

一种新的 C_{60} 二维畴拓扑结构*

王克东 王兵 杨金龙 侯建国

(中国科学技术大学结构分析开放研究实验室 合肥 230026)

摘要 利用低温扫描隧道显微镜对吸附在硫醇膜表面的二维 C_{60} 岛进行研究,首次观察到化学键分辨的 C_{60} 分子结构,并发现一种新型的 C_{60} 二维取向畴.这种畴界仅仅由于两边 C_{60} 分子的取向不同而存在,附近没有结构缺陷,畴界附近 C_{60} 阵列的位置平移序和键取向序都得到了保持.

关键词 二维取向畴,扫描隧道显微镜

NOVEL TOPOLOGY OF TWO DIMENSIONAL C_{60} DOMAINS

WANG Ke-Dong WANG Bing YANG Jin-Long HOU Jian-Guo

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

Abstract A C_{60} native cage structure has been observed for the first time on a self-assembled monolayer of an alkylthiol with a low temperature scanning tunneling microscope. A novel topological order originating from the orientation of C_{60} molecules has been found with orientational domain boundaries. Both the positional order and bond-orientational order are fully preserved along the domain boundaries. The only difference of the two domains is the orientation of the C_{60} molecules.

Key words two dimensional orientational domains, scanning tunneling microscopy

相变是物质结构的基本性质之一.相变问题所呈现出来的多样性以及与物理、化学性质的密切关联性,几十年来一直是实验和理论科学家所面临的一个巨大的挑战和关注的焦点之一.对三维固体的相变问题,科学家已经有了深刻的理解,但对于二维系统,相变理论研究工作远远走在实验工作的前面,原因在于自然界很难找到真正的二维系统.尽管如此,近二十年来,实验物理学家还是在不断寻找用于研究二维有序度和相变的人工体系^[1],如将单层原子、电子或分子吸附在衬底表面或嵌入固体中形成二维夹层结构,虽然这些体系不是严格意义上的二维系统,但他们表现出一些本征的二维性质,为研究二维有序度和相变性质提供了很好的研究对象.例如,科学家利用各种衍射方法和扫描探针显微镜,对 Xe 原子吸附在石墨表面二维六方结构的无公度相结构和相界进行了大量的研究^[2],由于 Xe 原子之间的相互作用与石墨表面电子势的调制幅度在同一数量级,因此形成了较复杂的无公度、公度相的混合结构.

利用近年来发展起来的分子自组装薄膜技术,我们在 $Au(111)$ 表面自组装生长一层有序的硫醇 $[CH_3(CH_2)_{n-1}SH]$ 有机分子薄膜(SAM),然后将亚单层 C_{60} 分子蒸发到 SAM 膜上.硫醇分子膜表面为不活泼的甲基,与吸附的 C_{60} 分子间有范德瓦尔斯力作用,相互作用较弱. C_{60} 分子与 SAM 膜衬底之间没有电荷转移,这有别于 C_{60} 与半导体或金属衬底表面(如 Si 或 Au)较强的相互作用^[3]. C_{60} 分子在 SAM 膜上受衬底影响比较小,可视为一种较理想的准二维体系.我们利用超高真空低温扫描隧道显微镜(STM)对这一体系进行了研究.原子分辨的 STM 图像显示 C_{60} 分子在硫醇分子膜上形成了单层的岛, C_{60} 分子以紧密堆排列,最近邻分子间距为 1 nm,并且首次观察到化学键分辨的 C_{60} 分子图像,发现了一种 C_{60} 二维体系的新型取向畴界结构.

* 国家自然科学基金(批准号:59972036)资助项目
2001-06-18 收到

在室温下, C_{60} 单层岛中的分子可以完全自由地在各个方向上自转, STM 图像上每个 C_{60} 分子都表现为光滑的半球形状. 这一点与吸附在金属和半导体表面的行为不同: 在金属或半导体表面, 由于强的化学键相互作用, 即使在室温下 C_{60} 分子也被钉扎而不能转动, 因而可以在室温下观察到 C_{60} 分子在吸附表面相互作用后的条纹结构^[3,4]. 这也说明 C_{60} 分子与 SAM 衬底膜的相互作用较弱, 因而单层的 C_{60} 岛可以被看作是准二维体系. 随着温度的降低, C_{60} 分子开始失去部分转动自由度. 在 77K 温度下, STM 观察发现 C_{60} 分子呈倾斜的圆环或对称的哑铃或半球等形状, 理论分析表明, 它们分别对应于一种特定轴向的转动模式. 在 5K 温度下, C_{60} 分子完全失去转动自由度, 因而可以观察到 C_{60} 的分子结构. 图 1 所示的高分辨 STM 图像是样品在负偏压下观察到的 C_{60} 岛的分子结构. 它是由一些明暗相间的斑点组成. 理论表明, 其中最亮的斑点对应于 C_{60} 分子的双键; 较弱的亮斑对应于 C_{60} 分子的单键, 暗斑是五圆环或六圆环中心位置. 插图是基于离散变分 - 局域密度泛函方法理论模拟相应取向的 C_{60} 分子 STM 图像. 实验结果和理论模拟结果一致, 表明我们可以结合实验和理论计算结果确定出 C_{60} 分子的取向. 这是首次用 STM 直接观察到 C_{60} 分子的键分辨的像^[5], 反映了 C_{60} 分子的笼状结构.

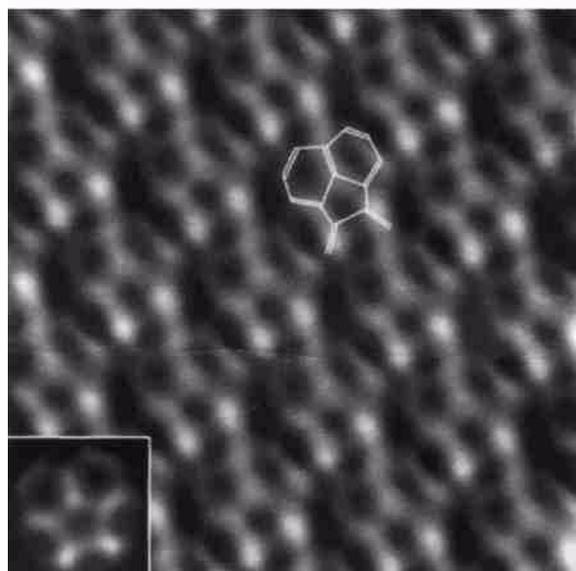


图 1 在 5K 温度和 - 2.0V 样品偏压下获得的 SAM 膜上 C_{60} 单层岛的 STM 图像 (35 Å × 35 Å)

(图中示意地给出了 C_{60} 分子双键和单键, 反映了 C_{60} 分子的笼状结构, 这与插图的理论模拟结果非常吻合)

尽管大部分岛内 C_{60} 分子都有相同的取向, 即单取向畴, 我们也发现一些两种取向畴共存的岛, 如图 2 所示. 这两种取向畴由于它们的图像不同而很容易区别开 [见图 2(b)], 与模拟结果比较可以确定出两种取向畴中分子的取向 [见图 2(b) 的插图]. 两种取向畴间存在明锐的畴界, 在图 2(b) 中有线条标出. 该畴界完全由 C_{60} 分子取向的不同所引起, 沿该畴界无结构缺陷存在, 畴界两边的 C_{60} 阵列位置平移序和键取向序都得到了保持. 这两个畴区都是相当稳定的, 而畴界则会由于两种取向分子的互相转化而发生一些变化, 尤其是当针尖离样品更近的时候这种变化更容易发生.

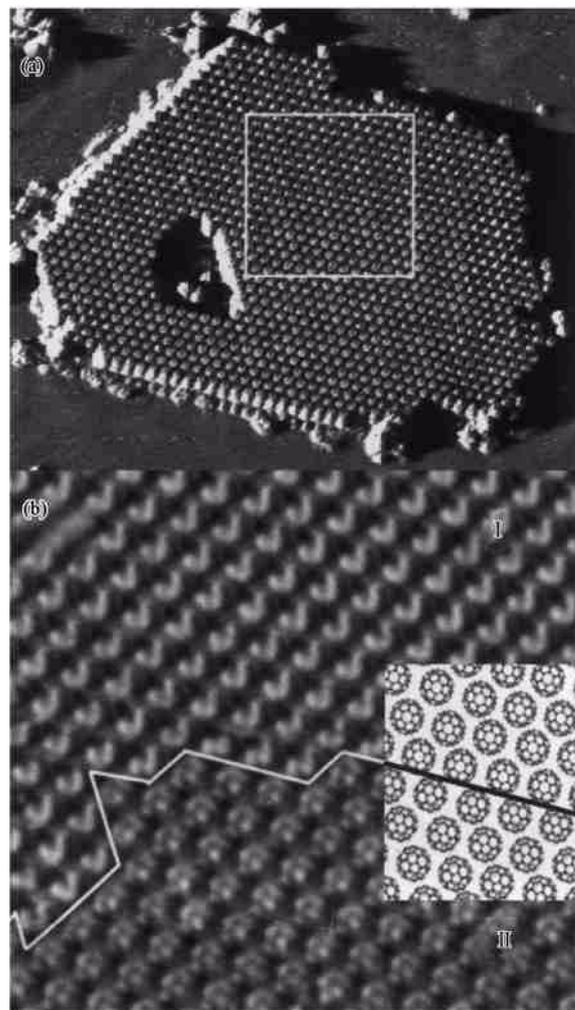


图 2

(a) C_{60} 二维岛的形貌 (350 Å × 350 Å);

(b) C_{60} 分子的两种取向畴及畴界结构 (100 Å × 100 Å) 的高分辨像 (插图为由理论确定的两个畴的分子取向模型示意图)

在通常情况下, 畴界附近一般都存在缺陷或存在在一个过渡区. 这说明 C_{60} 取向畴界与通常意义下的畴界有不同的起因. 一个 C_{60} 分子包涵 60 个 C-C 单

物理

键和 30 个双键,存在从单键到双键的部分电荷转移,因而两个 C_{60} 分子之间除了范德瓦尔斯相互作用以外,还附加一个依赖于相对取向的库仑相互作用.衬底势场的影响远小于 C_{60} 分子之间的相互作用,所观察到的 C_{60} 取向畴的情况反映了二维 C_{60} 系统的本征性质.

总结以上结果,我们利用低温 STM 在硫醇膜表面对 C_{60} 分子进行直接成像,观察到 C_{60} 分子键分辨的结构.由于 C_{60} 分子与硫醇膜的弱相互作用,单层 C_{60} 岛可以被看作是一种准二维体系,并发现一种新型二维取向畴界结构,畴界仅由两侧分子取向不同而产生,没有结构缺陷存在.这种畴界的发现进一步拓宽了人们对畴界概念的认识,并为利用分子取向

• 前沿和动态 •

利用离子束制成纳米尺寸的构件

激光在光刻方面正日益得到广泛的应用,但是,用在光刻方面的激光设备对于纳米尺寸构件的制作来说,因其系统太粗糙而变得无能为力.最近,日本科学家利用聚焦的离子束制成了纳米尺寸的构件.利用这种技术制成了线径只有 80nm 的微型弹簧和壁厚为亚微米、外径为 $2.75\mu\text{m}$ 的深红色玻璃制品等.预计这种技术将有可能用来制作光通信的高质量控制元件.

在这种技术中,用的是镓离子束.加速电压为 30kV 时,离子束的直径可聚焦到 7nm,其位移可精确地控制到 1nm.当镓离子束通过气态芳香氢氧化物加速时,氧化物减少,碳便积聚起来.硅片在操作气压为 2×10^{-5} Pa 条件下放进真空室.然后将用作材料前驱物的气体充入真空室,一直充到气压达到 5×10^{-5} Pa 为止.把镓离子束引入真空室后,碳便在硅片上积聚起来.充入的气体较多,则粘在一起的碳原子也较多.通过改变束扫描速率,可使碳不仅在束的照射方向上生长,还能在基片方向生长.制作期间,最小分辨率约为 80nm.

用这种技术制成的线圈,其外径为 600nm,线径

设计和制备具有特殊性能的分子器件(如同质分子超晶格和分子高密度存储器等)提供了新的途径和思路.

参 考 文 献

- [1] Katherine J. Strandburg. Rev. Mod. Phys., 1988, 60:161
- [2] Grimm B, Hövel H, Pollmann M *et al.* Phys. Rev. Lett., 1999, 83: 991
- [3] Sakurai T, Wang X D, Xue Q K *et al.* Progress in Surface Science, 1996, 51:263
- [4] Hou J G, Yang J L, Wang H Q *et al.* Phys. Rev. Lett., 1999, 83: 3001
- [5] Hou J G, Yang J L, Wang H Q *et al.* Nature, 2001, 409:304

为 80nm.材料前驱物气体为菲绕啉($C_{14}H_{10}$),制作时间为 40s.积聚成的材料是非晶碳,其中类金刚石碳的含量很高.对该线圈的类弹簧的量进行了测试,结果表明,这线圈的强度接近于金属的强度.还用碳制成了外径为 100nm 的钻头、外径为 $2.75\mu\text{m}$ 的波纹型管,以及外径为 $2.75\mu\text{m}$ 的深红色玻璃品.改变充入的气体,就能改变积聚材料的组分.因为有机金属碳氢化合物在市场上可以买到,所以可自由选择构件中所需的材料.此外,在制作期间,通过改变气体,有可能把导体和绝缘体掺入同一构件.

这种方法可用于制作机电元件,这表明该法有希望用来生产通信方面基于微镜的光学开关,每个开关将会有很轻又很精细,所以,开关的响应时间会很短.光学器件也可建在微电机内.这种技术还有医学方面的应用,只要人的红血细胞的尺寸接近 $8\mu\text{m}$,则就可在单个红血细胞上进行外科手术.

(李银安编译自 Laser Focus World, 2001 年,第 3 期,第 56 页)