

06;07;12

Композитные фуллеренсодержащие наноструктуры C_{60} —CdTe (-CdSe)

© С.О. Когновицкий, А.В. Нащекин, Р.В. Соколов,
И.П. Сошников, С.Г. Конников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: nashchekin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 24 декабря 2002 г.
В окончательной редакции 6 февраля 2003 г.

Отработана технология создания однородных по составу пленок на основе фуллеренсодержащих композитных материалов C_{60} —CdTe (-CdSe). Морфология поверхности исходных пленок имеет шероховатость порядка 150 nm. Отжиг в вакууме 10^{-5} Torr в течение 3 h показал термостабильность пленок состава C_{60} —CdSe вплоть до $T = 180^\circ\text{C}$, в то время как на поверхности пленки состава $(C_{60})_{1-x}(CdTe)_x$, при $x < 0.5$, наблюдается появление полупроводниковых кластеров порядка 500 nm. Плотность и размер кластеров растут с увеличением содержания полупроводника в исходном композитном порошке. В спектре фотолюминесценции пленки состава $(C_{60})_{1-x}(CdTe)_x$, при $x = 0.5$, начинает доминировать линия 730 nm, что говорит о существенной модификации структуры пленки под воздействием постростового отжига. Показана возможность создания методом прямой электронной литографии композитных фуллеренсодержащих сетчатых наноструктур с разрешением до 250 nm.

Введение. Оптические свойства композитных материалов на основе фуллеренов сильно зависят от их элементного состава и структурных свойств. Поэтому существует возможность синтеза новых композитных материалов с заданными оптическими характеристиками.

Интерес к материалам состава $(C_{60})_{1-x}(CdA)_x$ (где A — атом Se либо Te, а x принимает значения в диапазоне от 0 до 1), вызван тем, что края поглощений этих материалов находятся в области видимого и ближнего ИК диапазона длин волн, наиболее интересной для прикладных задач оптоэлектроники.

Перспективность использования фуллерена в качестве электронного резиста вытекает из того, что теоретический предел разрешения электронной литографии в этом случае ограничивается размерами молекул

фуллерена ($\sim 7 \text{ \AA}$), которые на порядок меньше размеров молекул стандартных полимерных электронных резистов.

Благодаря хорошим маскирующим свойствам фуллереноосновных пленок, была показана возможность использования их в качестве электронного резиста, для последующего сухого реактивного травления полупроводников [1,2] или в качестве добавки к стандартным резистам. Однако нигде в статьях не упоминаются методики, позволяющие создавать композитные наноструктуры непосредственно на основе тонких фуллеренсодержащих композитных пленок.

1. Технология синтеза $(C_{60})_{1-x}(CdA)_x$ пленок. Основной задачей работы являлась отработка технологических процессов получения тонких пленок на основе фуллеренсодержащих композитных материалов состава $(C_{60})_{1-x}(CdA)_x$, где А — атом Se либо Te, а x принимает значения от 0 до 1.

Первым этапом работы являлся синтез композитных материалов требуемого стехиометрического состава. Для этого осуществлялось спекание тщательно перемешанных порошков CdTe или CdSe с порошком фуллерена (содержание C_{60} 99.98%). С помощью дальнейшего механического измельчения размер гранул композита доводился примерно до $1 \mu\text{m}$.

Далее с помощью вакуумного термического напыления на выбранную подложку наносились пленки требуемого состава. В качестве подложек использовались специально подготовленные пластины GaAs (100), Si (100). Непосредственно перед напылением исходный композитный порошок выдерживался в вакууме в течение 2h с целью обезгаживания и удаления остатков органических растворителей. Во время напыления вакуум в камере поддерживался на уровне не хуже 10^{-5} Торг. Температура подложки поддерживалась на уровне 160°C .

Таким образом, были получены композитные пленки C_{60} -CdTe (-CdSe), достаточно хорошо повторяющие исходный состав. Толщины пленок варьировались от 0.2 до $1 \mu\text{m}$.

2. Морфологические и оптические свойства C_{60} – CdSe (-CdTe) пленок. Изучение морфологии поверхности пленок выполнялось с использованием сканирующего электронного микроскопа CamScan Series 4-88 DV100. Было показано, что пленки чистого фуллерена C_{60} , а также пленки композитных материалов фуллерен-полупроводник $(C_{60})_{1-x}(CdA)_x$ (где А — Te или Se) обладают относительно гладкой поверхностью с характерным латеральным размером шероховатостей порядка 150 nm (рис. 1, а).

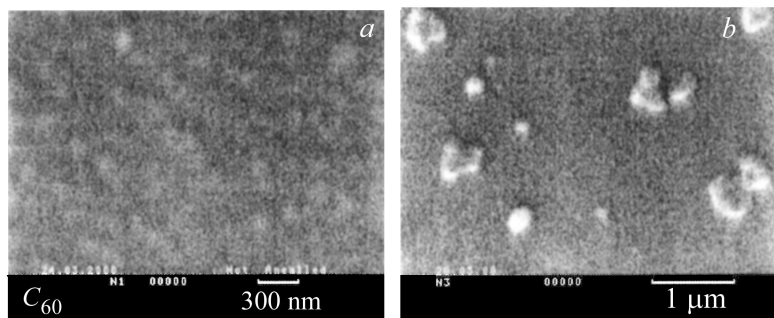


Рис. 1. SEM-изображения морфологии поверхности пленок: *a* — C_{60} и *b* — $(C_{60})_{1-x}(CdTe)_x$ при $x = 0.5$ после отжига.

На полученных образцах исследовалось влияние отжига на структуру пленок. Обнаружено, что отжиг пленок C_{60} и $(C_{60})_{1-x}(CdSe)_x$ в течение 3 h в вакууме при температуре $T = 180^\circ C$ не приводит к заметным изменениям морфологии поверхности. В то же время отжиг в аналогичных условиях пленки $(C_{60})_{1-x}(CdTe)_x$ при $x = 0.5$ вызывает образование на поверхности пленки объемных кластеров с характерным размером около 500 nm (рис. 1, *b*). Плотность этих кластеров растет с увеличением концентрации CdTe в исходной композитной пленке. Данный факт позволяет связать образование крупных кластеров с присутствием в пленке полупроводника CdTe. Ранее похожий эффект авторы наблюдали на композитных пленках $(C_{60})_{1-x}Te_x$.

Эффект образования кластеров был изучен с помощью оптических измерений. Было проведено исследование фотолюминесценции полученных композитных пленок в зависимости от их состава. Фотолюминесценция возбуждалась He–Cd лазером с длиной волны 441.6 nm и со средней интенсивностью излучения в области пятна около 10 mW/cm^2 . Измерение спектров выполнялось при температуре образцов около 2 K. Оптические спектры регистрировались с помощью двухрешеточного спектрометра ДФС-24 и системы счета фотонов, включающей в себя охлаждаемый фотоэлектронный умножитель. Анализировалась форма спектров фотолюминесценции в области „красной“ линии излучения фуллеренов.

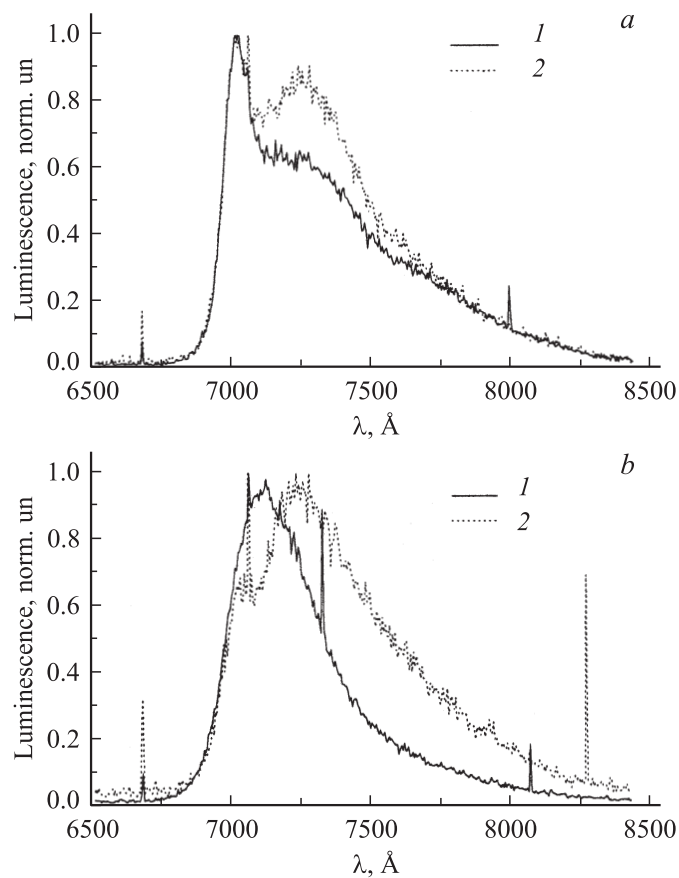


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции фуллереноосновных пленок до (1) и после (2) отжига: *a* — C_{60} ; *b* — $(C_{60})_{1-x}(CdTe)_x$ (при $x = 0.5$).

Было обнаружено, что при использованных режимах отжиг практически не влияет на форму спектра фотолюминесценции пленки $(C_{60})_{1-x}(CdSe)_x$, в то же время форма спектра пленки $(C_{60})_{1-x}(CdTe)_x$ претерпевает существенные изменения — в спектре начинает доминировать полоса излучения вблизи 730 nm и спектр становится подобным спектру пленки C_{60} после отжига (сравн. рис. 2, *a* и *b*).

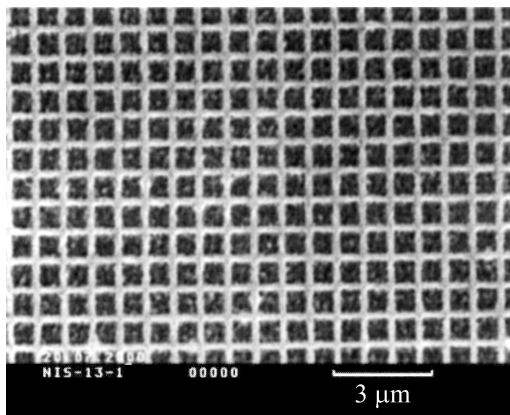


Рис. 3. Периодическая сетчатая структура на основе фуллерен–полупроводникового композита, полученная с помощью электронной литографии: период равен 780 nm, состав $(C_{60})_{0.8}(CdTe)_{0.2}$.

Обнаруженные особенности поведения спектров фотолюминесценции коррелируют с вызванными отжигом изменениями морфологии поверхности пленок $(C_{60})_{1-x}(CdTe)_x$. Можно предположить, что отжиг приводит к существенному пространственному разделению фракций композитной пленки $(C_{60})_{1-x}(CdTe)_x$, вызывая образование макроскопически крупных кластеров, которые в основе своей имеют CdTe и погружены в матрицу, состоящую преимущественно из фуллеренов.

Таким образом, было обнаружено различное влияние термического воздействия (отжига) на морфологическую структуру фуллереноосновных композитных пленок в зависимости от добавленного полупроводникового материала.

Возможность изменения морфологической структуры данных пленок была использована для создания на их основе поверхностных наноструктур.

Была разработана методика прямой электронной литографии для формирования двумерных сетчатых наноструктур с заданными геометрическими параметрами на основе пленок из фуллереноосновных композитных материалов состава $(C_{60})_{1-x}(CdA)_x$ (где A — атом Se

либо Te). В качестве негативного электронного резиста выступала непосредственно композитная пленка.

Наилучшие результаты литографии были получены при $E = 20 \text{ keV}$, $I = 10^{-9} \text{ A}$ и при дальнейшем жидком травлении проэкспонированных областей в толуоле в течение 25 s (рис. 3). Было выявлено, что электронная литография на композитных пленках имеет отличительные особенности по сравнению со случаем использования чистых фуллереновых пленок, исследованных авторами ранее [3]. Например, композитный материал является более чувствительным к воздействию электронного пучка благодаря увеличению среднего атомного номера компонентов пленки и, как следствие, возрастанию эффективности поглощения энергии электронов [4]. Однако увеличение содержания полупроводника более 20 мас.% приводит к нерастворимости пленки в толуоле и соответственно к невозможности применения электронолитографического метода.

Таким образом, был разработан метод формирования двумерных упорядоченных сетчатых наноструктур.

Выводы.

1. Термическая нестабильность пленок $(C_{60})_{1-x}(CdTe)_x$ при $x < 0.5$ проявляется в виде образования на поверхности пленок полупроводниковых кластеров размером до 500 nm при температуре $T = 180^\circ\text{C}$. Размер кластеров и плотность, и распределения растут с увеличением содержания полупроводника в исходной навеске. Изменение морфологии пленок коррелирует с данными спектров фотолюминесценции, в спектре начинает доминировать полоса излучения вблизи 730 nm и спектр становится подобным спектру пленки C_{60} после отжига.

2. Структура пленок $(C_{60})_{1-x}(CdSe)_x$ при $x < 0.5$ оказывается стойкой к температурному воздействию, вплоть до $T = 180^\circ\text{C}$. Спектр фотолюминесценции пленки после отжига также заметно не модифицируется.

3. Сочетание термического напыления композитных фуллереноосновных пленок $(C_{60})_{1-x}(CdTe)_x$ при $x = 0.2$ с применением последующей электронной литографии может являться основой перспективной технологии получения регулярных наноразмерных структур с заданными оптическими свойствами. Увеличение содержания полупроводникового материала более 20 мас.% приводит к нерастворимости пленки в толуоле.

Авторы выражают благодарность М.Э. Гаевскому за полезные советы и обсуждение результатов.

Работа выполнена при частичной поддержке ФЦП „Интеграция“, проект Б-0101, а также при поддержке по государственной научно-технической программе „Актуальные направления в физике конденсированных сред“, направление „Фуллерены и атомные кластеры“, проект „Пучок-2“, № 3–7–98 и Российско-Украинской научно-технической программе „Создание и исследование нелинейно-оптических переключающих структур на основе фуллеренсодержащих композитных материалов“ № 2000–5F, 2000 г.

Список литературы

- [1] *Tada T., Kanayama T.* // Jpn. Appl. Phys. 1996. V. 35. P. L63–L65.
- [2] *Matsutani A., Koyama F., Iga K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. 4211–4212.
- [3] *Gaevski M.E., Kognovitskii S.O., Konnikov S.G., Nashchekin A.V.* et al. // Nanotechnology. 2000. N 11. P. 270–273.
- [4] *Nashchekin A.V., Gaevskii M.E., Kognovitskii S.O., Soshnikov I.P., Zamoryanskaya M.V.* // Inst. Phys. Conf. Ser. 2001. N 169. P. 119–122.