

©1995

## НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ОБРАЗОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВОЙ ПЛЕНКИ НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

*Ю.Ф.Бирюлин, А.Я.Вуль, И.К.Ионова, О.И.Коньков,  
Т.Л.Макарова, В.П.Мухеев, Д.А.Саксеев, Е.И.Теруков, В.А.Шульбаз*

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе Российской академии наук,  
194021, Санкт-Петербург, Россия  
(Поступила в Редакцию 11 января 1995г.  
В окончательной редакции 28 апреля 1995 г.)

Начальные стадии формирования пленки фуллерена на кремниевой подложке ориентации (100) были изучены методами эллипсометрии, электронной спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, вторично-ионной масс-спектрологии и растровой электронной микроскопии. Пленки были получены термическим испарением фуллеренов из фуллеренсодержащей сажи. Установлено, что структуру фуллереновой пленки на кремниевой подложке можно описать в рамках модели, содержащей три слоя: переходный слой на границе с кремнием, собственно фуллереновая пленка, поверхностный слой на ней. Предполагается, что обнаруженный обогащенный кислородом поверхностный слой толщиной 20 нм представляет собой продукт взаимодействия кислорода с молекулами фуллерена. Исследования процессов формирования фуллереновой пленки показали, что рост пленки начинается с образования островков размером 20–40 нм, при этом начальная стадия роста состоит в увеличении на подложке концентрации островков неизменного размера. Сформировавшаяся структура сохраняется в виде неоднородного переходного слоя на гетерогранице.

Уникальные физические свойства фуллеренов [1,2] позволяют рассматривать этот материал как перспективный для электронной техники, с чем связаны разработка технологии и исследование электрических и фотоэлектрических свойств пленочных структур на основе фуллеренов [3–5]. Поскольку современная электроника в значительной степени является кремниевой, то естественно желание разработать технологию получения пленок фуллеренов на кремниевой подложке. Первыми шагами на этом пути являются изучение начальных стадий роста фуллереновой пленки на кремнии и исследование структуры границы раздела кремниевая подложка–пленка. Этим вопросам посвящена данная работа, предварительное сообщение о результатах которой было сделано в [6].

Фуллереновые пленки были приготовлены методом сублимации ( $T = 650^\circ\text{C}$ ) из фуллеренсодержащей сажи, полученной по способу [7]. Для получения пленок  $1\text{ см}^3$  сажи с содержанием фуллеренов около 10% помещался в замкнутую металлическую ячейку, имеющую сопло диаметром 2 мм. Кремниевая пластина ориентации (100) диаметром

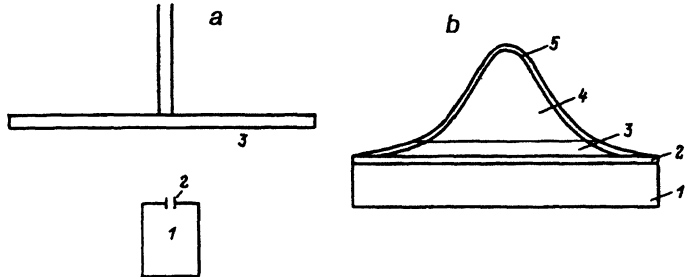


Рис. 1. а) Схема экспериментальной установки: 1 — ячейка-источник с фуллеренсодержащей сажей, 2 — сопло источника, 3 — кремниевая подложка. б) Модель фуллереновой пленки на кремниевой подложке: 1 — кремниевая подложка, 2 — слой двуоксида кремния, 3 — переходный слой, 4 — фуллереновый слой, 5 — поверхностный слой.

76 нм находилась на расстоянии 30 нм от сопла и поддерживалась при температуре  $130^\circ\text{C}$ . Такая конфигурация установки (рис. 1, а) позволила получить пленки с толщиной, плавно изменяющейся от 1000 нм в центре до 20 нм на периферии (рис. 1, б).

Перед нанесением пленки фуллерена с поверхности кремния удалялся слой естественного окисла и выращивался пассивирующий слой термического окисла толщиной 2–3 нм со строго контролируруемыми параметрами по методике [8].

Спектры инфракрасного поглощения полученных структур содержали характерные для фуллерена  $\text{C}_{60}$  четкие линии в области  $1429$ ,  $1179$ ,  $572$  и  $523\text{ см}^{-1}$ , а также слабые линии при  $535$  и  $565\text{ см}^{-1}$ , указывающие на примесь  $\text{C}_{70}$ .

Толщина пленки и ее однородность по глубине определялись эллипсометрическим методом. С этой целью были измерены и проанализированы зависимости эллипсометрических параметров от координаты образца, отражающие изменение относительного коэффициента отражения с ростом толщины пленки. Математическая обработка результатов показала, что пленки хорошо описываются трехслойной моделью, включающей однородную фуллереновую пленку, переходный слой на границе с кремниевой подложкой толщиной около 30 нм и поверхностный слой толщиной 20 нм. Оптические свойства (показатель преломления  $n$  и коэффициент экстинкции  $k$ ) кремниевой подложки и толщина окисла на ее поверхности были определены до начала эксперимента.

Значения комплексного показателя преломления всех слоев структуры в видимом интервале спектра приведены в таблице. Отметим основные особенности.

1) Оптические функции собственно фуллереновой пленки находятся в хорошем согласии с уже известными [9–11].

2) На поверхности фуллерена обнаружен слой, обладающий резким оптическим контрастом по сравнению с остальным объемом фуллереновой пленки. Показатель преломления этого слоя (см. таблицу) существенно меньше показателя преломления самой пленки, что характерно для окислов полупроводников и металлов, но, с другой стороны, совпадает с независимо измеренными нами значениями показателя преломления аморфного углерода (при разных технологиях от 1.44 до 1.56 для  $h\nu = 1.96\text{ eV}$ ).

Показатель преломления  $n$  и коэффициент экстинкции  $k$  слоев, входящих в структуру «фуллереновая пленка на кремниевой подложке»

$\lambda, \text{nm}$	$h\nu, \text{eV}$	Si		SiO <sub>2</sub>	L <sub>f</sub>		L <sub>t</sub>		L <sub>s</sub>
		$n$	$k$	$n$	$n$	$k$	$n$	$k$	$n$
632.8	1.958	3.868	0.023	1.464	2.13	0.05	2.83	0.05	1.44
514.4	2.407	4.205	0.065	1.465	2.39	0.25	2.92	0.30	1.47
496.5	2.497	4.304	0.077	1.466	2.38	0.31	2.94	0.38	1.48
488.0	2.540	4.357	0.083	1.466	2.37	0.33	2.95	0.45	1.48
476.5	2.601	4.429	0.094	1.467	2.36	0.34	2.97	0.51	1.49

Примечание. L<sub>f</sub> — фуллереновая пленка с содержанием C<sub>60</sub>/C<sub>70</sub> = 7:1; L<sub>t</sub> — переходный слой между пленкой и подложкой; L<sub>s</sub> — поверхностный слой на внешней границе пленки.

3) Сплошная фуллереновая пленка отделена от подложки переходным слоем, толщина которого составляет около 30 нм, что на порядок превышает толщину окисла на кремнии.

Для ответа на вопрос о том, что представляют собой выявленные эллипсометрическим методом три вышеуказанных слоя (переходный, собственно фуллереновый и поверхностный), мы обратились к методам электронной оже-спектроскопии (ЭОС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), вторичной ионной масс-спектроскопии (ВИМС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ).

В центральной части образца, где общая толщина слоя была максимальной, с помощью ионного травления был снят оже-профиль структуры. Химический состав пленки по глубине определялся по изменению амплитуд пяти линий оже-спектра: углерода, кислорода, кремния, окиси кремния (две линии). Результаты этого исследования подтвердили применимость модели трехслойной фуллереновой пленки (рис. 2). В поверхностном слое, толщина которого по данным ЭОС также соста-

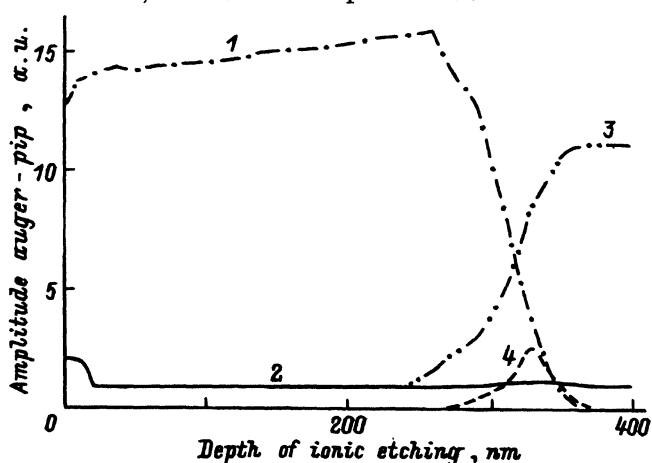


Рис. 2. Профиль распределения амплитуд оже-пиков по глубине травления пленки для следующих веществ.

1 — углерод, 2 — кислород, 3 — кремний, 4 — двуокись кремния.

влет 20 nm, обнаружены только углерод и кислород. Фуллереновая пленка по элементному составу представляет собой углерод с незначительным (доли процента) содержанием кислорода. В области гетерограницы содержание углерода постепенно падает до нуля и соответственно возрастает содержание кремния и окиси кремния.

Исследование образцов методом ВИМС, более чувствительным к элементному составу, не выявило наличия каких-либо примесей, кроме следов азота.

РЭМ скола образца во вторичных электронах также показала наличие трех разноконтрастных слоев фуллереновой пленки, совпадающих по масштабу толщин с определенными ранее параметрами.

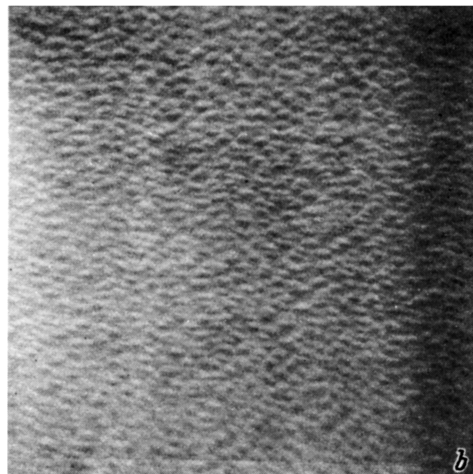
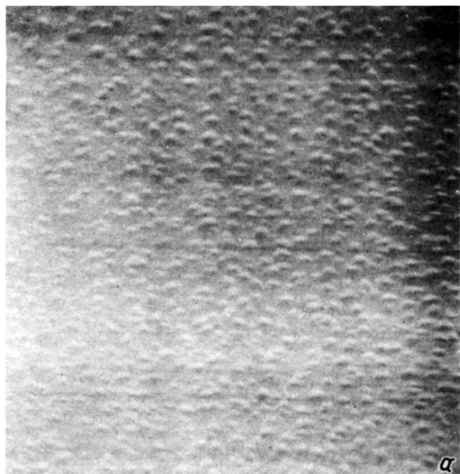
Поверхностный анализ образцов методами ЭОС и РФЭС (глубина анализа около 5 nm) показал присутствие кислорода в верхних слоях пленки независимо от толщины слоя фуллерена, при этом количественная обработка спектров РФЭС указывает на то, что его содержание составляет 4 at.%. Аналогичные измерения, проведенные после кратковременного термического (до 200 °C) прогрева образца в высоком вакууме, не выявили содержания кислорода в верхнем слое. Последующая экспозиция в кислороде в течение 21 h при давлении 1 mm Hg (полная экспозиция  $7.5 \cdot 10^4$  Torr · s) ранее прогретого образца привела к восстановлению содержания кислорода в поверхностном слое в том же количестве.

Результаты данного эксперимента наиболее естественно трактовать как абсорбцию и десорбцию кислорода. Однако следует отметить, что это входит в противоречие со следующими экспериментальными фактами: 1) образующаяся при взаимодействии с кислородом поверхностная область детектируется методами эллипсометрии и электронной микроскопии как оптически контрастный слой; 2) толщина этого слоя, составляющая 20 nm, относительное содержание кислорода на уровне 4 at.% и показатель преломления (см. таблицу) стабильны как во времени, так и от образца к образцу, что обычно свойственно поверхностным оксидным соединениям; 3) толщина фуллереновой пленки, измеренная эллипсометрическим методом после прогрева и экспозиции в кислороде, уменьшилась на 15 nm.

Таким образом, есть основания полагать, что атмосферный кислород реагирует с молекулами фуллерена с образованием химических соединений, легко удаляющихся с поверхности при нагревании. При повторной экспозиции слой образуется из новых молекул и пассивирует поверхность, препятствуя дальнейшему окислению. Вопрос о химическом составе слоя требует дальнейшего изучения.

Переходный слой на границе с подложкой в значительной мере формируется на начальных стадиях образования фуллереновой пленки, и именно эти стадии стали объектом дальнейшего изучения. Фотографии с увеличением в 10 000 раз, иллюстрирующие изменение рельефа поверхности по мере возрастания толщины пленки, приведены на рис. 3, а-с.

Рис. 3, а показывает, что рост фуллереновой пленки начинается с появления островков с линейными размерами 20–40 nm, существенно отстоящих друг от друга. В расположении островков наблюдается регулярная структура, что, вероятнее всего, обусловлено влиянием кристаллографической ориентации подложки. С увеличением толщины пленки (рис. 3, б) происходит зарастивание поверхности подложки



**Рис. 3.** Изображение пленки фуллера на кремниевой подложке (100) в растровом электронном микроскопе (РЭМ) при различных толщинах.

$t$  (nm):  $a$  — 20,  $b$  — 60,  $c$  — 430. Фотографии получены на РЭМ «Stereoscan S4-10» во вторичных электронах. Угол падения электронного луча к поверхности образца составлял  $60^\circ$ .

островками такого же размера с образованием протяженных квазилинейных структур, и при интегральной толщине слоя около 80 нм пленка становится сплошной. При дальнейшем росте пленки шероховатость рельефа поверхности уменьшается (рис. 3,  $c$ ).

Как уже упоминалось, эллипсометрические исследования указывают на существование протяженного переходного слоя между подложкой и собственно фуллереновой пленкой. Специально предпринятый анализ переходного слоя в сопоставлении с образцами монокристаллического карбида кремния методами ЭОС и РФЭС показал, что карбид кремния в данных условиях не образуется. По-видимому, следует допустить, что на границе с подложкой сохраняется сформировавшаяся на ранних стадиях островковая структура, детектируемая при эллипсометрических измерениях как оптически контрастный слой.

Таким образом, исследования процессов формирования фуллереновой пленки на кремниевой подложке ориентации (100) показали, что рост пленки начинается с образования островков размером 20–40 нм. Начальная стадия роста состоит в увеличении концентрации островков неизменного размера на подложке. Начало роста сплошной фуллереновой пленки, характеризуемой иными, чем у переходного слоя,

оптических константами, происходит после смыкания островков. Наблюдение островковой структуры переходного слоя наблюдается даже при значительной (400 nm) толщине пленки. При взаимодействии с атмосферным кислородом на поверхности фуллереновой пленки за несколько минут образуется слой толщиной 20 nm, параметры которого во времени не меняются.

Авторы благодарны А.Е.Алексенскому за весьма полезные обсуждения.

Работа выполнена в рамках Межотраслевой научно-технической программы России «Фуллерены и атомные кластеры».

### Список литературы

- [1] Елецкий А.В., Смирнов Б.М. УФН **163**, 2, 33 (1993).
- [2] Козырев С.В., Роткин В.В. ФТП **27**, 9, 1409 (1993).
- [3] Hamed A., Sun Y.Y., Tao Y.K., Meng R.L., Hog P.H. Phys. Rev. **B47**, 10873 (1993).
- [4] Lee C.H., Moses G.Yu.D., Heeger A.J. Appl. Phys. Lett. **65**, 6, 664 (1994).
- [5] Koenenkamp R., Erxmeyer J., Weidinger A. Appl. Phys. Lett. **65**, 6, 758 (1994).
- [6] Makarova T.L., Biryulin Yu.F., Vul' A.Ya., Konkov O.I. Proc. of the Symposium on recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials. 18th Meeting of the Electrochemical Society. San Francisco (May 22-27 1994). P. 1670.
- [7] Kraetschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. Nature **347**, 354 (1990).
- [8] Вуль А.Я., Макарова Т.Л., Осипов В.Ю., Зинчик Ю.С., Бойцов С.И. ФТП **26**, 1, 111 (1992).
- [9] Ren S.L., Wang Y., Rao A.M., Mcrae E., Holden J.M., Hager T., Kai-An Wang, Wen-Tse Lee, Ni H.F., Selegue J., Eklund P.C. Appl. Phys. Lett. **59**, 2678 (1991).
- [10] Kelly M.K., Etchegoin P., Fuchs D., Kraetschmer W., Fostiropoulos K. Phys. Rev. **B46**, 8, 4963 (1992).
- [11] Patrini M., Marabelli F., Guizzetti G., Manfredini M., Castoldi C., Milani P. Proc. of the Symposium on recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials. 18th Meeting of the Electrochemical Society. San Francisco (May 22-27 1994). P. 632.