

РОСТ КРИСТАЛЛИТОВ ИЗ МОЛЕКУЛ C_{60} НА НАГРЕТОМ (100)Mo

З.Вакар, Н.Р.Галль, И.В.Макаренко, Е.В.Рутьков, А.Н.Титков,
А.Я.Тонтегоде, М.М.Усуфов

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

Поступила в редакцию 27 февраля 1998 г.

После переработки 5 мая 1998 г.

С помощью оже-спектроскопии высокого разрешения и атомной силовой микроскопии в сверхвысоковакуумных условиях изучены начальные стадии роста пленок молекул C_{60} на поверхности (100)Mo. Показано, что при $T < 750$ К после формирования на поверхности специфического покрытия с концентрацией молекул $1.5 \cdot 10^{14}$ см $^{-2}$, названного авторами высокотемпературным (ВТ) монослоем, на поверхности растут кристаллиты в форме башен с плоскими вершинами. Доля площади, занимаемая башнями, сильно зависит от температуры подложки и плотности потока молекул на поверхность, но практически не зависит от времени экспозиции. При $T > 760$ К молекулы C_{60} , входящие в состав кристаллитов, десорбируются, а входящие в состав ВТ монослоя – разрушаются и высвобождающийся углерод растворяется в объеме подложки.

PACS: 61.46.+w, 68.35.Bs

Адсорбция молекул фуллеренов на поверхности твердых тел и процесс роста пленок из таких молекул вызывает большой научный и практический интерес [1–6]. К сожалению, в настоящее время отсутствуют надежные сведения о характере роста тонких пленок из молекул фуллеренов при повышенных температурах (500 – 800 К). Ранее нами была изучена адсорбция молекул C_{60} , а также их контактная и термическая стабильность на поверхности (111)Ir [1] и (1010)Re [2] и показано, что до температур ~ 700 – 750 К молекулы C_{60} не разлагаются на поверхности указанных металлов. В данной работе предполагается изучить закономерности роста тонких пленок из молекул C_{60} на поверхности грани (100) текстурированной Mo ленты.

Опыты проводили в сверхвысоковакуумном (СВВ) оже-спектрометре высокого разрешения ($\Delta E/E < 0.1\%$) [7]. В качестве подложек применяли тонкие молибденовые ленты размерами $50 \times 1.0 \times 0.02$ мм. Тепловой обработкой переменным током при $T = 2200$ К ленты текстурировали, и на поверхность выходила грань (100) с работой выхода $e\varphi = 4.45$ эВ. Поверхность была однородна по работе выхода; по данным рентгеновской дифракции степень ориентации грани (100) к поверхности составляла $\sim 99\%$. Для очистки ленту отжигали в атмосфере кислорода ($p_{O_2} = 1 \cdot 10^{-5}$ торр, $T = 1600$ К) с последующим отжигом в СВВ ($p = 10^{-10}$ торр) при $T = 2200$ К. После очистки на поверхности ленты никаких оже-пиков, кроме оже-пиков молибдена, не наблюдалось.

Молекулы C_{60} напыляли *in situ* из кнудсеновской ячейки, загруженной порошком молекул C_{60} с чистотой 99.5%. Источник позволял получать стабильный поток молекул в диапазоне $\nu_{C_{60}} = 10^{11} - 10^{14}$ моль \cdot см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$. Специальные масс-спектрометрические исследования показали, что летящий из испарителя поток состоит только из молекул C_{60} .

При исследованиях методом электронной оже-спектроскопии (ЭОС) использовали KVV оже-сигнал углерода с $E \approx 270$ эВ и NOO оже-сигнал молибдена с $E = 221$ эВ. Для характеристики адсорбированных слоев с толщиной более одного монослоя преимущественно использовали степень ослабления оже-сигнала подложки – метод очень информативный вследствие высокой интенсивности оже-сигнала Мо. Оже-сигналы записывали непосредственно с нагретого образца и прямо при напылении молекул C_{60} .

Топографию образующихся фуллереновых пленок исследовали методом атомной силовой микроскопии (АСМ) в комнатных условиях. Для этого образцы извлекали из СВВ камеры и помещали в атомный силовой микроскоп, обеспечивающий при исследовании диэлектрических пленок пространственное разрешение, близкое к атомному.

Исследования с помощью метода ЭОС показали, что адсорбция молекул C_{60} на (100)Мо при комнатной температуре приводит к послойному заполнению поверхности адсорбатом. Сперва формируется монослой молекул C_{60} с оценочной концентрацией $N_{C_{60}} = 2 \cdot 10^{14}$ моль/см², который уменьшает интенсивность оже-сигнала подложки в 4 раза [3]. Два слоя экранируют подложку в 16 раз, три слоя – в 64 раза и так далее.

Адсорбция молекул на нагретом металле приводит к совсем другим результатам. Оказалось что при $T > 760$ К молекулы C_{60} разваливаются на нагретом Мо – при этом энергия отрицательного выброса оже-пика углерода увеличивается от величины $E = 269$ эВ, соответствующей фуллеренам [1, 2] до $E = 272$ эВ, характерной для хемосорбированного углерода [7]. При более низких температурах, 300 – 750 К, молекулы C_{60} , видимо, адсорбируются на (100)Мо без разложения.

На рис.1а показано изменение оже-сигналов углерода и молибдена при адсорбции на нагретой до разных температур подложке молекул C_{60} , напыляемых постоянным потоком $\nu_{C_{60}} = 5.6 \cdot 10^{11}$ моль · см⁻² · с⁻¹ (графики 1 и 3). Быстро, за 3 – 4 мин, на поверхности устанавливаются некие характерные для каждой температуры квазистационарные значения обоих оже-сигналов, которые при дальнейшем напылении остаются практически неизменными. Именно эти квазистационарные значения и приведены на рис.1а.

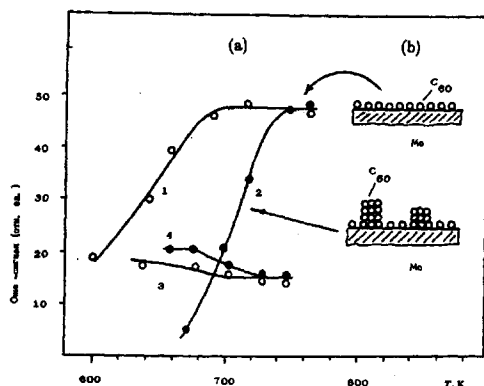


Рис.1. а – изменения квазистационарных значений оже-сигналов углерода (кривые 3 и 4) и Мо (кривые 1 и 2) при напылении молекул C_{60} на нагретую подложку постоянным потоком, $\nu_{C_{60}} = 5.6 \cdot 10^{11}$ моль · см⁻² · с⁻¹ (кривые 1 и 3) и $\nu_{C_{60}} = 6.7 \cdot 10^{12}$ моль · см⁻² · с⁻¹ (кривые 2 и 4). б – схема строения адслоя. Вверху – высокотемпературный монослой из молекул C_{60} , внизу – рост кристаллитов в форме башен

Как видно, в области 700 – 760 К на графике имеется полочка. На наш взгляд, она соответствует заполнению молекулами фуллеренов первого слоя (рис.1б). Если предположить равномерное распределение молекул C_{60} на поверхности, концентрация их

несколько ниже, чем в монослое, $-N_{C_{60}} = 1.5 \cdot 10^{14}$ мол/см². Этот слой экранирует оже-сигнал Mo в 2.5 раза, и концентрация молекул C₆₀ в нем не зависит от плотности напыляемого потока. Мы назвали такое покрытие высокотемпературным (ВТ) монослоем. Все молекулы C₆₀ сверх ВТ монослоя, напыляемые при $T > 700$ К, десорбируются, и дальнейшего накопления материала на поверхности не происходит. Молекулы C₆₀ из ВТ монослоя удалить термодесорбцией невозможно – до 760 К они не слетают, при больших температурах распадаются, а высвобождающийся углерод растворяется в объеме подложки.

При напылении при пониженной температуре ($T < 700$ К) оже-сигнал углерода начинает расти, а оже-сигнал молибдена – падать, что свидетельствует о накоплении молекул на поверхности. Переход к каждой следующей, более низкой, температуре приводит к быстрому изменению обоих оже-сигналов до их новых квазистационарных значений, после чего дальнейшие изменения происходят крайне медленно.

Если остановить напыление в любой температурной точке в интервале 500 – 700 К, продолжая поддерживать ленту при постоянной температуре, то интенсивности оже-сигналов со временем не меняются. Для удаления напыленных молекул температуру надо поднять до 750 К, при этом молекулы C₆₀ десорбируются и на поверхности остается лишь ВТ монослой. Однако время десорбции оказывается прямо пропорционально первоначальной экспозиции в потоке молекул C₆₀! Это означает, что несмотря на лишь очень слабые изменения обоих оже-сигналов после достижения ими квазистационарных значений, молекулы C₆₀ продолжают копиться на поверхности, хотя оже-спектроскопия "не замечает" роста их концентрации.

Увеличение плотности потока адсорбирующихся молекул C₆₀ (кривые 2 и 4 на рис.1а) привело к увеличению температуры начала накопления фуллереновых молекул на поверхности и к сдвигу всей кривой в область более высоких температур.

Для объяснения наблюдаемых эффектов мы предположили, что они связаны с ростом объемных кристаллитов из молекул C₆₀. Кристаллиты представляют собой башни, растущие с ростом времени напыления как по высоте, так и по сечению, но по высоте существенно быстрее, чем по периметру (рис.1б). При этом увеличение высоты "башни" практически не сказывается ни на росте оже-сигнала углерода (вклад третьего слоя молекул C₆₀ в суммарный оже-сигнал углерода – 6%, четвертого – < 2%), ни на экранировке подложки, а оже-сигнал Mo определяется лишь участками, свободными от "башен".

При каждой температуре и плотности потока молекул C₆₀ устанавливается своя квазипостоянная доля поверхности, занятая растущими "башнями", которая изменяется очень медленно. В самом деле, если бы кристаллиты стремились слиться, то оже-сигнал подложки уменьшился бы до нуля вследствие экранирования его пленкой фуллеренов. Однако во всех опытах оже-сигнал Mo не равен нулю, а имеет конечное заметное значение. Лишь на последних стадиях роста при низких температурах (~ 500 К) или при очень больших временах напыления кристаллиты объединяются и образуется сплошная пленка фуллерита.

Логично предположить, что в пленке происходит гомогенное зарождение кристаллитов из молекул C₆₀. При этом их концентрация должна быть пропорциональна плотности падающего потока и должна сильно зависеть от температуры образца. Этим хорошо объясняется быстрое уменьшение оже-сигнала подложки при переходе от одной температуры к другой, более низкой, – увеличивается концентрация фуллереновых кристаллитов и за счет этого уменьшается доля поверхности, свободная от них.

Рассмотренные предположения о росте кристаллитов нашли хорошее подтверждение при исследованиях с помощью атомного силового микроскопа. На рис.2 представлены полученные методом АСМ микроизображения молибденового образца, на который молекулы C_{60} адсорбировались при $T = 620$ К в течении 20 мин потоком $\nu_{C_{60}} = 1 \cdot 10^{13}$ мол. $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Отчетливо видны образовавшиеся кристаллиты в виде башен с плоскими вершинами и глубокими провалами между ними. Размеры кристаллитов близки как по площади, так и по высоте, а их средний поперечный размер составляет ~ 3000 Å, а концентрация на поверхности $\sim 10^9$ см^{-2} .

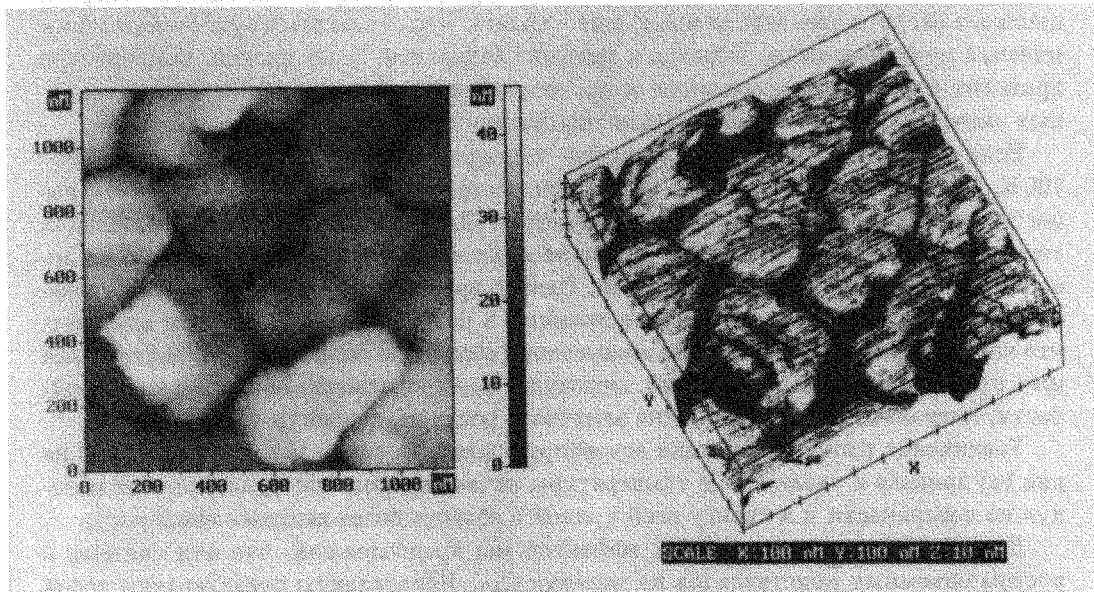


Рис.2. Изображение поверхности молибденового образца с выращенной на нем пленкой молекул C_{60} , полученное методом АСМ. Пленка выращивалась при $T = 620$ К в потоке с плотностью $\nu_{C_{60}} = 1 \cdot 10^{13}$ моль $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в течении 20 мин

Итак, при высокотемпературной адсорбции молекул C_{60} на поверхности (100)Мо при повышенных температурах наблюдался необычный механизм роста пленки – образование кристаллитов в виде башен, скорость роста которых по высоте заметно превышает увеличение их сечений. При больших временах напыления кристаллиты сливаются и образуется сплошная пленка фуллерита. Можно ожидать, что подобный характер роста пленки из молекул C_{60} будет реализован и на других подложках.

Работа выполнена при частичной поддержке Государственной программы РФ "Фуллерены и Атомные кластеры", проект 98060.

1. E.V.Rut'kov, A.Ya.Tontegode, and Y.S.Grushko, *Pis'ma ZhETF* **57**, 712 (1993).
2. N.R.Gall, E.V.Rut'kov, A.Ya.Tontegode, and M.M.Usofov, *Mol. Mat.* **7**, 187 (1996).
3. N.R.Gall, E.V.Rut'kov, A.Ya.Tontegode, and M.M.Usofov, *Int. Workshop Fullerene and Atomic Cluster - 1997*, St.-Petersburg, 1997.
4. Y.Yoshida, N.Tanigaki, and K.Yase, *Thin Solid Films* **281-282**, 80 (1996).
5. S.Suto, A.Kasuya, C.-W.Hu et al., *Thin Solid Films* **281-282**, 602 (1996).
6. M.C.Abramo and C.Cacomo, *J. Chem Phys.* **106**, 6475 (1997).
7. N.A.Gall, S.N.Mikhailov, E.V.Rut'kov, and A.Ya.Tontegode, *Surface Science* **191**, 185 (1987).