

# Ориентированный рост бескислородных кристаллитов $C_{60}$ на кремниевых подложках

© Т.Л. Макарова, И.Б. Захарова\*, Т.И. Зубкова\*, А.Я. Вуль

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

\* Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 15 мая 1998 г.)

Впервые получены кристаллические пленки фуллеренов  $C_{60}$  на кремниевых подложках, покрытых слоем естественного окисла. Размеры кристаллитов достигают одного микрона. Обнаружена повышенная стабильность пленок к атмосферному кислороду. Для получения пленок использовался модифицированный метод дискретного испарения в квазизамкнутом объеме. Отличительными особенностями метода являются квазиравновесные условия конденсации, использование высокой температуры подложки (до  $300^\circ\text{C}$ ), чередование процессов напыления и рекристаллизации в едином технологическом цикле. Метод характеризуется высокими скоростями конденсации пленок (до  $2000 \text{ \AA}/\text{min}$ ) и экономным расходом исходного материала. Проведено исследование структуры и морфологии поверхности, профиля оптических констант и профиля элементного состава пленок.

Проблема выращивания кристаллических пленок фуллеренов на кремнии представляется основной с точки зрения применения фуллеренов в электронике. Кристаллические пленки фуллеренов получали до настоящего времени методами вакуумной сублимации [1–6], сублимации в замкнутой градиентной печи [7], горячей стенки [8,9], лазерного [10] и струйного [11] осаждения, а также молекулярно-лучевой эпитаксии [12–14]. Во всех перечисленных работах кристаллические пленки были получены только на слоистых подложках с подходящим структурно-геометрическим фактором (слюда [4],  $\text{GeS}$  [12],  $\text{MoS}_2$  [14]), либо при специальной обработке подложки с большим рассогласованием решетки [13]. Формирование пленок, структура которых определяется слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, предъявляет особые требования к созданию равновесных условий конденсации, обеспечивающих рост в энергетически выгодных направлениях. При получении пленок термическим испарением в вакууме такие требования могут быть выполнены с использованием замкнутых и квазизамкнутых испарительных камер, в которых пленка конденсируется при большой упругости давления паров и малой разнице температур подложки и испарителя. В настоящее время сведения о получении фуллереновых пленок квазиравновесными методами незначительны [7–9].

Ранее был предложен новый метод конденсации фуллереновых пленок на аморфных и кристаллических подложках [15]. В настоящей работе рассмотрен наиболее сложный с точки зрения получения кристаллических пленок и в то же время практически наиболее важный случай использования неориентирующих кремниевых подложек.

## 1. Эксперимент

Пленки  $C_{60}$  были получены методом модифицированного квазизамкнутого объема (МКЗО). В качестве исходного материала использовался фуллерен  $C_{60}$  высокой

степени очистки (99.98%). Устройство испарительной камеры подробно описано в [15]. Замкнутый объем испарительной камеры образован полым кварцевым цилиндром и двумя графитовыми основаниями. Подложки располагаются вблизи верхнего основания. Испаритель, подложки и кварцевый цилиндр нагреваются вольфрамовыми печками и поддерживаются при температурах  $T$ ,  $T_s$ ,  $T_w = 0.7T$  соответственно. В качестве подложек использовался промышленный кремний КДБ-4.5 (100), покрытый естественным окислом. Структура пленок и морфология поверхности исследованы методами рентгеновской дифрактометрии на установке  $D/\text{max-B' Rigaku}$  ( $\text{CuK}_\alpha$ -линия с длиной волны  $1.54 \text{ \AA}$ ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Профиль оптических констант и элементного состава по глубине пленки получен из комбинации методов спектральной эллипсометрии и резерфордовского обратного рассеяния [16].

## 2. Результаты и обсуждение

2.1. Скорость роста пленок. Диаграмма, приведенная на рис. 1, демонстрирует основные закономерности конденсации пленок. Характерные скорости роста пленок лежат в интервале  $200\text{--}2000 \text{ \AA}/\text{min}$ . Увеличение температуры испарителя ведет к резкому возрастанию скорости роста пленок по закону  $V = V_0 \exp(-E_a/kT)$ , где  $E_a$  — энергия активации процесса конденсации пленок, которая оказалась равной  $1.9 \text{ eV}$ . Это значение близко к энергии активации зависимости давления насыщенных паров  $C_{60}$  от температуры [17], что свидетельствует о полном переносе испаряемого вещества на подложку. Увеличение температуры подложки уменьшает скорость роста, так как при высоких температурах возрастает вероятность реиспарения. Сравнение с литературными данными, приведенными в таблице, показывает, что скорости роста на несколько порядков превышают скорости, достигнутые в ранее применяемых методах ( $1\text{--}30 \text{ \AA}/\text{min}$ ).

Сравнительная характеристика параметров фуллереновых пленок, полученных различными методами

| Метод получения                            | Параметры процесса конденсации |            |                           | Параметры пленок                    |                              | Литературная ссылка |
|--|--------------------------------|------------|---------------------------|-------------------------------------|------------------------------|---------------------|
|  | $p_0$ , Торг                   | $T_s$ , °C | $V_{\text{cond}}$ , Å/min | Подложки                            | Размер кристаллитов $d$ , μm |                     |
| Вакуумная сублимация                       | $10^{-6}$                      | 20         | 5–20                      | Стекло                              | 0.01                         | [1]                 |
|  |                                |            | 15                        | Si,<br>SiO <sub>2</sub>             | 0.03<br>(аморфная)           | [2]                 |
|  | $10^{-6}$                      | 20–200     | 10                        | Слюда,<br>Si,<br>SiO <sub>2</sub>   | 0.1<br>(аморфная)            | [3]                 |
|  |                                |            | 15                        | NaCl,<br>слюда                      | 0.01<br>0.05                 | [4]                 |
|  | $10^{-6}$                      | 240        | 5                         | KI(001)                             | 0.3                          | [5]                 |
|  | $10^{-6}$                      | 20         | 20                        | Si(100)                             | 0.02                         | [6]                 |
| МЛЭ  | $10^{-9}$                      | 200        | 0.1                       | Слюда,<br>NaCl,<br>MoS <sub>2</sub> | 0.4<br>0.2<br>1              | [14]                |
|  |                                |            | 0.3–1                     | GeS(001)                            | Эпитаксиальные               | [12]                |
|  | $10^{-9}$                      | 20–200     | 0.5                       | Si(111)<br>(7 × 7)                  | 0.1                          | [13]                |
|  | $10^{-9}$                      | 200        |                           |                                     |                              |                     |
| Сублимация в замкнутой<br>градиентной печи | $6 \cdot 10^{-7}$              | 200        | 7                         | Стекло                              | 1                            | [7]                 |
|  |                                |            | 1.3                       | Слюда                               | 0.05–0.1                     | [8,9]               |
| МКЗО                                       | $10^{-7}$                      | 200–300    | 20–2000                   | Si(100)                             | 0.5–1                        | Данная работа       |

Оптимальным физико-технологическим условиям роста пленок фуллерита отвечают низкие значения пересыщения паровой фазы и значительная скорость конденсации в условиях интенсивного реиспарения.

В методах вакуумной сублимации из открытых источников конденсация ведется из молекулярного пучка кластеров при высоких пересыщениях паровой фазы ( $10^5$ – $10^7$ ); максимальная температура подложки, при которой наблюдается рост пленки, не превышает 200°C. В используемом методе МКЗО пленка конденсируется при условиях, близких к равновесным, при большой упругости давления паров и малых ( $10^2$ – $10^3$ ) пересыщениях, т.е. при малой разнице температур подложки и испарителя. При высокой температуре подложки рост пленки сопровождается интенсивным обменным взаимодействием растущего конденсата и паровой фазы с одновременной рекристаллизацией при коалесценции зародышей, отжигом дефектов, диффузией адсорбированных атомов и молекул по поверхности подложки.

Анализ спектров рентгеновской дифракции, полученных на различных подложках, показал, что при температурах конденсации до 200°C кристаллическая фаза присутствует только на пленках, полученных на ориентирующей подложке — слюде [15]. На рентгеновских дифрактограммах C<sub>60</sub> на кремнии присутствует только аморфное гало на 15–17°C, что соответствует отражению от отдельных кластеров (нижняя кривая на рис. 2, а).

Сильное взаимодействие C<sub>60</sub> с подложкой неблагоприятно с точки зрения образования эпитаксиальных слоев. При росте пленок фуллеренов на обработанных водородом поверхностях кремния наблюдается слабое взаимодействие с подложкой, и физическая абсорбция приводит к росту кристаллических пленок (111), в то время как на

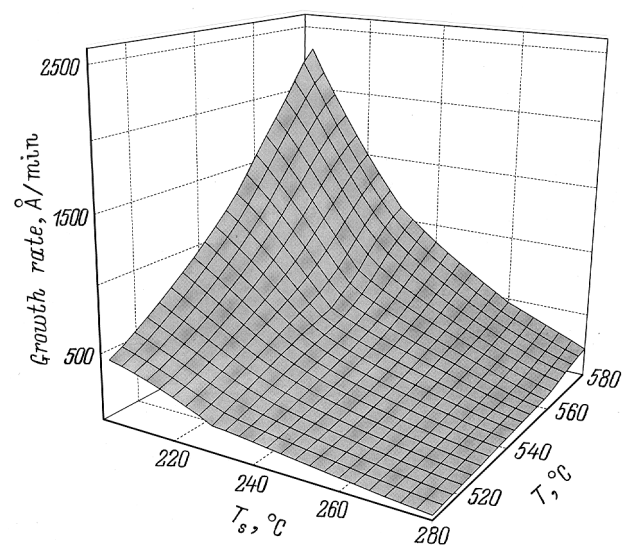
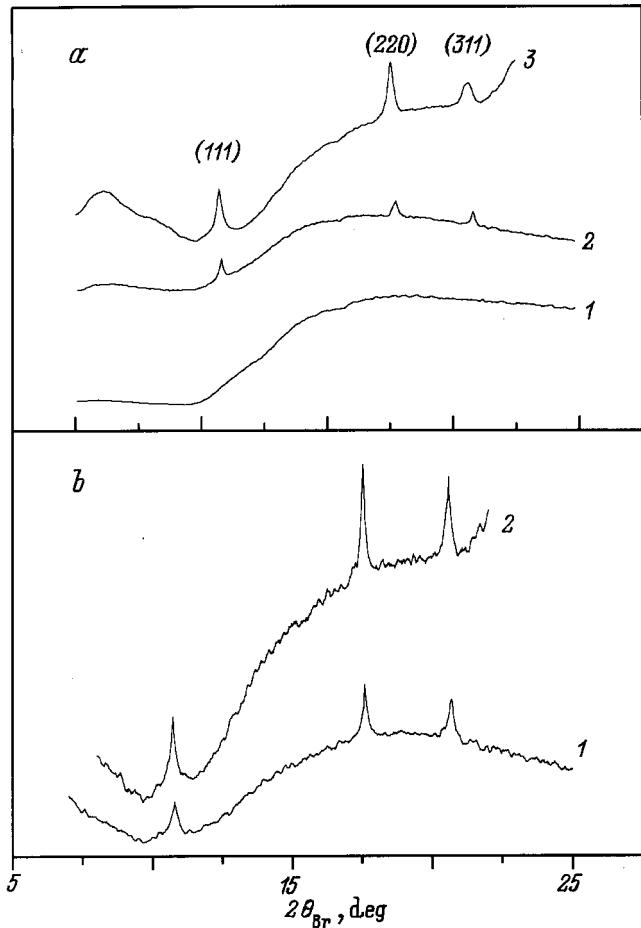


Рис. 1. Зависимость скорости конденсации пленок C<sub>60</sub> от температуры испарения  $T_s$  и конденсации  $T_c$ .



**Рис. 2.** Рентгеновские дифрактограммы пленок  $C_{60}$  на окисленном кремнии. *a*) Одностадийный процесс; температуры конденсации  $T_s$  ( $^{\circ}C$ ): 1 — 190, 2 — 230, 3 — 265; *b*) многостадийный процесс,  $T_s = 250^{\circ}C$ ; 1 — две стадии, 2 — три стадии.

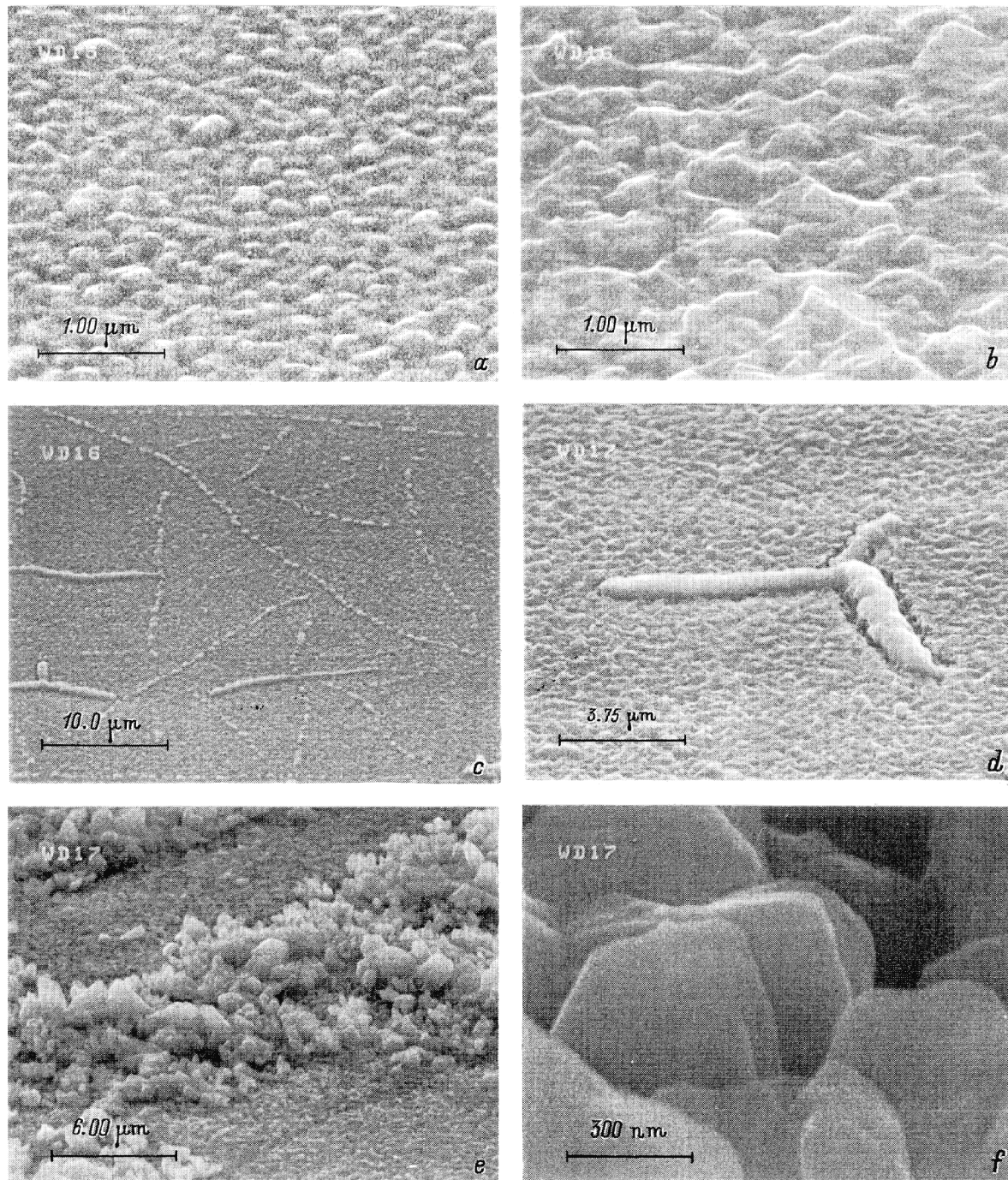
кремнии, покрытом естественным окислом, происходит химическая абсорбция, которая подавляет упорядочение первых монослоев, и в тех же условиях формируются аморфные пленки [2].

Эксперименты показали, что при увеличении температуры подложки от 200 до  $265^{\circ}C$  на подложках окисленного Si наблюдается заметное проявление кристаллической фазы фуллерита с пиками (111), (220) и (311). Эти данные подтверждаются исследованиями морфологии поверхности на РЭМ (рис. 3). На рис. 3, *a* поверхность с округлыми выделениями характерна для аморфной пленки, а на рис. 3, *b* видно присутствие поликристаллической фазы с преимущественной ориентацией (111) параллельно подложке. Необычно высокая кристалличность полученной на окисленном Si пленки связана, по-видимому, не с поверхностной диффузией кластеров, которая затруднена из-за большой молекулярной массы кластера, а с интенсивным реиспарением слабо связанных кластеров в условиях большого потока кластеров к поверхности.

2.2. Многостадийный рост пленок. Можно было ожидать, что наиболее полно преимущества квазиравновесного метода получения кристаллических пленок, связанных слабыми ван-дер-ваальсовыми силами, на подложках с большим рассогласованием решеток проявляется, если осуществлять конденсацию на подложку, уже покрытую слоем  $C_{60}$ . Такое пассивирование должно снизить влияние индуцированной решеткой подложки активных центров конденсации. Это предположение было проверено путем использования многостадийного метода, когда процессы напыления и рекристаллизации чередуются в непрерывном вакуумном цикле. На первой стадии проводится напыление подслоя  $C_{60}$  толщиной 500–600 Å на кремниевую подложку при высокой температуре конденсации  $T_s = 280 - 300^{\circ}C$ . После этого без нарушения вакуума проводится вакуумный отжиг при температуре, на 10–20 $^{\circ}C$  превышающей температуру конденсации. При этом происходит интенсивное реиспарение и рекристаллизация конденсата с образованием блоков, разделяемых хорошо видимыми на РЭМ границами, проходящими под углами 90 $^{\circ}$  и 120 $^{\circ}$  (рис. 3, *c, d*).

Вторая стадия напыления проводится уже на модифицированный первый слой  $C_{60}$  в режиме, аналогичном получению первого слоя, с последующим вакуумным отжигом для рекристаллизации второго слоя. Результаты рентгеновской дифрактометрии, представленные на рис. 2, *b*, показывают, что степень кристалличности пленки резко выросла. Электронные микрофотографии (рис. 3, *c, d*) демонстрируют появление крупнокристаллических ростовых фигур, расположенных по границам блоков. Диаметр кристаллитов при этом порядка 1  $\mu m$ , что существенно превышает известные из литературы данные (см. таблицу), протяженность нитей — до 30–50  $\mu m$ . Очевидно, что преимущественное зародышеобразование и рост кристаллитов второго слоя идет на активных границах блоков первого рекристаллизованного слоя, а при последующем термическом вакуумном отжиге второго слоя происходит автокоалесценция неравновесных кристаллитов с ростом ограниченных кристаллов большого размера, сопряженных в различные по форме ростовых фигуры. Если провести третью стадию напыления в аналогичном режиме, то центрами кристаллизации и рекристаллизации становятся уже ростовые фигуры. Это приводит к хаотическому росту ограниченных кубических кристаллов, форма которых достаточно близка к равновесной (рис. 3, *e, f*).

2.3. Содержание кислорода в пленках. Известно, что свеженанесенные фуллереновые пленки активно взаимодействуют с кислородом, что приводит к быстрому изменению их электрических и оптических характеристик [18–20]. Взаимодействие тонких пленок с кислородом сводится к интеркаляции и к физической адсорбции с образованием на поверхности кристаллитов заряженного слоя  $O_2^-$ . Очевидно, что стабильность пленок по отношению к кислороду существенно зависит от их структуры (аморфная, мелко- или крупнокристаллическая пленка), которая определяется условиями

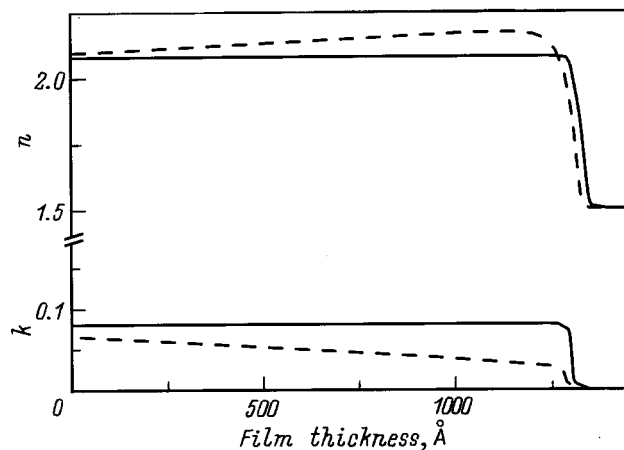


**Рис. 3.** Морфология поверхности пленок  $C_{60}$  на окисленном кремнии. *a, b* — одностадийный рост:  $T_s = 200$  (*a*) и  $265^\circ\text{C}$  (*b*); *c-f* — многостадийный рост,  $T_s = 250^\circ\text{C}$ : *c, d* — две стадии, *e, f* — три стадии.

конденсации. Известно, например [19], что крупные кристаллы фуллерита (несколько миллиметров) стабильны по отношению к кислороду, т.е. нестабильность большинства пленок связана с большой общей поверхностью кристаллитов и высокой скоростью диффузии кислорода по границам раздела.

Анализ показывает, что в большинстве работ (см. таблицу) пленки нельзя считать полученными в условиях высокого вакуума. Действительно, можно показать [21],

что при остаточном давлении  $10^{-6}$  Торр время образования адсорбированного монослоя кислорода на подложке составляет 3–4 с, а время роста монослоя  $C_{60}$  составляет 5–60 с. С учетом низких температур подложки, не способствующих десорбции кислорода, становится очевидным, что такие условия препарирования приводят, во-первых, к ухудшению условий эпитаксиального роста и, во-вторых, к конденсированию пленок, уже в значительной степени насыщенных кислородом. Об этом же сви-



**Рис. 4.** Профиль оптических констант при  $h\nu = 2.8$  eV фуллереновых пленок, полученных различными методами. Сплошная линия — МКЗО, штриховая линия — метод вакуумной сублимации.

детельствуют результаты работы [19], где показано, что давления кислорода порядка  $10^{-6}$  Torr при конденсации  $C_{60}$  приводят к образованию интеркалированных пленок с содержанием  $O_2$  0.5 at.%. Можно отметить также, что напыление большинства металлов при таких же давлениях кислорода и скорости роста  $10\text{--}100$  Å/min приводит к росту стехиометрических окислов металла [21]. Следовательно, "бескислородные" пленки можно получать либо при остаточных давлениях  $10^{-8}\text{--}10^{-9}$  Torr, либо при высоких скоростях конденсации.

Получаемые нами методом МКЗО пленки конденсируются со скоростью 5–10 монослоев  $C_{60}$  за секунду при высоких температурах, способствующих десорбции загрязнений, и имеют крупнокристаллическую структуру с размерами кристаллитов порядка  $1\ \mu\text{m}$ . Следовало ожидать, что такие пленки имеют повышенную стабильность в кислороде.

Для проверки этого предположения проведено сравнительное исследование профиля оптических констант (коэффициента преломления  $n$  и коэффициента поглощения  $k$ ) пленок, полученных методом МКЗО и обычной конденсацией из молекулярного пучка по методике [6]. Измерения проводились методом спектральной эллипсометрии в диапазоне  $1.96\text{--}2.80$  eV. Из рис. 4 видно, что общей особенностью пленок, полученных обоими методами, является наличие поверхностного слоя с относительным содержанием углерода и кислорода  $C:O = 10:1$  ( $C_{60}O_6$ ), толщиной  $150$  Å и показателем преломления  $n = 1.5$ . Данный слой формируется на воздухе за несколько минут и далее не изменяется по оптическим параметрам за несколько месяцев хранения. Пленки, полученные конденсацией из молекулярного пучка [6], оптически неоднородны, по всей глубине наблюдается градиент оптических констант. Значения  $n$  и  $k$  указывают на повышенное содержание кислорода у поверхности пленки [20].

Пленки, полученные в МКЗО при скорости конденсации  $800$  Å/min, имеют меньшую толщину поверхностного слоя, оптически однородны по остальной толщине и стабильны при хранении на воздухе в течение 6 месяцев.

Анализ пленок, полученных методом МКЗО, с помощью обратного резерфордовского рассеяния, также показал наличие поверхностного слоя со стехиометрией  $C_{60}O_6$ . Полученные из энергетических спектров обратнорассеянных ионов значения объемной концентрации атомов углерода и эллипсометрически определенное значение толщины пленки позволило рассчитать плотность пленки:  $\rho = 1.58$  g/cm<sup>3</sup>, что близко к значению  $\rho = 1.65$  g/cm<sup>3</sup> для кристаллов.

Таким образом, при взаимодействии пленки фуллерита с кислородом происходит образование поверхностного обогащенного кислородом слоя. Для сильнодефектных, мелкокристаллических и аморфных пленок диффузия кислорода по границам раздела продолжается и ведет к оптической неоднородности и нестабильности свойств пленок. В случае крупнокристаллической структурно-совершенной пленки такой слой пассивирует поверхность и препятствует дальнейшей диффузии кислорода в пленку.

Проведенные нами исследования показали возможность выращивания достаточно простым и технологичным вакуумным методом крупнокристаллических структурно-совершенных ориентированных фуллереновых пленок с уникальными размерами кристаллов, с низким содержанием кислорода, оптически однородных и стабильных. Результаты проведенных исследований значительно расширяют возможности исследования и применения пленок и структур на основе фуллеренов.

Авторы выражают благодарность И.Т. Серенкову и В.И. Сахарову за исследование образцов методом резерфордовского обратного рассеяния, Н.И. Немчуку за получение электронных микрофотографий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-02-17926), Федеральной программы "Интеграция" (проект 75) и программы "Фуллерены и атомные кластеры" (проект 98059).

## Список литературы

- [1] A.F. Hebard, R.C. Haddon, R.M. Fleming, A.R. Kortan. Appl. Phys. Lett. **59**, 17, 2109 (1991).
- [2] A.F. Hebard, O. Zhou, Q. Zhong, R.M. Fleming, R.C. Haddon. Thin Solid Films **257**, 2, 147 (1995).
- [3] A. Richter, R. Smith. Wissenschaftliche Beitrage **1**, 72 (1996).
- [4] W. Krakow, N.M. Rivera, R.A. Roy, R.S. Ruoff, J.J. Cuomo. Appl. Phys. **A56**, 185 (1993).
- [5] H. Yanagi, T. Sasaki. Appl. Phys. Lett. **65**, 10, 1222 (1994).
- [6] Ю.Ф. Бирюлин, А.Я. Вуль, И.К. Ионова, О.И. Коньков, Т.Л. Макарова, Е.И. Теруков, В.А. Шульбах. ФТТ **37**, 3124 (1995).

- [7] A.F. Hebard, T.T.M. Palstra, R.C. Haddon, R.M. Fleming. *Phys. Rev.* **B48**, 13, 9945 (1993).
- [8] J.E. Fisher, E. Werwa, P.A. Heiney. *Appl. Phys.* **A56**, 193 (1993).
- [9] T. Nguyen Mahn, H. Sitter, D. Stifter. In: *Proc. Int. Winterschool on electronic properties of novel materials* / Ed. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth. World Scientific Publ., Singapoure (1996). P. 430.
- [10] G. Meijer, D.S. Bethune. *J. Chem. Phys.* **93**, 7800 (1990).
- [11] D. Wang, G. Ke, S. Qian, W. Peng, Z. Yu. *Chin. Phys. Lett.* **12**, 717 (1995).
- [12] G. Gensterblum, L.-M. Yu. J.-J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Caudano. In: *Electronic properties of fullerenes* / Ed. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth. Springer ser. Berlin (1994). P. 195.
- [13] D.M. Chen, H. Xu, W.N. Creager, P. Burnett. *J. Vac. Sci. Technol.* **B12**, 3, 1910 (1994).
- [14] K. Tanigaki, S. Kuroshima, J. Fujita, T.W. Ebbesen. *Appl. Phys. Lett.* **63**, 17, 2351 (1993).
- [15] T.L. Makarova, N.V. Seleznev, I.B. Zakharova, T.I. Zubkova. *Mol. Mat.* **10**, 105 (1998).
- [16] Т.Л. Макарова, В.И. Сахаров, И.Т. Серенков, А.Я. Вуль. *ФТТ* **41**, 3, 000 (1999).
- [17] J. Abrefah, D.R. Olander, M. Balooch, W.J. Siekhaus. *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1313 (1992).
- [18] H. Werner, M. Wohlers, D. Bublak, J. Blöcker, R. Schlögel. *Fullerene Sci. Techn.* **1**, 457 (1993).
- [19] H. Werner, Th. Schedel-Niedrig, M. Wohlers, D. Herein, B. Herzog, R. Schlögel, M. Keil, A.M. Bradshaw, J. Kirschner. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90**, 403 (1994).
- [20] T.L. Makarova. *Mol. Mat.* **7**, 199 (1996).
- [21] L. Maissel, R. Glang. *Handbook of Thin Technology*. McGraw Hill Book Company (1970).