

Л.О. Матвеева, Є.Ф. Венгер, Р.В. Конакова, О.Ю. Колядіна,
П.Л. Нелюба, В.В. Шинкаренко

Вплив зовнішніх дій на механічні напруження і електронні параметри гетеросистем з C_{60} фулеренами

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України, пр. Науки, 45, Київ, 03028, Україна,
e-mail: matveeva@isp.kiev.ua*

В роботі приведені результати комплексного дослідження гетеросистем C_{60}/Si : кристалічної структури і складу плівок, внутрішніх механічних напружень, електронних параметрів плівки і межі поділу плівка-підкладка та впливу на них зовнішніх дій (ультрафіолетового опромінення, термічного відпалу, гамма та мікрохвильового опромінення). Встановлено перевагу мікрохвильової обробки перед іншими: відсутність розпаду фулеренів, повне усунення внутрішніх механічних напружень в гетеросистемі та покращення її електронних параметрів. Розроблені методи усунення розвалу молекул C_{60} під дією інших обробок. Термічний відпал і УФ-опромінення пропонується проводити у вакуумі, а для γ -опромінення наносити захисне покриття на поверхню плівки (GeO_x або SiO_x) для усунення взаємодії фулеренів з киснем. В сонячних комірках з плівками C_{60} в полімерній матриці на Si встановлена суттєва перевага титанових контактів перед золотими, особливо після мікрохвильової обробки. Контактний опір зменшувався в результаті гібридизації $3d$ -орбіталей титану і $2p$ -орбіталей фулеренів з утворенням карбідів Ti_xC_{60} та радіаційно-стимульованої дифузії металів, яка збільшує площу контакту.

Ключові слова: фулерени C_{60} , гетеросистеми, кристалічна і зонна структура плівок, внутрішні механічні напруження, електронні параметри, термічна і радіаційні обробки.

Стаття постуила до редакції 21.04.2017; прийнята до друку 05.06.2017.

Вступ

Відкриття молекул C_n з парним числом атомів вуглецю (фулеренів) сприяло створенню нових вуглецевих матеріалів і гетеросистем на їх основі. Серед відомих фулеренів молекули C_{60} найбільш симетричні і стабільні [1]. Вони формують молекулярний кристал з напівпровідниковими властивостями. Гетеросистеми з плівками C_{60} і гібридні гетеросистеми з фулеренами в полімерній матриці використовуються в електронній інженерії, сенсоріці і сонячних комірках [2]. Їх властивості визначаються умовами виготовлення гетеросистем і впливом на них зовнішніх дій [3]. Фізичні властивості гетеросистеми не є простою сумою або усередненням властивостей плівки і підкладки. Вони набувають нових властивостей завдяки виникненню на межі поділу плівка-підкладка механічних напружень і електронних станів, які суттєво змінюють зонну структуру напівпровідника і його електронні властивості.

Мета роботи – використання зовнішніх чинників (термічного відпалу, ультрафіолетового, гамма і

мікрохвильового опромінення) для визначення їх ефективності в збереженні складу плівки, покращенні її електронних параметрів і межі поділу плівка-підкладка, а також зменшення внутрішніх механічних напружень в гетеросистемі без розпаду фулеренів.

I. Умови отримання плівок та методи дослідження гетеросистем

Плівки C_{60} були осаджені на підкладки кремнію із молекулярного пучка фулеренів у вакуумі при сублімації фулеритового порошку C_{60} (ступінь чистоти 99,9 %) із танталової комірки Кнудсена, нагрітої резистивно до 550 °C [4]. Метод дозволяє отримувати плівки різної товщини в єдиному технологічному циклі, змінюючи відстань між джерелом фулеренів і підкладкою. Підкладки не підігрівали з метою усунення в гетеросистемах механічних напружень термічної природи. Поверхню плівок досліджували в атомно-силовому мікроскопі Nanoscope IIIa в режимі періодичної моди. Атомно-

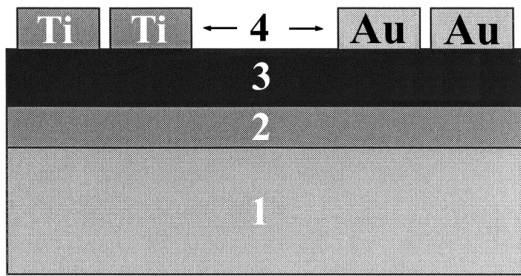


Рис. 1. Схематичне зображення досліджуваної структури: 1 – кремнієва підкладка, 2 – нижній шар металізації, 3 – полімерний шар з C₆₀, 4 – верхні омичні контакти.

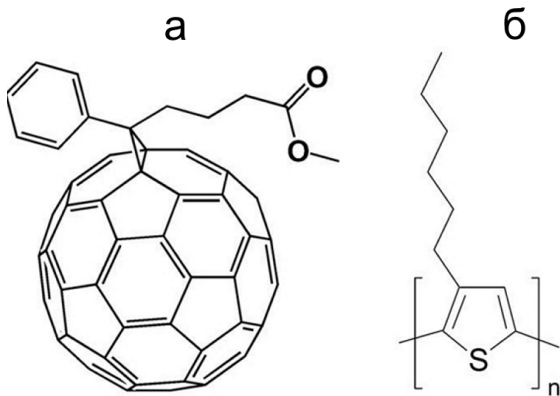


Рис. 2. Схематичне зображення РСВМ (а) і РЗНТ (б) молекул.

силова мікроскопія дає інформацію про рельєф поверхні. Склад і кристалічну структуру плівки визначали із спектрів комбінаційного розсіювання світла, отриманих на монохроматорі DFS-24 при кімнатній температурі. Механічні напруження σ в плівках і їх знак визначали із профілю вигину гетеросистеми, записаного на профілографі П-104, по формулі Стоуні $s = \frac{Ed^2}{6Rt(1-n)}$ [5]. Тут E – модуль

Юнга підкладки, d і n – її товщина і коефіцієнт Пуассона, R – радіус вигину гетеросистеми. Механічні напруження в плівці і підкладці визначали також із спектрів електровідбивання світла по зміні їх забороненої зони в порівнянні з об'ємними зразками. Спектри вимірювали електролітичним методом [6] при кімнатній температурі на подвійному монохроматорі ДМР-4. Зразки знаходились в електролітичній комірці з кварцовим вікном і 0.1 нормальним розчином хлористого калію в дистильованій воді. Даний метод дозволяє досліджувати тільки напівпровідники і тільки в області прямих переходів. При віддаленні від них сигнал зникає [7]. Аналіз спектрів проводили трьохточковим методом Аспнеса з врахуванням енергії домінуючих піків і відношення їх інтенсивності [8]. В плівках досліджували переходи в області енергій 1.6 еВ і 2.1 еВ, а в підкладках в спектральній області 3.4 еВ, яка відповідає ширині забороненої зони кремнію. Крім енергії переходів,

визначали також параметр розширення спектру Γ і час енергетичної релаксації збуджених світлом носіїв заряду τ . Вони характеризують структурну досконалість досліджуваної поверхні.

Сонячна комірка (рис. 1) складалась із кремнієвої підкладки, нижнього шару металізації (титанова плівка товщиною 40 нм) і плівки із суміші полімерів РСВМ з фулеренами C₆₀ (6,6-феніл-C₆₀-бутилат метилового ефіру) і РЗНТ (полі-3 гексотіофен). Схематичне зображення цих полімерів показано на рис. 2, а і б, відповідно. Суміш полімерів розчиняли в толуолі і наносили на поверхню титанового шару в центрифугі. При створенні сонячних комірок велика увага приділялась вибору типу металізації омичних контактів. По дві пари золотих і титанових контактів наносили через маску на поверхню гібридної полімерної плівки. Для вимірювання контактної опору використано чотирьохзондовий метод. Одну пару зондів стабілізували по струму, а на другій парі вимірювали напругу.

II. Експериментальні результати і їх обговорення

На рис. 3, а показано атомно-силове зображення поверхні плівки C₆₀ товщиною 2 мкм. Видно, що

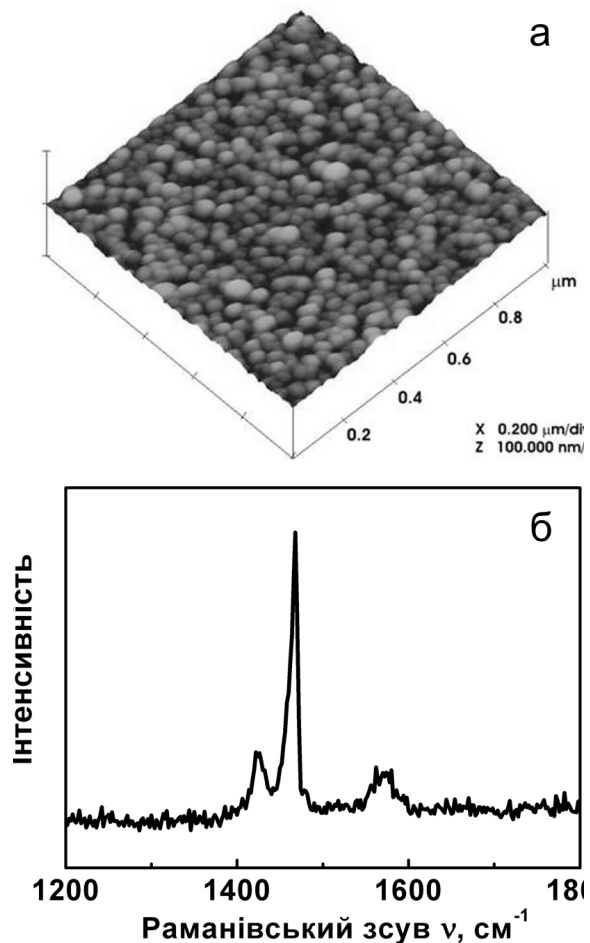


Рис. 3. АСМ зображення поверхні (а) і спектр КР (б) плівки C₆₀.

I, відн. од.

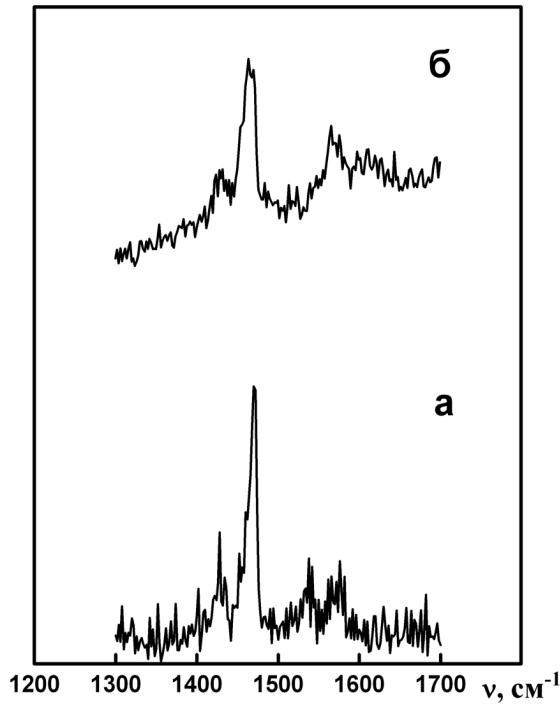


Рис. 4. Спектри КРС плівок C_{60} в гетеросистемі C_{60}/Si до (а) і після (б) ізотермічного відпалу в вакуумі ($T_{\text{ann}} = 800^{\circ}C$).

I, відн. од.

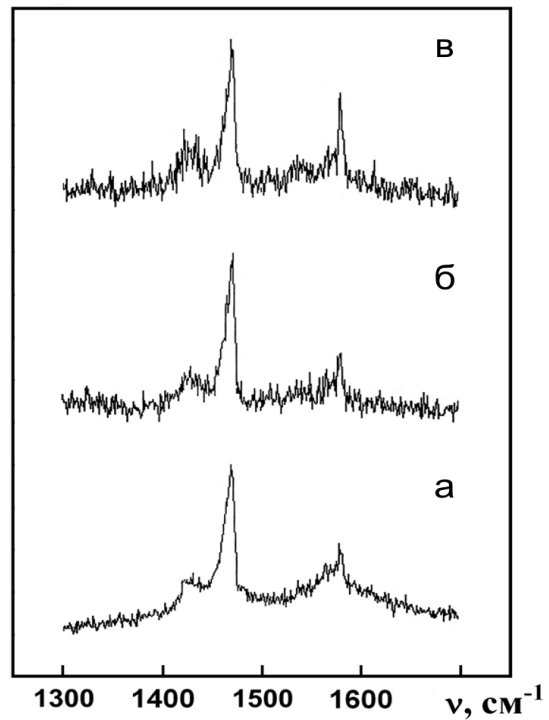


Рис. 5. Спектри КРС плівок C_{60} в гетеросистемі C_{60}/Si до (а) і після УФ-опромінення впродовж 1 години (б) і 5 годин (в).

I, відн. од.

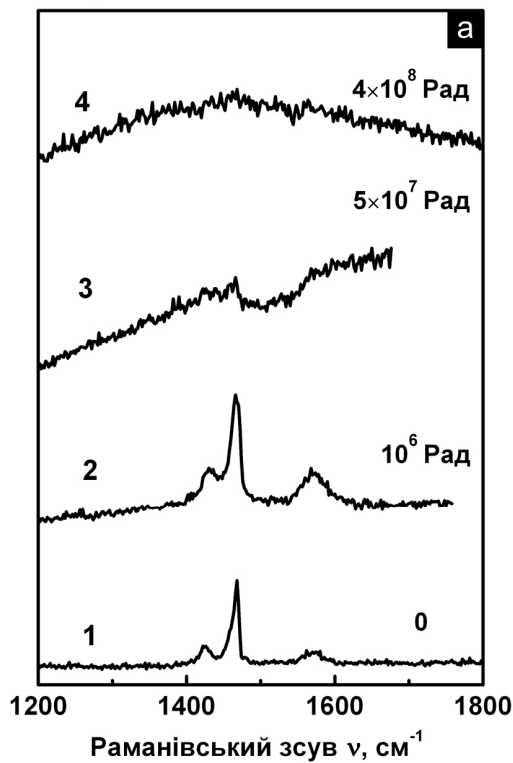
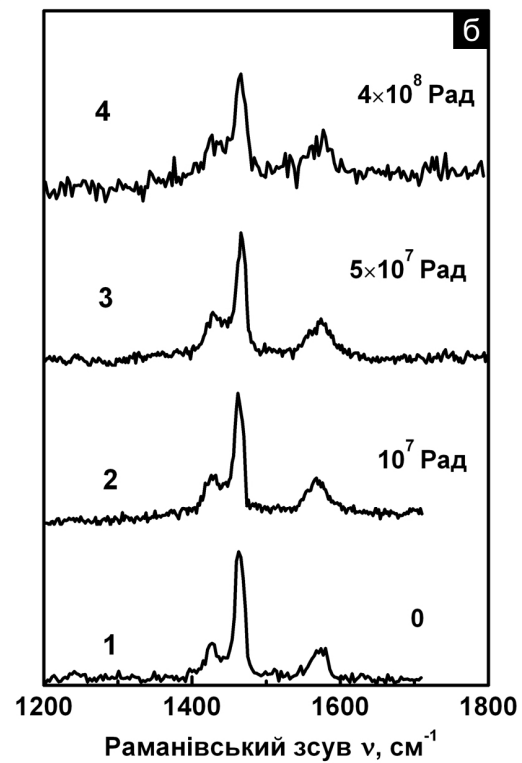


Рис. 6. Спектри КРС плівок C_{60} в гетеросистемі C_{60}/Si (а) і $GeO_x/C_{60}/Si$ (б) при різних дозах опромінення γ -квантами.

I, відн. од.



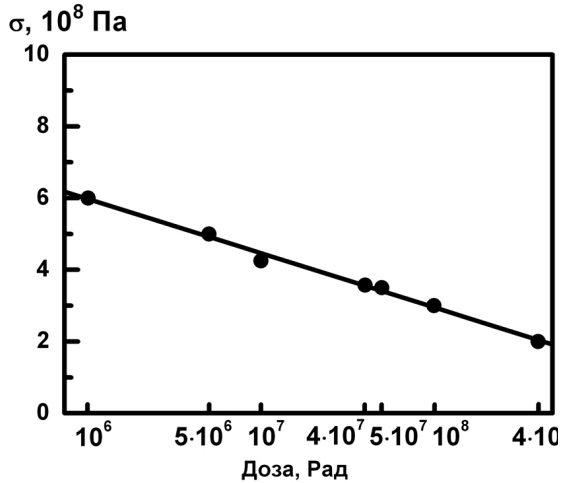


Рис. 7. Залежність внутрішніх механічних напружень в плівці C₆₀ на Si від дози γ-опромінення.

поверхня плівки гладка, без виступів і впадин, з рівномірним розташуванням фулеренів по поверхні. На рис. 3, б показано спектр комбінаційного розсіювання світла цієї плівки. Інтенсивна смуга на частоті 1470 см⁻¹ відповідає коливанням молекул фулеренів в кристалі, а на частотах 1425 і 1575 см⁻¹ менш інтенсивні смуги відповідають коливанням атомів вуглецю в молекулі. Кількість вуглецевих атомів в молекулі C_n завжди парна. Вона містить обов'язково 12 гексагонів і n-12 пентагонів. Молекула C₆₀ нагадує по формі футбольний м'яч, покриття якого складається з 12 гексагонів і 48 пентагонів. Зв'язок між гексагонами короткий і

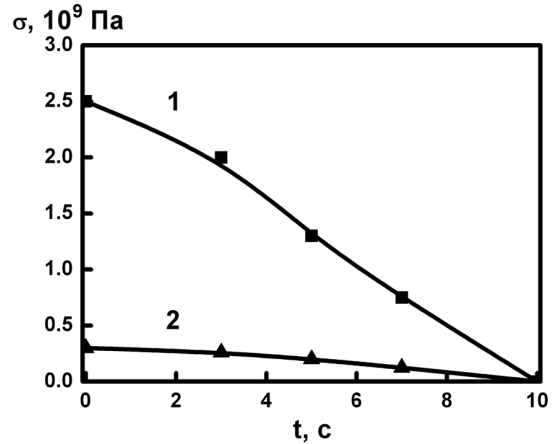


Рис. 9. Залежність внутрішніх механічних напружень в плівці C₆₀ на Si від тривалості мікрохвильової обробки. Товщина плівки C₆₀ 0.35 мкм (1) і 2 мкм (2).

подвійний, а між гексагоном і пентагоном довший і одинарний. При збудженні молекул він розривається першим, а в плівці виникає більш щільна аморфна вуглецева фаза на частоті 1600 см⁻¹ [9]. Внаслідок розвалу молекул як в процесі виготовлення гетеросистеми [4], так і при зовнішніх діях, поверхня плівки грубішає, на ній появляються бугри і впадини, інтенсивність смуги на частоті 1470 см⁻¹ зменшується [10].

Відомо, що при ультрафіолетовому опроміненні, а також при термічному відпалі в природних умовах фулерени розпадаються [11, 12]. Ми показали, що при проведенні даних обробок у вакуумі вони не

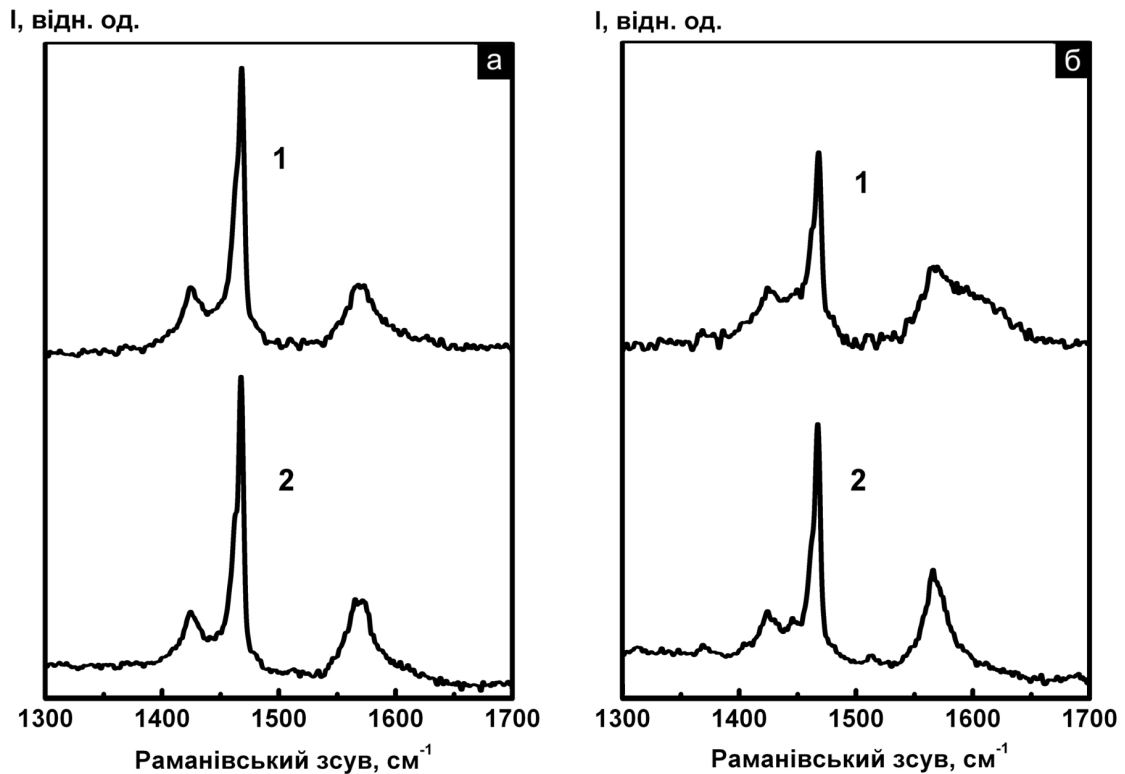


Рис. 8. Спектри КРС однофазних плівок C₆₀ товщиною 0.35 мкм (а), 2 мкм (б) до (1) і після (2) 10 с мікрохвильової обробки.

розпадаються. На рис. 4 приведені спектри КРС плівок C_{60} на Si після опромінення у вакуумі впродовж 1 години (а) і 5 годин (б). На рис. 5 показані спектри КРС плівок до (а) і після (б) відпалу гетеросистеми C_{60}/Si у вакуумі при $650^\circ C$. Це означає, що фулерени розвалюються не в комірці Кнудсена, а при взаємодії з поверхнею підкладки. Цей висновок було підтверджено також при отриманні плівок C_{60} із порошку, який залишався в комірці після попереднього осадження фулеренів. Розпад фулеренів при γ опроміненні (рис. 6, а) був усунений нами (рис. 6, б) шляхом нанесення на поверхню плівки C_{60} захисного покриття GeO_x або SiO_2 для запобігання її взаємодії з киснем [13]. При γ опроміненні без захисного покриття плівки в гетеросистемах C_{60}/Si зменшувався рівень механічних напружень через виникнення вуглецевої фази після розвалу фулеренів (рис. 7).

Мікрохвильову обробку гетеросистем (2,45 ГГц, питома потужність $1,5 \text{ Вт/см}^2$ з інтервалом 2...3 секунди загальною тривалістю 10 секунд) проводили на повітрі без захисних покриттів плівки. В процесі опромінення зразки не нагрівались, склад плівок не змінювався, смуга при 1600 см^{-1} , характерна для спектрів КРС вуглецевих аморфних плівок, не з'являлась (рис. 8). Відомо [5], що тонкі плівки мають більший рівень механічних напружень в порівнянні з товстими. При збільшенні тривалості мікрохвильової обробки зменшувались механічні напруження в плівках різної товщини (рис. 9). Після 10 секунд опромінення гетеросистема випрямилась, що свідчить про повну релаксацію в ній внутрішніх механічних напружень.

До і після мікрохвильової обробки вимірювали механічні напруження і спектри електровідбивання плівки та межі поділу C_{60}/Si . Релаксація напружень зменшувала ширину забороненої зони плівки для обох переходів (рис. 10, а), бо зменшувались напруження стиснення, і збільшувала заборонену зону підкладки до 3,38 eV (рис. 10, б), що відповідає кристалам кремнію. В таблиці приведені електронні параметри (ширина забороненої зони E_g , розширення спектру Γ , час енергетичної релаксації збуджених світлом носіїв заряду τ і внутрішні механічні напруження в гетеросистемі) до і після 10 секунд мікрохвильової обробки. По зміні енергії переходу і механічних напружень в плівках були встановлені залежності $dE_g/d\sigma = -2,8 \cdot 10^{-10} \text{ eV/Па}$ і $4,2 \cdot 10^{-10} \text{ eV/Па}$ для першого і наступного переходів, відповідно. До наших досліджень ці дані в літературі були відсутні.

В сонячних комірках визначали сумарний опір

Таблиця

Електронні параметри плівки C_{60} і внутрішні механічні напруження в гетеросистемі C_{60}/Si до і після 10 секунд мікрохвильового опромінення.

Опромінення	E_g , eV	Γ , meV	τ , 10^{-15} c	σ , 10^8 Па
до	1,700	235	2,8	2,5
після	1,628	63	10,8	0

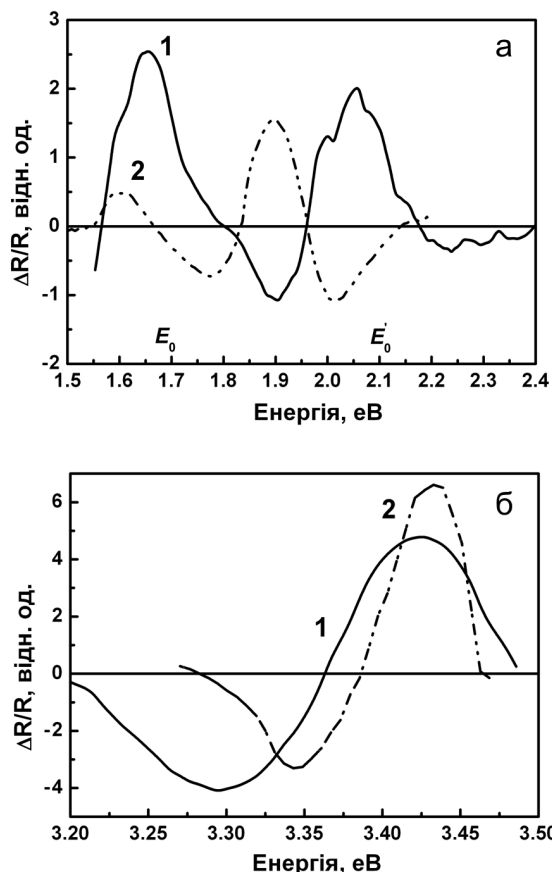


Рис. 10. Спектри електровідбивання плівки C_{60} (а) і підкладки Si (б) до (1) і після (2) мікрохвильової обробки.

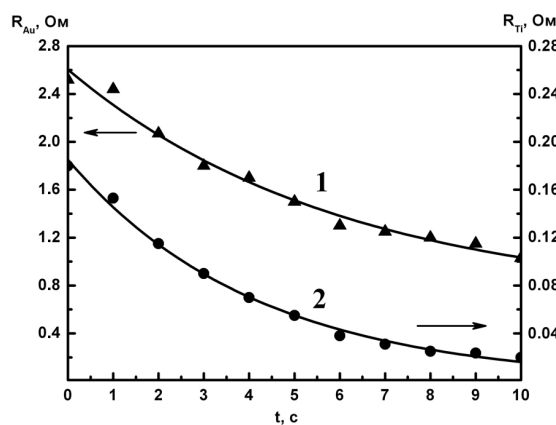


Рис. 11. Залежність повного опору структури від тривалості мікрохвильового опромінення при золотій (крива 1) і титановій (крива 2) верхній металізації.

структури метал-полімерний композит-метал для кожного типу металевих контактів. Опір вихідних структур залежав від типу верхньої металізації. До мікрохвильового опромінення золота металізація мала опір в кілька разів більший, ніж титанова. Це можна пояснити виникненням хімічного зв'язку Ti-C і утворенням сполук Ti_xC_{60} шляхом гібридизації d -металічної і p -фулеренової орбіталей, бо атоми вуглецю взаємодіють тільки з титаном і лантаном і не взаємодіють з іншими металами [14].

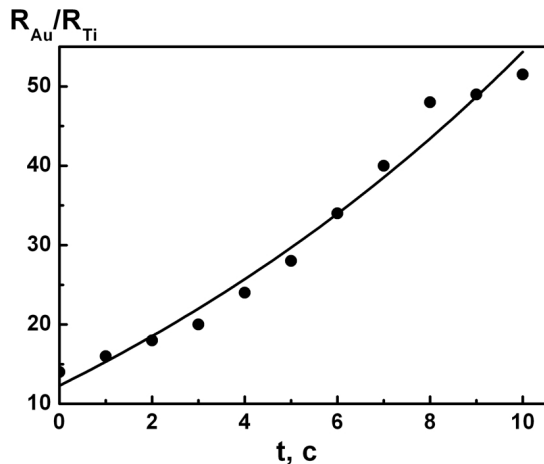


Рис. 12. Залежність відношення опорів структури із золотою металізацією R_{Au} до опорів структури з титановою металізацією R_{Ti} від тривалості мікрохвильової обробки.

На рис. 11 показана залежність контактної опорів від часу мікрохвильової обробки для золотої (крива 1) і титанової (крива 2) металізацій. Після 10 секунд мікрохвильового опромінення відношення опорів $R_{\text{Ti}}/R_{\text{Au}}$ зменшилось в 50 разів (рис. 12). Отриманий результат можна пояснити тим, що радіаційно-стимульована дифузія в приконтактних областях Ті-полімер і Ау-полімер збільшує площу контактів, а карбід титану Ti_xC_{60} виникає як в області точкових верхніх титанових контактів, так і по всій поверхні нижнього титанового контакту з підкладкою кремнію.

Висновки

В роботі представлені результати комплексного дослідження гетеросистем з C_{60} фулеренами на кремнієвих підкладках і впливу на них зовнішніх чинників (термічного відпалу, ультрафіолетового, гамма і мікрохвильового опромінення). Встановлено значну перевагу імпульсної мікрохвильової обробки (2,45 ГГц, питома потужність $1,5 \text{ Вт/см}^2$ з інтервалом 2...3 секунди загальною тривалістю 10 секунд) перед іншими використаними обробками. Це відсутність розпаду фулеренів C_{60} в плівках, повне усунення внутрішніх механічних напружень в гетеросистемі, покращення електронних параметрів півки і підкладки, зменшення контактної опорів металевих контактів, значну перевагу титанових контактів перед золотими завдяки утворенню карбідів Ti_xC_{60} . Важливо також, що короткочасова мікрохвильова обробка гетеросистем з фулеренами C_{60} є найбільш ефективною в порівнянні з іншими обробками з точки зору зменшення внутрішніх механічних напружень в гетеросистемі без розпаду фулеренів. Крім того, вона проста, швидка, дешева і не потребує багато енергії та коштовного обладнання.

Матвеева Л.О. - професор, д. ф.-м. н., головний науковий співробітник;
Венгер Є.Ф. - чл.-к. НАНУ, професор, д. ф.-м. н., завідувач відділом;
Конакова Р.В. - професор, д. т. н., завідувач лабораторією;
Колядіна О.Ю. - науковий співробітник;
Нелюба П.Л. - науковий співробітник;
Шинкаренко В.В. - к. ф.-м. н., старший науковий співробітник.

- [1]. А.В. Елецкий, Б.М. Смирнов, Успехи физических наук 161(7), 173 (1991).
- [2]. L.K. Narayanan, M. Jamaguchi, Solar energy materials and solar cells 75, 345 (2003).
- [3]. Н.Л. Дмитрук, О.Ю. Борковская, Л.А. Матвеева, С.В. Мамыкин, Д.О. Науменко, Сборник научных статей «Наноструктуры в конденсированных средах» (Минск, издательский центр БГУ, 2008).
- [4]. П.Л. Нелюба, Технология и конструирование в электронной аппаратуре 6, 35 (2011).
- [5]. Р.У. Гоффман, Физика тонких плёнок. Современное состояние исследований и технические применения. Т. III (Мир, Москва, 1968).
- [6]. В.А. Тягай, О.В. Снитко, Электроотражение света в полупроводниках (Наукова думка, Киев, 1980).
- [7]. М. Кардона, Модуляционная спектроскопия (Мир, Москва, 1972).
- [8]. D.E. Aspnes, Surf. Sci. 37(2), 418 (1973).
- [9]. M. Manfredini, C.E. Bottani, P. Milani, J. Appl. Phys. 78(10), 5945 (1995).
- [10]. P.C. Eklund, A.M. Rao, Ping Zhou, Ying Wang, J.M. Holden, Thin Solid Films 257(2), 185 (1995).
- [11]. Е.Ф. Венгер, Е.Ю. Колядина, Л.А. Матвеева, И.Н. Матиюк, П.Л. Нелюба, Э.М. Шпилевский, Сборник научных статей «Наноструктуры в конденсированных средах» (Минск, Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, 2014).
- [12]. Т.Л. Макарова, ФТП, 35(3), 257 (2001).
- [13]. Л.А. Матвеева, В.А. Юхимчук, П.Л. Нелюба, Э.М. Шпилевский, В.И. Хиврич, Сборник научных трудов «Углеродные наноструктуры» (Минск, Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, 2006).
- [14]. T.R. Ohno, Y. Chen, S.E. Harvey, G.H. Kroll, P.J. Benning, J.H. Weaver, L.P.F. Chibante, and R.E. Smalley, Phys. Rev. B 47(4), 2389 (1993).

L.A. Matveeva¹, E.F. Venger, R.V. Konakova, E.Yu. Kolyadina,
P.L. Neluba, V.V. Shynkarenko

Effect of Microwave Radiation on the Band Structure and Electronic Parameters of the Heterosystems with Fullerenes

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, matveeva@isp.kiev.ua

The results of a complex study of C₆₀/Si heterosystems are presented in this work: the crystal structure and composition of the films, internal mechanical stresses, electronic parameters of the film and the film-substrate interface, and the effect of external influences (ultraviolet irradiation, thermal annealing, gamma and microwave irradiation). The advantage of microwave treatment over others is established: the absence of fullerene decomposition, the removal of internal mechanical stresses in the heterosystem, and the improvement of its electronic parameters. Methods for remove the decomposition of C₆₀ molecules under the influence of other treatments have been developed. To eliminate the interaction of fullerenes with oxygen, it was proposed to perform thermal annealing and UV irradiation in vacuum, and in the case of γ -irradiation, apply a protective coating on the surface of the film (GeO_x or SiO_x). In solar cells with C₆₀ films in the polymer matrix on Si, a significant advantage of titanium contacts in comparison with gold is established, especially after microwave treatment. Contact resistance decreased as a result of hybridization of 3*d*-orbitals of titanium and 2*p*-orbitals of fullerenes with the formation of Ti_xC₆₀ carbides and radiation-stimulated diffusion of metals, which increases the contact area.

Key words: fullerenes C₆₀, heterosystems, crystal and band structure of the films, internal mechanical stresses, electronic parameters, thermal and radiation treatments.