

02;11;12

## Термическая трансформация молекул $C_{60}$ , адсорбированных на пленке кремния на грани $(10\bar{1}0)$ рения

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
E-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

Поступило в Редакцию 18 июня 2002 г.

В сверхвысоковакуумных условиях изучена термическая трансформация адслоя из молекул  $C_{60}$  на пленке кремния на  $(10\bar{1}0)Re$  в интервале температур 300–1400 К. Показано, что весь температурный интервал распадается на четыре последовательных участка, для каждого из которых характерен свой доминирующий процесс.

Изучение взаимодействия молекул фуллеренов с веществом, и в частности с твердыми поверхностями, важно и для практических, и для научных целей. К настоящему моменту довольно подробно изучено взаимодействие фуллеренов с чистыми поверхностями (используют кремний [1–5], благородные [6–8] или тугоплавкие металлы [9–15]), однако пленочные системы в роли подложек для фуллеренов остались практически неизученными. Между тем подобные системы являются перспективными для многих приложений, в первую очередь благодаря разнообразию демонстрируемых физико-химических свойств.

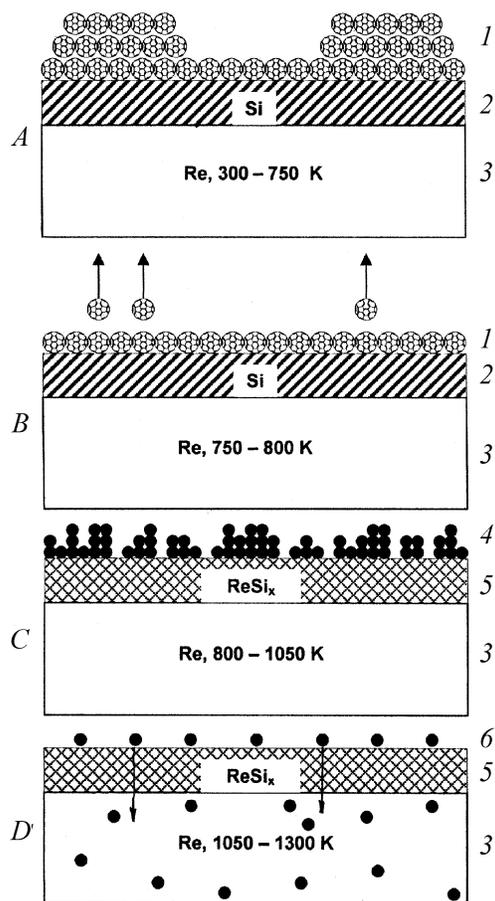
Как оказалось, адсорбированные молекулы  $C_{60}$  сохраняют свою фуллереновую природу на поверхности Si, Ir, Re и Mo вплоть до некоторой, зависящей от типа подложки, температуры ( $\sim 800$  К на Re [12],  $\sim 1000$  К на Ir [10]). При более высоких температурах молекулы разрушаются, а высвобождающийся в адслое углерод растворяется в объеме подложки (на Re и Mo) или графитизируется (на Ir). Цель настоящей работы — изучить термическую трансформацию адсорбированных фуллеренов на сложной пленочной структуре — пленке кремния на  $(10\bar{1}0)Re$  и определить последовательность протекающих процессов.

**1. Образцы и методика эксперимента.** Эксперименты проводились в Оже-спектрометре высокого разрешения, описанном в [16], в сверхвысоковакуумных (СВВ) условиях ( $p \sim 10^{-10}$  Торг). Имелась возможность записывать Оже-пики непосредственно с нагретых образцов в интервале 300–2100 К. Образцами служили прямонакальные рениевые ленты размером  $0.02 \times 1 \times 40$  мм с гранью (10 $\bar{1}$ 0) на поверхности, которые очищались высокотемпературным прогревом ( $\sim 2500$  К) в течение нескольких часов. После очистки на поверхности регистрировались только Оже-пики рения.

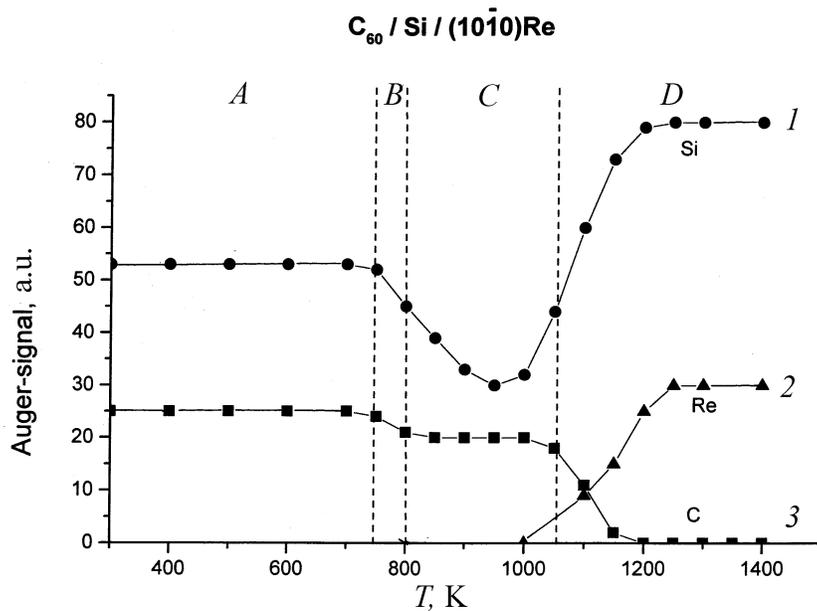
Кремний напылялся сублимацией с кремниевых лент по методике, описанной в [17]. Имелась возможность определения абсолютной величины потока кремния. Фуллерены напылялись на всю поверхность ленты из кнудсеновской ячейки, как описано в [14]. После тренировки ячейка давала стабильный и легко регулируемый поток молекул фуллеренов с плотностью  $\nu = 10^{10} - 10^{13}$  mol/cm<sup>2</sup> · s. 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<sub>60</sub> использовалась специфическая форма C<sub>KVV</sub> Оже-пика, как предложено нами в [10].

**2. Взаимодействие кремния с поверхностью (10 $\bar{1}$ 0) рения.** Взаимодействие кремния с поверхностью (10 $\bar{1}$ 0) рения подробно описано нами в работе [17]. При комнатной температуре напыление атомов Si приводит к почти послойному механизму роста пленок кремния, и образованные многослойные пленки толщиной 5–10 монослоев термостабильны на поверхности рения вплоть до 800–900 К, когда начинается активная реакционная диффузия с образованием объемных силицидов (ОС). Состав силицида зависит от температуры отжига и изменяется от ReSi<sub>2</sub> при  $T \sim 900$  К до Re<sub>2</sub>Si при 1250 К. При более высоких температурах ОС нестабильны — весь избыточный кремний переходит в форму твердого раствора с очень малой концентрацией, а на поверхности остается лишь поверхностный силицид с концентрацией  $N_{Si} = 1.3 \cdot 10^{15}$  cm<sup>-2</sup>. Поверхностный силицид разрушается лишь в результате термодесорбции кремния при 1500–2000 К.

**3. Результаты и их обсуждение.** Напыление молекул C<sub>60</sub> на поверхность монокристалла кремния приводит к росту кристаллитов поверх монослоя фуллеренов. Видимо, аналогичный механизм роста



**Рис. 1.** Схемы процессов, протекающих при отжиге адслоя фуллеренов, нанесенных поверх многослойной пленки кремния на  $(10\bar{1}0)$  рении. *A*: 300–750 К — термостабильность адслоя молекул  $C_{60}$ ; *B*: 750–800 К — термодесорбция молекул фуллеренов из второго и последующих слоев; *C*: 800–1500 К — постепенная трансформация молекул  $C_{60}$  в кластеры нефуллереновой структуры одновременно с образованием силицида; *D*: 1050–1300 К — растворение высвобождающихся атомов  $C$  в объеме металла. 1 — молекулы  $C_{60}$ , 2 — пленка кремния, 3 — рениевая подложка, 4 — углеродные кластеры, 5 — слой силицида рения, 6 — отдельные атомы  $C$ .



**Рис. 2.** Интенсивности Оже-сигналов кремния (1), рения(2) и углерода (3) при отжиге пленки фуллерита средней толщиной  $\sim 2\text{ML}$ , напыленной при  $T = 300\text{ K}$  на многослойную ( $n \sim 6\text{ML}$ ) пленку кремния на  $(10\bar{1}0)$  рении. Области A, B, C и D такие же, как на предыдущем рисунке.

характерен и для адслоя молекул  $\text{C}_{60}$  на пленке кремния, напыленной на металл, что подтверждается типичной для такого механизма кинетикой изменения Оже-сигналов углерода и кремния при нанесении фуллеренов. Схематически структура пленки представлена на рис. 1, A.

На рис. 2 представлено изменение Оже-сигналов углерода и кремния при отжиге толстой пленки фуллерита, нанесенной при комнатной температуре поверх многослойной ( $N_{\text{Si}} \sim 7 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) пленки кремния. По оценке средняя поверхностная концентрация молекул фуллерена в пленке  $\sim 4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ . Время отжига при каждой температуре 30 s, заметных изменений Оже-сигналов при более длительных отжигах не наблюдалось. Видно, что вплоть до 750 K (область A на рисунке) Оже-сигналы адсорбата и подложки не меняются. Энергия Оже-пика угле-

рода — 269 eV свидетельствует о том, что на поверхности находятся именно молекулы  $C_{60}$ .

В интервале 750–800 K (область *B*) падает на 20%-ный Оже-сигнал углерода и одновременно несколько уменьшается Оже-сигнал кремния. При указанных температурах как на чистом кремнии, так и на поверхности металлов наблюдалась термодесорбция молекул фуллеренов из второго и последующего слоев. Видимо, и в нашей системе также происходит термодесорбция, однако молекулы  $C_{60}$  из первого монослоя не десорбируются, но остаются на поверхности. Уменьшение Оже-сигнала кремния, видимо, связано с началом реакционной диффузии атомов Si в объем металла и с ростом силицида. Температура начала силицидообразования совпадает с таковой в чистой системе Re–Si, что указывает на независимость этого процесса от наличия или отсутствия фуллеренов. Схема процессов в обсуждаемой области представлена на рис. 1, *B*.

При более высоких температурах, 800–1050 K (область *C* на рис. 2), Оже-сигнал углерода остается неизменным, свидетельствуя о постоянстве его поверхностной концентрации. Видимо, в этом интервале происходит постепенный распад молекул  $C_{60}$ , образовывавших первый монослой, и превращение их в углеродные кластеры со структурой, далекой от фуллереновой (рис. 1, *C*). Действительно, форма  $C_{KV}$  Оже-линии уже совсем не фуллереновая, хорошо выражен „рог“ с энергией 251 eV, да и энергия основного выброса сместилась и стала 270 eV. Однако эта форма не соответствует и карбиду, а указывает на наличие выраженных C–C связей [18]. Аналогичные процессы протекают при этих температурах и на поверхности монокристалла кремния. В то же время Оже-сигнал кремния по-прежнему уменьшается, свидетельствуя о продолжении силицидообразования. Об этом же свидетельствует и появление Оже-сигнала рения, правда, на уровне, близком к фоновому (рис. 2, область *C*).

Наконец, прогрев при  $T > 1050$  K дает резкое возрастание Оже-сигналов кремния и рения и постепенный спад Оже-сигнала углерода до нуля (рис. 2, область *D*). Форма линии углерода по-прежнему не карбидная. Соотношение Оже-сигналов кремния и рения при  $T = 1300$  K соответствует образованию объемного силицида  $Re_2Si$  [17]. Видимо, при этих температурах происходит окончательное разрушение адсорбированных углеродных кластеров, а высвобождающиеся атомы C „забывают“ о своем происхождении из молекул  $C_{60}$  и растворяются в объеме

подложки, диффундируя через объемный силицид. Интересно отметить, что распад углеродных кластеров и диффузия атомов С, видимо, практически не влияют на протекающие процессы силицидообразования. Вероятно, подобную независимость процессов можно ожидать и для других систем металл–кремний с адсорбированными фуллеренами. Схематически описанная картина представлена на рис. 1, D.

**4. Выводы.** Изучена трансформация адслоя фуллеренов на многослойной пленке кремния на (10 $\bar{1}$ 0) рении в интервале температур 300–1400 К. В системе четко разделяются стадии термостабильности фуллеритовой пленки, термодесорбции фуллеренов из второго и последующих слоев, трансформации оставшихся молекул в углеродные кластеры нефуллереновой природы и, наконец, полного разрушения кластеров и растворения высвободившихся атомов С в объеме металла. Показано, что эти процессы не влияют на закономерности силицидообразования, протекающего в системе при прогреве. Сделан вывод, что подобная независимость процессов, видимо, может быть характерна и для других систем металл–кремний с адсорбированными фуллеренами.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН „Низкоразмерные квантовые структуры“, проект 4Г19 и частично программы МН РФ „Управляемый синтез фуллеренов“.

## Список литературы

- [1] *Hang Xu, Chen D.M., Creager W.N.* // Phys. Rev. Lett. 1993. V. 70. P. 1948–1951.
- [2] *Li Y.Z., Chander M., Partin J.C., Weaver J.H.* // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. P. 13837–13840.
- [3] *Sato T., Sueyoshi T., Iwatsuku M.* // Surf. Sci. Lett. 1994. V. 321. P. L137–142.
- [4] *Chen D., Sarid D.* // Surf. Sci. 1994. V. 319. P. 74–82.
- [5] *Beton P.H., Dunn A.W., Moriarty P.* // Surf. Sci. 1996. V. 361/362. P. 878–881.
- [6] *Hashizume T., Motai K., Wang X.D., Shinohara H., Peckerng H.W., Sakurai T.* // JVST A. 1994. V. 12. P. 2097–2100.
- [7] *Chen T., Howelles S., Gallager M., D. Sarid L.Yi.D., Lichtenberger D.L., Nebesny K.W., Ray C.D.* // JVST B. 1991. V. 9. P. 2461–2465.
- [8] *Kin D.K., Suh Y.D., Park K.H., Kim S.K., Oh S.S., Kun Y.* // JVST A. 1993. V. 11. P. 1675–1679.
- [9] *Wertheim G.K.* // Solid State Communications. 1993. V. 88. P. 97.

- [10] Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Грушко Ю.С. // Письма в ЖЭТФ. 1993. Т. 57. С. 712 (JETP Lett. 1993. V. 57. P. 724).
- [11] Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 74. P. 758.
- [12] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M. // Mol. Mat. 1996. V. 17. P. 187–190.
- [13] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 23. С. 56.
- [14] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я., Усуфов М.М. // ЖТФ. 1999. Т. 69. В. 11. С. 117–122.
- [15] Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Fullerene Science and Technology. 2001. V. 9 (2). P. 111–116.
- [16] Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya. // Surface science. 1987. V. 191. P. 185–202.
- [17] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я. // ЖТФ. 1990. Т. 60. В. 4. С. 125–130.
- [18] Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Михайлов С.Н., Тонтегоде А.Я. // Поверхность. 1987. № 4. С. 22–26.