

Si(111)-7×7 表面孤立 C₆₀ 分子的吸附取向及局域电子态研究*

曾长淦 王海千 杨金龙 侯建国

(中国科学院结构分析开放研究实验室 中国科学技术大学理化科学中心 合肥 230026)

摘要 利用低温扫描隧道显微镜对 Si(111)-7×7 表面的孤立 C₆₀ 分子成像,结合局域密度泛函方法计算,确定了 C₆₀ 在不同吸附位置的分子取向.同时进行的扫描隧道谱揭示了 C₆₀ 吸附后的局域电子态.

关键词 扫描隧道显微镜,离散变分-局域密度泛函,富勒烯,硅

ORIENTATION AND LOCAL ELECTRONIC STATES OF INDIVIDUAL C₆₀ MOLECULES ADSORBED ON A Si(111)-7×7 SURFACE

ZENG Chang-Gan WANG Hai-Qian YANG Jin-Long HOU Jian-Guo

(Structure Research Laboratory Chinese Academy of Sciences, Center for Physical Sciences University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The molecular orientations of adsorbed C₆₀ with respect to a Si(111)-7×7 surface have been determined by combining low temperature scanning tunneling microscopy experiments with local density approximation calculations. Scanning tunneling spectroscopy results reveal the local electronic states of adsorbed C₆₀.

Key words scanning tunneling microscopy, discrete variational local density approximation, fullerene, silicon

扫描隧道显微镜 (STM) 是 80 年代发展起来的基于量子隧穿效应的微区扫描探针技术,其核心是通过探测针尖与样品间隧道电流的变化来得到样品表面的局域电子态密度以及形貌特征信息.利用 STM,人们已经可以很容易地观察到固体表面原子分辨率的图像.如果把 STM 应用于分子或超分子体系成像,则可以提供单个分子的吸附位置.相对衬底的分子取向和吸附电子态等有价值的信息.这是具有挑战性的工作,必须考虑一系列关键的问题.首先,对分子的 STM 观测是在分子-衬底体系中,因此必须找到原子尺度上平坦而且导电的衬底;其次,对吸附分子 STM 图像的解释需要对其电子结构和与衬底的相互作用有一个深刻的理解,如果分子和衬底的相互作用很强,要解释吸附分子的 STM 图像将更加困难,因为分子和衬底的强相互作用将导致成键,从而使吸附分子内部电子结构也发生相应的改变;第三,消除分子的表面迁移以便得到稳定的 STM 图像是必需的.这可通过不同的途径来实现,比如通过化学吸附、低温下的物理吸附或分子的自组织以形成稳定结构等方法来实现.

以 C₆₀ 为代表的富勒烯分子具有独特的笼状结构和稳定的物理化学性质,有着极大的潜在应用价值,从而引起了人们的广泛兴趣. C₆₀ 分子由 12 个五边形面和 20 个六边形面组成.在常温下,块状 C₆₀ 晶体中的 C₆₀ 分子作无序转动;当温度降到 260 K 以下时, C₆₀ 分子的转动变为有序;当 C₆₀ 分子以薄膜形式或以孤立分子状态吸附在衬底表面时,根据与衬底相互作用的不同, C₆₀ 分子的自旋表现出不同的状态.对于吸附在强相互作用衬底(如 Si, Cu 等半导体和金属表面)上的 C₆₀ 分子,即使在室温下,分子的自旋仍可以被冻结. C₆₀ 分子和一般的简单分子吸附物不同的是其在原子尺度上的显著三维特征,从而在衬底上可能有多种不同的吸附取向.这种新的性质可以作为许多潜在应用的基础,比如设计含有功能性笼状结构的分子器件或新催化剂,以及制造特定取向次序的富勒烯薄膜材料.因此,通过实验和理论确定笼状分子相对衬底的取向是一项很有意义又

* 国家自然科学基金资助项目

1999-11-01 收到

具挑战性的工作。

由于以 STM 为代表的微区扫描探针技术可以很容易地获得原子分辨率的图像,而且 C_{60} 和 Si 表面发生强的化学键相互作用,即使在室温下, C_{60} 也被冻结在 Si 表面.因此人们很自然地期待用 STM 能对孤立的 C_{60} 分子直接成像,从而确定 C_{60} 分子在衬底特定吸附位置的取向.虽已有人报道了用 STM 对 C_{60} 成像能揭示一些分子内部结构特征,但还不能直接与 C_{60} 分子的笼状结构相关联^[1].

本文将报道最近开展的 C_{60} 吸附在 Si(111)- 7×7 表面的低温 STM 实验进展,并结合局域密度泛函计算,明确地揭示 C_{60} 在 Si(111)- 7×7 表面的吸附取向^[2].同时进行的扫描隧道谱(STS)测量给出了 C_{60} 与 Si(111)- 7×7 表面相互作用后的局域电子态.

图 1(a) 是 0.05 单层 C_{60} 吸附在 Si(111)- 7×7 表面的 STM 图像.粗略地可以将 C_{60} 在 Si 表面的吸附位置分为四种[如图 1(b)所示].

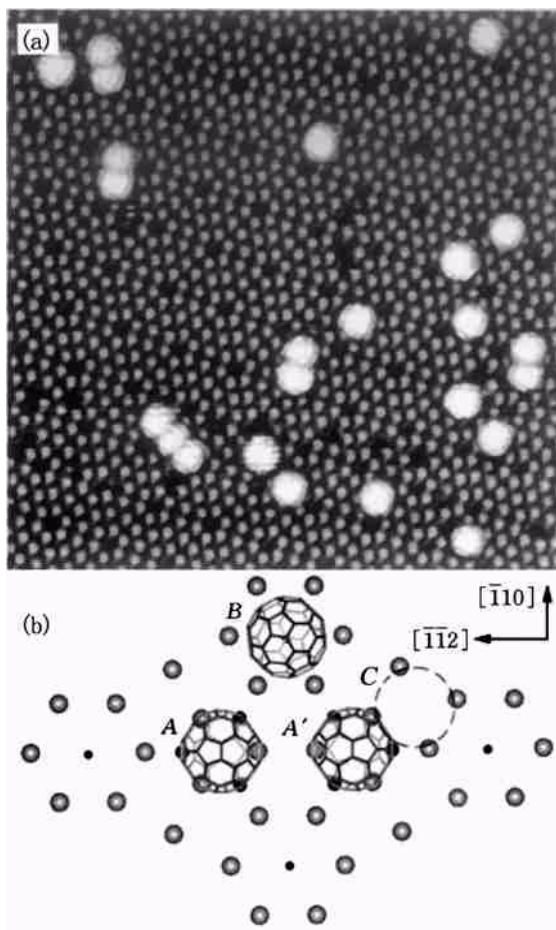


图 1

(a) 0.05 单层 C_{60} 吸附在 Si(111)- 7×7 表面的 STM 图像($25 \times 25 \text{ nm}^2$);(b) 四种吸附位置的示意图(A 为层错亚单胞中三个增原子的中心位置, A' 为非层错亚单胞中三个增原子的中心位置, B 为角位置, C 为桥位置)

图 2 的 STM 图像反映了吸附在 A 位置[图 2(a1)和 2(a2)]和 B 位置[图 2(b1)和 2(b2)]的分子内部结构.在 A 位,当样品相对针尖的偏压为 -1.8 V ,电子从 C_{60} 的占据分子轨道和衬底的占据态隧穿到针尖时, C_{60} 表现为四个亮条纹.当样品设置为正偏压时,电子从针尖隧穿到 C_{60} 分子空轨道和衬底的空态, C_{60} 的分子内部结构特征发生明显变化.当样品偏压增大到 $+2.5 \text{ V}$ 时,可观察到一个亮的五边形环外加两个弯曲的条纹.

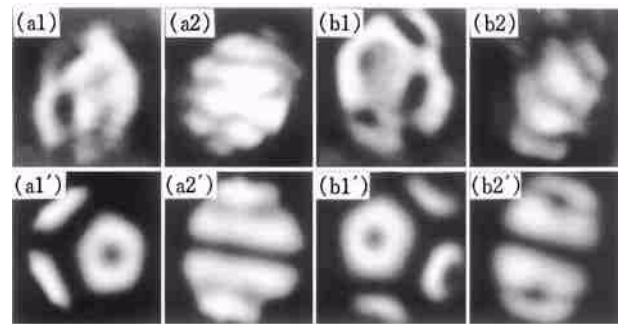


图 2

上半部分是高分辨单个 C_{60} 分子的 STM 图像:(a1) $V_s = 2.5 \text{ V}$, A 位,(a2) $V_s = -1.8 \text{ V}$, A 位,(b1) $V_s = 2.3 \text{ V}$, B 位,(b2) $V_s = -1.8 \text{ V}$, B 位;下半部分是模拟的 STM 图像:(a1') $V_s = 2.5 \text{ V}$,5-6 键朝下吸附在 A 位,(a2') $V_s = -1.8 \text{ V}$,5-6 键朝下吸附在 A 位,(b1') $V_s = 2.5 \text{ V}$,顶点原子朝下吸附在 B 位,(b2') $V_s = -1.8 \text{ V}$,顶点原子朝下吸附在 B 位

与 A 位的情形不同,正偏压时在 B 位观察到的 C_{60} 分子内部结构由一个亮的五边形环和三个弯曲的条纹组成[图 2(b2)].而 B 位的负偏压图像[图 2(b1)]与 A 位的[图 2(a1)]相似,都表现为四个稍微弯曲的亮条纹.根据图中清晰的 C_{60} 分子内部结构特征,我们期望能确定 C_{60} 在 Si(111)- 7×7 表面的吸附取向.然而,STM 观察到的内部结构特征直接反映的是吸附在表面的 C_{60} 的局域电子态密度,而并不是分子中的原子构型,因此我们用离散变分-局域密度泛函方法通过构造团簇模型对实验结果进行了模拟.根据 Tersoff-Hamann 的理论,我们用离散变分-局域密度泛函(DV-LDF)方法模拟了 C_{60} 在 Si(111)- 7×7 表面不同吸附位置多种分子取向的 STM 图像.通过模拟图像与实验图像的比较,明确地揭示了 C_{60} 在 Si(111)- 7×7 表面的吸附取向^[2].

理论模拟的结果表明,正偏压图像强烈依赖于 C_{60} 相对衬底的取向,而与吸附位置关系不大;另一方面,负偏压图像对分子取向和吸附位置的依赖都很弱,都表现为四个亮条[图 2(a2')和图 2(b2')],这

物理

也是与实验结果相符的.因此正偏压的图像比负偏压图像更适合用来确定 C_{60} 在硅衬底上的取向.比较实验结果与模拟的正偏压图像,我们发现, C_{60} 吸附在 A 位置的实验图像[图 2(a1)]与吸附取向为 5-6 键朝下的模拟结果[图 2(a1')]符合得最好;而 C_{60} 吸附在 B 位置的实验图像[图 2(b1)]与吸附取向为单个顶点原子朝下的模拟结果[图 2(b1')]符合得最好.这样,我们可以得出结论: C_{60} 以 5-6 键朝下吸附在 A 位,而以点原子朝下吸附在 B 位.

不同吸附位置的成键状态不同,可以预期其局域电子态也有所区别.以往用其他实验手段(如高分辨电子能量损失谱、光电子能谱等)对 C_{60} 吸附在 Si(111)- 7×7 表面作过大量研究,但其结果反映的是表面吸附的平均效应.而扫描隧道谱(STS)能探测空间非常局域的电子结构信息,是研究吸附电子态位置依赖性的一个重要工具,所以在扫描图像的同时,我们进行了 STS 测量.STS 的原理是使针尖暂停在样品表面上方,对偏压 V 扫描,同时测量隧道电流 I .而由 $I(V)$ 用数值法求出的 dI/dV ,正比于样品表面的局域电子态密度(LDOS).因此,

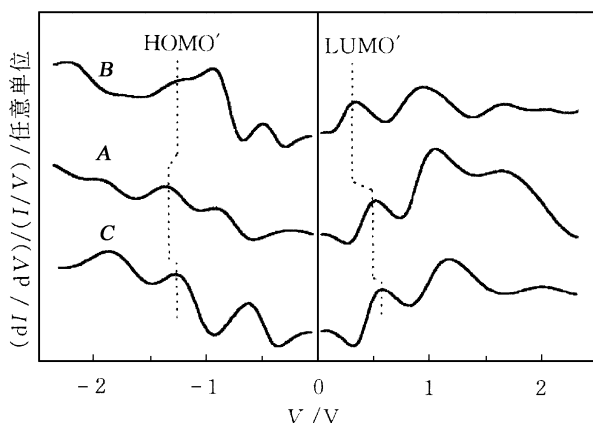


图 3 STS 测量结果
(A、B 和 C 曲线分别对应 C_{60} 分子吸附在 A、B 和 C 位的 STS)

STS 测量能给出在不同吸附位置 C_{60} 与 Si(111)- 7×7 表面的相互作用强度和电荷转移情况^[3]. STS 测量结果如图 3 所示.

图 3 中曲线 A、B 和 C 分别是 C_{60} 吸附在 A、B 和 C 位置平均后的 STS 结果, HOMO' 是最高填充分子轨道, LUMO 是最低空分子轨道.与自由 C_{60} 的能级结构相比,吸附后 C_{60} 的能隙比自由 C_{60} 的 (1.6-1.9 eV) 小很多, STS 中还出现峰的展宽和一些新的小峰.这是因为 C_{60} 与 Si 表面的悬键之间很强的相互作用使 C_{60} 分子对称性下降,导致高简单能级的分裂,从而出现峰的展宽.一些分裂的分子能级与 Si(111)- 7×7 的表面态混合,又出现新峰. STS 结果表明, C_{60} 轨道与表面态的混合是依赖于吸附位置的.另外,从吸附 C_{60} 后峰位向低偏压方向的移动还可以看出,从硅表面到 C_{60} 分子的电荷转移量按照 B、A、C 的次序减少.

概括以上内容,我们用低温 STM 观察到 C_{60} 吸附在 Si(111)- 7×7 表面的丰富而清晰的分子内部结构,结合 DV-LDF 计算,确定出 C_{60} 在不同吸附位置的分子取向. STS 结果表明, C_{60} 分子轨道与 Si(111)- 7×7 的表面态混合,并发生了从硅表面到 C_{60} 的电荷转移,而且两者都是位置相关的. STM/STS 测量结合理论计算这一方法可以推广应用到其他体系,例如用于研究其他分子或超分子吸附在不同衬底表面的分子取向及其与衬底作用后的局域电子态.

参 考 文 献

- [1] Sakurai T, Wang X D, Xue Q K *et al.* Prog. in Surf. Sci., 1996, 51:263
- [2] Hou J G, Yang J L, Wang H Q *et al.* Phys. Rev. Lett., 1999, 83:3001
- [3] Wang H Q, Zeng C G, Li Q X *et al.* Surf. Sci. Lett., 1999, 422:L1024