

# ULTRA-VISOKOVAKUUMSKI SISTEM ZA NAPAREVANJE ORGANSKIH POLPREVODNIKOV

## ULTRA-HIGH-VACUUM SYSTEM FOR THE GROWTH OF ORGANIC SEMICONDUCTOR LAYERS

**Robert Hudej, Gvido Bratina**

Politehnika Nova Gorica, Laboratorij za epitaksijo in nanostrukture, Vipavska 13, 5001 Nova Gorica, Slovenija  
robert.hudej@ses-ng.si

*Prejem rokopisa - received: 2000-10-13; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-05-24*

V Laboratoriju za epitaksijo in nanostrukture na Politehniko Nova Gorica je bila nedavno zaključena instalacija novega sistema za naparevanje organskih polprevodnikov z epitaksijo z molekularnimi curki. Nov sistem je zgrajen okrog ultravisoko-vakuumske posode. Izvora materialov predstavljata dve nizkotemperaturni Knudsenovi celici. Od karaktrizacijskih metod je v komori predviden sistem za uklon in odboj hitrih elektronov, masni kvadрупolni spektrometer in spektroskopski elipsometer. Sistem bo namenjen študiju rasti organskih polprevodniških kristalov v zgodnji fazi nukleacije.

**Ključne besede:** ultra-visoki vakuum, epitaksija z molekularnimi curki, Knudsenova celica, masni kvadрупolni spektrometer, spektroskopski elipsometer, visoko energijski elektroni

A new molecular-beam-epitaxy system for the growth of organic semiconductor layers was recently installed in the Laboratory for epitaxy and nanostructures of the Nova Gorica Polytechnic. The system is built around an ultra-high-vacuum chamber. The organic semiconductor material is evaporated from a low-temperature Knudsen cell. The system is equipped with a refraction high-energy electron-diffraction system, a quadrupole mass spectrometer and a spectroscopic ellipsometer.

**Key words:** ultra-high vacuum, molecular-beam epitaxy, Knudsen cell, mass quadrupole spectrometer, spectroscopic ellipsometer, high-energy electrons

### 1 UVOD

V zadnjem času so organski polprevodniki deležni vse večjega zanimanja zaradi njihove potencialne uporabnosti v elektronskih in optoelektronskih sestavnih delih. Študij teh materialov je šele na začetku in je omejen na raziskave osnovnih elektronskih, optičnih in strukturnih značilnosti, posebej s stališča načina priprave tankih slojev. Prav tanki sloji so namreč osnova modernih sestavnih delov, ki izkoriščajo kvantnomehanske lastnosti nosilcev naboja v področju nizkih razsežnosti (kvantne jame, tunelski efekt) <sup>1-8</sup>. V tej luči se v zadnjem času uveljavlja poleg polimerov vrsta molekularnih polprevodnikov, torej materialov, ki pod ustreznimi pogoji kristalizirajo in torej tvorijo strukture z redom dolgega dosega. Elektronske lastnosti tankih organskih slojev so ključno odvisni od strukture slojev, ki odseva spremembe v pogojih kristalizacije. Tanke sloje, katerih tipične debeline so reda velikost 100 nm napogosteje pripravimo z vakuumskim naparevanjem. Struktura in s tem elektronske lastnosti tako pripravljenih slojev so odvisne od parametrov, kot so hitrost naparevanja, čistoča izvornih materialov, temperatura in kemijska sestava podlage <sup>9</sup>. Poleg omenjenih parametrov je za doseganje reda dolgega dosega v tankih slojih pomembna čistoča atmosfere, kjer poteka rast kristalov. Nečistoče (najpogostejše so molekule vode, zraka, metana in oljnih par) se lahko namreč vgradijo v kristalni sloj in delujejo kot nekontrolirani dopanti,

rekombinacijski centri ali kristalografski defekti. Ultra-visoko vakuumske (UVV) razmere so s tega stališča nepogrešljive.

### 2 UVV SISTEM

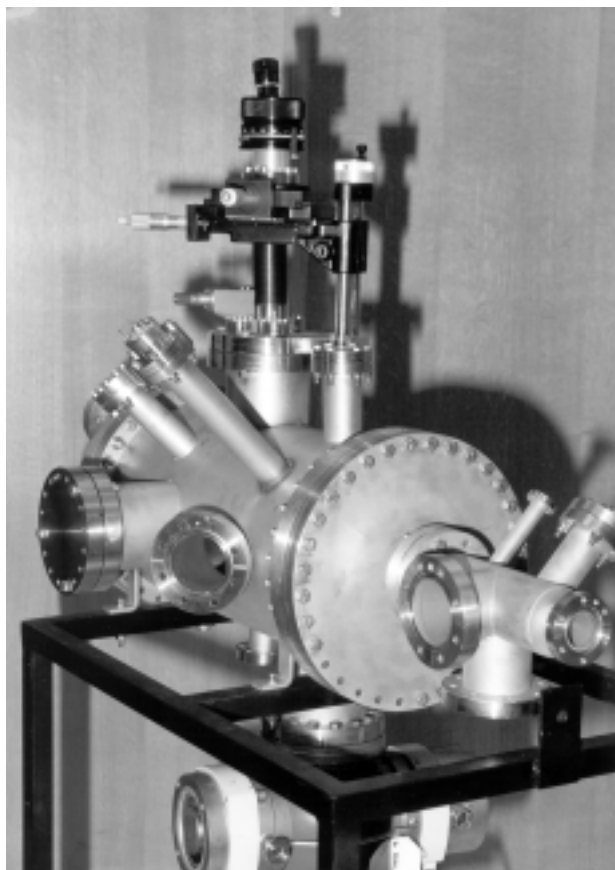
V tem prispevku je predstavljen sistem za naparevanje, zgrajen okrog ultravisoko-vakuumske (UVV) posode iz nerjavečega jekla razreda 316. Osrednji del posode je cev s premerom 255 mm, na katero so privarjeni priključki za opremo sistema. Slika celotnega sistema, sestavljenega iz glavne komore za naparevanje in predkomore, namenjen vstavljanju vzorcev je prikazana na **sliki 1**.

Opremo lahko razdelimo na štiri skupine:

1. oprema za doseganje UVV
2. oprema za naparevanje
3. oprema za manipuliranje z vzorci
4. oprema za analizo.

#### 2.1 Oprema za doseganje UVV

Tlak  $1 \times 10^{-10}$  mbar dosežemo s turbomolekularno črpalko Balzers TPU 330 z volumskim pretokom 300 l/s. Ima dve turbini, ki se vrtita z 80000 obr/min. Ležaji na rotorju črpalke so namazani z oljem, ki je bilo predhodno razplinjeno. Črpalka je priključena na CF100 prirobnico na dnu UVV-posode. Kot predčrpalka je uporabljena



**Slika 1:** Ultra-visoko vakuumška komora s predkomoro  
**Figure 1:** Ultra-high-vacuum chamber with introduction chamber

dvostopenjska rotacijska črpalka Edwards RV12 z volumskim pretokom 12 m<sup>3</sup>/h.

Vsi priključki na UVV posodi so tesnjeni z bakrenimi tesnilkami. Po zagonu vakuumskih črpalk je bilo treba celoten sistem greti 48 ur zaradi učinkovitejše desorpcije nečistoč s sten posode. Zaradi temperaturne občutljivosti nekaterih instrumentov smo morali zagotoviti ustrezno temperaturno porazdelitev po posodi. Tako se, na primer, magnetni manipulator ne sme segreti za več kot 120 °C, temperatura masnega kvadrupolnega spektrometra pa mora ostati pod 100 °C. Ostale dele komore smo segrevali na 250 °C. Ko se je posoda po 24 urah ohladila na sobno temperaturo, je bil dosežen tlak 1×10<sup>-10</sup> mbar.

## 2.2 Manipuliranje z vzorci

Vstavljanje podlag v glavno UVV-posodo poteka skozi z ventilom ločeno predkomoro, ki ima samostojni črpalni sistem, sestavljen iz turbomolekularne črpalke (170 l/min) in dvostopenjske rotacijske črpalke. Podlage, katerih značilne dimenzije so 10×10×1 mm, vstavljamo v predkomoro skozi za to prirejena vrata in pritrdimo na translator z magnetnim vodilom (**slika 2**). Predkomoro izčrpamo na 1×10<sup>-8</sup> mbar, kar dosežemo s pregrevanjem na 120 °C v približno osmih urah. Podlago potisnemo v UVV-posodo in pritrdimo na manipulator, s katerim je omogočeno premikanje vzorcev v vseh treh smereh in vrtenje okrog vseh treh osi. Na manipulator sta nameščena grelec in hladilnik, ki omogočata uravnavanje temperature vzorcev med -140 °C in 1000 °C.

## 2.3 Oprema za napajanje

Sistem za napajanje je optimiziran za rast tankih organskih polprevodniških slojev. Pogoji in način rasti takih kristalov so še vedno predmet intenzivnih raziskav, tako da jasnega in enoličnega recepta za sintezo urejenih slojev ni. V Laboratoriju za epitaksijo in nanostrukture se z vakuumskim napajanjem 3,4,9,10-preilendianhidrida tetrakarboksilne kisline (PTCDA) ukvarjamo že tretje leto, kar je tudi zahtevalo izbiro materiala izvira za sintezo v UVV-komori. Za PTCDA in še nekatere organske polprevodnike, ki so zanimivi s stališča optoelektronskih aplikacij, velja, da sublimirajo že pri 450 °C. Posledica tega je zelo problematično uravnavanje temperature izvora (Knudsenove celice), zlasti v daljših časovnih obdobjih, potrebnih za sintezo debelejših plasti. Poleg tega želimo dognati mehanizme, ki so odgovorni za začetke rasti organskih polprevodnikov, kar postavlja zahtevo po nadzoru histrosti napajanja z natančnostjo ene molekularne plasti ter čim višjo stopnjo enakomernosti debeline slojev.

Omenjene zahteve smo rešili z uporabo Knudsenovih virov, ki so posebej prirejani za nizkotemperaturna napajanja, z uporabo pnevmatskih zaslonk, ter optimizacijo geometrijskih odnosov med lego izvira napajanja in podlago. Knudsenove celice francoskega proizvajalca ADDON (**slika 3**), ki so nameščene v našem sistemu vsebujejo talilne lončke prostornine 35 cm<sup>3</sup> iz pirolitskega BN z manj kot 10 ppm primesi.



**Slika 2:** Magnetni rotacijski translator za vstavljanje vzorcev iz predkomore v glavno komoro  
**Figure 2:** Translator with magnetic drive used for introduction of the samples into the main chamber



**Slika 3:** Nizko-temperaturna Knudsenova celica, ki se uporablja kot izvor za rast organskih polprevodnikov

**Figure 3:** Low-temperature Knudsen cell

Segreva jih žarilna nitka iz tantala, ki je navit okrog stene celice. Temperaturo materiala v celici merimo s termočlenom na dnu celice. V našem sistemu imamo instalirani dve Knudsenovi celici, kar nam omogoča hkratno naparjevanje dveh različnih materialov in s tem sintezo kvantnih struktur (kvantne jame, supermreže).

#### 2.4 Oprema za analizo

Posebno težavo pri sintezi organskih polprevodnikov predstavlja čistoča materialov v izviru. Pred naporevanjem moramo materiale ustrezno prečistiti, npr. z gradientno sublimacijo<sup>10</sup>. Med samim naporevanjem pa je treba spremljati sestavo iz Knudsenove celice izstopajočih plinov, kar nam da informacijo o morebitnih vgrajenih nečistočah. V našem sistemu je za ta namen nameščen masni kvadrupolni spektrometer proizvajalca VG Analytical. Ta nam omogoča določanje deležev posameznih plinov pri tlaku manjšem od  $1 \times 10^{-10}$  mbar. Najnižji parcialni tlak, ki ga je s kvadrupolnim spektrometrom mogoče zaznati, je  $1 \times 10^{-14}$  mbar. Kot ionizator atomov in molekul sta uporabljeni dve tantalovi nitki naviti v spiralo. Območje mas, ki ga lahko merimo z omenjenim spektrometrom je od 1 amu do 200 amu. Spektrometer je izdelan za direktni priklop na serijski vhod osebnega računalnika RS232, s čimer se izognemo potrebi po samostojnem krmilniku.

Za analizo debeline in kakovosti naparjenih plasti je na komoro instaliran sistem za odboj in uklon hitrih elektronov (RHEED) z maksimalno energijo elektronov 10 keV, proizvajalca Staib Instrumente. Iz uklonske slike hitrih elektronov lahko dobimo informacijo o strukturi molekularnih plasti, opazovanje intenzitete posameznih

uklonskih črt med naporevanjem pa nam omogoča določitev debeline naparjenih plasti. V prihodnosti bosta na komoro instalirana še kremenov merilnik debeline naparjenih plasti in elipsometer, ki sedaj deluje ločeno od ostalega sistema. Z njim bo omogočeno določanje optičnih lastosti naparjenih plasti in-situ in med samim naporevanjem.

### 3 SKLEP

UVV-sistem za naporevanje organskih polprevodnikov je sedaj v fazi preizkušanja vseh sestavnih elementov. Preveriti je treba brezhibnost manipuliranja z vzorci. Zelo pomembna je kalibracija hitrosti naporevanja materialov iz Knudsenovih celic in določitev kakovosti naparjenih plasti. Ko bo sistem v celoti preverjen, bomo začeli sistematični študij rasti PTCDA in naftalen-NPTCDA, ter pri tem uporabljali RHEED in spektroskopski elipsometer, kar nam bo omogočalo določevanje povezave med elektronskimi in strukturnimi lastnostmi tankih plasti, zlasti v luči strukture začetnih molekularnih plasti in vrste podlage. Pomemben delež eksperimentalnega dela na predstavljenem sistemu bo tudi sinteza kvantnih jam in supermrež iz organskih polprevodnikov.

### 4 LITERATURA

- <sup>1</sup> P. Fenter, F. Schreiber, L. Zhou, and S. R. Forrest, *Physical Review B*, 56 (1997) 3046
- <sup>2</sup> S. R. Forrest, P. E. Burrows, E. I. Haskal, F. F. So, *Physical Review B*, 49 (1994) 11309
- <sup>3</sup> T. Schmitz-Hübsch, T. Fritz, F. Sellam, R. Staub, K. Leo, *Physical Review B*, 55 (1997) 7972
- <sup>4</sup> F. Lutz, J. L. Bischoff, L. Kubler, D. Bolmont, *Physical Review B*, 40 (1989) 10356
- <sup>5</sup> I. G. Hill, A. Rajagopal, S. Kahn, Y. Hu, 73 (1988) 662
- <sup>6</sup> E. Umbach, K. Glöcker, M. Sokolowski, *Surface Science* 20 (1997) 402
- <sup>7</sup> B. Uder, C. Ludwig, J. Petersen, B. Gompf, W. Eisenmenger, *Zeitschrift für Physik-Condensed Matter*, 71 (1995) 389
- <sup>8</sup> E. Umbach, C. Seidel, J. Taborski, R. Li, A. Soukopp, *Physica Status Solidi B*, 192 (1995) 389
- <sup>9</sup> Y. Zhang, S. R. Forrest, *Physical Review B*, 71 (1993) 2765
- <sup>10</sup> S. R. Forrest, M. L. Kaplan, P. H. Schmidt, *Journal of Applied Physics*, 55 (1984) 1492