

*На правах рукописи*

Левченко Егор Александрович

**ДИНАМИКА МОЛЕКУЛ В ТОНКОЙ ПЛЁНКЕ C<sub>60</sub>  
НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ**

Специальность 01.04.07

Физика конденсированного состояния

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Астрахань - 2015

Работа выполнена на кафедре Электротехники, электроники и автоматики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Астраханский государственный университет» (АГУ).

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук., профессор Булатов Марат Фатыхович

**Научный консультант:** кандидат физико-математических наук., доцент Божко Сергей Иванович

**Официальные оппоненты:**

**Морозов Сергей Владимирович**, д.ф.-м.н., зав. лаб., ИПТМ РАН, г. Черноголовка

**Темирязов Алексей Григорьевич**, к.ф.-м.н, с.н.с., ФИРЭ им В.А.Котельникова РАН, г. Фрязино

**Ведущая организация:**

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (Институт аналитического приборостроения РАН, ИАП РАН)

Защита состоится: 16 июня 2016 г. на заседании диссертационного совета Д 212.132.08 при Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, Ленинский проспект, д. 6, стр. 2, ауд. А-305

С диссертационной работой можно ознакомиться: в библиотеке Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» и на сайте [www.misis.ru](http://www.misis.ru)

**Автореферат разослан «\_\_»\_\_\_\_\_ 2016 г.**

Учёный секретарь диссертационного совета  
Д 212.132.08

профессор, доктор физико-математических наук

С.И. Мухин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

### 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). 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. 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 14нм технологическому процессу, переход на 10нм техпроцесс планируется в 2016 году. Дальнейшее уменьшение размеров элементарных компонент электроники на основе кремния упирается в разрешающую способность метода 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 разноориентированных доменов существуют цепочки дефектов с нарушением гексагональной структуры кристалла. Граница двух доменов  $C_{60}$  может быть представлена в виде последовательности диполей дисклинаций. Вблизи дефектов кристаллической решётки наблюдается замораживание вращательной степени свободы молекул  $C_{60}$  при температуре выше температуры фазового вращательного перехода.

5. Наблюдается корреляция периодических рядов поверхности  $WO_2/W(110)$  на СТМ изображениях с электронной структурой  $WO_2/W(110)$ .

### **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 «Нанофизика и наноэлектроника» 11-15 марта 2013г., Нижний Новгород; IV международной конференции «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии» 19-22 ноября 2013 г., Киев, Украина; XVIII международном симпозиуме «Нанофизика и

нанoeлектроника» 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., Черноголовка; «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 шести 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.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**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  $C_{60}$ . Описана структура молекулы  $C_{60}$ . Представлены данные об открытии и описании структуры  $C_{60}$ .

Описаны возможные способы применения  $C_{60}$  в различных областях науки и техники. Указаны перспективы применения фуллерена  $C_{60}$  в качестве одномолекулярных электронных приборов. Описаны фазовые переходы в тонкой плёнке  $C_{60}$ . Показано влияние неоднородности подложки  $WO_2/W(110)$  на рост тонких плёнок  $C_{60}$ . Представлены данные ранних работ, показывающие существование различных ориентаций плёнки  $C_{60}$  относительно подложки и различных дефектов кристаллической структуры плёнки. Приведены результаты исследования влияния заряда молекулы  $C_{60}$  на ВАХ транзистора на основе  $C_{60}$ .

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

Принцип работы сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) основан на квантовом туннельном эффекте — прохождении частицы через область пространства, запрещённую с точки зрения классической механики. При сближении двух металлов на расстояние, меньшее, чем расстояние затухания их волновых функций — между ними возникает туннельный контакт

(рисунок 1) [1]. 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.

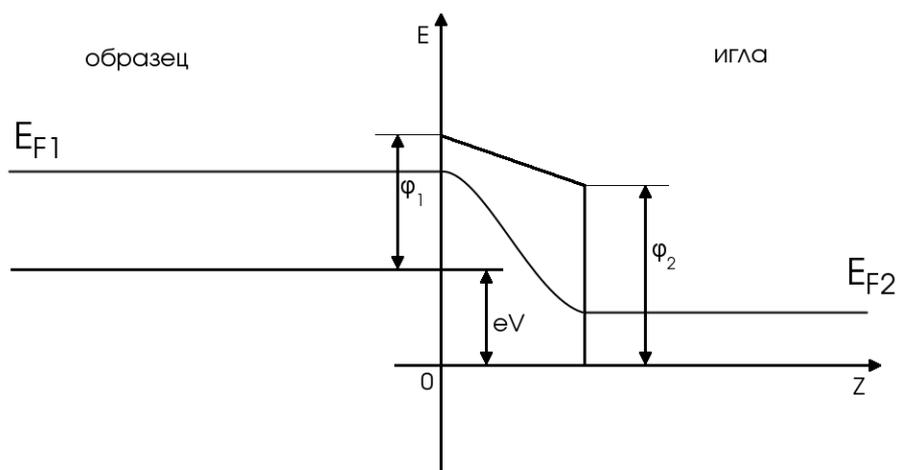


Рисунок 1. Энергетическая диаграмма туннельного контакта иглы СТМ — образец.  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  — работы выхода электронов с поверхности образца и иглы соответственно.  $V$  — приложенное напряжение.  $E_{F1}$ ,  $E_{F2}$  — энергии Ферми образца и иглы соответственно.

Существует два режима сканирования поверхности при помощи СТМ: режим постоянного тока и режим постоянной высоты (рисунок 2). В режиме постоянного тока перемещение иглы СТМ происходит по траектории, обеспечивающей поддержание постоянного значения туннельного тока в контуре. Снимаются показания высоты иглы относительно поверхности образца, которые повторяют рельеф образца. В режиме сканирования с постоянной высотой изначально задаётся неизменное значение зазора между образцом и остриём иглы СТМ. Изменение туннельного тока в процессе сканирования свидетельствует об изменении расстояния между поверхностью образца и иглой. На основе этих данных строится изображение рельефа поверхности образца [2].

Аналогично СТМ в сканирующей туннельной спектроскопии применяется два режима сканирования: В режиме  $V$ -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.

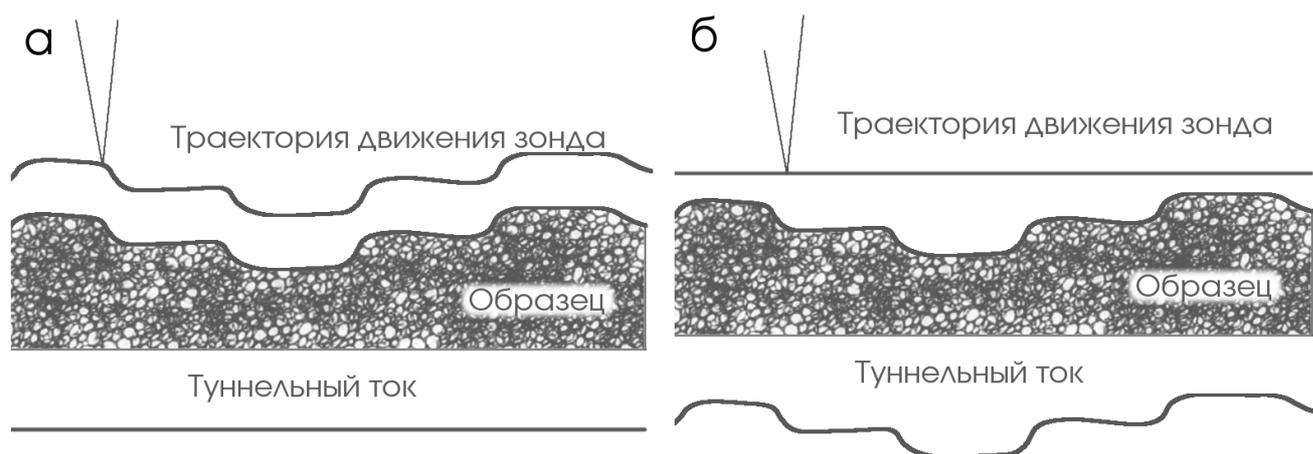


Рисунок 2. Различные режимы работы СТМ. а) режим постоянного тока; б) режим постоянной высоты.

Таким образом, возможно снимать как топографические данные поверхности, так и локальную плотность состояний образца. В режиме 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  $\delta$  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 разной работой выхода [2, 3].

В качестве подложки, на которой были сформированы монослойные островки  $C_{60}$ , использовалась сильно анизотропная поверхность  $WO_2/W(110)$ . Плотность дислокаций в монокристалле вольфрама достигала  $10^6 \text{ см}^{-2}$ . 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 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, плотность дислокаций уменьшилась до значения  $2-3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-2}$ . Характерный размер зёрен после проделанных манипуляций достигал 20 мкм.

Эксперименты проводились при помощи сканирующего туннельного микроскопа производства Createc в сверхвысоковакуумной камере при давлении  $4 \times 10^{-11}$  мбар в интервале температур 78 К – 320 К. Для изменения температуры образца нагревался весь узел сканирования СТМ. Температура узла сканирования стабилизировалась с точностью до 0.1 К. Температурный дрейф 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.

В качестве зонда СТМ использовалась игла из вольфрама, изготовленная из  $0.3 \times 0.3 \times 10 \text{ нм}^3$  монокристалла вольфрама. Ориентация [001] соответствовала длинной стороне кристалла. Радиус закругления кончика иглы составлял не более 20 нм.

**В третьей главе** отображены данные о структуре подложки  $\text{WO}_2/\text{W}(110)$  и результаты исследования влияния режимов СТМ на получаемые при сканировании топографические данные поверхности  $\text{WO}_2/\text{W}(110)$ .

СТМ исследования полученной структуры  $\text{WO}_2/\text{W}(110)$  показали, что на поверхности подложки имеются периодические ряды и канавки, ориентированные вдоль направления [-337] (рисунок 3 а-в).

Проявление рядов и канавок на изображениях, предположительно, было связано с несовпадением кристаллических решёток  $\text{WO}_2(010)$  и  $\text{W}(110)$ , наложенных друг на друга, что является причиной неомогенности свойств подложки. Проведённые СТМ исследования показали, что при изменении значений напряжения смещения и туннельного тока, тёмные канавки, представленные на рисунке 3, трансформируются в высокие выступы. Таким образом, данные о топографии СТМ и проявление на изображениях канавчатой структуры  $\text{WO}_2/\text{W}(110)$  вызваны неоднородностью электронной структуры подложки.

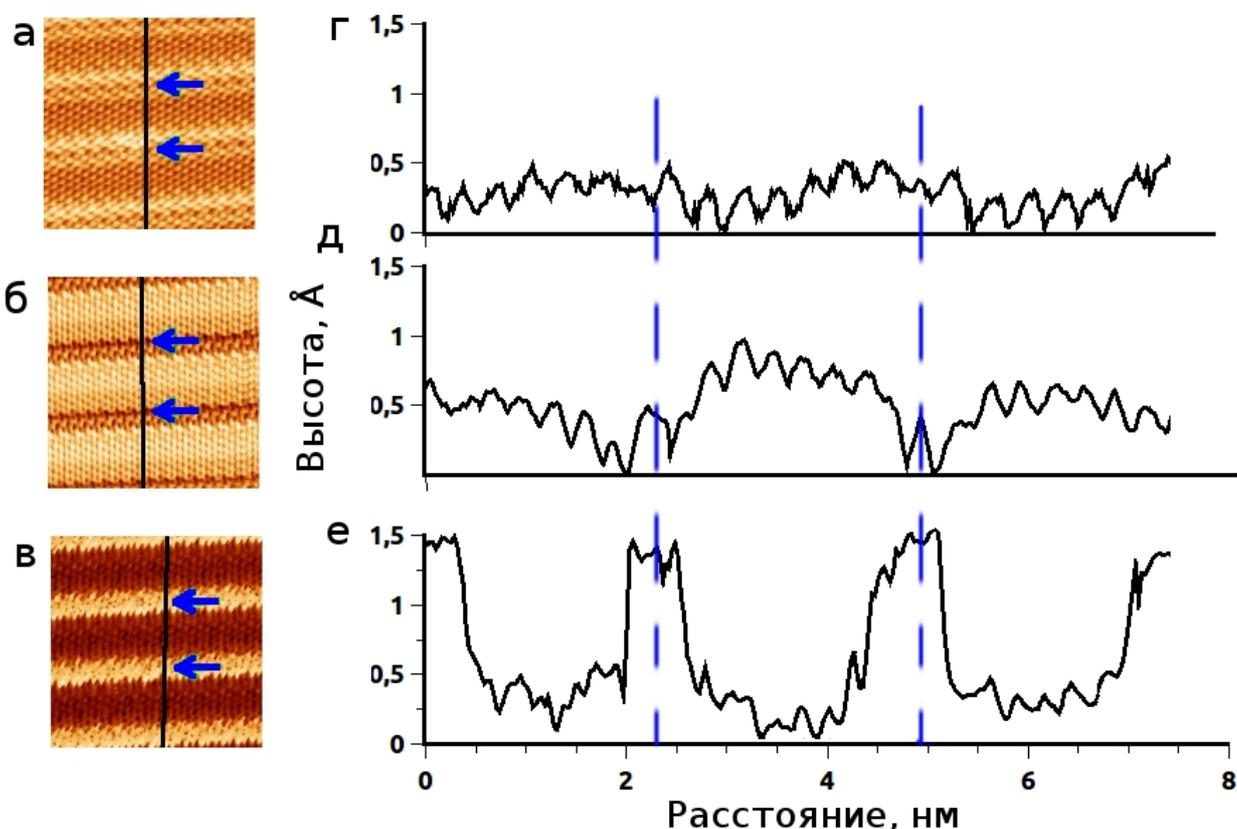


Рисунок 3. СТМ изображения (а-в) участка  $7.5 \times 7.5 \text{ нм}$  плёнки  $\text{C}_{60}$  на поверхности  $\text{WO}_2/\text{W}(110)$  и их поперечные сечения (г-е) при различных условиях: (а, г):  $V_b = -110 \text{ мВ}$ ,  $I_t = 2.2 \text{ нА}$ ; (б, д):  $V_b = 60 \text{ мВ}$ ,  $I_t = 100 \text{ пА}$ ; (в, е):  $V_b = -30 \text{ мВ}$ ,  $I_t = 3 \text{ нА}$ . Синим цветом указаны направления канавок.

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

СТМ исследования показали, что на поверхности  $WO_2/W(110)$  наблюдаются домены плёнки фуллерена  $C_{60}$  с различной ориентацией относительно рядов подложки. Угол между направлением канавок подложки и плотноупакованным направлением гексагональной решётки составляет  $30.6 \pm 2^\circ$  для 80% наблюдаемых островков. Для 20% островков этот угол составляет  $40.7 \pm 2^\circ$  (рисунок 4).

Для подтверждения наличия двух предпочтительных ориентаций плёнки  $C_{60}$  на поверхности  $WO_2/W(110)$  была применена модель гексагональной решётки  $100 \times 100$  молекул  $C_{60}$ , расположенных на поверхности  $WO_2/W(110)$ , основанная на СТМ наблюдениях. В модели предполагается расчёт полной энергии адсорбции как суммы локальных энергий адсорбции отдельных молекул гексагональной сетки  $100 \times 100$  молекул  $C_{60}$ , располагающихся на поверхности  $WO_2/W(110)$ . 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 подложки. Полная энергия адсорбции для кластера была рассчитана для значений  $\alpha$  от  $27^\circ$  до  $42^\circ$ . Результаты расчётов представлены на рисунке 5. Две предпочтительные ориентации плёнки  $C_{60}$ :  $30.6 \pm 2^\circ$  и  $40.7 \pm 2^\circ$ , 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  $C_{60}$ .

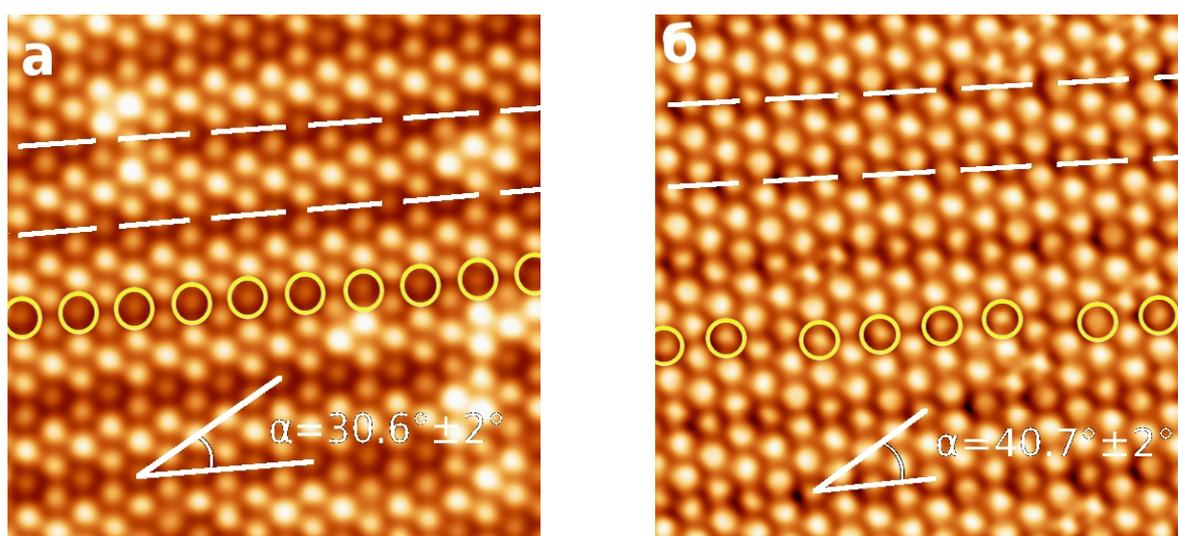


Рисунок 4. СТМ изображения двух возможных ориентаций монослойной плёнки  $C_{60}$  относительно поверхности  $WO_2/W(110)$ . а, б)  $16 \times 16$  нм. Белыми пунктирными линиями указаны направления канавок подложки, проявляющиеся на поверхности плёнки  $C_{60}$ . Жёлтым цветом отмечены молекулы  $C_{60}$ , лежащие над канавками подложки  $V_b=600$  мВ,  $I_t=30$  пА,  $T=315$  К.

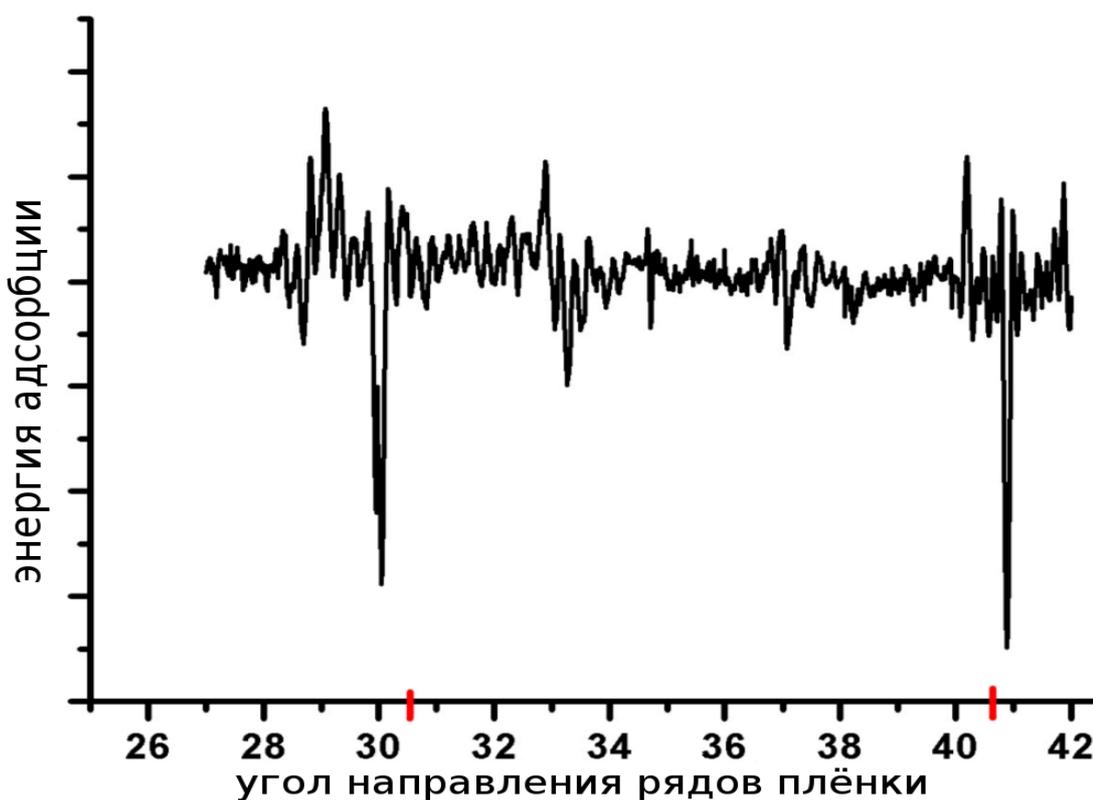


Рисунок 5. Теоретически рассчитанная зависимость энергии адсорбции монослоя из  $100 \times 100$  молекул  $C_{60}$  от угла поворота плёнки относительно рядов подложки. Красным цветом указаны экспериментально наблюдаемые значения углов разориентации.

При исследовании границы двух доменов плёнки на СТМ изображениях наблюдался линейный массив дефектов кристаллической решётки. В области дефектов были обнаружены молекулы, у которых отчётливо различима структура молекулярных орбиталей (рисунок 6), то есть эти молекулы статичны [4], даже при температуре выше температуры фазового вращательного перехода  $T > 260$  К. Примечательно, что области, где присутствуют статичные молекулы, совпадают с областями сильной деформации кристаллической решётки. Для описания наблюдаемых дефектов можно применить как модель двух краевых дислокаций, так и модель, описывающую дефект как диполь дисклинаций (рисунок 6 (г)) [5]. Однако только использование диполей дисклинаций для описания полей упругих деформаций в пленке дает удовлетворительное согласие с экспериментом.

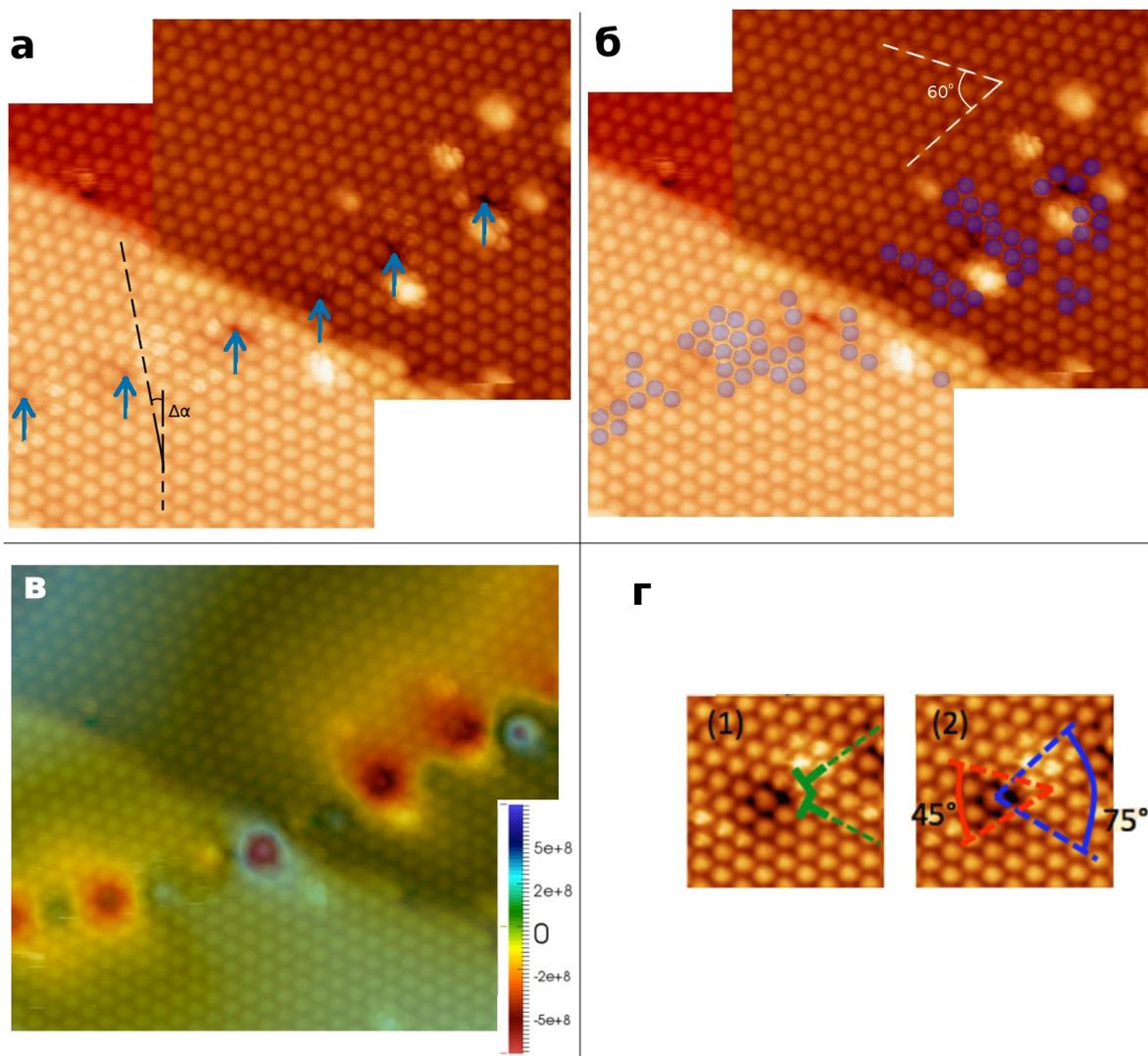


Рисунок 6. СТМ изображения границы двух разноориентированных доменов монослойной плёнки  $C_{60}$  на поверхности  $WO_2/W(110)$ . Угол разориентации доменов  $\Delta\alpha = 10^\circ$ . а: синими стрелками отмечен линейный массив МСЕ. б: фиолетовым цветом отмечены статичные молекулы  $C_{60}$ . в: результат визуализации полей сжатия-растяжения в кристаллической решётке  $C_{60}$ . г1: представление дефекта как результат краевых дислокаций, отмеченных зелёным пунктиром. г2: представление дефекта как диполя дисклинации, указаны направления вектора Франка.

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

При температурах близких к температуре фазового вращательного перехода в тонких плёнках фуллерена ( $T = 254$  К), были выявлены кластеры молекул  $C_{60}$  с размытием изображений внутренней структуры молекул на СТМ изображениях (рисунок 7). Размытие обусловлено высокой амплитудой либронных колебаний. Такой тип молекул будем называть молекулами Линдемана [6]. С течением времени границы кластеров изменяются за счёт включения и выключения переключающихся между двумя состояниями молекул, соответствующие двум ориентациям молекулы с минимальной энергией – h-h и h-p [4, 7].

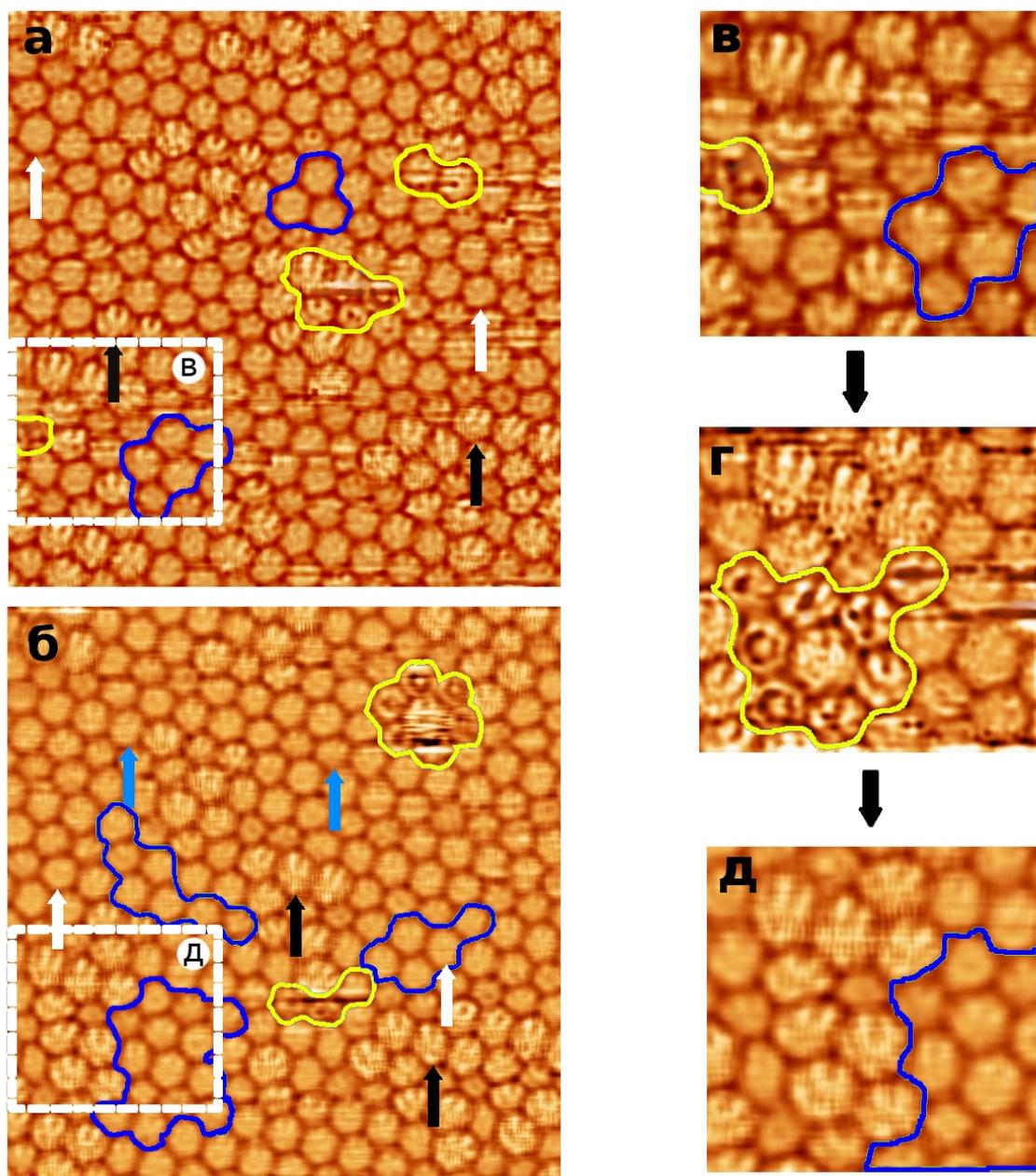


Рисунок 7. СТМ изображения монослойной плёнки  $C_{60}$  на поверхности  $WO_2/W(110)$ ,  $V_b=1V$ ,  $I=130pA$ ,  $T=256K$ . а и б:  $16 \times 16$  нм. Жёлтым цветом выделены флуктуации, синим – кластеры молекул Линдемана, белыми стрелками указаны молекулы с неразличимой внутренней структурой, черными – 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.

Для оценки время жизни молекулы в h-h и h-p состояниях, рассмотрим модель двух потенциальных ям разделенных энергетическим барьером  $U$  (рисунок 8). Переход молекулы из одной ямы в другую происходит за счет изменения ее ориентации относительно поверхности образца.

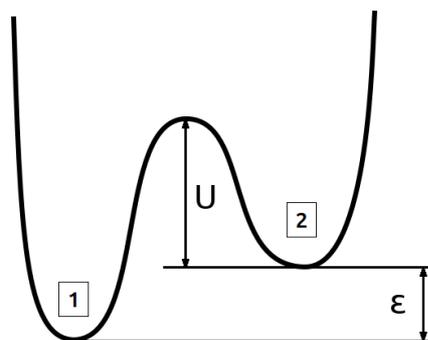


Рисунок 8. Энергетическая модель двух состояний молекулы  $C_{60}$ .

Энергетические параметры переключения молекулы между двумя состояниями были определены из времени жизни молекулы в каждом из них. Над переключающейся молекулой располагалась игла СТМ и разрывалась петля обратной связи микроскопа [3]. За счёт того, что при изменении положения молекулы относительно подложки изменяется её проводимость [8, 9], имело место изменение туннельного тока во времени в виде телеграфного шума.

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):

$$\frac{1}{\tau_1} = f_L \cdot e^{-\left(\frac{\varepsilon+U}{k_B T}\right)}, \quad \frac{1}{\tau_2} = f_L \cdot e^{-\left(\frac{U}{k_B T}\right)} \quad (1)$$

где  $\tau_1, \tau_2$  – среднее время жизни в соответствующем состоянии. Статистическое распределение времени жизни молекулы в состоянии 1(2) можно представить как

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

где  $N$  — количество промежутков времени жизни молекулы в состоянии 1(2), которые удовлетворяют диапазону значений  $[t - (\Delta t/2), t + (\Delta t/2)]$  [9].  $N_0$  — количество промежутков времени жизни молекулы в состоянии 1 (2), когда игла СТМ находилась над исследуемой молекулой в течение эксперимента. Значение  $\Delta t$  выбиралось равным 10 мсек. Подсчёт  $N$  и  $N_0$  производился из зависимостей изменения туннельного тока  $I(t)$  или  $Z(t)$ .

На рисунке 9 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) [10], из этих данных были определены следующие значения:  $\epsilon = 21 \pm 1$  мэВ и  $U = 668 \pm 1$  мэВ.

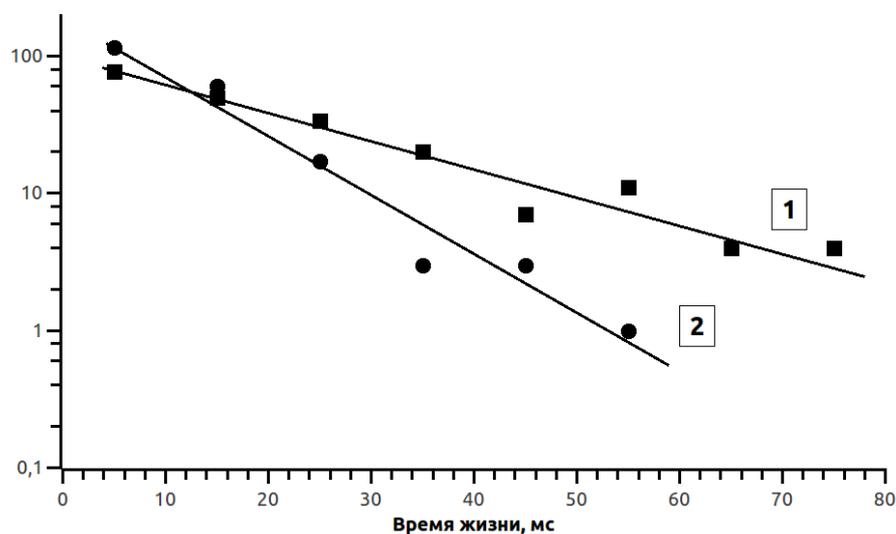


Рисунок 9. Статистическое распределение по времени жизни молекулы  $C_{60}$  в каждом из двух состояний.

Полученные значения  $\epsilon$  и  $U$  существенно отличались для разных молекул, что является следствием контакта молекул с подложкой в неэквивалентных точках поверхности. Значения  $\epsilon$  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.

**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.

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 [11]. Такие молекулы наблюдались и при температурах ниже 220 К при обоих знаках напряжения смещения [7].

Светлые молекулы преимущественно располагаются на рядах оксида вольфрама подложки, хотя некоторые из них наблюдались и в канавках. Большинство светлых молекул ориентированы к подложке h-р связью. Более того, некоторые молекулы  $C_{60}$  изменяют свои очертания на изображениях, переключаясь между двумя состояниями. В температурном диапазоне  $220 < T < 260$  К, где наблюдались переключения, общее число переключающихся молекул уменьшалось с понижением температуры. Для исследования переключений игла СТМ располагалась непосредственно над переключающейся молекулой. Для напряжений смещения 1.0 В и -1.9 В экспериментальные данные указывали на переключение молекулы между двумя состояниями (рисунок 10).

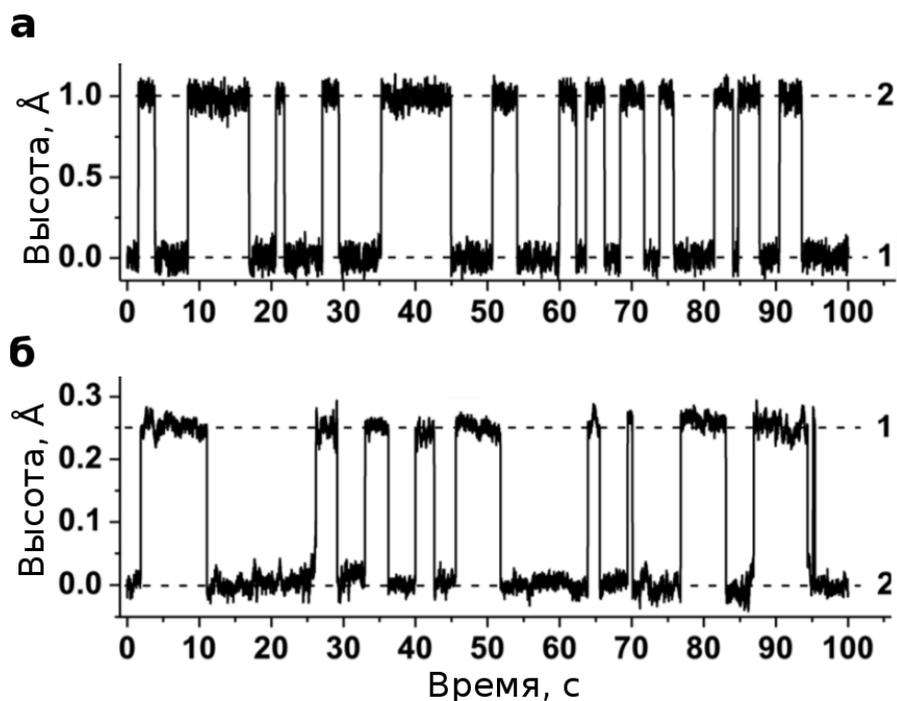


Рисунок 10. Зависимость расстояния игла СТМ – поверхность образца для переключающейся молекулы  $C_{60}$ . а:  $V = 1.0$  В. б:  $V = -1.9$  В.

Расстояние игла-поверхность изменялось примерно на  $1 \text{ \AA}$  в течение наблюдения за молекулой при величине напряжения смещения равной  $1.0 \text{ В}$  (рисунок 10 (а)). Такое поведение не может быть объяснено изменением ориентации молекулы относительно подложки или вызванными  $C_{60}$  перестроениями подложки [12]. Предполагается, что это «приподнятое» над поверхностью подложки положение молекул фуллерена 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);
- б) отрицательно заряженному состоянию молекулы  $C_{60}$ , которая приняла электрон (светлое состояние).

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. Из-за различий в плотности состояний для  $C_{60}^-$  и  $C_{60}$  предполагается, что разность высот  $\Delta Z$  должна зависеть от значения напряжения смещения. Действительно, при значениях напряжения смещения более чем  $1.5 \text{ В}$  (или ниже, чем  $-1.5 \text{ В}$ ), наблюдаемая разница высот между молекулами в разных состояниях была существенно

меньше.

В режиме постоянного тока разницу высот  $\Delta Z$  между  $C_{60}^-$  и  $C_{60}$  можно представить следующим образом:

$$\Delta Z = \frac{1}{k} \ln \left( \frac{\int_0^{V_b} g_b(\epsilon) g_t(\epsilon) d\epsilon}{\int_0^{V_b} g_n(\epsilon) g_t(\epsilon) d\epsilon} \right), \quad (3)$$

где  $g_b(\epsilon)$  и  $g_n(\epsilon)$  — плотности состояний  $C_{60}^-$  и  $C_{60}$  соответственно,  $g_t(\epsilon)$  — плотность состояний иглы СТМ,  $k = 2 \text{ A}^{-1}$  [3].

Было рассчитано значение  $\Delta Z$  между  $C_{60}^-$  (h-p ориентация) и  $C_{60}$  (h-h ориентация) на поверхности  $WO_2/W(110)$  в зависимости от приложенного напряжения  $V_b$  (рисунок 11). Данные, представленные на рисунке 11, указывают на то, что большие значения  $\Delta Z$ , которые не возможны с позиции геометрического вращения молекул  $C_{60}$  на подложке, и сама зависимость  $\Delta Z$  от напряжения могут быть объяснены только с позиции различных зарядовых состояний молекулы  $C_{60}$  на поверхности подложки.

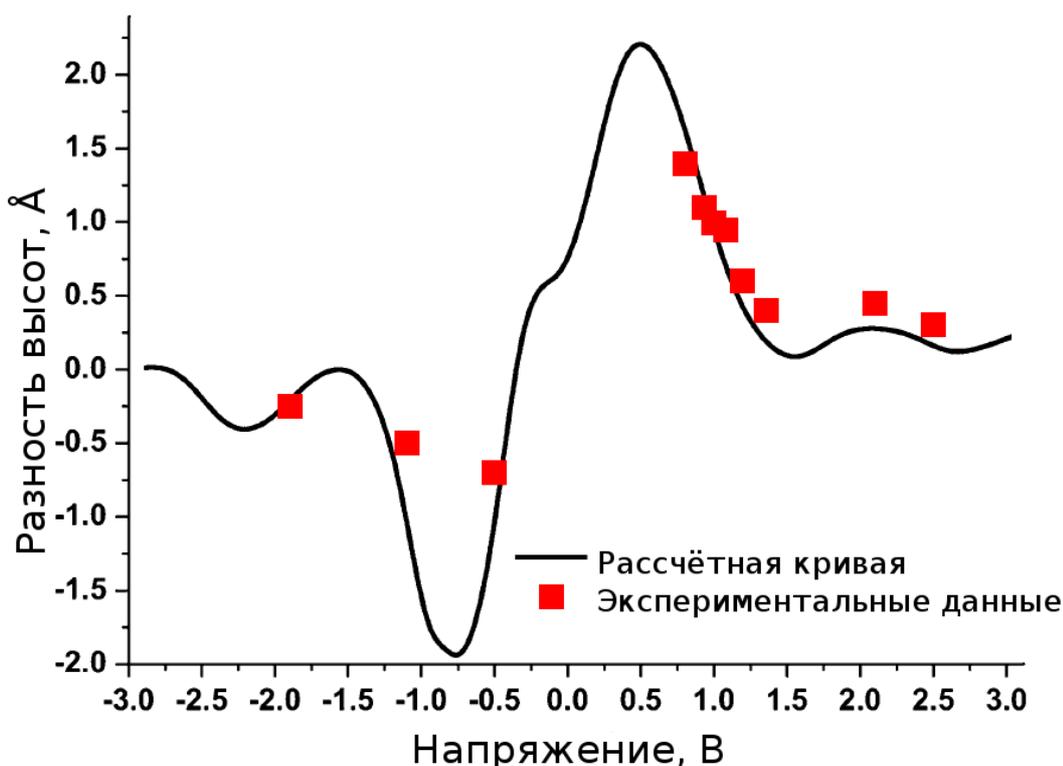


Рисунок 11. Разность высот  $\Delta Z$  между  $C_{60}^-$  (h-p ориентация) и  $C_{60}$  (h-h ориентация) на поверхности  $WO_2/W(110)$ . Сплошная линия — расчётная кривая, точки — экспериментально наблюдаемые значения  $\Delta Z$ .

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 молекула прикрепляется к поверхности подложки h-p связью.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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  $\epsilon$  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 разноориентированных доменов наблюдается «замораживание» вращательной степени свободы индивидуальных молекул  $C_{60}$  даже при температуре выше температуры 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.

**Основные результаты диссертации опубликованы в следующих статьях:**

1. Bozhko, S.I. Disclinations in C<sub>60</sub> molecular layers on WO<sub>2</sub>/W(110) surfaces / S.I. Bozhko, V. Taupin, M. Lebyodkin, C. Fressengeas, E.A. Levchenko, K. Radican, O.L. Lubben, V.N. Semenov, I.V. Shvets // *Physical Review B*. – 2014. – V. 90. – I. 21. – P. 214106.

2. Bozhko, S.I. Correlation between charge-transfer and rotation of C<sub>60</sub> on WO<sub>2</sub>/W(110) / S.I. Bozhko, S.A. Krasnikov, O. Lübben, B.E. Murphy, K. Radican, V.N. Semenov, Han-Chun Wu, E.A. Levchenko, A.N. Chaika, N.N. Sergeeva, I.V. Shvets // *Nanoscale*. – 2013. – V. 5. – № 8. – P. 3380–3386.

3. Божко, С.И. Динамика вращения молекул C<sub>60</sub> в монослойной плёнке фуллерена на поверхности WO<sub>2</sub>/W(110) вблизи вращательного фазового перехода / С.И. Божко, Е.А. Левченко, В.Н. Семенов, М.Ф. Булатов, И.В. Шве́ц // *Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики*. – 2015. – Т. 147, вып. 5. – С. 962–969.

4. Божко, С.И. Замораживание вращательной степени свободы молекул C<sub>60</sub> вблизи дефектов кристаллической структуры монослойных плёнок фуллерена на поверхности WO<sub>2</sub>/W(110) / С.И. Божко, Е.А. Левченко, V. Taupin, M. Lebyodkin, C. Fressengeas, Ö. Lubben, K. Radican, В. Н. Семёнов, I.V. Shvets // *Нанофизика и нанoeлектроника – 2014 : труды XVIII междунар. науч. симп. (10–14 мар. 2014)*. – Нижний Новгород, 2014. – Т. 1. – С. 235–236.

5. Bozhko, S.I. Dynamics of C<sub>60</sub> molecule rotation in proximity to ordering transition / S.I. Bozhko, S.A. Krasnikov, O. Lübben, B.E. Murphy, K. Radican, V.N. Semenov, E.A. Levchenko, Han-Chun Wu, I.V. Shvets // *Нанофизика и нанoeлектроника – 2013 : труды XVII междунар. науч. симп. (11–13 мар. 2013)*. – Нижний Новгород, 2013. – Т. 1. – С. 194–195.

6. Левченко, Е.А. Динамика вращения молекул в тонкой плёнке C<sub>60</sub> / Е.А. Левченко, С.И. Божко, С.А. Красников, О. Люббен, Б. Мёрфи, К. Радикан, В.Н. Семёнов, И.В. Шве́ц // *Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии : труды IV междунар. конф. (19–22 нояб. 2013)*. – Киев, 2013. – С. 336.

7. Bozhko, S. Charge-transfer induced rotation of C<sub>60</sub> molecules on the WO<sub>2</sub>/W(110) surface / S. Bozhko, S. Krasnikov, O. Lübben, B. Murphy, K. Radican, V. Semenov, E. Levchenko, H.C. Wu, I. Shvets // *International vacuum congress : proc. 19 Intern. Congr. (9–13 sept. 2013)*. – Paris, 2013. – P. 667–668.

8. Charge-transfer induced rotation of C<sub>60</sub> molecules on the WO<sub>2</sub>/W(110) surface / A. Ksenz, S. Bozhko, O. Lübben, K. Radican, V. Semenov, E. Levchenko, I. Shvets // *Atomic structure of nanosystems from first-principles simulations and microscopy experiments : proc. (9-11 june 2015)*. – Helsinki, Finland – Stockholm, Sweden, 2015. – P. 53.

## Список цитируемой литературы

1. 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.
2. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. – Нижний Новгород, 2004 г. – 110 с.
3. Chen, J. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy / J. Chen. – New York : Oxford University Press, 2008. – 471 p.
4. Bozhko, S.I. Rotational transitions in a C-60 monolayer on the WO<sub>2</sub>/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.
5. Volterra, V. *Sur l'équilibre des corps élastiques multiplément connexes* / V. Volterra // *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*. – 1907. – V. 24. – Sup. 3. – P. 401–517.
6. 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.
7. Krasnikov, S.A. Self-assembly and ordering of C60 on the WO<sub>2</sub>/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.
8. 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.
9. Houselt van, A. Colloquium: Time-resolved scanning tunneling microscopy / A. van Houselt, H. Zandvliet // *Review of Modern Physics*. – 2010. – V. 82. – P. 1593–1605.
10. 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.
11. 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.
12. 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.