

05;06;11;12

Исследование свойств пленок фуллеренов, осажденных с высокой кинетической энергией, на различных поверхностях

© М.А. Ходорковский,¹ С.В. Мурашов,² А.Л. Шахмин,¹ Т.О. Артамонова,¹ Л.П. Ракчеева,¹ А.С. Мельников²¹ Российский научный центр „Прикладная химия“,
197198 Санкт-Петербург, Россия² Санкт-Петербургский государственный университет,
198904 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: smurashov@rscac.spb.ru

(Поступило в Редакцию 8 декабря 2005 г.)

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведены исследования пленок фуллеренов, нанесенных с различной кинетической энергией. Показано, что структура первого монослоя фуллереновых молекул определяет рост и формирование структуры последующих слоев.

PACS: 81.05.Tr

Исследованию процессов адсорбции нейтральных молекул фуллеренов на поверхности различных твердых тел посвящено большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ [1–4]. Существенную роль в этих процессах играют как кинетическая энергия адсорбируемой молекулы, так и потенциальный рельеф самой поверхности. В работе [5] было показано, что свойства тонких пленок фуллеренов, нанесенных с помощью импульсного сверхзвукового молекулярного пучка (СМП), обогащенного молекулами напыляемого материала, существенно отличаются от свойств пленок, нанесенных традиционным методом термического осаждения (ТО).

В настоящей работе исследуются адсорбированные слои фуллеренов на поверхностях, имеющих различный потенциальный рельеф, с использованием ускоренных нейтральных молекул фуллеренов с кинетической энергией 0.01–3.0 eV. Формирование ускоренных молекул осуществлялось новым методом сверхзвукового молекулярного пучка инертного газа, обогащенного молекулами адсорбируемого материала.

Для получения обогащенного СМП использовался метод, в котором формирование пучка происходит при истечении в вакуум смеси газов из сверхзвукового сопла. При этом использовались бинарные смеси, в которых отношение парциальных давлений тяжелого и легкого газов не превышает долей процента. Такое отношение давлений позволяет формировать пучки, в которых осевая часть потока существенно обогащена тяжелой компонентой смеси, в то время как переносная скорость пучка, распределение по скоростям, температура и т. д. определяются условиями истечения из сопла легкой компоненты смеси. Использование этого метода позволяет формировать монокинетические пучки тяжелых газов, кинетическая энергия которых может достигать сотен электрон-вольт.

Для формирования газодинамического молекулярного пучка использовались инертные газы Ar и He и импульсное сопло с перепадом давлений от 0.5 до 3 Atm. Обогащение сверхзвукового молекулярного пучка фуллереном

происходило при его движении сквозь цилиндрическую ячейку Кнудсена с парами фуллерена при температуре 600–650 К. Таким образом, независимое формирование пучка и его обогащение давало возможность варьировать как скорость молекул C_{60} , так и их плотность в пучке, что позволяло наносить пленки разной толщины при различной энергии осаждаемых молекул. В данных экспериментах кинетическая энергия молекул фуллерена была ~ 1 eV. При больших кинетических энергиях происходит химическое взаимодействие фуллеренов с подложкой с образованием карбидов [6]. Вниз по потоку на расстоянии 10 mm от края ячейки Кнудсена установлен скиммер, выделяющий осевую часть потока, за которым располагалась подложка для нанесения тонкой пленки.

Осажденные пленки передавались для анализа в рентгеновский фотоэлектронный спектрометр (РФС) ESCA-5400 PHI с полусферическим энергоанализатором и монохроматизацией Al K α -излучения (1486.3 eV) по сверхвысоковакуумному соединению. При этом вакуум в процессе напыления поддерживался не хуже, чем $5 \cdot 10^{-8}$, при перемещении в спектрометр – $5 \cdot 10^{-9}$ Torr. Рентгеновский фотоэлектронный спектрометр использовался также для контроля состояния поверхности подложки до осаждения пленок.

Держатель образцов с манипулятором позволяли изменять угол наклона плоскости образца к оси входных линз энергоанализатора, что давало возможность проводить неразрушающий анализ приповерхностной области пленок по глубине в диапазоне от нескольких единиц до нескольких десятков ангстрем.

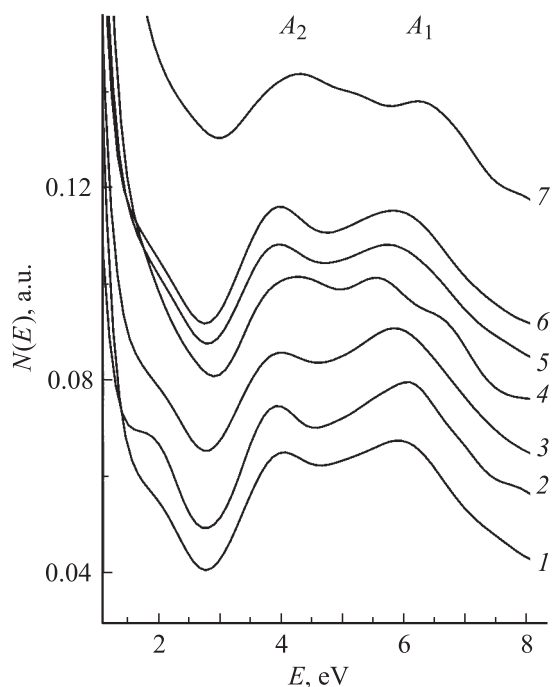
Диаметр получаемой пленки C_{60} составлял около 7, анализируемой области — ~ 1 mm.

Как было показано ранее [7], спектр характеристических потерь энергии (ХПЭ), обусловленный электрон-электронным взаимодействием и регистрируемый в РФС после основной линии (например C_{1s}), чувствителен к тонким изменениям в состоянии π и σ электронов в валентной зоне, особенно в области верха валентной

зоны. Так как сечение возбуждения электронов верх валентной зоны рентгеновским излучением предельно мало, то изменения в этой области в спектрах РФС практически незаметны. Поэтому одним из направлений анализа получаемых пленок было сравнение спектров ХПЭ после C_{1s} линии. Пленки, полученные с помощью СМП, характеризуются пониженной интенсивностью плазменных потерь с энергией в районе 6.2 eV от основного пика, что позволило предполагать их большую плотность и предполимеризационное состояние, подтвердившееся в дальнейшем при исследовании пленок методом комбинационного рассеяния света [8].

В настоящей работе исследовались ХПЭ спектры для пленок, полученных на различных подложках: металлических (Ni, Al), полупроводниковых (Si), диэлектрических (SrTiO₃, MgO). Анализ спектров подтвердил полученные ранее результаты о подавлении π -плазменных колебаний в СМП-пленках (см. рисунок). При этом выявились следующие закономерности для отношения амплитуды „плазменной“ потери, связанной с возбуждением π -плазмона, к амплитуде ионизационных потерь энергии (потерь на межзонный переход), η (см. таблицу):

— на термически осажденных пленках отношение η практически постоянно (наблюдается незначительное увеличение от металла к диэлектрику), в то время как



Спектры характеристических потерь энергии для ТО (1,2) и СМП (3-7) пленок фуллеренов, нанесенные на различные подложки: 1 — Ni, 2 — монокристалл MgO, 3 — Al, 4 — Ni (тонкая пленка), 5 — Ni (толстая пленка), 6 — Si, 7 — SrTiO₃. Все кривые нормированы на пик 1S углерода и сдвинуты друг относительно друга на 0.01. A_1 и A_2 — положение особенностей, связанных с возбуждением π -плазмона и межзонного перехода соответственно.

Величина η для пленок фуллеренов, нанесенных различными методами на подложки

Подложка	ТО-пленка	СМП-пленка
Al	—	1.07383
Ni (тонкая пленка)	—	0.99811
Ni (толстая пленка)	1.03938	0.99861
Si	—	0.98703
MgO	1.0788	—
SrTiO ₃	—	0.94347

для СМП-пленок наблюдается обратная четко выраженная тенденция;

— пленки различной толщины дают примерно одинаковое соотношение плазменных и ионизационных потерь;

— для СМП-пленки фуллерена, нанесенной на фольгу из алюминия, указанное отношение η близко по значению к термически нанесенным пленкам, что может свидетельствовать о том, что на алюминиевой подложке не происходит формирования уплотненного слоя фуллеренов [7].

Следует отметить, что для всех напыленных пленок сохранялась характерная структура валентной зоны, что свидетельствует о сохранении структуры фуллеренов, хотя в литературе [2] отмечался их распад при нанесении на некоторые металлы.

Из вышесказанного можно сделать вывод, что структура первого монослоя фуллереновых молекул (более плотно упакованного по сравнению с термической пленкой) определяет рост и формирование структуры последующих слоев. Для термической пленки взаимодействие осаждаемых молекул с поверхностью более слабое, и верхние слои пленки формируются практически независимо от влияния подложки. Полученные данные свидетельствуют об изменении структуры и взаимодействии π -орбиталей молекул фуллерена в СМП-пленках в зависимости от свойств подложки. Так, заметное уменьшение интенсивности плазменных потерь (а следовательно, и числа несвязанных π -электронов, или степени гибридизации π -орбиталей) для диэлектрических подложек может быть обусловлено следующими причинами:

— большей упорядоченностью внутри доменной структуры на поверхности SrTiO₃, по сравнению с поликристаллической поверхностью металла, приводящей к более плотной упаковке молекул в осаждаемой пленке;

— более сильным электростатическим дипольным взаимодействием молекул фуллеренов с сильным диэлектриком, приводящим к поляризации молекул в пленке.

В работе [9] показано, что энергия C_{KVV} Оже-пика существенно зависит от состояния углерода. Так, в молекулах C₆₀ эта энергия почти на 3 eV ниже, чем в графите или адсорбированных углеродных кластерах и наблюдалась как в случае толстых пленок адсорбированных молекул C₆₀ (5–10 монослоев), так и для субмонослойных покрытий.

Поэтому были проведены исследования положения C_{KVV} Оже-пика в СМП-пленках, осажденных на подложки из Al, Ni и Si. Результаты показали, что для двух последних подложек C_{KVV} Оже-пик пленок фуллерена сдвинут в сторону меньших энергий по сравнению с пленками, осажденными на Al. При этом, как уже говорилось выше, структура валентных зон указывает на сохранение фуллереновой структуры молекул во всех напыленных пленках. Эти результаты находятся в соответствии с данными по исследованию плазмонных потерь в этих пленках.

Как отмечалось в [7], появление „структуры“ в плотности состояний дна валентной зоны в СМП-пленках фуллерена может быть связано с формированием дальнего порядка в этих пленках. Появление дополнительных уровней в области дна валентной зоны может привести к сдвигу в сторону меньших энергий, регистрируемых C_{KVV} Оже-пику, для пленок на Ni и Si по сравнению с пленками на Al. Эти результаты косвенно указывают на то, что на Al структура пленок фуллерена как в ближнем, так и дальнем, порядке сходна с ТО пленками.

Таким образом, в работе показана существенная зависимость структуры формируемых СМП-пленок от типа подложки. Для более детального выяснения причин этих отличий планируется проведение дополнительных исследований с привлечением высокоразрешающей микроскопии.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 04-03-32249).

Список литературы

- [1] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Fullerene Science and Technology. 2001. Vol. 9. N 2. P. 111–113.
- [2] Галь Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ФТП. 2005. Т. 39. Вып. 11. С. 1325–1330.
- [3] Girard Ch., Lambin Ph., Dereux A., Lucas A.A. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 49. N 16. P. 11 425–11 432.
- [4] Gravi P.A., Devel M., Lambin Ph. et al. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 53. N 3. P. 1622–1629.
- [5] Ходорковский М.А., Шахмин А.Л., Мурашов С.В. и др. // Письма в ЖТФ. 1998. Т. 24. Вып. 10. С. 20–23.
- [6] Aversa L., Verucchi R., Boschetti A. et al. // Mat. Sci. Eng. 2003. Vol. 101. P. 169–173.
- [7] Шахмин А.Л., Ходорковский М.А., Мурашов С.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 3. С. 1–6.
- [8] Ходорковский М.А., Мурашов С.В., Артамонова Т.О. и др. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 2. С. 118–123.
- [9] Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M. // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74. N 5. P. 758–760.