

Взаимодействие фуллерена с монокристаллическим кремнием

© О.М. Сресели[†], И.Б. Захарова*, С.П. Вуль, Т.Л. Макарова, Л.В. Шаронова, Л.В. Беляков, Д.Н. Горячев

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

* Санкт-Петербургский государственный политехнический университет,
195256 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 15 марта 2005 г. Принята к печати 29 марта 2005 г.)

Исследовались оптические свойства слоев фуллерена C_{60} на кремниевой подложке до и после восстанавливающего отжига при $900\text{--}1050^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода с целью обнаружить образование кластеров карбида кремния. На основании спектров комбинационного рассеяния, инфракрасного поглощения, время-разрешенной фотолюминесценции и эллипсометрических измерений показано, что в пределах чувствительности использованных методик кластеры SiC не обнаружены. Слой после отжига представляет собой пористую наводороженную пленку разупорядоченного графита, возможно с небольшим количеством молекул фуллерена.

1. Введение

Микроминиатюризация современных приборов привела не только к ускоренному развитию нанотехнологий полупроводниковых материалов, но и к широким исследованиям и поиску соответствующих наноматериалов. Особый интерес при этом вызывает у ученых углерод во всех его модификациях — от нанодисперсного алмаза до углеродных нанотрубок [1,2].

Многочисленные, недавно открытые модификации углерода — фуллерены разного состава, нанотрубки, однослойные и многослойные, фуллериты и иные углеродные нанобразования — находят применение в нанотехнологии и в разработках новых приборов.

При наличии мощной кремниевой индустрии естественным представляется конструирование наноприборов на подложках из кремния, что делает актуальными исследования взаимодействия углерода вообще и фуллеренов, в частности, с кремниевой подложкой в различных условиях.

В настоящей работе исследовались свойства гетерограницы фуллерен–монокристаллический полированный кремний до и после отжига в атмосфере водорода при температурах $900\text{--}1000^\circ\text{C}$. Цель работы заключалась в обнаружении возможного образования кластеров карбида кремния SiC при таких достаточно низких температурах, что уже не один год дискутируется в литературе [3–5].

2. Методика эксперимента

Слой фуллерена C_{60} наносился в вакууме на полированную поверхность кремния КДБ-10 с кристаллографической ориентацией (100) методом горячей стенки при температуре подложки порядка $500\text{--}600^\circ\text{C}$ [6,7]. Толщина слоев составляла $\sim 0.2\text{--}0.6$ мкм, поверхность зеркальная, у тонких слоев — интерференционно окрашенная в зеленый или красный цвета побежалости.

Часть таких образцов отжигалась в атмосфере водорода при $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ в течение 30–40 мин (применялся медленный нагрев и естественное остывание в печи в атмосфере водорода). Образцы были закрыты кремниевыми „крышками“ для уменьшения возможной возгонки фуллереновой пленки.

Исследовались время-разрешенные спектры фотолюминесценции (ФЛ), рамановские спектры; эллипсометрически определялись показатель преломления и толщина пленок фуллерена, методом фурье-спектроскопии были сняты спектры пропускания в далекой инфракрасной (ИК) области.

Время-разрешенные спектры фотолюминесценции (ФЛ) исходных и отожженных слоев фуллерена на кремнии исследовались на компьютеризированной установке на основе импульсного ультрафиолетового лазера ИЛГИ-503 (длина волны излучения $\lambda = 337$ нм, длительность импульса 10 нс, частота повторения 100 Гц, энергия в импульсе 3 мкДж). В установку также входил монохроматор МДР-2, фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79, преобразователь В9-5.

Спектры комбинационного рассеяния (micro-Raman) снимались на решеточном спектрометре Renishaw 1000, снабженном щелевым фильтром для устранения релеевских линий и охлаждаемым ПЗС-приемником. Использовалась линия 514.5 нм аргонового лазера 163С; разрешение прибора составляет около 2 см^{-1} . Мощность лазера была ослаблена с помощью фильтров до значений менее чем 0.5 Вт/см^2 . Выбор низкой мощности обусловлен необходимостью избежать фотоиндуцированных изменений в фуллереновых пленках и разогрева образцов.

Оптические постоянные слоев (комплексный показатель преломления $N = n - ik$, где n — показатель преломления (действительный), k — коэффициент экстинкции (показатель поглощения)) и толщины слоев d определялись методом нуль-эллипсометрии с использованием лазерного эллипсометра ЛЭФ-3М. Источником излучения служил He-Ne-лазер, длина волны излучения 6328 \AA . Измерения проводились при разных углах падения светового луча $\varphi = 50\text{--}70^\circ$. Анализ осуще-

[†] E-mail: olga.sreseli@mail.ioffe.ru

ствлялся в модели однородного слоя на подложке с известными оптическими параметрами (для Si $n = 3.882$, $k = 0.02$): решалась прямая задача эллипсометрии — рассчитывались эллипсометрические углы Ψ и Δ при заданных варьируемых параметрах слоя n , k , d , и определялись значения, при которых расчет наилучшим образом соответствовал экспериментальным Ψ и Δ [8].

Спектры пропускания в инфракрасной области снимались на FTIR-спектрометре ЛАФС-01 в диапазоне $450\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ без откачки рабочего объема, спектральное разрешение составляло 4 см^{-1} .

3. Результаты

3.1. Слои фуллера до отжига в водороде

Слои обладают фотолюминесценцией в красной и ближней инфракрасной областях спектра с малыми временами рекомбинации (порядка наносекунд). На спектральных зависимостях ФЛ (рис. 1, кривая 1) виден максимум шириной $\sim 100\text{ нм}$, соответствующий эмиссии из фуллереновой пленки (см., например, [9]).

Рамановские спектры неотожженных образцов (рис. 2, кривая 1) характеризуются интенсивной узкой линией, отстоящей на 1467 см^{-1} от линии возбуждения и типичной для фуллера C_{60} [10], а также двумя сателлитами — на $1423\text{--}1424$ и $1571\text{--}1573\text{ см}^{-1}$.

Осажденные слои фуллера до отжига в водородной атмосфере по данным эллипсометрических измерений обладают показателем преломления $n = 2.0\text{--}2.2$, $k \approx 0.04$, что соответствует известным из литературы данным для фуллера C_{60} ($2.0\text{--}2.1$) [11], а несколько большее значение n позволяет предположить наличие некоторого количества разрушенных молекул фуллера, например, в виде графита.

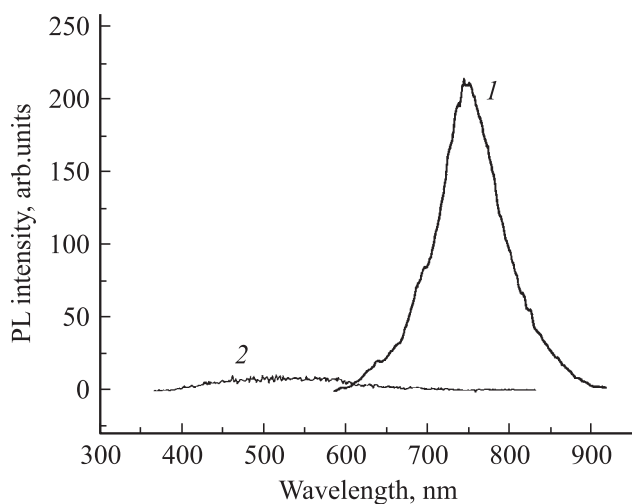


Рис. 1. Спектральные кривые фотолюминесценции слоев фуллера C_{60} на кремнии: 1 — до отжига, 2 — после восстановительного отжига.

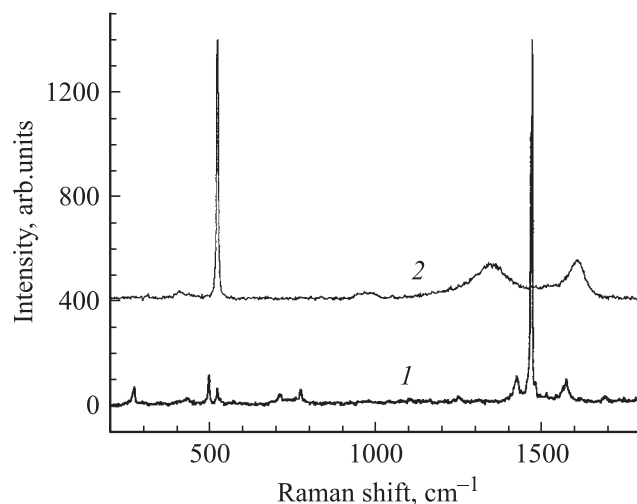


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния слоев фуллера C_{60} на кремнии: 1 — до отжига, 2 — после восстановительного отжига.

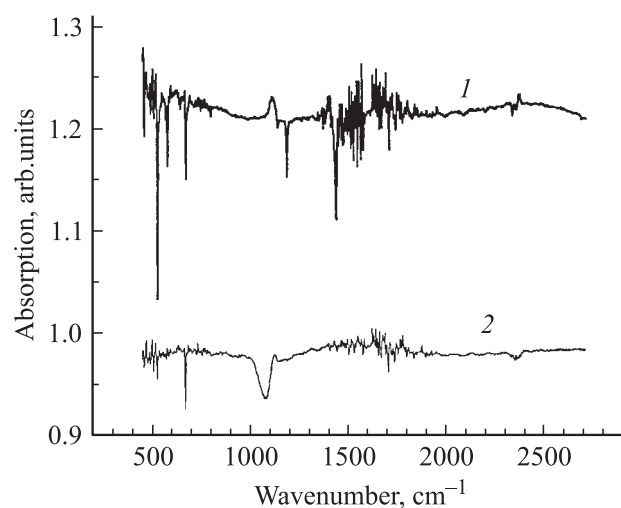


Рис. 3. FTIR-спектры слоев фуллера C_{60} на кремнии: 1 — до отжига, 2 — после восстановительного отжига.

FTIR-спектры (рис. 3, кривая 1) демонстрируют узкие линии поглощения на характерных для C_{60} частотах: $\sim 530, 575, 1184$ и 1430 см^{-1} [12]. В спектрах присутствуют также линии 668 и 1575 см^{-1} , типичные скорее для графита (или аморфного углерода). Это также может свидетельствовать о наличии в слоях некоторого количества нарушенных молекул фуллера, возможно, расколотых при вакуумном испарении. Спектры некоторых образцов демонстрируют линию 1700 см^{-1} , обычно приписываемую карбоксильной группе. Данный факт может быть связан с адсорбцией воды при хранении образцов на воздухе.

Таким образом, нанесенные на поверхность полированного кремния слои фуллера C_{60} обладают характерными для фуллера оптическими свойствами и достаточно однородны по составу.

3.2. Слои фуллерена после отжига в атмосфере водорода

После отжига оптические свойства образцов значительно меняются.

На спектре ФЛ образцов пропадает полоса, связанная с излучением фуллерена (рис. 1, кривая 2).

Рамановские спектры после отжига представлены на рис. 2 (кривая 2). В этих спектрах отсутствует линия фуллерена на 1467 см^{-1} , но очень ярко проявляется полоса, связанная с оптическим фоном в кристаллическом кремнии — 521 см^{-1} , и наблюдаются две широкие полосы с максимумами на 1345 и 1604 см^{-1} . Интенсивная линия от подложки — кристаллического кремния — подтверждает данные об утоньшении слоя, а отсутствие линии 1467 см^{-1} — о распаде или испарении большей части молекул фуллерена при отжиге. Состав оставшейся пленки помогают определить линии 1345 и 1604 см^{-1} . Эти линии относятся к полосам первого порядка D и G , которые приписываются рассеянию на углероде в sp^2 -гибридизированном состоянии. Полоса D отсутствует в монокристаллическом графите и появляется при наличии беспорядка — от границ раздела в поликристаллическом графите. В аморфном же углероде обе полосы расширяются и практически сливаются. Результаты, представленные на рис. 2 (кривая 2), свидетельствуют о том, что после отжига основную массу оставшегося слоя составляет графит со средней степенью разупорядоченности, но еще не аморфный [13].

Небольшая по интенсивности полоса с плоской вершиной, растянутой от 945 до 985 см^{-1} , представляет собой полосу рассеяния 2-го порядка от кремния.

Эллипсометрические измерения свидетельствуют о том, что толщина слоев уменьшилась, несмотря на принятые меры против испарения фуллеренов при отжиге. Параметры слоев после отжига укладываются в модель однородного слоя с показателем преломления $n = 1.3–1.5$ и нулевой экстинкцией. Чрезвычайно низкий показатель преломления может быть объяснен образованием пор и разрыхлением слоев при отжиге вследствие частичного испарения фуллерена (оценка по методу эффективной среды в двухкомпонентной системе дает величину пористости $65–75\%$).

Кроме того, деструкция значительной части фуллереновых молекул с превращением их, например, в аморфный или поликристаллический углерод может сопровождаться наводораживанием слоя в процессе отжига в атмосфере водорода. Известно, что наводораживание слоев углерода также приводит к уменьшению их показателя преломления до значений $1.1–1.7$ [14].

Во FTIR-спектрах (рис. 3, кривые 2, 3) сохранились линии фуллерена 526 см^{-1} и дублет $1430–1436\text{ см}^{-1}$, а также линия графита 668 см^{-1} . В то же время пропали линии 575 , 1184 и 1575 см^{-1} . Появилась линия поглощения 1080 см^{-1} , характерная для асимметричных колебаний связи Si–O–Si. Возможно, что она возникает

и усиливается в процессе хранения отожженных образцов на воздухе за счет адсорбции кислорода (рис. 2, кривая 3). Появились новые линии поглощения — дублет $2340–2360\text{ см}^{-1}$ и слабая линия на 2925 см^{-1} , возможно, это связь C–H_x.

Эти данные свидетельствуют о том, что в пленке частично сохранились молекулы фуллерена. Результаты оптических исследований слоев фуллерена после отжига в атмосфере водорода свидетельствуют о возможном распаде молекул фуллерена и их частичном испарении. Оставшийся слой представляет собой пористый наводороженный слой разупорядоченного графита, возможно, с небольшим количеством молекул фуллерена.

4. Заключение

Исследовано влияние восстановительного отжига слоев фуллерена на кремниевой подложке на некоторые их оптические свойства с целью обнаружения кластеров карбида кремния. В фуллереновых слоях после отжига существенно уменьшился показатель преломления. Частично сохранились характерные для фуллеренов линии поглощения в ИК-области спектра, часть фуллереновых линий исчезла, возникли линии, характерные для водородных связей углерода и кислородных связей кремния.

Линии, характерные для карбида кремния, в инфракрасных спектрах поглощения не идентифицированы. То же относится и к спектрам фотолюминесценции. Можно предположить, что в лучшем случае, доля кластеров карбида кремния, получающегося по описанной технологии, весьма мала и не идентифицируется примененными методиками измерений.

В то же время нужно отметить, что при аналогичных процедурах нанесения и отжига фуллеренового слоя на поверхность нанопористого кремния [15] наблюдается интенсивная „быстрая“ фотолюминесценция в области длин волн $500–520\text{ нм}$, характерная для кубического карбида кремния.

Работа выполнена при частичной поддержке программы „Физика твердотельных наноструктур“ Министерства промышленности и научных технологий РФ, программы „Низкоразмерные квантовые структуры“ Президиума РАН, а также гранта Президента РФ „Ведущие научные школы“ НШ-2223.2003.02.

Список литературы

- [1] В.Ф. Мастеров. СОЖ, № 1, 92 (1997); И.В. Золотухин. СОЖ, № 3, 111 (1999).
- [2] *Optical and electronic properties of fullerenes and fullerene-based materials*, ed. by J. Shinar (N.Y., J. Dekker, 1999).
- [3] L. Moro, A. Paul, D.C. Lorents, R. Malhotra, R.S. Ruoff, P. Lazzeri, L. Vanzetti, A. Lui, S. Subramoney. *J. Appl. Phys.*, **81**, 6141 (1997).

- [4] X.L. Wu, G.G. Siu, M.J. Stokes, D.L. Fan, Y. Gu, X.M. Bao. Appl. Phys. Lett., **77** (9), 1292 (2000).
- [5] S.S. Deng, X.L. Wu, S.H. Yang. Acta Mater., **52** (7), 1953 (2004).
- [6] Т.Л. Макарова, А.Я. Вуль, И.Б. Захарова, Т.И. Зубкова. ФТТ, **41**, 354 (1999).
- [7] T.L. Makarova, N.V. Seleznev, I.B. Zakharova, T.I. Zubkova. Molecular Mater., **10**, 105 (1998).
- [8] Р. Аззам, Н. Башара. *Эллисометрия и поляризованный свет* (М., Мир, 1983).
- [9] F. Yan, X.-M. Bao, X.-W. Wu. Appl. Phys. Lett., **67**, 3471 (1995).
- [10] Y. Kuzmany, R. Pfeiffer, M. Hulman, C. Kramberger. Phil. Trans. R. Soc. London, Ser. A, **362** (1824), 2375 (2004).
- [11] Т.Л. Макарова. ФТП, **35** (3), 257 (2001).
- [12] M.R. Resmi, Shuguang Ma, R. Caprioli, T. Pradeep. Chem. Phys. Lett., **333**, 515 (2001).
- [13] Y. Ward, R.J. Young, R.A. Shatwell. J. Mater. Sci., **39**, 6781 (2004).
- [14] G. Compagnini. Appl. Opt., **33** (31), 7377 (1994).
- [15] О.М. Сресели, Д.Н. Горячев, В.Ю. Осипов, Л.В. Беляков, С.П. Вуль, И.Т. Серенков, В.И. Захаров, А.Я. Вуль. ФТП, **36** (5), 604 (2002).

Редактор Л.В. Беляков

Interaction of fullerene and monocrystalline silicon

O.M. Sreseli, I.B. Zakharova, S.P. Vul', T.L. Makarova, L.V. Sharonova, L.V. Belyakov, D.N. Goryachev*

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

* St. Petersburg State Polytechnical University,
195256 St Petersburg, Russia

Abstract Optical properties of fullerene C₆₀ on the silicon substrate before and after reducing annealing in H₂ atmosphere at 900–1050°C were investigated to find out SiC clusters formation. Studying spectra of Raman scattering, infrared absorption, time-resolved photoluminescence and ellipsometric measuring has shown that silicon carbide clusters weren't detected in the range of devices sensitivity. Annealed layer looked like a porous hydrogenated film of disordered graphite possibly with a few amount of fullerene molecules.