

11;12

Контактная стабильность молекул C_{60} на чистой и легированной поверхности (100) вольфрама

© 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 25 сентября 2001 г.

Впервые обнаружено влияние легирования поверхности металла на контактную стабильность адсорбированных молекул фуллеренов при комнатной температуре. Молекулы C_{60} при комнатной температуре разлагаются на чистой поверхности (100) вольфрама и на поверхности вольфрама, содержащей поверхностный карбид состава WC, однако поверхностный силицид той же стехиометрии (WSi) пассивирует поверхность, предохраняя молекулы фуллеренов от разложения.

Закономерность взаимодействия между фуллеренами и твердым телом является ключом к любому виду применения этих интереснейших углеродных молекул в физических технологиях. Один из наиболее важных этапов такого взаимодействия — его начальные стадии и, в частности, контактная стабильность молекул C_{60} на поверхности исследуемого материала. Как оказалось, на кремнии и многих переходных металлах молекулы C_{60} адсорбируются без разложения [1,2], в то время как на поверхности вольфрама их распад имеет место уже при комнатной температуре. Представляется важным понять, можно ли подавить этот эффект, используя легирование поверхности металла чужеродными атомами.

Методы эксперимента. Опыты проводились в сверхвысоковакуумном (СВВ) ($P \sim 1 \cdot 10^{-10}$ Torr) электронном Оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E \sim 0.1\%$) с призмным энергоанализатором [3]. В качестве образцов использовались тонкие вольфрамовые ленты размером $1 \times 0.02 \times 40$ mm, которые тщательно очищались от возможных примесей высокотемпературным прогревом в атмосфере кислорода и в СВВ условиях. Текстура лент на более чем 99.5% была выражена гранью (100), поверхность была однородна по работе выхода и имела $e\phi = 4.65$ eV. Фуллерены напылялись непосредственно в СВВ из кнудсеновской ячейки абсолютно калиброванным потоком. Легирующие примеси (углерод и кремний) наносили на поверхность из специальных источников, создающих потоки атомов C и Si, свободные от кластеров [4]. Имелась возможность определения абсолютных плотностей потоков по методиками, описанным в [5] и [6].

Легирование поверхности. Для создания воспроизводимых условий легирования поверхности мы использовали образование поверхностных химических соединений — карбида и силицида [5,7]. При напылении атомов Si на вольфрам при 1100–1400 K все атомы, упавшие на поверхность, остаются на ней вплоть до некоторой концентрации N^* , а все последующие атомы кремния растворяются в объеме металла. Величина N^* не зависит ни от температуры, ни от условий напыления и отражает образование специфического поверхностного соединения — поверхностного силицида (ПС) состава WSi с концентрацией адсорбированного кремния $N^* = 1 \cdot 10^{15}$ cm⁻². Образованный ПС стабилен при $T < 1400$ K, а его состав не зависит от полного количества кремния, растворенного в объеме металла [5]. Аналогично образуется и поверхностный карбид состава WC с той же концентрацией адсорбированных частиц [7].

Результаты и их обсуждение. Для изучения трансформации молекул C₆₀ при адсорбции мы использовали форму C_{KVV} Оже-линии, записанную с высоким разрешением. Оказалось, что молекулы C₆₀ имеют свою, специфическую форму Оже-линии с энергией 269 eV (спектр I на рис. 1), отличающуюся от всех иных видов поверхностного углерода — графитовых пленок, карбидов, хемосорбированных кластеров. Такую форму линии дают молекулы C₆₀ из напыленных пленок толщиной в десятки слоев, такую же форму линии они дают и на поверхности (100) кремния, где по данным цитированной выше работы [1] адсорбируются в недеформированном виде. Мы использо-

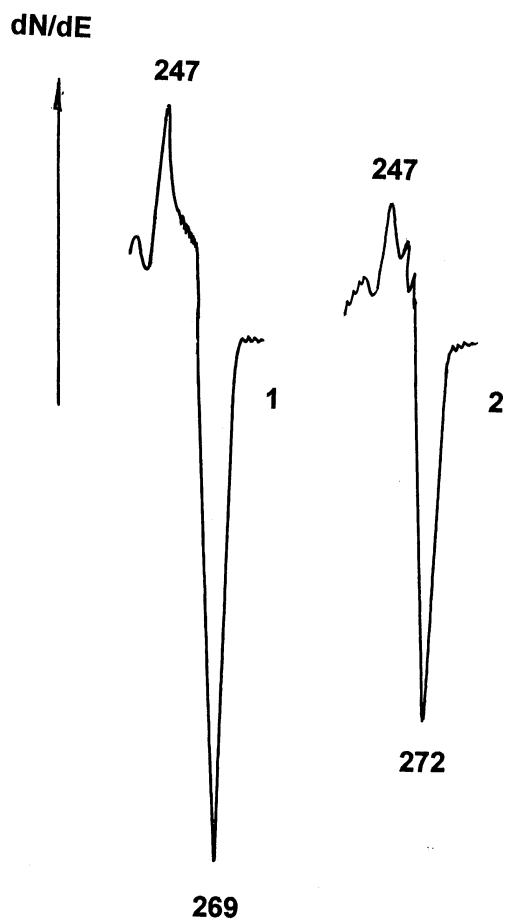


Рис. 1. Оже-спектры молекул C_{60} , адсорбированных на различных подложках при 300 К, снятые с высоким разрешением. 1 — многослойная пленка на (100)Si, 2 — монослой фуллеренов на чистом (100)W.

вали эту форму линии и эту энергию как индикаторы, позволяющие качественно определить, сохраняют ли молекулы C_{60} свою структуру, будучи адсорбированы на поверхности твердых тел.

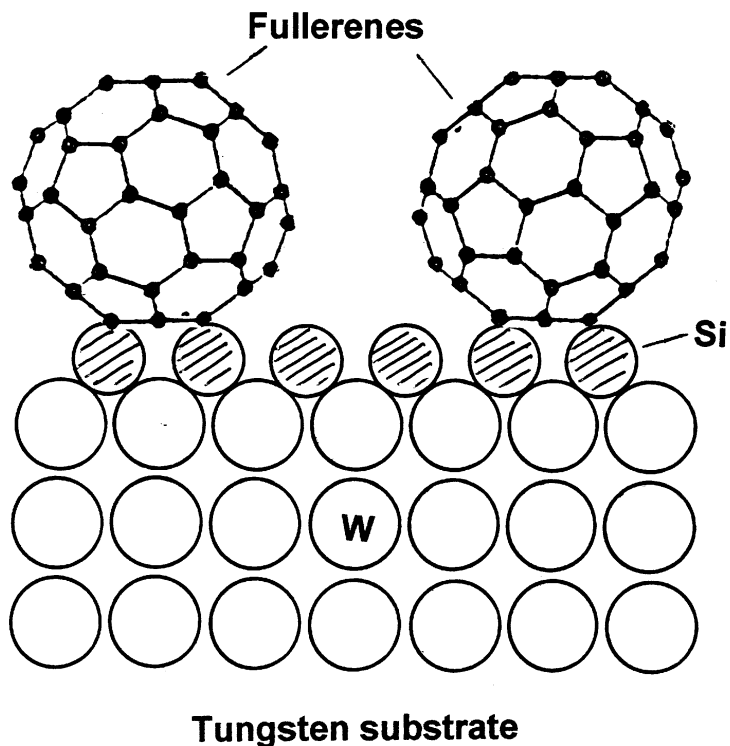


Рис. 2. Схематическое расположение молекул C₆₀, адсорбированных на поверхностном силициде вольфрама.

Адсорбция молекул фуллеренов на поверхности чистого вольфрама при 300 К приводит к их частичному развалу — Оже-линия существенно сдвигается по энергии на величину ~ 2 eV, и заметно меняется верхняя часть спектра (спектр 2 на рис. 1). Неожиданно оказалось, что образование поверхностного силицида на (100) вольфраме приводит к тому, что молекулы C₆₀ перестают распадаться на такой поверхности и сохраняют свою структуру вплоть до 750 К. Поверхностный силицид, имея концентрацию легирующей примеси (кремния) $N_{\text{Si}} = 1 \cdot 10^{15}$ атомов на cm^2 покрывает не более 25% от всей поверхности металла и,

казалось бы, никак не препятствует контакту адсорбирующихся молекул с поверхностными атомами металла. Интересно, что если вместо поверхностного силицида на вольфраме имеется поверхностный карбид с той же концентрацией атомов неметалла, то фуллерены благополучно распадаются, как и на чистом вольфраме.

Учитывая близость физико-химических свойств поверхностного карбида и силицида, их изоэлектронность и в значительной мере изоструктурность, а также способность их вступать в конкурентные отношения между собой и образовывать смешанные поверхностные соединения, полученный результат кажется весьма неожиданным. Видимо, дело в достаточно сложных и до конца пока непонятных квантово-химических различиях в электронной структуре чистой и легированной поверхности металла.

Одно из возможных объяснений наблюдаемого эффекта базируется на идее о механической блокировке поверхности в отношении контакта молекул фуллерена с атомами W. Адсорбированные атомы кремния способны помешать установлению тесного химического контакта между молекулой C_{60} и поверхностными атомами вольфрама, а тем самым и предотвратить трансформацию молекул C_{60} , вызванную хемосорбционным взаимодействием с подложкой. В самом деле, исходя из структурных соображений, как видно на рис. 2, оказывается, что крупные сферические молекулы C_{60} не в состоянии сблизиться с атомами металла на расстояние, характерное для химического контакта, когда на (100) вольфраме сформирован поверхностный силицид. Однако такая возможность, видимо, имеется, когда на месте силицида оказывается поверхностный карбид, поскольку диаметр атома углерода почти в два раза меньше, чем диаметр атома кремния. Конечно, эти оценки сделаны в пренебрежении реконструкцией поверхности при образовании поверхностных соединений, но, скорее всего, такая реконструкция и не является очень существенной [8].

Обнаруженное влияние поверхностного легирования на контактную стабильность молекул фуллеренов, видимо, носит достаточно общий характер. Представляется интересным, приведут ли к пассивации вольфрама в отношении распада фуллеренов поверхностные соединения с другими адсорбатами — серой, кислородом или фосфором.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований РАН "Низкоразмерные квантовые структуры".

Список литературы

- [1] *Katz E.A.* Abstract of IWFAC-2001. СПб. Изд. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2001. P. 18.
- [2] *Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Usufov M.M.* // Fullerene Science and technology. 1998. V. 6. N 4. P. 721–727.
- [3] *Gall N.R., Mikhailov S.N., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // Surface Science. 1987. V. 191. P. 185–202.
- [4] *Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya., Kuznetsov P.B., Gall R.N.* // Journal of Chemical Vapor Deposition. 1997. V. 6. N 7. P. 72–75.
- [5] *Агеев В.Н., Афанасьева Е.Ю., Галль Н.Р., Михайлов С.Н., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // Поверхность. 1987. № 5. С. 7–14.
- [6] *Gall N.R., Rut'kov E.V., Tontegode A.Ya.* // International Journal of Modern Phys. B. 1997. V. 11. N 16. P. 1865–1911.
- [7] *Галль Н.Р., Рутьков Е.В., Тонтегоде А.Я.* // Изв. РАН. Сер. Физ. 1998. Т. 62. № 10. С. 1980–1983.
- [8] *Kelly D.G., Salmeron M., Somorjai G.A.* // Surf. Sci. 1986. V. 175. N 3. P. 465–486.