

Алмазоподобные и графитоподобные состояния углерода в короткопериодных сверхрешетках

Т. Н. Заварицкая, В. А. Караванский*, Н. Н. Мельник, Ф. А. Пудонин

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Россия

*Центр естественно-научных исследований Института общей физики РАН, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 29 января 2004 г.

После переработки 9 февраля 2004 г.

Исследованы спектры комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции в сверхрешетках, состоящих из слоев углерода разделенных тонкими барьерными слоями SiC. Экспериментально показано, что при лавинном отжиге первоначально аморфной сверхрешетки углеродные слои могут кристаллизоваться как в алмазоподобную, так и в графитоподобную структуры в зависимости от геометрических параметров сверхрешетки. Предложен способ получения углеродных пленок с заданной кристаллической модификацией в рамках единой технологии.

PACS: 63.22.+m, 78.30.Ly, 78.67.Pt, 81.05.Rm

В настоящее время огромное количество исследовательских работ посвящено изучению физических свойств углеродных структур и технологических процессов, лежащих в основе их формирования. Это связано с большим разнообразием и уникальными свойствами углеродных соединений, которые и обусловили их широкое практическое применение в областях от нанoeлектроники до аэрокосмических аппаратов. Однако получение различных модификаций углерода в рамках единой технологии представляет собой сложную и до сих пор нерешенную задачу [1].

Ранее, в работе [2], авторы показали, что периодический потенциал, возникающий при чередовании слоев с различной шириной запрещенной зоны, может влиять на то, в какой модификации будет вещество кристаллизоваться. В выращенных сверхрешетках также имеется периодический потенциал, который может способствовать реализации определенной модификации углерода.

Для получения различных модификаций углерода в данной работе предлагается использовать отжиг аморфных сверхрешеток (СР) на основе углерода и широкозонного полупроводника (здесь – SiC) с различными толщинами слоев. Предполагается, что углерод в этих структурах при импульсном отжиге будет трансформироваться в определенную модификацию, определяемую параметрами сверхрешетки.

Для данных экспериментов были изготовлены многослойные периодические структуры C/SiC с определенными толщинами слоев C и SiC. Толщина углеродных слоев выбиралась кратной периоду кристаллической решетки известной структурной моди-

фикации углерода. Так для “графитовых” структур толщина углеродных слоев составляла 1.34 нм, а для “алмазных” структур толщина углеродных слоев составляла 0.8 нм. Предполагалось, что в процессе отжига углерод в “графитовых” структурах будет кристаллизоваться в графитоподобную кристаллическую конфигурацию, в то время как углерод в “алмазных” структурах будет трансформироваться в алмазоподобную структуру. Проведенные исследования комбинационного рассеяния света (КРС) и люминесценции подтвердили, что в результате отжига выращенных образцов происходит формирование графитоподобной или алмазоподобной структур в образцах сверхрешеток с соответствующей толщиной углеродных слоев.

Таким образом, предложен и реализован способ получения углеродных пленок с требуемой кристаллической модификацией. Предполагается, что данный способ позволит в рамках единой технологии контролируемым образом получать заданные модификации углерода.

Для получения углеродных сверхрешеток использовался метод радиочастотного распыления. Скорости осаждения C и SiC составляли 0.7 нм/мин и 3.3 нм/мин, соответственно. Мишенями для получения углеродных слоев и слоев SiC служили графит и поликристаллический карбид кремния. В качестве подложки использовался кремний КЭФ-4.5 (100), на которую, непосредственно перед выращиванием сверхрешетки, напылялся слой Co толщиной ~ 50 нм, необходимый для последующего отжига выращенной сверхрешетки. Толщины слоев контролировались по

времени напыления, поскольку скорость осаждения в данном методе неизменна в течение всего технологического процесса и не зависит от толщины наносимой пленки. Технологические подробности и особенности роста подобных сверхрешеток приведены в [2].

Обычный термический отжиг для короткопериодных сверхрешеток неприемлем из-за взаимной диффузии атомов слоев в процессе отжига, которая приводит к перемешиванию слоев и размытию сверхрешетки. Поэтому в данном случае, как и в работе [2], для отжига был использован подслой Co , который при кратковременном низкотемпературном нагреве переходил из аморфного состояния в кристаллическое за время $\sim 10^{-11} - 10^{-10}$ с, выделяя тепло, необходимое для отжига сверхрешетки. Предложенный в [2] новый тип отжига основан на том факте, что внутренняя энергия слоя в аморфном (разупорядоченном) состоянии больше энергии этого же слоя в кристаллической или поликристаллической модификациях и эта разница в энергиях выделяется при переходе слоя из аморфного в кристаллический. Однако для того, чтобы аморфная фаза трансформировалась в кристаллическую, необходимо преодолеть активационный барьер. Для ряда материалов, например Co , величина этого барьера невелика и может быть преодолена кратковременным ($\sim 1-2$ мин) низкотемпературным ($300-400^\circ\text{C}$) нагревом данного материала. Скорость перехода материала из аморфного состояния в кристаллическое порядка скорости звука, а количество выделенного тепла пропорционально массе этого материала. Как было показано в [2], при таком отжиге взаимной диффузии атомов слоев сверхрешетки не происходит. Данный тип лавинного отжига во многом аналогичен импульсному лазерному отжигу.

Необходимо отметить, что, согласно [2], во время лавинного отжига могут реализоваться два процесса. Первый – простой отжиг слоев C и SiC и, в зависимости от толщины слоев C , углерод трансформируется либо в алмазоподобную (АСР) модификацию либо в графитоподобную (ГСР), если количество атомов углерода соответствует лишь целому числу монослоев этих двух модификаций. Отметим, что из-за различия в плотностях напыленного углерода, алмаза и графита в процессе отжига могут реализоваться не чистые кристаллические алмазные или графитовые структуры, а именно алмазо- и графитоподобные модификации. Путем вариации толщины слоев углерода можно добиться синтеза преимущественно алмазных или графитовых структур. Не исключено, что возможны некоторые промежуточные кристаллические состояния углерода, которые ранее еще не

синтезировались. Здесь необходимо заметить, что толщины слоев углерода в СР должны быть малыми, поскольку при увеличении толщины различие между АСР и ГСР будут исчезать. Исходя из этого, были выращены углеродные СР с толщинами слоев углерода 0.8 нм (алмазоподобный слой: $d \sim 4a$, где $a = 0.205$ нм – межплоскостное расстояние в алмазе в направлении (111)) и 1.34 нм (графитоподобный слой: $d \sim 4a$, где $a = 0.335$ нм – межплоскостное расстояние в графите в направлении (002)).

Второй процесс, который может происходить при отжиге СР, связан с воздействием на процесс кристаллизации одномерного периодического потенциала СР, возникающем в результате чередования материалов с разной шириной запрещенной зоны. Как было показано в [2], во время отжига, когда атомы сверхрешетки находятся в “неравновесном” состоянии, единственным сильным потенциалом в отжигаемой структуре является именно сверхрешеточный потенциал, который, по аналогии с потенциалом Кронига–Пенни (КП), будет оказывать сильное влияние на формирование электронной и кристаллической структур образца. В случае сверхрешеток Si/SiO_2 с малым периодом (порядка $1.0-1.5$ нм) было обнаружено, что одномерный периодический потенциал фактически формировал кристаллическую структуру сверхрешетки, в результате чего возникал материал гексагональной симметрии с параметрами кристаллической решетки, отличными как от Si так и SiO_2 . Чтобы обеспечить более сильное влияние периодического потенциала СР в случае углеродных СР, параметры сверхрешеточного потенциала, которые, помимо ширины запрещенной зоны C и SiC , определяются и их толщинами, необходимо приблизить к параметрам потенциала КП. Для этого были сделаны СР с узкими барьерами (1.6 нм), периодичный потенциал которых подобен потенциалу КП, и широкими барьерными слоями $\text{SiC} - 3.2$ нм, когда отличие сверхрешеточного потенциала от потенциала КП более заметно.

Из всех полученных СР были приготовлены пористые структуры, которые получались с помощью анодного травления. Как известно, анодное травление начинается (и предпочтительно продолжается) по дефектам. Ранее нами было показано, что возможно формирование пористых пленок с меньшей концентрацией кристаллических дефектов и легирующей примеси [3], чем в исходном кристалле. Кроме того, в ряде случаев [3] анодное травление сопровождается образованием нанокристаллических объектов, свойства которых и сами по себе представляют большой интерес.

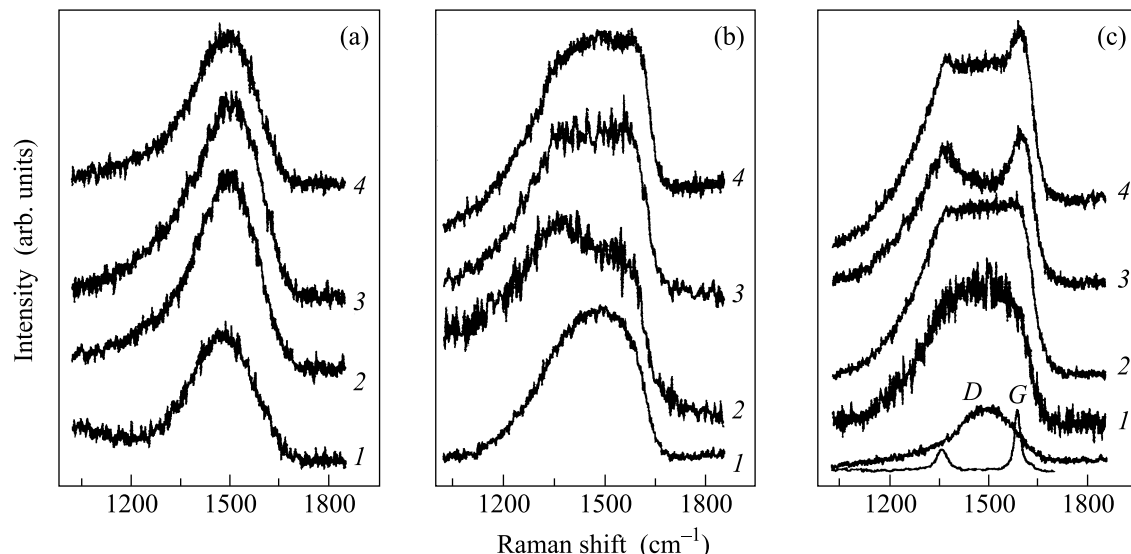


Рис.1. Спектры КРС: (а) напыленных образцов СР; (б) после лавинного отжига; (с) пористые отожженные образцы. На графике (с) внизу, для сравнения, приведены спектры КРС разупорядоченного графита (две линии) и углеродной пленки, полученной разложением углеводородов (широкая, асимметричная полоса). На всех графиках спектры КРС для наглядности сдвинуты вертикально относительно друг друга. Числа возле кривых соответствуют номеру образца

В таблице приведены параметры синтезированных образцов.

№ образца	Толщина С (Å)	Толщина SiC (Å)	Число периодов
1	14	32	20
2	14	16	20
3	13.4	16	20
4	8	16	20

На рис.1 приведены спектры КРС синтезированных образцов. Вид спектров КРС для напыленных СР С/SiC практически одинаков (рис.1а) и соответствует спектру КРС сильно разупорядоченной углеродной пленки (рис.1с). После отжига спектры исследуемых образцов приобретают заметные различия (рис.1б). Спектр КРС образца № 1, с максимальной толщиной слоев SiC, изменился незначительно (рис.1б, кривая 1). В спектрах остальных образцов появляются “плечи” в районе полос D ($\sim 1350\text{ см}^{-1}$) и G ($\sim 1580\text{ см}^{-1}$) (см. нижний спектр на рис.1с) с различным соотношением интенсивностей. Эти полосы отвечают наличию соответственно sp^3 - и sp^2 -связей в углеродном материале [4]. На рис.1с приведены спектры КРС отожженных образцов, подвергнутых анодному травлению. Как уже было отмечено, при анодном травлении в первую очередь удаляются атомы с меньшей энергией связи (дефекты, примеси и т.п.). Поэтому оставшаяся часть материала

может иметь более совершенную кристаллическую структуру [3]. Подобную картину мы наблюдаем и на исследуемых структурах. В спектре КРС протравленных отожженных образцов (рис.1с) хорошо проявляются D и G полосы, которые, однако, имеют разные полуширины и интенсивности. Отметим две особенности наблюдавшихся спектров КРС. Во-первых, минимальное изменение формы полосы наблюдается для образца № 1, где толщина слоев SiC вдвое больше, чем в остальных образцах. Отсюда можно предположить, что на процесс формирования углеродной структуры оказывает влияние взаимодействие между углеродными слоями. Во-вторых, формы полос КРС образцов № 2 и № 3 после отжига и анодного травления существенно различаются (рис.1с, кривые 2, 3) хотя толщины углеродных слоев отличаются всего на 5% (1.4 нм и 1.34 нм). Добавим, что спектр “графитоподобного” образца № 3 (рис.1с, кривая 3) стал подобен спектру КРС сильно разупорядоченного графита.

На рис.2 приведены спектры фотолюминесценции (ФЛ) синтезированных образцов. Отметим, что спектры ФЛ образца № 1 после отжига и травления практически не изменялись, поэтому не приведены на рисунке. Спектры исходных образцов были практически одинаковы (рис.2а). После отжига значительно увеличилась интенсивность люминесценции образца № 4 (рис.2б, кривая 4). Толщина углеродных слоев в этом образце близка к размеру монослоя

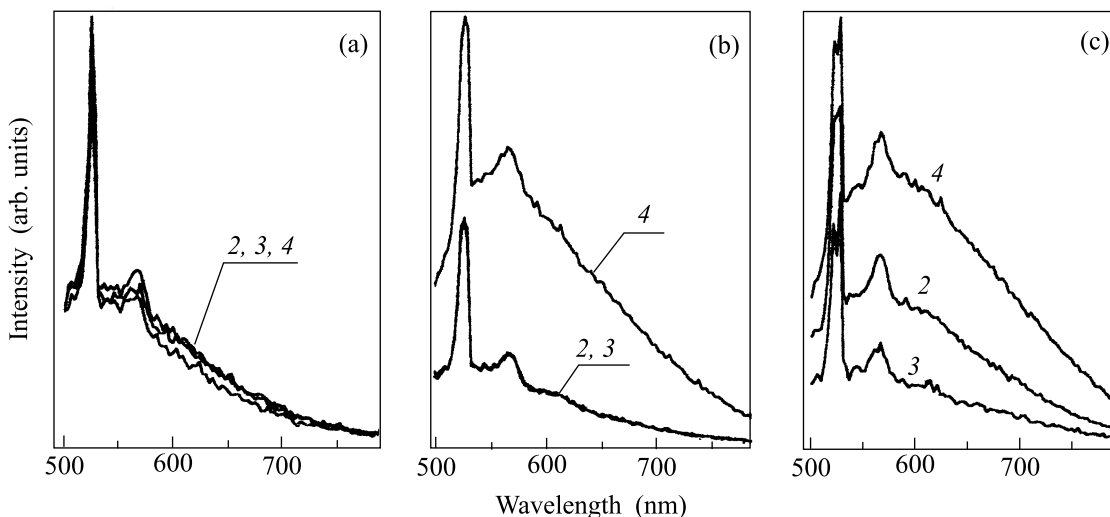


Рис.2. Спектры ФЛ: (а) напыленных образцов СР; (б) после лавинного отжига; (с) отожженные образцы после воздействия анодного травления

алмаза. Ранее мы показали [5], что для люминесценции углеродных наноструктур необходимо одновременное наличие sp^3 - и sp^2 -связей. Можно предположить, что при отжиге в образце №4 действительно появляется больше sp^3 -связей, чем в остальных, что и привело к усилению интенсивности ФЛ. После анодного травления относительно увеличилась интенсивность ФЛ образца № 2 (рис.2с, кривая 2). По нашему предположению, этот образец должен занимать промежуточное положение по количеству sp^3 -связей. И действительно, из спектров видно, что минимальную интенсивность ФЛ имеет “графитоподобный” образец № 3, максимальную – “алмазоподобный” образец № 4 и промежуточное положение по интенсивности ФЛ занимает образец № 2.

Следовательно, на основе данных из спектров КРС и ФЛ, можно утверждать, то образующаяся кристаллическая структура углеродных слоев при лавинном отжиге сверхрешеток зависит от геометрических параметров сверхрешетки.

Таким образом, предложен и реализован способ получения углеродных пленок с наперед заданной кристаллической модификацией в рамках единой технологии. Экспериментально показано, что выбором определенной толщины слоев сверхрешетки можно получить разные модификации кристаллической

структуры углерода в слоях сверхрешетки. На основе данного эффекта может быть создана технология получения углеродных наноструктур с заданными свойствами.

Авторы выражают благодарность профессору Н. Н. Сибельдину за полезное обсуждение.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных Исследований, ФЦП “Интеграция высшей школы и фундаментальной науки”, ФЦНТП Комплексная научная проблема “Физика твердотельных наноструктур”, и Программы Президиума РАН “Низкоразмерные квантовые структуры”, Программы Государственной поддержки ведущих научных школ (# НШ-1923.2003.2).

1. *Материалы 2-й Международной конференции “УГЛЕРОД: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”*, Москва, 2003.
2. А. Ф. Плотников, Ф. А. Пудонин, В. Б. Стопачинский, Письма ЖЭТФ **46**, 443 (1987).
3. N. N. Melnik, T. N. Zavaritskaya, M. V. Rzaev et al., Proc. SPIE **4069**, 212 (2000).
4. M. Ramsteiner and J. Wagner, Appl. Phys. Lett. **51**, 1355, (1987).
5. В. А. Караванский, Н. Н. Мельник, Т. Н. Заварицкая, Письма ЖЭТФ **74**, 204, (2001).