



HAL
open science

Croissance et caractérisation d'interfaces de fullerènes sur substrats métalliques et semiconducteurs

P. Rudolf, G. Gensterblum, R. Caudano

► **To cite this version:**

P. Rudolf, G. Gensterblum, R. Caudano. Croissance et caractérisation d'interfaces de fullerènes sur substrats métalliques et semiconducteurs. *Journal de Physique IV Proceedings*, 1997, 07 (C6), pp.C6-137-C6-149. 10.1051/jp4:1997612 . jpa-00255711

HAL Id: jpa-00255711

<https://hal.science/jpa-00255711>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Croissance et caractérisation d'interfaces de fullerènes sur substrats métalliques et semiconducteurs

P. Rudolf, G. Gensterblum et R. Caudano

Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Électronique, Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix, rue de Bruxelles 61, 5000 Namur, Belgium

Résumé : Cet article présente les changements des propriétés structurelles, électroniques et vibrationnelles du C₆₀ induits par son interaction avec un substrat semiconducteur ou métallique. La structure de la première couche de fullerène dépend essentiellement de l'accord entre les paramètres réticulaires du C₆₀ et du substrat, ainsi que de la réactivité du substrat et de sa tendance à la reconstruction. L'influence de chacun de ses facteurs sur la géométrie d'interface est illustrée. Les mesures de photoémission directe et inverse montrent une polarisation de la molécule de C₆₀ lorsqu'elle est physisorbée sur un semiconducteur lamellaire, le GeS. Pour le C₆₀ chimisorbé sur des substrats métalliques, avec ou sans transfert de charge, ces mesures révèlent, par contre, une hybridation importante des orbitales moléculaires occupées et inoccupées avec les états du métal. La spectroscopie vibrationnelle de ces interfaces met en évidence les conséquences de la rupture de symétrie à l'interface, ainsi que des effets de couplage électron-phonon quand existe un transfert de charge du substrat vers la molécule.

Abstract : This paper gives an overview of the changes in the structural, electronic and vibrational properties of C₆₀ brought upon by its interaction with a semiconductor or a metal surface. The focus is on ordered monolayers for which general trends in adsorption geometry are illustrated. Direct and inverse photoemission results show that the molecule is polarised when it is physisorbed on the lamellar semiconductor GeS and demonstrate an important hybridisation of both the occupied and the unoccupied molecular orbitals with substrate electronic states for C₆₀ chemisorption on metals, with or without charge transfer to the C₆₀. Vibrational spectroscopy data reveal the consequences of the symmetry breaking at the interface as well as mode specific shifts and intensity variations when charge is transferred to the fullerene, which are discussed in association with electron-phonon coupling effects.

Suite à la découverte des fullerènes [1] et des extraordinaires propriétés électroniques [2] de leurs composés, la fabrication de films ordonnés, déposés par épitaxie par jets moléculaires, est devenue une étape cruciale pour leur éventuelle utilisation dans des dispositifs électroniques. La croissance de monocouches C₆₀ bien ordonnées sur des substrats métalliques ou semiconducteurs a par conséquent suscité beaucoup d'intérêt car une telle surface peut être utilisée comme matrice pour la déposition de films monocristallins épais. Quand la première publication sur la déposition de C₆₀ sur Au(111) [3] est parue en 1990, l'interaction entre le fullerène et le substrat métallique était supposée être de type van der Waals, même si un élargissement, un déplacement et une séparation en diverses composantes des orbitales électroniques de la molécule étaient déjà invoqués pour expliquer l'observation du C₆₀ par microscopie à effet tunnel à balayage. Dès lors l'adsorption du C₆₀ a été étudiée sur divers métaux nobles ou de transition ainsi que sur des semiconducteurs conventionnels comme le Si et le GaAs, et que des semiconducteurs lamellaires comme le GaSe et le GeS. D'importants changements des propriétés structurelles, électroniques et vibrationnelles ont été mis en évidence. Il est bien établi maintenant qu'une liaison chimique se forme entre le C₆₀ et un substrat métallique ou semiconducteur conventionnel, tandis que pour les composés lamellaires et le silicium hydrogéné, l'interaction du C₆₀ avec le substrat est de type van der Waals. Le but de cet article est de résumer les connaissances actuelles et d'illustrer quelques tendances générales.

1. PROPRIÉTÉS STRUCTURELLES ET STABILITÉ THERMIQUE

Pour la croissance de films ordonnés déposés par jets moléculaires il est bien connu que l'absence d'une liaison chimique à l'interface atténue les conditions très restrictives d'accord entre les paramètres réticulaires de l'adsorbat et du substrat pour obtenir l'épitaxie. Les composés lamellaires avec une liaison intercouche

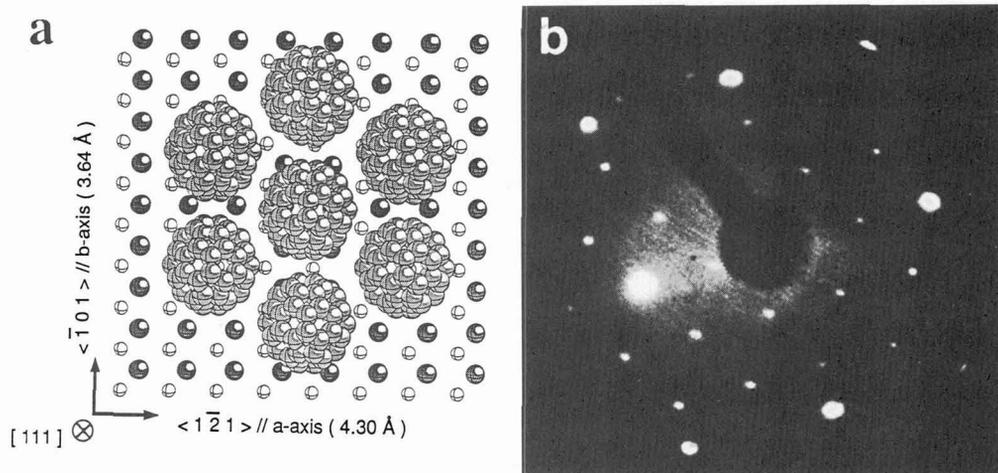


Figure 1: Panneau de gauche - Modèle de la structure d'une monocouche de $C_{60}(111)$ sur un substrat de $GeS(001)$. Les petites sphères grises (blanches) représentent les atomes de surface du germanium (soufre) du GeS . Panneau de droite - Diagramme DEL enregistré à une énergie $E_p = 35$ eV de 0.33 MC de C_{60} sur $GeS(001)$. Les points correspondant au substrat (plus intenses) et à l'adsorbate sont visibles.

de type van der Waals possèdent une faible énergie de surface et sont donc de bons candidats comme substrats pour la croissance de films de fullerite cristallins. Des films de C_{60} hautement ordonnés ou même épitaxiaux peuvent être réalisés sur MoS_2 [4], mica [5], $GaSe$ [6-8] et GeS [6,9]. Les meilleurs résultats, correspondant à l'épitaxie, sont obtenus pour ce dernier, car sur le $GeS(001)$ l'accord de maille avec le $C_{60}(111)$ est presque parfait (0.9% de différence) et la légère corrugation de cette surface favorise une seule orientation pour les domaines de C_{60} . Comme on peut l'observer sur le diagramme de diffraction des électrons lents (DEL) relatif à 0.33 monocouche (MC) de C_{60} , présenté en figure 1(b), et du modèle de la structure en figure 1(a) (adapté de la ref.10), la direction $C_{60}[-101]$ est parallèle à la direction $Ge[010]$ et la direction $C_{60}[1-21]$ est parallèle à la direction $Ge[100]$. La déposition sur GeS est réalisée en chauffant le substrat ($\approx 465-470$ K) afin de favoriser une haute mobilité de l'adsorbate. La figure 2 présente des images de microscopie de force atomique à balayage (SFM) qui montrent que dans ces conditions la croissance commence par la décoration des marches du substrat et que pour un recouvrement de 0.7 MC, on obtient des îlots d'un diamètre moyen de $1\mu m$ [11]. En augmentant le recouvrement, la croissance à 450 K procède couche-par-couche (mode de croissance Franck-van der Merwe) et des films épais épitaxiaux avec très peu de défauts [12] et une dimension des domaines supérieure à $1 \times 1 \mu m^2$ sont obtenus [10]. Si par contre la déposition est faite à plus basse température, la mobilité des molécules n'est pas suffisante: au lieu d'îlots ronds on observe des structures dendritiques [11] et la croissance ne procède plus couche-par-couche.

Concernant les substrats métalliques, une bonne épitaxie à domaine unique a été rapportée pour le C_{60} sur $Au(110)$ [13], $Ag(110)$ [14], $Ni(110)$ [15], tandis qu'une croissance multidomaines s'observe sur $Cu(111)$ [16-19], $Au(111)$ [18, 20-22], $Ag(111)$ [22, 23] et $Pt(111)$ [24]. A cause de la haute densité de marches sur les surfaces métalliques, la dimension des domaines est toutefois limitée à quelques dizaines de nanomètres [16, 20]. Les semiconducteurs conventionnels comme le Si ou le GaAs ont une densité de marches inférieure aux substrats métalliques. Toutefois, à cause de la grande différence entre les paramètres réticulaires, et, dans le cas du Si, de la forte interaction entre adsorbate et substrat, on obtient sur la plupart des surfaces des croissances multidomaines [25-28] ou microcristallines avec une dimension des grains très limitée [9, 29-30]. Une croissance à domaine unique est observée seulement sur le $GaAs(110)$ [31], mais avec une haute densité de marches dans la direction $[-112]$. L'absence d'une croissance ordonnée dans le cas de l'adsorption du C_{60} à température ambiante permet de conserver la reconstruction de la surface du substrat en dessous du film de fullerite comme on l'a observé pour $Si(111)-(7 \times 7)$ et le $Si(100)-(1 \times 2)$ [32].

Dans le cas de l'adsorption de C_{60} sur une surface semiconductrice telle que le silicium [29], les molécules diffusent sur des distances très courtes à cause de la forte interaction avec les liaisons non saturées présentes sur le substrat. Sur les métaux, par contre, le fullerène est mobile, même à des températures aussi basses que 100 K [24], comme on peut le déduire de l'apparition d'anneaux autour des points

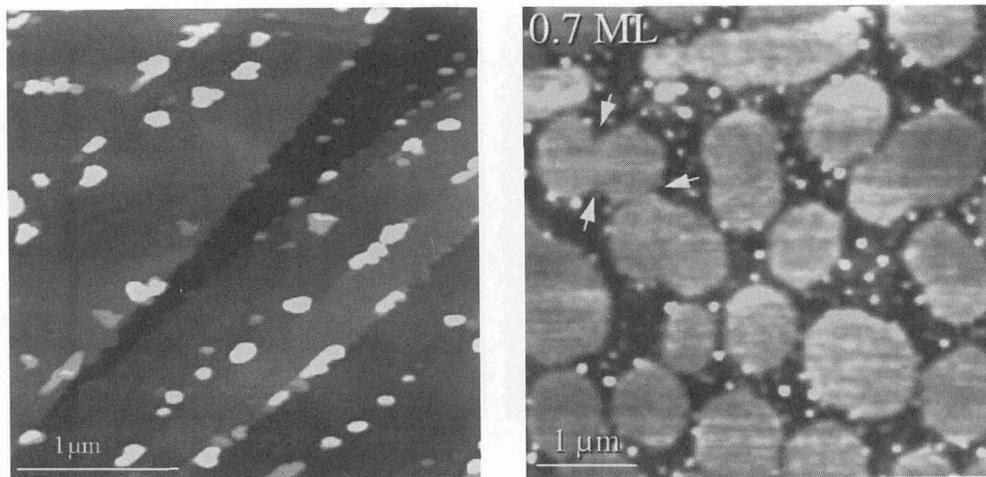


Figure 2: Panneau de gauche - Image de microscopie de force atomique à balayage d'un substrat de GeS(001) recouvert par 0.2 MC de C₆₀. De petits îlots croissent à partir des marches du substrat. L'aire balayée est de 3 μm x 3 μm. Panneau de droite - Image de microscopie de force atomique à balayage d'un substrat de GeS(001) recouvert par 0.7 MC de C₆₀. Les îlots ont une hauteur de 1 MC. Quelques îlots commencent à fusionner (voir flèches).

correspondants au substrat dans le diagramme DEL. De tels anneaux, dont le diamètre correspond à une distance C₆₀-C₆₀ d'environ 10 Å, sont caractéristiques d'une forte tendance du C₆₀ à s'adsorber avec le même espacement et la même symétrie que ceux adoptés dans le volume, et s'observent pour la déposition de C₆₀ à température ambiante sur chacune des trois surfaces de faibles indices du Cu [16], sur Ag(111) [15], sur Ni(110) [15] et sur Pt(111) [24]. La microscopie à effet tunnel à balayage (STM) montre deux scénarios distincts pour la géométrie d'adsorption à très faible recouvrement de C₆₀ : soit positionnement près des marches comme sur le GeS(001) (Figure 2) (Cu(111) [17-18], Au(111) [20,22], Ag(111) [22], Ni(110) [33] et Al(111) [34]), soit nucléation d'îlots bi-dimensionnels sur les terrasses plates (Ag(110) [14,18], Au(110) [18,35]).

Sur les métaux, tout comme sur le GeS(001), une monocouche de C₆₀ ordonnée à longue distance et conduisant à un diagramme DEL très net peut être obtenue seulement par recuit d'une couche déposée à température ambiante ou par déposition sur un substrat chaud. L'accord entre les mailles, la réactivité du substrat et sa tendance à la reconstruction jouent un rôle dans la détermination de la structure de la couche adsorbée : un exemple d'accord presque parfait est le C₆₀/Ag(111) pour autant que le plan (111) du C₆₀ soit tourné de 30° par rapport à celui du substrat comme en témoigne la superstructure DEL du (2√3x2√3)R30° (figure 3 (panneau de gauche)) observée pour l'adsorption à ≈ 500 K. Quand de telles conditions d'accord entre les mailles ne sont pas satisfaites, l'interaction forte entre le C₆₀ et le substrat conduit à la formation de couches hexagonales distordues dans lesquelles les distances C₆₀-C₆₀ sont soit comprimées (Au(001) [36]), soit augmentées (Ag(110) [14]) par rapport aux valeurs du C₆₀ de volume afin d'atteindre une commensurabilité. Des études DEL [15] ont identifié, pour de faibles recouvrements de C₆₀ sur Ni(110), une phase rectangulaire (5x3) et une nucléation d'une seconde phase quasi-hexagonale lorsque plus de la moitié de la surface de Ni est recouverte. À l'aide de la microscopie STM [33], on a montré que les deux phases sont présentes simultanément pour tout recouvrement inférieur à la monocouche, en accord avec l'hypothèse d'une diffusion préférentielle des molécules de C₆₀ le long des rangées [1-10] du Ni pour former la phase quasi-hexagonale. Une reconstruction de la surface métallique induite par le C₆₀ a été observée pour l'adsorption sur Al(111) [37], Au(111) [23] et Au(110) [15,38,35]. Alors que dans le premier cas la reconstruction est régie par la formation d'une liaison forte de type covalente entre le C₆₀ et les atomes d'aluminium, dans le dernier cas, la propension du fullerène à accepter de la charge semble être responsable de la reconstruction. En effet, dans la structure (6x5) du C₆₀/Au(110) (image DEL en figure 3 (panneau de droite)) chaque molécule de C₆₀ est en contact avec deux atomes d'or d'une crête de la surface reconstruite (1x5) [38]. Ces atomes d'or ont seulement sept plus proches voisins, c.-à-d. 42% en moins que les atomes de volume. Pourtant, à peu près la moitié d'un électron par atome d'une crête est disponible pour la liaison avec le C₆₀. De même, une reconstruction importante, induite par le C₆₀ a lieu sur les surfaces de K [13,31,

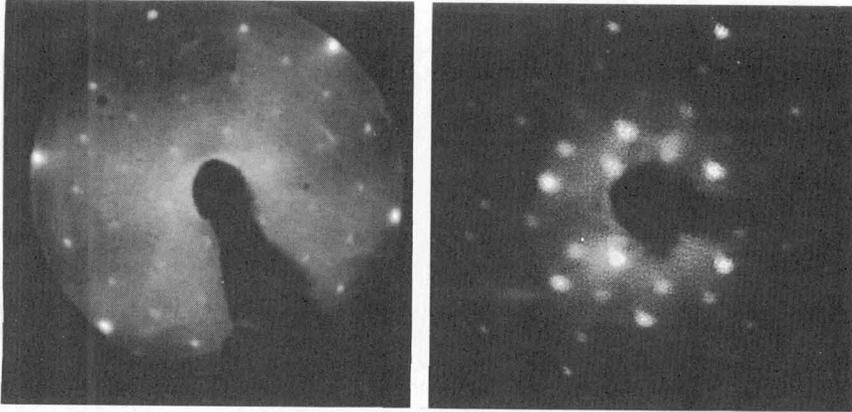


Figure 3: Panneau de gauche - Diagramme DEL pour 1 MC de $C_{60}/Ag(111)$ enregistré à une énergie $E_p = 45,6$ eV. Les points plus intenses au bord de l'écran sont dus au substrat. Panneau de droite - Diagramme DEL pour le $C_{60}/Au(110)(6 \times 5)$ enregistré à une énergie $E_p = 16,1$ eV.

39-40] et Cs [41] caractérisées par une faible énergie de cohésion, permettant le transfert de charge de nettement plus de six électrons vers chaque molécule déposée. Un transport de masse des atomes alcalins vers l'extrême surface apparaît également pendant le dépôt de C_{60} sur l'alliage bi-dimensionnel $K/Au(110)c(2 \times 2)$ [42] sur lequel, comme sur le $Cs/Au(110)c(2 \times 2)$, une couche parfaitement hexagonale est formée [13,41].

En principe, le site exact d'adsorption peut être déterminé à l'aide d'observations STM de la structure interne du C_{60} adsorbé. Toutefois, cette tâche est compliquée par le fait que les transitions par effet tunnel ne se font pas uniquement via les queues de résonance des orbitales moléculaires occupées et inoccupées au niveau de Fermi, mais aussi via d'autres queues d'orbitales moléculaires qui interfèrent avec les premières [43]. De plus, il peut être difficile de distinguer une structure interne dérivée de l'interaction pointe- C_{60} , d'une autre, dérivée de la géométrie d'adsorption (voir par exemple référence 44). Malgré ces difficultés, des géométries de liaison du C_{60} ont été déterminées: sur le $Si(100)-(2 \times 1)$ on trouve une orientation avec une liaison simple ou une liaison double vers le substrat [25], sur $Au(111)$ et $Ag(111)$ le C_{60} s'adsorbe sur un site "on-top" avec une face pentagonale vers la surface [20], tandis que sur $Cu(111)$ un site "3-fold hollow" est occupé avec une face hexagonale vers la surface [17]. Cette dernière géométrie d'adsorption a été confirmée récemment par diffraction de photoélectrons de rayons X [45]. Les géométries de liaison dans lesquelles une face ou une liaison C-C (ou C=C) de la molécule est parallèle à la surface du substrat ne sont pas les seules possibles, en effet, la même étude de diffraction montre que sur l' $Al(100)$, le C_{60} s'adsorbe avec un seul atome de carbone en contact avec la surface.

Des informations sur la force de liaison C_{60} -substrat peuvent être obtenues à partir de la stabilité thermique de la couche adsorbée: alors que la multicouche désorbe à 570 K [46], la désorption partielle de la monocouche a lieu à environ 770 K sur $Ag(111)$ [22], $Au(111)$ [22] et $Au(110)$ [13], et à environ 730 K sur $Al(110)$ et $Al(111)$ [47], tandis que sur l'or polycristallin une désorption de la monocouche a été observée à 620 K [46]. Sur le $GeS(001)$ par contre, la température de désorption de la monocouche est seulement de 20 degrés supérieure à celle de la multicouche, témoignant d'une liaison beaucoup plus faible [10]. Sur le $Pt(111)$ [24], $Ni(110)$ [24] et $Rh(111)$ [48] la couche au lieu de désorber se décompose à 1050 K, 760 K et 750 K respectivement. Sur le platine et le rhodium, une couche graphitique est formée, tandis que sur le nickel on trouve une couche carbidique. Une décomposition partielle de la monocouche de C_{60} pendant l'adsorption à température ambiante sur le $Ta(110)$ a été évoquée [49]. Sur le silicium la monocouche ne peut également pas être désorbée: à 973 K le C_{60} diffuse sur la surface en arrachant des atomes de Si pour former des agrégats $C_{60}-Si$; à 1123 K les fullerènes se décomposent et la surface reste couverte d'îlots de SiC [50, 27]. Comme le C_{60} de volume se décompose à 900 K [51], on conclut que les surfaces métalliques citées et le silicium agissent comme catalyseurs pour la fragmentation du C_{60} .

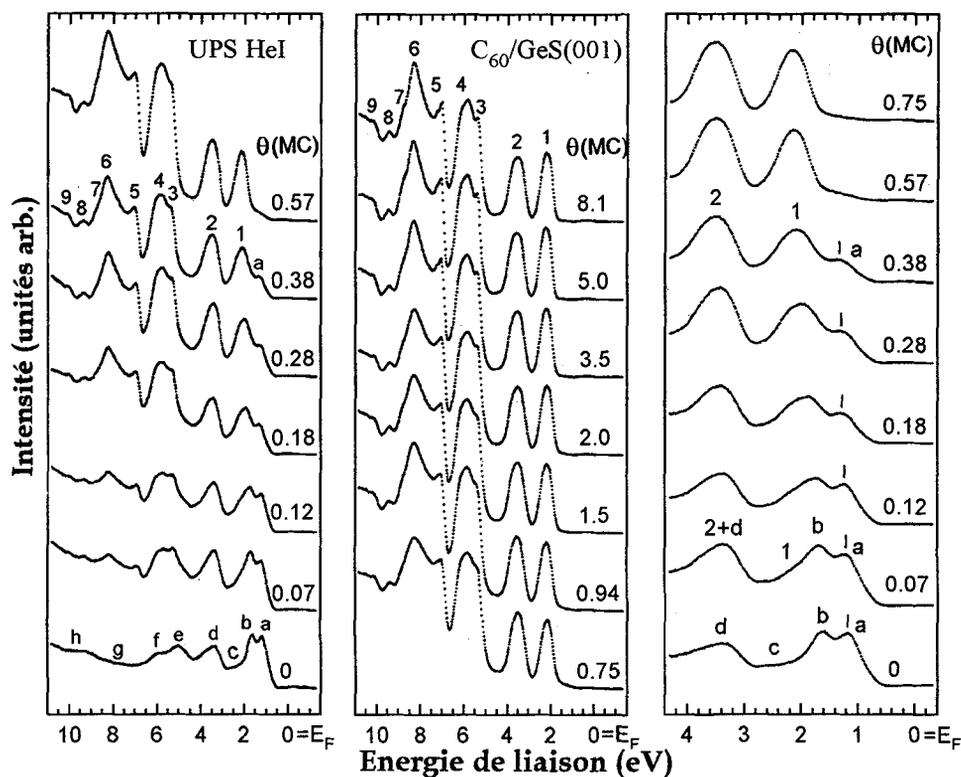


Figure 4: Panneau de gauche et central - Ensemble de spectres UPS pour des recouvrements croissants de C_{60} sur $GeS(001)$. L'intensité due au satellite He I n'a pas été soustraite. Les pics caractéristiques du substrat sont indiqués par les lettres de a à h et ceux du C_{60} par les numéros de 1 à 9. Les énergies de liaison sont données par rapport au niveau de Fermi. Panneau de droite - Agrandissement de la région spectrale près du niveau de Fermi pour quelques uns de ces spectres. On peut clairement suivre le déplacement du pic a du GeS vers les énergies de liaison plus élevées lorsque le recouvrement augmente.

2. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES

Afin de progresser dans la compréhension des interactions C_{60} -substrat, un moyen consiste en l'analyse de l'évolution du spectre de valence lorsque l'on dépose du C_{60} . S'il existe une interaction chimique entre la molécule et le substrat, les orbitales moléculaires sont modifiées. Ces modifications sont plus importantes dans le cas d'orbitales à caractère π , car leur énergie de liaison est plus faible et elles sont orientées radialement. Les liaisons π ne sont pas complètement délocalisées, la densité de charge π étant plus grande le long des arêtes séparant deux hexagones que le long de celles séparant un hexagone et un pentagone. A cause de cette délocalisation incomplète, le C_{60} est beaucoup plus réactif que supposé originellement et l'hybridation de ses liaisons sp le rend fortement accepteur d'électrons. Dans le cas du GeS, toutefois, l'interaction est très faible comme discuté lors de la description de la stabilité thermique de la monocouche, indiquant que le fullerène est adsorbé par une liaison de type van der Waals. Cette hypothèse peut être vérifiée à l'aide des spectres de photoémission de la bande de valence présentés en figure 4 (adaptée de la référence 10). L'évolution de la bande de valence en fonction du recouvrement montre clairement que la nature moléculaire du C_{60} est préservée lors de l'adsorption et que sa structure électronique est seulement légèrement perturbée. En effet, la plupart des structures caractéristiques du C_{60} (numérotées de 1 à 9) sont discernables à des recouvrements bien inférieurs à la monocouche, bien que légèrement déplacées en énergie et élargies par rapport au spectre du C_{60} de volume (8.1 MC). L'élargissement peut être attribué à une réduction de symétrie lors de l'adsorption qui lève la dégénérescence des niveaux, et qui cause donc une séparation en plusieurs composantes. De l'agrandissement de la zone proche de E_F , présenté dans le panneau de droite de la figure 4, on déduit que les pics du substrat (voir pic a) se déplacent d'environ 0,2 eV vers les énergies de liaison plus hautes avec le recouvrement croissant, indiquant une courbure de bandes vers le bas. Etant donné le

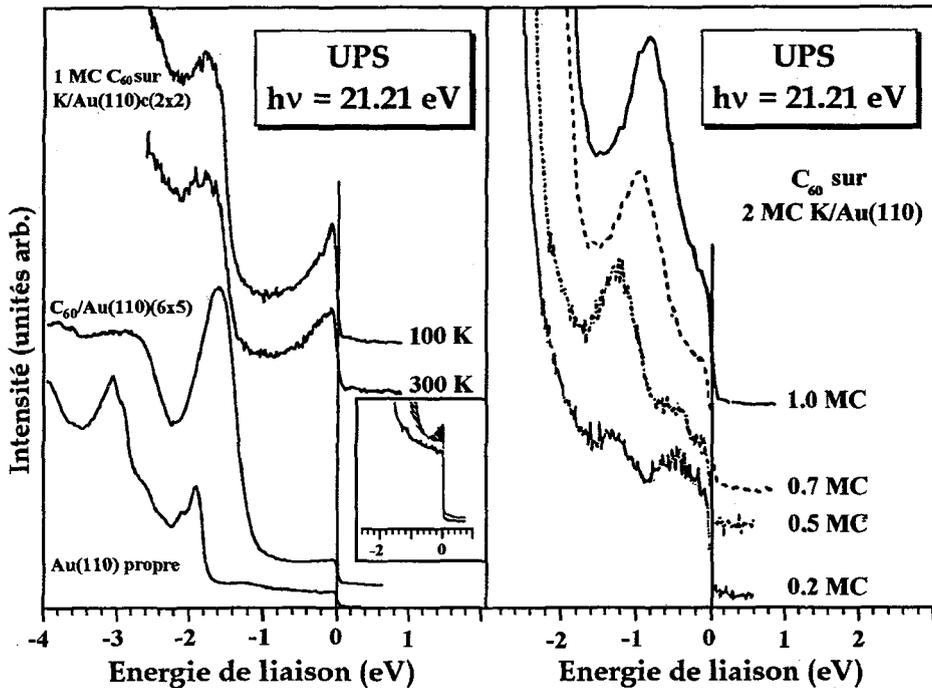


Figure 5: Panneau de gauche - Spectres UPS pour des monocouches de C_{60} sur les surfaces indiquées. Le spectre de l'or propre est présenté pour comparaison. L'encadré montre l'agrandissement du signal de l'or propre et du $C_{60}/Au(110)(6 \times 5)$ près du niveau de Fermi. Panneau de droite - Spectres UPS pour différents recouvrements de C_{60} sur une double couche de potassium sur $Au(110)$. Tous les spectres ont été collectés à 100 K (sauf indication contraire) et l'intensité due au satellite He I a été soustraite.

caractère polaire du substrat, on a donc une polarisation de la molécule adsorbée, qui induit une accumulation d'électrons à l'interface [10].

Sur beaucoup de surfaces métalliques, par contre, il existe un transfert de charge du substrat vers la molécule qui sera ajouté au premier niveau originellement inoccupé (LUMO) t_{1u} et donnera lieu, dans le spectre de photoémission, à un nouveau pic près du niveau de Fermi (E_F). Un tel pic a été observé pour l'adsorption de C_{60} sur Ag et Cu polycristallins [52], Au(001) [36], W(110) [53], Ag(111) [54], Ag(110) [14] et Au(110) [41, 55]. Le panneau de gauche de la figure 5 (adapté de [55]) montre les spectres de photoémission de la bande de valence d'une monocouche de C_{60} sur $Au(110)(6 \times 5)$ et sur l'alliage bidimensionnel de surface $K/Au(110)c(2 \times 2)$. Ces exemples ont été choisis car ils représentent des cas extrêmes. Toutes les autres surfaces citées ci-dessus sont intermédiaires. Dans le cas de l'adsorption sur la surface de l'or propre, seulement une très petite charge est transférée, résultant, pour une couche parfaitement ordonnée et mesurée à 100 K, en une très faible augmentation du poids spectral (voir agrandissement) avec un maximum à 0.09 eV en dessous de E_F et en une queue de 0.3 eV de largeur. Le dépôt de C_{60} sur une surface où la moitié des atomes d'or sont initialement substitués par du potassium, donne lieu à un niveau t_{1u} occupé à moitié et on peut identifier à côté du pic à 0.09 eV, une composante satellite à 0.25 eV en dessous de E_F . Dans ce dernier spectre, la largeur totale de la structure résultant du transfert de charge est de 0.8 eV, c.-à-d. 0.5 eV de moins que dans le K_3C_{60} où la molécule est dans un état de charge similaire. Le profil spectral aux environs de E_F est fort semblable à celui observé pour le complexe KC_{60}^- dans la phase gazeuse [56], suggérant, avec la dépendance de la température observée, que sa forme est déterminée par un élargissement induit par un couplage vibronique, et que des structures additionnelles prévues sur la base de la nature hautement corrélée du fullerène [57] ne peuvent pas être identifiées.

Le remplissage de l'orbitale t_{1u} à moitié n'est pas le transfert de charge maximum observé dans le cas de l'adsorption sur une surface métallique. Le panneau de droite de la figure 5 montre les spectres de photoémission près de E_F pour des recouvrements de C_{60} inférieurs à la monocouche sur 2 ML de $K/Au(110)$. Pour 0.2 ML de C_{60} l'émission de la bande dérivée du LUMO se situe approximativement à

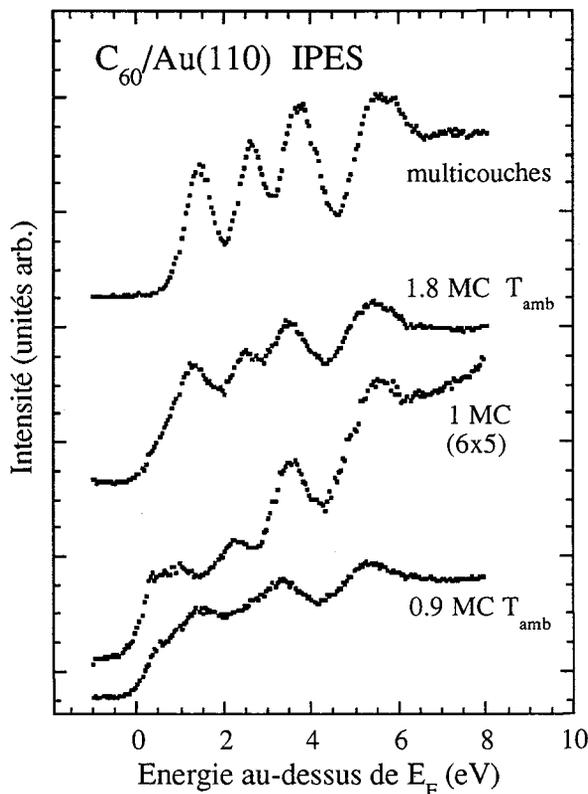


Figure 6: Spectres de photoémission inverse intégrée angulairement pour différents recouvrements de C_{60} sur Au(110), mesurés à température ambiante.

1.3 eV en dessous de E_F indiquant que ce niveau est maintenant complètement rempli et une seconde structure est visible près de E_F avec un maximum à une énergie de liaison de 0.5 eV. Comme expliqué dans la ref. 31, cette nouvelle structure est associée à une occupation partielle du LUMO+1. Une étude combinant des mesures de photoémission et d'absorption de rayons X (ces derniers donnent des informations sur les densités d'états inoccupés) a montré que l'état de charge maximum sur une surface de potassium est C_{60}^{11-} et qu'une occupation complète du LUMO+1 ne peut être atteinte pour des raisons énergétiques [40]. Lorsque le recouvrement de C_{60} augmente, les pics de photoémission se déplacent rigidement vers E_F jusqu'à ce que la structure dérivée du t_{1g} traverse E_F et disparaisse dans le spectre pour la monocouche complète en accord avec les résultats pour $C_{60}/2$ MC K sur Rh(111) [39]. La monocouche est caractérisée par un pic dérivé du t_{1u} situé à une énergie de liaison de 0.9 eV, ce qui est la position typique pour le C_{60}^{6-} dans les composés de volume. Ceci confirme la détermination de l'état de charge réalisée par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS) [13]. Les données EELS pour une monocouche de C_{60} adsorbée sur différents recouvrements de Cs sur Au(110) montrent que les états de charge 3-, 4- et 6- peuvent être réalisés sur ces surfaces [41].

L'interaction du C_{60} avec un substrat métallique ne conduit pas seulement à un transfert de charge comme décrit précédemment, mais aussi à une hybridation des orbitales moléculaires qui se superposent aux fonctions d'ondes électroniques du substrat. Cette hybridation est mise en évidence suite à l'élargissement (et parfois à la séparation en plusieurs composantes) des pics dérivés du HOMO et HOMO-1 dans le spectre de photoémission de la monocouche de C_{60} sur Au(110) [58], Rh(111) [39], Al(111) [37], Al(110)[47] et Pt(111) [24]. Les largeurs les plus élevées (augmentation de 80% par rapport au C_{60} de volume) ont été observées pour les trois dernières surfaces citées, pour lesquelles aucun transfert de charge ne semble avoir lieu, mais une forte liaison covalente est établie. Les effets de l'hybridation peuvent être mis en évidence

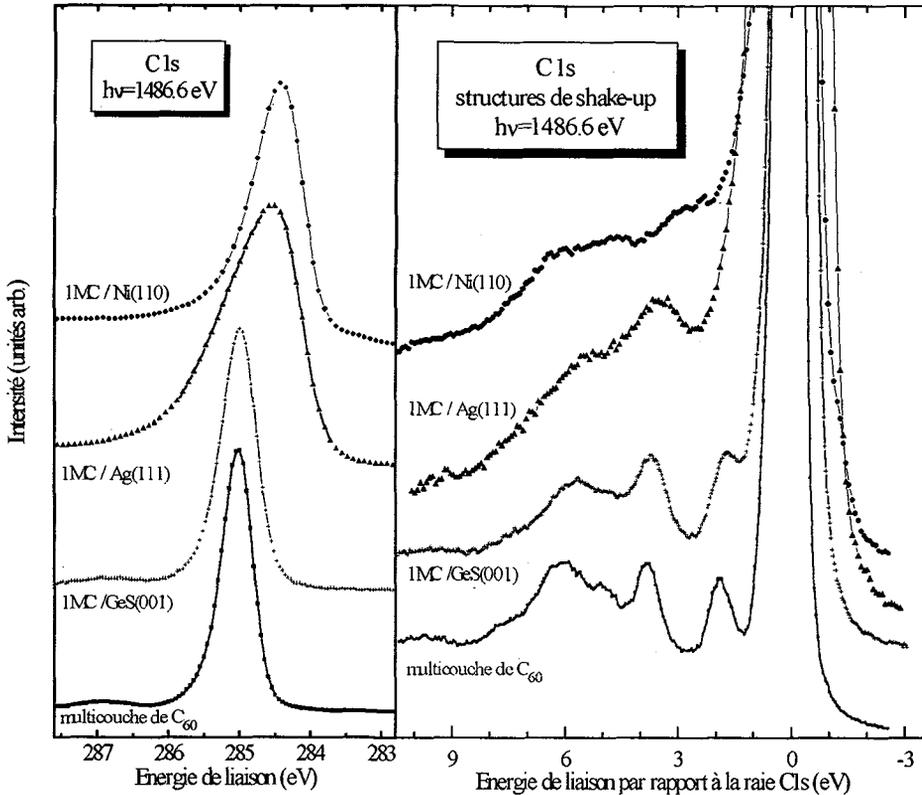


Figure 7: Spectres de photoémission de la raie C1s pour 1 MC de C₆₀ sur Ni(110), Ag(111) et GeS(001), ainsi que pour un film épais. Le panneau droit présente un agrandissement de la région des satellites de shake-up pour les mêmes échantillons.

aussi à l'aide de spectroscopies qui sondent les densités d'états inoccupés comme démontré par les données d'absorption de rayons X sur la monocouche de C₆₀/Au(110) [58].

La figure 6 montre les résultats de photoémission inverse (IPES) sur le même système, adaptés de [35]. Des couches épitaxiales épaisses de C₆₀ (spectre du haut) sur Au(110) présentent des structures IPES typiques des états localisés de type π et σ qui sont identiques à celles observées pour le film épitaxial sur GeS(001) [59]. Des calculs théoriques indiquent que les trois premiers pics (dérivés respectivement du LUMO, LUMO+1 et LUMO+2) ont un caractère presque totalement π . Le deuxième spectre en partant du haut correspondant à un peu moins de deux couches est très semblable au spectre du film épais sauf pour un déplacement vers E_F qui reflète l'écrantage plus important de l'état final IPES à N+1 électrons dû à la présence de charges images dans le substrat. Cette interprétation est en accord avec le fait qu'il a été prouvé que la deuxième couche n'est pas métallique [58, 38]. Le spectre de la monocouche de C₆₀ sur GeS(001) [59] est tout à fait semblable à celui de la deuxième couche sur l'or.

Les spectres pour la monocouche déposée sur Au(110) à température ambiante et pour la structure C₆₀/Au(110)(6x5) sont très nettement différents. Tous les deux sont métalliques, de plus, dans le cas de la couche déposée à température ambiante, on détecte une seule structure au lieu des deux dérivant du LUMO+1 et LUMO+2. Le spectre relatif à la superstructure (6x5), quant à lui, présente une émission très nette au niveau de Fermi et deux pics bien résolus dérivant du LUMO+1 et LUMO+2. Ces derniers, toutefois, sont plus séparés en énergie que les pics correspondants dans le C₆₀ de volume. Il en va de même pour la séparation entre les pics dérivés du LUMO+2 et LUMO+3. La forme spectrale près du niveau de Fermi est en plein accord avec les résultats de spectroscopie tunnel [38] indiquant que dans la couche (6x5) une fraction significative de l'orbitale LUMO est élargie, déplacée et/ou divisée en donnant plus de poids spectral près du niveau de Fermi. Toutefois, le fait que les structures IPES dérivées du LUMO, LUMO+1 et LUMO+2 changent avec la structure géométrique de la couche de C₆₀ suggère que l'hybridation joue un

rôle important et que l'aspect du spectre n'est pas seulement déterminé par des effets d'écrantage d'état final comme suggéré pour le $C_{60}/Ag(110)$ [14] qui présente un spectre très similaire au $C_{60}/Au(110)(6 \times 5)$. Les spectres de la figure 6 montrent très clairement que chacune des trois orbitales inoccupées à caractère π prend part à la liaison avec le substrat et pas uniquement le LUMO comme suggéré dans la référence 60, ou principalement le LUMO+1 comme déduit des spectres d'absorption de rayons X [58]. De même, des changements importants dans la structure électronique inoccupée en relation avec différentes géométries d'adsorption et liés à des effets d'hybridation ont été observés pour le C_{60} adsorbé sur différentes surfaces d'aluminium [47].

Des informations supplémentaires sur l'interaction du C_{60} avec le substrat peuvent être acquises à partir de la raie de photoémission C1s et de ses satellites de shake-up. La figure 7 montre les spectres pour une monocouche de C_{60} et pour des monocouches adsorbées respectivement sur $Ag(111)$, $Ni(110)$ et $GeS(001)$. Des spectres similaires ont été publiés pour l'adsorption sur des polycristaux de Au , Cr [60], Cu et Ag [52] et sur $Cu(001)$ [16], $Au(110)$ [58], $Al(111)$ et $Al(1\bar{1}0)$ [47]. Une caractéristique commune à tous les spectres relatifs à la monocouche est que la raie C1s est déplacée en énergie de liaison par rapport à celle de la monocouche. Il est difficile d'extraire une information quantitative de ces déplacements car le film épais est isolant et son niveau C1s est par conséquent défini relativement au niveau du vide [58] tandis que les énergies de liaison définies par rapport au niveau de Fermi, qui sont habituellement rapportées dans la littérature dépendent de l'épaisseur du film et du travail d'extraction [61]. Une des causes du déplacement de la raie C1s pour la monocouche est liée à l'état de charge de la molécule car une occupation partielle du LUMO produit un déplacement vers le bas de tous les autres niveaux occupés. D'autre part, un déplacement de la raie C1s lorsque l'on passe d'un système métallique à un isolant est attendu suite à une modification de l'écrantage de l'état final: dans un film métallique, l'électron responsable de l'écrantage vient du niveau de Fermi, tandis que dans un film non métallique il vient d'un état dont l'énergie de liaison est différente de zéro. Si on néglige toutes les autres modifications et que l'on considère que l'état de coeur ionisé de l'isolant est écranté au niveau local de la même façon que dans le système métallique, on s'attend alors à ce que le C1s de l'isolant apparaisse à une énergie de liaison plus haute [40]. Comme la raie C1s des monocouches de C_{60} est toujours située à une énergie de liaison plus faible que celle d'un film épais, on en déduit que l'écrantage de l'état final est l'effet le plus important.

Une autre caractéristique commune des raies C1s des monocouches de C_{60} est la largeur à mi-hauteur plus importante que celle du C_{60} de volume, ainsi qu'une asymétrie, vers les énergies de liaisons plus hautes pour les substrats métalliques, et très légère, mais vers les énergies de liaison plus basses, dans le cas du GeS . Cet élargissement dans le cas de la physisorption sur le GeS est uniquement dû aux sites de carbone non-équivalents sur la molécule [10], résultant de la polarisation de la molécule comme discuté précédemment.

Sur les substrats métalliques, les raisons de cet élargissement de la raie sont plus nombreuses : en plus des sites non-équivalents, la création de paires électron-trou dans le processus de photoémission est possible lorsqu'il existe une bande partiellement remplie au niveau de Fermi. De plus, la raie peut englober un satellite non résolu dérivant du plasmon de porteurs de charge t_{1u} . Ce plasmon est visible dans les spectres EELS sous forme d'une large structure dont le maximum se situe à 0.9 eV [15]. La raie C1s est généralement plus fine dans des monocouches liées de manière covalente, pour lesquelles il n'y a pas transfert de charge, un exemple étant le système $C_{60}/Ni(110)$ présenté ici. La largeur à mi-hauteur plus petite est observée pour le $C_{60}/Al(110)$ et vaut 0.43 eV [47], la plus grande correspond à $C_{60}/Ag(111)$ et vaut 1.32 eV [33].

Les structures de shake-up, agrandies dans le panneau de droite de la figure 7, représentent des états finals à coeur ionisé dans lesquels un électron de valence est promu d'un niveau occupé à un niveau inoccupé et sont donc liées à la convolution des parties occupées et inoccupées de la bande de valence. La finesse des structures de shake-up dans le cas de la monocouche du C_{60} témoigne de nouveau de l'absence de perturbations dans la structure électronique du fullerène. Les différences d'intensité des structures de shake-up par rapport au film épais peuvent s'expliquer par une contribution de la diffusion inélastique des photoélectrons dans le film, celle-ci étant fortement réduite dans la monocouche [10].

L'élargissement de ces structures dans les monocouches sur métaux par rapport au C_{60} de volume est, par contre, une autre preuve de la chimisorption et peut être vu comme une mesure de l'interaction entre le C_{60} et le métal. Pour les monocouches de C_{60} sur $Au(110)$ [58], $Al(110)$ [47] et $Ag(111)$ [33] les satellites de shake-up sont bien définis et on en déduit une force de liaison intermédiaire. L'élargissement de ces satellites augmente notablement pour les monocouches sur $Al(111)$ [47] et Cr [60], tandis que sur $Ni(110)$ et $Pt(111)$ [33] celui-ci devient tellement important qu'il est impossible d'identifier les différentes composantes. Ce phénomène indique une interaction plus forte dans ces cas, caractérisés par une liaison de type plus covalent. Les mêmes tendances sont observées dans les spectres de pertes d'énergie d'électrons (EELS) [13, 15, 24] qui sondent les excitations électroniques avec un électron externe. Toutefois, pour la monocouche de C_{60} sur métaux nobles, les positions en énergie des pics EELS [13, 15, 24] ne coïncident

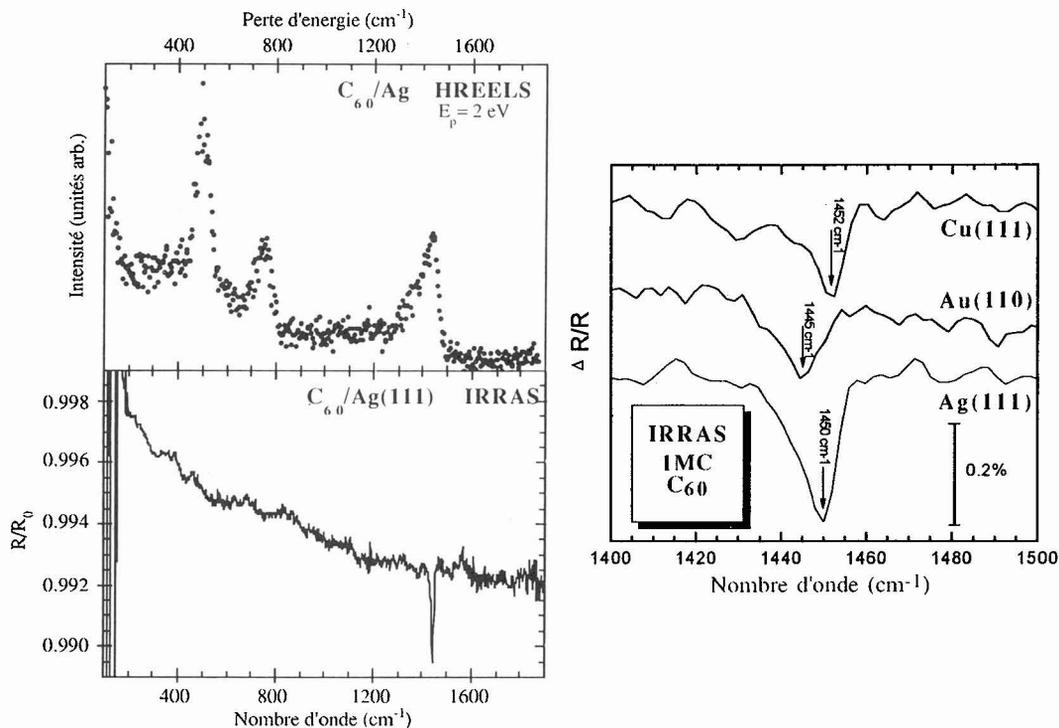


Figure 8: Spectres HREELS et IRRAS pour 1 MC de C₆₀ adsorbé sur Ag(111). Le spectre HREELS a été collecté avec une énergie primaire de 2.0 eV dans la direction spéculaire. Le spectre IRRAS a été acquis en utilisant le rayonnement synchrotron comme source infrarouge. Les deux ont été mesurés à température ambiante. Le troisième panneau montre un agrandissement de la bande infrarouge observée pour 1 MC de C₆₀ adsorbée sur trois substrats différents: Cu(111), Au(110) et Ag(111).

pas avec les satellites de shake-up [33, 58], témoignant de l'influence du trou de coeur constatée également dans la comparaison entre les données IPES [35] et d'absorption de rayons X [47, 58].

3. PROPRIÉTÉS VIBRATIONNELLES

La symétrie de la molécule de C₆₀ cause une forte dégénérescence de la plupart des modes vibrationnels [62]: le spectre infrarouge montre seulement 4 bandes, correspondant aux modes T_{1u}, le spectre Raman présente 10 bandes et en spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons à haute résolution (HREELS) on observe aussi les 32 modes optiquement inactifs [63]. Lors de l'adsorption, les règles de sélection qui permettent de distinguer entre modes actifs en infrarouge et en Raman changent à cause de l'anisotropie locale induite par la présence du substrat. Des études de spectroscopie infrarouge de l'adsorption du C₆₀ sur une surface de Si(111) hydrogénée pour laquelle il n'y a pas de transfert de charge, révèlent deux bandes infrarouges d'intensité approximativement égales [64] dans la région spectrale du mode T_{1u}(4). Ces bandes pourraient dériver d'une séparation en deux composantes du quatrième mode T_{1u} à cause de la rupture de symétrie à l'interface. Une autre assignation de ce doublet pourrait être que la première bande soit le T_{1u}(4) apparaissant à la même position que dans le C₆₀ de volume et que la deuxième bande soit le mode normalement actif en Raman A_g(2), devenu actif en infrarouge à cause de la rupture de symétrie. De plus, les études infrarouge avec lumière polarisée montrent que la bande à 1445 cm⁻¹ est polarisée principalement parallèlement au plan de surface [64].

Comme dans le cas des metallo-fullerides [62] d'importants changements sont observés dans les spectres vibrationnels du C₆₀ lorsque des monocouches de fullerènes sont adsorbées sur des surfaces métalliques nues ou recouvertes avec des métaux alcalins. Des déplacements en énergie de certains modes spécifiques ont été observés en spectroscopie Raman de surface (SERS) [52, 65] et en HREELS [13, 15, 24,

41, 48]. Ces déplacements ont servi à déterminer l'état de charge de la molécule adsorbée en utilisant les spectres pour les fullerides de volume comme étalon [13, 15, 24, 41]. La figure 8 (panneau du haut) montre les spectres HREELS pour 1 MC C₆₀/Ag: la raie la plus intense, due au mode T_{1u}(1) se déplace de 24 cm⁻¹ vers le rouge et perd en intensité relative, comparée au C₆₀ de volume [15], tandis que les autres modes T_{1u} restent à la même position. On observe aussi un déplacement vers les énergies plus faibles du plus haut mode dipolairement inactif. Pour ces systèmes, les déplacements en énergie ne sont pas seulement liés au transfert de charge du métal (substrat et co-adsorbat) au C₆₀ et à la relaxation consécutive de la molécule [66], mais comme les fullerènes sont chimisorbés sur le substrat métallique, il faut considérer également la distorsion de la molécule résultant de l'hybridation entre les orbitales du C₆₀ et les états du substrat. La non-linéarité du déplacement du mode T_{1u}(4) en fonction du transfert de charge a été expliquée par cette distorsion [13, 15, 41] qui rend aussi difficile l'application de cette méthode à la détermination de l'état de charge du C₆₀ adsorbé sur le Si [67]. De plus, les spectres HREELS en réflexion spéculaire et les spectres infrarouges en réflexion (IRRAS) d'une monocouche de C₆₀ sur Ag(111) et Au(110) se différencient d'une manière qui ne peut être expliquée seulement par le fait que des modes optiquement inactifs apparaissent dans le spectre HREELS [68].

Le spectre IRRAS d'une MC de C₆₀/Ag(111) est présenté dans la figure 8 (panneau central): à l'exception d'une absorption à bande large, une seule bande infrarouge peut être clairement identifiée dans le spectre à 1450 cm⁻¹, c.-à-d. à des nombres d'ondes supérieurs à ceux correspondant au maximum d'intensité dans la partie correspondante du spectre HREELS. Un agrandissement de cette bande est présenté dans le panneau de droite de la figure 8. Sa position en énergie ne change pas beaucoup dans le cas de l'adsorption sur d'autres métaux nobles, mais son intensité décroît dramatiquement en passant de Ag(111) à Au(110) et à Cu(111) [68]. Une assignation de cette bande au A_g(2) est appuyée par les spectres SERS de C₆₀/Ag dans lesquels ce mode est observé entre 1430 cm⁻¹ et 1450 cm⁻¹ selon le recouvrement [52, 65]. De plus la même bande a été détectée par génération de fréquence somme [69], une spectroscopie avec laquelle on observe seulement des modes qui sont en même temps actifs en Raman et en infrarouge. Sur la base de ces résultats, il doit exister un mécanisme particulier qui augmente fortement l'intensité dans le cas de l'adsorption de sur les surfaces métalliques, car les quatre modes T_{1u} sont trop faibles pour être vus dans le spectre. Différentes possibilités ont été proposées, l'une d'entre elle est que le couplage aux transitions électroniques, similaire à celui responsable des résonances vibrationnelles géantes dans le K₆C₆₀ [70]. Toutefois, cette explication ne suffit pas à rendre compte des différences entre spectres HREELS et IRRAS qui témoignent d'une polarisation parallèle comme sur le H-Si(111). Le fait que l'absorption à bande large décroît en intensité à 600 K par rapport au spectre mesuré à température ambiante présenté en figure 8, indique une participation des électrons de conduction du métal à l'intérieur de la couche de peau du substrat via l'effet de peau anomal [71], un mécanisme basé sur la résistivité de surface rencontrée par les électrons de conduction. Des études théoriques sont nécessaires pour discriminer entre ces possibilités.

Remerciements

Ce travail est dédié au Prof. A. A. Lucas à l'occasion de son 60^{ème} anniversaire. Les auteurs remercient Dr. P. A. Brühwiler, Dr. A. J. Maxwell, et Dr. P. Dumas pour les discussions stimulantes, et F. Wiame pour son aide pendant la rédaction de cet article de revue, ainsi que tous leurs collaborateurs qui ont permis d'utiliser ici des résultats non encore publiés. P. R. est un chargé de recherches du Fonds National pour la Recherche Scientifique (Belgique).

Références

1. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F. et Smalley R. E., *Nature* **318** (1985) 162.
2. Hebard A. F., Rosseinsky M. J., Haddon R. C., Murphy D. W., Glarum S. H., Palstra T. T. M., Ramirez A. P. et Kortan A. R., *Nature* **350** (1991) 600; Rosseinsky M. J., Ramirez A. P., Glarum S. H., Murphy D. W., Haddon R. C., Hebard A. F., Palstra T. T. M., Kortan A. R., Zahurak S. M. et Makhija A. V., *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2830; Holczer K., Klein O., Huang S.-M., Kaner R. B., Fu K.-J., Whetten R. L., et Diederich F., *Science* **252** (1991) 1154; Tanigaki K., Ebbeson T. W., Saito S., Mizuki J., Tsai J. S., Kubo Y. et Kuroshima S., *Nature* **352** (1991) 222.
3. Wilson R. J., Meijer G., Bethune D. S., Johnson R. D., Chambliss D. D., de Vries M. S., Hunziker H. E. et Wendt H. R., *Nature* **348** (1990) 621.
4. Sakurai M., Tada H., Saiki K. et Koma A., *Jpn. J. Appl. Phys.* **30** (1991) L565.

5. Sakurai M., Tada H., Saiki K., Koma A., Funasaka H. et Kishimoto Y., *Chem. Phys. Lett.* **208** (1993) 425.
6. Schmicker D., Schmidt S., Skofronick J.G., Thoennies J.P. et Vollmer R., *Phys. Rev.* **B44** (1991) 10995.
7. Krakow W., Rivera N.M., Roy R.S. et Cuomo J.J., *Appl. Phys.* **A56** (1993) 185.
8. Gensterblum G., Yu L.-M., Pireaux J.-J., Thiry P. A., Caudano R., Lambin Ph., Lucas A. A., Krättschmer W. et Fisher J. E., *J. Phys. Chem. Solids* **53** (1992) 1427.
9. Gensterblum G., Yu L.-M., Pireaux J.-J., Thiry P. A., Caudano R., Themlin J.-M., Bouzidi S., Coletti F. et Debever J.-M., *Appl. Phys.* **A56** (1993) 175.
10. Gensterblum G., Hevesi K., Han B.-Y., Yu L.-M., Pireaux J.-J., Thiry P. A., Caudano R., Bendele G., Buslaps T., Johnson R. L., Foss M., Feidenhans'l R. et Le Lay G., *Phys. Rev.* **50** (1994) 11981.
11. Schwarz U. D., Allers W., Gensterblum G. et Wiesendanger R., *Phys. Rev.* **B52** (1995) 5987.
12. Bernaerts D., Van Tendeloo G., Amelinckx S., Hevesi K., Gensterblum G., Yu L.-M., Pireaux J.-J., Grey F. et Bohr J., *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 1.
13. Modesti S., Cerasari S. et Rudolf P., *Phys. Rev. Lett.* **71**(1993) 2469.
14. David T., Gimzewski J. K., Purdie D., Reihl B. et Schlittler R. R., *Phys. Rev.* **B50** (1994) 5810; Reihl B., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **359** (1995) 375 .
15. Hunt M.R.C., Modesti S., Rudolf P. et Palmer R. E., *Phys.Rev.* **B51** (1995) 10039.
16. Rowe J. E., Rudolf P., Tjeng L. H., Malic R. A., Meigs G., Chen C. T., Chen J. et Plummer E. W., *Int. J. Mod. Phys.* **B6** (1992) 3909.
17. Hashizume T., Motai K., Wang X. D., Shinohara H., Saito Y., Maruyama Y., Ohno K., Kawazoe Y., Nishina Y., Pickering H. W., Kuk Y. et Sakurai T., *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 2959; Hashizume T., Motai K., Wang X. D., Shinohara H., Pickering H. W. et Sakurai T., *J. Vac. Sci. Technol.* **A12** (1994) 2097.
18. Gimzewski J. K., Modesti S., David T. et Schlittler R. R., *J. Vac. Sci. Technol.* **B12** (1994) 1942.
19. Fartash A., *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 742.
20. Altman E.I. et Colton R.J., *Surf. Sci.* **279** (1992) 49; *Phys. Rev.* **B48** (1993) 18244.
21. Gimzewski J. K., Modesti S., Gerber Ch. and Schlittler R.R., *Chem. Phys. Lett.* **213** (1993) 401.
22. Altman E. I. et Colton R. J., *Surf. Sci.* **295** (1993) 13.
23. Fartash A., *Phys. Rev.* **B52** (1995) 7883.
24. Cepek C., Goldoni A. et Modesti S., *Phys. Rev.* **B53** (1996) 7466.
25. Wang X.-D., Hashizume T., Shinohara H., Saito Y., Nishina Y. et Sakurai T., *Phys. Rev.* **B47** (1993) 15923.
26. Xu H., Chen D. M. et Creager W. N., *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 1850.
27. Hamza A. V. et Balooch M., *Chem. Phys. Lett.* **201** (1993) 404.
28. Li Y. Z., Patrin J. C., Chandler M., Weaver J. H., Chibante L. P. F. et Smalley R. E., *Science* **252** (1991) 547.
29. Li Y. Z., Chander M., Patrin J. C., Weaver J. H., Chibante L. P. F. et Smalley R. E., *Phys. Rev.* **B45** (1992) 13837; Hashizume T., Wang X., Nishina Y., Shinohara H. Saito Y., Kuk Y. et Sakurai T., *Jpn. J. Appl. Phys.* **31** (1992) L880.
30. Weaver J. H., *Acc. Chem. Res.* **25** (1992) 143.
31. Benning B. J., Stepniak F. et Weaver J. H., *Phys. Rev.* **B48** (1993) 9086.
32. Hong H., McMahon W.E., Zschack P., Lin D.-S., Aburano R. D., Chen H. et Chiang T.-C., *Appl. Phys. Lett.* **61** (1992) 3127; Hong H., Aburano R. D., Hirschorn E. S., Zschack P., Chen H. et Chiang T.-C., *Phys. Rev.* **B47** (1993) 6450.
33. Rudolf P., Hevesi K., Pedio M., Zema N., Comite O., Sporcken R. et Caudano R., non publié.
34. Maxwell A. J., phd thesis, Uppsala University, 1996.
35. Pedio M., Grilli M. L., Ottaviani C., Quaresima C., Perfetti P., Thiry P. A., Caudano R. et Rudolf P., *J. Elect. Spectroscopy and Related Phenomena* **76** (1995) 405.
36. Kuk Y., Kim D. K., Suh Y. D., Park K. H., Noh H. P., Oh S. J. et Kim S. K., *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 1948.
37. Maxwell A. J., Brühwiler P. A., Andersson S., Arvanitis D., Hernnäs B., Karis O., Mancini D. C., Mårtensson N., Gray S. M., Johansson M. K.-J. et Johansson L. S. O., *Phys. Rev.* **B52** (1995) R5546.
38. Gimzewski J.K., Modesti S. et Schlittler R.R., *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 1036.
39. Jiang L. Q. et Koel B. E., *Chem. Phys. Lett.* **223** (1994) 69; *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 140.
40. Maxwell A. J., Brühwiler P. A., Andersson S., Mårtensson N., et Rudolf P., *Chem. Phys. Lett.* **247** (1995) 257.

41. Hunt M.R.C., Rudolf P. et Modesti S., Phys. Rev. **B55** (1997) 7889; *ibid.* 7882.
42. Rudolf P., Brühwiler P. A., Maxwell A. J., Andersson S. et Mårtensson N., non publié.
43. Chavy C., Joachim C. et Altibelli A., Chem. Phys. Lett. **214** (1993) 569.
44. Lang H. P., Thommen-Geiser V., Frommer J., Zahab A., Bernier P. et Güntherodt H.-J., Europhys. Lett. **18**, 29 (1992) - ici la structure interne semble être due à l'interaction de la pointe en PtIr avec les molécules de C₆₀ à la surface d'un film épais.
45. Fasel R., Aebi P., Agostino R. G., Naumovic D., Osterwalder J., Santaniello A. et Schlappbach L., Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 4733.
46. Ohno T. R., Chen Y., Harvey S. E., Kroll G. H., Benning P. J., Weaver J. H., Chibante L. P. F. et Smalley R. E., Phys. Rev. **B47** (1993) 2389.
47. Maxwell A. J., Brühwiler P. A., Arvanitis D., Hasselström J., Johansson M. K.-J. et Mårtensson N., non publié.
48. Sellidj A. et Koel B. E., J. Phys. Chem. **97** (1993) 10076.
49. Ruckman M. W., Xia B. and Qiu S. L., Phys. Rev. **B48** (1993) 15457; pour une différente interprétation de ces données voir : Rudolf P. et Gensterblum G., Phys. Rev. **B50** (1994) 12215.
50. Chen D. et Sarid D., Phys. Rev. **B49** (1994) 7612.
51. Sundar C. S., Bharathi A., Hariharan Y., Janaki J., Sankara Sastri V. et Radhakrishnan T. S., Solid State Commun. **84** (1992) 823; Leifer S. D., Goodwin D. G., Anderson M. S. et Anderson J. R., Phys. Rev. **B51** (1995) 9973.
52. Chase S. J., Bacsa W. S., Mitch M. G., Pilione L. J. et Lannin J. S., Phys. Rev. **B46** (1992) 7873.
53. Wertheim G. K. et Buchanan D. N. E., Solid State Commun. **88** (1993) 97.
54. Wertheim G. K. et Buchanan D. N. E., Phys. Rev. **B50** (1994) 11070.
55. Santaniello A., Rudolf P., Astaldi C., Prince K.C. and Modesti S., non publié.
56. Wang L. S., Cheshnovsky O., Smalley R. E., Carpenter J. P. et Hwu S. J., J. Chem. Phys. **96** (1992) 4028.
57. Meinders M.B.J., van den Brink J., Lorenzana J. et Sawatzky G. A., Phys. Rev. **B52** (1995) 2484; van den Brink J., Meinders M.B.J., Lorenzana J. et Sawatzky G. A., Phys. Rev. Lett. **75** (1995) 4658.
58. Maxwell A. J., Brühwiler P.A., Nilsson A., Mårtensson N., Rudolf P., Phys. Rev. **B49** (1994) 10717.
59. Themlin J.-M., Bouzidi S., Coletti F., Debever J.-M., Gensterblum G., Yu L.-M., Pireaux J.-J. et Thiry P. A., Phys. Rev. **B46** (1992) 15602.
60. Ohno T. R., Chen Y., Harvey S. E., Kroll G. H., Weaver J. H., Haufler R. E. et Smalley R. E., Phys. Rev. **B44** (1991) 13747.
61. Maxwell A. J., Brühwiler P. A., Arvanitis D., Hasselström J. et Mårtensson N., Chem. Phys. Lett. **260** (1996) 71.
62. For a review see for ex. Kuzmany H., Matus M., Burger B. et Winter J., Adv. Mater. **6** (1994) 731; H. Kuzmany, R. Winkler et T. Pichler, J. Phys.: Condens. Matter **7** (1995) 6601.
63. Gensterblum G., Pireaux J.-J., Thiry P. A., Caudano R., Vigneron J. P., Lambin Ph., Lucas A. A., et Krätschmer W., Phys. Rev. Lett. **67** (1991) 2171.
64. Dumas P., Gruyters M., Rudolf P., He Y., Yu L.-M., Gensterblum G., Caudano R. et Chabal Y. J., Surf. Sci. **368** (1996) 330.
65. Rosenberg A. et DiLella D. P., Chem. Phys. Lett. **223** (1994) 76.
66. Kohanoff J., Andreoni W. et Parrinello M., Chem. Phys. Lett. **198** (1992) 472; Giannozzi P. and Andreoni W., Phys. Rev. Lett. **76** (1996) 4915.
67. Sutu S., Kasuya A., Ikeno O., Hu Ch.-W., Wawro A., Nishitani R., Goto T. et Nishina Y., Jpn. J. Appl. Phys. **33** (1994) L1489.
68. Rudolf P., Dumas P., Struck L., Van Campen D., Chabal Y. J. et Williams'G' P., non publié.
69. Caudano Y., Peremans A., Thiry P. A., Dumas P. et Tadjeddine A., J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **29** (1996) 1.
70. Fu K.-J., Karney W. L., Chapman O. L., Huang S.-M., Kaner R. B., Dietrich F., Holczer K., et Whetten R. L., Phys. Rev. **B46** (1992) 1937.
71. Persson B. N. J. et Volokitin A. I., Chem. Phys. Lett. **185** (1991) 292; Persson B. N. J., Chem. Phys. Lett. **197** (1992) 7.