

УДК 539.25; 539.21; 539.23

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ФУЛЛЕРИТОВЫХ ПЛЕНОК НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

А.И.Бажин, А.Н.Троцан, С.В.Чертопалов, В.А.Глазунова*,
*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Введение. Фуллериты привлекают большое внимание как новый класс молекулярных материалов, которые могут стать компонентами наноразмерных устройств. Структура и свойства фуллеритовых пленок, получаемых при различных технологических условиях, могут существенно различаться. Многочисленные исследования структуры и свойств фуллеритовых пленок свидетельствуют о наличии сильной корреляции между кристаллической структурой фуллеритовых пленок C_{60} и их оптическими и электрическими свойствами [1-8], однако однозначного объяснения этому нет. Наблюдаемые в спектрах оптического поглощения плавно спадающие зависимости $\alpha(E)$ в области энергий ниже фундаментальных переходов называют «хвостом» Урбаха, а также подзонным поглощением на дефектах. В работе [1] отмечается, что присутствие «хвоста» Урбаха обычно связывают со структурным несовершенством фуллеритов, с наличием большого количества дефектов, которые вызывают появление хвостов плотности состояний в запрещенной зоне. В таком случае урбаховский хвост поглощения в кристаллах должен быть меньше, чем в пленках. Однако экспериментальные результаты противоречивы: наблюдаются и обратные эффекты.

В работе [1] обнаружено, что длительная экспозиция фуллеритовых пленок на воздухе не отражается на наклоне «хвоста» Урбаха. На основании этого авторы сделали заключение о том, что «хвост» Урбаха является свойством, присущим самому фуллериту C_{60} и не связан с влиянием примесей (например, кислорода). Авторы работ [4, 5] считают, что рассмотрение тонкого строения края оптического поглощения возможно только с учётом экситонных эффектов, причем, необходимо учитывать как электронно-дырочные возбуждения без переворота спина (синглетные экситоны), так и триплетные, для которых энергии, лишенные электростатического взаимодействия, лежат немного ниже.

Следует отметить, что анализ литературных данных затруднен в связи с тем, что во многих работах вместе с оптическим поглощением, фотопроводимостью, проводимостью или другими физическими параметрами не анализируется структура фуллеритовых пленок, что может пояснить большой разброс экспериментальных данных.

Настоящая работа посвящена установлению взаимосвязи оптических свойств фуллеритовых пленок C_{60} с их структурным состоянием и выяснению природы поглощения в длинноволновой области (1,1-2,4 эВ) спектра видимого излучения.

Экспериментальная методика. Фуллеритовые пленки получали термическим испарением фуллеренов C_{60} из молекулярного испарителя ($t_{C_{60}}^{\circ} = 460^{\circ}C$) в вакууме при остаточном давлении в камере ВУП-5М $2 \cdot 10^{-5}$ Торр и осаждением на стеклянные подложки при температурах $-190^{\circ}C$, $20^{\circ}C$ и $160^{\circ}C$. Скорость осаждения фуллеренов варьировали в диапазоне $0,03 \dots 22,4$ нм/с, что позволило получить пленки толщиной от 110 нм до 1360 нм. Пленки подвергали отжигу в вакууме при температуре $160^{\circ}C$ в течение 4 часов.

Спектры поглощения и оптической плотности получали при помощи установки СФ-4 с приставкой зеркального отражения ПЗО-1, а также при помощи спектрофотометра Shimadzu UV-2501. Структуру и фазовый состав пленок изучали с помощью просвечивающих электронных микроскопов JEM-200 и JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для электронно-микроскопических исследований фуллеритовые пленки отделяли от стеклянных подложек механически с помощью желатина.

Результаты и их обсуждение. Типичные микроэлектроннограммы полученных фуллеритовых плёнок приведены на рис. 1(а и в), и рис. 2 (а и в). Анализ микроэлектроннограмм показал, что при осаждении фуллеренов с малой скоростью (0,03 нм/с) при всех исследованных температурах на стеклянных подложках образуется аморфно-кристаллическая фуллеритовая пленка, о чем свидетельствует наличие дифракционных колец и диффузного гало (рис.1 а, в, рис.2 а.). При медленном (0,03 нм/с) осаждении фуллерена средний размер фуллеритовых кристаллитов составляет (320 ± 20) нм, (220 ± 20) нм и (360 ± 10) нм для подложек с температурами $-190^{\circ}C$, $20^{\circ}C$ и $160^{\circ}C$ соответственно. Распределение кристаллитов по размерам описывается законом, близким к нормальному. Кристаллическая фаза является фуллеритом C_{60} с гранецентрированной кубической решеткой, параметр которой составляет $(1,434 \pm 0,003)$ нм.

При нанесении фуллерена с большей скоростью (5 нм/с) на стеклянной подложке даже при комнатной температуре формируются аморфные пленки, о чем свидетельствует наличие на дифракционной картине только диффузного гало (рис.2, в). Установленное повышение степени кристалличности фуллеритовых пленок, осажденных на стекло, с уменьшением скорости осаждения согласуется с данными работы [9].

Анализ морфологии аморфно-кристаллических фуллеритовых пленок позволил оценить долю аморфной фазы в них и распределение кристаллитов по размерам. Доля аморфной фазы, оцененная методом секущих, составляет от 20 % до 9 % в зависимости от температуры нагрева подложки и уменьшается после отжига до 15-7 %.

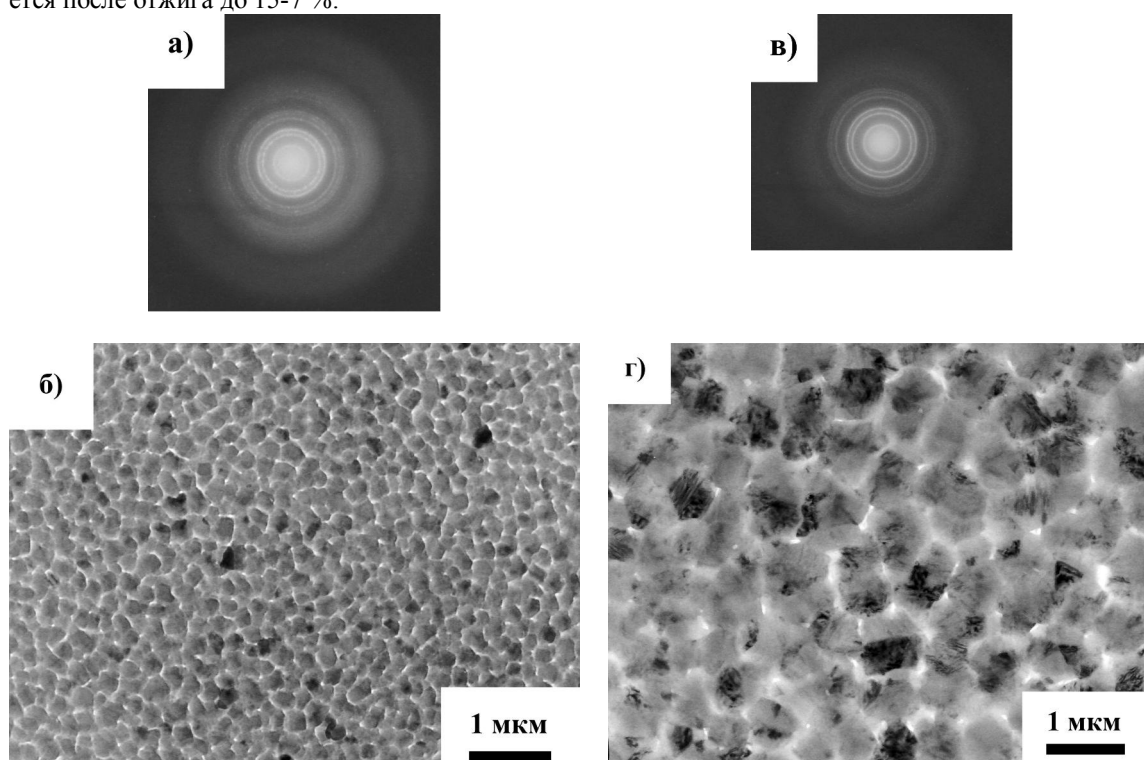


Рис. 1. Типичные микроэлектронogramмы и морфология аморфно-кристаллических фуллеритовых пленок в зависимости от температуры подложки при скорости осаждения 0,03 нм/с: а, б – температура подложки 20 °С, в, г – температура подложки 160 °С

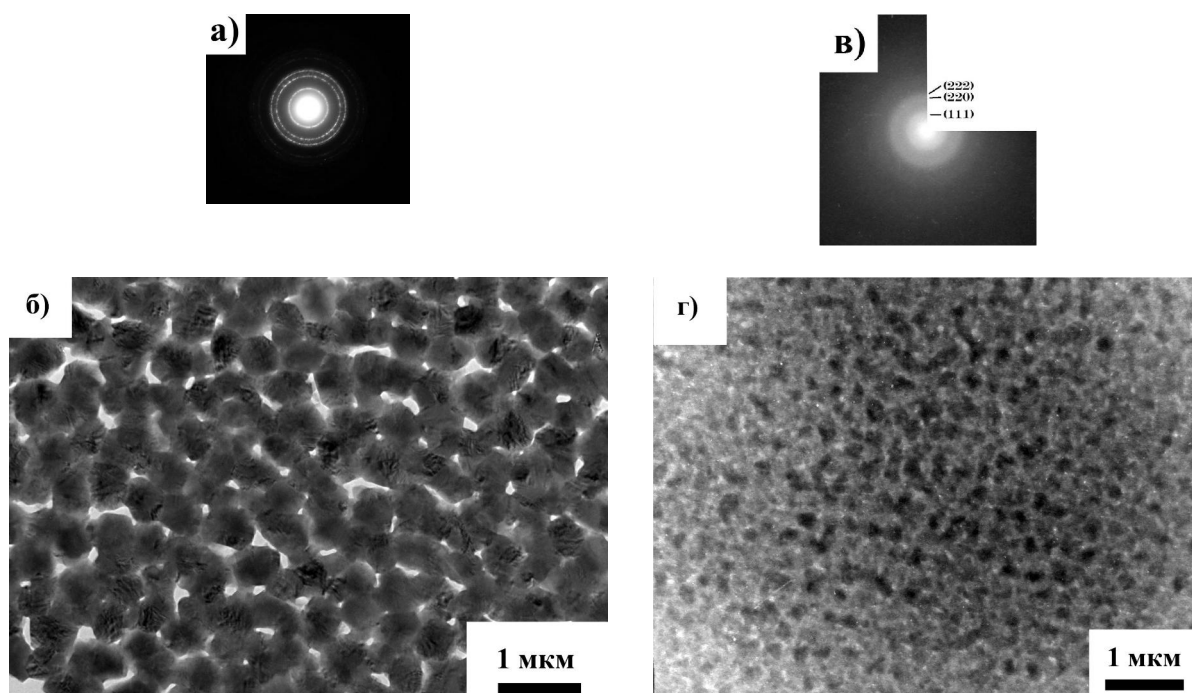


Рис. 2. Типичные микроэлектронogramмы и морфология фуллеритовых пленок в зависимости от температуры подложки и скорости осаждения: а, б – температура подложки -190 °С, скорость осаждения 0,03 нм/с, в, г – температура подложки 20 °С, скорость осаждения 5 нм/с

Формирование аморфно-кристаллической структуры фуллеритовых пленок можно пояснить следующим образом. Согласно [10], для веществ с одноатомным составом пара (например, для металлов) аморфная структура формируется лишь при низких (гелиевых) температурах подложки. Для веществ со сложным составом пара (углерод, германий, кремний) аморфное состояние наблюдается при более высоких температурах, включая комнатные температуры. В фуллеритовых пленках на стекле аморфное состояние формируется в условиях ограниченной подвижности молекул или конденсированных кластеров. Существенным фактором, ограничивающим подвижность фуллеренов при конденсации, является большая масса молекулы C_{60} . Поэтому есть основание полагать, что фуллеритовые пленки на стекле формируются по механизму пар – неупорядоченное (аморфное) состояние – упорядоченное состояние. Такой механизм формирования фуллеритовых пленок наблюдали и в работе [11]. При нагреве подложки увеличивается подвижность фуллеренов и создаются условия для кристаллизации пленки.

Дефекты кристаллической фазы пленки представлены дислокациями, дефектами упаковки и двойниками (рис.3). Плотность дислокаций зависит от температуры подложки и лежит в интервале $1,4 \cdot 10^{11} - 4,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, причем более низкая плотность дислокаций соответствует более высокой температуре подложки.

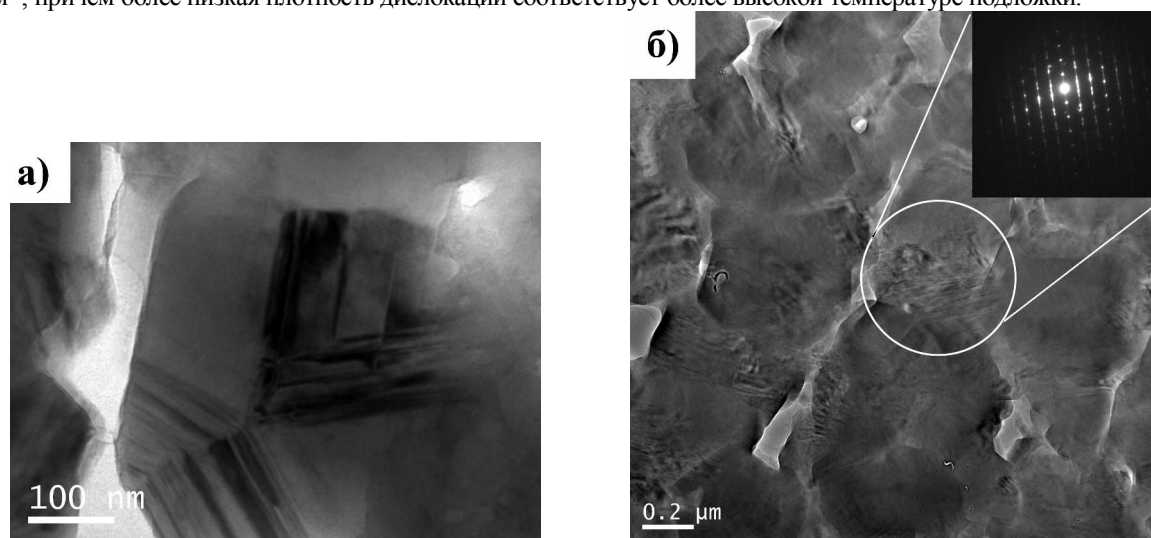


Рис. 3. Двойники роста и дефекты упаковки в кристаллитах фуллерита C_{60}

Таким образом, повышение температуры подложки до $160 \text{ }^\circ\text{C}$ способствует снижению доли аморфной составляющей и плотности дислокаций в пленках, осажденных с малой скоростью, т.е. повышению структурного совершенства этих пленок.

Последующий отжиг аморфно-кристаллических фуллеритовых пленок не изменяет качественного состава, но увеличивает содержание кристаллической фазы. Средний размер кристаллитов при этом несколько (на 4-8 %) уменьшается за счет образования мелких кристаллитов при кристаллизации аморфной фазы. Влияние отжига на плотность дислокаций оказалось неоднозначным. В пленках, имеющих меньшую долю кристаллической фазы ($\leq 80 \%$), отжиг приводит к снижению плотности дислокаций от $1,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ до $1,1 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$, а в пленках с долей кристаллической фазы $\geq 90 \%$ плотность дислокаций увеличилась от $4,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ до $7,1 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Наблюдающийся экспериментальный факт можно пояснить следующим образом. Отжиг, с одной стороны, способствует снижению плотности уже имеющихся дислокаций вследствие релаксации структуры и укрупнения зерен, а, с другой, инициируя дальнейшую кристаллизацию аморфной фазы, способствует образованию мелких кристаллитов, а значит, большого числа межкристаллитных границ, имеющих дислокационную природу. В пленках с долей кристаллической фазы $\geq 90 \%$ преобладает, по-видимому, второй фактор.

На рис. 4 приведены спектры поглощения аморфных пленок разной толщины и аморфно-кристаллической фуллеритовой пленки толщиной 200 нм.

Фуллерит C_{60} с гранецентрированной кубической решеткой является прямозонным полупроводником, поэтому ширину запрещенной зоны определяли экстраполяцией линейного участка $\alpha^2 = f(E)$ до $\alpha = 0$ (рис. 5). Установлено, что ширина запрещенной зоны аморфных фуллеритовых пленок зависит от их толщины. При толщинах 150 нм и 343 нм она составляет $(2,30 \pm 0,02) \text{ эВ}$, а с увеличением толщины пленок от 747 нм до 1346 нм ширина запрещенной зоны увеличивается до $(2,35 \pm 0,02) \text{ эВ}$. Для аморфно-

кристаллических пленок ширина запрещенной зоны практически не зависит от температуры подложки и составляет $(2,24 \pm 0,02)$ эВ. Полученные значения ширины запрещенной зоны согласуются с литературными данными [1, 6-8], согласно которым ширина запрещенной зоны, определенная разными методами, лежит в интервале 1,43...2,53 эВ. Установленное уменьшение ширины запрещенной зоны для аморфно-кристаллических пленок по сравнению с аморфными пленками согласуется с данными работы [6], в которой показано, что ширина запрещенной зоны фуллерита C_{60} уменьшается с увеличением степени его кристалличности.

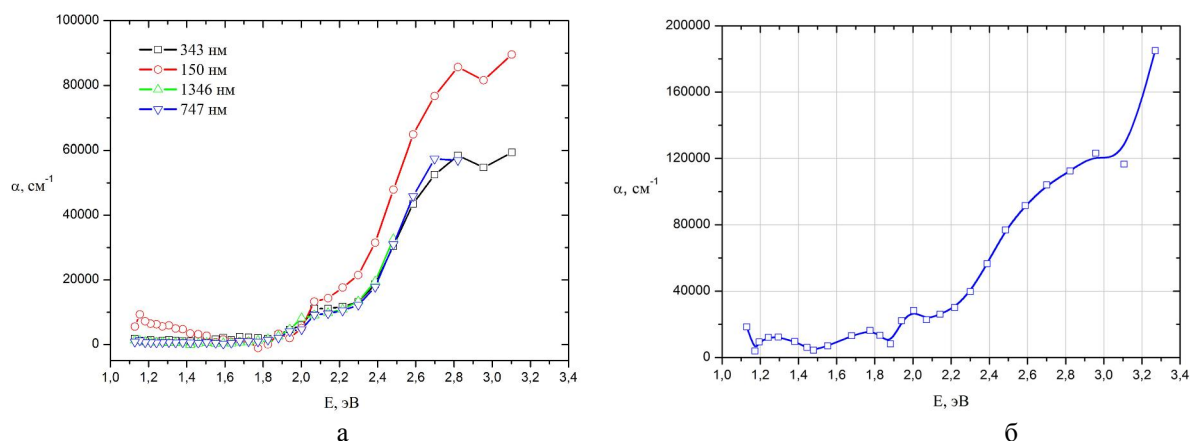


Рис. 4. Спектры поглощения аморфных (а) и аморфно-кристаллических (б) фуллеритовых пленок

Для выявления возможных электронных переходов экспериментальные спектры оптического поглощения разлагали на гауссовы составляющие с помощью математических пакетов Origin и Peak Fit.

Для аморфно-кристаллических фуллеритовых пленок наблюдаются оптические переходы с энергиями 1,29 эВ, 1,77 эВ, 2,00 эВ, 2,28 эВ, и 2,96 эВ. Для аморфных фуллеритовых пленок низкоэнергетичный переход 1,77 эВ не обнаруживается. Структурное состояние фуллеритовых пленок не влияет на оптический переход с энергией 2 эВ, что согласуется с литературными данными [1], согласно которым он связан с внутримолекулярным переходом и не зависит от совершенства структуры пленок. Переход с энергией 2,48 эВ в работах [1, 4, 5] связывают с энергией электронно-дырочного состояния, а переход с энергией 2,96 эВ – с СТ-экситонами – экситонами с переносом заряда, у которых заряды (электрон и дырка) расположены на разных молекулах, поэтому такие переходы называют межмолекулярными.

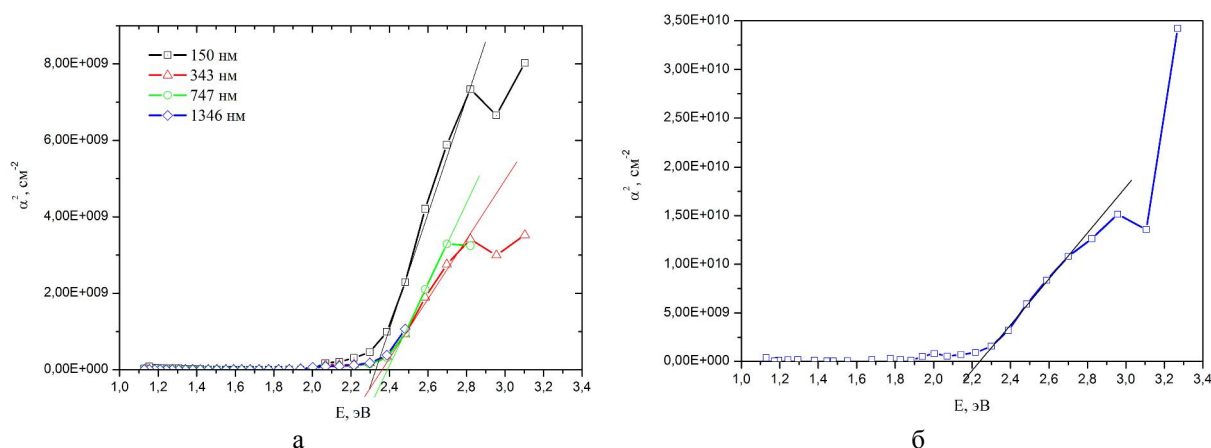


Рис. 5. Определение ширины запрещенной зоны аморфных (а) и аморфно-кристаллических (б) фуллеритовых пленок

Положения максимумов и высоты гауссовых составляющих, по которым определены энергии переходов, меньшие и большие ширины запрещенной зоны, заметно зависят от структурного совершенства пленок. Низкоэнергетичные переходы 1,29 эВ и 1,77 эВ при повышении совершенства пленок смещаются в область больших энергий, а величины коэффициентов поглощения соответствующих квантов видимого света снижаются.

Известно [11], что из-за топологического беспорядка аморфных полупроводников в запрещенной зоне возникают локализованные состояния, которые формируют «хвосты» плотности состояний выше валентной

зоны и ниже зоны проводимости. «Хвосты» локализованных состояний распространяются в запрещенную зону на несколько десятых электрон-вольта. За счет дефектов кристаллического строения (дислокаций, в том числе) вблизи середины запрещенной зоны возникает дополнительная зона энергетических уровней.

Тот факт, что линии с энергиями 1,29 эВ и 1,77 эВ с высокой точностью аппроксимируются гауссовой зависимостью, свидетельствует о возможности оптических переходов между локализованными состояниями. Эта возможность может быть реализована вследствие особенностей электронной структуры пленок, содержащих аморфную составляющую и большое число дислокаций.

Поскольку коэффициент поглощения при энергиях квантов видимого света, соответствующих энергии 1,29 эВ, линейно зависит от доли аморфной составляющей в аморфно-кристаллических пленках (рис. 6), то можно полагать, что оптический переход с такой энергией соответствует переходу электрона из валентной зоны на уровень, созданный аморфным состоянием в запрещенной зоне, т.е. поглощение этих квантов обусловлено топологическим беспорядком в аморфных и аморфно-кристаллических пленках.

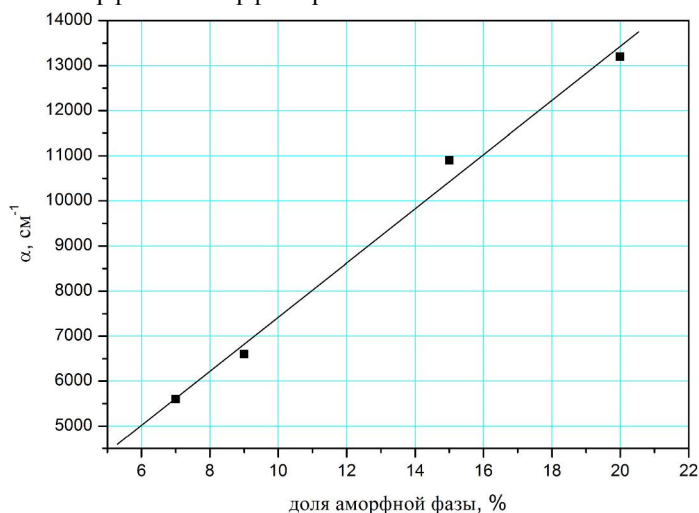


Рис. 6. Зависимость коэффициента поглощения квантов с энергией 1,29 эВ от содержания аморфной фазы в аморфно-кристаллических фуллеритовых пленках

Установлена линейная зависимость коэффициента поглощения квантов с энергией 1,77 эВ от плотности дислокаций (рис.7), что позволяет считать этот переход обусловленным дислокациями, т.е. связанным с дислокационным поглощением. В работе [2] полосу поглощения с энергией 1,7 эВ связывают с оптически запрещенным переходом.

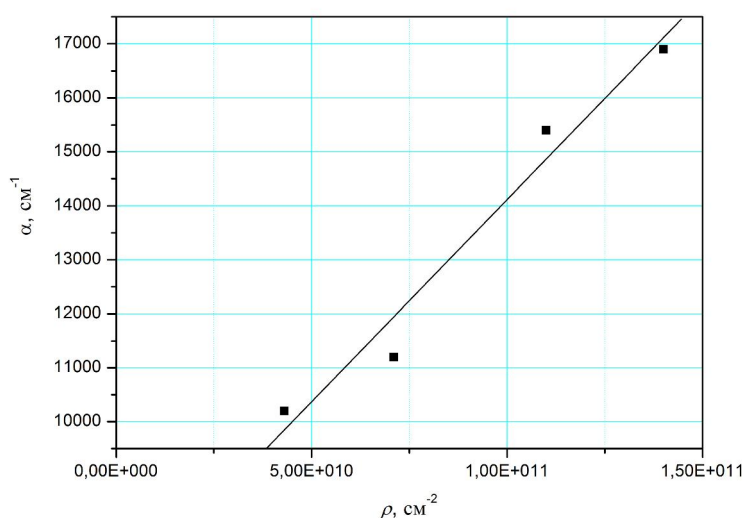


Рис. 7. Зависимость коэффициента поглощения квантов с энергией 1,77 эВ от плотности дислокаций в кристалликах фуллерита

Выводы. Таким образом, на основании комплексного исследования структурного совершенства фуллеритовых пленок, осажденных на стекло, и их оптических свойств экспериментально подтверждено влияние структурного совершенства пленок на ширину запрещенной зоны. Установлена природа поглощения в длинноволновой области спектра видимого излучения: для квантов с энергией 1,29 эВ поглощение обусловлено топологическим беспорядком из-за наличия аморфной фазы фуллерита в структуре пленок, а для квантов с энергией 1,77 эВ – дислокационным поглощением.

РЕЗЮМЕ

Методами електронної мікроскопії та оптичної абсорбційної спектроскопії досліджено взаємозв'язок структурної досконалості та оптичних властивостей фуллеритових плівок. Експериментально підтверджено вплив структурної досконалості плівок на ширину забороненої зони фуллериту. Встановлено, що в довгохвильовій області (1,2...1,8 еВ) видимого випромінювання поглинання обумовлене топологічним безладом та дислокаціями.

SUMMARY

Using the transmission electron microscopy and optical absorption spectroscopy methods the correlation between structural perfection and optical properties was investigated. The influence of structural perfection of films on band energy gap of fullerite has been confirmed experimentally. It has been found experimentally that in long-wave visible region (1,2...1,8 eV) the absorption depends on topological disorder and dislocations.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Макарова Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / Т.Л. Макарова // Физика и техника полупроводников. – 2001. – Т.35, вып. 3. – С.257-293.
2. Kojima N. Optical properties of C₆₀/a-C superlattice structures for solar cell application / N. Kojima, Yu. Sugiura, M. Yamaguchi // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2006. – V.90. – P.3394-3398.
3. Structure of layered C₆₀ on Si (100) surface studied by ab initio and classical molecular dynamics simulations. / Y. Kawazoe, Y. Maruyama, H. Rafil-tabar et al. // Material Science and Eng. – 1993. B19. – P.165-171.
4. Макарова Т.Л. Анализ спектральных особенностей оптических констант фуллереновых и галогенофуллереновых пленок вблизи края поглощения / Т.Л. Макарова // ФТТ. – 2002. – Т.44, вып. 3. – С.478-480.
5. Бусыгина Е.Л. Моделирование оптических свойств и электронной структуры фуллеритов: Автореф. дис. к.ф.-м.н.: 01.04.01 / Е.Л. Бусыгина / Удмурдский гос. унив. – Ижевск, 2005. – 19 с.
6. Faiman D. Structure and optical properties of C₆₀ thin films / D. Faiman, S. Goren, E.A. Katz, M. Koltun, N. Melnik, A. Shames, S. Shtutina // Thin Solid Films. -1997. –Vol. 295. – P.283-286.
7. Skumanich A. Optical absorption spectra of carbon 60 thin films from 0,4 to 6,2 eV / A. Skumanich // Chem.Phys.Lett. – 1991. Vol. 182. – P.486-490.
8. Shirley E. Electron excitations in solid C₆₀: Energy gap, band dispersions and effects of orientational disorder / E. Shirley, S.G. Louie // Phys. Rev.Lett. – 1993. – Vol.71/ – P.133-136.
9. Katz E.A. Deposition and structural characterization of high quality textured C₆₀ thin films / E.A.Katz, D.Faiman, S.Shtutina, A. Isakina // Thin Solid Films. -2000. – Vol. 368. – P.49-54.
10. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.С.Палатник, М.Я.Фукс, В.М. Косевич. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
11. Пугачев А.Т. Структура и параметр решетки тонких пленок C₆₀ / А.Т.Пугачев, Н.П.Чуракова, Н.И.Горбенко, Х. Саадли // Физика низких температур. – 1999. – Т.25, №3. – С.298-304.
12. Бонч-Бруевич В.Л. Физика полупроводников / В.Л.Бонч-Бруевич, С.Г.Калашников. – М.: Наука, 1977. – 672 с.

Поступила в редакцию 11.05.2010 г.