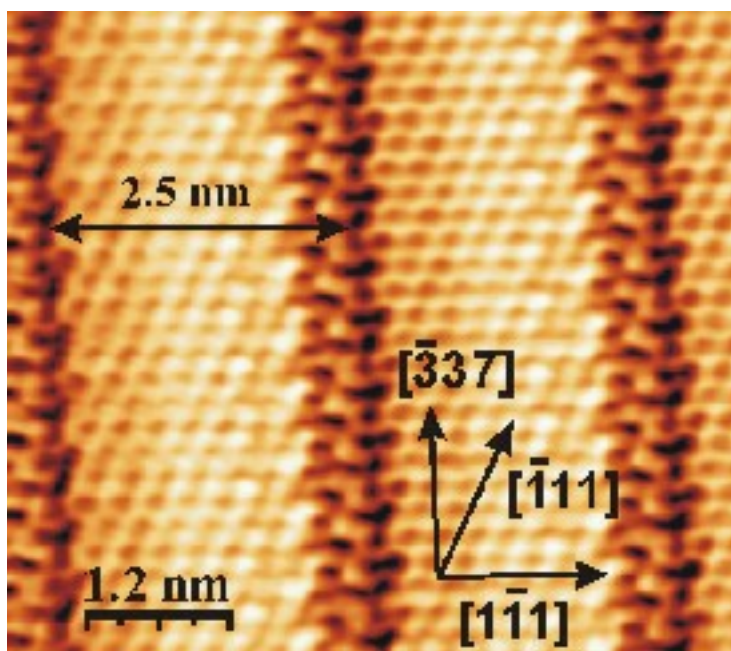


Рисунок 3.1. СТМ изображение поверхности WO₂/W(110). $T = 80$ К, $V_b = 68$ мВ, $I_t = 0.1$ нА, 7.4×7.0 нм

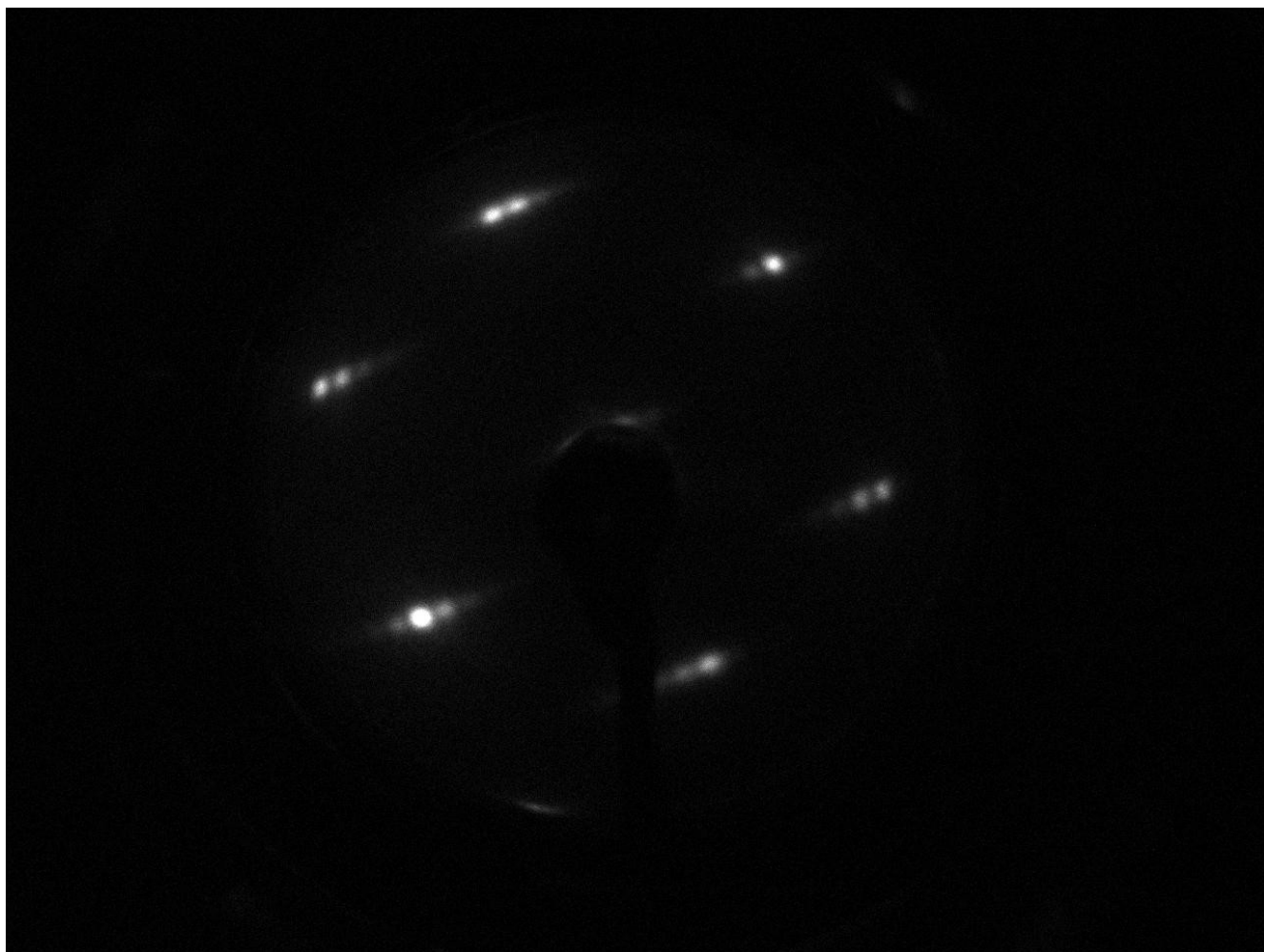


Рисунок 3.2. Картина ДМЭ поверхности WO₂/W(110)

Как было отмечено ранее, поверхность WO₂/W(110) имеет ступенчатую структуру. На 3d модели СТМ изображения поверхности WO₂/W(110) (рисунок 3.3) можно наблюдать характерное сочетание моноатомных ступеней подложки и периодических рядов.

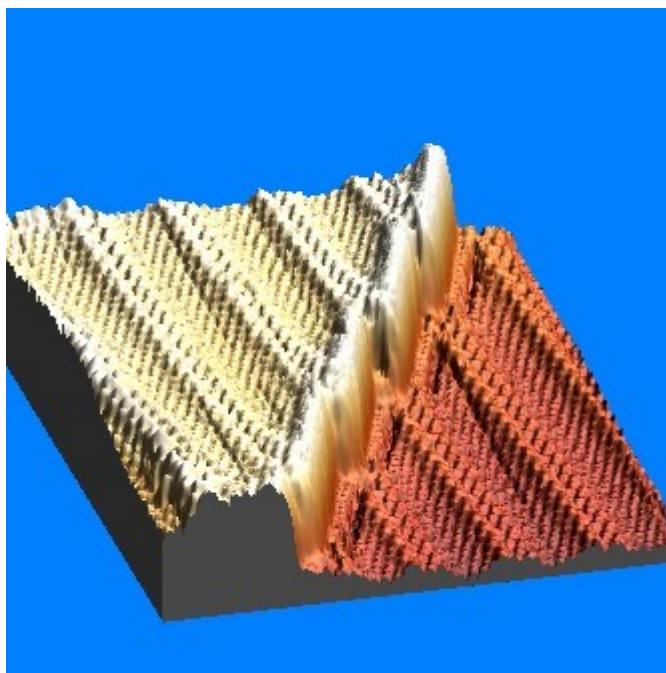


Рисунок 3.3. 3d модель 14x14 нм СТМ изображения поверхности $\text{WO}_2/\text{W}(110)$. $T = 80 \text{ K}$, $V_b = -51 \text{ мВ}$, $I_t = 1.1 \text{ нА}$.

Атомная структура $\text{WO}_2/\text{W}(110)$ может быть представлена как наложение структур $\text{WO}_2(010)$ и $\text{W}(110)$ (рисунок 3.4) [43]. Из-за несовпадения решёток на рисунке 3.4 наблюдаются периодические ряды, в результате этого ожидается неомогенное распределение свойств подложки в направлении $[111]$. Расстояние между тёмными рядами составляет 2.5 нм (рисунок 3.1).

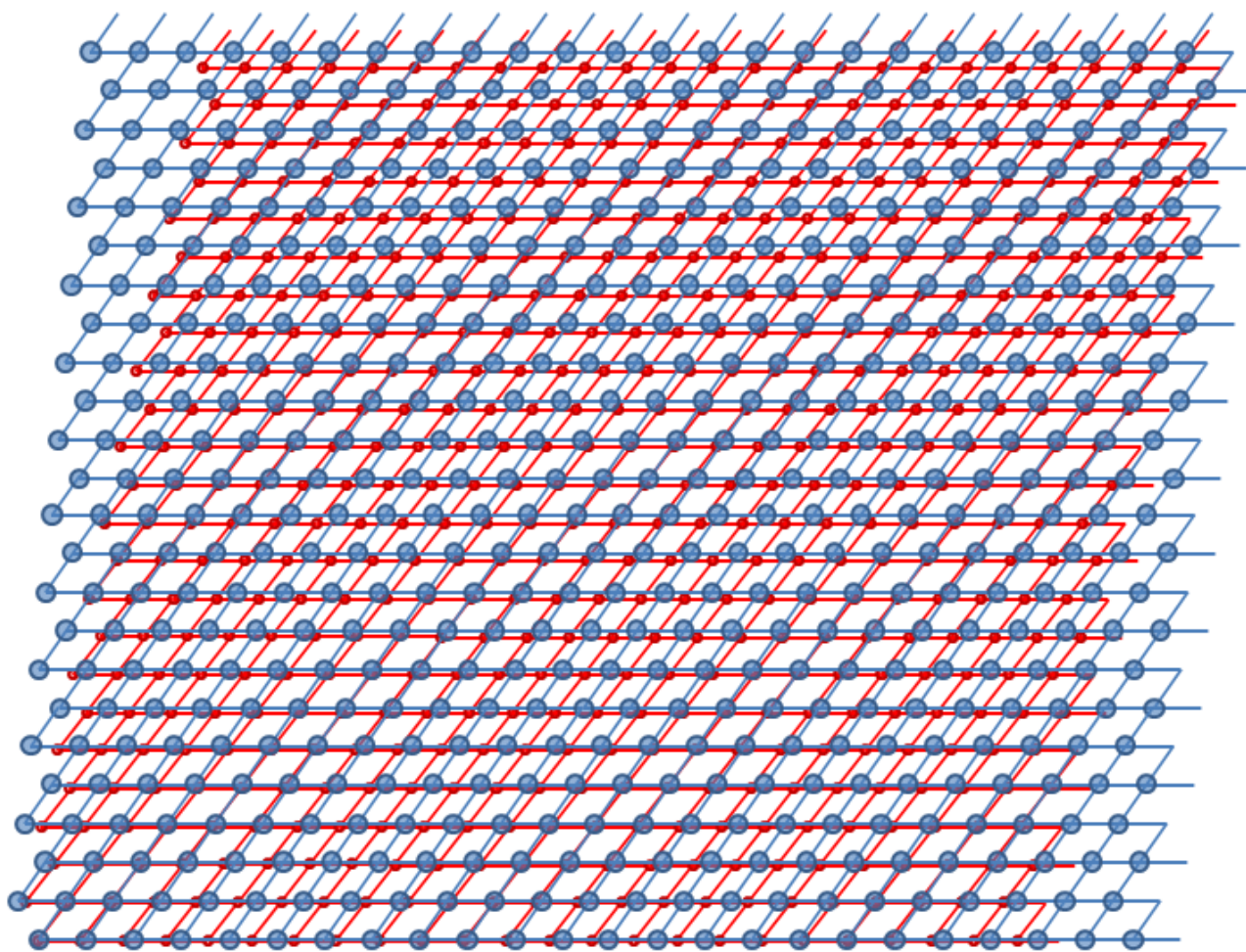


Рисунок 3.4. Геометрическое наложение решёток $\text{WO}_2(010)$ на $\text{W}(110)$.

Чередование светлых и тёмных областей на СТМ изображениях поверхности $\text{WO}_2/\text{W}(110)$ в работе по исследованию $\text{WO}_2/\text{W}(110)$ [43] объяснялось с позиции топографических различий этих областей – светлые ряды располагаются выше тёмных канавок. Однако это не соответствовало результатам ранних работ, посвящённым исследованию оксидных структур на поверхности $\text{W}(110)$ [60], где наблюдалась инверсия яркости СТМ изображений, то есть узкие полосы на поверхности проявлялись ярче, чем широкие.

Для исследования поверхности $\text{WO}_2/\text{W}(110)$ были получены СТМ изображения подложки в разных режимах сканирования. Изображения и сечения подложки $\text{WO}_2/\text{W}(110)$ представлены на рисунке 3.5. Видно, что глубокие канавки, указанные стрелками на рисунке 3.5 (а, г) трансформируются в высокие выступы на рисунке 3.5 (в, е) при изменении напряжения смещения V_b и

туннельного тока I_t .

Различия в сечениях поверхности при различных значениях V_b и I_t указывают на то, что эта модуляция вызвана изменениями электронных свойств поверхности. Наблюдения ясно указывают на то, что локальные электронные свойства поверхности в канавках существенно отличаются от других областей поверхности: во всех режимах сканирования на сечениях поверхности присутствовали длиннопериодные по Z зависимости и зависимости с малым периодом. Однако, кроме этого, наблюдалось изменение амплитуды длиннопериодной зависимости при изменении режимов сканирования, в отличие от функции с малым периодом.

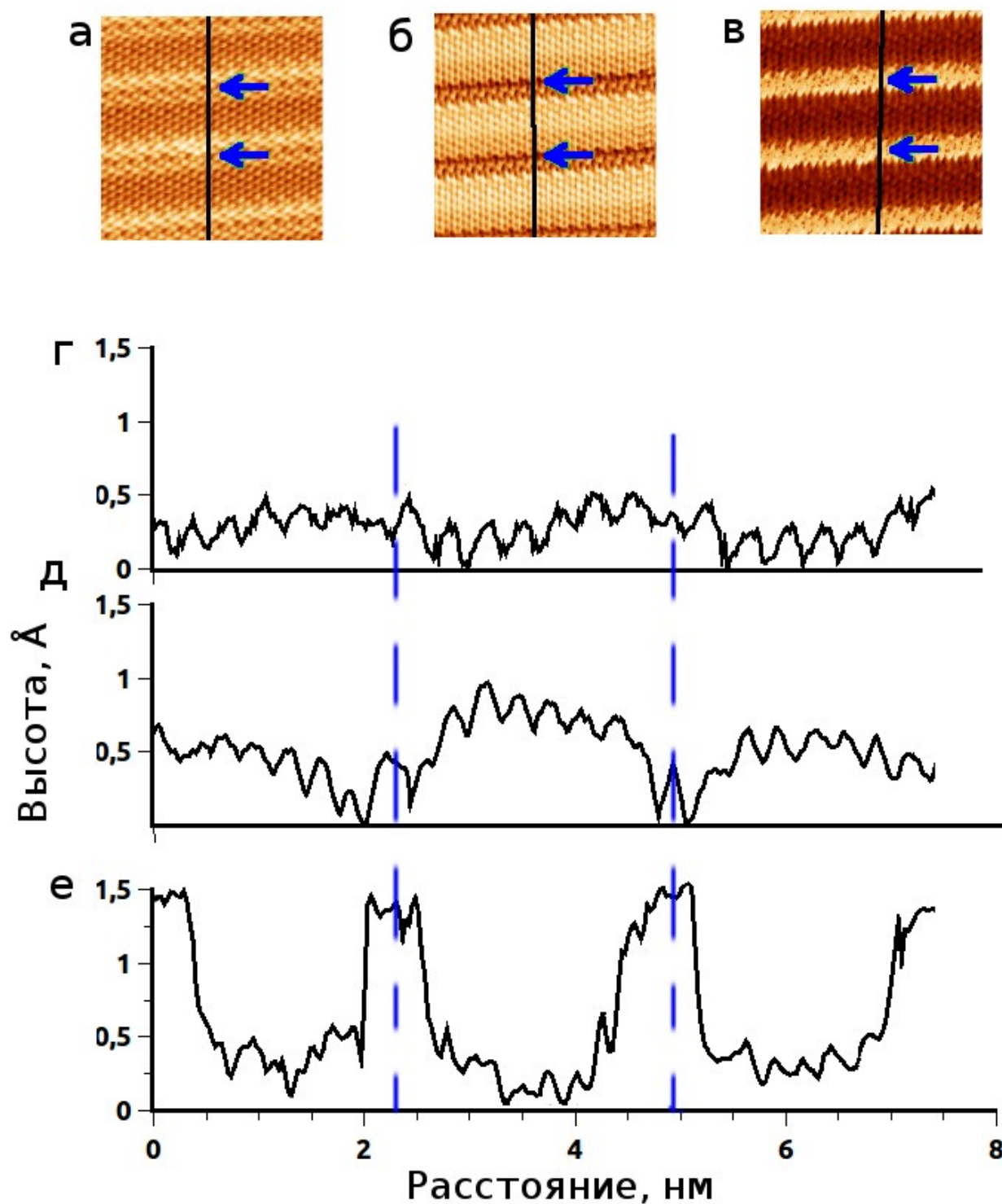


Рисунок. 3.5. СТМ изображения (а – в) участка 7.5×7.5 нм монослойной плёнки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$ и их поперечные сечения (г – е) при различных условиях:

(а, г): $V_b = -110$ мВ, $I_t = 2.2$ нА;

(б, д): $V_b = 60$ мВ, $I_t = 100$ пА;

(в, е): $V_b = -30$ мВ, $I_t = 3$ нА.

Синим цветом указаны направления канавок подложки.

Таким образом, проявление на СТМ изображениях канавчатой структуры $\text{WO}_2/\text{W}(110)$ не связано напрямую с топографией поверхности образца.

Выводы по главе

Результаты СТМ исследований топографии $\text{WO}_2/\text{W}(110)$ указывают на то, что получаемые в ходе сканирования туннельным микроскопом изображения канавок и рядов подложки обусловлены электронной структурой $\text{WO}_2/\text{W}(110)$, а не топографией поверхности образца.

ГЛАВА 4. ЗАМОРАЖИВАНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОЙ СТЕПЕНИ СВОБОДЫ МОЛЕКУЛ ФУЛЛЕРЕНА В ТОНКОЙ ПЛЁНКЕ C₆₀ НА ПОВЕРХНОСТИ WO₂/W(110)

Как было отмечено ранее [31, 46] – ультратонкие монослойные плёнки C₆₀ на поверхности WO₂/W(110) обладают плотноупакованной гексагональной структурой, которая, главным образом, обусловлена преобладанием межмолекулярного взаимодействия в плёнке. Тем не менее, взаимодействие подложка – плёнка также влияет на структуру монослоя C₆₀, что проявляется на СТМ изображениях плёнки C₆₀ в виде рядов, с периодом равным периоду подложки (рисунок 3.1).

На СТМ изображениях плёнок фуллерена C₆₀ на поверхности WO₂/W(110) наблюдались домены с различной ориентацией рядов молекул относительно подложки (рисунок 4.1) Так как направление канавок WO₂ на подложке дублируется направлением рядов «тёмных» молекул C₆₀ на поверхности плёнки, можно отметить, что угол между направлением канавок и направлением гексагональной решётки составляет $30.6 \pm 2^\circ$ в 80% наблюдаемых островках. Для остальных 20% островков этот угол составляет $40.7 \pm 2^\circ$. Этот факт указывает на существенное влияние структуры подложки на формирование структуры плёнки C₆₀.

Взаимодействие молекула-подложка в системе C₆₀ — WO₂/W(110) определяется взаимодействием Ван-дер-Ваальса. Зависимость энергии молекулы от её положения относительно рядов подложки должна коррелировать с изменением электронных свойств подложки. Основываясь на данных о топографии подложки можно допустить, что энергия адсорбции молекул C₆₀ на поверхности WO₂/W(110) неодинакова на рядах и на канавках подложки: величина энергии адсорбции больше на рядах, чем в канавках.

Очевидно, что существование двух различных приоритетных ориентаций доменов должно приводить к формированию границы раздела доменов. Такие границы, действительно, наблюдались. Более тщательное исследование области плёнки вблизи границы двух доменов показало, что разориентация доменов является причиной возникновения линейного массива молекулярных структурных единиц (МСЕ), где локализованы дефекты упаковки. Гексагональная симметрия кристаллической решётки в МСЕ нарушена — направление рядов молекул относительно направлений регулярной решётки составляет со стороны расхождения рядов $+(15^\circ \pm 2^\circ)$, со стороны схождения рядов $-(15^\circ \pm 2^\circ)$.

Основываясь на данных СТМ исследований дефектов плёнки C_{60} , можно предположить, что границы доменов формируют дисклинации, которые образуют диполи, как это показано на рисунке 4.3 (г), с величиной вектора Франка $(15^\circ \pm 2^\circ)$ [64, 65].

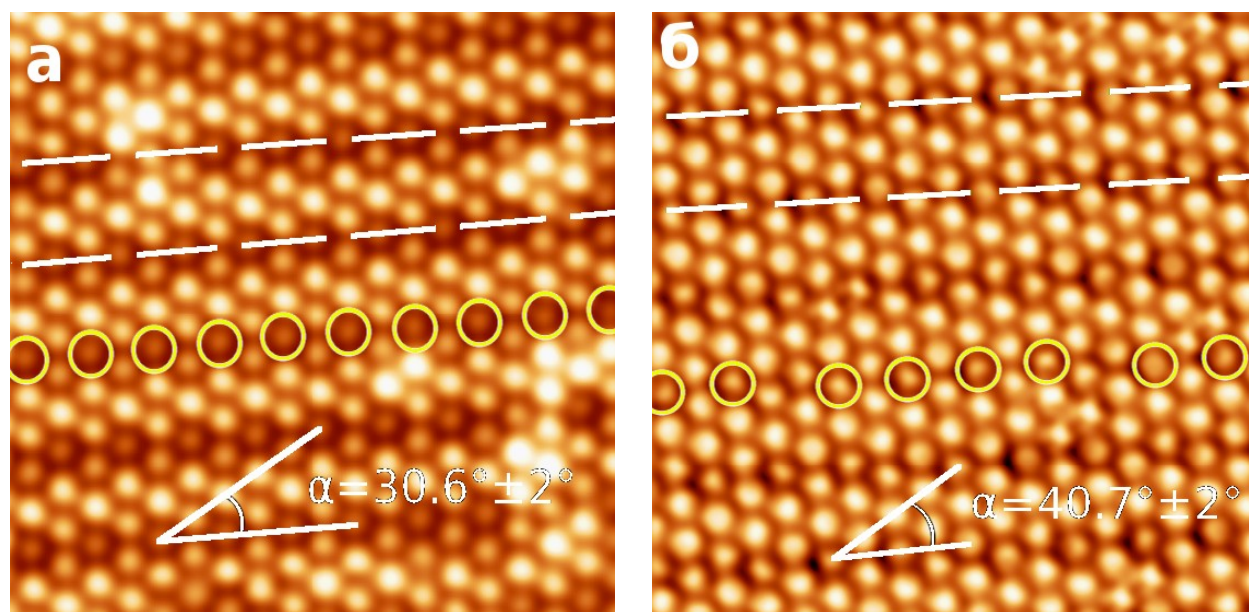


Рисунок 4.1. СТМ изображения двух наблюдаемых ориентаций монослойной плёнки C_{60} относительно поверхности $WO_2/W(110)$, 16×16 нм. Белыми пунктирными линиями указаны направления канавок подложки $WO_2/W(110)$, которые проявляются на поверхности плёнки C_{60} . Жёлтым цветом отмечены молекулы C_{60} , лежащие в канавках подложки $V_b=600$ мВ, $I_t=30$ пА, $T=315$ К.

Напомним, что дисклинациями являются линейные кристаллические дефекты, характеризующиеся нарушением осевой симметрии кристаллической решётки. Схема возникновения дисклинации в монослойной плёнке показана на рисунке 4.2. Вместе с дислокациями, дисклинации были предложены Вольтерра [61] для объяснения разрыва упругого вращения и перемещения вдоль поверхности в трёхмерном твёрдом теле. Дисклинационные диполи наблюдались вдоль границ зёрен металлов, имеющих различную кристаллографическую симметрию [62]. Они также наблюдались в двумерной поликристаллической плёнке графена [63].

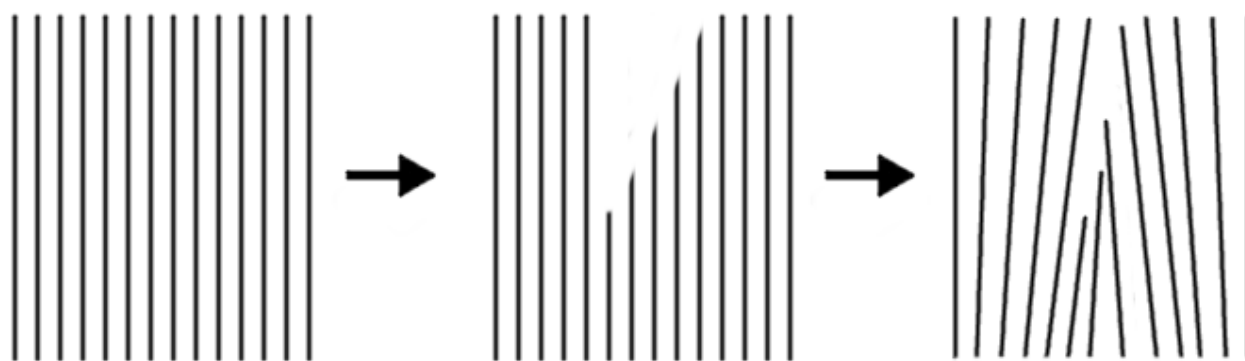


Рисунок 4.2. Схематическое изображение процесса формирования дисклинации в кристалле.

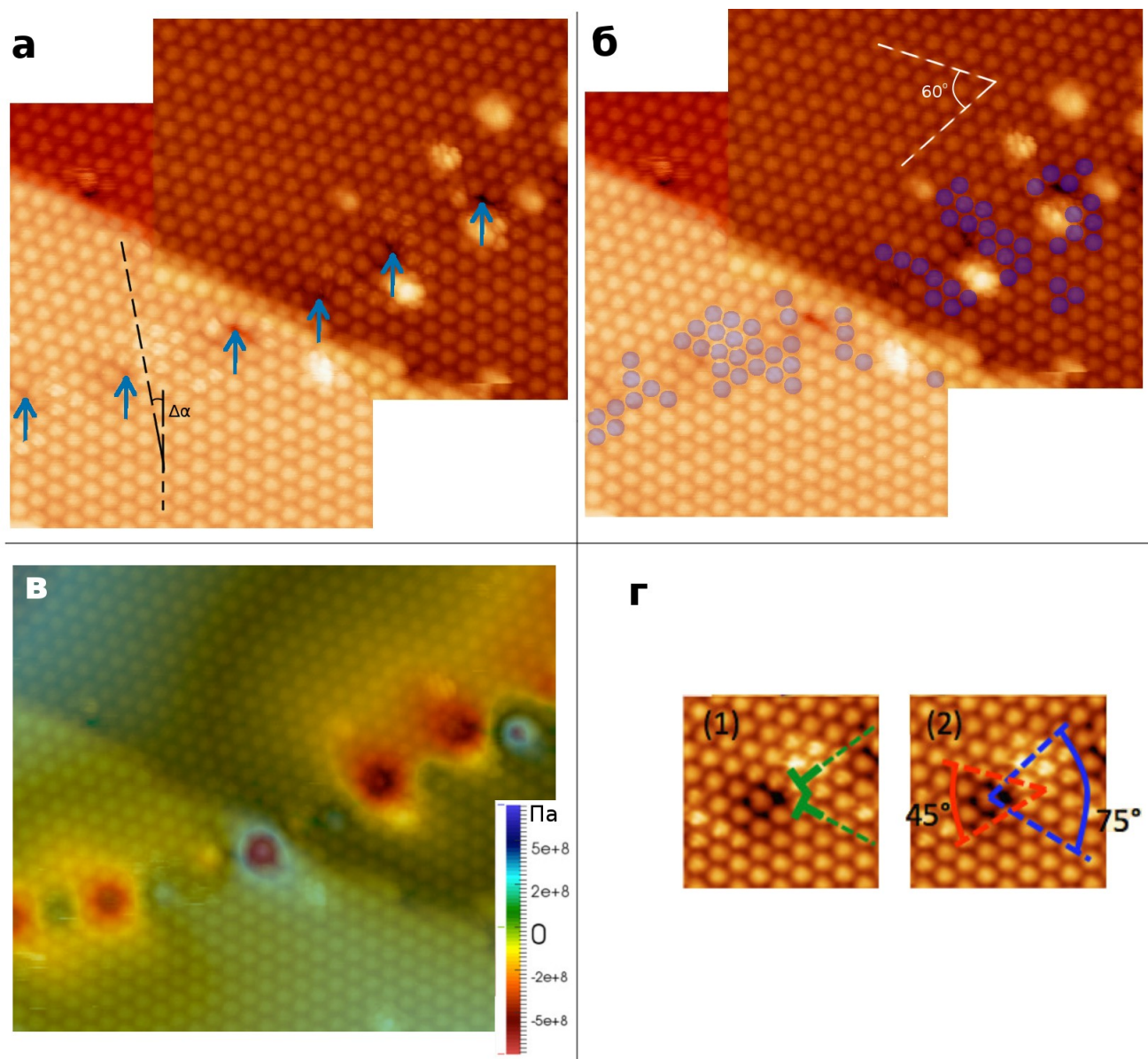


Рисунок 4.3. СТМ изображения границы двух разно ориентированных доменов монослойной плёнки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$. Угол разориентации доменов $\Delta\alpha = 10^\circ$. а: Разориентация между смежными доменами проявляется возникновением линейного массива МСЕ, отмеченного синими стрелками. б: фиолетовым цветом отмечены статичные молекулы C_{60} . Вдали от дефектов статичные молекулы не наблюдаются. в: результат визуализации полей сжатия-растяжения в кристаллической решётке C_{60} . г1: представление МСЕ как результат краевых дислокаций, отмеченных зелёным пунктиром. г2: представление МСЕ как диполя дисклинаций, указаны направления вектора Франка.

Для расчета полей напряжений вблизи молекулярных структурных единиц (МСЕ) применяются линейные законы сжатия-растяжения для ГЦК решёток,

проявляющих гексагональную симметрию в (111) плоскости. Константы сжатия-растяжения были получены ранее при комнатной температуре в объёмном кристалле фуллерена C_{60} [66]. Наибольшие значения сжатия/растяжения по теории локализованы в негативных/позитивных участках МСЕ. Эти данные хорошо согласуются с данными, полученными из СТМ экспериментов. Расчётные поля сжатия/растяжения решётки C_{60} изображены на рисунке 4.3 (в). Полученные результаты соотносятся с данными, полученными из СТМ наблюдений с точностью в 10%.

Сравнение теоретических данных и экспериментальных осуществляется путём анализа вращательной динамики молекул C_{60} . При комнатной температуре и незначительных деформациях кристаллической решётки (низком давлении) молекулы C_{60} вращаются квази-свободно вокруг оси, перпендикулярной плоскости плёнки [31]. В результате вращения, на СТМ изображениях они проявляются как сферически симметричные молекулы. Однако, как можно заметить на рисунке 4.3 (а), на СТМ изображениях присутствуют молекулы, у которых отчётливо различима структура молекулярных орбиталей, то есть эти молекулы статичны [31]. Примечательно, что области, где присутствуют статичные молекулы, совпадают с областями существенных деформаций кристаллической решётки (рисунок 4.3 (а-в)).

Предположительно, остановка вращения молекул в этих областях и вызвана повышенным давлением из-за дефектов кристаллической структуры [67]. Это заключение подтверждается измерениями среднего расстояния между молекулами при помощи СТМ. Анализ СТМ изображений показал, что расстояние между статичными молекулами C_{60} в области отрицательной дисклинации примерно на $0.2 \text{ \AA}$ меньше, чем расстояние между свободно вращающимися молекулами. Этот факт позволяет произвести оценку давления в данной области [68]:

$$\frac{3}{a} \frac{da}{dp} = \frac{0.1}{1 \text{ ГПа}}, \quad (4.1)$$

откуда следует, что уменьшение расстояния между центрами масс молекул C_{60} на 3% приводит к избыточному давлению 1 ГПа. Изменение расстояния между центрами масс молекул C_{60} , наблюдаемое в данной работе, составило приблизительно 2%. Оценочное значение давления в области сжатия составляет $\Delta P \approx 0.6$ ГПа.

На основе этих данных можно сделать предположение, что температура вращательного перехода в области сжатия значительно превышает температуру перехода для периодической решётки C_{60} . Согласно работе Samara [69] изменение температуры вращательного перехода в плёнке фуллерена с ростом давления можно оценить по формуле:

$$\frac{dT_c}{dP} = \frac{164 \text{ K}}{\text{ГПа}}, \quad (4.2)$$

то есть изменение давления на 1 ГПа приводит к повышению температуры фазового вращательного перехода на 164 К. Полученному ранее значению давления $\Delta P \approx 0.6$ ГПа будет соответствовать $\Delta T_c \approx 100$ К. Основанная на этих данных, температура фазового перехода в области сжатия составляет $T_c \approx 360$ К.

На СТМ изображении плёнки C_{60} (рисунок 4.3 (г1)) в области дефекта наблюдается пара дополнительных рядов молекул C_{60} , исходящих из МСЕ. В этом случае для описания дефекта, можно применить модель краевых дислокаций, где два вектора Бюргерса длиной около 1 нм лежат в плоскости плёнки. В результате применения модели, описанной выше, расчетное значение давления вдоль границы доменов достигает 4 ГПа, и поля сжатия не совпадают с координатами статичных молекул C_{60} . На рисунке 4.3 (г2) МСЕ представлена как диполь дисклинаций. В отличие от модели дислокаций, модель диполя дисклинаций предполагает применение эквивалентного вектора деформации длиной $b = 2L \tan(f/2) = 0.52$ нм, где $L = 2$ нм – величина плеча диполя, $f = 15^\circ$ – вектор Франка [70]. В этом случае давление в области сжатия не превышает 0.7 ГПа, что

сравнимо с данными, полученными на основе СТМ наблюдений. Таким образом, применение модели с использованием независимых дислокаций, исходящих из МСЕ не корректно. В тоже время использование диполей дисклинаций для описания полей упругих деформаций в плёнке дает удовлетворительное согласие с экспериментом с учетом как нормальной составляющей деформации, так и тангенциальной.

Следует иметь в виду, что в случае дислокаций учитывается только нормальная составляющая деформаций – это решение является грубым для описания неоднородностей поля упругих напряжений в области границы доменов.

Плётка фуллерена C_{60} в области дефектов имеет трёхмерную структуру, и применяемого двумерного приближения может быть недостаточно для описания МСЕ. Тем не менее, можно достаточно точно описать поля упругой деформации и плотности энергии, возникающих из-за наличия дефектов в плёнке.

Для подтверждения наличия двух предпочтительных ориентаций плётки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$ была разработана модель гексагональной решётки 100×100 молекул C_{60} , расположенных на поверхности $WO_2/W(110)$, основанная на СТМ наблюдениях.

В модели предполагается, что полная энергия адсорбции является суммой локальных энергий адсорбции отдельных молекул гексагональной сетки 100×100 молекул C_{60} , располагающихся на поверхности $WO_2/W(110)$. Полная энергия адсорбции для кластера была рассчитана для значений углов α от 27° до 42° с шагом $5 \times 10^{-3}^\circ$. В соответствии с вышесказанным, локальной энергия адсорбции молекулы C_{60} было присвоено значение 1 (условных единиц), если её центр масс находится на рядах подложки или 0, если центр массы молекулы находился в канавке (рисунок 4.5). Ширина канавки принималась равной 0.7 нм, что было измерено в серии СТМ экспериментов при различных значениях V_b и I_t (рисунок 3.4).

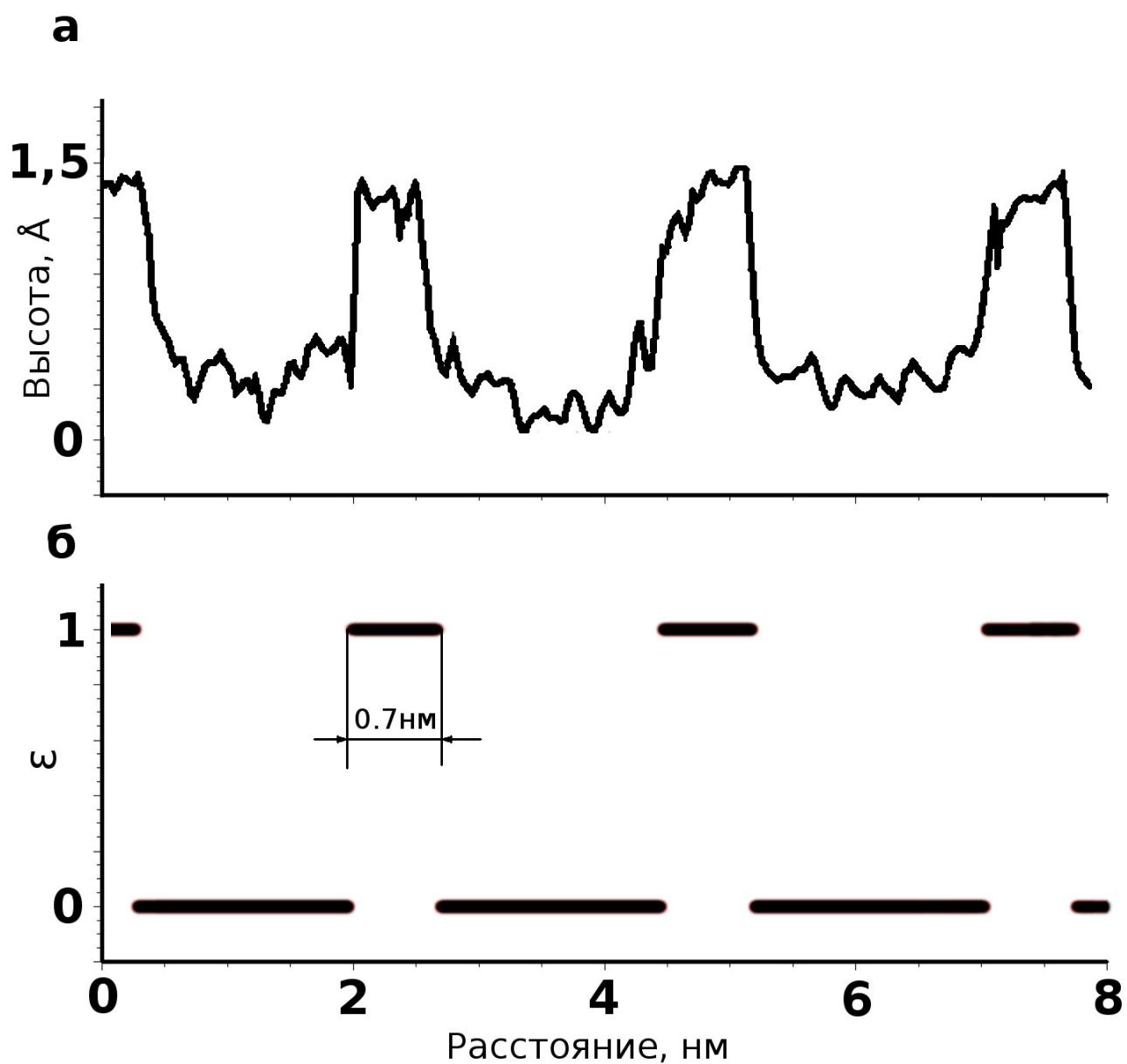


Рисунок 4.5. а) Профиль сечения поверхности $\text{WO}_2/\text{W}(110)$. Заметна периодическая структура сечения. б) Малопериодная составляющая профиля поверхности $\text{WO}_2/\text{W}(110)$.

На рисунке 4.6 представлена рассчитанная зависимость энергии адсорбции от ориентации плёнки C_{60} .

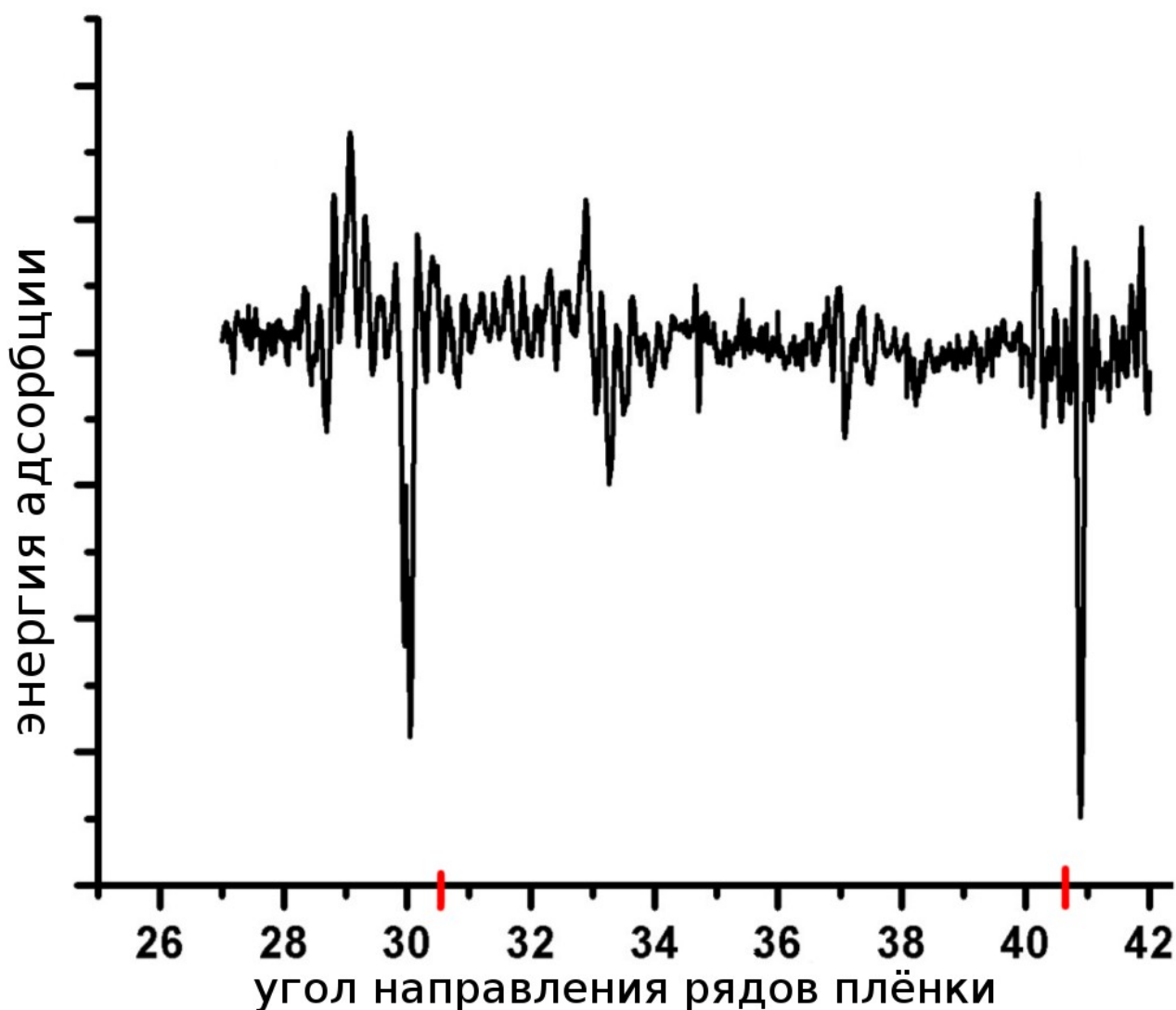


Рисунок 4.6. Теоретически рассчитанная зависимость энергии адсорбции монослоя из 100×100 молекул C_{60} от угла поворота плёнки относительно рядов подложки. Красным цветом на оси абсцисс отмечены экспериментально наблюдаемые значения углов разориентации.

Как видно, наблюдается два явных минимума энергии при значениях угла поворота плотно упакованных рядов плёнки относительно рядов подложки 40.9° и 30.2° . Две предпочтительные ориентации плёнки C_{60} , которые наблюдались экспериментально, совпадают с хорошей точностью с минимумами на графике энергии. Таким образом, подтверждается тот факт, что влияние подложки вносит достаточно весомый вклад в формирование плёнки C_{60} .

Выводы по главе

СТМ исследования электронных свойств плёнки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$ показало, что двумерная поликристаллическая структура может возникать в присутствии значительной силы взаимодействия Ван-дер-Ваальса между подложкой и плёнкой. Двумерные зёрна поликристаллической плёнки показывают хорошее гексагональное распределение молекул в силу их взаимодействия, но с различными энергетически приоритетными ориентациями относительно подложки, что приводит к появлению границ между зёрнами.

Предложен теоретический подход для объяснения природы дефектов в гексагональной решётке фуллерена C_{60} , основанный на интерпретации МСЕ с точки зрения диполя дисклинаций.

Разработана модель, основанная на СТМ наблюдениях, для подтверждения наличия двух предпочтительных ориентаций плёнки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$. Показано, что этим двум ориентациям соответствуют минимальные значения энергии адсорбции.

ГЛАВА 5. ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ C_{60} В МОНОСЛОЙНОЙ ПЛЁНКЕ НА ПОВЕРХНОСТИ $WO_2/W(110)$

Для наблюдения за поведением отдельных молекул C_{60} исследовалась мономолекулярная плёнка C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$, имеющая гексагональную плотноупакованную структуру [46].

На рисунке 5.1 представлено СТМ изображение поверхности плёнки C_{60} при температуре $T = 78$ К. На изображении отчётливо видна структура молекулярных орбиталей молекул, что свидетельствует о том, что все молекулы на данном изображении статичны и остаются таковыми на временных промежутках порядка суток, так как при последующих сканированиях они не меняли своей ориентации относительно подложки. Подобная структура наблюдалась у молекул C_{60} при температурах $T < 220$ К [31].

Как уже отмечалось ранее, температура фазового вращательного перехода для тонких плёнок и объёмных кристаллов C_{60} составляет 260К [31]. При температурах выше 260К на СТМ изображениях молекулы C_{60} сферически симметричны, так как вращаются с высокой угловой скоростью, их внутренняя структура не различима (рисунок 5.2). При температурах, находящихся в диапазоне $220 \text{ К} < T < 260 \text{ К}$ на СТМ изображениях плёнки C_{60} наблюдаются как статичные молекулы, так и молекулы, у которых не проявляется структура молекулярных орбиталей (рисунок 5.3). По-видимому, размытие молекулярных орбиталей на СТМ изображениях в этом температурном диапазоне обусловлено колебательными движениями молекул вокруг своих центров масс.

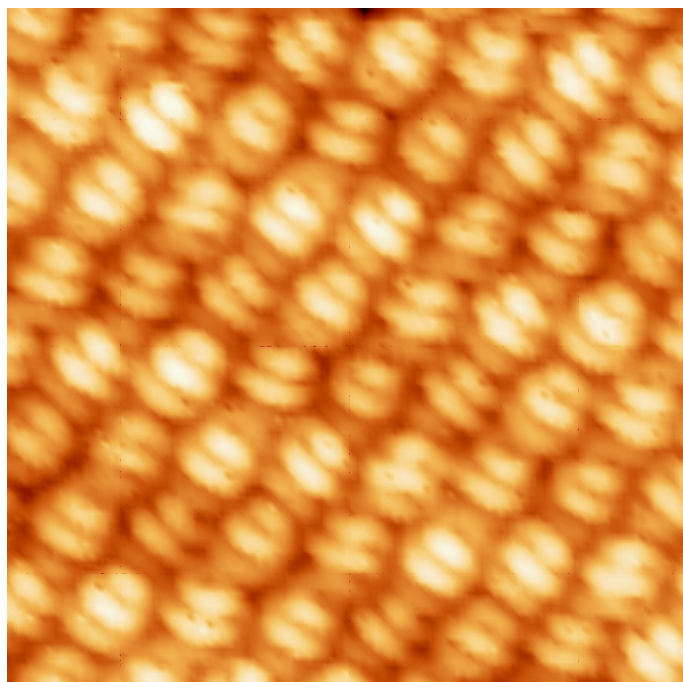


Рисунок 5.1. СТМ изображение 8x8 нм плёнки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$. $I = 130$ пА, $V = 1$ В, $T = 78$ К. Молекулы на изображении статичны, различима внутренняя структура.

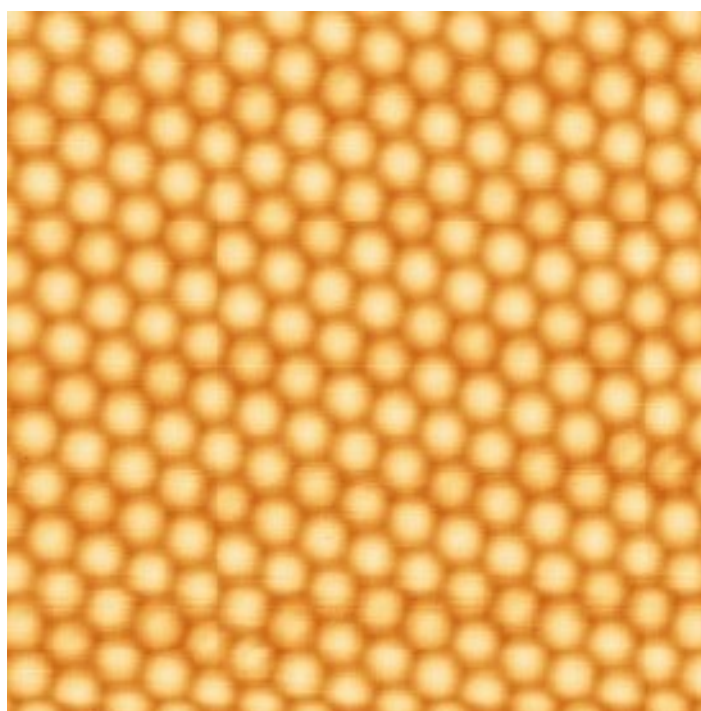


Рисунок 5.2. СТМ изображение 16x16 нм плёнки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$. $I = 130$ пА, $V = 1$ В, $T = 315$ К. Молекулы, показанные на изображении вращаются – их изображения сферически симметричны.

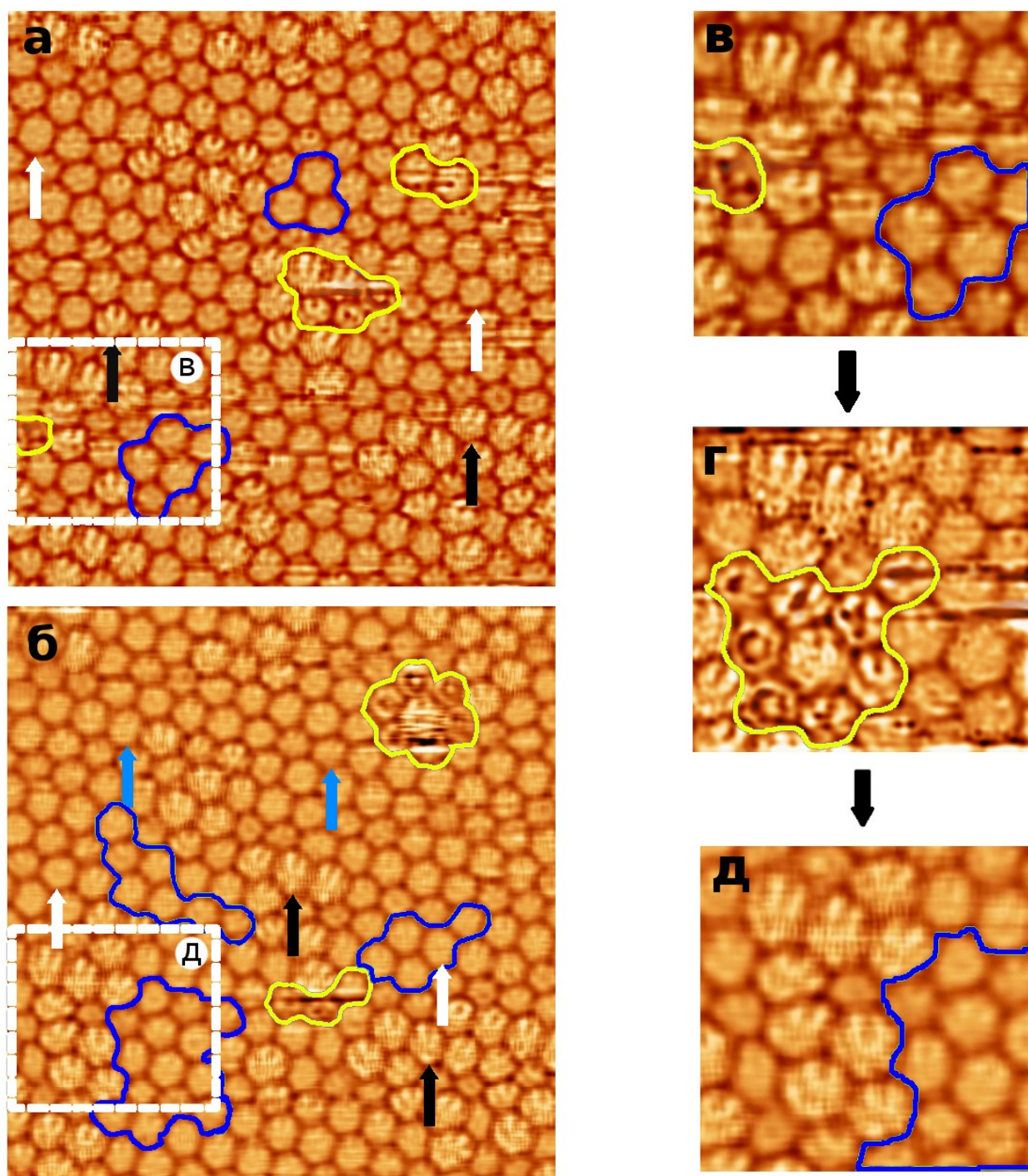


Рисунок 5.3. СТМ изображения монослойной плёнки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$, $V_b=1V$, $I=130pA$, $T=256K$. а и б: 16×16 нм. Жёлтым цветом выделены флуктуации, синим – кластеры молекул Линдемана, белыми стрелками указаны молекулы с неразличимой внутренней структурой, черными – статичные молекулы с чётким изображением внутренней структуры, голубыми стрелками указаны молекулы, у которых не проявляется внутренняя структура орбиталей, однако их изображение не является симметричным. в – д: $5,5 \times 5,5$ нм. Эволюция кластера молекул Линдемана в результате переключения молекул C_{60} .

При более детальном рассмотрении изображений поверхности монослойной плёнки C_{60} при температурах близких к температуре фазового вращательного перехода в тонких плёнках фуллерена ($T = 254$ К) были выявлены кластеры молекул, у которых размытие внутренней структуры на изображениях проявляется не так существенно, как у молекул, которые определённо вращаются за время получения СТМ изображения. Различие обусловлено тем, что молекулы с частично размытой структурой обладают высокой амплитудой либронных колебаний. Такой тип молекул будем называть молекулами Линдемана аналогично работе Z. Jin [71].

На рисунке 5.3 можно наблюдать, что молекулы Линдемана образуют кластеры. Границы кластеров Линдемана обозначены на рисунках синими линиями. С течением времени границы кластеров изменяются за счёт включения и выключения переключающихся молекул, обозначенных жёлтой линией. При понижении температуры плёнки размеры кластеров Линдемана и кластеров переключающихся молекул уменьшаются вплоть до одной молекулы. На рисунке 5.4 (в-д) проиллюстрировано переключение такой молекулы между двумя состояниями, которые отчётливо различаются на СТМ изображениях. Эти состояния, очевидно, являются двумя различными ориентациями молекулы C_{60} относительно поверхности $WO_2/W(110)$, а именно **h-h** и **h-p** ориентациями. Проведённые ранее расчёты в рамках теории функционала плотности показали, что минимальной энергии соответствует ориентация **h-h** молекулы к подложке [31, 46]. Принимая за точку отсчёта энергию в состоянии **h-h**, значение энергии в состоянии **h-p** составляет 17 мэВ, в состоянии **p** – 90 мэВ, **h** – 360 мэВ, **a** – 420 мэВ.

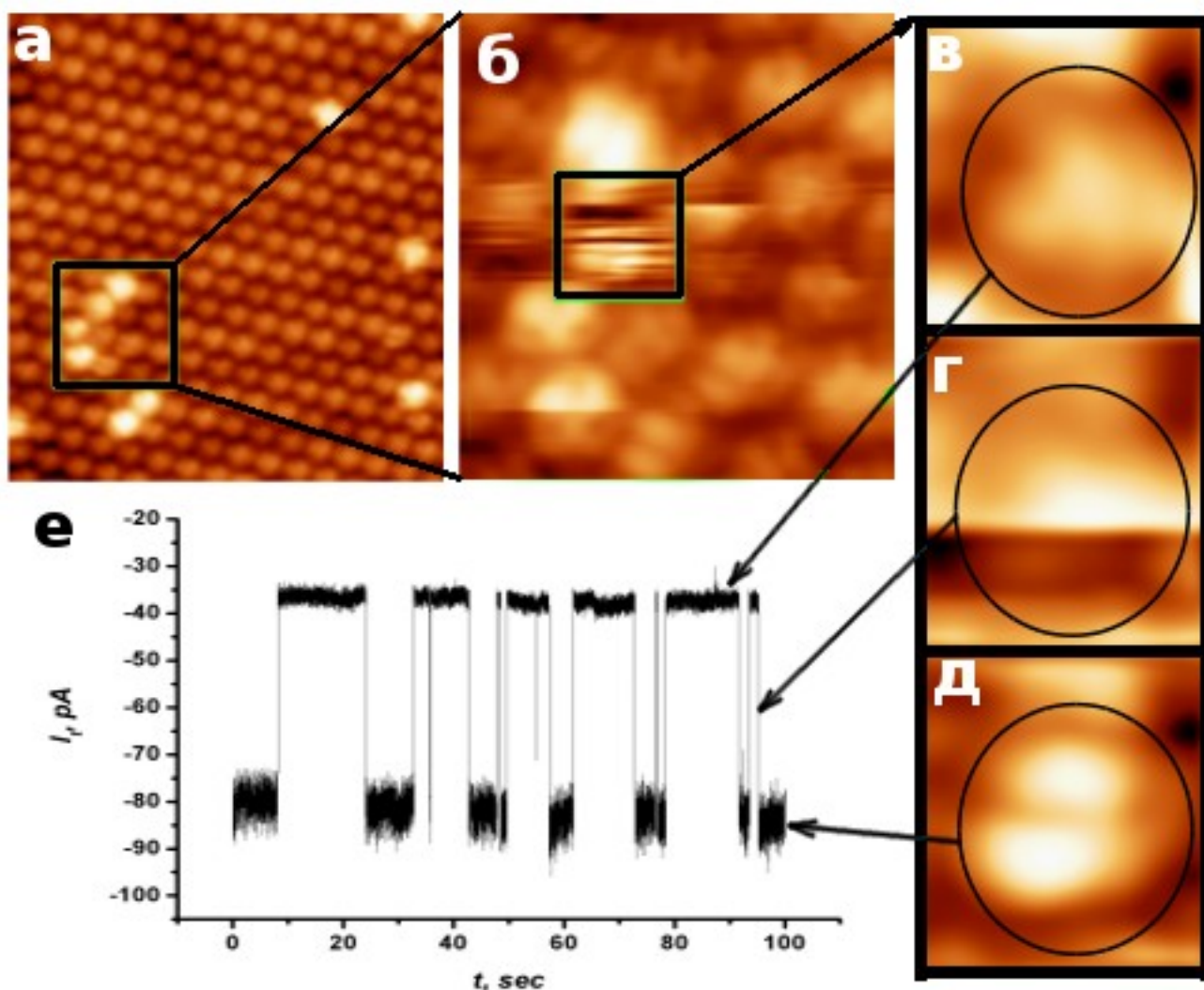


Рисунок 5.4. СТМ изображение тонкой плёнки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$, $V_b = 1.25$ В, $I = 3$ нА, $T = 85$ К. а, б – изменение состояния молекулы C_{60} ; в, д – изображения молекулы в двух различных состояниях; г — изображение молекулы в момент переключения между ориентациями; е – график зависимости туннельного тока от времени при расположении иглы туннельного микроскопа непосредственно над переключающейся молекулой C_{60} .

Одна из простейших моделей плавления кристаллической решётки была предложена Линдеманом [72, 73]. Согласно этой модели плавление решетки кристалла происходит при достижении значения среднеквадратичного отклонения атомов решётки от положения равновесия при тепловых колебаниях некоторой критической величины:

$$\sqrt{r^2} = \beta \cdot a, \quad (3.1)$$

где β – эмпирически определённый коэффициент, a – межатомное расстояние. Значения β лежат в диапазоне 0.1 – 0.2 [71, 73].

Модель Линдемана описывает тепловые колебания молекул в объёмных кристаллах. В случае плавления решётки одинаково ориентированных молекул C_{60} в качестве таких колебаний стоит рассматривать либронные колебания молекул. Межатомное расстояние a следует заменить угловым расстоянием между ориентациями **h-h** и **h-p**. Угол между этими ориентациями составляет 25° . Оценка критической величины колебаний молекулы C_{60} в рамках теории Линдемана по формуле (3.1) показывает, что если вместо межатомного расстояния a рассматривать угол поворота молекулы между **h-h** и **h-p** ориентациями – 25° , принимая при этом значение β максимальным – 0.2, значение критической амплитуды колебаний составляет 5° . Критическая амплитуда колебаний молекул сравнима с угловым расстоянием между **h-h** и **h-p** ориентациями. Таким образом, либронные колебания приводят к размытию внутренней структуры молекул на СТМ изображениях плёнки C_{60} .

При рассмотрении модели плавления кристаллической решётки Линдемана применительно к монослойной плёнке C_{60} , следовало бы ожидать, что при повышении температуры изображение молекулярных орбиталей на СТМ изображениях должны одинаково размываться, а при достижении определённой температуры и вовсе пропадать. Однако имеется два фактора, которые препятствуют проявлению такого поведения:

1. Структура плёнки C_{60} — гексагональная плотноупакованная, геометрические параметры которой несоизмеримы с параметрами структуры подложки $WO_2/W(110)$ [43, 46]. Таким образом, различные молекулы C_{60} на поверхности подложки $WO_2/W(110)$ располагаются в неэквивалентных точках пространства с точки зрения их взаимодействия с подложкой.

2. Имеются данные по расчётам плавления кристаллической решётки методом молекулярной динамики, которые показывают, что число частиц Линдемана возрастает при достижении температуры $T \approx 0.8T_m$, где

T_m – температура плавления [71]. Для таких атомов среднеквадратичное отклонение от положения равновесия из-за тепловых колебаний превышает 0.22а.

При температурах близких к температуре плавления пик парной корреляционной функции для атомов Линдемана существенно больше, чем для остальных атомов, вследствие чего образуются кластеры атомов Линдемана. Эти результаты находятся в хорошем согласии с наблюдением кластеров молекул Линдемана, показанных на рисунке 5.3 (в-д). Образование кластеров молекул Линдемана вблизи температуры вращательного фазового перехода свидетельствует о корреляции либронных колебаний соседних молекул.

Корреляционные эффекты проявляются также в поведении параметра порядка вблизи температуры вращательного фазового перехода. В [31] показано, что вероятность найти статичную молекулу на СТМ изображениях можно рассматривать как параметр порядка вблизи температуры вращательного фазового перехода. Количество статичных молекул уменьшается с ростом температуры. Вероятность обнаружить статичную молекулу C_{60} на СТМ изображении от температуры хорошо аппроксимируется корневой зависимостью от температуры $p = \alpha(T_c - T)^{1/2}$, где $\alpha = 0.012 \text{ K}^{-1/2}$. Заметим, что в соответствии с теорией фазовых переходов Ландау, параметр порядка также пропорционален $(T_c - T)^{1/2}$. Экспериментально полученное значение $\alpha = 0.022 \pm 0.002 \text{ K}^{-1}$ примерно в два раза больше, чем теоретическое. Одной из возможных причин этого расхождения является то, что в теории среднего поля не учитываются корреляционные эффекты.

Упорядочение ориентации молекул C_{60} в кристаллах фуллерита, на их поверхности и в тонких пленках обусловлено межмолекулярным взаимодействием. Несмотря на то, что потенциал взаимодействия между молекулами C_{60} хорошо известен [74 – 76], решение задачи многих тел, учитывающее взаимодействие молекулы со всеми соседями, представляется весьма затруднительным. Однако многие явления, в том числе вращательные переходы, могут быть удовлетворительно описаны в рамках приближения

среднего поля [39, 40]. В случае тонких пленок дополнительным важным фактором является взаимодействие молекул с подложкой. Это подтверждается проявлением рядов периодической структуры поверхности подложки $\text{WO}_2/\text{W}(110)$ на СТМ изображениях монослойных пленок C_{60} [31, 46].

Если пренебречь взаимодействием с подложкой, координационное число молекулы C_{60} в монослое – 6, т.е. вдвое меньше по сравнению с координационным числом C_{60} в ГЦК решётке кристалла фуллерита. Поэтому можно было бы ожидать, что T_c для монослойной пленки C_{60} будет существенно отличаться от температуры вращательного фазового перехода для кристалла C_{60} . Такое поведение было обнаружено на (111) поверхности кристалла C_{60} [40]. Однако эксперименты показали, что, как для монослоя C_{60} , так и для трёхмерного кристалла температуры вращательного фазового перехода совпадают ($T_c = 260 \text{ K}$) [38]. То есть взаимодействие с подложкой компенсирует изменение результирующего межмолекулярного взаимодействия из-за уменьшения вдвое координационного числа молекулы C_{60} при переходе от 3-х мерного кристалла к монослойной пленке.

В монослое C_{60} кристаллическое поле, действующее на молекулу, определяется взаимодействием с соседними молекулами C_{60} и взаимодействием C_{60} – подложка, обусловленное перекрытием волновых функций C_{60} и молекул подложки. В соответствии с теорией среднего поля температура фазового перехода $T_c = E/2k_B$ определяется полной энергией взаимодействия E . Полагая $T_c = 260 \text{ K}$, оценки энергии взаимодействия дают величину $E = 48 \text{ мэВ}$. В простейшем приближении, полагая энергию взаимодействия молекулы C_{60} , обусловленную кристаллическим полем кристалла, пропорциональной координационному числу, можно предположить, что вклад межмолекулярного взаимодействия в монослойной пленке составляет $E/2 = 24 \text{ мэВ}$. Однако как показано в статье Passerone [39], кристаллическое поле для молекул на поверхности кристалла C_{60} (координационное число 9) существенно отличается от кристаллического поля внутри кристаллической решетки фуллерита. Поэтому

корректно разделить вклад взаимодействия C_{60} – подложка и C_{60} – C_{60} представляется весьма затруднительным.

Для того, чтобы оценить время жизни молекулы в **h-h** и **h-p** состояниях, статистическое распределение квадрата вероятности обнаружения которых, представлены на рисунке 1.4, рассмотрим модель двух потенциальных ям разделенных энергетическим барьером U (рисунок 5.5). Переход молекулы из одной ямы в другую происходит за счет изменения ее ориентации относительно поверхности образца.

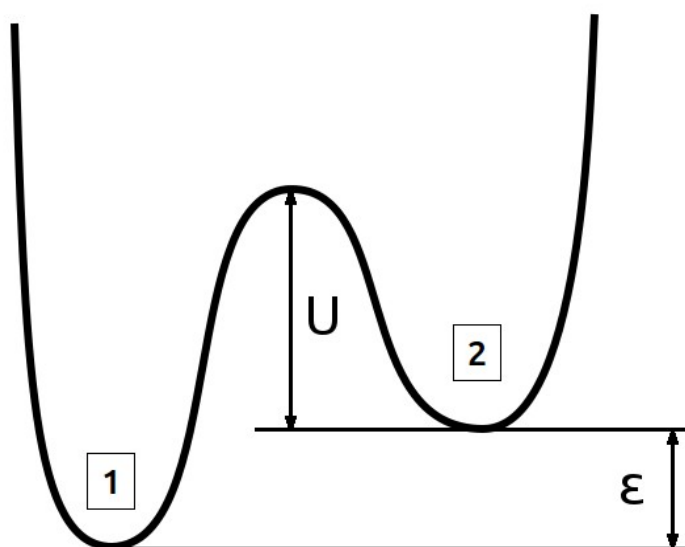


Рисунок 5.5. Энергетическая модель двух состояний молекулы C_{60} .

Для определения энергетических параметров переключения молекулы между двумя состояниями были определены времена жизни молекулы в каждом из них. Над переключающейся молекулой располагалась игла СТМ и разрывалась петля обратной связи микроскопа [52]. За счёт того, что при изменении положения молекулы относительно подложки изменяется её проводимость [77, 78], имело место изменение туннельного тока во времени в виде телеграфного шума (рисунок 5.4 (е)). При включенной системе обратной связи телеграфный шум наблюдался в изменении Z координаты положения иглы СТМ.

Из-за температурного дрейфа образца, иглу СТМ удавалось удерживать над молекулой в течение около 100 секунд. Соответственно, время каждого эксперимента по измерению изменения туннельного тока при изменении положения молекулы относительно подложки составляло 100 секунд. При более длительном наблюдении за изменением тока или высоты полученные данные сильно искажались. Разрешение по времени такого метода составляло порядка 1 мс, что вызвано ограничениями, накладываемыми резонансной частотой узла сканирования СТМ и постоянной времени обратной связи СТМ [52].

Из тридцати пяти экспериментов по наблюдению за изменением ширины зазора игла СТМ — молекула C_{60} всего только однажды наблюдалась картина переключения молекулы между всеми пятью вышеперечисленными ориентациями. В остальных случаях происходило изменение состояния молекулы между двумя ориентациями.

Вероятность перехода молекулы из состояния 1(2) в состояние 2(1) в единицу времени определяется числом попыток преодолеть потенциальный барьер (либронной частотой f_L) и вероятностью перехода из состояния 1(2) в состояние 2(1):

$$\frac{1}{\tau_1} = f_L \cdot e^{-\left(\frac{\varepsilon + U}{k_B T}\right)} \quad (5.1)$$

$$\frac{1}{\tau_2} = f_L \cdot e^{-\left(\frac{U}{k_B T}\right)}, \quad (5.2)$$

где τ_1 , τ_2 — среднее время жизни в соответствующем состоянии. Однако из рисунка 5.3 (е) видно, что время жизни молекулы в состоянии 1(2) может существенно отличаться от среднего значения. Статистическое распределение времени жизни молекулы в состоянии 1(2) можно представить как [78]

$$\frac{N\left(t - \frac{\Delta t}{2}, t + \frac{\Delta t}{2}\right)}{N_0} = \frac{\Delta t}{\tau} \cdot e^{\left(-\frac{t}{\tau}\right)}, \quad (5.3)$$

где N — количество промежутков времени жизни молекулы в состоянии 1 (2),

которые удовлетворяют диапазону значений $[t-(\Delta t/2), t+(\Delta t/2)]$. N_0 — количество промежутков времени жизни молекулы в состоянии 1 (2), когда игла СТМ находилась над исследуемой молекулой в течение эксперимента. Значение Δt должно быть выбрано так, чтобы оно было гораздо больше времени отклика СТМ и много меньше, чем время эксперимента. Из этих соображений, применительно к данному эксперименту, значение Δt выбиралось равным 10 мсек. Подсчёт N и N_0 производился из зависимостей изменения туннельного тока $I(t)$ или $Z(t)$ в ходе наблюдения за единичной молекулой.

Прологарифмировав обе части выражения (5.3), получим линейную зависимость в координатах $\ln(N[t])$:

$$\ln \left[N \left(t - \frac{\Delta t}{2}, t + \frac{\Delta t}{2} \right) \right] = -\frac{t}{\tau} + \ln \left(\frac{N_0 \Delta t}{\tau} \right) \quad (5.4)$$

На рисунке 5.6. представлено статистическое распределение времени жизни переключающейся молекулы C_{60} в каждом из состояний. Среднее время жизни молекулы в данном состоянии определялось двумя способами - из тангенса угла наклона прямой линии проведенной по экспериментальным значениям и по точке пересечения ее с осью ординат. Принимая значение либронной частоты равным значению в объёмном кристалле C_{60} ($f_L = 10^{12}$ Гц) [79], из этих данных были определены с помощью (1)-(2) следующие значения: $\varepsilon = 21 \pm 1$ мэВ и $U = 668 \pm 1$ мэВ.

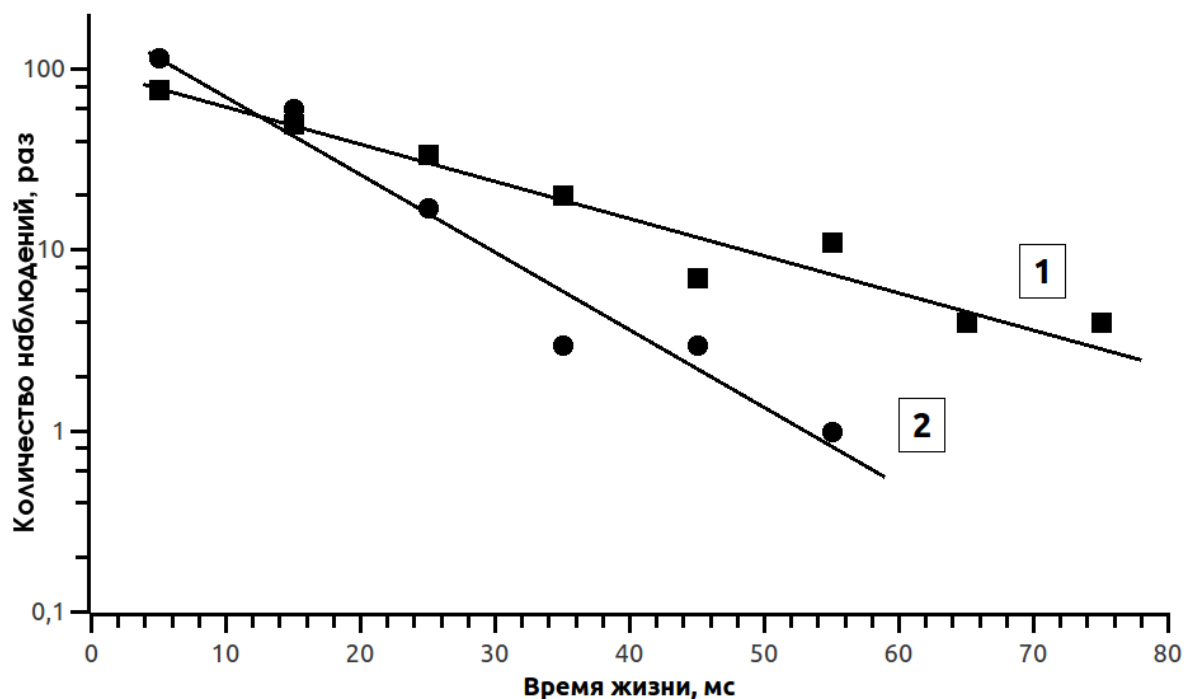


Рисунок 5.6. Статистическое распределение по времени жизни молекулы C_{60} в каждом из двух состояний.

Точность определения энергетических параметров ограничивалась погрешностью метода наименьших квадратов, который применялся для аппроксимации экспериментальных данных (рисунок 5.6). Полученные значения ϵ и U существенно отличались для разных молекул, что является следствием контакта молекул с подложкой в неэквивалентных точках поверхности. Значения ϵ и U лежали в пределах 9 – 50 мэВ и 550 – 680 мэВ соответственно. Средние значения $\epsilon = 30 \pm 15$ мэВ и $U = 610 \pm 30$ мэВ получены усреднением по ансамблю из 35 молекул. Отметим, что среднее значение ϵ в данном случае меньше величины, определенной из температуры фазового перехода. Это, по-видимому, связано с тем, что в СТМ эксперименте удавалось зарегистрировать временные зависимости переключения молекул между двумя наиболее низкими по энергии состояниями (**h-h** и **h-p**).

Выводы по главе

Исследования динамики вращения молекул C_{60} в монослойной плёнке выращенной на поверхности $WO_2/W(110)$ показали, что вблизи температуры вращательного фазового перехода проявляются корреляции либронных колебаний молекул, что приводит к образованию кластеров молекул обладающих большой амплитудой либронных колебаний.

Эксперименты по туннельной спектроскопии с разрешением по времени позволили определить расстояние по энергии ϵ между ближайшими минимумами энергии молекул C_{60} (30 мэВ) в зависимости от ее ориентации и высоту потенциального барьера между ними (610 мэВ). Полученное значение ϵ меньше величины E , определенной из температуры фазового перехода в рамках приближения теории среднего поля. Это, по-видимому, связано с тем, что в СТМ эксперименте удавалось зарегистрировать временные зависимости переключения молекул между двумя наиболее низкими по энергии состояниями.

ГЛАВА 6. КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ВРАЩЕНИЕМ МОЛЕКУЛ C_{60} НА ПОВЕРХНОСТИ $WO_2/W(110)$ И ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

Развитие исследований свойств фуллерена C_{60} предполагает дальнейшее применение молекул C_{60} в качестве одномолекулярных полупроводниковых электронных компонентов. Важнейшим недостатком, влияющим на качество работы таких устройств, как было отмечено ранее, является нестабильность их функционирования вследствие нанодвижений молекул, которые вызывают появление помех в устройствах на основе C_{60} .

Недавние СТМ исследования монослойных плёнок C_{60} показали, что молекулы переключаются между состояниями, проявляющимися на СТМ изображениях как тёмные и светлые молекулы [80, 81]. Это поведение объяснялось с позиции топографических различий молекул C_{60} . Тёмные молекулы располагаются в канавках на поверхности подложки, и, соответственно, ниже других ярких молекул [80 – 87]. Другое объяснение существования тёмных и светлых молекул основывается на электронных эффектах и эффектах, связанных с ориентацией молекул в пространстве [43, 80 – 87]. Как было описано в главе 3, проявление канавок подложки на СТМ изображениях связано с электронной структурой $WO_2/W(110)$. То есть канавки не могут рассматриваться, как участки подложки, расположенные ниже других. Таким образом, данные СТМ о топографии поверхности плёнки C_{60} зависят от электронной структуры подложки.

На рисунках 6.1 (а–е) показана серия СТМ изображений одной области поверхности плёнки C_{60} . У большинства молекул на изображениях проявляется структура молекулярных орбиталей. Примечательно, что большинство молекул ориентировано **h-h** связью к подложке (на рис 6.1 (а) такая молекула выделена чёрным цветом), что соотносится с расчётами в рамках теории функционала плотности [38, 43]. Другие наблюдаемые молекулы располагаются **h-p** связью к

подложке (указаны чёрными стрелками на рис. 6.1 (д–е)). Как отмечалось ранее, разница по энергии между **h-h** и **h-p** ориентациями составляет 17 мэВ [31].

Изображения большинства молекул не изменяются от снимка к снимку, что свидетельствует о том, что они остаются неподвижными в течение эксперимента, время получения одного кадра составляет порядка 10 минут. Однако некоторые отдельные молекулы переключаются между различными состояниями. Одна из таких молекул зафиксирована на серии изображений 6.1 (а-в) в центре (отмечена синим цветом).

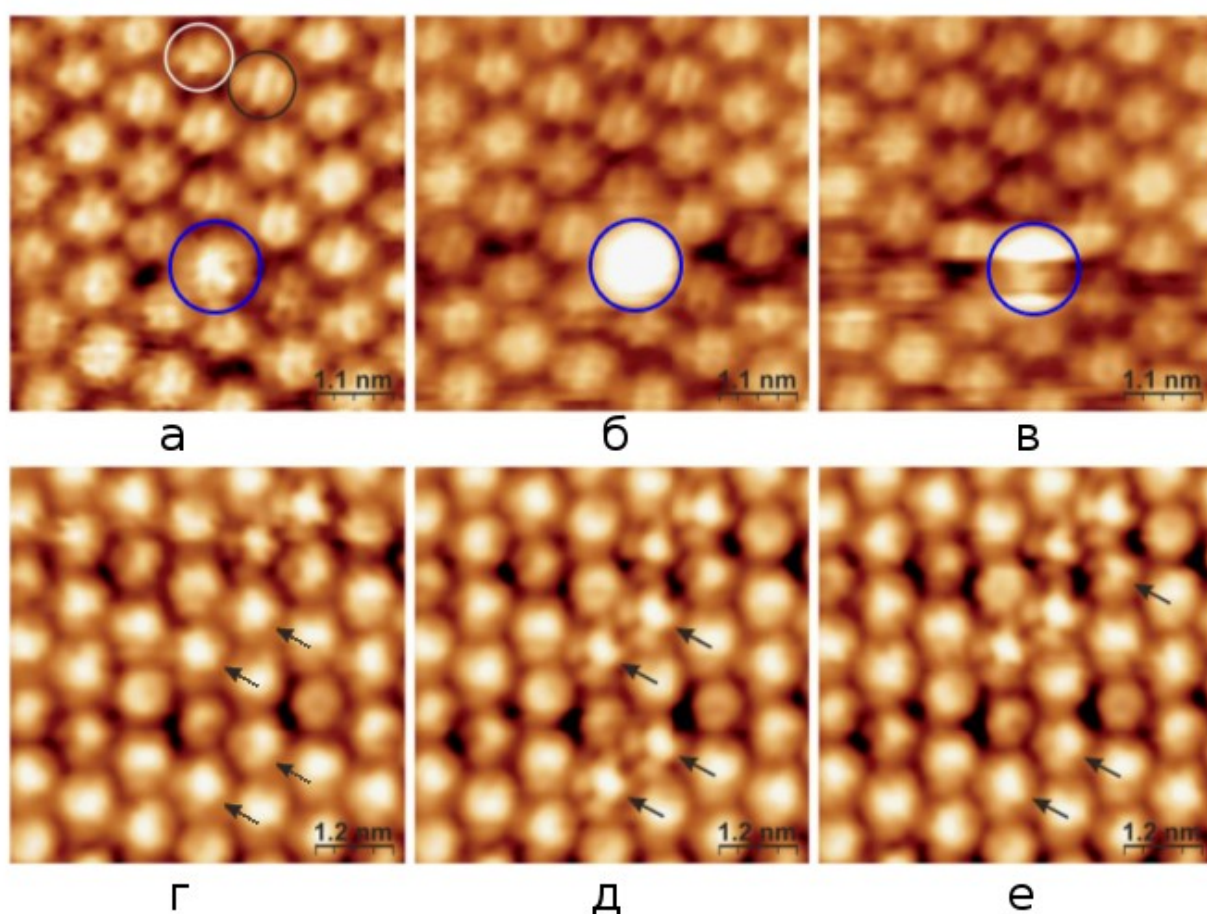


Рисунок 6.1. а – в: СТМ изображения области 5.5×5.5 нм монослойной плёнки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$. $T = 255\text{ K}$, $V = 1.0\text{ В}$, $I = 0.1\text{ нА}$. Молекулы, обращённые к подложке **h-h** связью, выделены чёрным цветом, **h-p** связью – белым. Синим цветом отмечена переключающаяся молекула C_{60} .

г – д: СТМ изображения 6×6 нм другой области монослойной плёнки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$. $T = 255\text{ K}$, $V = 1.9\text{ В}$, $I = 0.1\text{ нА}$. Стрелками указаны молекулы, которые изменяют свою ориентацию от снимка к снимку.

На рисунке 6.1 (в) удалось зафиксировать момент переключения молекулы между ориентациями. Это явление наблюдалось в режимах постоянного тока СТМ как при положительном, так и при отрицательном напряжении величиной 0.8 В.

На серии СТМ изображений 6.1 (г–д) в режиме постоянного тока представлен другой участок монослойной плёнки C_{60} . Данные изображения были получены при значении напряжения смещения -1.9 В. Некоторые молекулы, представленные на изображениях, переключаются между состояниями от снимка к снимку (отмечены стрелками). Ориентация большинства молекул не может быть определена из изображений, полученных при отрицательном знаке напряжения смещения. Тем не менее, внутренняя структура молекул в состоянии, которое соответствует более низкому расположению, более выражена. Это состояние соответствует **h-h** ориентации молекулы [31]. Следует отметить, что получить чёткие изображения поверхности при напряжении смещения в пределах -0.5 В – 0.6 В не удавалось из-за сильных шумов. При низких температурах переключение молекул прекращается, а при высоких — молекулы вращаются с высокой угловой скоростью, так, что за время сканирования СТМ не удаётся зафиксировать молекулу в одном положении. Такие молекулы проявляются на изображениях как идеальные сферы [31].

На рисунке 6.2 (а) представлено СТМ изображение поверхности монослойной плёнки C_{60} на подложке $WO_2/W(110)$ при температуре 257 К. Это изображение подчёркивает разницу между проявлением на изображениях тёмных и светлых молекул [80-87] и переключением молекул C_{60} между двумя состояниями. При значениях $V = 1.0$ В, $I = 0.1$ нА на сечении плёнки вдоль пунктирной линии (рисунок 6.2 (б)) эти два типа молекул отличаются по высоте относительно подложки приблизительно на 1 ангстрем.

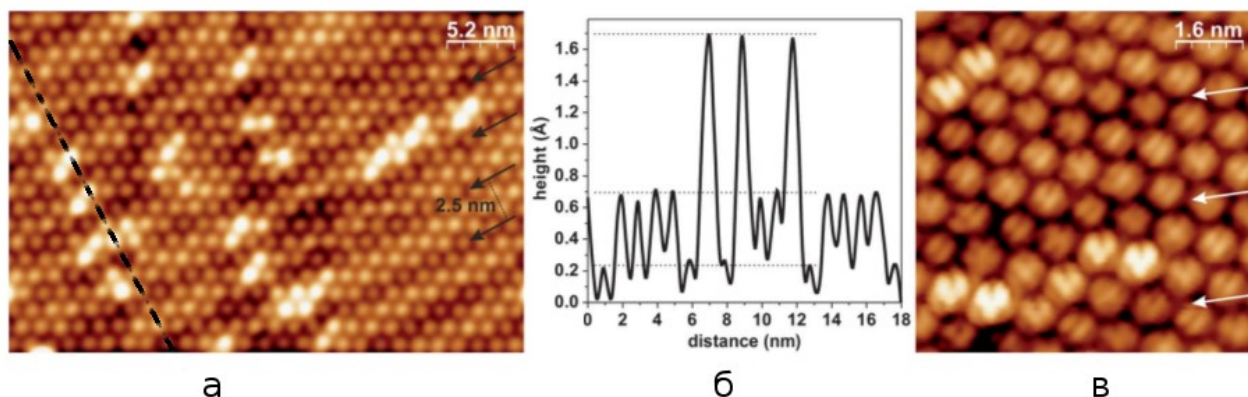


Рисунок 6.2. СТМ изображения области 26×18 нм монослойной плёнки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$. $T = 257K$, $V = 1.0$ В, $I = 0.1$ нА. а: Большинство ярких молекул располагается на гребнях рядов оксида вольфрама подложки. б: Сечение вдоль пунктирной линии на (а) указывает на разность высот между тёмными и светлыми молекулами. в: На СТМ изображении 8×8 нм видно, что яркие молекулы имеют **h-p** ориентацию. Стрелками указаны направления канавок подложки $WO_2/W(110)$.

Отличия в яркости молекул C_{60} на СТМ изображениях вызваны влиянием неомогенной электронной структуры подложки. Тёмные молекулы располагаются цепочками, расстояние между которыми составляет 2.5 нм, что равняется расстоянию между канавками в структуре подложки [43]. Такие молекулы наблюдались и при температурах ниже 220 К при обоих знаках напряжения смещения [46].

Светлые молекулы преимущественно располагаются на рядах оксида вольфрама подложки, хотя некоторые из них наблюдались и в канавках, что можно заметить на рисунке 6.2 (а). Большинство светлых молекул ориентированы к подложке **h-p** связью (рисунок 6.2 (в)). Более того, некоторые молекулы C_{60} изменяют свои очертания на изображениях, переключаясь между двумя состояниями. Частота переключений зависит от температуры. В температурном диапазоне $220 < T < 260$ К, где наблюдались переключения, общее число переключающихся молекул уменьшалось с понижением температуры.

Изменение расстояния игла-поверхность, измеренное при разных значениях

напряжения смещения (1.0 В и -1.9 В) показано на рисунке 6.3. Игла СТМ в данном опыте располагалась непосредственно над переключающейся молекулой. В обоих случаях экспериментальные данные указывали на переключение молекулы между двумя состояниями.

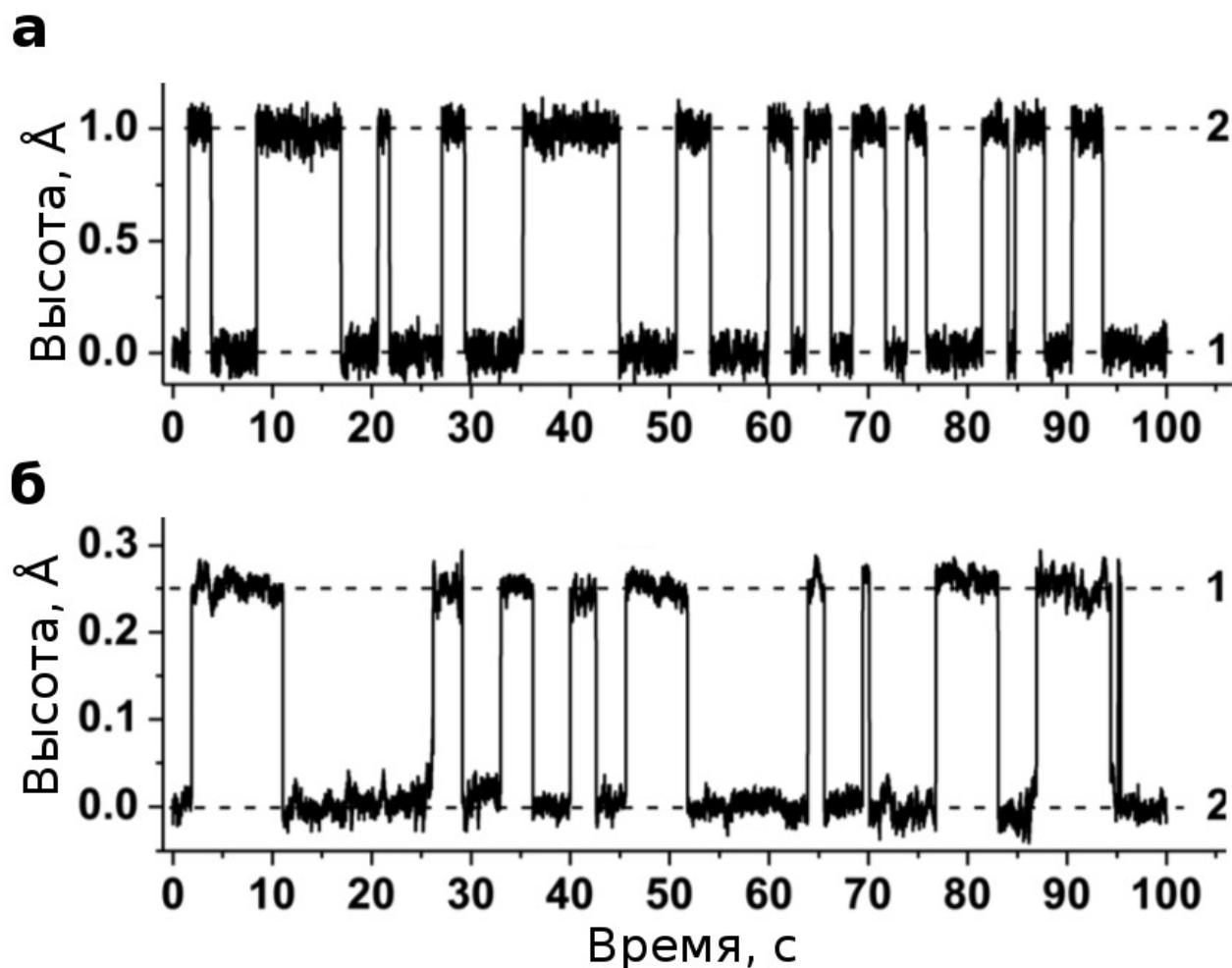


Рисунок 6.3. Зависимость расстояния игла СТМ – поверхность образца для переключающейся молекулы C_{60} . а: $V = 1.0$ В. б: $V = -1.9$ В. Наблюдается переключение молекулы между двумя состояниями (пунктирные линии), соответствующие электрически нейтральному состоянию и отрицательно заряженным состоянием.

Расстояние игла-поверхность изменялось примерно на 1 Å в течение наблюдения за молекулой при величине напряжения смещения равной 1.0 В (рисунок 6.3 (а)). Такое поведение не может быть объяснено изменением

ориентации молекулы относительно подложки или вызванными C_{60} перестроениями подложки [80-87]. Если, к примеру, молекулы C_{60} вызывают перестановки в подложке — количество светлых молекул должно сохраняться в течение времени, как в случае с C_{60} на поверхности Au(111) [80]. Тем не менее, в данном случае молекулы переключаются хаотично. Так как переключение C_{60} наблюдалось по всей поверхности образца и не было ограничено лишь одной областью — можно заключить, что это явление не может служить причиной влияния дефектов плёнки либо подложки.

Предполагается, что это «приподнятое» над поверхностью подложки положение молекул C_{60} вызвано зарядом молекулы, который, в свою очередь, вызван изменением локальной плотности электронных состояний и, следовательно, изменением туннельного тока. Используя расчёты в рамках теории функционала плотности было обнаружено, что два различных состояния молекулы C_{60} на подложке $WO_2/W(110)$ могут соответствовать:

- а) электрически нейтральному состоянию молекулы C_{60} (тёмное состояние на рисунке 6.2 (а));
- б) отрицательно заряженному состоянию молекулы C_{60} , которая приняла электрон (светлое состояние).

Было замечено, что в большинстве случаев переключение между нейтральным состоянием и отрицательно заряженным соответствует изменению ориентации молекулы относительно подложки. Кроме того, в более редких случаях наблюдалось переключение между более чем двумя состояниями.

Предположительно отрицательно заряженное состояние C_{60} вызывается принятием электрона с иглы СТМ во время сканирования либо с подложки в зависимости от направления тока. Это предположение основано на том факте, что процесс переключения молекулы в заряженное состояние происходит непрерывно, пока игла СТМ находится над этой молекулой при приложенном напряжении (рисунок 6.3). Вращению молекулы соответствует переключение молекулы в нейтральное состояние, то есть когда заряженная молекула меняет

свою ориентацию относительно подложки — происходит перенос заряда на подложку либо на соседние молекулы.

Схожий процесс переноса заряда наблюдался в статье J. Repp [88] в системе атомов золота, адсорбированных двух- и трёхслойными структурами NaCl на поверхности Cu(111) Cu(110). В случае, когда игла СТМ располагалась над атомом золота и при приложении напряжения — атом мог переключаться между нейтральным и отрицательно заряженным состоянием. Оба состояния стабильны из-за низкой подвижности атомов золота при температуре эксперимента (5 – 60 K), а также из-за слабой связи атомов с подложкой из-за прослойки NaCl [88].

В статье Swart, Sonleitner [89] было показано, что существует возможность изменять заряд молекул схожим образом. СТМ эксперименты проводились при температурах ниже 10 K. В ходе экспериментов было обнаружено, что отдельные молекулы фталоцианина меди, расположенные на поверхности NaCl/Cu(111), могут быть отрицательно заряжены путём приложения импульсов низкого напряжения.

На рисунке 6.4 приведено изображение плотности состояний, рассчитанное для двух различных молекул — нейтральной молекулы C_{60} и отрицательно заряженной C_{60}^- , имеющих **h-h** и **h-p** ориентации соответственно.

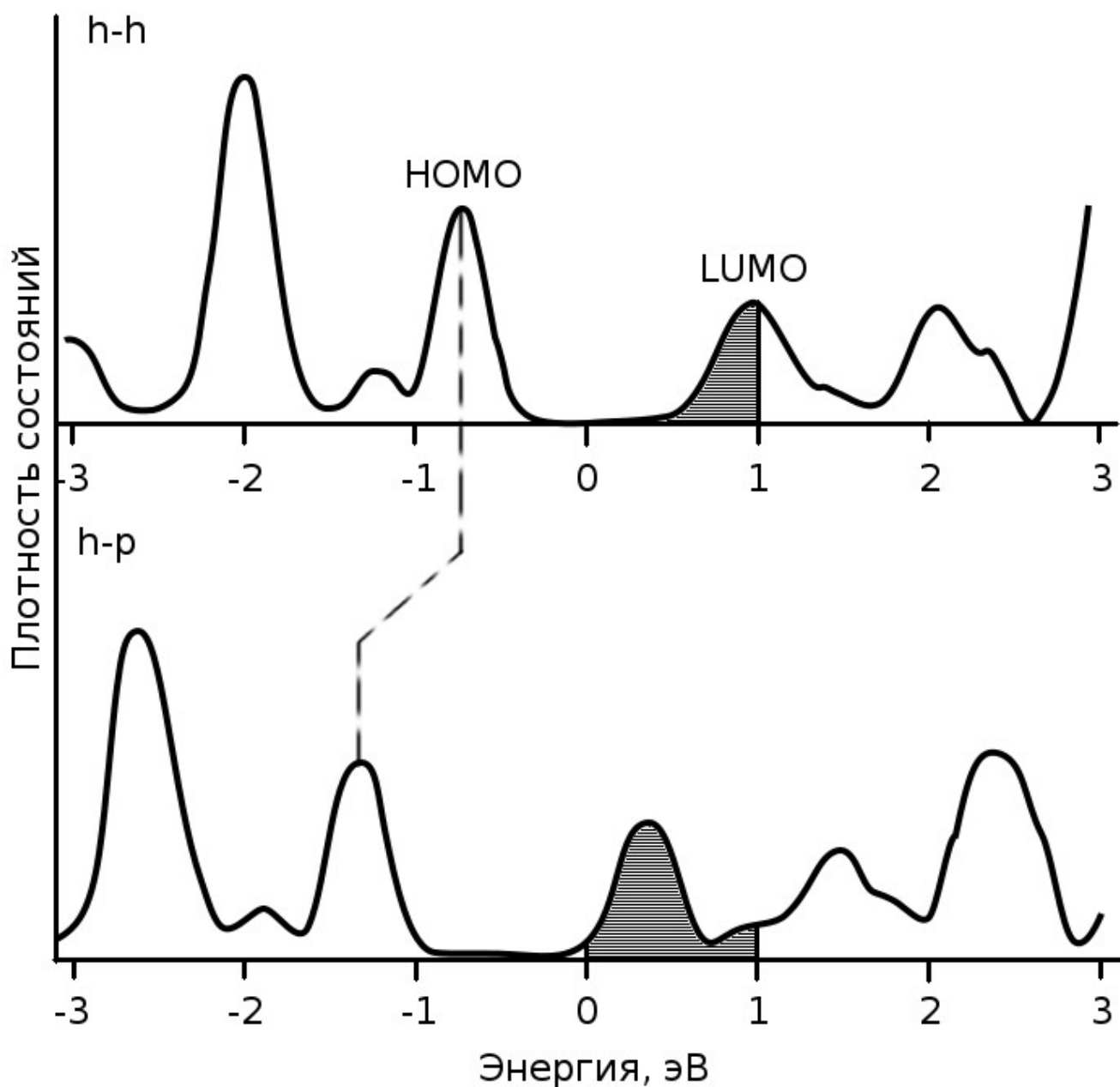


Рисунок 6.4. Плотность состояний молекулы C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$ в двух различных состояниях: C_{60}^- (**h-p** ориентация, яркое изображение при 1.0 В) и C_{60} (**h-h** ориентация, тёмное изображение при 1.0 В). Выделенные области указывают молекулярные состояния, вовлеченные в туннелирование при приложении напряжения 1.0 В. Пунктирная линия показывает сдвиг плотности состояний относительно энергии Ферми ($E = 0$ эВ) при добавлении одного электрона к молекуле C_{60} . НОМО - высшая занятая электронами молекулярная орбиталь, LUMO - низшая свободная молекулярная орбиталь.

Добавление электрона к нейтральной молекуле C_{60} вносит изменения в

электронную плотность состояний. В результате этого происходит смещение плотности состояний C_{60} по отношению к энергии Ферми. Расчёты были выполнены при помощи программного пакета Vienna Ab initio Simulation Package (VASP).

На рисунке 6.4 в выделенной области представлены состояния, вовлечённые в туннелирование при приложении напряжения к образцу в 1.0 В. Это смещение приводит к разности высот величиной 1.0 Å в разных состояниях молекулы на сечении СТМ изображений, что согласуется с изменением расстояния игла СТМ — поверхность образца (рисунок 6.3 (а)).

Из-за различий в плотности состояний для C_{60}^- и C_{60} (рисунок 6.4) предполагается, что разность высот ΔZ должна зависеть от значения напряжения смещения. Действительно, при значениях напряжения смещения более чем 1.5 В (или ниже, чем -1.5 В), наблюдаемая разница высот между молекулами в разных состояниях была существенно меньше. Увеличение величины прикладываемого напряжения уменьшало разницу между плотностями состояний для разных ориентаций молекулы C_{60} , характеризуемыми зарядом молекулы и её ориентацией.

Расстояние «игла СТМ — поверхность образца» изменялась лишь на 0.25 Å в течении наблюдения за молекулой C_{60} при приложении напряжения смещения -1.9 В (рисунок 6.3).

В режиме постоянного тока разницу высот ΔZ между C_{60} и C_{60}^- можно представить следующим образом:

$$\Delta Z = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{\int_0^{V_b} g_b(\epsilon) g_t(\epsilon) d\epsilon}{\int_0^{V_b} g_n(\epsilon) g_t(\epsilon) d\epsilon} \right), \quad (6.1)$$

где $g_b(\epsilon)$ и $g_n(\epsilon)$ — плотности состояний C_{60}^- и C_{60} соответственно. $g_t(\epsilon)$ — плотность состояний иглы СТМ, $k = 2 \text{ A}^{-1}$ [52]. Предполагая, что плотность состояний монокристалла W(100), из которого была получена игла СТМ, постоянна вблизи энергии Ферми [90, 91], и, используя выражение (6.1), было

рассчитано значение ΔZ между C_{60}^- (**h-p** ориентация) и C_{60} (**h-h** ориентация) на поверхности $WO_2/W(110)$ в зависимости от приложенного напряжения V_b . Расчётная зависимость $\Delta Z(V_b)$ представлена на рисунке 6.5 в виде сплошной линии. Данные, представленные на рисунке 6.5, указывают на то, что большие значения ΔZ , которые не возможны с позиции геометрического вращения молекул C_{60} на подложке, и сама зависимость ΔZ от напряжения могут быть объяснены только с позиции различных зарядовых состояний молекулы C_{60} на поверхности подложки.

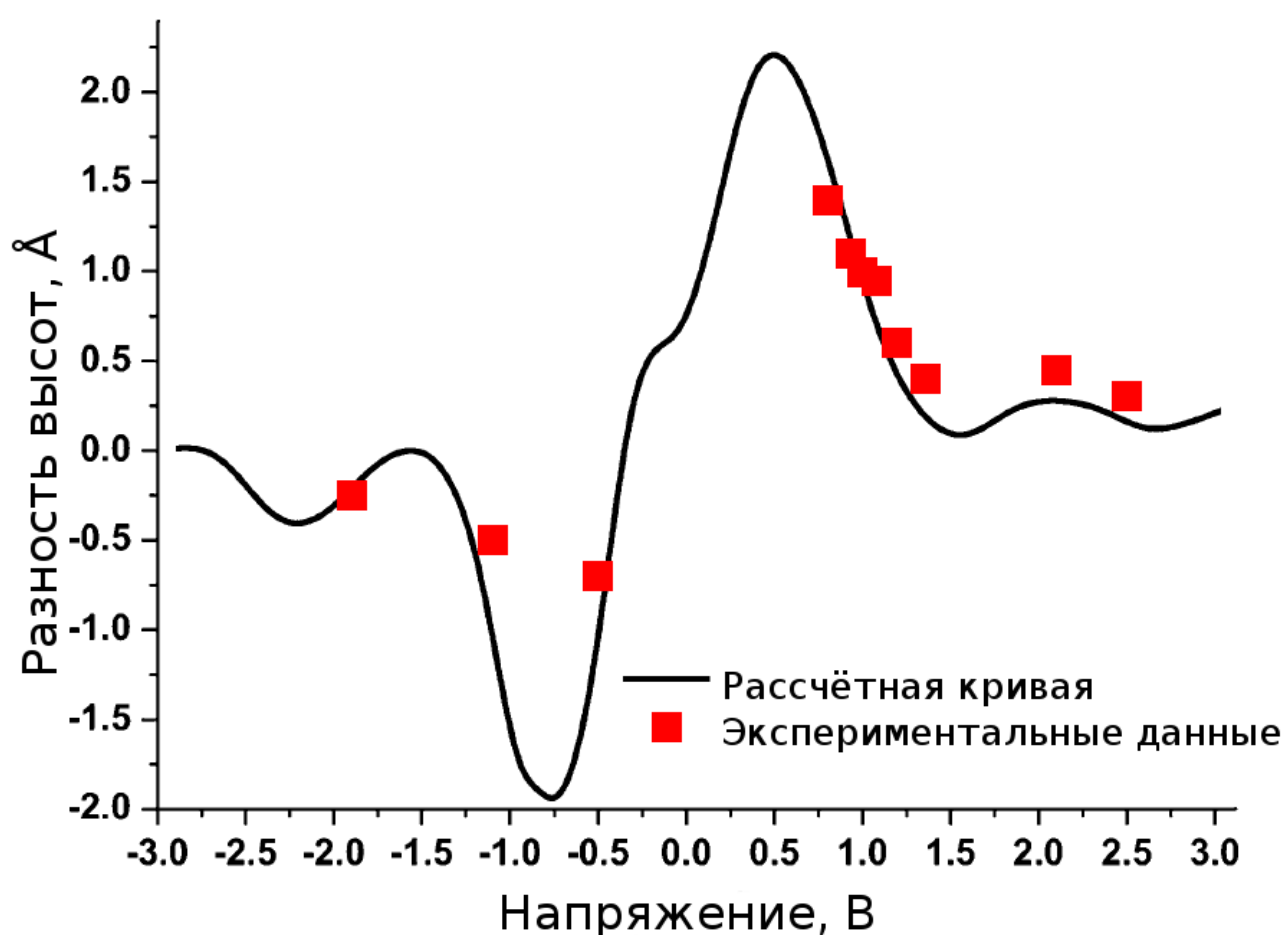


Рисунок 6.5. Разность высот ΔZ между C_{60}^- (**h-p** ориентация) и C_{60} (**h-h** ориентация) на поверхности $WO_2/W(110)$. Сплошная линия — расчётная кривая, точки — экспериментально наблюдаемые значения ΔZ .

Эти наблюдения находятся в согласии с результатами [39], полученными в

ходе низкотемпературного исследования легирования C_{60} атомами К на поверхности Ag (001). Авторами было обнаружено, что в среднем 0.6 электронов переносятся на молекулу C_{60} с каждого атома К. Они наблюдали лишь небольшую разницу в видимом размере между C_{60} и K_4C_{60} при сканировании при значении напряжения 2.0 В. При таком значении напряжения количество орбиталей, задействованных в туннелировании, не меняется при переходе от C_{60} к K_4C_{60} [87]. Тем не менее, изображение, полученное в режиме V-модуляции при 1.25 В и 50 пА, было гораздо ярче для K_4C_{60} , где в среднем примерно 2.4 электрона были перенесены на C_{60} .

Целесообразно предположить, что процесс переноса электрона зависит от смены ориентации молекулы C_{60} . Основываясь на полученных наблюдениях, был предложен следующий механизм переключения молекул C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$. Когда молекула находится в электрически нейтральном состоянии, располагаясь **h-h** связью к поверхности подложки, четыре **h-p** связи располагаются на нижней и верхней части молекулы вокруг **h-h** связи C_{60} вследствие её симметрии. Из-за термического возбуждения молекул, одна из этих **h-p** связей может сдвинуться ближе к поверхности подложки, или острию иглы и принять электрон. Отрицательно заряженная таким способом молекула прикрепляется к поверхности подложки **h-p** связью.

Тонкая плёнка WO_2 уменьшает взаимодействие C_{60} и $W(110)$, что позволяет молекуле C_{60} некоторое время оставаться в заряженном состоянии. Тем не менее, каждая молекула, которая подвержена переключению, окружена шестью соседними молекулами и взаимодействует с ними силами Ван-дер-Ваальса. Эти взаимодействия могут приводить к передвижению или потере электрона. Эта упрощённое объяснение показывает связь между зарядом молекулы C_{60} и её вращением на поверхности подложки.

Выводы по главе.

Использование результатов СТМ экспериментов и расчётов в рамках теории функционала плотности показало, что молекулы C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$ переключаются между нейтральным состоянием и отрицательно заряженным. Заряд молекулы C_{60} вызывает изменения в локальной плотности электронных состояний и, соответственно, изменения в туннельном токе.

Состояние молекулы C_{60}^- вызывается принятием туннелирующего электрона с острия иглы СТМ или из подложки в зависимости от прикладываемого напряжения. Было обнаружено, что движение молекул сопровождается переходом молекулы из одного зарядового состояния в другое. Результаты проливают свет на переключение молекул C_{60} между различными состояниями, наблюдаемыми на изображениях тонких плёнок, и предоставляют важную информацию для разработки в дальнейшем молекулярных приборов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей диссертации подробно приведены результаты исследований свойств монослойных плёнок фуллерена C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$ средствами сканирующей туннельной микроскопии / спектроскопии.

Основные результаты, полученные в рамках диссертационной работы:

1. Исследована динамика вращения молекул C_{60} в монослойной плёнке выращенной на поверхности $WO_2/W(110)$. Вблизи температуры вращательного фазового перехода проявляются корреляции либронных колебаний молекул, что, в свою очередь, приводит к образованию кластеров молекул обладающих большой амплитудой либронных колебаний.

2. Определено расстояние по энергии ϵ между ближайшими минимумами энергии молекул C_{60} (30 мэВ) в зависимости от её ориентации и высота потенциального барьера между ними (610 мэВ).

3. Показано, что получаемые в ходе сканирования туннельным микроскопом изображения периодических рядов и канавок подложки обусловлены электронной структурой $WO_2/W(110)$, а не топографией поверхности образца.

4. Обнаружено, что двумерные домены плёнки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$ имеют две приоритетные ориентации относительно кристаллографических направлений подложки. В местах контакта разных доменов наблюдаются малоугловые границы, которые могут быть представлены в виде последовательности диполей дисклинаций.

5. Разработана упрощённая модель взаимодействия молекулы C_{60} с подложкой, которая хорошо описывает наличие двух предпочтительных ориентаций плёнки C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$.

6. Обнаружено, что вблизи дефектов кристаллической решётки плёнки C_{60} на

границе двух разно ориентированных доменов наблюдается «замораживание» вращательной степени свободы индивидуальных молекул C_{60} даже при температуре выше температуры фазового вращательного перехода. Показано, что «замораживание» вращательной степени свободы происходит в областях повышенного эффективного давления.

7. Обнаружены корреляции между переключением молекулы C_{60} на поверхности $WO_2/W(110)$ из электрически нейтрального в отрицательно заряженное состояние и изменением её ориентации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Osawa, E. Superaromaticity / E. Osawa // *Kagaku*. – 1970. – V. 25. – P. 854–863.
2. Schultz, H.P. Topological Organic Chemistry. Polyhedranes and Prismanes / H.P. Shultz // *Journal of Organic Chemistry*. – 1965. – V. 30. – I. 5. – P. 1361–1364.
3. Haymet, A.D.J. Footballene - a theoretical prediction for the stable, truncated icosahedral molecule C-60 / A.D.J. Haymet // *Journal of American Chemical Society*. – 1996. – V. 108. – I. 2. – P. 319–321.
4. Ioshida, Z. Aromaticity / Z. Ioshida, E. Osawa // *Kagaku*. – 1971. – V. 22. – P. 174–178.
5. Станкевич, И.В. Структурная химия кристаллического углерода: геометрия, стабильность, электронный спектр / И.В. Станкевич, М.В. Никеров, Д.А. Бочвар // *Успехи химии*. – 1984. – Т. 53. – С. 640.
6. Davidson, R.A. Spectral analysis of graphs by cyclic automorphism subgroups / R.A. Davidson // *Theoretica Chimica Acta*. – 1984. – V. 58. – P. 193-231.
7. Бочвар, Д.А. О гипотетических системах: карбодекаэдре, s-икосаэдрани и карбо-s-икосаэдре / Д.А. Бочвар, Е. Г. Гальперн // *Доклады Академии Наук СССР. Химия*. – 1973. – Т. 209. – № 3. – С. 610.
8. Kroto, H. C₆₀: Buckminsterfullerene / H. Kroto, J. Heath, S. O'Brien, R. Curl, R. Smalley // *Nature*. – 1985. – 318. – I. 6042. – P. 162–163.
9. W. Kratschmer, L. Lamb, K. Foristopoulos, D. Huffman, Solid C₆₀: A new form of carbon, *Nature*. – 1990. – V. 347. – I. 6291. – P. 354–358.
10. Diederich, F. Beyond C₆₀: The higher fullerenes / F. Diederich, R.L. Whetten // *Accounts of Chemical Research*. – 1992. – V. 25. – I. 3. – P. 119–126.
11. Bhushan, B. A scanning-tunneling-microscopy study of fullerene films / B. Bhushan, J. Ruan, B.K. Gupta // *Journal of Physics D*. – 1993. – V. 26. – I. 8. – P. 1319–1322.

12. Гинзбург, Б.М. Влияние фуллерена C_{60} на изнашивание металлов при фреттинге / Б.М. Гинзбург, В.А. Красный, Ю.П. Козырев, В.П. Булатов // Письма в ЖТФ. – 1997. – Т. 23. – №15. – С. 1–6.
13. Сидоров, Л.Н. Химия фуллеренов / Л.Н. Сидоров, Ю.А. Макеев // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – С. 21.
14. Baati, T. The prolongation of the lifespan of rats by repeated oral administration of C_{60} fullerene / T. Baati, F. Bourasset, N. Gharbi, L. Njim, M. Abderrabba, A. Kerkeni, H. Szwarc, F. Moussa, Biomaterials. – V. 33. – I. 19. – P. 4936–4946.
15. Cong, W. Evaluation of the influence of fulleranol on aging and stress resistance using *Caenorhabditis elegans* / W. Cong, P. Wang, Y. Qu, J. Tang, R. Bai, Y. Zhao, C. Chen, X. Bi. – Biomaterials. – 2015. – V. 42. – P. 78–86.
16. Hebard, A.F. Buckminsterfullerene / A.F. Hebard // Annual Review of Materials Science. – 1993. – V. 23. – P. 159.
17. Sussmann, R.S. CVD diamond for electronic devices and sensors / R.S. Sussmann – West Sussex : Wiley, 2009. – 596 p.
18. Requeiro, M.N. Crushing C_{60} to diamond at room temperature / M.N. Requeiro, P. Monceau, J.-L. Hodeau // Nature. – 1992. – V. 355. – I. 6357. – P. 237.
19. Slanina, Z. Quantum-chemically supported vibrational analysis of giant molecules - the C_{60} - and C_{70} clusters / Z. Slanina, J.M. Rudzinski, M. Togasi, E. Osawa // Journal of molecular structure: THEOCHEM. – 1989. – V. 61. – P. 169–176.
20. Ajie, H. Characterization of the soluble all-carbon molecules C_{60} and C_{70} / H. Ajie, M. Alvarez, S.J. Anz et al. // The Journal of Physical Chemistry. – 1990. – V. 94. – I. 24. – P. 8630–8633.
21. Saito, S. Cohesive mechanism and energy-bands of solid C_{60} / S. Saito, A. Oshiyama // Physical Review Letters. – 1991. – V. 66. – I. 20. – P. 2637–2640.
22. Wang, X.-D. Fullerenes on metal and semiconductor surfaces: scanning tunneling microscopy studies / X.-D. Wang, T. Hashizume, T. Sakurai // Modern Physics Letters B. – 1994. – V. 8. – P. 1597.

23. Wada, Y. Prospects and Problems of Single Molecule Information Devices / Y. Wada, M. Tsukada, M. Fujihira et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – V. 39. – P. 3835–3849
24. Setten van, E. Imaging performance and challenges of 10nm and 7nm Logic nodes with 0.33 NA EUV / E. van Setten, G. Schiffelers, E. Psara, D. Oorschot, N. Davydova, J. Finders, L. Depre, V. Farys // *Proc. SPIE*. – 2014. – V. 9231. – 923108-2.
25. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки и их эмиссионные свойства / А.В. Елецкий // *Успехи физических наук*. – 2002. – Т. 172. – С. 401–438.
26. Franklin, A.D. Sub-10 nm Carbon Nanotube Transistor / A.D. Franklin, M.L. Shu-Jen, G.S. Tulevski et al. // *Nano Letters*. – 2012. – V. 12. – I. 2. – P. 758–762.
27. Kreupl, F. Electronics: The carbon-nanotube computer has arrived / F. Kreupl // *Nature*. – 2013. – V. 501. – P. 495–496.
28. Rafailov, P. Rotation-vibrational dynamics of solid C-60: A Raman study / P. Rafailov, V. Hadjiev, A. Goñi et al. // *Physical Review B*. – 1999. – V. 60. – P. 13351–13354.
29. Liang, Q. Effect of C-60 molecular rotation on nanotribology / Q. Liang, O. Tsui, Y. Xu et al. // *Physical Review Letters*. – 2003. – V. 90. – P. 146102.
30. Li, Q. Frictional ageing from interfacial bonding and the origins of rate and state friction / Q. Li, T. E. Tullis, D. Goldsby et al. // *Nature*. – 2011. – V. 480. – P. 234.
31. Bozhko, S.I. Rotational transitions in a C-60 monolayer on the WO₂/W(110) surface / S.I. Bozhko, S.A. Krasnikov, O. Lübben, B.E. Murphy, K. Radican, V.N. Semenov, Han-Chun Wu, B. Bulfin, I.V. Shvets // *Physical Review B*. – 2011. – V. 84. – P. 195412.
32. Yoneda, Y. Phase transitions of C-60 thin films grown by molecular beam epitaxy / Y. Yoneda, K. Sakaue, T. Terauchi // *Journal of physics-condensed matter*. – 1997. – V. 9. – I. 14. – P. 2851–2857.
33. Heyney, P.A. Orientational Ordering Transition in Solid C-60 / P.A. Heyney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.A. Romanow, A.M. Denenstein, J.P. McCauley,

- A.B. Smith, D.E. Cox // *Physical Review Letters*. – 1991. – V. 66. – P. 2911.
34. Tse, J.S. Phase transitions in solid C₆₀ / J.S. Tse, D.D. King, D.A. Wilkinson, Y.P. Handa // *Chemical Physics Letters*. – 1991. – V. 183. – I. 5. – P. 387–390
 35. Johnson, R. C-60 rotation in the solid-state - dynamics of a faceted spherical top / R. Johnson, C. Yannoni, H. Dorn // *Science*. – 1992. – V. 255. – P. 1235–1238.
 36. David, W. Crystal-structure and bonding of ordered C60 / W. David, R. Ibberson, J. Matthewman et al. // *Nature*. – 1991. – V. 353. – P. 147–149.
 37. David, W. Structural phase-transitions in the fullerene C-60 / W. David, R. Ibberson, T. Dennis et al. // *Europhysics Letters*. – 1992. – V. 18. – I. 3. – P. 219–225.
 38. Moret, R. Structures, phase transitions and orientational properties of the C-60 monomer and polymers / R. Moret // *Acta Crystallographica A*. – 2005. – V. 61. – P. 62–76.
 39. Passerone, D. Surface rotational disordering in crystalline C-60 / D. Passerone, E. Tosatti // *Surface Review and Letters*. – 1997. – V. 4. – I. 5. – P. 859 –861.
 40. Laforge, C. Two-stage rotational disordering of a molecular crystal surface: C-60 / C. Laforge, D. Passerone, A. Harris et al. // *Physical Review Letters*. – 2001. – V. 87. – P. 085503.
 41. Heyney, P.A. Orientational Ordering Transition in Solid C-60 / P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.A. Romanow, A.M. Denenstien, J.P. McCauley, A.B. Smith, D.E. Cox // *Physical Review Letters*. – 1991. – V. 66. – P. 2911.
 42. Tse, J.S. Phase transitions in solid C₆₀ / J.S. Tse, D.D. King, D.A. Wilkinson, Y.P. Handa // *Chemical Physics Letters*. – 1991. – V. 183. – I. 5. – P. 387–390.
 43. Radican, K. Oxidation of W(110) studied by LEED and STM / K. Radican, S.I. Bozhko, Sundar-Raja Vadapoo, S. Ulucan, Han-Chun Wu, A. McCoy, I.V. Shvets // *Surface Science*. – 2010. – V. 604. – I. 19-20. – P. 1548–1551.
 44. Krasnikov, S. A. Self-limited growth of triangular PtO₂ nanoclusters on the Pt(111) surface / S. A. Krasnikov, S. Murphy, N. Berdunov, A. P.McCoy, K. Radican, I.V. Shvets // *Nanotechnology*. – 2010. – V. 21. – 335301.
 45. Radican, K. Studies of the periodic faceting of epitaxial molybdenum oxide

- grown on Mo(110) / K. Radican, N. Berdunov, I.V. Shvets // Physical Review B. – 2008. – V. 77. – P. 085417.
46. Krasnikov, S.A. Self-assembly and ordering of C₆₀ on the WO₂/W(110) surface / S.A. Krasnikov, S.I. Bozhko, K. Radican, O. Lübben, B.E. Murphy, Sundar-Raja Vadapoo, Han-Chun Wu, Mohamed Abid, V.N. Semenov, I.V. Shvets // Nano Research. – 2011. – V. 4. – P. 194–203.
47. Gruzdnov D.V. Dim C₆₀ fullerenes on Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ – Ag surface / D.V. Gruzdnov, A.V. Matetskiy, L.V. Bondarenko, A.V. Zotov, A.A. Saranin, J.P. Chou, C.M. Wei, Y.L. Wang // Surface Science. – 2013. – V. 612. – P. 31–36.
48. Tsuchie, K. Structure of C₆₀ layers on the Si(111)- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ –Ag surface / K. Tsuchie, T. Nagao, S. Hasegawa // Physical Review B. – 1999. – V. 60. – P. 11131.
49. Graivoronska K. O. Detailed study of defects in thin fullerite films / K.O. Graivoronska, M. Klimenkov, Yu. M. Solonin, S.A. Nepijko, G. Schonhense // Cryst. Res. Technol. – 2012. – V. 47. – P. 1255–1268.
50. Park H. Nanomechanical oscillations in a single-C₆₀ transistor / H. Park, J. Park, A.K.L. Lim, E.H. Anderson, A.P. Alivisatos, P.L. McEuen // Nature. – 2000. – V. 407. – P. 57–60.
51. Binning G. Scanning tunneling microscopy / G. Binning, H. Rohrer // IBM Journal of Research and Development. – 1986. – V. 30. – P. 355–369.
52. Chen, J. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy / J. Chen. – New York : Oxford University Press, 2008. – 471 p.
53. Simmons, J.G. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film / J.G. Simmons // Journal of Applied Physics. – 1963. – V. 34. – P. 1793.
54. Оура, К. Введение в физику поверхности / К. Оура, В.Г. Лифшиц, А.А. Саранин, А.В. Зотов, М. Катаяма. – Москва : Наука, 2006. – 490 с.
55. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород, 2004 г. – 110 с.
56. Besocke, K. An easily operable scanning tunneling microscope / K. Besocke //

Surface Science. – 1987. – V. 181. – P. 145–153.

57. Schulz, R.R. Beetle-like scanning tunneling microscope for ultrahigh-vacuum and low-temperature applications / R.R. Schulz, C. Rossel // Review of Scientific Instruments. – 1994. – V. 65. – I. 6. – P. 1918–1922.

58. Божко С.И. Исследование процесса получения совершенных монокристаллов вольфрама / С.И. Божко, В.В. Бойко, В.Г. Глебовский, В.Н. Семёнов, И.А. Смирнова, О. Лысенко // Перспективные материалы. – 2008. – С. 206.

59. Chaika, A.N. Fabrication of [001]-oriented tungsten tips for high resolution scanning tunneling microscopy / A.N. Chaika, N.N. Orlova, V.N. Semenov, E.Yu. Postnova, S.A. Krasnikov, M.G. Lazarev, S.V. Chekmazov, V.Yu. Aristov, V.G. Glebovsky, S.I. Bozhko, I.V. Shvets // Scientific Reports. – 2014. – V. 4. – P. 3742.

60. Johnson K.E. Effects of adsorption site and surface stress on ordered structures of oxygen adsorbed on W(110) / K. E. Johnson, R. J. Wilson, S. Chiang // Physical Review Letters. – 1993. – V. 71. – P.1055

61. Volterra, V. *Sur l'équilibre des corps élastiques multiplement connexes* / V. Volterra // Annales scientifiques de l'École normale supérieure. – 1907. – V. 24. – Sup. 3. – P. 401–517.

62. Beausir, B. Disclination densities from EBSD orientation mapping / B. Beausir, C. Fressengeas // International Journal of Solids and Structures. – 2013. – V. 50. – P. 137–146.

63. Wu, J. Grain misorientation and grain-boundary rotation dependent mechanical properties in polycrystalline grapheme / J. Wu, Y. Wei // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2013. – V. 61. – P. 1421–1432.

64. Fressengeas, C. An elasto-plastic theory of dislocation and disclination fields / C. Fressengeas, V. Taupin, L. Capolungo // International Journal of Solids and Structures. – 2011. – V. 48. – P. 3499.

65. Varadhan, S. Dislocation transport using an explit Galerkin/least-squares formulation / S. Varadhan, A.J. Beaudoin, A. Acharya, C. Fressengeas // Modelling and

- Simulation of Material Science and Engineering. – 2006. – V. 14. – I. 7. – P. 1245–1270.
66. Kobelev, N.P. Temperature dependence of elastic moduli for solid C-60 / N.P. Kobelev, R.K. Nikolaev, N.S. Sidorov, Ya.M. Soifer // Physics of the Solid State. – 2001. – V. 43. – P. 2262.
67. Andersson, O. Thermal conductivity of C-60 at pressures up to 1 GPa and temperatures in the 50-300 K range / O. Andersson, A. Soldatov, B. Sundqvist // Physical Review B. – 1996. – V. 54. – P. 3093.
68. Lundin, A. Compressibility of C-60 in the temperature range 150-335 K up to a pressure of 1 GPa / A. Lundin, B. Sundqvist // Physical Review B. – 1996. – V. 53. – P. 8329–8336.
69. Samara, G.A. Effects of pressure and ambient species on the orientational ordering in solid C60 / G.A. Samara, L.V. Hansen, R.A. Assink, B. Morosin, J.E. Schirber, D. Loy // Physical Review B. – 1993. – V. 47. – P. 4756–4764.
70. Владимиров, В.И. Дискликации в кристаллах / В.И. Владимиров, А.Е. Романов. – Ленинград : Наука, 1986. – 224с.
71. Jin, Z. H. Melting Mechanisms at the Limit of Superheating / Z. H. Jin, P. Gumbsch, K. Lu, E. Ma / Physical Review Letters. – 2001. – V. 87. – P. 055703.
72. Lindemann, F.A. The calculation of molecular vibration frequencies / F.A.Lindemann // Physikalische Zeitschrift. – 1910. – V. 11. – P. 609.
73. Papon, P. The Physics of Phase Transitions. Concepts and Applications / P. Papon, J. Leblond, P. Meijer. – Berlin-Heidelberg : Springer-Verlag, 2006. – 410 p.
74. Handbook of Nanophysics : Clusters and Fullerenes / ed. by K. D. Sattler. – CRS Press, Boca Raton-London-New York, 2011. – 731p.
75. Girifalco, L. Interaction potential for C-60 molecules / L. Girifalco // The Journal of Physical Chemistry. – 1991. – V. 95. – I. 14. – P. 5370–5371.
76. Girifalco, L. Molecular-properties of C-60 in the gas and solid-phases / L. Girifalco // The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – V. 96. – I. 2. – P. 858–861.
77. Neel, N. Conductance of oriented C-60 molecules / N. Neel, J. Kroger, L. Limot et al. // Nano Letters. – 2008. – V. 8. – I. 5. – P. 1291–1295.

78. Houselt van, A. Colloquium: Time-resolved scanning tunneling microscopy / A. van Houselt, H. Zandvliet // Review of Modern Physics. – 2010. – V. 82. – P. 1593–1605.
79. Lu, J.P. Ground-state and phase-transitions in solid C-60 / J.P. Lu, X.-P. Li, R.M. Martin // Physical Review Letters. – 1992. – V. 68. – P. 1551–1554.
80. Gardener, J.A. Scanning tunneling microscopy studies of C-60 monolayers on Au(111) / J.A. Gardener, G.A.D. Briggs, M.R. Castell // Physical Review B. – 2009. – V. 80. – I. 23. – P. 235434.
81. Hsu, C.-L. Aperiodic incommensurate phase of a C-60 monolayer on Ag(100) // C.-L. Hsu, W.W. Pai // Physical Review B. – 2003. – V. 68. – P. 245414.
82. Grobis, M. Local electronic properties of a molecular monolayer: C-60 on Ag(001) / M. Grobis, X. Lu, M.F. Crommie // Physical Review B. – 2002. – V. 66. – P. 161408.
83. Schull, G. Spatially resolved conductance of oriented C(60) / G.. Schull, N. Neel, M. Becker, J. Kroger, R. Berndt // New Journal of Physics. – 2008. – V. 10. – P. 065012.
84. Schull, G. Orientationally ordered (7x7) superstructure of C(60) on au(111) / G. Schull, R. Berndt // Physical Review Letters. – 2007. – V. 99. – P. 226105.
85. Pai, W.W. Structural relaxation of adlayers in the presence of adsorbate-induced reconstruction: C-60/Cu(111) / W.W. Pai, C.-L. Hsu, M.C. Lin, K.C. Lin, T.B. Tang // Physical Review B. – 2004. – V. 69. – P. 125405.
86. Abel, M. Scanning tunneling microscopy and x-ray photoelectron diffraction investigation of C-60 films on Cu(100) / M. Abel, A. Dmitriev, R. Fasel, N. Lin, J.V. Barth, K. Kern // Physical Review B. – 2003. – V. 67. – P. 245407.
87. Weckesser, J. Binding and ordering of C-60 on Pd(110): Investigations at the local and mesoscopic scale / J. Weckesser, C. Cepek, R. Fasel, J.V. Barth, F. Baumberger, T. Greber, K. Kern // Journal of the Chemical Physics. – 2001. – V. 115. – P. 9001.
88. Repp, J. Controlling the charge state of individual gold adatoms / J. Repp, G. Meyer, F.E. Olsson, M. Persson // Science. – 2004. – V. 305. – P. 493–495.

89. Swart, I. Charge State Control of Molecules Reveals Modification of the Tunneling Barrier with Intramolecular Contrast / I. Swart, T. Sonleitner, J. Repp // Nano Letters. – 2011. – V. 11. – P. 1580.
90. Chaika, A.N. High resolution STM imaging with oriented single crystalline tips / A.N. Chaika, S.S. Nazin, V.N. Semenov, N.N. Orlova, S.I. Bozhko, O. Lübben, S.A. Krasnikov, K. Radican, I.V. Shvets // Applied Surface Science. – 2013. – V. 267. – P. 219–223.
91. Chaika, A.N. Selecting the tip electron orbital for scanning tunneling microscopy imaging with sub-Angström lateral resolution / A.N. Chaika, S.S. Nazin, V.N. Semenov, S.I. Bozhko, O. Lübben, S.A. Krasnikov, K. Radican, I.V. Shvets // Europhysics Letters. – 2010. – V. 92. – P. 46003.