

Термическая стабильность и трансформация молекул C_{60} , нанесенных поверх пленки кремния на поверхность (111) иридия

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 13 января 2003 г. Принята к печати 13 января 2003 г.)

В сверхвысоковакуумных условиях изучена термическая стабильность и трансформация молекул C_{60} , нанесенных поверх пленки кремния на поверхность (111) иридия в интервале температур 300–1900 К. Показано, что весь температурный интервал распадается на четыре последовательных подинтервала, для каждого из которых характерен свой доминирующий процесс: термостабильность пленок C_{60} ($T < 600$ К); десорбция молекул фуллеренов из второго и последующих молекулярных слоев (800–900 К); распад этих молекул в первом, контактирующем с подложкой слое (650–850 К); графитизация углеродного слоя и область термостабильности двумерной графитовой пленки (900–1700 К); термодесорбция углерода с поверхности ($T > 1900$ К). Характер протекающих процессов остается качественно неизменным при переходе от субмонослойных пленок Si к пленкам толщиной в 4–5 монослоев.

Изучение взаимодействия молекул фуллеренов с веществом, и в частности с твердыми поверхностями, важно как для практических, так и для научных целей. К настоящему времени имеется довольно много научной информации об адсорбции и контактной стабильности фуллеренов на чистых поверхностях (кремнии [1–5], благородных [6–8] или тугоплавких металлах [9–15]). Однако пленочные системы в роли подложек для фуллеренов остались практически не изученными. Между тем подобные системы являются перспективными для многих приложений, в первую очередь, благодаря разнообразию демонстрируемых ими физико-химических и адсорбционных свойств. Особый интерес представляет изучение такого взаимодействия в широкой области температур, когда возможны перестройка адсорбционного слоя и протекание твердотельных реакций в приповерхностной области подложки.

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 (~ 800 К на Re [12], ~ 1000 К на Ir [10]). При более высоких температурах молекулы разрушаются, а высвобождающийся в адсорбционном слое углерод растворяется в объеме подложки (на Re и Mo) или графитизируется (на Ir). Цель данной работы — изучить термическую трансформацию адсорбированных фуллеренов на сложной пленочной структуре — пленке кремния на поверхности (111) Ir и определить последовательность протекающих процессов.

1. Образцы и методика эксперимента

Эксперименты проводились в спектрометре Оже высокого разрешения, описанном в работе [6], в сверхвысоковакуумных условиях ($P \approx 10^{-10}$ Торр). Измерялись оже-пик кремния с энергией $E = 92$ эВ, триплет иридия с энергиями 150–170 эВ и пик углерода

с $E = 269–272$ эВ. Имелась возможность записывать оже-спектры непосредственно от нагретых образцов в интервале 300–2100 К. Образцами служили прямоугольные иридиевые ленты размером $0.02 \times 1 \times 40$ мм³ с гранью (111) на поверхности, которые очищались последовательно отжигом в кислороде ($P_{O_2} \approx 10^{-6}$ Торр, $T = 1500$ К, $t \approx 30$ мин) и высокотемпературным прогревом (~ 2100 К) в течение нескольких часов. После очистки на поверхности регистрировались только оже-пики иридия.

Кремний напылялся сублимацией с кремниевых лент по методике, описанной в работе [17]. Имелась возможность определения абсолютной величины потока кремния. Фуллерены напылялись на всю поверхность ленты из кнудсеновской ячейки, как описано в работе [14]. После тренировки ячейка давала стабильный и легко регулируемый поток молекул фуллеренов с плотностью $\nu_C = 10^{10}–10^{13}$ мол/(с · см²). 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} использовалась специфическая форма оже-пика C_{KVV} , как предложено нами в работе [10].

2. Раздельное взаимодействие поверхностей (111) иридия с кремнием, углеродом и фуллеренами

2.1. Взаимодействие кремния с поверхностью (111) иридия

Взаимодействие кремния с поверхностью (111) иридия подробно описано нами в работе [18]. Многослойные пленки кремния термостабильны на поверхности иридия

[¶] E-mail: gall@ms.ioffe.ru

вплоть до 700–800 К, когда начинается активная реакционная диффузия с образованием сперва поверхностного силицида состава Ir_5Si с $N_{Si} = 0.3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$, а затем и объемного — состава Ir_3Si . Объемный силицид термостабилен вплоть до 1500–1700 К, при более высоких температурах оба силицида разрушаются термодесорбцией, причем полная очистка поверхности от кремния возможна лишь при 2200 К — предельной температуре, выше которой иридиевые образцы теряют механическую прочность и разрушаются.

2.2. Взаимодействие поверхности (111) иридия с углеродом и молекулами C_{60}

Иридий — единственный из тугоплавких металлов, который не растворяет углерод в объеме вплоть до 2000 К. Многослойные углеродные пленки, фуллерены из первого адсорбционного слоя и остовы углеводородных молекул термостабильны на поверхности иридия вплоть до 600 К. В интервале 700–1000 К они постепенно распадаются, освобождая подвижные углеродные атомы, которые строят графитовые островки [10,11,19]. При более высоких температурах весь поверхностный углерод находится в двух равновесных по отношению к друг другу фазах — двумерный хемосорбированный углеродный газ и графитовая пленка. Поверхностная концентрация хемосорбированного углеродного газа исчезающе мала при $T < 1600 \text{ К}$, но достигает заметных величин ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$) при 1800–1900 К [19]. Углерод удаляется с поверхности иридия термодесорбцией при $T > 1900 \text{ К}$.

3. Результаты исследований и их обсуждение

При напылении молекул C_{60} на поверхность монокристалла кремния поверх первого молекулярного слоя фуллеренов растут кристаллиты в согласии с наблюдениями, представленными в работе [20]. Кинетика изменения оже-сигналов углерода и кремния при нанесении фуллеренов на пленку кремния на металле подтверждает, что аналогичный механизм роста характерен и в этом случае.

На рис. 1 представлены изменения оже-сигналов кремния, углерода и подложки при отжиге субмонослойной пленки из молекул C_{60} (~ 0.5 монослоя), нанесенной поверх многослойной пленки кремния на иридии. По оценке толщина пленки кремния $\sim 4\text{--}5$ монослоев $[(6\text{--}7) \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}]$. Видно, что в температурной области А (300–600 К) все три оже-сигнала остаются постоянными, свидетельствуя о неизменности состояния адсорбционного слоя. Схематически это положение отражено на рис. 2, а. Форма оже-линии углерода в этой области чисто „фуллереновая“, что свидетельствует о неизменности химического состояния атомов С [10].

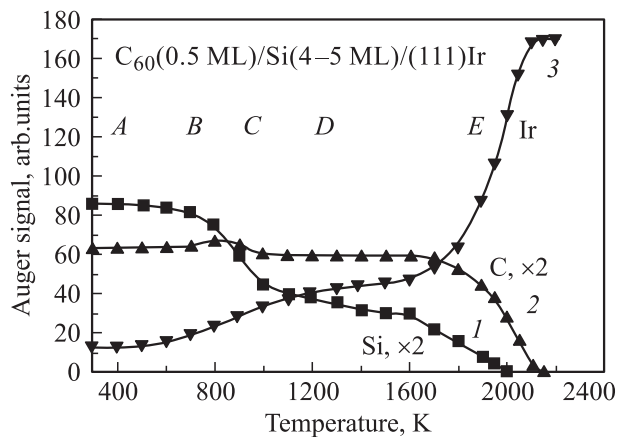


Рис. 1. Интенсивности оже-сигналов кремния (1), углерода (2) и иридия (3) при отжиге субмонослойной (~ 0.5 монослоя) пленки фуллерита, напыленной при $T = 300 \text{ К}$ на многослойную ($n \approx 4\text{--}5$ монослоя) пленку кремния на поверхности (111) иридия. Время прогрева в каждой температурной точке 30 с. На рисунке обозначены области: А — термостабильности адсорбционного слоя молекул C_{60} ; В — образования силицида; С — трансформации молекул C_{60} в кластеры нефуллереновой структуры; D — графитизации углерода и формирования упорядоченной субмонослойной графитовой пленки с интеркалированным силицидом; E — термической десорбции кремния из силицида и углерода из графитовой пленки.

В области В на рис. 1 начинается реакционная диффузия кремния в металлическую подложку и образование объемного силицида. При этом оже-сигнал кремния начинает уменьшаться, а иридия — расти, причем характер этих изменений такой же, как и в отсутствие фуллеренов. Оже-линия кремния также приобретает форму, типичную для объемного силицида [18], в то время как оже-линия углерода остается неизменной, свидетельствуя о невовлеченности молекул C_{60} в протекающую твердофазную реакцию.

При более высоких температурах (область С на рис. 1) продолжает уменьшаться оже-сигнал кремния и расти оже-сигнал иридия. Видимо, в этой области происходит дальнейшая перестройка пленки силицида и, возможно, изменяется его состав. Интенсивность оже-сигнала углерода почти постоянна, однако его форма претерпевает значительные изменения — она перестает быть „фуллереновой“ и становится характерной для отдельных углеродных кластеров, хемосорбированных на металле [19]. Видимо, в этом интервале молекулы C_{60} разрушаются так же, как и на чистом иридии. Схема протекающих процессов отражена на рис. 2, с.

При еще более высоких температурах (область D на рис. 1) углерод графитизируется и его оже-сигнал остается неизменным вплоть до начала термодесорбции. Форма оже-линии — типично графитовая. Атомы кремния из объемного силицида оказываются в интеркалированном положении — между графитовой пленкой и металлом (см. рис. 2, d).

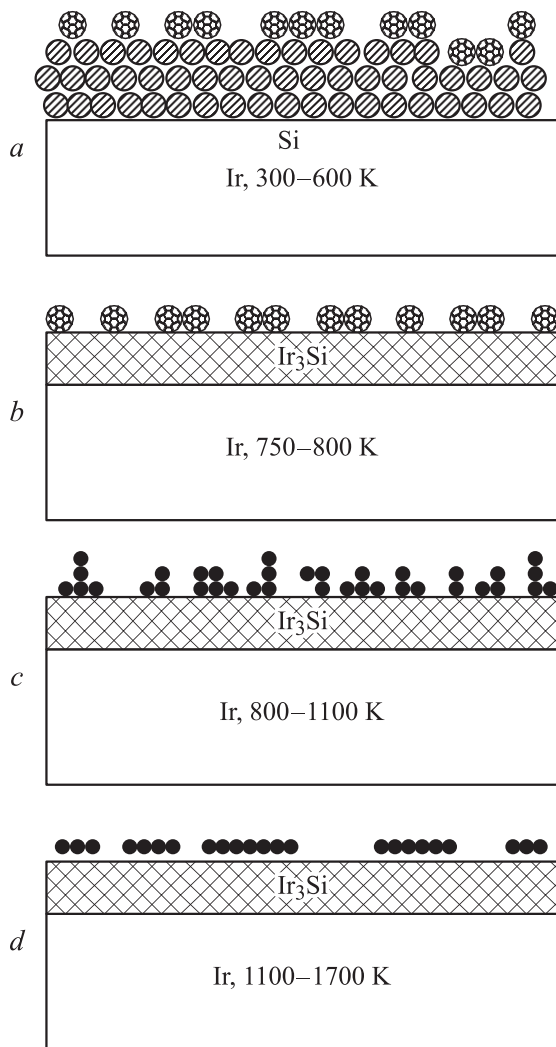


Рис. 2. Схемы процессов, протекающих при отжиге субмонослойной пленки фуллерита, нанесенной поверх многослойной пленки кремния (4–5 монослоя) на поверхность (111) иридия. Рис. *a–d* — соответствуют температурным областям *A–D* на рис. 1.

Наконец, при $T > 1900$ К (область *E* на рис. 1) исчезает оже-сигнал кремния и резко начинает падать оже-сигнал углерода, а сигнал иридия, напротив, растет и достигает величины, характерной для чистого металла. В этой области атомы кремния и углерода десорбируются с поверхности, а металл очищается.

Рассмотрим теперь последовательность термических процессов для другого случая — многослойной пленки фуллерита, нанесенной поверх монослоя кремния. Экспериментальные данные представлены на рис. 3, а схемы протекающих процессов на рис. 4. Видно, что вплоть до 800 К (область *A* на рис. 3) оже-сигнал углерода не меняется, а энергия его оже-пика 269 эВ свидетельствует о том, что на поверхности находятся именно молекулы C_{60} . Оже-сигналы иридия и кремния не видны — подложка и пленка Si сильно заэкранированы молекулами C_{60} .

В узком интервале 800–900 К (область *B* на рис. 3) падает на 40% оже-сигнал углерода, и одновременно появляются оже-сигналы кремния и иридия. При указанных температурах как на чистом кремнии, так и на поверхности металлов наблюдалась термодесорбция молекул фуллеренов из второго и последующих слоев. Видимо, и здесь также происходит термодесорбция, причем молекулы C_{60} из первого монослоя не десорбируются, а остаются на поверхности. Схема процессов в этой области представлена на рис. 4, *b*.

При более высоких температурах, $T > 1000$ К, оже-сигнал углерода остается практически 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. 4, *c*). Форма C_{KVV} оже-линии уже при 1100–1200 К далеко не фуллереновая, — хорошо выражен „рог“ с энергией 251 эВ, да и энергия основного выброса сместилась и стала 270 эВ. Однако эта форма не соответствует и карбиду, а указывает на наличие выраженных связей C–C [19]. Схожие процессы протекают при этих температурах и на поверхности монокристалла кремния (рис. 4, *c*).

При еще более высоких температурах начинается графитизация высвобожденного углерода, и начиная с $T = 1500$ К форма оже-линии углерода становится чисто графитовой. Оже-сигнал кремния слабо уменьшается в интервале 1100–1600 К, а при больших температурах падает до нуля. Его интенсивность, как и интенсивность оже-сигнала иридия, значительно ниже, чем должны

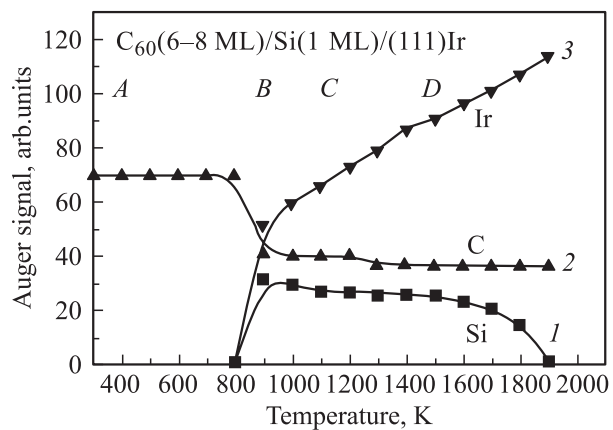


Рис. 3. Интенсивности оже-сигналов кремния (1), углерода (2) и иридия (3) при отжиге пленки фуллерита толщиной ~ 6–8 монослоев, напыленной при $T = 300$ К на монослойную пленку кремния на поверхности (111) иридия. Время прогрева в каждой температурной точке 30 с. На рисунке обозначены температурные области: *A* — термостабильности адсорбционного слоя молекул C_{60} ; *B* — десорбции молекул C_{60} из второго и последующих слоев и образования силицида; *C* — трансформации молекул C_{60} в кластеры нефуллереновой структуры, расположенные поверх силицида; *D* — образования двумерной графитовой пленки.

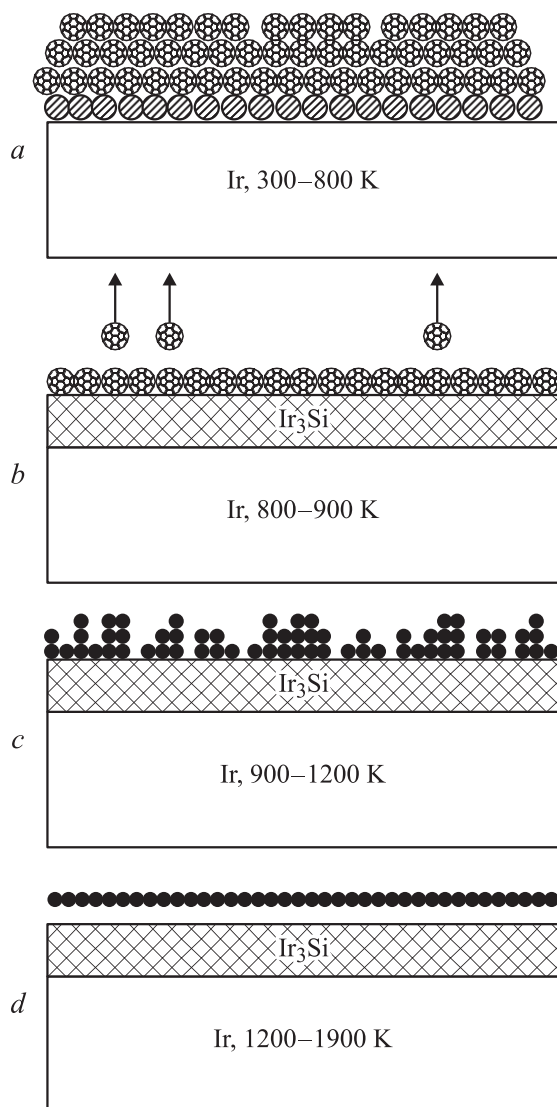


Рис. 4. Схемы процессов, протекающих при отжиге пленки фуллерита толщиной ~ 6 – 8 монослоев, напыленной при $T = 300$ К на монослойную пленку кремния на поверхности (111) иридия. Рис. *a–d* соответствуют температурным областям *A–D* на рис. 3.

были бы быть для случая чистого силицида. Видимо, образующийся силицид находится под графитовой пленкой, в интеркалированном состоянии, как это показано на рис. 4, *d*.

Обсудим получившиеся результаты. Как видно, характер протекающих в системе процессов слабо зависит от количества напыленных кремния и фуллеренов. В обоих рассмотренных случаях четко выделяются четыре температурных интервала, различающихся доминирующим процессом: термостабильность пленок C_{60} имеет место при низких температурах ($T < 600$ К), десорбция молекул фуллеренов из второго и последующих молекулярных слоев протекает при 800–900 К, распад этих молекул в первом, контактирующем с подложкой слое имеет место при 650–850 К, графитизация углеродного слоя

и область термостабильности двумерной графитовой пленки занимает интервал 900–1700 К, а термодесорбция углерода с поверхности начинается при $T > 1900$ К. Точные температурные границы интервалов зависят от количества кремния и фуллеренов в системе — с увеличением дозы Si сужается интервал термической стабильности пленки из молекул C_{60} . В целом рассмотренная система напоминает систему C_{60} –Si–Re [21], а основные различия между ними отражают разницу в высокотемпературном поведении двойных систем C–Re и C–Ir.

4. Заключение

Изучена трансформация адсорбционного слоя фуллеренов на многослойной пленке кремния на поверхности (111) иридия в интервале температур 300–1300 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 графитизации высвобождающегося углерода. 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 Российской академии наук „Низкоразмерные квантовые структуры“ (проект 4Г19) и частично программы Министерства науки Российской Федерации „Управляемый синтез фуллеренов“ (проект 8С78).

Список литературы

- [1] Hang Xu, D.M. Chen, W.N. Creager. Phys. Rev. Lett., **70**, 1948 (1993).
- [2] Y.Z. Li, M. Chander, J.C. Partin, J.H. Weaver. Phys. Rev. B, **45**, 13 837 (1992).
- [3] T. Sato, T. Sueyoshi, M. Iwatsuku. Surf. Sci. Lett., **321**, L137 (1994).
- [4] D. Chen, D. Sarid. Surf. Sci., **319**, 74 (1994).
- [5] P.H. Beton, A.W. Dunn, P. Moriarty. Surf. Sci., **361/362**, 878 (1996).
- [6] T. Hashizume, K. Motai, X.D. Wang, H. Shinohara, H.W. Peckerng, T. Sakurai. JVST A, **12**, 2097 (1994).
- [7] T. Chen, S. Howelles, M. Gellager, L. Yi, D. Sarid, D.L. Lichtenberger, K.W. Nebesny, C.D. Ray. JVST B, **9**, 2461 (1991).
- [8] D.K. Kin, Y.D. Suh, K.H. Park, S.K. Kim, S.S. Oh, Y. Kun. JVST A, **11**, 1675 (1993).
- [9] G.K. Wertheim. Sol. St. Commun., **88**, 97 (1993).
- [10] Е.В. Рут'ков, А.Я. Тонтегоде, Ю.С. Грушко. Письма в ЖЭТФ, **57**, 712 (1993). [JEPT Lett., **57**, 724 (1993)].
- [11] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. Phys. Rev. Lett., **74**, 758 (1995).
- [12] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. Mol. Mater., **7**, 187 (1996).

- [13] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. Письма ЖТФ, **23** (23), 56 (1997).
- [14] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. ЖТФ, **69** (11), 117 (1999).
- [15] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Fullerene Sci. Technol., **9** (2), 111 (2001).
- [16] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Surf. Sci., **191**, 185 (1987).
- [17] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. ЖТФ, **60** (4), 125 (1990).
- [18] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Поверхность, № 10, 47 (1989).
- [19] Н.Р. Галль, М.С. Кобрин, С.Н. Михайлов, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Поверхность, № 9, 21 (1984).
- [20] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. ФТП, **36** (9), 1084 (2002).
- [21] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Письма ЖТФ, **97** (2), 55 (2003).

Редактор Т.А. Полянская

Thermal stability and transformation of molecular C₆₀ deposited over a Si film on (111) Ir

N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Thermal stability and transformation of molecular C₆₀ deposited above a Si film on (111) Ir has been studied in the temperature range of 300–1900 K. The range was shown to disintegrate into four sub-ranges, with its own dominating process.