

УДК 539.19

©1994

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ФУЛЛЕРЕНОВ НА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ПОДЛОЖКАХ GaAs

*А.Е.Куницын, С.В.Козырев, С.В.Новиков, И.Г.Савельев,
В.В.Чалдышев, Л.В.Шаронова*

Разработаны две технологические методики, позволяющие получать пленки фуллеренов на GaAs подложках из неочищенной фуллереносодержащей сажи, т.е. совмещать процесс выделения фуллеренов из сажи с выращиванием пленки. Проведенные исследования полученных пленок показали, что наилучшие результаты получаются при выращивании на холодных подложках путем переноса испаренного материала в градиенте температур.

Открытие нового класса материалов — фуллеренов — вызвало в последние годы интенсивное развитие технологии получения этих материалов и исследования их свойств. Необходимость создания удобных объектов для исследования свойств фуллеренов и анализ возможностей разработки приборов на их основе обуславливают большой интерес к разработке технологии получения пленок на основе фуллеренов.

Полупроводниковые материалы A^3B^5 , особенно GaAs, очень широко используются при создании приборов микро- и оптоэлектроники. Поэтому исследование возможностей получения пленок фуллеренов и многослойных структур на их основе именно на подложках A^3B^5 является особенно актуальным.

В настоящее время в литературе имеется довольно большое количество сообщений о получении пленок фуллеренов на различных подложках (см., например, [1,2]). При этом в качестве источника используются чистые фракции C_{60} , C_{70} или их смеси, а рост пленок производится напылением в высоком вакууме. Однако и в этих условиях полученные пленки представляли собой поликристаллы с различными размерами кристаллов. Чистые фракции C_{60} , C_{70} выделяются из фуллереносодержащей сажи, полученной электродуговым методом [3]. С этой целью проводятся трудоемкие операции очистки сажи методами жидкостной хроматографии, что существенно удорожает и усложняет процесс.

Целью данной работы является исследование возможности и разработка технологии получения пленок фуллеренов на полупроводниковых подложках GaAs непосредственно из неочищенной сажи методами хроматографии сажи и исследование свойств полученных слоев.

1. Методика получения пленок фуллеренов

Известно, что твердый фуллерен представляет собой слабо связанные ван-дер-ваальсовыми силами сферические молекулы фуллерена, в которых атомы углерода сильно связаны друг с другом. Это приводит к тому, что для разрыва связей между молекулами фуллерена и его испарения достаточно относительно низких температур (400 °С и ниже),

при которых разрушения молекул фуллеренов не происходит. В отличие от этого другие твердые соединения углерода (графит, алмаз) являются тугоплавкими материалами, и для испарения этих материалов необходимо использовать очень высокую температуру ($\geq 1000^\circ\text{C}$). Именно на этом основывалась первоначальная идея разрабатываемого нами метода получения пленок фуллеренов из неочищенной фуллеренсодержащей сажи. Она заключалась в том, что термическое испарение фуллеренсодержащей сажи проводится при достаточно низкой температуре, которая разрывает связи между молекулами C_{60} и C_{70} и их окружением и приводит к их испарению и переносу на подложку, но не разрывает связи между атомами углерода, т.е. не разрушает фуллерены и не приводит к испарению осколков графита, содержащегося в саже. Т.е. процесс напыления объединяется с процессом очистки и выделения фуллеренов.

В соответствии с описанным выше были разработаны и созданы две установки для получения пленок фуллеренов. Принцип действия обеих установок был основан на термическом испарении в вакууме фуллеренсодержащей сажи и осаждении ее на поверхность подложек из арсенида галлия или кварца.

В первой установке, собранной на базе стандартного вакуумного универсального поста ВУП-5, фуллеренсодержащая сажа загружалась в танталовый контейнер. Подложка размещалась на расстоянии 20–50 мм от источника. Вакуумная система откачивалась до давления порядка 10^{-6} мм Hg, после чего путем пропускания тока контейнер нагревался до заданной температуры, величина которой варьировалась от 250 до 600°C , и на поверхности холодной подложки проводилось осаждение пленок. Время роста составляло от 1 мин до 6 ч.

Во второй установке, собранной на базе стандартной печи диффузионного отжига СДО-125/4а, фуллеренсодержащая сажа помещалась в графитовый контейнер, который располагался в кварцевом реакторе тупикового типа. Подложки размещались в ампуле на расстоянии 20–1000 мм от контейнера. Реактор вакуумировался и откачивался до давления порядка 10^{-3} мм Hg, после чего система нагревалась до заданной температуры и в реакторе создавался градиент температуры с максимумом температуры у контейнера. Схема этого эксперимента дана на рис. 1, кривой показано распределение температуры в реакторе, а стрелками — места расположения испарителя и подложек в реакторе. Легко видеть, что в процессе одного эксперимента осаждение пленки проводилось на подложки, находящиеся при различной температуре от 800 до 100°C . В различных экспериментах температура графитового контейнера изменялась от 400 до 800°C . Время процесса роста варьировалось от 120 мин до 36 ч.

В качестве подложек использовались подложки полуизолирующего арсенида галлия АГП (удельное сопротивление более $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$) ориентации [100] и толщиной 400 мкм или пластины оптического кварца толщиной 1 мм. Непосредственно перед проведением процесса роста подложки обрабатывались в органических растворителях (спирт, толуол) с последующим удалением поверхностного нарушенного слоя в полирующих травителях: для подложек GaAs — травитель $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}_2 = 3:1:1$ (2 мин при температуре 24°C), для подложек из кварца — травитель $\text{HF}:\text{HNO}_3 = 1:8$ (3 мин при температуре 24°C).

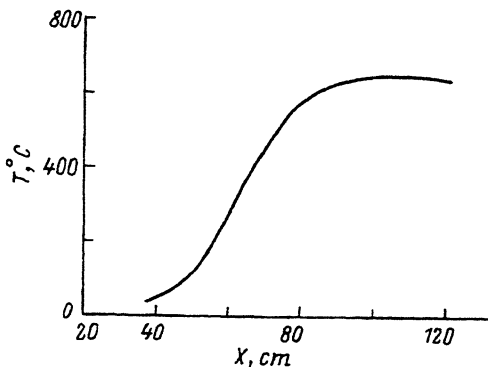
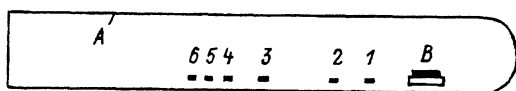


Рис. 1. Схема экспериментальной технологической установки для получения пленок фуллерена путем переноса испаренного материала в градиенте температур.

А — кварцевый реактор, В — графитовый контейнер с сажей, цифры 1–6 указывают на расположение подложек в реакторе. График — распределение температуры по длине реактора.



В результате проведения экспериментов были получены пленки на поверхности как GaAs, так и кварца. Цвет пленок менялся от светло-желтой и темно-коричневой до голубой в зависимости от режима получения и толщины. При выращивании пленок напылением в вакууме использование высоких температур источника приводило к появлению на подложке видимых глазом вкраплений частиц сажи. Адгезия полученных пленок была не очень хорошая, что, по-видимому, связано со слабостью ван-дер-ваальсовых сил, соединяющих пленку и подложку.

2. Исследование параметров полученных пленок

Для исследования выращенных пленок использовались следующие методики: эллипсометрия, рентгеноструктурные измерения, электрические измерения, измерения спектров отражения, пропускания и фотолюминесценции, а также электронная микроскопия. Ниже приводятся основные результаты, полученные при исследовании выращенных пленок.

Толщины полученных слоев исследовались с помощью метода микроскопической эллипсометрии. Измерения проводились на приборе ЛЭФ-ЗМ. Эти исследования показали, что полученные в двух установках пленки имели толщины от 250 до 960 Å, а показатель преломления изменялся от 1.6 до 2.1. Выяснение причин такого большого разброса в величинах показателя преломления требует последующих исследований. Однако уже сейчас его можно связать с неоднородностью пленок фуллеренов по площади в размере пятна луча эллипсометра, получаемых из непрошедшей хроматографии сажи, содержащей C₆₀, C₇₀ и их фрагменты. Существенное различие оптических констант пленок, полученных в различных технологических режимах, возможно, связано с изменением размеров кристаллов в пленках.

Для измерения электрического сопротивления выращенных пленок проводилась следующая предварительная процедура: на подготовленную подложку полуизолирующего GaAs в вакууме наносился слой золота с разрывом шириной 1 мм и далее сверху на весь образец осаждалась пленка фуллерена. Далее к золоту припаивались контакты и образец помещался в измерительную камеру, позволяющую измерять

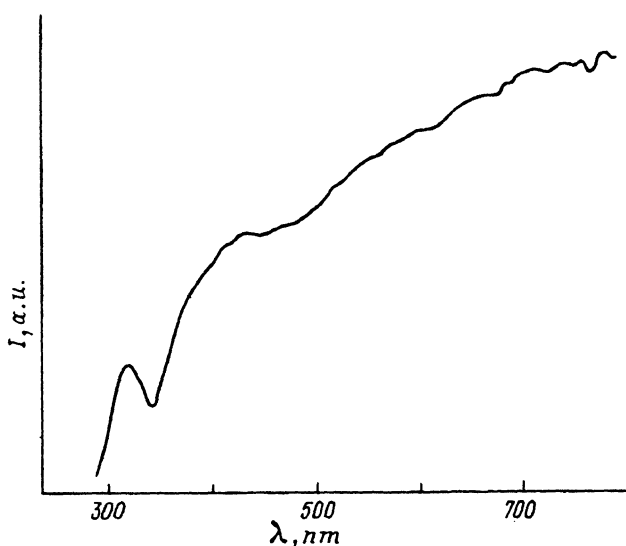


Рис. 2. Спектр пропускания пленки фуллерепа, нанесенной на кварцевую подложку напылением в вакууме.

вольт-амперные характеристики образца в диапазоне температур от 77 до 400 К. Ток через образец измерялся с использованием электрометрического усилителя У5-9. Для контроля измерялся образец подложки, на котором тем же способом создавались омические контакты, однако фуллерены не наносились. Было установлено, что проводимость пленки фуллеренов не вносит существенного вклада в проводимость образца практически во всем исследованном температурном диапазоне. Это означает, что удельное сопротивление выращенных пленок фуллеренов превышает $10^5 \Omega \cdot \text{см}$. Было проведено также измерение электрического сопротивления пленок *in-situ* в процессе выращивания, а также при контакте выращенных пленок с азотной и воздушной атмосферой. Заметного изменения сопротивления пленок при напуске азота и воздуха замечено не было.

Проводилось исследование спектров пропускания пленок фуллеренов в спектральном диапазоне 300–800 нм. К сожалению, получение и интерпретация спектров для образцов, полученных на подложках GaAs, затруднены из-за перекрытия кривых поглощения подложки и слоя. Поэтому наибольший интерес представляли слои, полученные на кварцевых подложках. На рис. 2 представлен спектр пропускания пленки фуллеренов на кварце, полученной путем напыления в вакууме. Наличие минимума в спектре пропускания при 340 нм удовлетворительно совпадает с результатами, полученными для пленок фуллеренов другими авторами [1,4], наблюдавшими максимум в спектре поглощения при этой длине волны.

Были проведены рентгеноструктурные исследования полученных пленок фуллеренов. На рис. 3 представлены две дифрактограммы, полученные на пленках, выращенных в градиентном реакторе при различных температурах подложки: низкой (близкой к комнатной; кривая 1) и высокой (около 400 °С; кривая 2). Положение пиков (отмеченных стрелками) на кривой 1 соответствует положению пиков, полученных другими авторами для пленок фуллеренов (см.; например, работу [5]). На кривой 2, соответствующей образцу, полученному на нагретой подложке, характерные пики не наблюдаются.

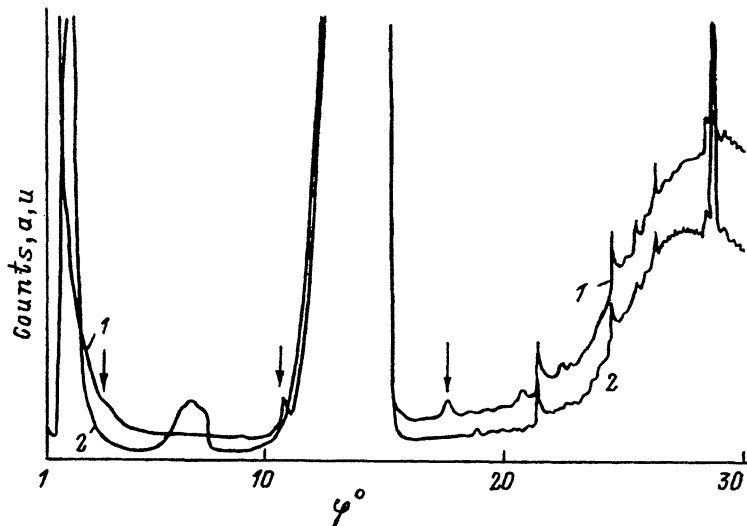


Рис. 3. Дифрактограммы пленок на GaAs, полученных путем переноса испаренного материала в градиенте температур на холодную (кривая 1; подложка 6 на рис. 1) и горячую (кривая 2; подложка 2 на рис. 1) подложки. Стрелками отмечены пики, характерные для фуллеренов.

Исследования спектров фотолюминесценции пленок проводились в диапазоне длин волн 530–850 нм при температурах 4.2 и 300 К. Источником возбуждения служил Ar-лазер с основной длиной волны излучения 514.5 нм. Для регистрации спектров фотолюминесценции использовались дифракционный монохроматор КСВУ-23 и охлаждаемый фотоэлектронный умножитель ФЭУ-62.

Типичные спектры фотолюминесценции при 4.2 К пленок представлены на рис. 4. Видно, что в спектрах фотолюминесценции всех образцов в непосредственной близости от линий возбуждения Ar-лазера наблюдается широкая полоса излучения с максимумом ≈ 2.1 eV, медленно спадающая в область меньших энергий. Интенсивность этой полосы изменялась от образца к образцу и при прочих равных условиях коррелировала с толщиной осажденного слоя. При повышении температуры от 4.2 до 300 К интенсивность полосы уменьшалась более чем на порядок. Исходя из энергетического положения и формы данной полосы фотолюминесценции, можно заключить, что она скорее всего связана с пленкой аморфного углерода [6].

Кроме полосы 2.1 eV, в спектрах фотолюминесценции ряда образцов наблюдалась линия с максимумом 1.67 eV, сопровождаемая фоновными повторениями в области меньших энергий. На коротковолновом крыле этой полосы иногда наблюдалось плечо с $h\nu \approx 1.73$ eV. При повышении температуры интенсивность линии 1.67 eV и ее сателлитов быстро уменьшалась, так что при $T = 300$ К данная полоса в спектре фотолюминесценции не наблюдалась. Можно заключить, что по своему энергетическому положению, форме и температурной зависимости обнаруженная нами линия 1.67 eV идентична линии, приписываемой обычно C_{60} [4,7], а ее сателлит при 1.73 eV, по-видимому, связан с наличием C_{70} . Следует отметить, что интенсивность линий, связанных с фуллеренами, существенно зависит от метода и условий получения

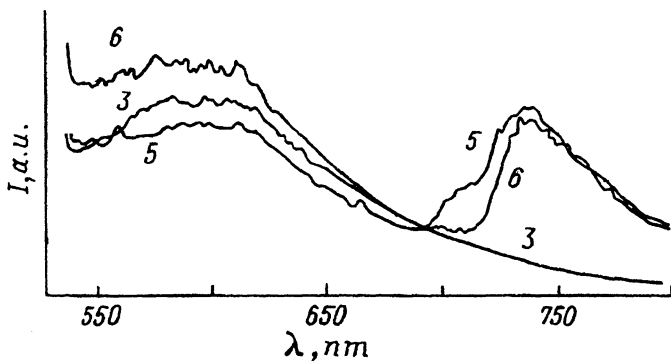


Рис. 4. Спектры низкотемпературной (4.2 К) фотолюминесценции пленок, полученных путем переноса испаренного материала в градиенте температур на GaAs подложку.

Различные кривые соответствуют образцам, выращенным при различной температуре подложки. Номера кривых соответствуют номеру подложки на рис. 1.

образцов. Как видно из рис. 4, наибольшей относительной интенсивностью линии фотолюминесценции фуллеренов характеризуются образцы, полученные при низкой температуре подложек.

Поверхность пленок выращенных в градиенте температур при низкой и высокой температурах подложки исследовалась при помощи электронного микроскопа. На поверхности пленок выращенных при низких температурах видны некоторые образования в виде кристаллитов, окруженные серым фоном, тогда как пленки нанесенные на подложки при высокой температуре не содержат этих кристаллических образований, а содержат большое количество пор.

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Описанные выше результаты, полученные с использованием различных исследовательских методик, свидетельствуют о том, что пленки, выращенные как напылением в вакууме, так и диффузией в градиенте температур, содержат в своем составе заметное количество фуллеренов. При этом обнаружены следующие закономерности.

Толщина выращенных пленок слабо зависит как от температуры испарителя в диапазоне от 340 – 570 °С, так и от времени напыления и составляет 300–400 Å.

После проведения предварительного отжига исходной сажи при температуре 300 °С в течение 15 min количество сажи в контейнере-испарителе изменяется незначительно, однако последующее напыление не приводит к росту пленки.

Добавление в процессе напыления новых порций сажи в испарительный контейнер позволяет увеличить толщину выращиваемых пленок до 700 Å.

Эти закономерности свидетельствуют о том, что легко летучие фуллеренсодержащие составляющие неочищенной сажи быстро испаряются при температурах, не превышающих 300 °С, и осаждаются на поверхность подложки, помещенной в реакторе. Оставшаяся часть сажи практически не содержит летучих компонент. Это означает, что низкотемпературное испарение фуллеренсодержащей сажи действительно может рассматриваться как метод выделения фуллеренов из неочищенной сажи.

Однако результаты исследования осажденных пленок методами низкотемпературной люминесценции и электронной микроскопии показывают, что полученные пленки состоят не только из кристаллитов фуллеренов, но и из достаточно больших межкристаллических областей, заполненных, по-видимому, аморфным углеродом. При этом, изучая пленки, выращенные путем переноса испаренного материала в градиенте температуры, обнаружено, что характерные для молекул C_{60} и C_{70} пики люминесценции наиболее ярко проявляются в пленках, выращенных на наиболее удаленных от испарителя, а значит, наиболее холодных подложках. В этих же структурах наблюдаются крупные структурированные образования, которые, по-видимому, можно отождествить с кристаллитами фуллеренов, окруженных аморфным фоном. Все это означает, что содержание фуллеренов в пленках, полученных при низкой температуре подложки, наибольшее, а увеличение температуры подложки выше 200°C приводит к существенному увеличению вклада неструктурированного — аморфного углерода. Причиной этого, по-видимому, является реиспарение и разложение молекул фуллерена при их взаимодействии с поверхностью подложки GaAs при высокой температуре. Более детально этот вопрос будет рассмотрен в дальнейших работах.

В заключение можно отметить, что разработанные технологические методики позволяют получать пленки фуллеренов на GaAs подложках из неочищенной фуллеренсодержащей сажи, причем наилучшие результаты получаются при выращивании на холодных подложках путем переноса испаренного материала в градиенте температур.

Авторы благодарны Ю.С. Грушко за предоставление фуллеренсодержащей сажи и интерес к работе, а также М.В. Байдаковой, С.В. Дроздову, Г.Д. Кипшидзе, С.Г. Конникову, Ле Туану, А.Н. Старухину, Н.Н. Фалееву и А.В. Чугрееву за помощь в подготовке технологических установок и в проведении тестирования выращенных пленок.

Работа выполнена в рамках программы Фонда интеллектуального сотрудничества «Фуллерены и атомные кластеры», поддержанной Министерством науки Российской Федерации.

Список литературы

- [1] Sakurai M., Tada H., Saiki K., Koma A. // Jap. J. Appl. Phys. 1991. V. 30. P. L1892.
- [2] Palstra T.T.M., Haddon R.C., Hebard A.F., Zaanen J. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. P. 1054.
- [3] Hauffer R.E., Chai Y., Chibante L.P.F., Fraelich M.R., Weisman R.B., Curl R.F., Smalley R.E. // J. Chem. Phys. 1990. V. 94. P. 8634.
- [4] Pichler K., Graham S., Gelsen O.M. // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 3. P. 9259.
- [5] Zhu Q., Zhou C., Covstet N., Vaughan G.B.M. // Science. 1991. V. 254. P. 545.
- [6] Watanabe I., Inoue M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1983. V. 22. P. L176.
- [7] Reber G., Yee L., McKiernan J., Zink J.I., Williams R.S., Tong W.M., Ohlberg D.A.A., Whetten R.L., Diederich F.N. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 2127.

Физико-технический
институт им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
17 декабря 1993 г.
В окончательной редакции
7 февраля 1994 г.