

Влияние нанослоев висмута на ориентированный рост фуллерена C_{60} на аморфных подложках

© В.Е. Пуха, В.В. Варганов, И.Ф. Михайлов, А.Н. Дроздов

Национальный технический университет „Харьковский политехнический институт“,
61002 Харьков, Украина

E-mail: puch@kpi.kharkov.ua

(Поступила в Редакцию 5 ноября 2003 г.)

Изучено влияние подслоя висмута с эффективной толщиной от 0.5 до 4 nm на структуру пленок фуллерена C_{60} , выращенных методом квазизамкнутого объема на аморфных подложках (кремний, покрытый слоем естественного окисла, стекло). Методом рентгеноструктурного анализа фуллереновых пленок выявлена немонотонная зависимость соотношения интенсивностей пиков (220) и (111) от толщины подслоя. В интервале толщин подслоя висмута 0.5–2 nm в пленках фуллерена обнаружена текстура зарождения с осью (110), а средний размер кристаллов составил $\sim 20 \mu\text{m}$. Совершенство текстуры может быть повышено путем изменения температурного режима роста фуллерена.

Работа выполнена в рамках бюджетной Научно-исследовательской программы Украины по теме M5462 „Фуллереновые композиции, формирующиеся из потоков частиц компонентов повышенной энергии“.

1. Введение

Получение ориентированных пленок фуллерена C_{60} на традиционных для электроники подложках (кремний, германий, арсенид галлия) открывает перспективы использования фуллерена C_{60} в нанотехнологиях. Пленки C_{60} с высоким совершенством текстуры были получены только на слоистых подложках с подходящим структурно-геометрическим фактором, например на слюде [1–3]. Использование метода квазизамкнутого объема (КЗО) позволило получить в пленках фуллерена C_{60} высокосовершенную текстуру (111) на подложках из слюды. Характерная полуширина кривой качания отражений (111) пленки составляла $0.25\text{--}0.5^\circ$, а значение пикового коэффициента отражения излучения FeK_α достигало 12% и было близко к теоретическому значению для фуллеренов [3]. При выращивании пленок на аморфных подложках лишь авторам [1] удалось получить пленку фуллерена с текстурой (111), однако размер зерен не превышал нескольких микрон.

Для получения текстурированных пленок на неориентированных подложках на поверхность часто наносят подслоем поверхностно-активных веществ (сурфактантов), например висмута, сурьмы, мышьяка и т.д. Известна реализация в пленках фуллерена C_{60} текстуры (111) при размере зерен в несколько микрон благодаря наличию подслоя сурьмы толщиной 0.5 nm [4]. В качестве сурфактанта для фуллереновых пленок более предпочтителен висмут, имеющий больший атомный радиус и, следовательно, меньший коэффициент диффузии в фуллерит и подложку. Согласно [5], на начальной стадии роста висмута наблюдается объединение димеров Bi_2 в линейные цепочки, которые должны способствовать формированию текстуры зарождения в пленках C_{60} .

В настоящей работе рассмотрено влияние нанослоев висмута на совершенство текстуры и размер зерен

пленок фуллерена C_{60} , выращенных на стекле и естественном аморфном окисле, покрывающем монокремний (100).

2. Методика эксперимента

Пленки фуллерена C_{60} на наноподслое висмута получены методом КЗО. Испарительная камера представляла собой кварцевую трубу, ограниченную с торцов двумя графитовыми основаниями. Подложки располагались вблизи верхнего основания, а на нижнем была размещена испарительная система. Эта система состояла из графитового тигля, закрытого графитовой крышкой с калиброванными отверстиями, и канала для паров висмута, к которому подводилась молибденовая испарительная ячейка, загруженная металлическим висмутом. При отводе ячейки канал в нижнем основании испарительной камеры перекрывался прогреваемой шторкой. Нагрев тигля испарителя, кварцевых стенок испарительной камеры, испарительной ячейки и подложек осуществлялся внешними вольфрамовыми нагревателями. Откачная система на основе гетероионного насоса типа „Орбитрон“ обеспечивала базовое давление в откачиваемом объеме не хуже 10^{-5} Pa. Выращивание пленок C_{60} производилось при давлении остаточных газов не более $5 \cdot 10^{-4}$ Pa.

В качестве подложек использовались покровные стекла и пластины монокремния (100), покрытые естественным аморфным окислом. Подложки промывались в дистиллированной воде, ацетоне и n-гексане. Перед нанесением подслоя висмута они прогревались в вакууме до температуры 673 K. В качестве исходных материалов для испарения использовались фуллерен C_{60} чистотой не менее 99.98% и висмут чистотой не менее 99.99%. Подслоем наноразмерной толщины наносился при температуре подложки $T_s = 400$ K при полном его выпаривании из испарительной ячейки, которая находилась под каналом для подвода паров висмута. Толщина

подслоя висмута задавалась путем изменения загрузки испарительной ячейки. После нанесения этого подслоя температура подложки повышалась до 550–560 К (что превышает температуру плавления висмута), и на подложку наращивалась пленка фуллерена толщиной от 15 до 100 нм.

Эффективная толщина слоев висмута определялась по интенсивности аналитической линии BiL_{α} в спектре рентгеновской флуоресценции на спектрометре „Спрут 2“. Совершенство текстуры анализировалось с помощью соотношения пиковых интенсивностей отражений (220) и (111). Рентгеносъемки по схеме $\theta-2\theta$ производились на дифрактометре ДРОН-3М при излучении CuK_{α} , монохроматизированном в дифрагированном пучке отражением от грани (002) графита.

3. Результаты и их обсуждение

Поскольку коэффициент конденсации висмута при температуре выше комнатной отличается от единицы [6], была построена экспериментальная зависимость эффективной толщины подслоя от температуры подложки при одинаковой загрузке испарительной ячейки висмута и одинаковом режиме испарения (рис. 1). Эта толщина резко падает начиная с температуры 400 К, так что при 450 К коэффициент конденсации уже весьма близок к нулю и не превышает 1%. В интервале температур 400–450 К при увеличении температуры на один градус коэффициент конденсации уменьшается приблизительно на 1%, и поэтому для строгой дозировки подслоя требуется чрезвычайно точная стабилизация температуры. Таким образом, наиболее высокая температура подложки, при которой коэффициент конденсации не слишком сильно зависит от температуры, составляет 400 К. При этой температуре толщина подслоя определяется загрузкой испарительной ячейки и может быть строго дозирована по ее массе.

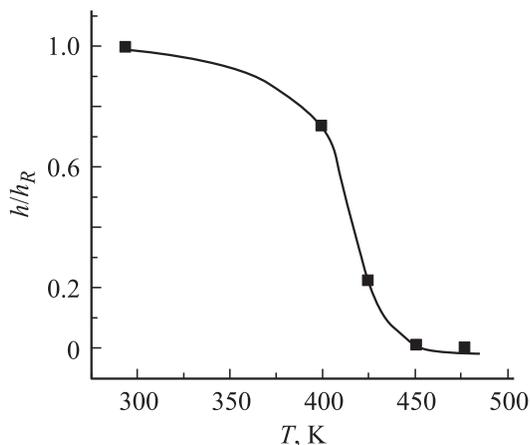


Рис. 1. Зависимость эффективной толщины подслоя висмута от температуры подложки. h — эффективная толщина подслоя висмута, h_R — толщина подслоя висмута, осажденного на подложку при 273 К.

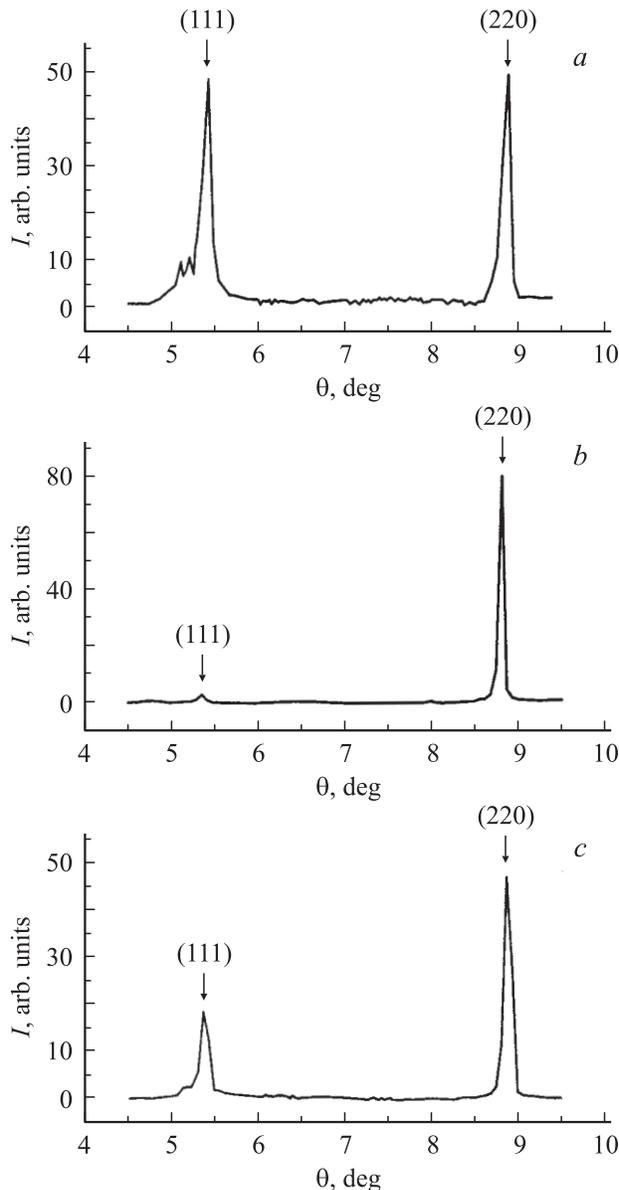


Рис. 2. Изменение интенсивностей дифракционных линий (111) и (220) пленок фуллерена C_{60} , выращенных на подслое висмута разной толщины h . h , нм: a — 0, b — 0.5, c — 1.5.

Рентгенодифракционный анализ пленок фуллерена, выращенных на висмутовом подслое толщины, выявляет различие в соотношении пиковых интенсивностей отражений (220) и (111) (рис. 2). В отсутствие подслоя это соотношение близко к единице, что характерно для нетекстурированного поликристалла (рис. 2, a). Появление подслоя нанометровой толщины приводит к резкому увеличению этого соотношения до 20–30 (рис. 2, b), что свидетельствует о формировании текстуры зарождения с осью $\langle 110 \rangle$. Причем эта текстура наблюдается как на кремниевых, так и на стеклянных подложках. Текстура существует только в ограниченном диапазоне толщин подслоя висмута (от 0.5 до 2 нм) и при его утолщении

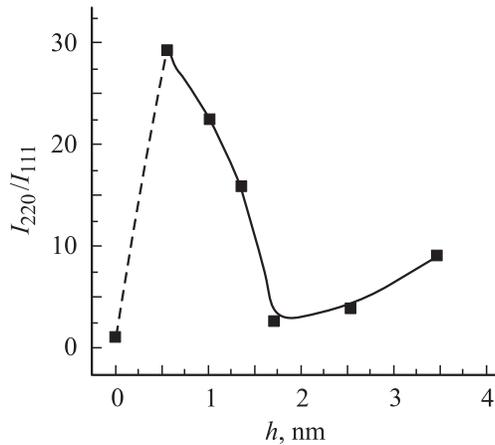


Рис. 3. Немонотонная зависимость соотношения интенсивностей пиков фуллерена (220) и (111) от толщины подслоя висмута.

практически исчезает (рис. 2, *c*). Весьма важно, что в указанном диапазоне совершенство текстуры может быть повышено путем изменения температурного режима роста фуллерена (до $I_{220}/I_{111} = 120$), а за пределами диапазона получить заметную текстуру не удастся (рис. 3). Полуширина текстурного максимума (110) может быть уменьшена до нескольких градусов, что свидетельствует о возможности автоэпитаксии фуллерена C_{60} на аморфных подложках.

Рост фуллереновой пленки происходил при температурах, превышающих температуру плавления висмута, так что ориентированный рост C_{60} не связан с кристаллической структурой подслоя. Кристаллографические грани типа (110) для ГЦК-решетки фуллерена не являются габитусными, поэтому спонтанное появление такой текстуры маловероятно. Механизм образования текстуры зарождения может быть связан с формированием нанонитей из димеров висмута. В случае малых толщин подслоя димеры и нанонити из висмута занимают лишь часть свободной поверхности подложки (в первую очередь на дефектных участках с разорванными связями). При осаждении фуллерена C_{60} в условиях КЗО, когда процесс обратного испарения с подложки сравним по скорости с процессом конденсации фуллерена, на начальном периоде роста пленки возможно преимущественное осаждение молекул C_{60} вдоль нанонитей из висмута. Цепочки молекул C_{60} , расположенные вдоль нанонитей висмута, могут служить основой для формирования плотноупакованных направлений [110] будущего кристалла фуллерита. При увеличении толщины подслоя происходит коалесценция висмутового подслоя в островки, основная часть молекул C_{60} конденсируется на жидких каплях висмута и аморфной поверхности подложки, на которой отсутствует нанорельеф в виде висмутовых нитей и димеров, и поэтому текстура не формируется.

Нанесение наноподслоя висмута привело также к увеличению среднего размера кристаллитов в пленке фуллерена до $20 \mu\text{m}$. На поверхности подложки наблюдались кристаллы размером около $100 \mu\text{m}$, которые занимали несколько процентов площади, в то время как в пленках, осажденных на поверхности подложки без подслоя висмута, размер кристаллитов не превышал $1 \mu\text{m}$. Такое укрупнение зерен связано, по-видимому, с концентрацией висмута в первую очередь на дефектных областях подложки и дезактивацией разорванных связей на ее поверхности. Таким образом, происходит уменьшение количества центров зарождения и повышается диффузия фуллерена по поверхности подложки, что приводит к укрупнению зерен и повышению степени совершенства растущих пленок.

4. Заключение

Наиболее вероятной причиной роста пленок фуллерена с ориентацией (110) следует признать формирование на аморфной поверхности подложки упорядоченных висмутовых наноструктур. Укрупнение зерна фуллерита связано с дезактивацией разорванных связей аморфного окисла кремния адсорбированным висмутом, а следовательно, с уменьшением числа центров зарождения и усилением поверхностных диффузионных процессов.

Список литературы

- [1] Т.Л. Макарова, И.Б. Захарова, Т.И. Зубкова, А.Я. Вуль. ФТТ **41**, 2, 354 (1999).
- [2] V.A. Dudkin, A.S. Vus, V.E. Pukha, E. Zubarev, O. Vovk. Mol. Cryst. Liq. Cryst. **361**, 245 (2001).
- [3] I.F. Mikhailov, V.E. Pukha, O.V. Sobol, V.V. Varganov. Functional Mater. **10**, 2, 266 (2003).
- [4] J.G. Hou, Wentao Xu, Wang Haiqian, Yang Li. J. Appl. Phys. **84**, 5 (1998).
- [5] M. Naitoh, H. Shimaya, S. Nishigaki, N. Oishi, F. Shoji. Surf. Sci. **377–379**, 899 (1997).
- [6] Л.Майселл, Р. Глэнг. Технология тонких пленок. Справочник / Пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. Сов. радио, М. (1977). Т. 1. 664 с.