

Адсорбция и трансформация молекул C_{60} на поверхности (100) Si

© Н.Р. Галль[¶], Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 26 февраля 2002 г. Принята к печати 28 февраля 2002 г.)

В сверхвысоковакуумных условиях изучена адсорбция, начальные стадии роста пленок из молекул C_{60} и их трансформация на поверхности (100) Si в интервале температур 300–1400 К. Показано, что молекулы C_{60} сохраняют свою природу в адсорбированном состоянии вплоть до 700 К, при больших температурах происходит их постепенный распад, при ~ 1300 К высвободившиеся атомы углерода полностью „забывают“ о своем происхождении и образуют карбид кремния, растущий в глубь образца. При комнатной температуре рост пленки фуллерита идет по механизму, близкому к механизму Странского–Крастанова, с образованием кристаллитов поверх монослойного покрытия. Занимаемая кристаллитами доля площади слабо зависит от времени экспозиции и составляет 50–60%.

1. Введение

Фуллерены — новая, относительно недавно обнаруженная аллотропная форма углерода. И для практических, и для научных целей необходимо понимать, как именно молекулы фуллеренов взаимодействуют с веществом и, в частности, с твердыми поверхностями. Фундаментальное изучение адсорбции молекул C_{60} на поверхности твердых тел — задача весьма непростая, в основном в связи со сложной структурой объекта изучения. Тем не менее, к настоящему моменту имеется несколько десятков работ, где такое изучение проводилось различными методами, как теоретически, так и экспериментально. В качестве подложек обычно используют кремний [1–5], благородные металлы [6–8] или тугоплавкие металлы [9].

Ранее нами были изучены адсорбция молекул C_{60} на поверхности ряда металлов — Ir, Re, Mo и W [10–13]. Были определены контактная и термическая стабильности молекул C_{60} на поверхности металлов, изучена трансформация адсорбированного слоя молекул C_{60} при нагреве подложки. Оказалось, что адсорбированные молекулы C_{60} сохраняют свою фуллереновую природу на Ir, Re и Mo вплоть до некоторой, зависящей от типа подложки, температуры (~ 800 К на Re, ~ 1000 К на Ir). При более высоких температурах молекулы разрушаются, а высвобождающийся в адсорбированном слое углерод растворяется в объеме подложки (на Re и Mo) или графитизируется (на Ir). На поверхности вольфрама молекулы C_{60} претерпевают распад уже при комнатной температуре.

Известно, что молекулы C_{60} , адсорбированные на кремнии при комнатной температуре, сохраняют свою молекулярную структуру. В то же время механизмы роста пленки фуллерита и детали трансформации адсорбированного слоя при нагреве пока во многом не ясны. Цель настоящей работы — изучить адсорбцию и термическую трансформацию фуллеренов на поверхности (100) кремния.

2. Образцы и методика эксперимента

Эксперименты проводились в оже-спектрометре высокого разрешения, описанном в [14], в сверхвысоковакуумных условиях (остаточное давление $p \sim 10^{-10}$ Торр). Имелась возможность записывать оже-пики непосредственно с нагретых образцов. Образцами служили прямонакальные кремниевые ленты размером $0.3 \times 1.5 \times 50$ мм³ с гранью (100) на поверхности, которые очищались высокотемпературным прогревом (~ 1500 К) в течение нескольких часов. После очистки на поверхности регистрировались только оже-пики кремния.

Фуллерены напылялись на всю поверхность ленты под углом 65° к ее нормали из кнудсеновской ячейки. В ячейку загружалась навеска C_{60} (~ 0.05 г) чистоты 99.5%. После тренировки ячейка давала стабильный и легко регулируемый поток молекул фуллерена с плотностью $\nu_{C_{60}} = 10^{10} - 10^{13}$ мол/см² · с.

Для определения абсолютной концентрации молекул фуллерена на поверхности и абсолютной плотности их потока мы разработали и применили методику, основанную на высокотемпературном напылении молекул C_{60} изучаемым потоком на поверхность вспомогательной ленты из иридия до некоторой субмонослойной концентрации. Затем напыление прекращали, а вспомогательную ленту, размещенную на манипуляторе рядом с рабочей, нагревали до температуры 1800 К — достаточной, чтобы гарантированно разложить все молекулы C_{60} на атомы, но слишком низкой, чтобы атомы С сумели десорбироваться с поверхности иридия. При этой температуре атомы углерода строят двумерную графитовую пленку на обеих сторонах ленты, а их поверхностная концентрация N может быть прецизионно измерена с помощью оже-спектроскопии. Тогда плотность потока молекул фуллерена (в мол/см² · с) легко вычислить по формуле

$$\nu_{C_{60}} = N/60t, \quad (1)$$

где t — время напыления (предполагается, что при комнатной температуре коэффициент прилипания равен единице [11]).

[¶] E-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

3. Оже-спектроскопия адсорбированного фуллера

Метод оже-спектроскопии хорошо разработан для определения поверхностных концентраций атомных адсорбатов. Если на поверхности находятся такие сложные объекты, как молекулы фуллеренов, то связать наблюдаемые интенсивности оже-сигналов с количеством атомов углерода нелегко. К счастью, молекула C_{60} сферически симметрична, что позволило нам применить для нее приближение, названное нами квазиатомным. Оно состоит в том, что мы абстрагируемся от внутренней структуры молекулы, экспериментально определяем ту интенсивность оже-сигнала углерода, которую дает покрытие с известным числом молекул, и приписываем молекуле свой коэффициент чувствительности. Аналогично определяем и экранирующую способность молекулы по отношению к оже-электронам подложки. В нашей установке оже-электроны собирались анализатором в узком телесном угле $\sim 1^\circ$ под углом 4° к нормали, поэтому молекулы, адсорбированные в пределах одного монослоя, не экранировали оже-сигналы друг друга; напротив, такая экранировка заведомо имела место при образовании многослойных фуллеритовых пленок. Приближение работает до тех пор, пока адсорбированная молекула сохраняет свою форму и внутреннюю структуру, т.е. остается неразрушенной.

Описанный выше метод абсолютной калибровки позволил оценить коэффициент элементной чувствительности, связывающий поверхностную концентрацию фуллера в первом монослое и интенсивность оже-сигнала. Как оказалось, коэффициент чувствительности одной молекулы C_{60} примерно в 30 раз больше, чем атома углерода в графитовой пленке, т.е. один углеродный атом в составе молекулы фуллера чувствуется в среднем в 2 раза хуже, чем в графите.

В работах [15,16] мы обнаружили, что оже-пик C_{KVV} в молекулах C_{60} имеет энергию 269 эВ, почти на 3 эВ ниже, чем, скажем, в графите, карбидах металлов или в адсорбированных углеродных кластерах. Такая энергия оже-пика наблюдается как в случае толстых пленок адсорбированных молекул C_{60} , 5–10 монослоев (ML), так и для субмонослойных покрытий. Было предложено использовать это явление для различения адсорбированного на поверхности фуллера от других возможных состояний углерода, а также для диагностики химического состояния адсорбированных молекул C_{60} .

4. Адсорбция при комнатной температуре

На рис. 1 показано изменение оже-сигналов углерода и кремния в процессе адсорбции при постоянном потоке молекул C_{60} на (100) Si при комнатной температуре. Как видно, оже-сигнал кремния монотонно уменьшается, причем в течение первых 10 мин напыления он

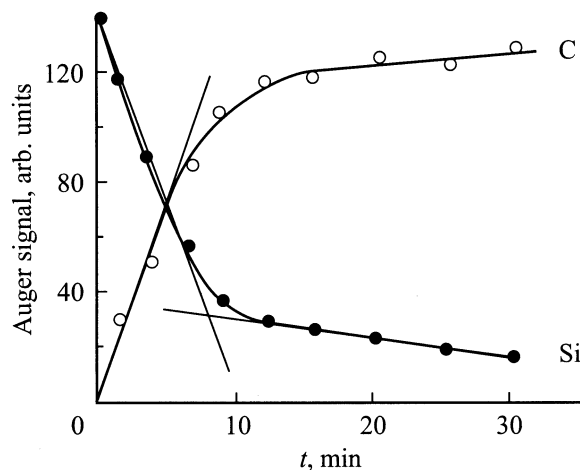


Рис. 1. Интенсивности оже-сигналов кремния и углерода при адсорбции молекул C_{60} на грани (100) монокристалла кремния при $T = 300$ К. Плотность потока молекул C_{60} $\nu_{C_{60}} \approx 3.5 \cdot 10^{11}$ мол/см² · с.

уменьшается быстро (в 4.3 раза), в то время как за последующие 20 мин гораздо медленнее, лишь в 2 раза. Оже-сигнал углерода растет почти линейно вплоть до времени напыления ~ 250 с, затем скорость его роста замедляется, и после ~ 800 с напыления он весьма резко входит в насыщение. Это означает, что начиная с $t = 250$ с вновь поступающие молекулы C_{60} экранируют оже-сигнал не только подложки, но и углерода от ранее адсорбированных молекул. Таким образом, можно утверждать, что при $t = 250$ с началась адсорбция молекул во второй и последующие слои.

Что же за покрытие вырастает на (100) Si при времени напыления $t = 250$ с? Отметим, что оно весьма слабо экранирует оже-сигнал подложки, в 1.9 раза, по сравнению, скажем, с монослоем фуллера на (100) Mo, экранирующем оже-сигнал подложки в ~ 2.9 раза. Так как концентрация молекул C_{60} в монослое на Mo $\sim 1.6 \cdot 10^{14}$ см⁻² [12], то в нашем случае она должна быть существенно меньше, и по оценке не превышает $(7-8) \cdot 10^{13}$ см⁻².

Исходя из сделанной нами абсолютной калибровки потока можно утверждать, что за 250 с на поверхность упадет $\sim 8.8 \cdot 10^{13}$ мол/см², что хорошо соответствует приведенной оценке. Диаметр молекулы C_{60} , определенный между центрами составляющих ее атомов, — 7.1 Å, а требующийся для оценок структурно-химический диаметр больше на величину ковалентного диаметра атома C — на 1.4 Å, т.е. составляет 8.5 Å [17]. Концентрация шаров с таким диаметром на поверхности при наиболее плотнейшей упаковке равна $N_{cl-packed} = 1.64 \cdot 10^{14}$ мол/см², и, таким образом, наше покрытие составляет примерно половину от плотноупакованного монослоя из молекул C_{60} .

За следующие 250 с на поверхность падает столько же молекул, но интенсивность оже-сигнала возрастает

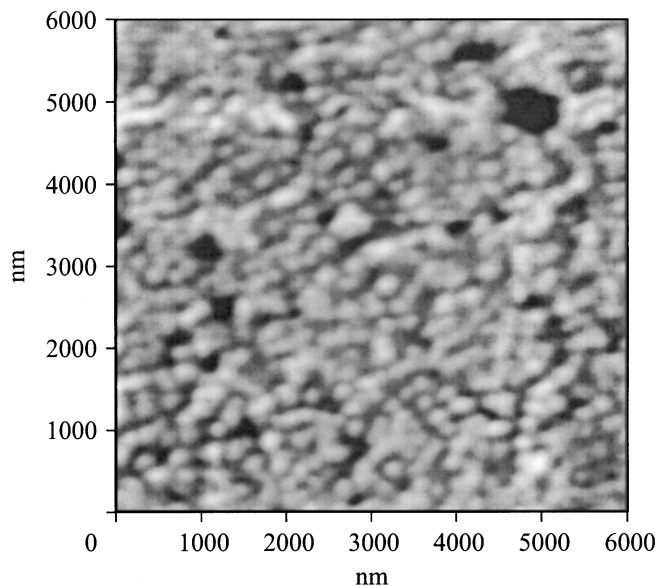


Рис. 2. Изображение поверхности (100) Si после нанесения на нее молекул C_{60} при комнатной температуре в течение ~ 2000 с и при потоке $\nu_{C_{60}} \approx 3.5 \cdot 10^{11}$ мол/см 2 · с, полученное методом атомно-силовой микроскопии.

лишь в ~ 1.6 раза. Это означает, что существенная часть молекул адсорбируется поверх ранее напыленных. При времени напыления больше 600 с каждая следующая доза приводит к очень слабой дополнительной экранировке оже-сигнала подложки. Ранее, в работе [12], аналогичное поведение оже-сигналов мы объяснили ростом кристаллитов в форме башен поверх монослойного покрытия, причем доля площади, занятая кристаллитами, растет существенно медленней, чем их высота. Логично предположить, что здесь мы сталкиваемся с аналогичной ситуацией. При времени напыления ~ 20 мин оже-сигнал подложки заэкранирован в ~ 6 раз, при 30 мин — в ~ 8 раз. Предполагая, что монослой фуллерена экранирует подложку в ~ 3 раза, а кристаллиты полностью подавляют оже-сигнал с той части поверхности, где они локализованы, можно написать выражение для интенсивности оже-сигнала подложки как

$$I(t) = (1 - s)I_0/3, \quad (2)$$

где $I(t)$ — измеренный оже-сигнал подложки при времени напыления t , I_0 — оже-сигнал от чистой подложки, а s — доля площади, занятая кристаллитами. Тогда величину s можно оценить по формуле

$$s = 1 - 3I(t)/I_0. \quad (3)$$

Подставляя экспериментальные значения, получим $s = 0.5-0.6$, т.е. кристаллиты занимают немного более половины площади изучаемой поверхности.

На рис. 2 приведено микроизображение поверхности (100) кремния после напыления на него молекул C_{60} . Микроизображение получено на атомном силовом микроскопе с пространственным разрешением, близким

к атомному, в атмосферных условиях после эвакуации подготовленного образца из вакуумной камеры. Топография поверхности представлена в градациях серого цвета, причем белый цвет соответствует кристаллитам, черный — поверхности кремния. Отчетливо видно, что вся поверхность покрыта кристаллитами с плоскими вершинами и средним размером $\sim 100-200$ нм. Доля площади, занятая кристаллитами, составляет $\sim 50\%$, что хорошо согласуется со сделанной выше оценкой.

5. Отжиг пленки фуллерита на (100) Si

На рис. 3 представлено изменение оже-сигналов углерода и кремния при отжиге толстой пленки фуллерита. По оценке средняя поверхностная концентрация молекул фуллерена в пленке составляет $\sim 6 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$. Видно, что вплоть до 700 К оже-сигналы адсорбата и подложки не меняются. Энергия оже-пика углерода — 269 эВ, и это означает, что на поверхности находятся именно молекулы C_{60} . В интервале 700–770 К пленка быстро разрушается — падает на 20% оже-сигнал углерода, и существенно, почти в 3 раза, возрастает оже-сигнал подложки. При указанных температурах растворения даже отдельных атомов углерода в объеме кремния еще не происходит. Молекулы C_{60} напылены равномерно на всю поверхность ленты — уход частиц вследствие миграции маловероятен. Следовательно, единственная возможная причина ухода молекул C_{60} с поверхности — это термодесорбция. Десорбция молекул фуллерена в аналогичном температурном интервале наблюдалась и на других подложках — Mo [12], Re [10], W [13].

При больших температурах, в интервале 800–1150 К имеется четко выраженная полка, где амплитуды обоих

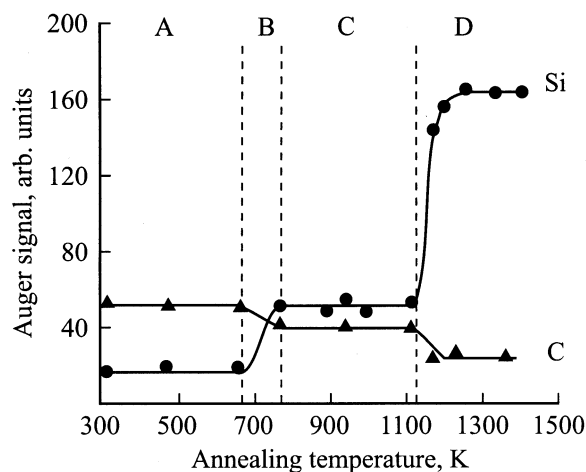


Рис. 3. Интенсивности оже-сигналов кремния и углерода при отжиге пленки фуллерита толщиной ~ 3 монослоя, напыленной при 300 К на (100) Si. A — область стабильности фуллеритовой пленки; B — область десорбции молекул C_{60} из второго и последующих слоев; C — область постепенного распада молекул C_{60} из первого монослоя; D — область образования объемного карбида кремния.

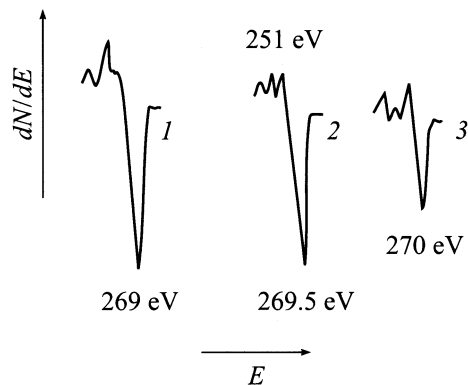


Рис. 4. Оже-спектры углерода C_{KVV} : 1 — пленка фуллерита толщиной ~ 3 монослоя, напыленная на (100) Si при 300 К; 2 — адсорбированный слой после прогрева этой пленки при 900 К; 3 — адсорбированный слой после прогрева той же пленки при 1200 К.

оже-сигналов постоянны. Чтобы понять природу адсорбционного слоя в этом интервале температур, изучим подробно форму оже-линии C_{KVV} , несущую информацию о химическом строении адсорбированного углерода. На рис. 4 показана трансформация формы оже-линии C_{KVV} при прогреве. При комнатной температуре и вплоть до 700 К форма линий — „фуллереновая“, с характерной энергией оже-пика 269 эВ. Прогрев вызывает трансформацию оже-пика, а при $T > 800$ К его форма существенно ближе к „карбидной“ — хорошо выражен пик с энергией 251 эВ, да и энергия основного выброса сместилась и стала 269.5 эВ. По-видимому, в этом интервале температур происходит постепенный распад молекул фуллерена из первого монослоя, которые не могут десорбироваться. Судя по форме линии, это еще не карбид кремния, а скорее набор хемосорбированных углеродных кластеров — продуктов частичного распада молекул фуллерена.

Наконец, прогрев при 1150 К приводит к резкому возрастанию оже-сигнала подложки и спаду оже-сигнала углерода. Форма линии соответствует классическому карбиду кремния с энергией отрицательного выброса 270 эВ. По-видимому, при этой температуре происходит окончательное разрушение адсорбированных углеродных кластеров, а освободившиеся атомы С „забывают“ о своем происхождении из молекул C_{60} , частично встраиваются в карбид, как это наблюдалось в [18], и частично растворяются в объеме подложки.

6. Обсуждение результатов

Сравним результаты с данными, полученными ранее на других подложках — Ir [15,16], Re [10], Mo [12] и W [13]. На молибдене и вольфраме наблюдался иной, послыйный механизм роста пленки фуллерита при комнатной температуре, осложненный на вольфраме частич-

ным распадом молекул фуллерена, образующих первый монослой. В то же время при повышенных температурах на молибдене наблюдался рост кристаллитов, очень схожий с описанным в данной работе. По-видимому, ростом кристаллитов можно объяснить и описанные в [10] закономерности адсорбции фуллерена на рении.

Термическая трансформация адсорбированного фуллерена на кремнии в целом происходит так же, как и на изученных ранее металлах. Четко выделяются следующие стадии.

1) Стадия термостабильности фуллеритовой пленки в интервале 300–700 К.

2) Стадия термодесорбции молекул фуллеренов. На кремнии она протекает в интервале температур 700–750 К, т.е. при чуть более низких температурах, чем на Mo (750–800 К [12]) или иридии (~ 900 К [15]). Отметим, что на кремнии, так же как и на металлах, термодесорбируются лишь фуллерены из второго и последующих слоев — молекулы из первого монослоя оказываются неспособными к десорбции и подвергаются трансформации при более высоких температурах.

3) Стадия постепенного распада молекул из первого монослоя. Для фуллерена на кремнии эта область занимает интервал температур 750–1150 К, что гораздо шире, чем для фуллерена на металлах. По-видимому, это связано с существенно меньшей каталитической активностью полупроводниковой поверхности по сравнению с поверхностью переходных металлов.

4) Стадия роста объемного карбида при $T > 1150$ К. При этом происходит окончательный распад продуктов термического разложения фуллерена, высвобождающиеся атомы С забывают о своем „происхождении“ и реагируют с подложкой в соответствии с химическими свойствами последней: строят графитовые пленки на иридии, растворяются в объеме рения и молибдена, образуют неравновесный объемный карбид на вольфраме, а на (100) Si, как выяснилось, образуют карбид кремния. Специфичным для подложки (100) Si оказался очень узкий температурный интервал реакции — потребовалось менее 50 К, чтобы перейти от неравновесных углеродных кластеров к стабильной пленке SiC.

7. Заключение

В работе изучены закономерности адсорбции молекул C_{60} на (100) Si и трансформация фуллеритовой пленки при прогреве. Оказалось, что адсорбция при комнатной температуре идет по механизму, близкому к механизму Странского–Крастанова: имеет место рост кристаллитов поверх монослоя фуллерена. Специфика механизма роста состоит в том, что кристаллиты начинают образовываться еще до завершения строительства первого монослоя. При термической трансформации адсорбционного слоя наблюдаются четко выраженные интервалы температур, соответствующие следующим процессам: стабильности пленки фуллерита (300–700 К),

термодесорбции молекул C_{60} из второго и последующих слоев (700–750 К), постепенному распаду молекул из первого слоя (750–1150 К), образованию карбида кремния (> 1150 К). По-видимому, аналогичные стадии, кроме, может быть, четвертой, следует ожидать и для фуллерена на других полупроводниковых подложках.

Авторы признательны И.Ю. Макаренко и А.Н. Титкову за измерения, выполненные методом атомно-силовой микроскопии.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума Российской академии наук „Низкоразмерные квантовые структуры“ (проект 4Г19) и частично программы Министерства науки и технологий РФ „Управляемый синтез фуллеренов“.

Список литературы

- [1] Hang Xu, D.M. Chen, W.N. Creager. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1948 (1993).
- [2] Y.Z. Li, M. Chander, J.C. Partin, J.H. Weaver. *Phys. Rev. B*, **45**, 13 837 (1992).
- [3] T. Sato, T. Sueyoshi, M. Iwatsuku. *Surf. Sci. Lett.*, **321**, L137 (1994).
- [4] D. Chen, D. Sarid. *Surf. Sci.*, **319**, 74 (1994).
- [5] P.H. Beton, A.W. Dunn, P. Moriarty. *Surf. Sci.*, **361/362**, 878 (1996).
- [6] T. Hashizume, K. Motai, X.D. Wang, H. Shinohara, H.W. Peckering, T. Sakurai. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 2097 (1994).
- [7] T. Chen, S. Howelles, M. Gallager, L. Yi, D. Sarid, D.L. Lichtenberger, K.W. Nebesny, C.D. Ray. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **9**, 2461 (1991).
- [8] D.K. Kin, Y.D. Suh, K.H. Park, S.K. Kim, S.S. Oh, Y. Kun. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **11**, 1675 (1993).
- [9] G.K. Wertheim. *Sol. St. Commun.*, **88**, 97 (1993).
- [10] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. *Mol. Mater.*, **7**, 187 (1996).
- [11] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. *Письма ЖТФ*, **23** (23), 26 (1997).
- [12] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. *ЖТФ*, **69** (11), 117 (1999).
- [13] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Fullerene Sci. Technol.*, **9** (2), 111 (2001).
- [14] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Surf. Sci.*, **191**, 185 (1987).
- [15] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, Ю.С. Грушко. *Письма ЖЭТФ*, **57**, 712 (1993). [*JEPT Lett.*, **57**, 724 (1993)].
- [16] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 758 (1995).
- [17] C. Gripon, L. Legrand, I. Rosenman, F. Boue. *Fullerene Sci. Technol.*, **4** (6), 1195 (1996).
- [18] V.M. Mikoushkin, Yu.S. Gordeev. *Abstracts IWFAC'2001* (St. Petersburg) p. 86.

Редактор Л.В. Шаронова

Adsorption and transformation of C_{60} molecules on (100) Si surface

N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya Tontegode

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract We have studied adsorption, desorption, initial film growth, and the C_{60} adsorption layer transformation on (100) Si within the temperature range of 300–1400 K in an ultrahigh vacuum. The C_{60} molecules were shown to retain their structure in the adsorption layer up to 700 K. At a higher temperature, decay of molecules occurs, and carbon atoms released „forget“ completely about their origin at ~ 1300 K, and are being built into the growing silicon carbide. At room temperature, a fullerite film grows by a mechanism close to that of Stransky–Crastanov, with crystallites appearing over the monolayer coverage. The crystallites occupy 50–60% of the area which varies slightly with the deposition time.