

УДК 538.9

Храпатий С.В.¹, к.ф.-м.н.

Вивчення властивостей фулеренових плівок на кремнієвій підкладці

Виміряно спектри оптичного поглинання та фотолюмінесценції структур, в яких фулеренові плівки наносились методом гарячої стінки. Методом багатокутової еліпсометрії досліджено оптичні константи фулеренових плівок. Отримані спектри пропускання містять характерні для фулеренів частоти, що вказує на високу структурну і оптичну досконалість плівок, та відсутність руйнації молекул при нанесенні методом гарячої стінки. Структури виявили фотолюмінесценцію в області 1.3-1.8 eV при 290 K, зумовлену електронними переходами за участі екситонних станів фулеренів.

Ключові слова: гетероструктури, оптичне поглинання, фотолюмінесценція, фулерени.

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка, 03680, м. Київ, пр-т. Глушкова 4д, e-mail: khrapatiysv@ukr.net

Статтю представив академік НАН України, д.ф.-м.н., проф. Булавін

Вступ

Чисельні модифікації вуглецю – фулерени різного складу, нанотрубки, фулерити, графени знаходять застосування в наноелектроніці та фотоніці. Актуальним питанням для ефективного застосування даних матеріалів в електроніці є можливість їх інтеграції з традиційною та добре розвиненою кремнієвою технологією.

Оптичні та електричні властивості плівок C₆₀ та C₇₀ детально вивчені. Показано, що для фулеренів характерною є напівпровідникова провідність електронного типу, яка швидко зростає зі збільшенням ступеня кристалічності плівок. Домінуючий механізм провідності визначається температурою [1-3]: при низьких температурах спостерігається стрибова провідність, при $T > 260\text{K}$ відбувається перехід від стрибкового до термічно активованого типу провідності з двома енергіями активації 0.389 eV та 0.104 eV, і лише при дуже високих температурах можна спостерігати провідність за участі делокалізованих станів.

Форма спектральних залежностей фотопровідності та фотолюмінесценції фулеренів переважно визначається екситонами [4,5]. Механізми фотогенерації носіїв включають

Khrapatiy S.V.¹, PhD

Study of fullerene films on silicon substrates properties

Measured optical absorption and photoluminescence structures in which fullerene films deposited by hot wall method. Optical constants of fullerene films were determined by multiangle ellipsometry. Measured absorption spectra contain characteristic fullerene frequencies, indicating to high structural perfection and optical films, and absence of molecules destruction during hot wall deposition. Structures exhibit photoluminescence in the range 1.3-1.85 eV at 290 K, which was caused by electronic transitions involving exciton states of fullerene.

Key Words: heterostructures, optical absorption, photoluminescence, fullerenes.

¹ Taras Shevchenko National University of Kyiv, 03680, Kyiv, Glushkova st., 4d, e-mail: khrapatiysv@ukr.net

розділення зарядів в об'ємі та на поверхні, екситон-екситону взаємодію, фотоіонізацію екситонів та вивільнення зарядів з пасток [1-3,6,7].

Мета даної роботи – вивчити оптичні властивості структур фулеренових плівок на SiO₂/Si підкладці методами спектроскопії фотолюмінесценції та багатокутової еліпсометрії.

Матеріали і методи

Шари фулеренів C₆₀ та C₇₀ методом гарячої стінки наносились на хімічно окислену поверхню кремнію КДБ-10 з кристалографічною орієнтацією (100), яка містила шар окислу товщиною 5 нм. Температура випарника з C₆₀ складала 500 °C, а підкладки підтримувалась 20 °C. Осадження здійснювалось у вакуумі $\sim 10^{-5}$ Тор зі швидкістю 20 нм/с. Товщини осаджених плівок фулеренів складали ~ 0.4 мкм, поверхня дзеркальна. Схема досліджуваних в роботі структур наведена на рис. 1.

Для контролю топології поверхні досліджуваних плівок та розміру утворених нанокластерів використовувався метод атомно-силової мікроскопії (АСМ). АСМ зображення отримано за допомогою мікроскопа Ntegra (NT-

MDT) в напівконтактному режимі, використовуючи кремнієві кантелевери із радіусом заокруглення вістря ~ 10 нм.

Оптичні константи шарів (комплексний показник заломлення $\tilde{n} = n + ik$, де n - показник заломлення, k - коефіцієнт екстинції (показник поглинання)) та їх товщини d визначались методом нуль-еліпсометрії із використанням лазерного еліпсометра ЛЕФ-3М. Джерелом випромінювання слугував He-Ne лазер із довжиною хвилі 632.8 нм. Поляризаційні вимірювання проводились при різних кутах падіння світлового променя $\varphi = 50-75^\circ$. Аналіз здійснювався в моделі однорідного шару на поверхні структури SiO_2/Si з відомими оптичними параметрами для монокристалічного кремнію $n = 3.882$ та $k = 0.02$.

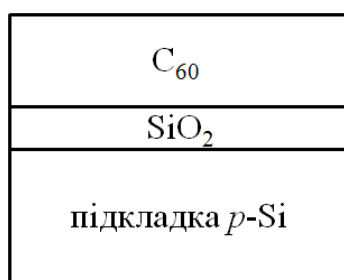


Рис. 1. Схема досліджуваних структур.

Результати та обговорення

На рис. 2. наведено АСМ зображення поверхонь плівок C_{70} (а) та C_{60} (б) на SiO_2/Si підкладці. Як бачимо, молекули C_{70} та C_{60} сформували неоднорідні за своєю товщиною шари, які містили кластери, діаметром до 200 нм. Поверхнева густина нанокластерів складала $\sim 10^{10}$ cm^{-2} . Причиною їх утворення при нанесенні молекул C_{70} та C_{60} на поверхню окислу кремнію можуть бути чисельні дефекти шару SiO_2 , що є центрами зародкоутворення. Подібний ефект спостерігався при нанесенні металів на поверхню окислу кремнію [8].

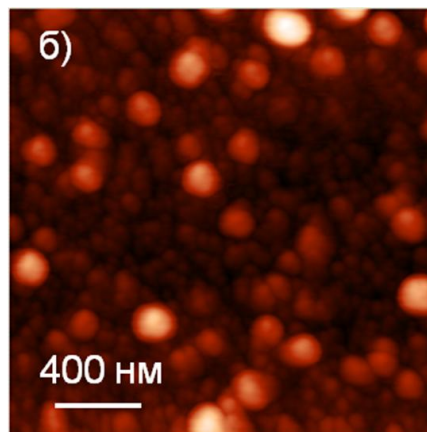
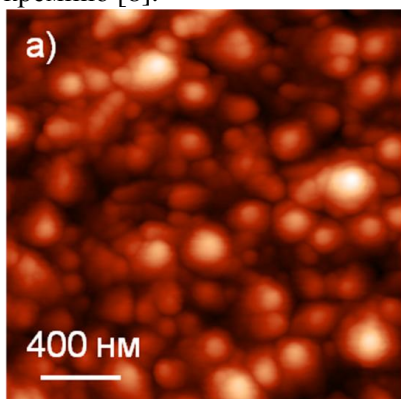


Рис. 2. АСМ зображення поверхні плівок C_{70} (а) та C_{60} (б) на SiO_2/Si підкладці.

На рис. 3 наведено спектри пропускання структур $\text{C}_{70}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ та $\text{C}_{60}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ при 290 К. Спектри структури $\text{C}_{60}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ містять характерні для C_{60} частоти: 527; 576; 1183 та 1429 cm^{-1} . Це вказує на високу структурну досконалість плівок, нанесених методом гарячої стінки.

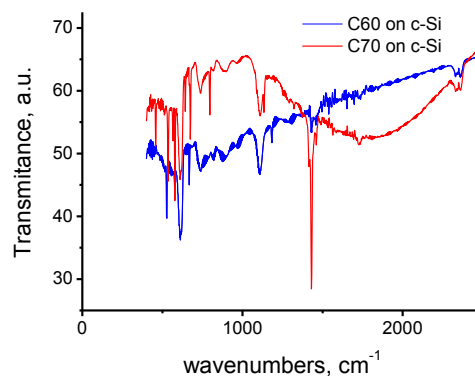


Рис. 3. Спектри пропускання плівок C_{70} та C_{60} на SiO_2/Si підкладці.

Виміряно спектри фотолюмінесценції (ФЛ) плівки фулерена C_{60} та C_{70} нанесених на окислену поверхню Si. Для збудження ФЛ використовувався аргонний лазер ($\lambda = 488$ нм). Густина потужності збуджувального випромінювання складала 1 Вт/ cm^2 . Спектри ФЛ, виміряні при температурі 80 К, наведено на рис. 3. Смуга ФЛ структур $\text{C}_{60}/\text{SiO}_2/\text{Si}$ в діапазоні 1.25–1.8 еВ нм зумовлена випромінювальними переходами за участі станів C_{60} . Її складна, несиметрична форма свідчить про наявність принаймні кількох компонент люмінесценції. У спектрі ФЛ досліджуваних плівок при

температурі 80 К можна виокремити чотири смуги з максимумами при 1.40 еВ, 1.53 еВ, 1.63 еВ та 1.69 еВ. Як відомо, люмінесценція плівок в основному зумовлена екситонними переходами за участі синглетних та триплетних станів. Смуга поблизу 1.69 еВ зумовлена екситонними переходами в об'ємі плівки C_{60} .

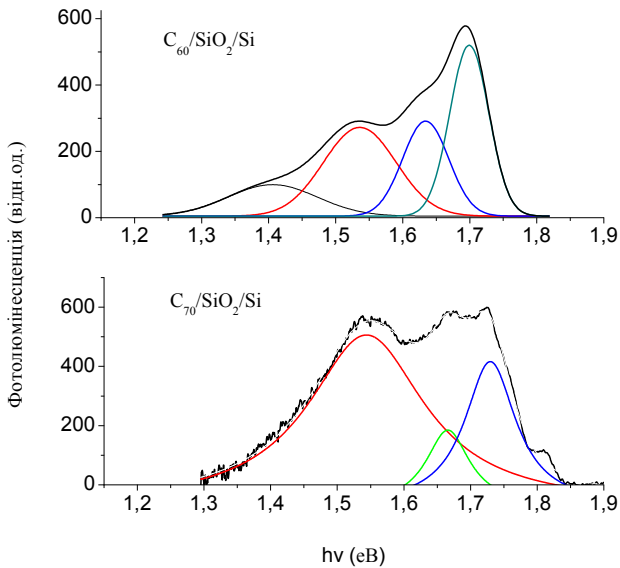


Рис. 4. Спектри ФЛ плівок C_{70} та C_{60} на SiO_2/Si підкладці.

Смуга ФЛ структур C_{70} складається з чотирьох смуг із максимумами поблизу 1.54 еВ; 1.67 еВ; 1.73 еВ та 1.81 еВ. Перші три смуги спостерігались також і при вимірах ФЛ плівок C_{60} . Внаслідок більш низької симетрії C_{70} у порівнянні з C_{60} , знімається виродження в електронних рівнях, що сприяє спостережуваному на експерименті збільшенню квантової ефективності C_{70} . Смуга 1.81 еВ обумовлена електронними переходами між основним та збудженим синглетним станом молекул C_{70} , а смуги спостережувані при менших енергіях – переходами за участі екситонних станів.

На рис.5 та рис.6 наведено кутові залежності еліпсометричних параметрів структур $C_{70}/SiO_2/Si$ та $C_{60}/SiO_2/Si$, відповідно. На основі вимірних залежностей еліпсометричних параметрів $\psi(\phi)$, $\Delta(\phi)$ розраховувались оптичні константи плівок за допомогою мінімізації цільової функції шляхом підгонки експериментальних і теоретичних залежностей. Отримані результати такого розв'язку оберненої еліпсометричної задачі наведено в таблиці 1.

Табл. 1.
Оптичні константи плівок C_{60} та C_{70} .

Парам.	n	k	d_2 , nm
C_{60}	2.08	0.07	1100
C_{70}	2.70	0.08	300

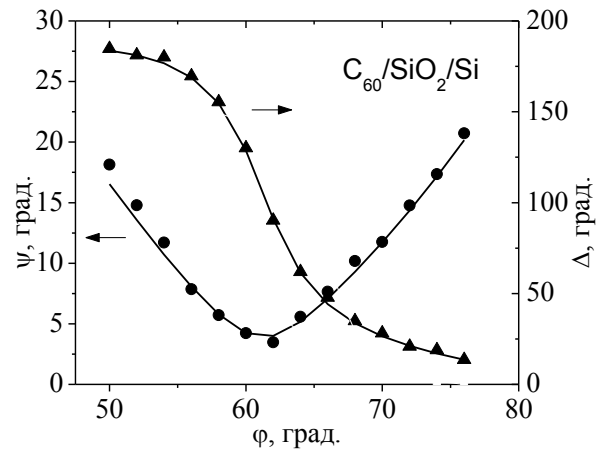


Рис. 5. Кутові залежності еліпсометричних параметрів плівки C_{60} на SiO_2/Si підкладці.

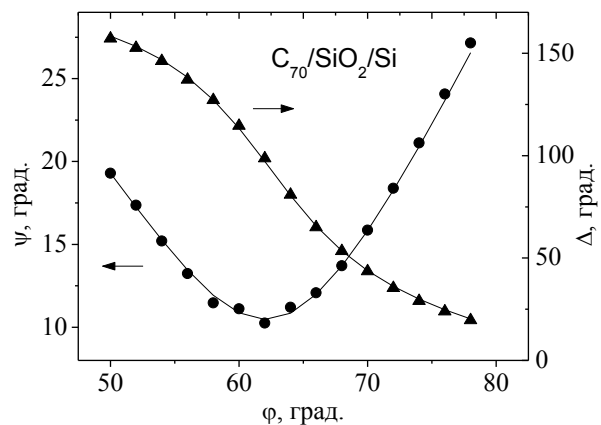


Рис. 6. Кутові залежності еліпсометричних параметрів плівки C_{70} на SiO_2/Si підкладці.

Таким чином, за даними еліпсометричних вимірів плівки C_{60} мають показник заломлення 2.08 ± 0.05 , що узгоджується з літературними даними 2.0-2.1 [9]. Це вказує на малу частку зруйнованих молекул C_{60} , оскільки їх руйнація мала б призводити до збільшення показника заломлення. Таким чином, з даних спектроскопії пропускання та багатокуткової еліпсометрії

впливає, що шари C_{60} та C_{70} мають характерні для фулеренів оптичними властивостями.

Висновки

Досліджено форму спектрів оптичного поглинання та фотолюмінесценції плівок C_{70} та C_{60} на SiO_2/Si підкладці, в яких фулеренові плівки наносились методом гарячої стінки. Показано, що фотолюмінесценція шарів C_{60} та C_{70} зумовлена міжзонними електронними переходами за участі екситонних станів.

Виявилось, що спектри пропускання плівок C_{70} та C_{60} на SiO_2/Si підкладці містять характерні для фулеренів частоти, що вказує на високу

структурну досконалість плівок та відсутність руйнації молекул при нанесенні методом гарячої стінки.

Оптична якість сформованих плівок підтверджена багатокутною еліпсометрією, за допомогою якої встановлено, що оптичні константи сформованих шарів C_{60} та C_{70} збігаються з табличними даними.

Список використаних джерел

1. *Eletsky A.V., Smirnov B.M.* Fullerenes and carbon structures. *Advances in physics.* - 1995. - Volume 165, № 9, p. 977-1009.
2. *Sobolev V.V., Busygina E.L.* // *Opt. Optical constants of single crystals of fullerite* - 1999. - Volume 86, № 3, p. 464-467.
3. *Mishori B., Shapira Y., Belu-Marian A., Manciu M., Devenyi A.* Studies of C_{60} thin films using surface photovoltage spectroscopy // *Chem.Phys.Lett.* - 1997. - Volume 264, p. 163-167.
4. *Katz E.A., Faiman D., Mishori B., Shapira Y., Shames A.I., Shtutina S., Goren S.* Changes in the photoelectrical properties and generation of photoinduced defects under light/air exposure of C_{60} thin films // *Jornal of applied physics.* - 1998. - Volume 84, №6, p. 3333-3337.
5. *Guss W., Feldmann J., Gobel E.O., Taliani C., Mohn H., Muller W., Haussler P., H.-U. ter Meer.* Fluorescence from X traps in C_{60} single crystals // *Phys.Rev.Lett.* - 1994. - Volume 72, № 6, p. 2644-2647.
6. *Mochizuki S., Sasaki M., Ruppinz R.* An optical study on C_{60} vapour, microcrystal beam and film // *J.Phys.: Condens. Matter.* - 1998. - Volume 10, p. 2347-2361.
7. *Mishori B., Katz E.A., Faiman D., Shapira Y.* Studies of electron structure of C_{60} thin films by surface photovoltage spectroscopy // *Solid State Communications.* - 1997. - Volume 102, № 6, p. 489-492.
8. *Peng C.S., Huang Q., Cheng W.Q., Zhou J.M., Zhang Y.H., Sheng T.T. and Tung C.H.* *Phys. Rev. B* 57, 8805 (1998).
9. *Makarova T.L.* *FTP.* -2001. - Volume 35, №3, p. 257-293.

Надійшла до редколегії 28.04.13