

Взаимодействие молекул C_{60} с поверхностью (100)W — адсорбция, начальные стадии роста пленок и термическая трансформация адсорбционного слоя

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

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

(Получена 28 января 2004 г. Принята к печати 2 февраля 2004 г.)

В сверхвысоковакуумных условиях изучена адсорбция, начальные стадии роста пленок и трансформация адсорбционного слоя из молекул C_{60} на поверхности (100)W при нагреве. Показано, что молекулы C_{60} из первого адсорбционного слоя претерпевают существенную трансформацию уже при комнатной температуре, тогда как молекулы во втором и последующих адсорбционных слоях сохраняют свою природу в адсорбированном состоянии вплоть до 700 К. При комнатной температуре наблюдается послойный рост пленки фуллерита. Обнаружено, что при термической десорбции фуллеренов на поверхности остается их значительное количество, соответствующее примерно двум монослоям, и предложена физическая модель, объясняющая это явление.

1. Введение

Фуллерены — новая, относительно недавно обнаруженная форма существования углерода. Это индивидуальные молекулы строго определенных размеров и состава: C_{60} , C_{70} , C_{84} , C_{100} и другие. Все молекулы фуллеренов состоят только из углеродных атомов, сетка которых образует замкнутый каркас, а внутри имеется свободная от вещества полость. Наиболее доступна для исследований молекула C_{60} , представляющая собой сферу с диаметром 7.08 Å, проведенным через центры составляющих ее атомов углерода [1].

И для практических, и для научных целей необходимо понимать, как именно молекулы фуллеренов взаимодействуют с веществом, а любое такое взаимодействие начинается с поверхности. К настоящему моменту имеется как минимум несколько десятков работ, где такое изучение проводилось различными методами, как теоретически, так и экспериментально — на кремнии [1–7], благородных [8–12] или тугоплавких металлах [13–16].

Ранее нами было показано, что адсорбированные при комнатной температуре молекулы C_{60} сохраняют свою структуру на поверхности Ir [11], Re [14] и Mo [15]. В то же время на вольфраме молекулы фуллерена претерпевают существенную трансформацию уже при комнатной температуре [16,17]. На кремнии, рении и молибдене при повышенных температурах пленка фуллерита растет по островковому механизму, тогда как на том же молибдене, но при комнатной температуре, — слой за слоем. Представлялось важным понять, как трансформируются известные закономерности взаимодействия фуллеренов с подложкой при переходе на более химически активную поверхность — (100)W.

2. Образцы и методика эксперимента

Эксперименты проводились в оже-спектрометре высокого разрешения, описанном в [18], в сверхвысоковакуумных условиях ($p \approx 10^{-10}$ Тор). Имелась возможность записывать оже-спектры непосредственно с нагретых образцов в интервале 300–2100 К. Оже-спектры измерялись под углом $\sim 5^\circ$ по отношению к нормали к поверхности. Образцами служили прямоканальные вольфрамовые ленты размером $0.02 \times 1 \times 40$ мм³, которые очищались последовательно прогревом в кислороде ($p \approx 10^{-7}$ Тор, $T = 1500$ К, 30 мин) и сверхвысоком вакууме ($p \approx 10^{-10}$ Тор, $T = 2600$ К, 3 ч). После очистки на поверхности образца наблюдались только оже-сигналы вольфрама. Одновременно с очисткой лента текстурировалась, и на поверхность выходила грань (100). Работа выхода поверхности составляла $e\phi = 4.65$ эВ, поверхность была однородна по величине $e\phi$. По данным электронно-микроскопических исследований, средний размер зерен составлял ~ 20 мкм. Ранее мы обнаружили, что оже-пик C_{KVV} в молекулах C_{60} имеет энергию 269 эВ, почти на 3 эВ ниже, чем, скажем, в графите, карбидах металлов или в адсорбированных углеродных кластерах. Эта энергия оже-пика наблюдается как в случае толстых пленок адсорбированных молекул C_{60} (5–10 монослоев), так и для субмонослойных покрытий. Мы использовали это явление для различения адсорбированных на поверхности фуллеренов от других возможных состояний углерода.

Молекулы C_{60} напылялись на всю поверхность ленты под углом 65° к ее нормали из кнудсеновской ячейки. В ячейку загружалась навеска молекул C_{60} (~ 0.05 г) с чистотой 99.5%. После тренировки ячейка давала стабильный и легко регулируемый поток молекул фуллеренов с плотностью 10^{10} – 10^{13} мол/(см² с). Для абсолютной калибровки плотности потока рядом с вольфрамовой лентой и параллельно ей устанавливалась

[¶] E-mail: gall@ms.ioffe.rssi.ru

придоевая, как это было предложено нами в работе [16]. Точность абсолютной калибровки составляла 15–20%.

3. Адсорбция при комнатной температуре

На рис. 1 представлены изменения оже-сигналов углерода и вольфрама при адсорбции постоянным потоком молекул C_{60} на (100)W при комнатной температуре. Как видно, оже-сигнал вольфрама монотонно уменьшается и падает до нуля, а оже-сигнал углерода растет почти линейно вплоть до времени напыления $t \approx 650$ с, а затем скорость его роста замедляется, и величина сигнала весьма резко входит в насыщение. Это означает, что начиная с $t = 650$ с вновь поступающие молекулы C_{60} экранируют не только подложку, но и оже-сигнал углерода от ранее адсорбированных молекул. Таким образом, можно утверждать, что при этом времени напыления завершилось заполнение первого монослоя и начался рост последующих. В процессе напыления молекул C_{60} форма оже-линии C_{KVV} постепенно трансформируется от спектра 1 на рис. 2, полученного при ~ 300 с напыления, до спектра 2 на рис. 2, полученного при 30 мин напыления.

Что же такое монослой молекул C_{60} на поверхности (100)W? Как видно, оже-сигнал от первого монослоя молекул C_{60} имеет энергию 272 эВ и носит отнюдь не фуллереновый характер в полном соответствии с данными наших работ [16,17]. При этом, как видно из графика, первый монослой уменьшает (экранирует) оже-сигнал подложки весьма сильно, в ~ 2.8 раза! Эта величина очень близка к той степени экранировки, которую давали монослой фуллеренов на поверхностях (100)Mo [15], (100)Si [7] и (10 $\bar{1}$ 0)Re [14], и существенно превышает те степени экранировки, которые дают мо-

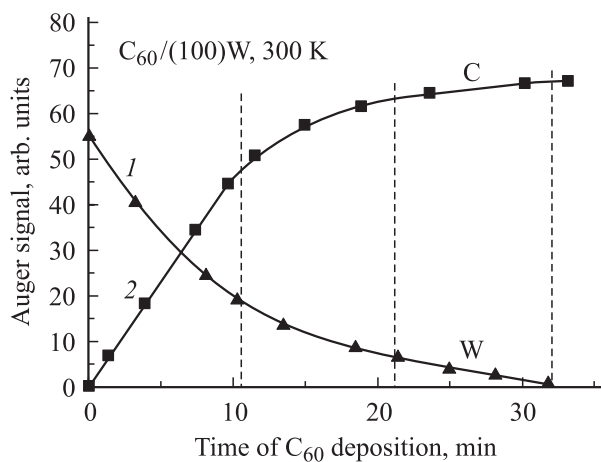


Рис. 1. Напыление молекул C_{60} на поверхность (100)W при комнатной температуре. Плотность потока $\nu_{C_{60}} = 2.4 \cdot 10^{11}$ мол/(cm^2 с). 1 — оже-сигнал W, 2 — оже-сигнал C. Вертикальные пунктирные линии обозначают границы заполнения мономолекулярных слоев фуллеренов.

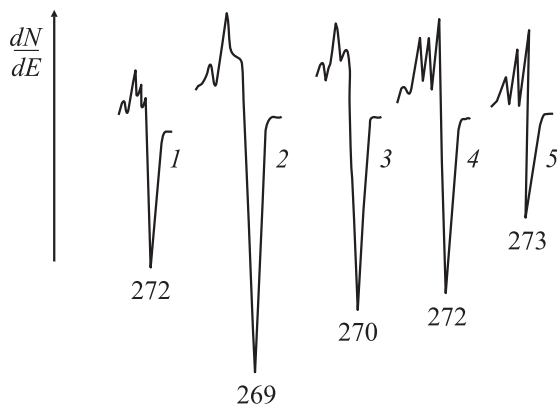


Рис. 2. Формы оже-линии C_{KVV} из различных адсорбционных состояний молекул C_{60} на W: 1 — 0.5 монослоя (МС) при 300 К; 2 — многослойная (~ 3 МС) пленка фуллеренов, напыленная при 300 К; 3 — та же пленка, отожженная при 900 К (1 мин); 4 — та же пленка, отожженная при 1100 К (1 мин), 5 — та же пленка, отожженная при 1400 К (поверхностный карбид). Цифрами внизу указана энергия оже-пиков в эВ.

нослии углерода в других химических состояниях: так, поверхностный карбид уменьшает оже-сигнал вольфрама в 1.2 раза, а двумерная графитовая пленка — в 1.6 раза. Видимо, молекула фуллерена, контактируя с высокоактивной поверхностью вольфрама, не утрачивает полностью свою индивидуальность и структуру, но существенно трансформируется. Это позволяет части атомов углерода вступить с поверхностью металла в сильное хемосорбционное взаимодействие, чем, по-видимому, и объясняется карбидоподобная форма оже-линии для суб- и монослойных адсорбированных пленок из молекул C_{60} (см. спектр 1 на рис. 2). Несколько условно мы предлагаем охарактеризовать такое состояние как „спущенный мяч“ или может быть, „полусфера“, что отражено на рис. 3, а, где представлена схема процессов, протекающих при напылении фуллеренов на (100)W при 300 К. Считая, что экранирующая способность молекулы фуллеренов слабо изменяется при описанной выше трансформации, можно оценить их концентрацию в первом монослое — по расчетам, выполненным в [15], она составляет $N_{cl-packed} \approx (1.5-1.6) \cdot 10^{14}$ мол/ cm^2 . Исходя из сделанной нами абсолютной калибровки потока можно утверждать, что за 11 мин на поверхность упадет $\sim 1.5 \cdot 10^{14}$ мол/ cm^2 , что хорошо соответствует приведенной оценке.

А как происходит дальнейший рост пленки? Из данных оже-спектроскопии можно сделать некоторые оценки. Предположим, во втором слое концентрация молекул C_{60} та же, что и в первом, т.е. составляет $\sim 1.5 \cdot 10^{14}$ мол/ cm^2 . Тогда для нанесения этого слоя потребуется еще 11 мин, а экранировка подложки после завершения его строительства должна составить $2.8 \times 2.8 = 7.9$ раз. Как видно из рис. 1, при времени напыления 22 мин. оже-сигнал от подложки уменьшен

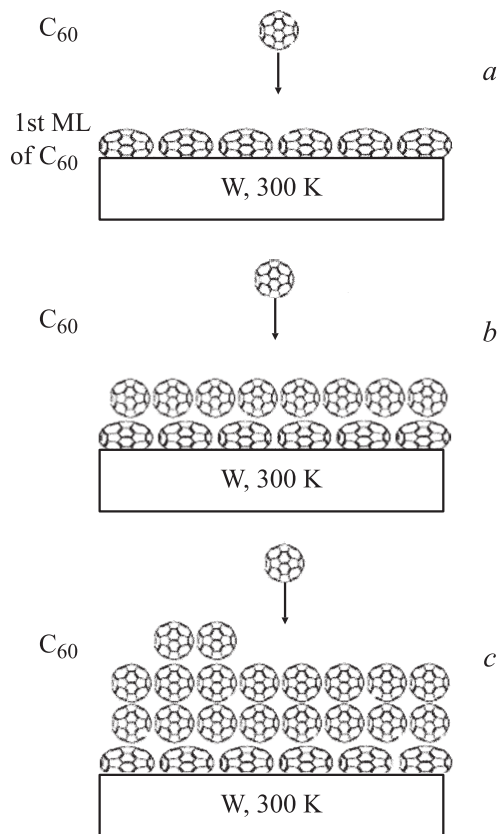


Рис. 3. Схемы процессов при напылении молекул C_{60} на поверхность $(100)W$ при комнатной температуре. *a* — заполнение 1-го монослоя ($\theta_{C_{60}} = 1$), *b* и *c* — заполнение 2-го и последующих слоев соответственно.

в ~ 8 раз вследствие экранировки, а при времени напыления 33 мин (что соответствует образованию третьего слоя) — в ~ 24 раза: отметим, что $2.8^3 = 22$, т.е. очень близко к указанной цифре. Эти данные свидетельствуют в пользу послойного механизма роста пленки фуллерита на $(100)W$ при комнатной температуре.

Отметим кроме того, что вплоть до завершения первого монослоя форма оже-линии углерода не изменяется — она представлена на спектре I на рис. 2. Наоборот, одновременно с ростом второго слоя начинает изменяться форма оже-линии, видимо, представляя собой суперпозицию сигналов, имеющих различную форму для первого и последующих слоев. При толщине пленки в 3–4 слоя форма линии типично фуллереновая (спектр 2 на рис. 2), так как оже-сигнал от первого слоя сильно уменьшен из-за экранировки и практически не вносит вклада в суммарный сигнал. Описываемая здесь последовательность процессов схематически представлена на рис. 3, *b* и 3, *c*.

Оценим, воспользовавшись нашей моделью, какова ожидаемая интенсивность оже-сигнала углерода для двух монослоев из молекул C_{60} . Предположив, что трансформация молекулы фуллерена слабо влияет на вероятность оже-перехода KVV в атоме углерода [19], и

полагая, что монослой фуллеренов в одинаковой степени экранирует оже-сигналы углерода и вольфрама (соответствующие длины свободного пробега близки [20]), можно рассчитать оже-сигнал от двух монослоев фуллеренов I_2 по почти очевидной формуле:

$$I_2 = I_1 + I_1/\delta, \quad (1)$$

а оже-сигнал от трех слоев I_3 по формуле

$$I_3 = I_1 + I_1/\delta + I_1/\delta^2, \quad (2)$$

где I_1 — оже-сигнал от первого монослоя, δ — степень экранировки оже-сигнала подложки первым монослоем фуллеренов. Подставляя экспериментальные данные $I_1 = 48$ и $\delta = 2.8$, получаем $I_2 = 65$ и $I_3 = 71$ при экспериментальных значениях 64 и 71 соответственно.

4. Термическая трансформация пленки фуллерита на $(100)W$

На рис. 4, *a* представлено изменение оже-сигналов углерода и вольфрама при отжиге многослойной пленки фуллерита. По оценке, толщина пленки составляет ~ 4 МС. Видно, что вплоть до 700 К оже-сигнал адсорбата изменяется слабо, а сигнал от подложки подрастает, свидетельствуя о перестройках, происходящих в адсорбционном слое. Энергия оже-пика углерода остается постоянной — 269 эВ, что свидетельствует о том, что на поверхности находятся именно молекулы C_{60} . В интервале 750–800 К происходит быстрая перестройка адсорбционного слоя — уменьшается оже-сигнал углерода и резко подрастает оже-сигнал от подложки. На всех изученных ранее подложках (Mo, Re, Ir, Si, SiC) в этом интервале температур имеет место термическая десорбция фуллеренов из многослойной пленки. Логично предположить, что и в нашем случае изменение оже-сигналов обусловлено той же причиной. В самом деле, другие возможные причины — растворение в подложке, химические реакции или поверхностная миграция — представляются маловероятными. При указанных температурах растворения даже отдельных атомов углерода в объеме вольфрама еще не происходит [21]. Никаких примесей, потенциально способных вступить в реакцию, на поверхности нет. Молекулы C_{60} напылены равномерно на всю поверхность ленты — уход частиц вследствие миграции представляется мало реальным. Следовательно, единственная возможная причина ухода молекул C_{60} — термодесорбция.

Вплоть до 900 К в описываемом эксперименте на поверхности остается некое углеродное покрытие, уменьшающее оже-сигнал от подложки в ~ 4.7 раза (рис. 4, *a*). Это не фуллерены, так как энергия оже-пика составляет 270 эВ, хотя по форме оже-пик похож на фуллереновый (см. спектр 3 на рис. 2). Видимо, основная часть молекул C_{60} десорбируется, а на поверхности остается

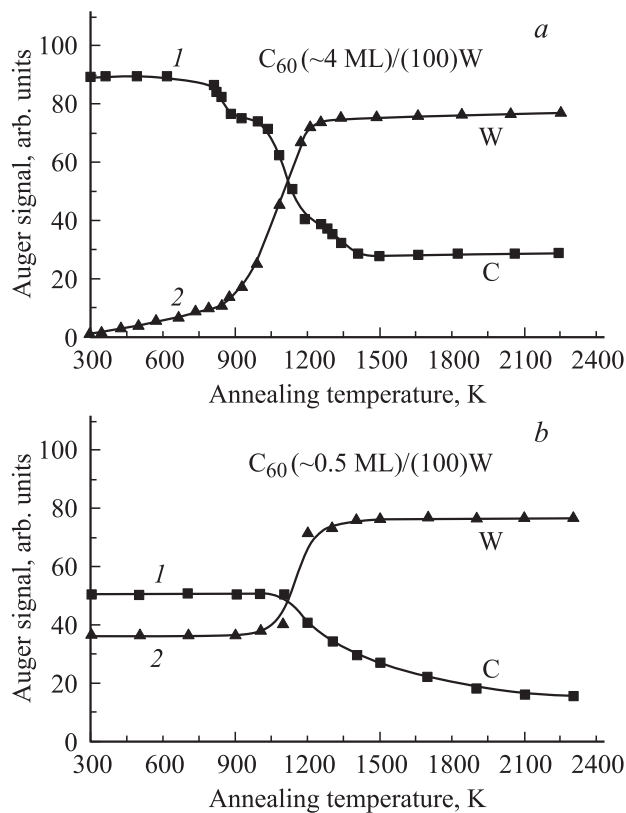


Рис. 4. Изменения оже-сигналов С (1) и W (2) при отжиге пленки молекул C_{60} на (100)W. Начальное состояние — пленка молекул C_{60} , напыленная при комнатной температуре. Толщина пленки, МС: *a* — ~ 4 , *b* — ~ 0.5 . Время отжига в каждой точке — 20 с.

лишь слой видоизмененных углеродных каркасов фуллереновых молекул. При $T > 900$ К происходит дальнейшая сильная трансформация формы оже-линии (спектр 4 на рис. 2) — она приобретает более „карбидный“ характер. Видимо, это связано с дальнейшим распадом фрагментов фуллереновых молекул и заменой значительной части связей С–С на хемосорбционные связи С–W. В этом температурном интервале отдельные атомы углерода уже активно растворяются в объеме вольфрама, и, видимо, именно распад фрагментов молекул C_{60} мешает растворению и образованию на поверхности равновесной концентрации атомов С. Последняя значительная трансформация наблюдается при $T \gtrsim 1300$ К — оже-сигнал углерода еще раз резко уменьшается, а его форма становится чисто карбидной (см. спектр 5 на рис. 2). Как было показано нами ранее [21], при этих температурах имеется диффузионное равновесие между поверхностью и объемом подложки. При этом уже не важно, в какой форме углерод был адсорбирован на поверхность — все молекулы и их остатки распались, в адсорбционном слое имеются лишь отдельные атомы С. Их концентрация на поверхности соответствует образованию поверхностного карбида [22], за поддержание

которого ответственны процессы растворения и сегрегации атомов углерода.

Данные по отжигу субмонослойной пленки из молекул C_{60} (~ 0.5 МС) представлены на рис. 4, *b*. Как видно, в целом характер протекающих процессов тот же — выделяется низкотемпературная область термической стабильности адсорбционного слоя, которая затем сменяется областью, где остовы фуллереновых молекул распадаются, а высвободившиеся атомы растворяются в объеме подложки. Как и следует из приведенных выше рассуждений, в случае субмонослойной пленки отсутствует область термической десорбции фуллеренов — все адсорбированные молекулы „живут“ на поверхности до 1100 К, когда начинается их активная фрагментация. Финальное состояние адсорбционного слоя — поверхностный карбид, но с концентрацией, меньшей чем WC. Видимо, общее количество углерода, которое попадает в подложку при отжиге половины монослоя фуллеренов, недостаточно, чтобы обеспечить его термическую стабильность, так как атомы углерода распределяются между объемом и поверхностью вольфрама [23]. По оценке, получающийся поверхностный карбид имеет состав, близкий к W_2C по отношению к поверхностным атомам металла на грани (100).

5. Строение адсорбционного слоя при 700–900 К

Обсудим еще раз внимательней строение адсорбционного слоя после термической десорбции фуллеренов. На всех изученных ранее подложках (Mo, Re, Ir, Si, SiC) десорбировались **все** молекулы C_{60} , кроме тех, которые непосредственно контактировали с поверхностью металла. Последние оставались в адсорбционном слое и при дальнейшем нагреве подвергались трансформации и затем атомизации. Однако в случае поверхности (100)W оказывается, что количество фуллеренов, оставшееся на поверхности после десорбции, существенно больше, чем в первом слое. Соответствующая оценка, сделанная по степени экранировки вольфрама, указывает, что в нашем опыте на поверхности осталось $\sim 2 \cdot 10^{14}$ мол/см² (~ 1.5 МС). Более того, оказалось, что эта величина не постоянна, она варьируется от опыта к опыту в диапазоне $(2-3.5) \cdot 10^{14}$ мол/см² ($1.5-2.5$ МС) и зависит от предыстории образца, количества изначально напыленных молекул, длительности промежуточных прогревов и т.п.

Видимо, при нагреве пленки фуллерита на вольфраме до 700–750 К имеет место сложная совокупность процессов. Молекулы C_{60} из первого слоя, уже образовавшие сильные хемосорбционные связи с подложкой, подвергаются дальнейшей трансформации, при которой часть углеродных связей становится незамкнутой. Эти связи частично насыщаются за счет молекул C_{60} из второго и даже третьего слоев. Таким образом, при нагреве эти молекулы могут либо успеть покинуть

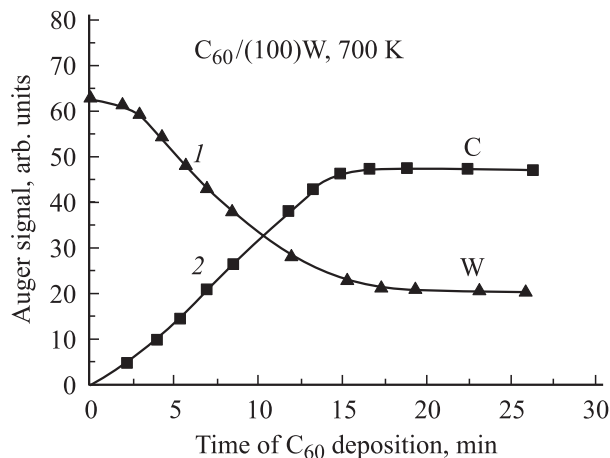


Рис. 5. Напыление молекул C_{60} на поверхность $(100)W$ при 700 К. Плотность потока: $\nu_{C_{60}} = 1.5 \cdot 10^{11}$ мол/(cm^2 с). 1 — оже-сигнал вольфрама, 2 — оже-сигнал углерода.

подложку в результате термоактивированной десорбции, либо образовать сильные связи с фрагментами молекул из первого слоя (а в дальнейшем и из последующих слоев), частично потеряв свою фуллереновую природу. При последующем нагреве такие молекулы уже не могут десорбироваться, но остаются в адсорбционном слое, распадаются на углеродные кластеры, а при росте температуры и на атомы.

Интересно сравнить описанные выше результаты с прямым напылением молекул C_{60} на нагретую вольфрамовую подложку. Такие данные представлены на рис. 5. Видно, что на начальном этапе имеется линейный рост оже-сигнала углерода, соответствующий накоплению адсорбата в первом монослое. После $t = 14$ мин напыления этот рост сменяется выходом на полочку. Одновременно прекращается и уменьшение оже-сигнала вольфрама; при дальнейшем напылении оба оже-сигнала остаются постоянными. Отметим, что полное количество молекул C_{60} , упавших к этому моменту на поверхность, совпадает с количеством, необходимым для формирования первого монослоя при 300 К (см. рис. 1). Форма оже-линии углерода соответствует спектру 3 на рис. 2, она по форме близка к фуллереновой, но имеется сдвиг по энергии на ~ 1 эВ. При выходе на полочку оже-сигнал вольфрама оказывается уменьшенным в ~ 2.9 раза, т.е. концентрация фуллеренов соответствует такому же монослою, как и тот, что образуется напылением при комнатной температуре. Интенсивность оже-сигнала углерода также хорошо совпадает с интенсивностью от низкотемпературного монослоя.

Интересно, что напыляемые фуллерены не копятя на поверхности поверх уже сформированного монослоя, хотя при отжиге толстой пленки остаются на ней в заметно большей концентрации (см. предыдущий раздел). Видимо, одиночная молекула C_{60} , падающая на поверхность, не способна образовать сильные хемосорбционные связи C–C с углеродными остовами

фуллеренов из первого слоя. Соответственно она не трансформируется, сохраняет свое строение и „предпочитает“ слететь, т.е. имеет место 100% десорбция таких молекул.

Отжиг получившегося покрытия до 950 К не приводит к каким-либо изменениям интенсивности или формы оже-линий. При более высоких температурах оже-линия углерода приобретает более карбидный характер и уменьшается по амплитуде, оже-сигнал вольфрама подрастает. При $T > 1400$ К оба оже-сигнала стабилизируются на амплитудах, характерных для поверхностного карбида вольфрама. Видимо, протекающие в адсорбционном слое процессы те же, что и в случае толстой пленки — имеет место постепенный развал углеродных остовов молекул фуллеренов, при этом образующиеся атомы С активно диффундируют в объем подложки.

6. Применение кислорода для зондирования строения адсорбционного слоя фуллеренов

В работе [23] нами было показано, что выдержка пленок фуллерита на поверхности $(100)Mo$ в атмосфере кислорода приводит к адсорбции кислорода лишь на свободные от фуллеренов области металлической подложки, но не на поверхность самих адсорбированных молекул C_{60} . Это в принципе позволяет использовать адсорбцию кислорода как зонд, показывающий в абсолютных единицах долю поверхности металла, свободную от адсорбированных фуллеренов.

Мы провели серию специальных опытов, посвященных адсорбции кислорода на покрытой фуллеренами поверхности вольфрама. На чистом $(100)W$, или на вольфраме с поверхностным карбидом кислород при комнатной температуре адсорбируется диссоциативно, в форме атомов О, до концентрации $N_O^{ML} = 9 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} [24,25]. Адсорбции кислорода на пленке из молекул C_{60} толщиной три и более монослоев не наблюдается.

Зависимость максимального количества кислорода, который способен адсорбироваться на поверхности, от степени ее покрытия $\theta_{C_{60}}$ молекулами C_{60} приведена на рис. 6, а. Степень покрытия $\theta_{C_{60}}$ определяли по времени адсорбции молекул C_{60} на $(100)W$ при комнатной температуре с использованием данных, приведенных на рис. 1: за $\theta_{C_{60}} = 1$ принимали точку перегиба кривой при $t = 650$ с, что соответствует поверхностной концентрации адсорбированных фуллеренов $N_{C_{60}} \approx 1.5 \cdot 10^{14}$ cm^{-2} .

Как видно, с ростом количества нанесенных на поверхность фуллеренов количество адсорбированного кислорода падает линейно, и например, при $\theta_{C_{60}} = 0.5$ примерно 65 % площади образца остается доступным для адсорбции кислорода. Предполагаемая схема процессов представлена на рис. 6, б. Оценим из структурных соображений, какая доля поверхности может остаться доступной для адсорбции молекул O_2

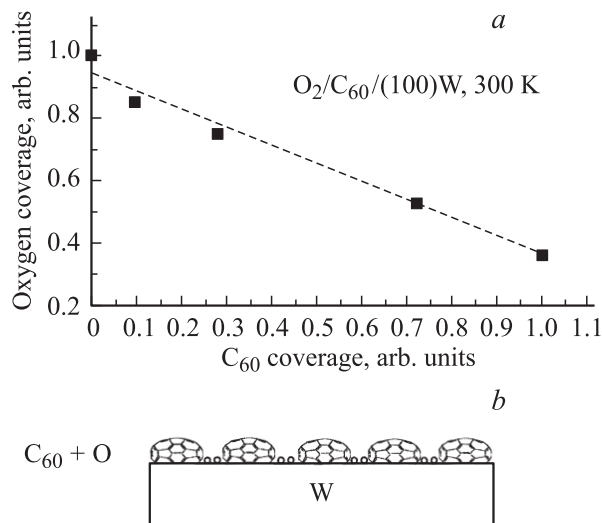


Рис. 6. Адсорбция кислорода на поверхности (100)W, покрытой пленкой фуллерита. *a* — изменение максимального количества кислорода, способного адсорбироваться на поверхности в зависимости от степени покрытия ее фуллеренами ($\theta_{\text{O}} = 1$ соответствует $N_{\text{O}} = 9 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$, $\theta_{\text{C}_{60}} = 1$ соответствует $N_{\text{C}_{60}} = 1.5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$); *b* — схема процесса накопления кислорода на поверхности, покрытой слоем молекул C₆₀.

при $\theta_{\text{C}_{60}} = 0.5$. Структурно-химический диаметр молекулы C₆₀ $d = 8.4 \text{ \AA}$ [1], и соответственно площадь, занимаемая одной молекулой, $s = 55 \text{ \AA}^2$. Пренебрегая в первом приближении изменением формы молекулы C₆₀ при адсорбции („спущенный мяч“, см. разд. 3), легко получить, что площадь, занимаемая полумонослеем молекул, расположенных на 1 см^2 , составляет $\sim 0.4 \text{ см}^2$, т.е. около 60% поверхности образца остаются свободными, что неплохо согласуется с экспериментальной величиной 65%, приведенной выше.

Интересно отметить, что для монослойного покрытия поверхности молекулами C₆₀ ($\theta_{\text{C}_{60}} = 1$) все еще около 30% поверхности остается доступной для адсорбции кислорода. С ростом второго слоя доступная для кислорода доля площади становится все меньше, и при его полном заполнении не превышает 5%, скорее всего из-за дефектов роста.

7. Обсуждение результатов

Сравним полученные на вольфраме результаты с закономерностями взаимодействия фуллеренов с другими металлическими подложками. Наиболее значимые и интересные отличия состоят в том, что при термической десорбции фуллеренов на поверхности остаются не только молекулы из первого, но также из второго и даже из последующих слоев. На наш взгляд, это связано с разрушением фуллереновой структуры молекул, находящихся в адсорбционном слое, — сперва молекул из первого слоя, устанавливающих сильные хемосорб-

ционные связи C–W, а затем и последующих слоев, устанавливающих связи C–C с углеродными остовами нижележащих молекул. Подобный индуцированный распад адсорбированных молекул в других адсорбционных системах не наблюдался. Из всех изученных подложек — Ir, Re, Si, SiC, Mo — вольфрам наиболее активен каталитически [26], что, видимо, и обуславливает наблюдаемые различия.

8. Заключение

Подробно изучены закономерности взаимодействия между молекулами C₆₀ и поверхностью (100)W. Показано, что при комнатной температуре напыление фуллеренов приводит к послойному росту фуллеритовой пленки, причем непосредственно прилегающий к поверхности слой состоит из сильно трансформированных молекул с измененной электронной структурой и, видимо, химическим строением. Напыление при температуре 700–900 К приводит к росту лишь монослойного покрытия, все вновь поступающие молекулы не адсорбируются. Нагрев многослойной пленки приводит к термической десорбции части молекул C₆₀, однако на поверхности остается значительное количество (более 2 МС) таких молекул, трансформированных и не способных к термической десорбции. Подобный эффект — индуцированная трансформация молекул из второго и последующих адсорбционных слоев наблюдается, видимо, впервые. Следует ожидать, что подобное явление должно быть типичным при взаимодействии фуллеренов с химически и каталитически активными подложками — например танталом, ниобием или цирконием.

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

Список литературы

- [1] C. Gripon, L. Legrand, I. Rosenman, F. Boue. *Fullerene Sci. Technol.*, **4** (6), 1195 (1996).
- [2] Xu Hang, D.M. Chen, W.N. Creager. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1948 (1993).
- [3] Y.Z. Li, M. Chander, J.C. Partin, J.H. Weaver. *Phys. Rev. B*, **45**, 13837 (1992).
- [4] T. Sato, T. Sueyoshi, M. Iwatsuku. *Surf. Sci. Lett.*, **321**, L137 (1994).
- [5] D. Chen, D. Sarid. *Surf. Sci.*, **319**, 74 (1994).
- [6] P.H. Beton, A.W. Dunn, P. Moriarty. *Surf. Sci.*, **361/362**, 878 (1996).
- [7] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. *ФТП*, **36** (9), 1084 (2002).
- [8] T. Hashizume, K. Motai, X.D. Wang, H. Shinohara, H.W. Peckerng, T. Sakurai. *JVST A*, **12**, 2097 (1994).
- [9] T. Chen, S. Howelles, M. Gallager, L. Yi, D. Sarid, D.L. Lichtenberger, K.W. Nebesny, C.D. Ray. *JVST B*, **9**, 2461 (1991).
- [10] D.K. Kin, Y.D. Suh, K.H. Park, S.K. Kim, S.S. Oh, Y. Kun. *JVST A*, **11**, 1675 (1993).

- [11] Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, Ю.С. Грушко. Письма ЖЭТФ, **57** (6), 712 (1993).
- [12] E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. Phys. Rev. Lett., **74**, 758 (1995).
- [13] G.K. Wertheim. Sol. St. Commun., **88**, 97 (1993).
- [14] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. Mol. Mater., **7**, 187 (1996).
- [15] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, М.М. Усуфов. ЖТФ, **69** (11), 117 (1999).
- [16] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Fullerene Sci. Technol., **9** (2), 111 (2001).
- [17] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Письма ЖТФ, **28** (4), 1 (2002).
- [18] N.R. Gall, S.N. Mikhailov, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode. Surf. Sci., **191**, 185 (1987).
- [19] *Электронная и ионная спектроскопия твердых тел*, под ред. Л. Фирмэнса, Дж. Вэнника и В. Дейкера (М., Мир, 1981).
- [20] M.L. Tarug, G.K. Wehner. J. Appl. Phys., **44**, 1534 (1973).
- [21] Н.Д. Потехина, Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. ФТТ, **45** (4), 742 (2003).
- [22] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде. Росс. хим. журн., **47** (2), 13 (2003).
- [23] N.R. Gall, E.V. Rut'kov, A.Ya. Tontegode, M.M. Usufov. Fullerene Sci. Technol., **6** (4), 721 (1998).
- [24] N.P. Vas'co, Yu.G. Ptushinskii, B.A. Chuikov. Surf. Sci., **14**, 448 (1970).
- [25] Н.Р. Галль, Е.В. Рутьков, А.Я. Тонтегоде, Г.В. Плехоткина. Поверхность, № 7–9, (2000).
- [26] G.K. Borekov. *Heterogeneous Catalysis* (М., Nauka, 1988).

Редактор Т.А. Полянская

Interaction between C_{60} molecules and (100)W surface: adsorption, initial film growth, and the adsorption layer thermal transformation

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

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

Abstract Adsorption, initial film growth, and C_{60} adsorption layer thermal transformation have been studied in ultra high vacuum using high-resolution Auger electron spectroscopy. Molecular C_{60} from the first adsorption layer has been shown to misshape essentially even at room temperature, while the molecules from the second and subsequent layers exhibit the conservation of their nature up to 700 K. The „layer-by-layer“ growth mode of a fullerite film was observed at 300 K. A considerable amount of fullerenes, about 2 monolayers, remains on the surface under thermal desorption of fullerite film, and a physical model for this phenomenon has been proposed.