

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОРИЕНТАЦИИ АДсорБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ $C_{60}$ С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА ФОКУСИРОВКИ ОТРАЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ

© М.В. Гомоюнова, И.И. Пронин, Н.С. Фараджеев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 23 февраля 1996 г.)

Исследована ориентация адсорбированных молекул  $C_{60}$  на поверхности  $Mo(100)$ . С этой целью использован новый дифракционный метод, основанный на измерении полных пространственных распределений квазиупругорассеянных электронов средней энергии и сопоставлении полученных данных с результатами модельных расчетов. Показано, что разностная дифракционная картина, полученная путем вычитания из картины для кристалла с исследуемым адсорбционным покрытием аналогичной картины для исходного кристалла с чистой поверхностью, обнаруживает четкие максимумы, свидетельствующие о постоянстве ориентации адсорбированных молекул при комнатной температуре. Это означает, что между фуллереном и поверхностью молибдена возникает сильная связь, которая замораживает вращение молекул. Удовлетворительное согласие расчетов и эксперимента получено для структурной модели, в которой к поверхности обращен один из шестиугольников молекулы, две стороны которого параллельны кристаллографическому направлению  $\langle 100 \rangle$  поверхности кристалла.

Новая молекулярная форма углерода —  $C_{60}$  — интенсивно исследуется в различных ее модификациях: в газовой фазе, в твердотельном состоянии (фуллериты) и при интеркалировании его атомами щелочных, щелочно-земельных и других металлов (фуллериды) [1]. Последнее время внимание исследователей привлечено также к изучению молекул  $C_{60}$ , адсорбированных на поверхности различных твердых тел. Основные вопросы, связанные с проблемой адсорбции, касаются природы взаимодействий молекул с поверхностью подложки и структуры формирующихся слоев  $C_{60}$ . Понимание этих вопросов необходимо при выращивании пленок фуллеритов, при создании новых фуллереносодержащих материалов и при формировании различных твердотельных структур на основе фуллеренов. Широкое распространение в этих исследованиях получили методы сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). В частности, обнаружение внутримолекулярной структуры в СТМ-изображениях молекул  $C_{60}$ , адсорбированных на поверхности благородных металлов (Au [2,3], Ag [2], Cu [4]) и полупроводников (Si [5]), позволило установить, что адсорбированные на поверхности этих тел молекулы не вращаются и могут быть по-разному ориентированы относительно подложки. Прямых же экспериментов, доказывающих возможность существования различных ориентаций молекул  $C_{60}$  для разных граней, не было вплоть до самого последнего времени [6]. Между

тем хорошо известно, что в фуллеритах, в которых межмолекулярное взаимодействие осуществляется силами Ван-дер-Ваальса, фуллерены свободно и беспорядочно вращаются, а ориентационный порядок устанавливается лишь при понижении температуры до  $\approx 260$  К [7]. Поэтому подавление вращения молекул в адсорбированном состоянии является одним из проявлений сильного взаимодействия их с поверхностью подложки.

В настоящей работе впервые проведено структурное исследование молекул  $C_{60}$ , адсорбированных на поверхности переходного металла — Mo(110). Из фотоэмиссионных исследований, выполненных для систем  $C_{60}/W(100)$  [8] и  $C_{60}/Ta(110)$  [9], известно, что между фуллеренами и поверхностью переходных металлов возникает хемосорбционное взаимодействие, при этом, по-видимому, более сильное, чем для благородных металлов. Для исследования атомного строения адсорбированных на поверхности металла фуллеренов в работе использован новый дифракционный метод. Он основан на анализе максимумов пространственных распределений квазиупруго-рассеянных электронов средней энергии (кикучи-картин), возникающих вследствие эффекта фокусировки. Эти максимумы ориентированы вдоль межатомных направлений, и поэтому их регистрация позволяет отобразить в реальном пространстве геометрическую структуру приповерхностных слоев исследуемого объекта [10].

## 1. Техника эксперимента

Для регистрации искомой дифракционной картины в работе измерялась интенсивность  $I(\theta, \varphi)$  пика упругого отражения электронов в зависимости от полярного и азимутального углов вылета электронов. Такая процедура из-за недостаточного энергетического разрешения существующих спектрометров в области энергий, превышающих сотни eV, приводит к совместной регистрации электронов, испытывавших как упругое рассеяние на периодическом потенциале решетки твердого тела, так и квазиупругое рассеяние на фононах. Относительный вклад этих групп в измеряемый сигнал зависит от энергии. Доля чисто упругого рассеяния уменьшается с ее ростом и становится очень незначительной при  $E > 1.5$  keV, что и оправдывает используемый способ регистрации квазиупруго-рассеянных электронов. Преимуществом регистрации пика упругого отражения по сравнению с другими участками спектра отраженных электронов (например, электронов, испытывавших потери энергии на возбуждение плазмонов) является более высокая чувствительность картины к состоянию поверхности образца.

Изменения, выполненные при энергии  $E = 2$  keV, проводились с помощью оригинального сверхвысоковакуумного вторично-электронного спектрометра, подробно описанного в [11]. Квазиупруго-рассеянные электроны детектировались канальным электронным умножителем, установленным на выходе электростатического энергоанализатора типа модифицированного плоского зеркала. Энергетическое разрешение анализатора составляло 0.4%, угловое разрешение  $1^\circ$ . Измерение амплитуды пика в спектре проводилось методом модуляции тока первичных электронов, который составлял 40 нА. Полярный угол вылета регистрируемых электронов варьировался вращением энергоанализатора вокруг образца, а азимутальный угол — вращением кристалла вокруг оси, перпендикулярной его поверхности. Таким образом, при нормальном падении первичного пучка спектрометр позволял

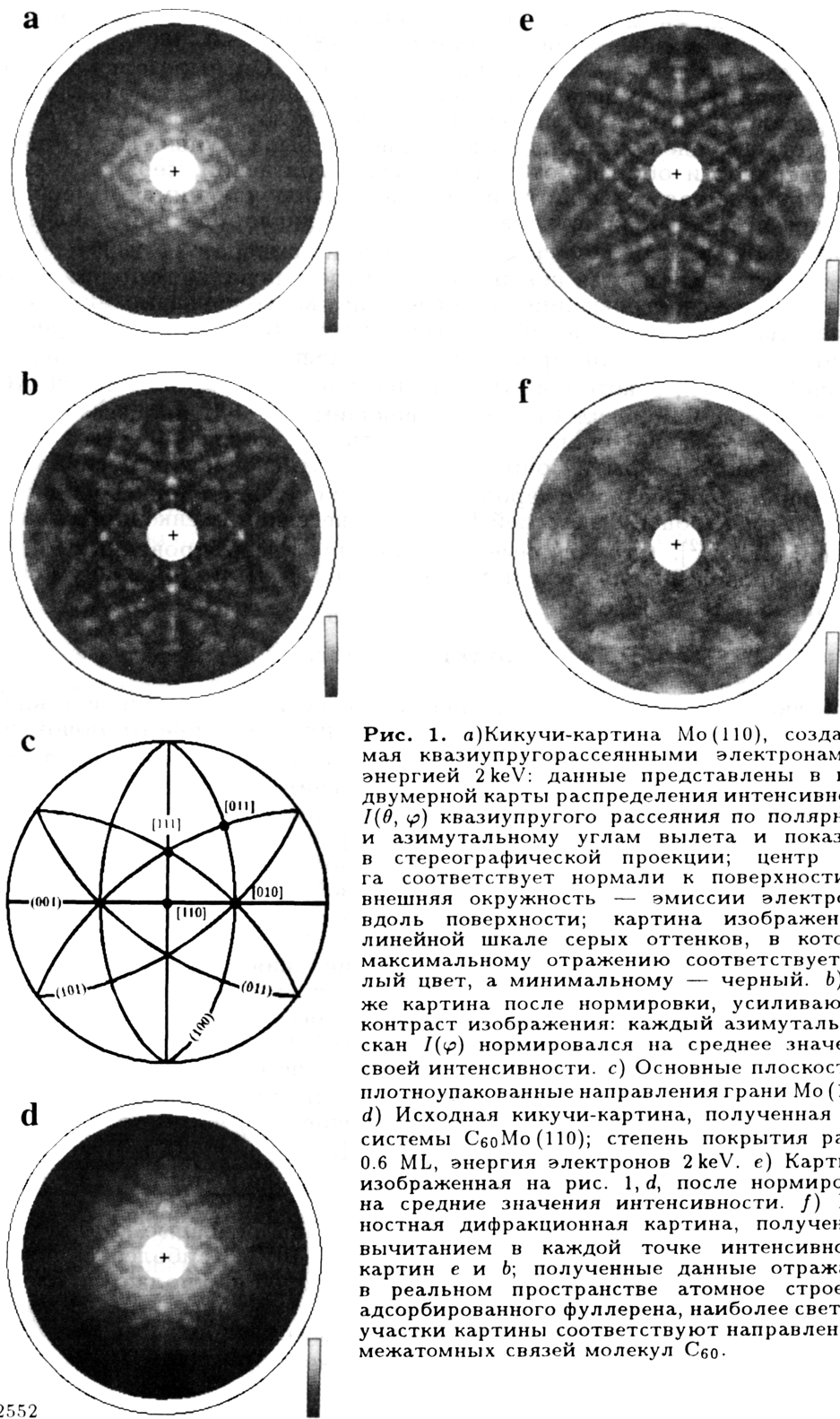
автоматически снимать пространственные распределения электронов в широком диапазоне углов вылета:  $\theta = 18-85^\circ$ ,  $\varphi = 0-360^\circ$ .

Образец молибдена имел диаметр 12 mm. Он вырезался из монокристаллического штабика, полученного методом зонной плавки, шлифовался и электролитически полировался до зеркального блеска. Точность выведения грани на поверхность была лучше  $1^\circ$ . Очистка поверхности образца от углеродных загрязнений, серы и кислорода проводилась стандартным методом, заключающимся в чередующихся прогревах кристалла в атмосфере кислорода при давлении  $p = 10^{-6}$  Торг и в вакууме  $p < 10^{-9}$  Торг при температуре 2300 К. При этом элементный состав поверхности контролировался методом электронной оже-спектроскопии, и после очистки содержание примесей (углерода) не превышало 10% ML (monolayer). Нанесение фуллеренов на поверхность Mo (110) проводилось с помощью танталовой напылительной ячейки, в которую загружался порошок фирмы Hoeschst AG с содержанием молекул  $C_{60}$ , превышающим 96%. В процессе напыления подложка находилась при комнатной температуре. Толщина фуллеренового покрытия определялась по изменению интенсивности оже-линий молибдена и углерода. При этом средняя длина свободного пробега электронов с энергией 187 eV в нанесенной пленке полагалась равной  $8.7 \text{ \AA}$  [12]. Структурные исследования адсорбированных молекул  $C_{60}$  проведены для степени покрытия 0.6 ML. При этом вакуум был в диапазоне  $10^{-10}$  Торг.

## 2. Результаты измерений

Полная дифракционная картина, наглядно иллюстрирующая влияние эффекта фокусировки электронов на их отражение от монокристалла Mo(110) при  $E = 2 \text{ keV}$ , показана на рис. 1, а. Она представлена в виде двумерной карты распределения интенсивности  $I(\theta, \varphi)$  квазиупругого рассеяния по полярному и азимутальному углам вылета и представлена в стереографической проекции. Центр круга соответствует нормали к поверхности, а внешняя окружность — эмиссии электронов вдоль поверхности. Картина изображена в линейной шкале серых оттенков, в которой максимальному отражению соответствует белый цвет, а минимальному — черный.

На рис. 1, а видна отчетливая дифракционная картина, однако ее средняя интенсивность монотонно падает с увеличением полярного угла регистрации электронов. Указанная особенность представленных данных обусловлена обычной приборной функцией спектрометра. Для исключения этого фактора, затрудняющего анализ картин при больших углах  $\theta$ , был использован широко распространенный прием: каждое азимутальное угловое распределение  $I(\varphi)$  нормировалось на среднее значение своей интенсивности. Дифракционная картина, полученная после такой обработки данных, показана на рис. 1, б. Ее симметрия соответствует симметрии грани (110) ОПК-кристалла. Это иллюстрируется рис. 1, с, на котором показаны основные кристаллографические плоскости и направления Mo(110). Наиболее сильные максимумы квазиупругого отражения электронов наблюдаются вдоль самых плотноупакованных направлений решетки кристалла. В частности, в картине хорошо видны максимумы, обусловленные фокусировкой электронов вдоль направлений  $\langle 111 \rangle$ ,  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 110 \rangle$ . Причем их



**Рис. 1.** а) Кикучи-картина  $\text{Mo}(110)$ , создаваемая квазиупругорассеянными электронами с энергией  $2\text{ keV}$ ; данные представлены в виде двумерной карты распределения интенсивности  $I(\theta, \varphi)$  квазиупругого рассеяния по полярному и азимутальному углам вылета и показаны в стереографической проекции; центр круга соответствует нормали к поверхности, а внешняя окружность — эмиссии электронов вдоль поверхности; картина изображена в линейной шкале серых оттенков, в которой максимальному отражению соответствует белый цвет, а минимальному — черный. б) Та же картина после нормировки, усиливающей контраст изображения: каждый азимутальный скан  $I(\varphi)$  нормировался на среднее значение своей интенсивности. в) Основные плоскости и плотноупакованные направления грани  $\text{Mo}(110)$ . д) Исходная кикучи-картина, полученная для системы  $\text{C}_{60}\text{Mo}(110)$ ; степень покрытия равна  $0.6\text{ ML}$ , энергия электронов  $2\text{ keV}$ . е) Картина, изображенная на рис. 1, д, после нормировки на средние значения интенсивности. ф) Разностная дифракционная картина, полученная вычитанием в каждой точке интенсивности картин е и б; полученные данные отражают в реальном пространстве атомное строение адсорбированного фуллерена, наиболее светлые участки картины соответствуют направлениям межатомных связей молекул  $\text{C}_{60}$ .

интенсивность пропорциональна плотности упаковки атомов вдоль соответствующих направлений. Таким образом, данные эксперимента, полученные для подложки с чистой поверхностью, наглядно показывают, что метод дает непосредственную информацию об атомном строении приповерхностных слоев твердого тела, отображая его в реальном (а не в обратном, как в других дифракционных методах) пространстве.

Чувствительность исходной дифракционной картины к наличию на поверхности субмонослойной пленки фуллеренов иллюстрируется рис. 1, *d*. В целом, картина, полученная после нанесения 0.6 МЛ молекул  $C_{60}$ , весьма сильно напоминает картину от подложки, хотя и отличается от нее в некоторых деталях. Она также характеризуется меньшей анизотропией углового распределения электронов. Причиной незначительности различий является то, что используемый метод зондирует приповерхностный слой образца толщиной, равной примерно половине длины среднего пробега первичных электронов до неупругого рассеяния, что составляет в данном случае 10–15 Å. Поэтому значительный вклад в картину, показанную на рис. 1, *d*, вносят электроны, претерпевающие квазиупругое рассеяние и фокусировку в верхних слоях монокристалла молибдена. Нормировка картины (рис. 1, *e*) обостряет анализируемые различия, но еще не обеспечивает решения поставленной задачи. Для усиления особенностей картины, обусловленных фокусировкой отраженных электронов на атомах молекулы  $C_{60}$ , мы построили разностную картину, которая была получена вычитанием данных рис. 1, *b* из данных рис. 1, *e*. Полученные результаты представлены на рис. 1, *f*. Разностная картина имеет довольно низкий контраст и повышенный уровень шума, но тем не менее уже пригодна для исследования, поскольку в ней явно обнаруживаются новые особенности, связанные с адсорбированными фуллеренами. В частности, в ней видны три шестерки светлых пятен, наблюдающихся при одинаковых (для каждой группы максимумов) полярных углах и чередующихся примерно через  $60^\circ$  по азимутальному углу. Такая картина характерна для структуры с осью вращения шестого порядка, и этим доказывается, что рассматриваемые максимумы не связаны с подложкой, симметрия которой иная. Для того чтобы правильно интерпретировать полученную картину и извлечь информацию об атомной структуре адсорбированных частиц, необходимы сложные модельные расчеты, проводимые с варьированием структурных параметров изучаемой системы. Однако сам факт наличия в наблюдаемой картине максимумов, вызванных фокусировкой электронов в адсорбированных молекулах  $C_{60}$ , однозначно показывает постоянство ее ориентации относительно подложки и, следовательно, отсутствие вращения молекулы. Из последнего заключения следует и вывод о сильном взаимодействии фуллерена с поверхностью молибдена.

### 3. Моделирование данных эксперимента и обсуждение результатов

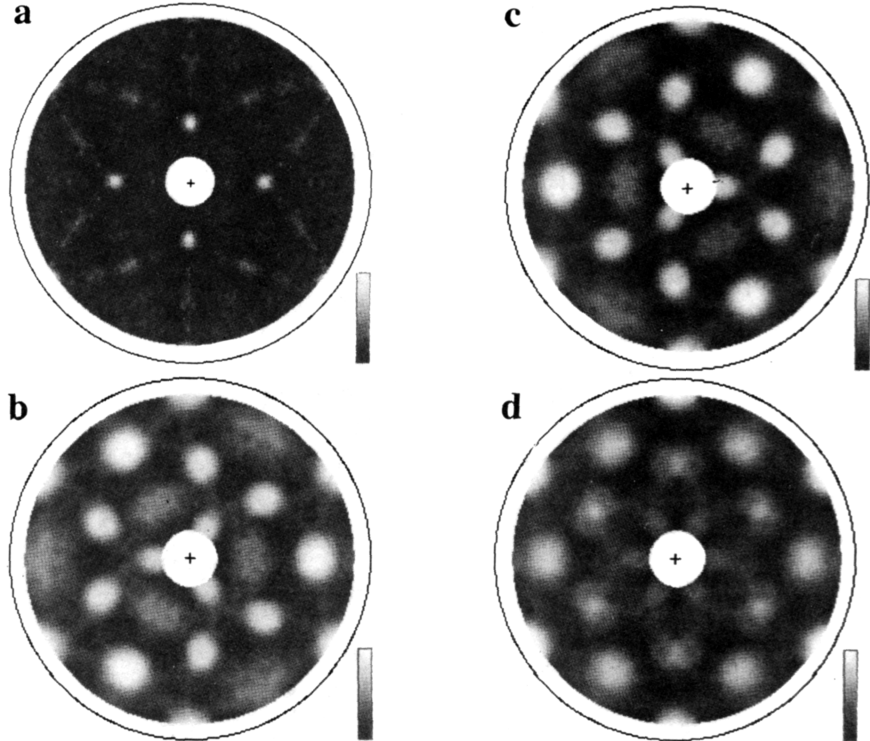
Опираясь на известную общность рассматриваемых картин и картин дифракции быстрых оже- и фотоэлектронов, которые во многих случаях хорошо описываются кластерным приближением однократного рассеяния [13], мы применили этот подход для численного моделирования полученных данных. При этом была учтена специфика меха-

низма квазиупругого рассеяния электронов твердым телом. Ипользованная модель описана в работе [10]. Здесь же мы ограничимся лишь кратким изложением наиболее важных моментов.

Отправной точкой является предположение о том, что на первом этапе отражения электронов в приповерхностном слое кристалла возникают изотропные источники рассеянных электронных волн, локализованные на узлах кристаллической решетки. Вероятность возбуждения этих источников полагалась затухающей с глубиной  $z_i$  их залегания по экспоненциальному закону  $\exp(-z_i/\lambda)$ , где  $\lambda$  — средняя длина свободного пробега электронов до неупругого рассеяния. Значения  $\lambda$  обычно вычислялись по формуле Сиха [14]. Рассмотрение второй стадии процесса — фокусировки испускаемых этими источниками электронов в результате их взаимодействия с атомами, окружающими эмиттер, при выходе из кристалла, — проводилось в приближении плоских волн. При этом необходимые данные по амплитудам рассеяния  $f_i(\theta_i)$  и фазовым сдвигам  $\gamma_i(\theta_i)$  были взяты из таблиц Финка [15]. Поскольку приводимые в них сведения ограничиваются энергией 1.5 keV, была произведена их экстраполяция до энергии 2 keV. Расчет вкладов  $I_i(\theta, \varphi)$  от отдельных источников в общую интенсивность картины выполнялся путем суммирования амплитуд прямой и рассеянных электронных волн. Общая интенсивность  $I(\theta, \varphi)$  моделируемой кикучи-картины для каждого направления регистрации электронов определялась некогерентным суммированием парциальных вкладов от отдельных источников. Вычисления проводились для всего исследованного на эксперименте диапазона углов  $\theta$  и  $\varphi$ , которые менялись с шагом в  $1^\circ$ .

До начала вычислений задавались координаты всех атомов кластера, которым моделировался исследуемый объект. В частности, при выборе структурных параметров, описывающих взаимное положение атомов в приповерхностном слое молибдена, мы исходили из того, что строение его поверхности соответствует объемной структуре (постоянная решетки равна  $3.15 \text{ \AA}$ ). Число атомов в кластере варьировалось в диапазоне от нескольких десятков до нескольких сотен с тем, чтобы найти оптимальную область, в которой при минимальном числе атомов получаемые результаты уже слабо зависят от размеров кластера. Оказалось необходимым использовать кластер, состоящий из восьми атомных слоев, каждый из которых включал 48 атомов и имел размер  $17.8 \times 12.6 \text{ \AA}$  (четыре постоянные решетки вдоль направления  $\langle 100 \rangle$  и четыре межатомных расстояния вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  соответственно). Приведенные значения представляются разумными и потому, что они сопоставимы с величиной  $\lambda$ .

Результаты моделирования дифракционной картины от подложки показаны на рис. 2, а. Для удобства их сопоставления с экспериментом они представлены в том же виде, что и данные рис. 1, б. Несмотря на относительную простоту использованной физической модели, которая оперирует лишь изотропными источниками волн и не учитывает процессов многократного рассеяния электронов, в целом она довольно хорошо описывает наблюдаемую картину, и при этом не опирается на какие-либо подгоночные параметры. Расчеты воспроизводят практически все наблюдаемые особенности картины, а расхождения касаются главным образом ширины и интенсивности максимумов, обусловленных фокусировкой электронов вдоль направлений  $[111]$  и  $[010]$ ,



**Рис. 2.** а) Расчетная кичуки-картина  $\text{Mo}(110)$ , полученная в приближении плоских волн кластерной модели однократного рассеяния: данные представлены в том же виде, что и на рис. 1, б) Результаты моделирования картины от одного фуллерена на поверхности  $\text{Mo}(110)$ , полученные в том же приближении; молекула обращена к поверхности кристалла шестиугольной гранью. в) Аналогичная картина для другого фуллерена, развернутого по отношению к первому по азимуту на  $180^\circ$ . д) Сумма двух предыдущих картин, соответствующая равной вероятности существования обеих отмеченных ориентаций адсорбированных молекул.

которые оказались при моделировании более сильными и широкими. Последнее обстоятельство связано, по-видимому, с грубостью описания акта упругого рассеяния электрона на атоме твердого тела в приближении плоских волн. Второй причиной отмеченных расхождений теории и эксперимента могут являться эффекты многократного рассеяния, способные приводить к эффекту дефокусировки электронов вдоль наиболее плотноупакованных рядов атомов.

Отмеченное согласие результатов расчетов и эксперимента для монокристаллического молибдена позволило нам применить данную модель и для исследования адсорбированных на его поверхности фуллеренов. Моделирование картины квазиупругого отражения электронов, создаваемой молекулами  $\text{C}_{60}$ , требует как задания взаимного положения атомов углерода в фуллерене, так и указания конкретной ориентации молекулы относительно поверхности кристалла. Поскольку атомная структура изолированного фуллерена достаточно хорошо изучена, решение первой части задачи не вызывает принципиальных затруднений. Сказанное, однако, не относится к ориентации адчастицы на подложке. Такая информация отсутствует, что вынуждает анализировать

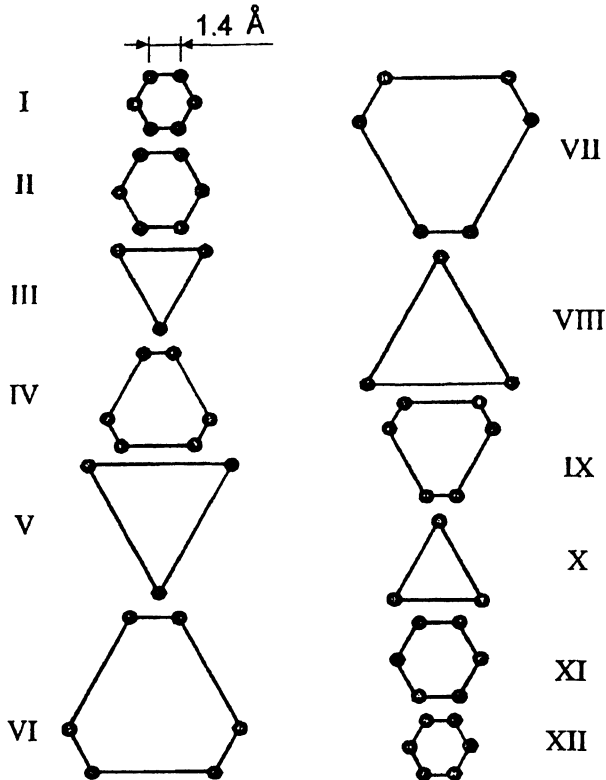


Рис. 3. Расположение атомов углерода в различных слоях адсорбированной молекулы  $C_{60}$ , параллельных поверхности молибдена.

различные варианты. К счастью, решение этого вопроса в случае исследованной системы  $C_{60}/Mo(100)$  облегчается самим характером разностной дифракционной картины (рис. 1, *f*). Наиболее интересной особенностью пространственного распределения электронов, испытавших рассеяние на атомах С фуллерена, является новая симметрия картины (отмечавшиеся выше шестерки максимумов в периферийной области, вклад в которую от рассеяния в подложке минимален). Это обстоятельство может быть объяснено лишь тем, что фуллерены «сидят» на молибдене таким образом, что соприкасаются с поверхностью одной из своих шестиугольных граней. В этом случае атомы углерода, составляющие молекулу  $C_{60}$ , располагаются в двенадцати слоях, параллельных поверхности подложки (рис. 3). Именно такой кластер мы и использовали при расчетах. Длины межатомных связей в молекуле, составляющие, согласно данным [16], 1.40 и 1.45 Å (между шестиугольниками и в пятиугольниках соответственно), были приняты равными 1.42 Å. Предполагалось также, что две внутримолекулярные связи нижнего слоя атомов фуллерена ориентированы параллельно кристаллографическому направлению  $\langle 100 \rangle$  подложки.

Результаты численных расчетов для изолированной молекулы  $C_{60}$  представлены на рис. 2, *b*. Так же как и в случае моделирования картины подложки, данные приведены в нормированном виде. Хорошо вид-



ны максимумы, соответствующие направлениям атомных связей молекулы. Однако в отличие от данных рис. 1, *f* рассматриваемая картина обладает лишь трехкратной симметрией, отражающей симметрию адсорбированной молекулы. Причина этих расхождений состоит в том, что при сопоставлении полученных данных с экспериментом следует учесть большую вероятность существования на поверхности молибдена фуллеренов, развернутых на  $180^\circ$  по азимуту. Значит, сравнивать с результатами измерений следует сумму двух картин, повернутых на  $180^\circ$  (картин, показанных на рис. 2, *b* и *c*). Результирующая картина представлена на рис. 2, *d*.

Сопоставление суммарной картины с экспериментом дает уже сходные результаты, особенно в области полярных углов, больших  $\approx 45^\circ$ . Заметим, что точность анализа, проводимого с помощью разработанного метода, должна повыситься в случае исследования фуллеренов, адсорбированных на подложках из легких элементов, дающих более слабый фон. Возвращаясь же к исследованной системе, можно считать, что проведенные расчеты удовлетворительно описывают эксперимент, и, следовательно, выбранная структурная модель отражает наиболее вероятную ориентацию молекул  $C_{60}$ , адсорбированных на поверхности  $Mo(110)$ . По-видимому, такая ориентация молекул предпочтительна в случае их адсорбции на наиболее плотноупакованных гранях монокристаллов кубической системы, поскольку наши результаты оказались сходными с полученными в [6] для монослойных пленок фуллеренов на поверхностях  $Cu(111)$  и  $Al(111)$ .

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы «Фуллерены и атомные кластеры» (проект № 95093).

### Список литературы

- [1] J.H. Weaver, D.M. Poirier. *Sol. Stat. Phys.* **48**, 1, 1 (1994).
- [2] E.I. Altman, R.J. Colton. *Phys. Rev.* **B48**, 23, 18244 (1993).
- [3] Y. Kuk, D.K. Kim, Y.D. Suh, K.H. Park, H.P. Noh, S.J. Oh, S.K. Kim. *Phys. Rev. Lett.* **70**, 13, 1948 (1993).
- [4] T. Hashizume, K. Motai, X.D. Wang, H. Shinohara, H.W. Pickering, T. Sakurai. *J. Vac. Sci. Techn.* **A12**, 4, 2097 (1994).
- [5] X.D. Wang, T. Hashizume, H. Shinohara, Y. Saito, Y. Nishina, T. Sakurai. *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, 7B, L983 (1992).
- [6] R. Fasel, P. Aebi, R.G. Agostino, D. Naumovic, J. Osterwalder, A. Santaniello, L. Schlapbach. Submitted to *Nature*.
- [7] С.В. Козырев, В.В. Роткин, *ФТП* **27**, 9, 1409 (1993).
- [8] G.K. Wertheim, D.N.E. Buchanan. *Solid State Commun.* **88**, 2, 97 (1993).
- [9] M.W. Ruckman, Bo Xia, S.L. Qui. *Phys. Rev.* **B48**, 20, 15457 (1993).
- [10] N.S. Farajev, M.V. Gomoyunova, J. Osterwalder, I.I. Pronin, Th. Wolf. *Surf. Sci.* **331-333**, Pt.2, 1446 (1995).
- [11] И.И. Пронин, М.В. Гомоюнова, Д.П. Бернацкий, С.Л. Заславский. *ПТЭ*, 1, 175 (1982).
- [12] J.E. Rowe, P. Rudolf, L.H. Tjeng, R.A. Malic, G. Meigs, C.T. Chen, J. Chen, E.W. Plummer. *Int. J. Mod. Phys.* **B6**, Nos. 23 & 24, 325 (1992).
- [13] C.S. Fadley. In: *Synchrotron Radiation Research. Advances in Surface Science* / Ed. R.Z. Bachrach. Plenum. N.Y. (1992).
- [14] M.P. Seach. *Surf. Interf. Anal.* **2**, 1, 85 (1985).
- [15] M. Fink, J. Gregory. *Atom. Data Nucl. Data Tabl.* **14**, 1, 39 (1974).
- [16] J.L. Martins. *Europhys. News* **23**, 1, 31 (1992).