

# C<sub>60</sub> Langmuir-Blodgett 膜的扫描 隧道显微镜研究

郭 军 徐 愉 李玉良 杨 春 姚幼新 朱道本 白春礼

(中国科学院化学研究所,北京 100080)

关键词 C<sub>60</sub>、LB 膜、STM

## 一、前 言

碳 60 (又称巴基球,以下简称为 C<sub>60</sub>)是 1985 年由美国科学家发现的碳元素的第三种同素异形体,其分子由 60 个碳原子组成,在常温下是一种稳定的分子晶体。根据分析测定, C<sub>60</sub> 分子为由 20 个正六边形和 12 个正五边形组成的空心立体结构(见图 1),形状酷似足球,其中每个碳原子均含两个单键和一个双键。科学家们在实验中发现,当将钾、铷、铯、锡等金属原子掺入 C<sub>60</sub> 晶体后,这种材料会成为超导体。此外, C<sub>60</sub> 还具有磁性、非线性光学性等特性,并可作为新型润滑剂和催化剂,是一种应用前景十分广阔的新材料。

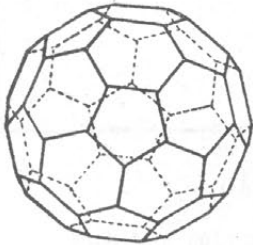


图 1 C<sub>60</sub> 的分子结构示意图

关于 C<sub>60</sub> 分子直观形态的扫描隧道显微镜研究 (Scanning tunneling microscope,简称 STM),1990 年 12 月美国科学家首次获得了在真空及大气环境下 C<sub>60</sub> 分子的 STM 图像<sup>[1,2]</sup>,所用样品均为 C<sub>60</sub> 粉末,真空升华至金基底上进行观测。其后,明尼苏达大学李云忠等人又观察到了纯净及掺钾的 C<sub>60</sub> 真空升华至 GaAs (110) 面上生长晶体薄片的各种表面现象<sup>[3]</sup>。对于 C<sub>60</sub> LB 膜的 STM 研究,未见报道。

C<sub>60</sub> 分子虽然不像典型的形成 LB 膜的分子那样具有两亲的基团,但据我们的研究与报道<sup>[4]</sup>,它也能在空气-水界面上形成稳定的 Langmuir 膜。另外还有报道表明<sup>[5]</sup>,分子形状大致呈球形的憎水分子,如二苯基菲咯啉钉的高氯酸盐也能够在空气-水界面上形成稳定的刚性膜,这无疑为 C<sub>60</sub> 分子的成膜机制提供了一个很好的佐证。

我们采用纯净的 C<sub>60</sub> 样品,利用 Langmuir-Blodgett (LB) 成膜技术,在金基底的单晶晶面上制备了 C<sub>60</sub> 的 LB 膜;然后用 STM 观测其表面形貌,获得了较为清晰的灰度图像。

## 二、实 验

我们制备 C<sub>60</sub> 的方法类似于 Kratschmer-Huffman 法,在 (100—150)×133.322Pa 的 He 气氛下蒸发石墨棒获得了大量 C<sub>60</sub> 粉末<sup>[6]</sup>。经高压液相色谱纯化分离后,样品纯度可达

1992-03-02 收稿,1992-05-14 收修改稿

99.9% 以上。等温线(即  $\pi$ - $A$  曲线)的测定及 LB 膜的制备在全自动 KSV 5000 型成膜仪(芬兰产)上完成,整套仪器装置安放在气垫隔振平台上,以避免周围环境振动的影响。

纯净的  $C_{60}$  样品经超声波振荡溶解于优级纯的苯中,溶液浓度 0.9—1.0mmol/L。在 19°C 室温下将 200 $\mu$ l 该溶液小心地铺展在 LB 槽中(面积 707cm<sup>2</sup>),亚相为 0.01mol/L KCl 水溶液或是经两次蒸馏的去离子水。待溶剂完全挥发后,用聚四氟乙烯制的障板以 20mm/min 的速度压缩。表面压力则随时由电子天平监测,从而得到样品的  $\pi$ - $A$  曲线。

当表面压力保持在 18mN/m 下并稳定一小时后,以 2mm/min 的速度使用垂直转移法将空气-水界面上的 Langmuir 膜转移到 Au(100) 单晶表面,在室温和大气环境下进行 STM 观测实验。所用仪器为我们自行研制的 CSTM-9000 型扫描隧道显微镜,隧道电流为 0.84nA,隧道偏压 29mV,在恒电流方式下进行操作。

### 三、结果与讨论

图 2 所示为  $C_{60}$  的  $\pi$ - $A$  曲线,可以看到它能在空气-水界面上形成稳定的 Langmuir 膜。压力在 40mN/m 以下不崩溃。从曲线的“凝聚态”部分延伸至横坐标上的交点数值可知其分子占有面积分别为 28.5 $\text{\AA}^2$ (亚相为 0.01mol/L KCl)及 31.0 $\text{\AA}^2$ (亚相为纯水)。

图 3 及图 4 为取自  $C_{60}$  的 LB 膜(亚相为 0.01mol/L KCl 时转移)在 Au(100) 基底表面不同区域的 STM 灰度像,扫描面积分别为 47.8  $\times$  48.4 $\text{\AA}^2$  及 17.0  $\times$  42.7 $\text{\AA}^2$ 。从图 3 中部可以看到两排规则排列的  $C_{60}$  分子,右

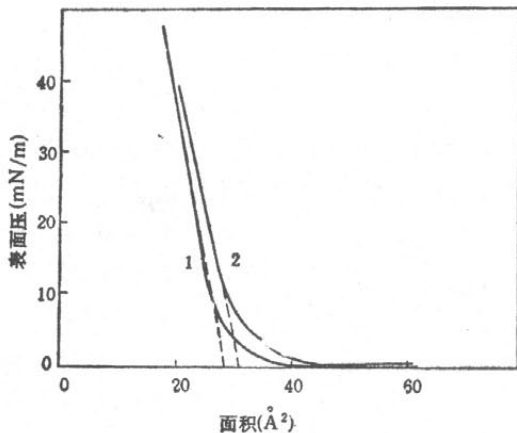


图 2  $C_{60}$  在 19°C 时的  $\pi$ - $A$  曲线  
1.亚相为 0.01mol/L KCl 水溶液; 2.亚相为纯水

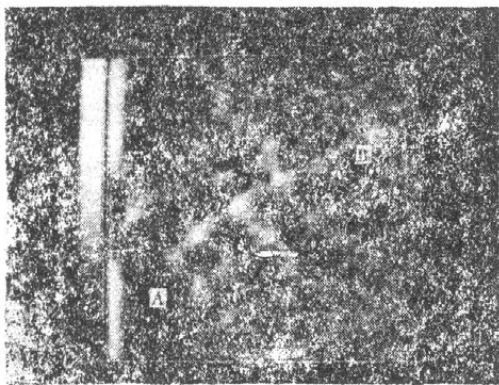


图 3 Au(100)基底上  $C_{60}$  LB 膜的 STM 图像

$I_T = 0.84\text{nA}$ ,  $V_T = 29\text{mV}$ ,  
扫描范围 47.8  $\times$  48.4 $\text{\AA}^2$

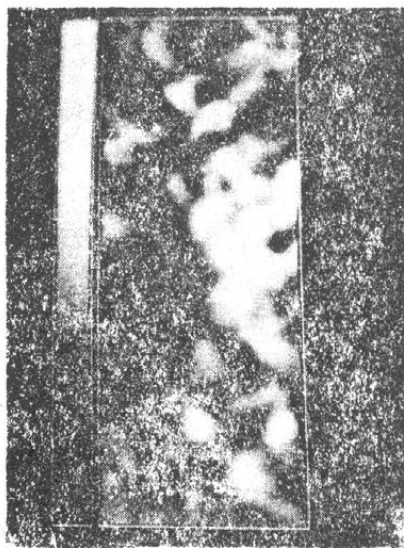


图 4  $C_{60}$  LB 膜的 STM 图像,显示密集排列的  $C_{60}$  分子聚集体

$I_T = 0.84\text{nA}$ ,  $V_T = 29\text{mV}$ ,  
扫描范围 17.0  $\times$  42.7 $\text{\AA}^2$

上方插图为沿着图中直线所示方向作出的剖面线。线上5个尖峰表明在这一剖面中存在5个C<sub>60</sub>分子,与图3中直观显示的结果一致。

以扫描范围约40×40Å<sup>2</sup>的石墨STM图像作为定标标准,计算图3中C<sub>60</sub>分子的直径数值。统计平均后的计算结果表明,C<sub>60</sub>分子在图中两个相互垂直方向上的直径并不相同,沿图中直线所示方向的直径为6.35±0.13Å,垂直此方向的直径为5.72±0.25Å。这种现象说明,C<sub>60</sub>在受压缩成膜时,分子形状很容易变为椭球形。计算C<sub>60</sub>分子在图中的平均占有面积: $S = \pi ab = \pi \cdot \left(\frac{1}{2} \times 6.35\right) \cdot \left(\frac{1}{2} \times 5.72\right) = 28.53 \pm 0.38 \text{ \AA}^2$ ,与 $\pi$ -A曲线所示数值符合得很好,证明了所观测到的图像的真实性。

根据文献[7]报道,由X射线粉末衍射数据计算得到的C<sub>60</sub>分子半径为3.51Å,理论计算C<sub>60</sub>的分子直径为7.1Å。我们的实验结果(从STM图像上计算半径最大数值为3.18Å)偏小是由于C<sub>60</sub>是疏水性的易滚动的球形分子,在溶液铺展及成膜压缩过程中极易产生聚集所造成的,图4所示即为形成LB膜后密集排列的C<sub>60</sub>分子聚集簇。

由于受C<sub>60</sub>分子结构特性所限,用垂直法来转移C<sub>60</sub>的LB膜是比较困难的,尤其是当用纯水作亚相时,转移比小(在0.1—0.2之间),重复性差;当亚相为0.01mol/L KCl溶液时情况稍有好转,转移比约为0.4。但总的来讲,转移状况都不太理想,这在客观上增加了STM观测的困难。

一般认为,C<sub>60</sub>的导电性很差,其LUMO与HOMO之间有1.5—2.0eV的能隙,不适合于用STM观察研究其晶体形态。然而,实验结果却表明,C<sub>60</sub>在合适的基底上是可以被STM扫描成像的,其成像机理尚不很清楚。某些研究者认为<sup>[1,2]</sup>,C<sub>60</sub>的电离能在7.50—7.72eV之间,其LUMO很接近金属费米能级(E<sub>F</sub>);而且Au表面与紧邻的C<sub>60</sub>分子间存在相互作用,将会移动、分裂和加宽分子轨道,因而在E<sub>F</sub>附近产生了一定的态密度 $\rho(E_F)$ 。而STM正对靠近针尖的C<sub>60</sub>顶端原子的 $\rho(E_F)$ 十分敏感,并且探针针尖也会对C<sub>60</sub>分子有一定的扰动,可能会使得表面电子态变得适合于占据。因此,C<sub>60</sub>分子还是可以被STM观察到的。但在实验过程中必须有适宜的STM仪器参数,如对隧道电流、隧道偏压的取值范围有一定要求。此外,C<sub>60</sub>分子聚集体的表面起伏也比较大,约在几个埃左右,加之其球形分子结构的易滚动性,这又为STM观测实验增加了难度。

我们曾对清洁的Au(100)晶面进行过系统的观察,发现在大扫描范围(200×200Å<sup>2</sup>以上)的情况下,表面显现出一些形状不规则的块斑。但至少100×100Å<sup>2</sup>的范围以下,表面是比较平坦的,对于分子直径在7Å左右的C<sub>60</sub>样品,Au单晶仍不失为一种比较合适的基底。

致谢 本文经北京大学化学系谢有畅教授审阅,在此谨致谢意。

### 参 考 文 献

- [1] Wilson, R. J. et al., *Nature*, 348(1990), 621.
- [2] Wragg, J. L. et al., *Nature*, 348(1990), 623.
- [3] Li, Y. Z. et al., *Science*, 253(1991), 429.
- [4] Obeng, Y. S. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 113(1991), 6279.
- [5] Miller, C. J. et al., *Langmuir*, 7(1991), 2781.
- [6] 李玉良等,科学通报(待发表).
- [7] Hawkins, J. M. et al., *Science*, 252(1991), 312.