

Аномальный характер взаимодействия молекул C_{60} с поверхностью (100)Ta, насыщенной серой

Н. Р. Галль¹⁾, Е. В. Рутьков, А. Я. Тонтегоде

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

Поступила в редакцию 30 января 2004 г.

Показано, что в адсорбционной системе “ C_{60} – монослой TaS_2 –(100)Ta”, в противоположность всем ранее изученным системам, нагрев до ~ 800 К приводит к полному удалению нанесенных молекул фуллеренов. Предложена модель, объясняющая наблюдаемое явление очень слабым, нехемосорбционным взаимодействием между молекулами C_{60} и валентно-насыщенной поверхностью дисульфида тантала, образующего слоистые кристаллы с ван-дер-ваальсовым взаимодействием между слоями.

PACS: 61.46.+w, 68.35.Bs

Фуллерены – высокосимметричные чисто углеродные молекулы состава C_{60} , C_{70} и т.д. Наиболее известный представитель этого класса – молекула C_{60} – имеет сферическую форму. Наряду с нанотрубками и двумерными графитовыми пленками, фуллерены – важнейшие представители семейства низкоразмерных нанокристаллических материалов, которым прочат большое будущее, в частности, как материал для нанoeлектроники [1]. Уже сегодня фуллерены имеют разнообразнейшие действительные или потенциальные применения – от лекарств до компонентов ядерных взрывных устройств [2, 3].

Применения фуллеренов в практически любых видах физических технологий предполагает их взаимодействие с твердыми телами, а любой такой процесс начинается с поверхности. На сегодняшний день изучено и описано взаимодействие молекул C_{60} с атомно-чистыми поверхностями многих металлов (W, Ir, Re, Mo, Ag, Cu ...) [4–11], полупроводников (Si, SiC) [12], но имеется очень мало сведений об их адсорбции на пленочных системах. Во всех изученных ранее системах при нагреве молекулы C_{60} из второго и последующих монослоев покидают поверхность при температурах 700–850 К. Однако молекулы из первого адсорбированного монослоя остаются на поверхности при таком нагреве, а при дальнейшем повышении температуры фрагментируются и затем, в интервале температур 1000–1300 К, распадаются на атомы из-за каталитического влияния поверхности металла или полупроводника, загрязняя углеродом поверхность и объем образца. И с научной, и с практической точки зрения представляется интересным разыскать систему, допускающую полную очистку поверхности от фуллеренов.

Эксперименты проводились в оже-спектрометре высокого разрешения, описанном в [13], в сверхвысоковакуумных (СВВ) условиях ($p \sim 10^{-10}$ торр). Имелась возможность записывать оже-пики непосредственно с нагретых образцов в интервале 300–2100 К. Образцами служили прямонакальные танталовые ленты размером (0.05 × 1 × 40) мм с гранью (100) на поверхности, которые очищались последовательно прогревом в кислороде ($P_{O_2} \sim 10^{-6}$ Торр, $t \sim 3$ ч) и прогревом при $T \sim 2500$ К в СВВ в течение нескольких часов. После очистки на поверхности регистрировались только оже-пики тантала и поверхность была однородна по работе выхода. Применялись оже-сигналы серы с $E = 150$ эВ, кремния с $E = 92$ эВ, углерода с $E = 269$ эВ и триплет тантала с $E = 160$ –170 эВ.

Фуллерены напылялись на всю поверхность ленты из кнудсеновской ячейки как описано в [14]. После тренировки ячейка давала стабильный и легко регулируемый поток молекул фуллеренов с плотностью $\nu = 10^{10}$ – 10^{13} см⁻² · с⁻¹. Определение абсолютного количества адсорбированных фуллеренов проводилось 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_{KV} оже-пика с $E = 269$ эВ, как предложено нами в [5]. Сера на поверхность тантала наносилась методом химического разложения (Chemical vapor deposition – CVD) из молекул H_2S – при $T > 600$ К молекулы сероводорода на поверхности металла распадаются, водород десорбируется, а сера остается в адсорбционном слое [15].

Предварительно было изучено взаимодействие молекул C_{60} с чистым танталом. Протекающие

¹⁾e-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

процессы сходны с таковыми, описанными в [5] на поверхности (100)W: адсорбирующиеся на чистой поверхности фуллерены претерпевают трансформацию уже при комнатной температуре – их C_{KVV} оже-спектр имеет существенно не фуллереновую форму – см. спектр 1 на рис.1. Однако молекулы из второго и последующих слоев уже сохраняют

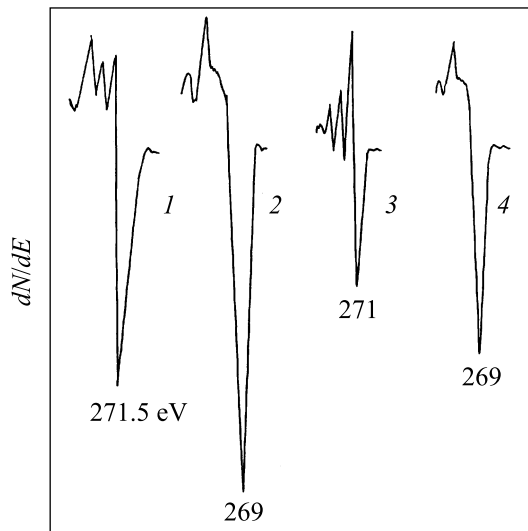


Рис.1. оже-спектры углерода из различных адсорбционных состояний молекул C_{60} на тантале и на монослое TaS_2 : 1 – примерно монослой фуллеренов на (100)Ta, 2 – ~ 4 монослоя фуллеренов на (100)Ta, 3 – поверхностный карбид, 4 – фуллерены, нанесенные до концентрации $\sim 1.5 \cdot 10^{14}$ на TaS_2 (интенсивность спектра увеличена в 2 раза)

свою электронную структуру неизменной, что, видимо, свидетельствует и о сохранении ими своего строения в адсорбционном слое (см. спектр 2 на рис.1). Механизм роста фуллеритовой пленки – послойный, причем молекулы C_{60} из первого слоя экранируют оже-сигнал подложки в ~ 2.7 раза, а молекулы из второго и последующих – в ~ 3 раза. Воспользовавшись приведенными в [7] данными для адсорбции фуллеренов на (100)Mo, и считая что условия экранировки оже-сигналов подложки на тантале и молибдене близки (энергии соответствующих оже-электронов различаются менее чем на 5%), можно оценить концентрацию адсорбированных молекул: в первом слое она составляет $N_{C_{60}} \sim 1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, во втором и последующих – $\sim 1.6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. Нагрев до 700 K приводит к удалению с поверхности всех напыленных молекул, кроме таковых из первого и частично из второго слоев – общее количество молекул, остающихся на поверхности, по оценке, составляет $\sim 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. При дальнейшем нагреве эти молекулы распадаются на атомы углерода, которые

при $T \sim 900 \text{ K}$ растворяются в объеме образца, а на поверхности остается только поверхностный карбид с концентрацией атомов углерода $N_C \sim 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [16], см. спектр 3 на рис.1.

Легирование поверхности атомами трех неметаллов – углеродом, кремнием и серой – до образования соответствующих поверхностных соединений, имеющих для двух последних адсорбатов концентрации $N_S \sim 9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ и $N_{Si} \sim 9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [17], не приводит к каким-либо заметным изменениям адсорбционных свойств поверхности. Однако при увеличении экспозиции образца в парах сероводорода ($T \sim 1100 \text{ K}$, $P_{H_2S} \sim 10^{-7}$ торр, $t > 120 \text{ с}$) создается новое стабильное покрытие, характеризующееся отношением оже-пика серы к оже-пику тантала $I_S/I_{Ta} = 4.2$, причем это соотношение не меняется при дальнейшей выдержке в парах H_2S . Взаимодействие молекул фуллеренов с таким покрытием кардинально меняется и носит необычный характер. Во-первых, даже на самых ранних стадиях адсорбции на получившемся покрытии молекулы C_{60} сохраняют изначально присущую им форму оже-линии углерода, что свидетельствует о сохранении ими своей фуллереновой природы – см. спектр 4 на рис.1. Во-вторых, радикально меняются закономерности начальных стадий роста фуллеритовых пленок. Анализ изменения интенсивности оже-пиков адсорбата (углерода) и подложки (тантала и серы), выполненный по методике, предложенной в [18], показывает, что механизм роста пленки “слой-за-слоем” трансформируется в достаточно редкий механизм Фольмера–Вебера: образование островков фуллерита непосредственно на подложке, без промежуточного монослоя адсорбата.

На рис.2а представлены изменения оже-сигналов адсорбата и подложки при прогреве пленки фуллерита, выращенной на такой пленочной системе. Видно, что прогрев при 800 K приводит к падению оже-сигнала углерода 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_{60} , причем поверхность после процедуры “напыление фуллеренов – десорбция фуллеренов” остается неизменной. Важно отметить, что на сегодняшний день это единственная известная нам система, в которой достоверно подтверждена полная десорбция молекул фуллеренов.

На рис.2б представлена предположительная схема процессов, протекающих при прогреве обсуждаемой системы. Адсорбция сероводорода при $T = 1100 \text{ K}$ приводит, видимо, к формированию валентно-насыщенного монослоя слоистого соединения TaS_2 ,

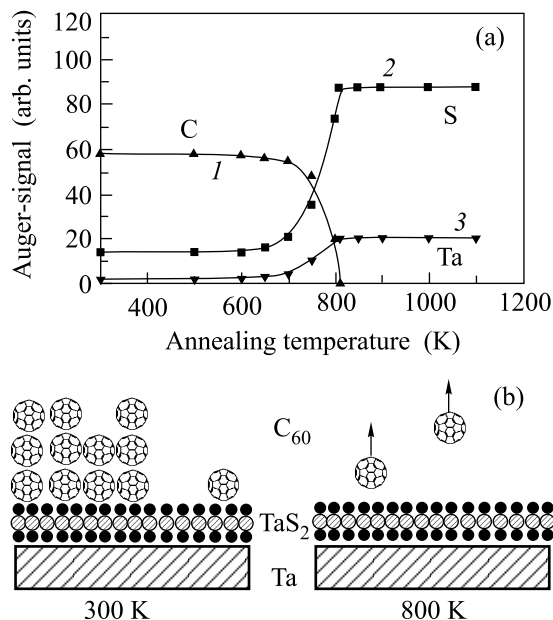


Рис.2. Трансформация пленки фуллерита, нанесенной при комнатной температуре поверх монослоя TaS₂, выращенного на (100)Ta при ступенчатом, через 50 К, отжиге пленки. Время отжига в каждой температурной точке – 15 с. (а) – Изменения оже-сигналов углерода (1), серы (2) и тантала (3); (б) – схема процесса. Кривая для углерода приведена в масштабе, растянутом в 2 раза по вертикальной оси

имеющего структуру, подобную представленной на рисунке и характерную для всех дихалькогенидов переходных металлов [19] – атомы тантала расположены почти планарно в виде слоя толщиной в один атом, а атомы серы покрывают этот слой с двух сторон. Рассчитанные в рамках этой модели интенсивности оже-сигналов серы и тантала очень хорошо, с точностью ~ 15%, совпадают с измеренными в эксперименте. То, что интенсивности оже-сигналов тантала и серы не меняются при дальнейшем увеличении экспозиции танталового образца в сероводороде свидетельствуют, видимо, о том, что вновь адсорбирующиеся молекулы сероводорода перестают разлагаться на валентно-насыщенной поверхности дисульфида, и сера перестает поступать в адсорбционный слой. Молекулы фуллерена также сохраняют свою структуру на таком слое, который защищает их от каталитического воздействия поверхности металла, при этом сами они связаны с поверхностью дисульфида, видимо, достаточно слабыми, межмолекулярными силами. Это объясняет и возможность полной десорбции фуллеренов – даже молекулы из самого первого монослоя не образуют сильных хемосорбционных связей с подложкой, которые могли бы препятствовать их термической десорбции.

Таким образом, в противоположность всем более ранним наблюдениям, обнаружена адсорбционная система, допускающая полное удаление молекул C₆₀ с поверхности в результате термической десорбции. Это монослойная пленка дисульфида тантала, выращенная на (100)Ta. Видимо, эта пленка, будучи валентно-насыщенной, защищает адсорбирующиеся молекулы фуллерена от каталитического воздействия поверхности металла. Молекулы C₆₀ не образуют с такой поверхностью сильных хемосорбционных связей, что позволяет им не разрушаться при нагреве, но термически десорбироваться с поверхности.

Работа поддержана программой “Управляемый синтез фуллеренов”, проект # 8С78, и программой “Низкоразмерные квантовые структуры”, проект # 9Г19.

1. Ю. Е. Лозовиц, А. М. Попов, УФН **167**, 751 (1997).
2. P. Trouillas, B. Ratier, A. Moliton, and J. L. Duroux, Fullerene Science and Technology **4**, 1299 (1996).
3. N. R. Gail, Phys. Lett. **B560**, 161 (2003).
4. Hang Xu, D. M. Chen, W. N. Creager, Phys. Rev. Lett. **70** 1948 (1993).
5. N. R. Gall, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, Fullerene Science and Technology **9**, 111 (2001).
6. N. R. Gail, E. V. Rut'kov, A. Ya. Tontegode, and M. M. Usuf, Mol. Mat. **7**, 187 (1996).
7. Н. Р. Галль, Е. В. Рут'ков, А. Я. Тонтегоде, М. М. Усуфов, ЖТФ **69**, 117 (1999).
8. Y. Z. Li, M. Chander, J. C. Partin, and J. H. Weaver, Phys. Rev. **B45**, 13837 (1992).
9. E. V. Rut'kov, A. Ya. Tontegode, and M. M. Usuf, Phys. Rev. Lett. **74**, 758 (1995).
10. P. M. Beton, A. W. Dunn, and P. Moriarty, Surf. Sci. **361/362**, 878 (1996).
11. O. K. Kin, Y. D. Suh, K. H. Park et al., JVST **A11**, 1675 (1993).
12. Н. Р. Галль, Е. В. Рут'ков, А. Я. Тонтегоде, ФТП **36**, 1084 (2002).
13. Н. Р. Галль, Е. В. Рут'ков, А. Я. Тонтегоде, М. М. Усуфов, Письма в ЖТФ **23**, вып.23, (1997).
14. З. Вакар, Н. Р. Галль, И. В. Макаренко и др., Письма в ЖЭТФ **67**, с.969 (1998).
15. V. Maurice, J. Oudar, and M. Huber, Surf. Sci. **219**, L628 (1989).
16. N. R. Gall, E. V. Rut'kov, and A. Ya. Tontegode, Surf Sci **472**, 187 (2001).
17. N. R. Gall, E. V. Rut'kov, A. Ya. Tontegode, and M. M. Usuf, Phys. of Low Dimens. Structures **4/5**, 75 (1996).
18. C. Argile and G. E. Rhead, Surf. Sci. Reports **10**, N 6/7, 277 (1989).
19. C. A. Paporgorpoals, Sol. State Com. **84**, 921 ((1992)).