

Адсорбция, десорбция, контактная и термическая трансформация молекул C_{60} на поверхности Ta(100)

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

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

(Получена 15 марта 2005 г. Принята к печати 29 марта 2005 г.)

В сверхвысоковакуумных условиях изучена адсорбция, десорбция, начальные стадии роста пленок, контактная и термическая трансформация молекул C_{60} на поверхности Ta(100) в диапазоне температур 300–2000 К. Показано, что молекулы C_{60} из первого адсорбционного слоя претерпевают существенную трансформацию уже при комнатной температуре, формируя неплотный монослой. При этом последующий рост фуллерита идет по механизму Странского–Крастанова с образованием плотноупакованных островков. Определены температурные интервалы стабильности фуллеритовой пленки на тантале и показано, что разрушение пленки происходит в интервале 850–950 К, в основном не за счет термической десорбции, а за счет распада молекул, индуцированного каталитическим действием поверхности.

Взаимодействие фуллеренов с поверхностью твердых тел интересно в научном и важно в практическом планах, так как дает один из ключей к их применению в технологии. К настоящему моменту имеется как минимум несколько десятков работ, где такое изучение проводилось различными методами, как теоретически, так и экспериментально на кремнии [1–7], благородных [8–12] или тугоплавких металлах [13–17]. Ранее нами были подробно изучены закономерности такого взаимодействия между молекулами C_{60} и поверхностью Ir [11,12], Re [14], W [16,17], Si [7] и Mo [15]. Адсорбированные при комнатной температуре молекулы C_{60} сохраняют свою структуру на поверхности Ir, Re, Si и Mo, в то же время на вольфраме молекулы фуллерена претерпевают существенную трансформацию уже при комнатной температуре. По современным представлениям, тантал существенно более активен химически и каталитически, чем все изученные ранее металлы [18], и представлялось важным понять, как трансформируются известные закономерности взаимодействия фуллеренов с подложкой при переходе на такую поверхность.

1. Образцы и методика эксперимента

Эксперименты проводились в оже-спектрометре высокого разрешения, описанном в [19], в условиях сверхвысокого вакуума (СВВ) ($p \approx 10^{-10}$ Торр). Имелась возможность записывать оже-спектры непосредственно с нагретых образцов в интервале 300–2100 К. Оже-спектры измерялись под углом, близким к нормали к поверхности. Образцами служили прямонакальные танталовые ленты размером $0.05 \times 1 \times 40$ мм, которые очищались последовательно прогревом в кислороде ($p \approx 10^{-7}$ Торр, $T = 1500$ К, 30 мин) и сверхвысоком вакууме ($p \approx 10^{-10}$ Торр, $T = 2600$ К, 5 ч). После очистки на поверхности образца наблюдались только оже-сигналы тантала. Одновременно с очисткой

лента текстурировалась, и на поверхность выходила грань (100). Работа выхода поверхности составляла $e\phi = 4.15$ эВ (величина, соответствующая грани (100), по данным [20]), причем поверхность была однородна по работе выхода. Ранее было показано, что C_{KVV} оже-пик в молекулах C_{60} имеет энергию 269 эВ, т.е. почти на 3 эВ ниже, чем, скажем, в графите, карбидах металлов или в адсорбированных углеродных кластерах. Эта энергия оже-пика наблюдается и в случае толстых пленок адсорбированных молекул C_{60} толщиной 5–10 монослоев (ML), так и для субмонослойных покрытий на таких подложках как иридий, рений или кремний. Мы использовали это явление для различения адсорбированных на поверхности фуллеренов от других возможных состояний углерода.

Молекулы C_{60} напылялись на всю поверхность ленты из кнудсеновской ячейки, куда загружалась навеска молекул фуллерена с чистотой 99.5%. После тренировки ячейка давала стабильный и легко регулируемый поток молекул C_{60} с плотностью $\nu_{C_{60}} = 10^{10} - 10^{13}$ молекул/см²·с. Для абсолютной калибровки плотности потока рядом с танталовой лентой и параллельно ей устанавливалась иридиевая, и калибровка осуществлялась по методике, предложенной нами в [16]. Точность абсолютной калибровки, по оценкам, составляла 15–20%.

2. Адсорбация при комнатной температуре

На рис. 1 представлены изменения оже-сигналов углерода и тантала при адсорбции молекул C_{60} постоянным потоком на Ta(100) при комнатной температуре. Как видно, оже-сигнал тантала монотонно падает, но не до нуля, а до некоторой вполне измеримой величины, достигаемой примерно на 500 секунде напыления, и после этого практически не меняется. Оже-сигнал углерода растет почти линейно вплоть до ~ 200 с напыления, затем скорость его роста замедляется, и при $t = 500 - 600$ с

[¶] E-mail: gall@ms.ioffe.ru

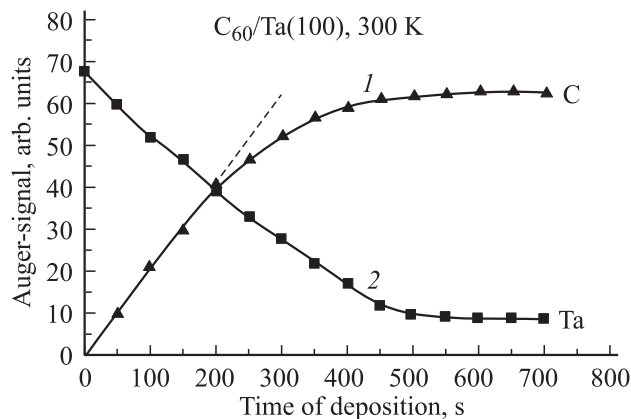


Рис. 1. Изменение оже-сигналов углерода (1) и тантала (2) при напылении молекул C_{60} на Ta(100) при комнатной температуре. Плотность потока — $\nu_{C_{60}} = (4 \pm 0.5) \cdot 10^{11}$ молекул/см² · с.

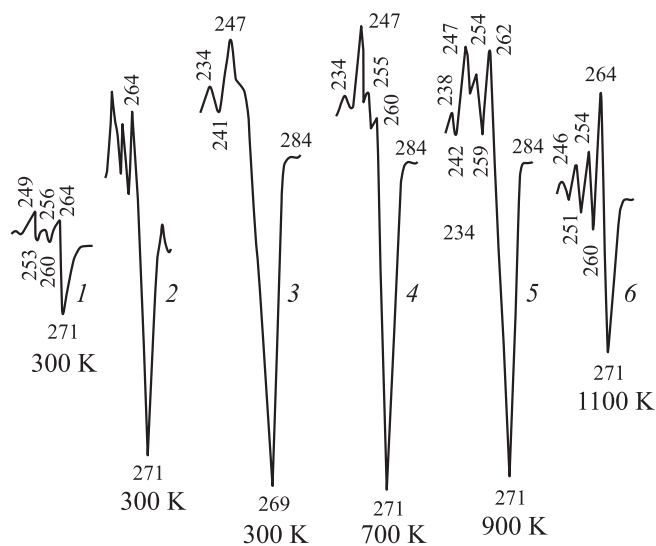


Рис. 2. Формы C_{KVV} оже-линии из различных адсорбционных состояний молекул C_{60} на тантале. 1 — ~ 0.3 монослоя, напыленных при 300 К; 2 — монослой, напыленный при 300 К; 3 — многослойная (~ 4 ML) пленка фуллеренов, напыленная при 300 К, 4 — та же пленка, отожженная при 700 К (20 с), 5 — та же пленка, отожженная при 900 К (20 с), 6 — та же пленка, отожженная при 1100 К (20 с). Цифры на спектрах — энергии соответствующих пиков в эВ.

он также входит в насыщение. Это означает, что начиная с $t \approx 200$ с вновь поступающие на поверхность молекулы C_{60} экранируют не только подложку, но и оже-сигнал углерода от ранее адсорбированных молекул, а начиная с времен 500–600 с толщина образовавшегося слоя фуллеренов становится сравнимой с глубиной выхода оже-электронов углерода (15–20 Å). Таким образом, можно утверждать, что примерно на 200-й секунде напыления завершилось заполнение первого монослоя и начался рост последующих. В процессе напыления

молекул C_{60} форма C_{KVV} оже-линии постепенно трансформируется от спектра 1 на рис. 2, полученного при ~ 60 с напыления, до спектра 2 на рис. 2, полученного при 200 секундах, и спектра 3 на том же рисунке, полученного при 12 минутах напыления.

Как же можно охарактеризовать монослой молекул C_{60} на Ta(100), выращенный при 300 К? Как видно, оже-сигнал углерода от первого монослоя молекул C_{60} имеет энергию 271 эВ и носит отнюдь не фуллереновый характер, аналогично тому, как это ранее наблюдалось на поверхности W(100) [16,17]. При этом, как видно из графика, первый монослой экранирует оже-сигнал подложки слабее, чем на вольфраме [17], и тем более на молибдене [15] или кремнии [7], всего в ~ 1.75 раза. Тем не менее эта величина существенно превышает те степени экранировки, которые дают, например, поверхностный карбид вольфрама или молибдена, и близка к степени экранировки, которую дает двумерная графитовая пленка в отношении оже-сигналов молибдена, рения или иридия, — в 1.6 раза. Напомним, что энергии оже-пииков всех рассматриваемых здесь металлов близки с точностью до 15 эВ, что позволяет сравнивать степени экранировок напрямую. Видно, молекула фуллерена, контактируя с каталитически высокоактивной поверхностью тантала, не утрачивает полностью своей индивидуальности и структуры, но существенно трансформируется. В самом деле, трудно ожидать полного развала фуллереновой молекулы на атомы при комнатной температуре даже на столь химически активной поверхности, как тантал; в нашей работе [21] показано, что, например, напыленная в СВВ углеродная пленка имеет форму оже-линии, характерную для кластеров углерода, и термически стабильна вплоть до 900 К. Трансформация молекулы позволяет части атомов углерода вступить с поверхностью металла в сильное хемосорбционное взаимодействие, чем, по-видимому, и объясняется сложная, отчасти карбидоподобная форма оже-линии для суб- и монослойных адсорбированных пленок из молекул C_{60} (см. спектры 1 и 2 на рис. 2). Несколько условно мы предлагаем охарактеризовать такое состояние как „спущенный мяч“, что отражено на рис. 3, а, на котором представлена схема процессов, протекающих при напылении фуллеренов на Ta(100) при 300 К. Ранее аналогичные представления развивались нами в отношении трансформации фуллеренов на поверхности (100) вольфрама [17].

Данные о поверхностных концентрациях молекул C_{60} и степенях экранировки оже-сигналов подложки при монослойной концентрации молекул C_{60} на различных подложках

Подложка	Концентрация молекул C_{60} в монослое, см ²	Степень экранировки	$S_{C_{60}} \cdot (1 - \sigma)$, см ²
Mo(100)	$\sim 1.6 \cdot 10^{14}$	2.9	$0.41 \cdot 10^{-14}$
W(100)	$\sim 1.6 \cdot 10^{14}$	2.8	$0.40 \cdot 10^{-14}$
Si(100)	$(7-8) \cdot 10^{13}$	~ 1.9	$0.63 \cdot 10^{-14}$

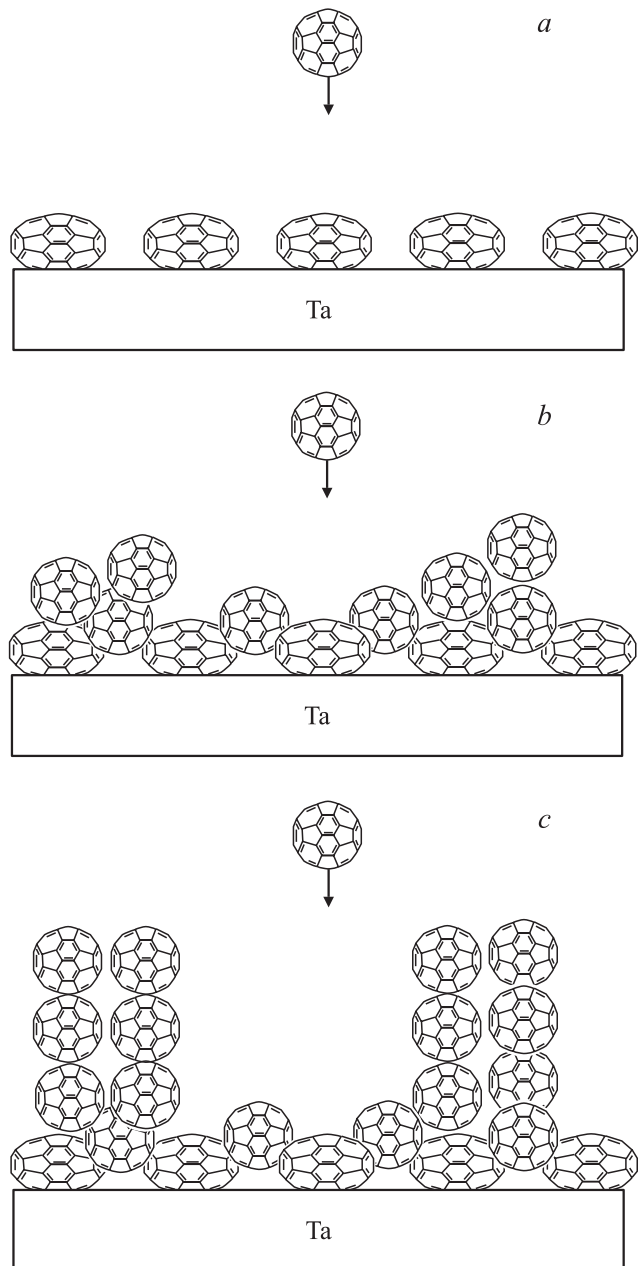


Рис. 3. Схема процессов при напылении молекул C_{60} на Ta(100) при комнатной температуре: *a* — субмонослойные покрытия, *b* — начало роста второго слоя, *c* — рост многослойной пленки.

Оценим концентрацию молекул C_{60} в первом монослое. Исходя из сделанной нами абсолютной калибровки потока можно утверждать, что за 200 с на 1 см^2 поверхности упадет $(0.8-1.1) \cdot 10^{14}$ молекул. Это значит, что первый монослой из молекул C_{60} на Ta(100) является весьма редким по сравнению с аналогичными слоями на металлах VI группы (см. таблицу).

А как происходит дальнейший рост пленки? Из данных оже-спектроскопии можно сделать некоторые выводы. Во-первых, характер роста явно не послойный, как это было на молибдене или вольфраме, а, скорее, напо-

минает островковый рост, имеющий место на кремнии и рении. Во-вторых, согласовать наблюдаемые изменения обоих оже-сигналов с моделью удастся лишь предположив, что растущие островки фуллерита оставляют часть первого монослоя свободной, а плотность молекул в них больше, чем в первом монослое, и приближается к таковой в объемном фуллерите. Предположительная схема последовательных стадий роста пленки фуллерита на Ta(100) представлена на рис. 3, в науке о поверхности этот механизм роста пленок носит название механизма Странского–Крастанова.

Отметим, кроме того, что вплоть до завершения первого монослоя форма оже-линии углерода практически не меняется — она представлена на спектре 1 на рис. 2. Наоборот, при толщине пленки в три-четыре слоя форма линии типично фуллереновая (спектр 3 на рис. 2), так как оже-электроны от первого слоя сильно поглощаются в вышележащих слоях и практически не вносят вклада в суммарный сигнал.

3. Термическая трансформация пленки фуллерита на Ta(100)

На рис. 4 представлено изменение оже-сигналов углерода и тантала при отжиге многослойной пленки фуллерита с интегральной толщиной ~ 4 слоев, а на рис. 2 — изменение формы оже-линии углерода при таком прогреве. Как видно, вплоть до 800 К оже-сигнал адсорбата практически не меняется, тогда как оже-сигнал подложки существенно подрастает, начиная практически с первых шагов прогрева. Трансформируется и форма оже-линии углерода, свидетельствуя об изменениях в химическом состоянии атомов C, входящих в состав фуллереновых молекул. Уже при 700 К изменяется энергия оже-пика углерода до 271 эВ и появляется целый ряд особенностей в низкоэнергетической части спектра, присущих скорее карбидным структурам, чем фуллеренам.

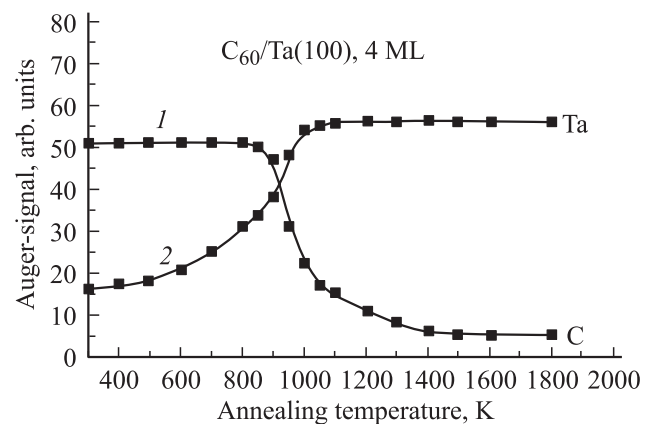


Рис. 4. Изменения оже-сигналов углерода (1) и тантала (2) при ступенчатом отжиге пленки молекул C_{60} толщиной $\sim 4 \text{ ML}$ на Ta(100). Начальное состояние — пленка молекул C_{60} , напыленная при комнатной температуре. Время отжига в каждой точке — 20 с.

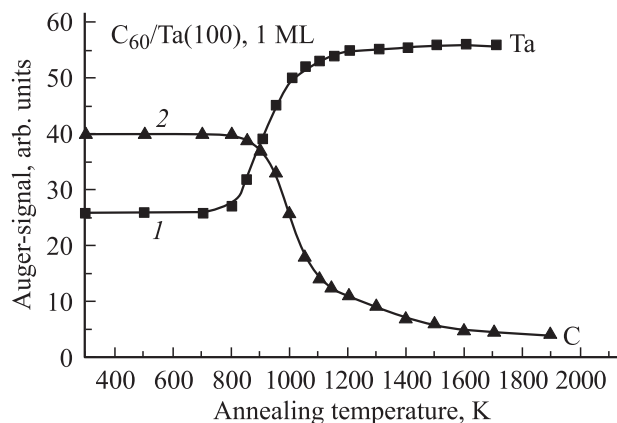


Рис. 5. Изменения оже-сигналов тантала (1) и углерода (2) при ступенчатом прогреве пленки из молекул C_{60} толщиной 1 ML на Ta(100). Время отжига в каждой точке — 20 с.

Еще сильнее эта тенденция проявляется при 900 К, хотя амплитуда оже-пика остается практически неизменной. При больших температурах оже-пик приобретает четко выраженную карбидную форму (спектр 6 на рис. 2), которая уже не меняется ни при каких дальнейших прогревах, лишь уменьшаясь по амплитуде. В интервале 850–950 К происходит быстрая перестройка адсорбционного слоя — резко уменьшается оже-сигнал углерода и почти в 2 раза подрастает оже-сигнал подложки. При дальнейшем росте температуры оже-сигнал углерода продолжает уменьшаться, оставаясь по форме карбидным, а оже-сигнал подложки — расти; стабилизация обоих оже-сигналов наступает при $T = 1700\text{--}1800$ К на уровне, характерном для поверхностного карбида тантала [21].

По-видимому, такое сложное поведение оже-сигналов является следствием ряда протекающих одновременно и конкурирующих друг с другом процессов. В интервале температур 300–800 К по мере прогрева все сильнее проявляется каталитическое действие поверхности металла, разрушающее молекулы фуллеренов из первого и последующих рядов. Высвобождающиеся атомы С встраиваются в карбидоподобные структуры на поверхности и дают соответствующую форму оже-пика. Резкое изменение в амплитудах обоих оже-спектров при 800–900 К обусловлено, видимо, двумя протекающими почти одновременно процессами — десорбцией не распавшихся молекул C_{60} из верхних слоев и энергичным распадом молекул C_{60} и их фрагментов с растворением высвободившихся атомов С в объеме подложки.

В самом деле, изначально в верхних слоях пленки находятся недеформированные молекулы фуллеренов — об этом свидетельствует энергия оже-пика 269 эВ, но уже при 700 К их очень мало, если вообще остались — оже-пик имеет энергию, характерную для карбида, что, видимо, связано с дальнейшим распадом фрагментов фуллереновых молекул и заменой значительной части С–С связей на хемосорбционные связи С–Та. На

всех изученных ранее подложках (Mo, Re, Ir, W, Si, SiC) в интервале температур 750–850 К имеет место термическая десорбция фуллеренов из многослойной пленки. Логично предположить, что и в нашем случае те из молекул C_{60} , которые не успели распастись, десорбируются. С другой стороны, как показано в [21], при 900 К заканчивается атомизация практически всех форм адсорбированного углерода и растворение освободившихся атомов в Та-подложке с образованием твердого раствора. Видимо, в нашем случае большая часть напыленных фуллеренов частично распадается уже при 400–700 К и теряет способность десорбироваться. При 850–900 К все эти молекулы атомизируются, атомы С проникают в приповерхностную область подложки, где создают значительное пересыщение и формируют зерна объемного карбида. При нагреве до более высоких температур эти зерна постепенно растворяются, и при 1700–1800 К на поверхности уже находится только равновесный поверхностный карбид, как это и следует ожидать, исходя из данных работы [21].

Интересно сравнить данные рис. 4 с результатами отжига одного монослоя фуллеренов, представленными на рис. 5. Видно, что качественно картина очень похожа — решительные изменения в интенсивностях оже-сигналов происходят при тех же температурах, хотя термическая десорбция распавшихся молекул фуллеренов представляется очень маловероятной. Интересно отметить, что выход на состояние поверхностного карбида достигается при более низких температурах, — видимо, из-за меньшего общего количества углерода в системе образуются меньшие зерна объемного карбида и их растворение происходит легче.

Интересно понять, до каких толщин простирается это воздействие поверхности, вызывающее распад молекул фуллеренов. В специальных опытах на поверхность тантала наносились пленки фуллерита толщиной от 300 до 1000 атомных слоев, которые затем нагревались в вакууме, а продукты термической десорбции осаждались на расположенную поблизости подложку и регистрировались с помощью электронной оже-спектроскопии (ЭОС). Оказалось, что при таких толщинах пленки молекулы фуллеренов не распадаются, но термически десорбируются в неизменном виде. Видимо, влияние поверхности, вызывающее распад молекул, простирается на толщины, не превышающие единиц, максимум десятков атомных слоев.

4. Обсуждение результатов

Оценим концентрацию молекул фуллеренов в первом слое с использованием данных об их экранирующей способности, полученных для других подложек. Будем полагать, что экранирующая способность молекулы C_{60} слабо изменяется при описанной выше трансформации и одинакова на тантале, вольфраме и молибдене. Пусть одна молекула фуллеренов ослабляет проходящий через нее поток оже-электронов подложки в σ раз и при

этом занимает площадь, равную $S_{C_{60}}$ см², вся площадь, с которой собирается оже-сигнал, равна S , а оже-сигнал чистой подложки — I_0 . Тогда оже-сигнал подложки I_N с поверхности, содержащей молекулы фуллерена с поверхностной концентрацией N , составит

$$I_N = I_0[(S_{C_{60}} \cdot N \cdot \sigma) + (1 - S_{C_{60}} \cdot N)], \quad (1)$$

где первое слагаемое соответствует оже-эмиссии через долю площади, занятую фуллеренами, а второе — через долю площади, свободную от них. Переобозначив экспериментально наблюдаемое ослабление сигнала через δ ($\delta = I_N/I_0$), легко видеть, что

$$\sigma = 1 + S_{C_{60}} \cdot N(\sigma - 1). \quad (2)$$

Экспериментальные данные для исследованных ранее подложек приведены в таблице. Как видно из формулы (2), экспериментально можно определить только произведение площади, занимаемой одной молекулой, на ее экранирующую способность $S_{C_{60}} \cdot (\sigma - 1)$. Для оценок примем среднюю величину, из приведенных в таблице, и положим $S_{C_{60}} \cdot (\sigma - 1) = 0.5 \cdot 10^{-14}$ см². Расчет поверхностной концентрации фуллеренов на Ta(100) с помощью формулы (2) тогда дает $N = 0.85 \cdot 10^{14}$ см⁻², что очень хорошо согласуется с данными прямых измерений (см. выше).

Сравним результаты, полученные на Ta(100), с закономерностями взаимодействия фуллеренов с другими, изученными ранее металлическими подложками. В наибольшей степени адсорбция на тантале схожа с адсорбцией на вольфраме — на обеих подложках молекулы фуллеренов их первого монослоя теряют свою природу уже при 300 К. Однако на W, как и на изученных ранее Mo, Si и Re, прогрев многослойной пленки приводит к термической десорбции избыточных молекул C_{60} — на поверхности остаются только молекулы из первого (на W и частично из второго) слоя. Тантал же, существенно более активный каталитически, чем все перечисленные выше подложки [18], оказывается способен разрушить практически все напыленные на поверхность молекулы фуллерена, а не только непосредственно контактирующие с металлом. Видимо, здесь также проявляется обнаруженный нами в работе [17] эффект индуцированной трансформации молекул из второго и последующих слоев, когда каталитическое действие поверхности передается через слои уже трансформированных молекул.

5. Краткие результаты и выводы

Подробно изучены закономерности взаимодействия между молекулами C_{60} и поверхностью (100) тантала. Показано, что при комнатной температуре напыление фуллеренов приводит к островковому росту фуллерита по механизму Странского–Крастанова с существенно неплотным первым монослоем, состоящим из сильно трансформированных молекул C_{60} . Нагрев многослойной пленки приводит к индуцированной трансформации

молекул из второго и последующих адсорбционных слоев, что делает эти молекулы, видимо, не способными к термической десорбции.

Работа поддержана программой „Управляемый синтез фуллеренов“, проект 8С78, и программой „Низкоразмерные квантовые структуры“, проект 9Г19. Н.Р. Галль признателен также Фонду поддержки отечественной науки.

Список литературы

- [1] C. Gripon, L. Legrand, I. Rosenman, F. Boue. *Fullerene Sci. Technol.*, **4** (6), 1195 (1996).
- [2] Xu Hang, D.M. Chen, W.N. Creager. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1948 (1993).
- [3] Y.Z. Li, M. Chander, J.C. Partin, J.H. Weaver. *Phys. Rev. B*, **45**, 13 837 (1992).
- [4] T. Sato, T. Sueyoshi, M. Iwatsuku. *Surf. Sci. Lett.*, **321**, L137 (1994).
- [5] D. Chen, D. Sarid. *Surf. Sci.*, **319**, 74 (1994).
- [6] P.H. Beton, A.W. Dunn, P. Moriarty. *Surf. Sci.*, **361/362**, 878 (1996).
- [7] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *ФТП*, **36** (9), 1084 (2002).
- [8] T. Hashizume, K. Motai, X.D. Wang, H. Shinohara, H.W. Pickering, T. Sakurai. *J. Vac. Sci. Technol. A*, **12**, 2097 (1994).
- [9] 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).
- [10] 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).
- [11] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, Ю.С. Грушко. *Письма ЖЭТФ*, **57** (6), 712 (1993).
- [12] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. *Phys. Rev. Lett.*, **74**, 758 (1995).
- [13] G.K. Wertheim. *Sol. St. Commun.*, **88**, 97 (1993).
- [14] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. *Mol. Mater.*, **7**, 187 (1996).
- [15] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. *ЖТФ*, **69** (11), 117 (1999).
- [16] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Fullerene Sci. Technol.*, **9** (2), 111 (2001).
- [17] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *ФТП*, **38**, 9, 1023 (2004).
- [18] G.K. Boreskov. *Heterogeneous Catalysis* (M., Nauka, 1988).
- [19] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Surf. Sci.* **191**, 185 (1987).
- [20] В.С. Фоменко. *Эмиссионные свойства материалов* (Киев, Наук. думка, 1984).
- [21] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. *Surf. Sci.*, **472**, 187 (2001).

Редактор Л.В. Беляков

Adsorption, Desorption, Contact and Thermal Stability of a Molecular C_{60} at Ta(100)

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

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

Abstract Adsorption, desorption, initial film growth, contact and the thermal transformation of a molecular C_{60} at Ta(100) at 300–2000 K have been studied in an ultra high vacuum. Molecular C_{60} from the first adsorption layer has been shown to misshape essentially even at room temperature, producing a non-compact monolayer. The subsequent growth takes place in the Stransky–Krastanov mode with compact fullerite islands. Thermal stability ranges for a fullerite film on Ta(100) have been found, and the film was shown to be decomposed at 850–900 K mainly not due to thermal desorption, but owing to the molecular break up induced by the catalytically active surface.