

PACS: 73.61.-r, 78.30.Ly, 78.66.-w

В.Н. Варюхин, Т.А. Дьяченко, В.Д. Окунев, Н.Н. Пафомов,
А.Л. Плехов, Е.И. Шемченко

ВЛИЯНИЕ КЛАСТЕРОВ С МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ
НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АМОРФНЫХ ПЛЕНОК $a\text{-C}(N)$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 4 октября 2005 года

Изучены электрические и оптические свойства пленок аморфного углерода $a\text{-C}(N)$, полученных методом магнетронного распыления графита в атмосфере азота. Во всем исследуемом интервале температур $T = 77\text{--}300\text{ К}$ электропроводность пленок имеет зависимость $\sigma(T)$ вида $\lg\sigma \sim T^{-1/2}$, что характерно для сред с гранулированной структурой. Показано, что металлическая проводимость может возникать в подобных системах без введения примесей металла. На основе данных по измерению термоэдс, проводимости и оптического поглощения сделан вывод о том, что гранулированная структура пленок обусловлена наличием в углеродной графитоподобной матрице кластеров с металлической проводимостью нанометрового размера, образующихся на основе γ -углерода, концентрация которых экспоненциально увеличивается с ростом температуры осаждения пленок.

Введение

В отличие от широко известных элементарных полупроводников в аморфном состоянии ($a\text{-Ge}$ и $a\text{-Si}$) в аморфных углеродных пленках атомы углерода, относящиеся к той же четвертой группе периодической системы элементов, обладают уникальными возможностями образовывать различные аллотропные формы и структурные модификации. В зависимости от методов легирования и условий приготовления этих пленок возможно в широких пределах изменять в них относительное содержание 4, 3 и 2 координированных атомов углерода и соответственно физические свойства и области технического применения этих материалов. Отметим здесь и способность к кластеризации атомов углерода с одинаковым типом координации [1], в результате чего углеродные пленки нередко представляют собой неоднородные структуры, содержащие в аморфной среде кластеры с тетраэдрической структурой, формирующейся атомами углерода в sp^3 -гибридизированных состояниях, или же кластеры из трехкоординированного углерода в sp^2 -гибридных

состояниях (соответственно алмазоподобные или графитоподобные кластеры нанометровых размеров). Возможно также формирование фрагментов карбинов с углеродом в *sp*-состояниях, которые могут оказывать влияние на свойства пленок. Кроме этого, необходимо иметь в виду также возможность образования γ -углерода, обладающего металлической проводимостью [2].

При легировании пленок металлами возможно получение нанокompозитных углеродных пленок, в которых система наноразмерных металлических кластеров встроена в углеродную матрицу [3]. Такие нанокompозитные материалы представляют собой значительный интерес для физики и электроники наноструктур.

В последние годы все большее внимание уделяется изучению алмазоподобных пленок, легированных азотом. Здесь усилия исследователей сконцентрированы в основном в двух направлениях: получения сверхтвердого соединения β - C_3N_4 , возможность синтеза которого была предсказана в [4], и синтеза тонкопленочных покрытий на основе аморфного нитрида углерода. Во втором случае осажденные в оптимальных условиях пленки имеют сравнительно высокую твердость и износостойчивость [5,6]. Отметим также возможность изменения их электрических и оптических свойств в широких пределах в зависимости от концентрации вводимого в них азота [6]. В данной работе приведены результаты исследования электрических и оптических свойств аморфных пленок углерода, полученных в атмосфере азота при различных температурах подложки. Показано, что систему кластеров с металлической проводимостью в изолирующей матрице аморфного углерода можно создать без введения в его состав примесей металла.

Методика эксперимента

Алмазоподобные пленки α - $C\langle N \rangle$ были получены методом ионно-плазменного распыления мишени из чистого графита в азотной плазме с помощью планарного магнетрона постоянного тока на модернизированной установке ВУП-5М. Температура роста, контролируемая термопарой хромель-алюмель, установленной непосредственно на подложке, изменялась от 20 до 450°C. Давление азота в рабочей камере было минимально необходимым для возникновения устойчивого и стабильного тлеющего разряда и составляло 75–100 mtorr. Известно, что при повышении концентрации азота (в нашем случае она составляла 100%) существенно увеличивается содержание sp^2 -углеродных связей, и в атмосфере чистого азота растут преимущественно графитоподобные слои с низкой микротвердостью [7,8]. Расстояние от поверхности подложки до мишени (2.5–3 см) не превышало длину свободного пробега ионов углерода для данного давления.

В качестве подложек использовали покровные стекла. Перед осаждением пленок каждая из них проходила многократную очистку в растворе синтетических моющих средств и в дистиллированной воде, а также в изопропиловом спирте и его парах. После установки подложек в рабочем объеме их

очищали в слабом тлеющем разряде не менее одного часа в атмосфере азота. Толщину пленок определяли оптическим методом с помощью интерференционного микроскопа МИИ-4, она составляла 0.9–5.0 μm .

Измерения температурных зависимостей электропроводности и вольт-амперных характеристик (ВАХ) исследуемых пленок проводили с помощью головки, которая имела два прижимных зонда с расстоянием между ними ≈ 0.2 см. Надежность контакта зондов с пленкой обеспечивали амортизирующие пружины. Зонды изготавливали из предварительно заточенной вольфрамовой проволоки. Измерительная головка, в свою очередь, являлась частью криостата, который охлаждался жидким азотом и позволял изменять температуру образцов в интервале 77–300 К.

Температуру образцов измеряли дифференциальной термопарой медь-константан, позволяющей определять температуру исследуемой пленки с большой точностью. Температурные зависимости проводимости измеряли при напряжениях, соответствующих линейным участкам ВАХ, и токах $I < 2$ μA , исключающих нагрев образцов. Малые токи, протекающие через исследуемый образец, в пределах 10^{-15} – 10^{-7} А измеряли при помощи универсального вольтметра-электронметра В7-30. Измерения показали, что ВАХ образцов линейны во всем исследуемом диапазоне температур (рис. 1). Это свидетельствует об омических свойствах контактов между прижимными зондами и изучаемыми пленками независимо от величины удельного сопротивления и температуры.

Исследование спектров оптического пропускания (поглощения), содержащих важную информацию об электронной структуре образцов и их оптической однородности, проводили на спектрофотометре SP-700С.

Для определения типа носителей заряда измеряли термоэдс. Это позволило по электрической активности примесей и дефектов судить о конфигурации химических связей.

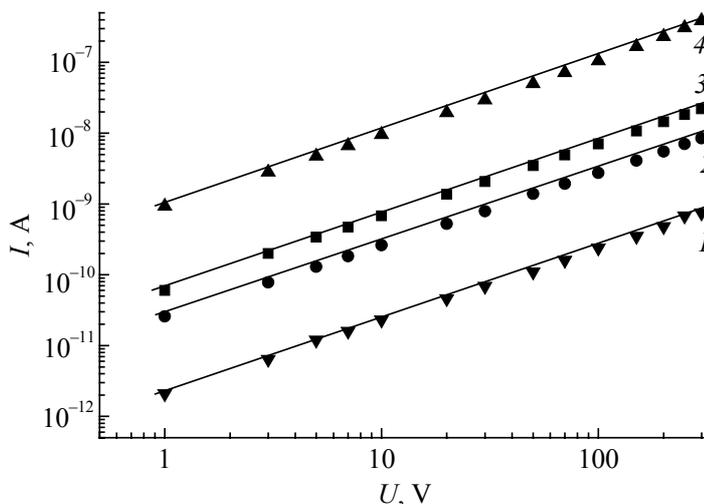


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики образцов при температурах роста пленок T_s , °С: 1 – 250, 2 – 350, 3 – 20, 4 – 450

Экспериментальные результаты и обсуждение

Электрические свойства. Как показали измерения, все образцы имели сильную зависимость сопротивления от температуры. Результаты обработки экспериментальных данных для исследуемых углеродных пленок в различных координатах, соответствующих наиболее распространенным механизмам электропроводности активационного типа, представлены на рис. 2. Увеличение номера образца соответствует повышению температуры роста. Из рисунка видно, что результаты измерений температурной зависимости удельной проводимости σ лучше всего (во всем исследуемом температурном интервале) описываются в координатах $\lg\sigma - T^{-1/2}$. С повышением температуры осаждения пленок при температурах измерений, близких к комнатной, наблюдаются рост проводимости на 4 порядка и уменьшение крутизны зависимостей $\sigma(T)$. Для всех образцов наблюдается линейная зависимость $\lg\sigma - T^{-1/2}$, которая соответствует так называемому закону $T^{-1/2}$, описываемому известной формулой

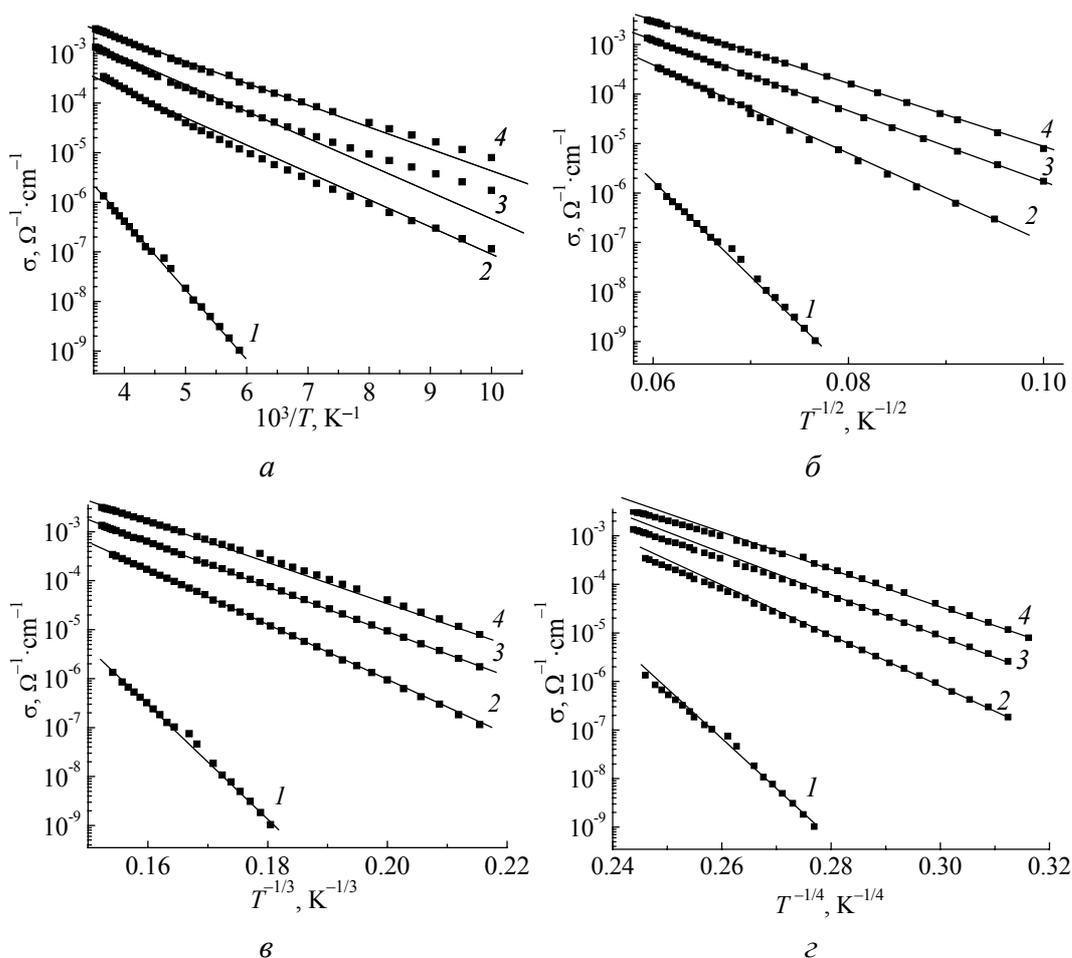


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности в координатах: *a* – $\lg\sigma \sim 10^3/T$, *б* – $\lg\sigma \sim T^{-1/2}$, *в* – $\lg\sigma \sim T^{-1/3}$, *г* – $\lg\sigma \sim T^{-1/4}$ при температурах роста пленок T_s , °C: 1 – 20, 2 – 250, 3 – 350, 4 – 450

$$\sigma \approx \exp\left[-(T_0/T)^{1/2}\right]. \quad (1)$$

Параметр T_0 вычисляется из наклона зависимости $\sigma(T)$ в координатах $\lg\sigma - T^{-1/2}$.

Наиболее известными механизмами, обуславливающими температурную зависимость $\sigma(T)$ в виде $\lg\sigma \sim T^{-1/2}$, являются: туннелирование электронов между малыми кластерами с металлической проводимостью в гранулированных средах [9]; механизм электропроводности, связанный с наличием кулоновской щели в спектре состояний систем с неупорядоченной структурой [10] и прыжковая проводимость в одномерных структурах [11,12]. Исследуемые пленки принадлежат к группе очень сложных в структурном плане систем, в которых одновременно возможна реализация различных типов атомного порядка: sp^1 -, sp^2 - и sp^3 -электронных конфигураций. Фактически это приводит к сосуществованию в одних и тех же исследуемых объектах, наряду с двумерными графитообразными слоями с sp^2 -связями и трехмерными образованиями с тетраэдрической (алмазоподобной) конфигурацией на основе sp^3 -связей, одномерных цепочек, представляющих карбины. При наличии одномерных цепочек необходимо учитывать прыжковую проводимость в пространстве пониженной размерности. В общем случае [13] в режиме прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в пространстве размерности ν температурная зависимость сопротивления определяется известной формулой Мотта

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left[(T_0/T)^\xi\right], \quad (2)$$

где

$$\xi = 1/(\nu+1). \quad (3)$$

Из формулы (3) видно, что для одномерного случая (прыжковая проводимость с участием одномерных цепочек) $\xi = 1/2$. В двумерном случае $\xi = 1/3$, а в трехмерном $\xi = 1/4$. Однако условия синтеза исследуемых в данной работе образцов далеки (главным образом по температуре и давлению) от тех, которые необходимы для получения карбинов. Кроме этого, из литературы хорошо известно, что одномерная прыжковая проводимость в карбинах наблюдается при низких ($T < 40$ К) температурах [11,12] и не соответствует условиям наших экспериментов. Как видно из рис. 2, зависимость $\lg\sigma \sim T^{-1/2}$ наблюдается в интервале температур 77–300 К.

Температурная зависимость сопротивления вида (2), связанная с формированием кулоновской щели в плотности состояний (причем независимо от размерности пространства), может наблюдаться также лишь при весьма низких температурах. Численные оценки для случая чистого аморфного германия показали, что для него кулоновская щель может влиять на зависимость $\rho(T)$ при температурах ~ 1 К. Критические температуры порядка 20–30 К

для наблюдения этого эффекта считаются высокими и встречаются редко. Из известных экспериментальных работ, в которых обнаружено влияние кулоновской щели на низкотемпературную проводимость, можно выделить [14–16], где удалось реализовать высокую плотность глубоких примесных состояний. Это обстоятельство способствовало образованию необычайно большой кулоновской щели (до 25 meV), которая проявляется в низкотемпературных измерениях проводимости, вплоть до весьма высоких для данного механизма температур ~ 80 К. Поэтому ясно, что в нашей ситуации кулоновская щель, если она и существует, должна наблюдаться в области низких температур, при которых она не замывается тепловыми возбуждениями. При более высоких температурах кулоновская щель не влияет на характер температурной зависимости проводимости.

Наши измерения проведены от азотной температуры до комнатной, и в этом диапазоне для всех исследуемых пленок кривые $\sigma(T)$ соответствуют закону $T^{-1/2}$. Очевидно, что при столь высоких температурах кулоновская щель не может влиять на зависимость $\sigma(T)$. В связи с этим остается единственная возможность для интерпретации результатов, представленных на рис. 2. Известно, что для различных гранулированных систем, представляющих собой композитный материал, состоящий из системы проводящих гранул, внедренных в менее проводящую матрицу, закон $T^{-1/2}$ выполняется в широком диапазоне температур – от гелиевых и вплоть до комнатной [17]. Теоретические оценки, проведенные в [9], подтверждают такую возможность.

Термоэдс. Для неупорядоченных систем, а к материалам с аморфной структурой это относится в первую очередь, знак термоэдс является единственным надежным критерием при определении типа носителей заряда [13]. Измерения термоэдс показали, что исследуемые аморфные пленки имеют ярко выраженный дырочный тип проводимости. При этом величина термоэдс η существенно меняется с повышением температуры роста, определяющей и величину электропроводности образцов.

При анализе результатов всегда представляет интерес связь между η и σ , зависящая от механизма переноса носителей заряда. Для неоднородных систем типа материалов с гранулированной структурой решения задачи о связи между величиной электропроводности и величиной термоэдс пока нет. Однако известно, что для однородных полупроводников с совершенной кристаллической структурой величина термоэдс, определяемая длиной свободного пробега и действующими механизмами рассеяния носителей заряда, дается выражением [18]:

$$\eta = \frac{k}{e} \left(\varphi(\zeta) + \ln \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{ph^3} \right), \quad (4)$$

где φ – сложная функция $\zeta = (6\rho_I / \rho_L)^{1/2}$, а ρ_I и ρ_L – удельные сопротивления, обусловленные рассеянием соответственно на примесях и на колебани-

ях решетки; p – концентрация дырок; m^* – эффективная масса; k – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка. В упрощенном случае [19]:

$$\eta = \frac{k}{e} \left(2 + \ln \frac{2(2\pi m^* kT)^{3/2}}{ph^3} \right). \quad (5)$$

Если считать, что подвижность носителей заряда не зависит от их концентрации, то величина термоэдс логарифмически уменьшается с ростом удельной электропроводности образцов. Экспериментальная зависимость η от σ согласуется с (5), как это видно на рис. 3, причем абсолютные значения η соответствуют величинам, свойственным классическим полупроводникам.

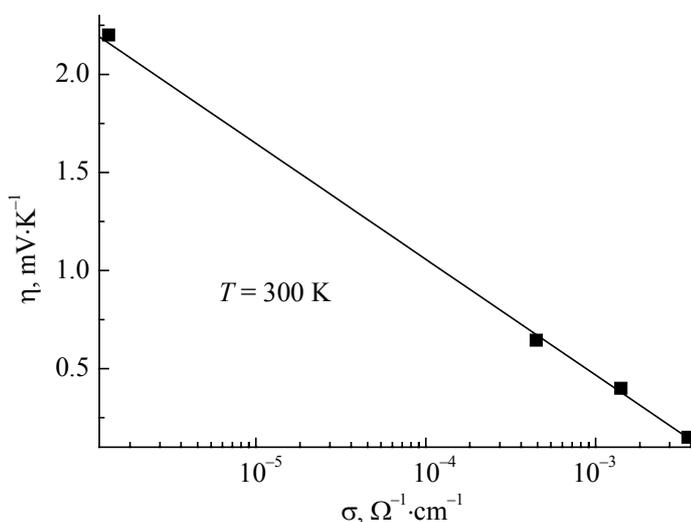


Рис. 3. Связь между термоэдс и электропроводностью

Поскольку технология выращивания пленок исключала появление в заметных количествах неконтролируемых примесей, наиболее вероятным источником дырочной проводимости был азот, растворимость которого в пленках повышается с ростом температуры осаждения. Если рассматривать все три возможные конфигурации связей, то, в принципе, дырочная проводимость возможна во всех случаях, однако необходимо учитывать, что она должна быть велика и превышать минимум металлической проводимости. В этом случае образование дырочного металла с участием одномерных цепочек с sp -связями, учитывая их высокую склонность к локализации носителей заряда, следует считать невероятным (карбины относятся к диэлектрикам с высоким сопротивлением материала [11,12]). Вхождение атомов трехвалентного азота в алмазоподобные кластеры с тетраэдрической (sp^3) конфигурацией связей представляет собой классическую схему образования дырок в полупроводниках с алмазоподобной структурой, однако металлическая проводимость при обычных условиях вряд ли может быть реализована. Учитывая накопленный опыт по изучению электропроводности графитоподобных материалов, вполне вероятной причиной дырочной проводимости исследуемых пленок можно было бы счи-

тать малые CN-кластеры с sp^2 -гибридизацией химических связей. При этом не исключается формирование кластеров, по составу близких к C_3N_4 . Фазовая диаграмма данного химического соединения неизвестна, однако Si_3N_4 с аналогичной структурой образуется при $T > 1300^\circ\text{C}$, а для C_3N_4 эта температура должна быть еще выше. Ясно, что рост сплошной пленки при обычных условиях из-за сложностей в образовании указанного соединения невозможен, но это не исключает формирования малых кластеров данного состава. Следует иметь в виду, что образование химического соединения в процессе роста пленок может сильно зависеть от технологии их осаждения: наличие сильно ионизированных атомов при катодном, магнетронном или лазерном распылении мишеней облегчает образование ковалентных связей и может существенно понизить критическую температуру для формирования соответствующих химических соединений. Основная аморфная матрица с малой концентрацией азота и смесью структурных единиц с sp^1 -, sp^2 - и sp^3 -конфигурациями связей при этом остается в диэлектрическом состоянии. Однако, наряду с описанной возможностью формирования малых CN_x -кластеров, которую можно оспорить, следует также иметь в виду, что химические соединения углерода с азотом с металлической проводимостью не известны.

Наиболее вероятной ее природой в исследуемых пленках мы считаем образование (под влиянием азота) малых кластеров на основе γ -углерода [2]. Возникновение металлической проводимости в аморфных веществах с алмазоподобной структурой под влиянием примесей хорошо изучено. Изменение локальной структуры при этом происходит с увеличением координационного числа от 4 до 12 [20,21]. Высокие концентрации азота в кластерах при этом не обязательны.

Определение концентрации металлической фазы. Наиболее сложной задачей являлось определение концентрации металлической фазы в исследуемых образцах при отсутствии не только эталона, но и надежных данных о структуре кластеров с металлической проводимостью и основной диэлектрической матрицы. Эту проблему удалось решить, используя концепцию Мотта о величине минимальной металлической проводимости для неупорядоченных систем, которая определяется известной формулой [13,22]:

$$\sigma_{\min} = \frac{\pi e^2}{4z\hbar a} \left[\frac{B}{V_0} \right]_{\text{cr}}^2, \quad (6)$$

где z – координационное число, a – расстояние между примесными центрами, V_0 – амплитуда случайного потенциала, B – ширина зоны. Для наших пленок σ_{\min} должно быть порядка $300 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Средняя величина удельной электропроводности исследуемых пленок на 5–10 порядков меньше ожидаемого значения σ_{\min} .

Поскольку прыжковая проводимость, обусловленная туннелированием носителей заряда между отдельными локализованными состояниями с участием

фононов, и механизмы, связанные с инжекцией носителей заряда в диэлектрик (включая токи, ограниченные пространственным зарядом), для исследуемых пленок не наблюдались, в соответствии с представленными результатами наиболее вероятным механизмом электропроводности является туннелирование между кластерами с металлической проводимостью. Определяя величину сопротивления пленок, связанного с туннелированием носителей заряда между кластерами на основе простейшей модели строения пленок [23], в которой кластеры с одинаковым линейным размером D и толщиной γ формируют правильную решетку, для удельного сопротивления пленок можно записать

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{d}{d_0}\right), \quad (7)$$

где d – среднее расстояние между металлическими кластерами,

$$d = D \left[\left(\frac{1}{\gamma} C_m \right)^{-1/3} - 1 \right], \quad (8)$$

в этом случае выражение для удельного сопротивления принимает вид

$$\rho = \rho_0 \exp\left\{ \frac{D}{d_0} \left[\left(\frac{1}{\gamma} C_m \right)^{-1/3} - 1 \right] \right\}. \quad (9)$$

Очевидно, что значения C_m существенно ниже порога протекания и металлическая проводимость в исследуемых образцах реализуется лишь в малых кластерах. Концентрацию металлической фазы можно определить, используя значения σ_{\min} , критической концентрации металлической фазы (порог протекания) для тонкопленочных систем и данные по электропроводности пленок. Величина σ , близкая к σ_{\min} , в этих системах возможна вблизи порога протекания $C_m^{\text{cr}} = 0.5$. Сдвиг порога перколяции для напыленных гранулированных систем к значениям $C_m = 0.5-0.6$ хорошо известен и свойствен двумерным объектам [10,24].

Таким образом, для зависимости σ от среднего расстояния между кластерами d можно записать

$$\sigma_i = \sigma_0 \exp\left\{ -\frac{D}{d_0} \left[\left(2C_m^i \right)^{-1/3} - 1 \right] \right\}, \quad (10)$$

где $i = 1, 2, 3, 4$. Предполагая, что туннельный механизм является единственным механизмом электропроводности, описываемым для каждого из образцов с различными T_s во всем исследуемом температурном интервале формулой (10), и используя экспериментальные значения σ при $T = 277$ К, мы получили систему уравнений

$$\left(C_m^i \right)^{-1/3} - \left(C_m^j \right)^{-1/3} = \ln(\sigma_j / \sigma_i) d_0 / D b^{-1/3}, \quad (11)$$

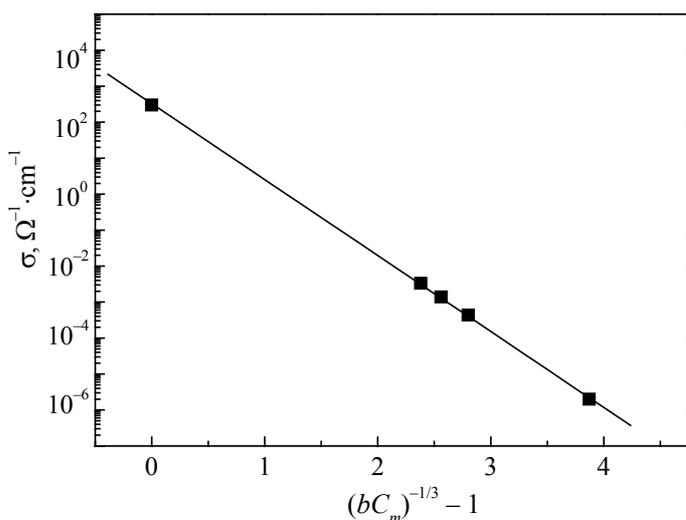


Рис. 4. Экспоненциальная зависимость электропроводности пленок от среднего расстояния между кластерами с металлической проводимостью

где $b = 1/\gamma$. После этого графически, с использованием рис. 4, на котором представлена зависимость электропроводности от среднего расстояния между кластерами, определяли значения концентрации металлической фазы $C_m^{i,j}$. Величина $1/\gamma = b = 2$ (фактически она означает, что рассматривается туннелирование между плоскими кластерами, у которых толщина вдвое меньше двух других линейных размеров) была выбрана из условия, что при $d = 0$ (на пороге протекания) для тонких пленок $C_m^{cr} = 0.5$. В качестве значения σ при $d = 0$ была взята расчетная величина $\sigma_{min} = 300 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Фактически при построении прямой на рис. 4 в координатах $\lg \sigma - ((bC_m)^{-1/3} - 1)$ были совмещены туннельное и перколяционное приближения в описании электропроводности. Наилучшее соответствие с экспериментальными данными получается, если допустить, что $D/d_0 = 6$. Значения концентраций металлической фазы приведены в таблице.

Таблица

Зависимость концентрации металлической фазы и электропроводности пленок от температуры роста

$T_s, \text{ }^\circ\text{C}$	$\sigma, \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	$C_m, \%$	$C_{I(sp^2)}, \%$	$C_{II(sp^3)}, \%$
20	$2 \cdot 10^{-6}$	0.83	–	–
250	$4 \cdot 10^{-4}$	1.8	14	84.2
350	$1.4 \cdot 10^{-3}$	2.2	36	61.8
450	$3.3 \cdot 10^{-3}$	2.6	54	43.4

Оптические спектры. Об электронной структуре алмазоподобных пленок можно судить по оптическим спектрам. Первичная информация, связанная с изучением спектров оптического пропускания, представлена на рис. 5,а. Из него видно, что на данных кривых трудно выделить критические значения энергий кванта $\hbar\omega$, при которых качественно меняется зависимость $t = t(\hbar\omega)$,

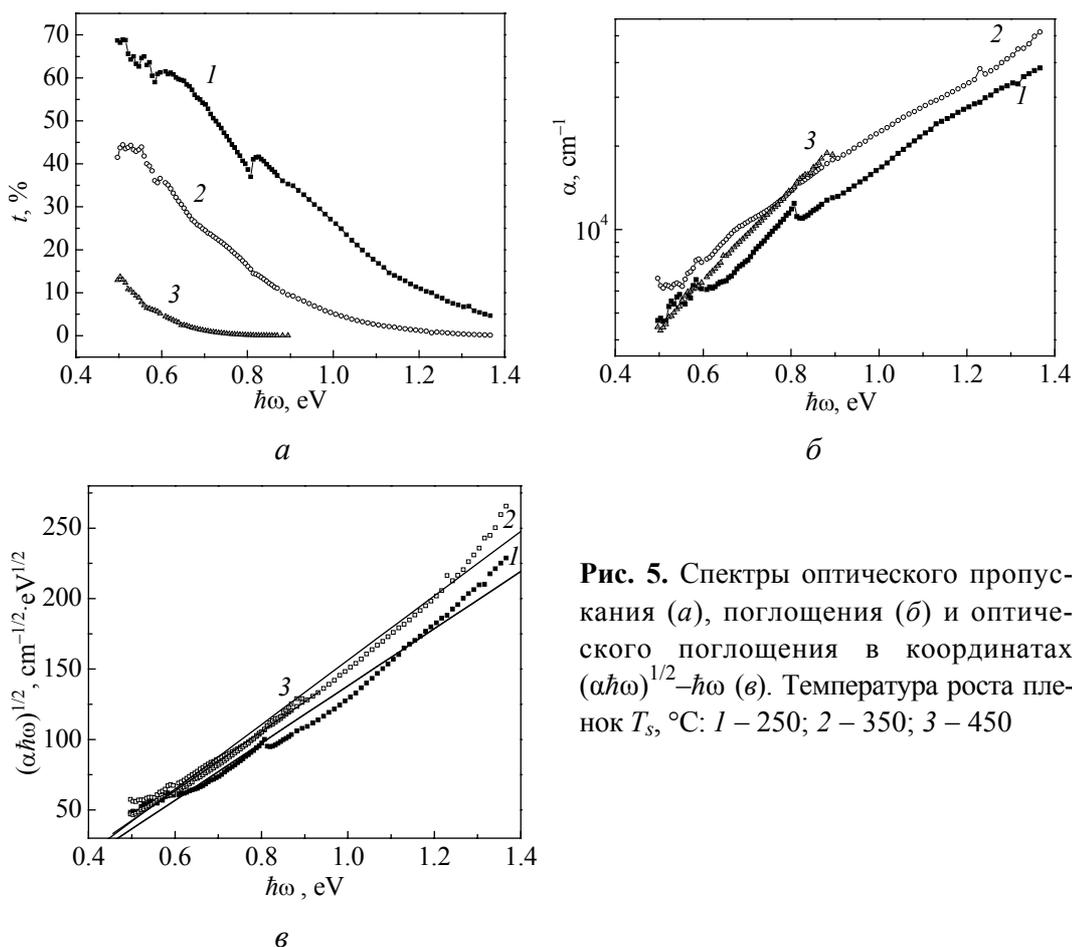


Рис. 5. Спектры оптического пропускания (а), поглощения (б) и оптического поглощения в координатах $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}-\hbar\omega$ (в). Температура роста пленок $T_s, \text{°C}$: 1 – 250; 2 – 350; 3 – 450

т.е. край оптического поглощения является сильно размытым и это затрудняет определение оптической ширины запрещенной зоны. В спектрах (при $\hbar\omega = 0.5, 0.6$ и 0.8 eV) имеются особенности, которые скорее всего связаны с возбуждением дипольной моды вынужденных плазменных колебаний в частицах с металлической проводимостью, т.е. с возбуждением поверхностных плазмонов и с поглощением электромагнитного излучения поверхностными плазменными колебаниями электронного газа в металлических кластерах с геометрическими размерами, много меньшими длины волны инициирующего поглощение излучения [3,25–28].

Анализ результатов показал, что наилучшим приближением для описания зависимости $t = t(\hbar\omega)$ в коротковолновой области, где решающую роль в оптическом поглощении играют межзонные оптические переходы, является экспоненциальное приближение

$$t = t_0 \exp(-\beta\hbar\omega). \quad (12)$$

Особенно это касается толстых пленок (кривая 3 на рис. 5,а). Наиболее вероятной причиной наблюдающейся зависимости t от $\hbar\omega$ мы считаем урбаховскую форму кривых оптического поглощения, обусловленных наличием неоднородностей [20,29–31]. Это подтверждается видом спектров пропуска-

ния, на которых отсутствуют периодические изменения t с изменением $\hbar\omega$ (интерференционная картина, характерная для оптически однородных сред). Даже сглаженная интерференционная картина в спектрах пропускания представляет собой надежное свидетельство пространственной геометрической неоднородности [3], а для углеродных пленок, как правило, связывается с металлическими нанокластерами, встроенными в диэлектрическую матрицу [3,27,28].

На рис. 5,б представлены спектры оптического поглощения для пленок, напыленных на стеклянные подложки при разной температуре: 250, 350, 450°C. Значения коэффициента поглощения изменялись в пределах от $4 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ в интервале 0.5–1.4 eV. Форма края поглощения действительно близка к урбаховской: $\lg\sigma \sim \hbar\omega$, что свойственно оптически неоднородным средам, указывая в первую очередь на наличие кластеров с металлической проводимостью в диэлектрической матрице.

В спектрах образцов, осажденных при $T_s = 250^\circ\text{C}$ и $T_s = 350^\circ\text{C}$, в интервале энергий 0.5–0.9 eV имеются особенности, соответствующие отклонению от монотонности в спектрах пропускания, где спектры отклоняются от урбаховских, что можно связать с поверхностными плазмонами в кластерах с металлической проводимостью. Судя по наличию на кривых нескольких максимумов поглощения, можно говорить о трех типах кластеров, различающихся концентрацией свободных дырок.

Для пленки, осажденной при $T_s = 450^\circ\text{C}$, наблюдается более крутой спектр оптического поглощения, и спектральный вес смещается в сторону высоких энергий. Можно предположить, что здесь начинается изменение структуры основной матрицы, которая в первом приближении (с учетом малой концентрации кластеров) определяет вид оптических спектров.

Для сильно неоднородных систем природа урбаховской формы кривых $\alpha(\hbar\omega)$ (в частности, при наличии кластеров с металлической проводимостью в диэлектрической среде) обусловлена наличием встроенных электрических полей в объеме пленок, связанных с неоднородностями по составу или структуре [20,29–31]. В результате спектральная зависимость коэффициента поглощения приобретает урбаховскую форму:

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 \exp(\Gamma\hbar\omega). \quad (13)$$

В этом случае, особенно для толстых пленок, в которых урбаховский край поглощения может наблюдаться при малых энергиях кванта $\hbar\omega$, когда $\Gamma\hbar\omega < 1$, спектры оптического поглощения можно представить в виде

$$\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 (1 + \Gamma\hbar\omega). \quad (14)$$

Таким образом, спектры оптического пропускания $t = t(\hbar\omega)$ можно аппроксимировать экспоненциальной зависимостью t от $\hbar\omega$:

$$t = I/I_0 = f(R) \exp(-\alpha l) = f(R) \exp[-\alpha_0 l (1 + \Gamma\hbar\omega)], \quad (15)$$

где $f(R)$ – функция, зависящая от коэффициента отражения, l – толщина пленки. Дальнейший анализ показал, что спектры оптического поглощения (рис. 5,б) действительно имеют форму, близкую к урбаховской. Коэффициент $\Gamma = d(\ln\alpha)/d(\hbar\omega)$ в формуле (13) составляет $2.4 \pm 0.2 \text{ eV}^{-1}$ для образцов с $T_s = 250, 350^\circ\text{C}$, что близко к значениям параметра Γ для аморфных пленок $\text{CdGeAs}_2(\text{Fe})$ (2.9 и 1.6 eV^{-1} для разных концентраций Fe), которые содержали в диэлектрической матрице с алмазоподобной структурой кластеры с металлической проводимостью. Для пленки с $T_s = 450^\circ\text{C}$ величина $\Gamma = 3.7 \text{ eV}^{-1}$. Для нелегированных аморфных полупроводников значение Γ существенно выше и находится в пределах $15\text{--}22 \text{ eV}^{-1}$ [13]. При найденных значениях Γ приближенные формулы (14), (15) справедливы лишь для толстых пленок, в которых спектр пропускания сосредоточен в длинноволновой области (кривая 3 на рис. 5,б).

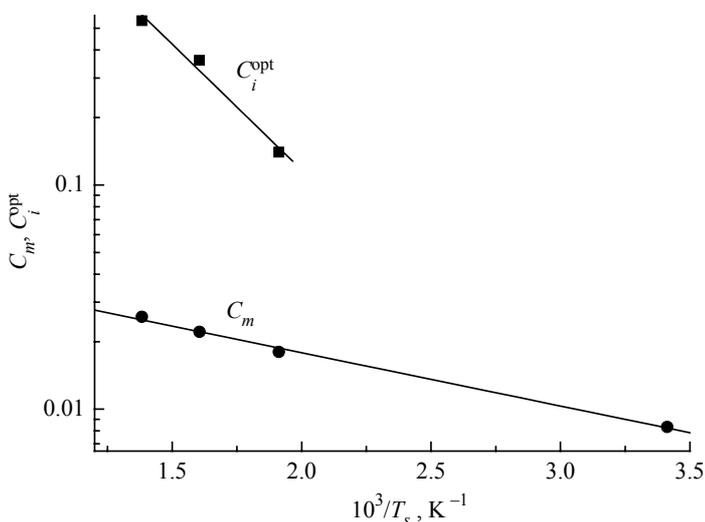


Рис. 6. Зависимость концентрации графитоподобной фазы C_i^{opt} и концентрации кластеров с металлической проводимостью C_m от температуры роста пленок T_s

Ценную информацию об углеродных пленках представляет величина оптической ширины запрещенной зоны [3], которая относится к числу важнейших характеристик аморфных полупроводников и диэлектриков. Известно, что в зависимости от структуры материала величина E_{opt} может лежать в пределах $0.5\text{--}5 \text{ eV}$, что соответствует двум предельным случаям – графиту и алмазу [32,33]. Чем больше в аморфном углероде графитоподобной фазы, тем уже запрещенная зона E_{opt} .

Для определения оптической ширины запрещенной зоны образцов с неупорядоченной структурой нередко используют формулу Тауца

$$\alpha = G \frac{(\hbar\omega - E_{g0})^2}{\hbar\omega}, \quad (16)$$

где E_{g0} – оптическая ширина запрещенной зоны, G – постоянная. Построив кривые для разных температур подложек в координатах $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ от $\hbar\omega$ и ап-

проксимируя полученную зависимость к $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = 0$, получаем для всех кривых $E_{g0} \cong 0.3$ eV.

Между параметрами материала и постоянной G существует простая связь [13]:

$$G = \frac{4\pi\sigma_{\min}}{n_0c\delta E}, \quad (17)$$

где σ_{\min} – минимальная металлическая проводимость, n_0 – показатель преломления, δE – ширина зоны локализованных состояний, c – скорость света. Величина G является одной из фундаментальных характеристик веществ с неупорядоченной структурой и мало зависит от конкретного материала, составляя величину порядка $(4-8) \cdot 10^5$ см⁻¹ [13]. В соответствии с зависимостью $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ от $\hbar\omega$, представленной на рис. 5, в, для исследуемых пленок $G = (5.3-6.8) \cdot 10^4$ см⁻¹, что на порядок меньше ожидаемых значений. Причина этого связана, очевидно, с влиянием кластеров с металлической проводимостью на пороговые значения $\hbar\omega$ для межзонных оптических переходов. И лишь в области предельных значений $\hbar\omega$ для наших образцов ($\hbar\omega > 1.3$ eV), где кластеры оказывают уже незначительное влияние на наклон зависимости $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ от $\hbar\omega$ и по отсечке можно с достаточно большой уверенностью определить ширину оптической щели, значения G превышают 10^5 см⁻¹. Например, для пленки с $T_s = 350^\circ\text{C}$ величина $G = 3.5 \cdot 10^5$ см⁻¹. Однако и при максимальном наклоне кривых E_{g0} не превышает 1 eV, изменяясь в пределах 0.72–0.96 eV, что оказывается существенно ниже возможных значений оптической ширины запрещенной зоны для алмазоподобных пленок. Это является прямым подтверждением того, что основная матрица, определяющая оптические свойства пленок, графитоподобна. Несмотря на относительно малую концентрацию кластеров с металлической проводимостью (< 3%), они не только играют определяющую роль в электрических свойствах при низких температурах, но и оказывают решающее влияние на форму спектров, делая ее урбаховской и существенно снижая пороговую энергию для межзонных оптических переходов.

Важным свидетельством оптической неоднородности является связь значений α с температурой роста пленок в различных интервалах $\hbar\omega$. Из данных по электропроводности было видно, что пленки являются сильно неоднородными и представляют собой гранулированную среду, т.е. систему металлических кластеров в диэлектрической матрице. Мы видим аналогичную тенденцию в увеличении коэффициента поглощения, а следовательно, и оптической проводимости σ_{opt} с повышением температуры роста. Однако отчетливо такая связь выявляется лишь в коротковолновой ($\hbar\omega > 0.8$ eV) области спектра. Нетрудно видеть, что изменения α (и σ_{opt}) с повышением T_s существенно меньше по сравнению с изменениями проводимости на постоянном токе. Отсюда ясно, что не весь объем пленки дает равный вклад в оп-

тическую проводимость, и в случае неоднородной среды можно говорить о разной активности ее составляющих при участии в оптических переходах.

Считая, что коэффициент поглощения α представляет собой сумму оптически активной компоненты $\alpha_i^{\text{opt}}(T_s)$ и неактивной составляющей α_i^{nact} , можем записать

$$\alpha = \alpha_i^{\text{nact}} + \alpha_i^{\text{opt}}(T_s). \quad (18)$$

С учетом соотношения между величинами α и электропроводностью на постоянном токе для различных образцов были вычислены их значения $\alpha_i^{\text{opt}}(T_s)$. При этом предполагалось, что справедлива формула

$$\alpha = 4\pi\sigma(\omega) / n_0 c \quad (19)$$

(где n_0 – показатель преломления, c – скорость света) и выполняется соотношение

$$\sigma_i / \sigma_j = \alpha_i / \alpha_j, \quad (20)$$

где индексы i, j относятся к разным структурным состояниям образцов, которые в данном случае изменяются с изменением температуры осаждения пленок. Оказалось, что значение $\alpha_i^{\text{opt}}(T_s)$, измеренное при $\hbar\omega = 1.0$ eV и пропорциональное доле объема, участвующей в оптических переходах C_i^{opt} , увеличивается с повышением температуры роста в интервале $T_s = 250\text{--}450^\circ\text{C}$ от 14 до 55%. В предположении, что величины C_i^{opt} и C_m экспоненциально растут с повышением T_s ($C_i^{\text{opt}} = C_i^0 \exp(-T^*/T_s)$ и $C_m = C_m^0 \exp(-T^{**}/T_s)$), были построены соответствующие зависимости, приведенные на рис. 6. Из него видно (кривая 1), что концентрация металлической фазы действительно экспоненциально увеличивается (от $8.8 \cdot 10^{-3}$ до $2.8 \cdot 10^{-2}$) с повышением температуры роста. Значения C_i^{opt} также соответствуют экспоненциальной зависимости.

Учитывая то, что оптические спектры получены при $\hbar\omega < 1.4$ eV, т.е. в диапазоне, где отсутствует поглощение, связанное с алмазоподобной структурой, значения C_i^{opt} следует отнести к концентрации графитоподобной фазы с sp^2 -конфигурацией связей. Необходимо отметить, что, несмотря на существенное увеличение концентрации последней с ростом T_s , доля объема с алмазоподобной структурой остается достаточно велика даже при высоких температурах роста. При $T_s = 450^\circ\text{C}$ она составляет около 43%, определяя величину удельного сопротивления матрицы.

Из данных, представленных на рис. 6, видно, что с повышением температуры осаждения концентрация графитообразной фазы в основной матрице увеличивается значительно быстрее по сравнению с концентрацией метал-

лических кластеров, образованных под воздействием вводимого в пленки азота. Однако концентрация образующихся кластеров малого размера остается низкой, и они занимают не более нескольких процентов объема пленок.

Авторы признательны З.А. Самойленко и Е.И. Пушенко за рентгеноструктурные исследования пленок.

1. В.И. Иванов-Омский, А.В. Толмачев, С.Г. Ястребов, ФТП **32**, 227 (2001).
2. Л.С. Палатник, М.Б. Гусева, В.Г. Бабаев, Н.Ф. Савченко, И.И. Фалько, ЖЭТФ **87**, 914 (1984).
3. В.И. Иванов-Омский, И.Н. Криворотов, С.Г. Ястребов, ЖТФ **65**, № 9, 121 (1995).
4. A.Y. Liu, M.L. Cohen, Science **245**, 841 (1989).
5. H. Sjöström, S. Stafström, M. Voman, J.-E. Sundgren, Phys. Rev. Lett. **75**, 1336 (1995).
6. Е.И. Шемченко, Р.В. Шалаев, Е.Г. Пашинская, ФТВД **11**, № 2, 83 (2001).
7. S.E. Rodil, A.C. Ferrari, J. Robertson, W.I. Milne, J. Appl. Phys. **89**, 5425 (2001).
8. J. Hu, P. Yang, C.M. Lieber, Phys. Rev. **B57**, 3185 (1998).
9. Е.З. Мейлихов, ЖЭТФ **115**, 1484 (1999).
10. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос, Электронные свойства легированных полупроводников, Наука, Москва (1979).
11. С.В. Демшиев, А.А. Пронин, В.В. Глушков, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин, М.В. Кондрин, А.Г. Ляпин, В.В. Бражкин, Т.Д. Варфоломеева, С.В. Попова, ЖЭТФ **122**, 140 (2002).
12. С.В. Демшиев, А.А. Пронин, В.В. Глушков, Н.Е. Случанко, Н.А. Самарин, М.В. Кондрин, А.Г. Ляпин, В.В. Бражкин, Т.Д. Варфоломеева, С.В. Попова, Письма в ЖЭТФ **78**, 984 (2003).
13. H. Mott, Э. Дэвис, Электронные процессы в некристаллических веществах, Мир, Москва (1982).
14. А.В. Двуреченский, И.А. Рязанцев, В.Н. Дравин, А.И. Якимов, Письма в ЖЭТФ **43**, 46 (1986).
15. А.В. Двуреченский, А.И. Якимов, ЖЭТФ **95**, 159 (1989).
16. В.Д. Окунев, Н.Н. Пафомов, ФТП **24**, 2064 (1990).
17. C.J. Adkins, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 1253 (1989).
18. А.И. Ансельм, В.И. Клячкин, ЖЭТФ **22**, 297 (1952).
19. П.И. Баранский, В.П. Клочков, И.В. Потыкевич, Полупроводниковая электроника, Наукова думка, Киев (1975).
20. В.Д. Окунев, ФТТ **34**, 1263 (1992).
21. В.Д. Окунев, З.А. Самойленко, Письма в ЖЭТФ **53**, 42 (1991).
22. Н.Ф. Мотт, Переходы металл–изолятор, Наука, Москва (1979).
23. В.Д. Окунев, Н.Н. Пафомов, Б.И. Перекрестов, В.М. Свистунов, ФНТ **22**, 659 (1996).
24. А.Б. Ханикаев, А.Б. Грановский, Ж.-П. Клерк, ФТТ **44**, 1537 (2002).
25. Ю.И. Петров, Физика малых частиц, Наука, Москва (1982).
26. U. Kreibitz, J. Phys. **F4**, 999 (1974).

27. Э.А. Сморгонская, Т.К. Звонарева, Е.И. Иванова, И.И. Новак, В.И. Иванов-Омский, ФТТ **45**, 1579 (2003).
28. H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, U. Kreibig, Phys. Rev. **B48**, 18178 (1993).
29. В.Л. Бонч-Бруевич, УФН **140**, 583 (1983).
30. D. Redfield, Solid State Commun. **44**, 1347 (1982).
31. M. Silver, L. Pautmeier, H. Bässler, Solid State Commun. **72**, 177 (1989).
32. F.W. Smith, J. Appl. Phys. **55**, 764 (1984).
33. K. Muik, D.K. Basa, F.W. Smith, R. Goderman, Phys. Rev. **B35**, 8089 (1987).

V.N. Varyukhin, T.A. Dyachenko, V.D. Okunev, N.N. Pafomov, A.L. Plekhov, E.I. Shemchenko

INFLUENCE OF CLUSTERS WITH METALLIC CONDUCTIVITY ON ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS a -C(N) THIN FILMS

The electrical and optical properties of the amorphous a -C(N) carbon films prepared by magnetron sputtering of graphite in nitrogen atmosphere have been investigated. The conductivity of these films is typical of granular structure media and has a functional dependence $\lg\sigma \sim T^{-1/2}$ in the temperature range $T = 77\text{--}300$ K. It has been shown that metallic conductivity may appear in these systems without doping of metallic impurities. On the basis of thermal electromotive force, conductivity and optical absorption measurements it has been concluded that film granular structure is caused by the existence of nanometer size clusters with metallic conductivity in carbon graphite-type matrix developed on γ -carbon base. The concentration of clusters exponentially is growing with temperature of film deposition.

Fig. 1. Current-voltage characteristics of samples for film growth temperature T_s , °C: 1 – 250, 2 – 350, 3 – 20, 4 – 450

Fig. 2. Temperature dependences of conductivity within the coordinates: $a - \lg\sigma \sim 10^3/T$, $b - \lg\sigma \sim T^{-1/2}$, $c - \lg\sigma \sim T^{-1/3}$, $d - \lg\sigma \sim T^{-1/4}$ for film growth temperature T_s , °C: 1 – 20, 2 – 250, 3 – 350, 4 – 450

Fig. 3. Relation between thermo-EMF and conductivity

Fig. 4. Exponential dependence of conductivity of the films on the average distance between clusters with metallic conductivity

Fig. 5. Spectra of optical transmission (a), absorption (b) and optical absorption within the $(a\hbar\omega)^{1/2} - \hbar\omega$ coordinates (c). Temperature of film growth T_s , °C: 1 – 250; 2 – 350; 3 – 450

Fig. 6. Dependence of graphite-like phase concentration C_i^{opt} and concentration of clusters with metallic conductivity C_m on film growth temperature T_s