

# Эффект смены механизма роста пленки фуллерита $C_{60}$ на поверхности Nb(100), легированной серой, наблюдаемый при изменении ее химического состояния

Е. В. Рутьков, О. А. Беляева, Н. Р. Галль<sup>1)</sup>

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 2 ноября 2005 г.

Показано, что в адсорбционной системе “молекулы  $C_{60}$  – поверхность Nb(100)” закономерности роста наноразмерной фуллеритовой пленки определяющим образом зависят от химического состояния адсорбированной серы. Так, сера в форме поверхностного сульфида NbS с концентрацией  $(9 \pm 0.2) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$  практически не влияет на адсорбцию – как и на чистом металле, молекулы фуллерена из первого, и частично, из второго слоя претерпевают существенную деструкцию и при последующем прогреве не десорбируются с поверхности ни при каких температурах. Наоборот, на валентно-насыщенном монослое NbS<sub>2</sub> с практически такой же концентрацией атомов S на поверхности молекулы  $C_{60}$  сохраняют свою структуру, строят фуллеритовую пленку в виде кристаллитов без образования промежуточного монослоя (механизм Фольмера–Вебера) и полностью покидают поверхность при 800 К, оставляя ее неизменной и незагрязненной.

PACS: 61.46.+w, 68.35.Bs

Наряду с нанотрубками и двумерными графитовыми пленками, фуллерены образуют семейство нанокуглеродных материалов с пониженной размерностью, которым прочат большое будущее, в частности, как материалу для наноэлектроники [1]. Уже сегодня фуллерены имеют разнообразнейшие действительные или потенциальные применения – от лекарств до компонентов ядерных взрывных устройств [2, 3]. Изучение взаимодействия фуллеренов с поверхностью твердых тел – ключ к применению практически в любых физических технологиях. Изучена и описана адсорбция молекул  $C_{60}$  на атомно-чистых поверхностях многих металлов (W, Ir, Re, Mo, Ag, Cu . . .) [4–11] и полупроводников (Si, SiC) [12], но имеется очень мало сведений об их взаимодействии с пленочными системами. Между тем, в большинстве практически важных случаев поверхность оказывается покрыта пленками адсорбата.

Не вызывает сомнений, что один и тот же адсорбат может находиться на поверхности в существенно различных адсорбционных состояниях, проявляющих сильно различающиеся электронные, адсорбционные и каталитические свойства. На сегодня такое разделение последовательно проведено лишь для поверхностного углерода [13, 14] и в меньшей степени кремния [15], но справедливо и по отношению к другим атомам. В настоящей работе сделана попытка

рассмотреть влияние различных адсорбционных состояний серы на взаимодействие молекул  $C_{60}$  с термически наиболее стабильной гранью (100) ниобия.

Эксперименты проводились в сверхвысоковакуумном (СВВ) оже-спектрометре высокого разрешения, описанном в [16], с остаточным давлением не хуже, чем  $p \sim 10^{-10}$  торр. Оже-спектры записывались непосредственно с нагретых образцов в интервале 300–2100 К. Образцами служили прямонакальные ниобиевые ленты размером  $(0.05 \times 1 \times 40)$  мм, которые очищались последовательно прогревом в кислороде ( $P_{O_2} \sim 10^{-6}$  торр, 1500 К,  $t \sim 3$  ч) и прогревом при  $T \sim 2100$  К в СВВ в течение нескольких часов. После очистки на поверхности регистрировались только оже-пики ниобия; поверхность была однородна по работе выхода и на нее выходила грань (100). Применялись оже-сигналы серы с  $E = 150$  эВ, углерода с  $E = 269$ – $272$  эВ и ниобия с  $E \sim 170$  эВ.

Фуллерены напылялись однородно на всю поверхность ленты из протяженной кнудсеновской ячейки [17]. После тренировки ячейка давала стабильный и легко регулируемый поток молекул фуллеренов с плотностью  $\nu = 10^{10}$ – $10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ . Определение абсолютной величины потока осуществлялось по методу, описанному там же. Для различения адсорбированных на поверхности фуллеренов от других возможных состояний углерода, а также для диагностики химического состояния адсорбированных молекул  $C_{60}$  мы использовали специфическую форму  $C_{KVV}$

<sup>1)</sup>e-mail: qall@ms.ioffe.rssi. ru

оже-пика с  $E = 269$  эВ, как это было предложено нами ранее [5]. Сера на поверхность ниобия наносилась методом химического разложения (Chemical vapor deposition – CVD) из молекул  $H_2S$ : при  $T > 650$  К молекулы сероводорода на поверхности тугоплавких металлов распадаются, водород десорбируется, а сера остается в адсорбционном слое [18].

Предварительно была изучена адсорбция молекул  $C_{60}$  на поверхности чистого Nb(100). Характер взаимодействия очень близок к тому, что наблюдался на Ta(100) [19]: адсорбирующиеся молекулы  $C_{60}$  претерпевают трансформацию при комнатной температуре, давая существенно нефуллереновую форму  $C_{KVV}$  оже-спектра, см. спектр (а) на рис.1, в то вре-

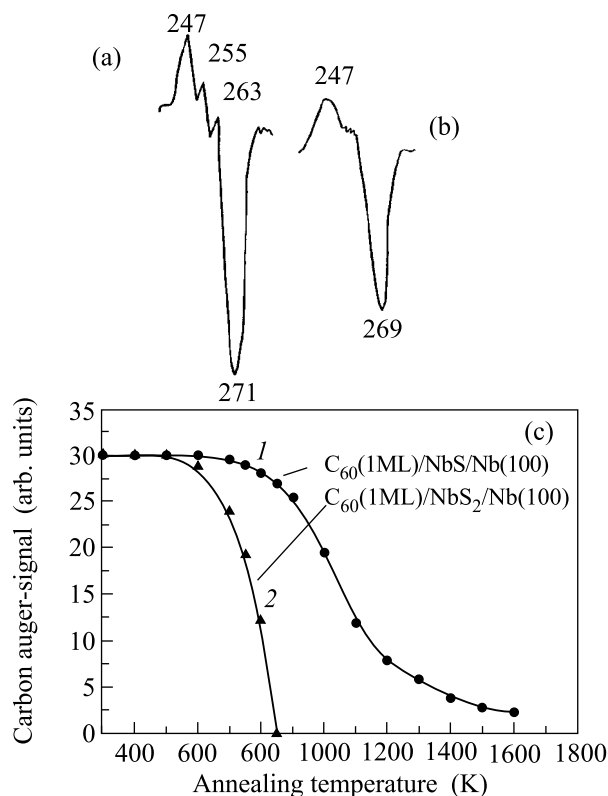


Рис.1. Форма оже-сигналов углерода одинакового количества молекул  $C_{60}$  адсорбированных на поверхностном сульфиде Nb(100) – (а), и на монослое дисульфида ниобия, созданного на той же подложке – (б). Цифры около спектров – энергии пиков в эВ. Изменение указанных оже-сигналов углерода (с) при ступенчатом, через 50 К, прогреве. Поверхностная концентрация фуллеренов  $N_{C_{60}} \sim (1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , время отжига в каждой точке 30 с

мя как молекулы из второго и последующих слоев уже сохраняют свою электронную структуру неизменной (см. спектр (б) на рис.1). Двумерная концентрация молекул  $C_{60}$  из первого слоя составляет

$N_{C_{60}} \sim (1.5 \pm 0.3) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , и этот слой уменьшает оже-сигнал подложки в  $\sim (2.7 \pm 0.2)$  раза вследствие экранировки. Рост пленки осуществляется по механизму Странского–Краштанова: кристаллиты поверх первого монослоя. Нагрев до 700–750 К приводит к термической десорбции с поверхности всех напыленных молекул  $C_{60}$ , кроме таковых из первого слоя; при дальнейшем нагреве эти молекулы распадаются на атомы углерода, которые при  $T \sim 900$  К растворяются в объеме образца, а на поверхности остается только поверхностный карбид с концентрацией атомов углерода  $N_C \sim (3 \pm 0.25) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

При легировании поверхности Nb(100) атомами серы на начальных стадиях образуется поверхностный сульфид с концентрацией атомов адсорбата  $N_S \sim (9 \pm 0.2) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ , то есть состава NbS по отношению к атомам металла на грани (100), аналогичный наблюдавшимся ранее на W [20], Ta [21], Mo [22] и Pd [23]. Абсолютная концентрация адсорбированной серы вычислена из сравнения интенсивностей оже-сигналов адсорбата и подложки для ниобия и для поверхностного сульфида W, представленных в цитированной выше работе с учетом коэффициентов элементной чувствительности, приведенных в [24]. Для образования указанного поверхностного сульфида потребовалась экспозиция поверхности в сероводороде при  $T \sim 1000$ –1100 К и  $p \sim 1 \cdot 10^{-7}$  торр в течении  $\sim 10$  с; экспозиционная доза сероводорода составляет при этом  $\sim 1L$ , то есть за время адсорбции на единицу поверхности поступило  $\sim 1 \cdot 10^{15}$  атомов S, что очень близко к значению, вычисленному ранее из данных оже-спектроскопии. Это означает, что все поступившие на поверхность атомы серы не проникают в объем и не десорбируются с нее, но остаются в адсорбционном слое, строя поверхностное соединение.

При увеличении экспозиции образца в парах сероводорода ( $T \sim 1100$  К,  $P_{H_2S} \sim 10^{-7}$  торр,  $t > 120$  с) создается новое стабильное покрытие, характеризующееся отношением оже-пика серы к оже-пику ниобия  $I_S/I_{Nb} = 2.3$ , причем это соотношение остается постоянным при дальнейшей выдержке в парах  $H_2S$  вплоть до экспозиционных доз в 250L. Вероятно, как и в случае с танталом [21] и молибденом [22], на поверхности образуется один монослой слоистого соединения  $MeS_2$  (в нашем случае  $NbS_2$ ). В самом деле, образование дисульфида ниобия во всей приповерхностной области образца должно было бы привести к соотношению оже-пиков подложки и адсорбата  $I_S/I_{Nb} \approx 5$ –6, в противоположность наблюдаемому на эксперименте. Кроме того, специальные опыты по высокотемпературной, с нагре-

вом вплоть до 2200 К, термической десорбции серы с таких образцов показали, что атомы S находятся лишь на поверхности в виде монослоя NbS<sub>2</sub> и отсутствуют в объеме образцов. Видимо, образование валентно-насыщенного слоя дисульфида блокирует поверхность металла, приводит к прекращению распада молекул N<sub>2</sub>S и сера перестает поступать в адсорбционный слой.

Как оказалось, взаимодействие молекул фуллеренов с поверхностью металла, покрытой серой, радикально зависит от того, в каком химическом состоянии находится адсорбат. Так, адсорбция молекул C<sub>60</sub> на поверхностном сульфиде приводит к деструкции молекул фуллеренов из первого адсорбционного слоя и росту пленки фуллерита по механизму, аналогичному тому, который наблюдался на чистом ниобии. Однако при образовании монослоя дисульфида ниобия адсорбция кардинально меняется и носит весьма необычный характер.

Изменения оже-сигналов углерода (из фуллеренов) и обоих оже-сигналов подложки (ниобия и серы) при напылении молекул C<sub>60</sub> на легированную серой поверхность ниобия приведены на рис.2а. Видно, что после достаточно быстрого роста оже-сигнала адсорбата и падения оже-сигналов подложки за первые 200 с процесс существенно замедляется и оже-сигналы демонстрируют выраженную тенденцию к стабилизации. Отметим также, что даже на самых ранних стадиях адсорбции молекулы C<sub>60</sub> сохраняют изначально присущую им форму оже-линии углерода, что свидетельствует о сохранении ими своей фуллереновой природы, см. спектр (b) на рис.1. Анализ изменения интенсивности оже-пиков адсорбата (углерода) и подложки (ниобия и серы), выполненный по методике, предложенной в [25], и представленный на рис.2б, показывает, что реализуется достаточно редкий механизм роста пленки “Фольмера–Вебера”: образование островков фуллерита непосредственно на подложке, без промежуточного монослоя адсорбата.

На рис.1с представлены сравнительные изменения Оже-сигналов углерода при прогреве пленок фуллерита, выращенных на поверхностном силициде (кривая 1) и на монослое дисульфида ниобия (кривая 2). Видно, что прогрев при 800–900 К приводит к падению обоих оже-сигналов углерода, но в первом случае на поверхности остается значительное количество углерода, соответствующее недесорбировавшимся молекулам из первого и, возможно, частично из второго слоя. При более высоких температурах этот углерод атомизируется и растворяется в объеме подложки, кроме атомов С, образующих равновесный поверхностных карбид. Напротив, во втором случае

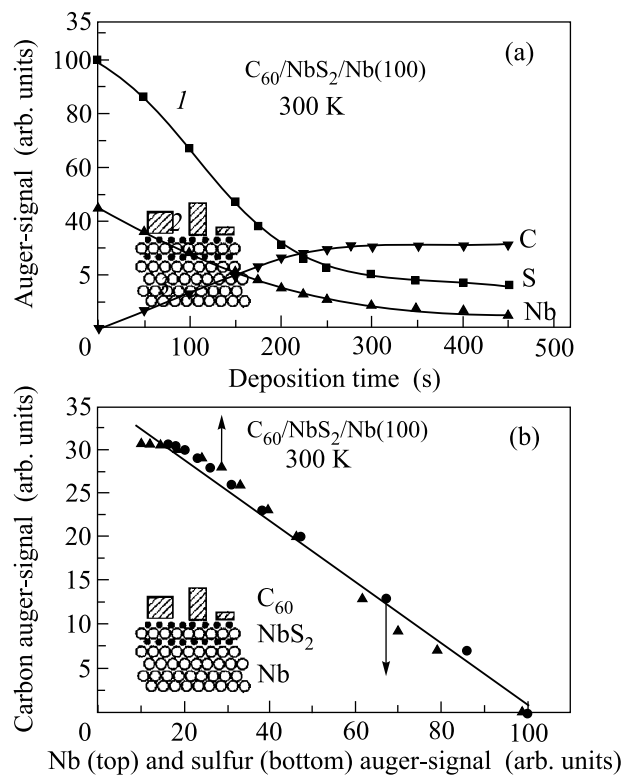


Рис.2. (а) Изменение оже-сигналов серы (1), ниобия (2) и углерода (3) при напылении молекул C<sub>60</sub> постоянным потоком при  $T = 300$  К на монослой NbS<sub>2</sub>, созданный на поверхности Nb(100). (б) Те же данные, перестроенные в виде зависимости  $I_C = f(I_S)$  – верхняя ось, и  $I_C = f(I_{Nb})$  – нижняя ось. На врезке – предполагаемая схема строения адсорбционного слоя. Плотность потока молекул C<sub>60</sub>  $\nu_{C_{60}} \sim (7.5 \pm 1.5) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

оже-сигнал углерода падает до нуля, при этом оже-сигналы серы и тантала восстанавливаются до своих первоначальных значений. Это означает, что при этой температуре имеет место полная десорбция молекул C<sub>60</sub>, а химическое состояние поверхности остается неизменным. Важно отметить, что на сегодняшний день это единственная известная нам система, в которой достоверно подтверждена полная десорбция молекул фуллеренов.

Обсудим получившиеся результаты. На врезке рис.2б приведена предположительная схема строения адсорбционного слоя в такой системе. На поверхности, видимо, образуется валентно-насыщенный монослой слоистого соединения NbS<sub>2</sub>, имеющего структуру, подобную представленной на рисунке, – атомы металла расположены почти точно в одной плоскости в виде слоя толщиной в один атом, а атомы серы адсорбированы на этом слое с двух сторон в одинаковой концентрации, близкой к таковой в поверхностном сульфиде [26]. Молекула фуллерена связывается

с подложкой лишь физадсорбционными силами и сохраняет свою структуру на таком слое, который защищает ее от каталитического воздействия поверхности металла. Это объясняет и возможность полной десорбции фуллеренов – даже молекулы из самого первого монослоя не образуют сильных хемосорбционных связей с подложкой, которые могли бы нарушить их структуру и препятствовать термической десорбции. Видимо, в случае поверхностного сульфида адсорбированная сера не способна пассивировать металл, и молекулы  $C_{60}$  из первого и, частично, из второго слоя претерпевают развал как на чистой подложке. Однако следующие фуллерены уже защищены от каталитического действия металла и строят кристаллиты так же, как и на валентно-насыщенном слое  $NbS_2$ .

Аналогичный механизм роста фуллеритовых островков и неизменность электронных свойств молекул  $C_{60}$  при адсорбции наблюдались нами ранее на поверхности тантала, легированной серой [21], где, видимо, также образуется валентно-насыщенный слой дисульфида металла. По-видимому, похожего поведения можно ожидать и на других валентно-насыщенных поверхностях, в том числе на поверхности монослоя графита.

Таким образом, показано, что образование валентно-насыщенного слоя на поверхности металла приводит к радикальным трансформациям в адсорбционно-десорбционном поведении молекул  $C_{60}$ : имеет место рост пленки в виде кристаллитов, начиная с самых ранних стадий адсорбции, молекулы сохраняют свою структуры неизменной и полностью удаляются с поверхности термодесорбцией при  $T \sim 800$  К. Подобные явления не наблюдаются, если адсорбированная сера присутствует на поверхности в сравнимой концентрации, но в другом химическом состоянии, – поверхностный сульфид  $NbS$  вместо монослоя дисульфида ниобия.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН “Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред” и частично программы МН РФ “Индустрия наносистем и материалы”. Н.Р.Г. признателен Фонду поддержки отечественной науки.

1. Ю. Е. Лозовик, А. М. Попов, УФН **167**, 751 (1997).

2. P. Trouillas, B. Ratier, A. Moliton, and J. L. Duroux, *Full. Sci. and Technol.* **4**, 1299 (1996).
3. N. R. Gail, *Phys. Lett. B* **560**, 161 (2003).
4. Hang Xu, D. M. Chen, and W. N. Creager, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1948 (1993).
5. N. R. Gall, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, *Full. Sci. and Technol.* **9**, 111 (2001).
6. N. R. Gall, E. V. Rut'kov, A. Ya. Tontegode, and M. M. Usuf, *Mol. Mat.* **7**, 187 (1996).
7. Н. Р. Галль, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, М. М. Усуфов, *ЖТФ* **69** (11), 117 (1999).
8. Y. Z. Li, M. Chander, J. C. Partin, and J. H. Weaver, *Phys. Rev. B* **45**, 13837 (1992).
9. E. V. Rut'kov, A. Ya. Tontegode, and M. M. Usuf, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 758 (1995).
10. P. H. Beton, A. W. Dunn, and P. Moriarty, *Surf. Sci.* **361/362**, 878 (1996).
11. D. K. Kin, Y. D. Suh, K. H. Park et al., *JVST A* **11**, 1675 (1993).
12. Н. Р. Галль, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, *ФТП* **36**, 1084 (2002).
13. A. Ya. Tontegode, *Progr. in Surf. Sci.* **38**, 201 (1991).
14. N. R. Gall, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, *Intern. J. Modern Phys. B* **11**, 1865 (1997).
15. N. R. Gall, E. V. Rut'kov, and M. M. Usuf, *Phys. of Low Dimens. Struct.* **9/10**, 17 (1998).
16. Н. Р. Галль, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, М. М. Усуфов, *Письма в ЖТФ* **23**, 56 (1997).
17. З. Вакар, Н. Р. Галль, И. В. Макаренко и др., *Письма в ЖЭТФ* **67**, 969 (1998).
18. V. Maurice, J. Oudar, and M. Huber, *Surf. Sci.* **219**, L628 (1989).
19. Н. Р. Галль, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, *ФТП* **39**, 1325 (2005).
20. N. R. Gall, E. V. Rut'kov, A. Ya. Tontegode, and M. M. Usuf, *Appl. Surf. Sci.* **93**, 353 (1996).
21. Н. Р. Галль, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, S-Ta
22. Н. Р. Галль, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде, М. М. Усуфов, *ЖТФ* **66**, 143 (1996).
23. C. H. Peterson and R. M. Lambert, *Surf. Sci.* **187**, 339 (1987).
24. L. E. Davice, N. C. McDonald, P. W. Palmberg et al., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Eden Prairie, Minnesota, Physical Electronics Ind., 1976, p. 196.
25. C. Argile and G. E. Rhead, *Surf. Sci. Reports* **10**, 277 (1989).
26. C. A. Papogorpoals, *Sol. St. Com.* **84**, 921 (1992).