

07

## Электронные и оптические свойства аморфных пленок $a\text{-C}\langle\text{N}\rangle$ с гранулированной структурой

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

Донецкий физико-технический институт НАН Украины  
E-mail: okunev@mail.fti.ac.donetsk.ua

Поступило в Редакцию 12 октября 2004 г.

Исследованы углеродные аморфные пленки  $a\text{-C}\langle\text{N}\rangle$ , полученные методом магнетронного распыления графитовой мишени в атмосфере азота с температурными зависимостями электропроводности ( $\ln \sigma \sim T^{1/2}$  при  $T < 280$  К), характерными для гранулированных систем. Из измерений термо-ЭДС, проводимости и оптического поглощения сделан вывод о том, что гранулированная структура пленок обусловлена наличием в углеродной (С) графитоподобной матрице кластеров с металлической проводимостью нанометрового размера, образующихся на основе  $\gamma$ -углерода. Их концентрация экспоненциально увеличивается с ростом температуры осаждения.

Углеродные пленки благодаря сочетанию уникальных свойств привлекают пристальное внимание исследователей [1]. Одно из перспективных направлений связано с изучением алмазоподобных пленок, легированных азотом, где усилия сконцентрированы на возможности создания технологии покрытий  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$  [2–4].

В проблеме алмазоподобных пленок выделяются работы по формированию системы кластеров с металлической проводимостью в диэлектрической матрице, представляющих интерес для наноэлектроники [5,6]. При этом широко используется тенденция к кластеризации атомов (С) с одинаковым типом координации (с  $sp^3$ -,  $sp^2$ - и  $sp$ -гибридными состояниями) [7,8]. При наличии цепочечных, плоских и алмазоподобных структурных фрагментов углеродная основа пленок играет роль стабилизирующей матрицы, благодаря которой кластеры

металла имеют минимальную плотность поверхностных состояний, приобретаая, к тому же, термодинамическую и химическую устойчивость [5]. В данной работе показано, что систему кластеров с металлической проводимостью в изолирующей матрице аморфного углерода можно создать без введения в его состав примесей металла, синтезируя пленки в атмосфере азота.

Пленки  $a\text{-C}\langle\text{N}\rangle$  толщиной  $0.9 \div 5.0 \mu\text{m}$  получены магнетронным распылением графитовой мишени в атмосфере чистого азота при давлении  $75 \div 100 \text{ mTorr}$  (в таких условиях обычно растут графитоподобные слои с  $sp^2$ -связями [9]). Температура стеклянных подложек ( $T_s$ ) изменялась от 20 до  $450^\circ\text{C}$ .

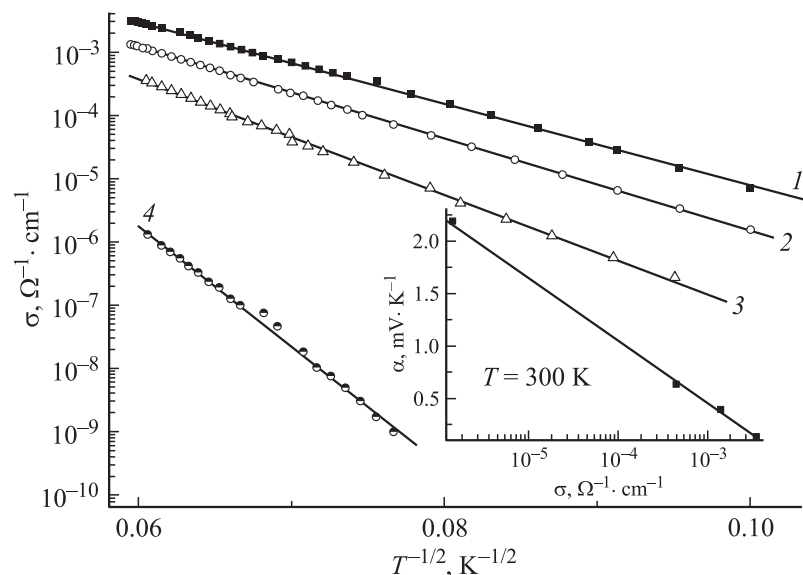
При линейных вольт-амперных характеристиках в электрических полях  $F < 30 \text{ V/cm}$  полученные образцы имели температурные зависимости электропроводности вида

$$\sigma \approx \exp \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^\xi \right], \quad (1)$$

где  $\xi \simeq 1/2$  (рис. 1). В соответствии с дифференциальным методом анализа безразмерной энергии активации  $\omega(T) = T^{-1} \partial \ln \rho(T) / \partial T^{-1} = m + \xi (T_0/T)^\xi$  [10], где  $\rho = 1/\sigma$ , точное значение показателя степени  $\xi$  для образцов с  $T_s = 20, 250, 350, 450^\circ\text{C}$  составляет 0.48, 0.45, 0.46, 0.45. Более простой метод [11], заключающийся в анализе функции  $\ln \ln \rho = f(\ln T) = \xi \ln T_0 - \xi \ln T + \ln(1 + (T/T_0)^\xi \ln \rho_0)$ , дает значения  $\xi = 0.49, 0.46, 0.46, 0.45$  соответственно, что также близко к величине 0.5. Зависимость  $\ln \sigma \sim -T^{-1/2}$  наблюдается при  $T < 280 \text{ K}$ . С ростом  $T_s$  проводимость пленок увеличивается на 4 ( $T = 300 \text{ K}$ ) или 7 ( $T = 100 \text{ K}$ ) порядков, а параметр  $T_0$  уменьшается от  $2 \cdot 10^5$  до  $2 \cdot 10^4 \text{ K}$ .

Наиболее вероятная природа  $\xi = 1/2$  связана с туннелированием электронов между малыми кластерами с металлической проводимостью в гранулированных средах [12]. Механизм электропроводности, связанный с наличием кулоновской щели в спектре состояний систем с неупорядоченной структурой, имеющий также  $\xi = 1/2$ , наблюдается при  $T < 80 \text{ K}$  [13,14], когда эта щель еще не замывается тепловыми возбуждениями.

В пространстве размерности  $\nu$  для прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка  $\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^\xi]$  [15], где  $\xi = 1/(\nu + 1)$ ,



**Рис. 1.** Температурные зависимости удельной электропроводности образцов, полученных при различных температурах осаждения ( $T_s$ ) пленок на стеклянные подложки.  $T_s$ , °C: 1 — 450; 2 — 350; 3 — 250; 4 — 20. На вставке: связь термо-эдс (при  $T = 300$  К) с электропроводностью (при  $T = 300$  К) образцов.

и при  $\nu = 1$  значение  $\xi = 1/2$ . Однако одномерная прыжковая проводимость в карбинах с одномерными цепочками и очень высоким удельным сопротивлением наблюдается при  $T < 40$  К [16].

Определяя сопротивление пленок, связанное с туннелированием носителей заряда между металлическими кластерами на основе простой модели [17], в которой кластеры с одинаковым линейным размером  $D$  и толщиной  $\gamma D$  формируют правильную решетку, можно записать:  $\rho = \rho_0 \exp(d/d_0)$ , где  $d = D[(C_m/\gamma)^{-1/3} - 1]$  — среднее расстояние между металлическими кластерами при их концентрации  $C_m$ , и тогда

$$\rho = \rho_0 \exp \left[ \frac{D}{d_0} \left( \frac{1}{\gamma} C_m \right)^{-1/3} - 1 \right]. \quad (2)$$

Уменьшение  $\rho$  с повышением  $T_s$ , при сохранении зависимости  $\rho(T)$  вида  $\ln \rho \sim T^{-1/2}$  [12] позволяет предположить, что

$$C_m = C_m^0 \exp\left(-\frac{T^*}{T_s}\right), \quad (3)$$

где  $T^*$  — параметр, не зависящий от  $T_s$ . Тогда

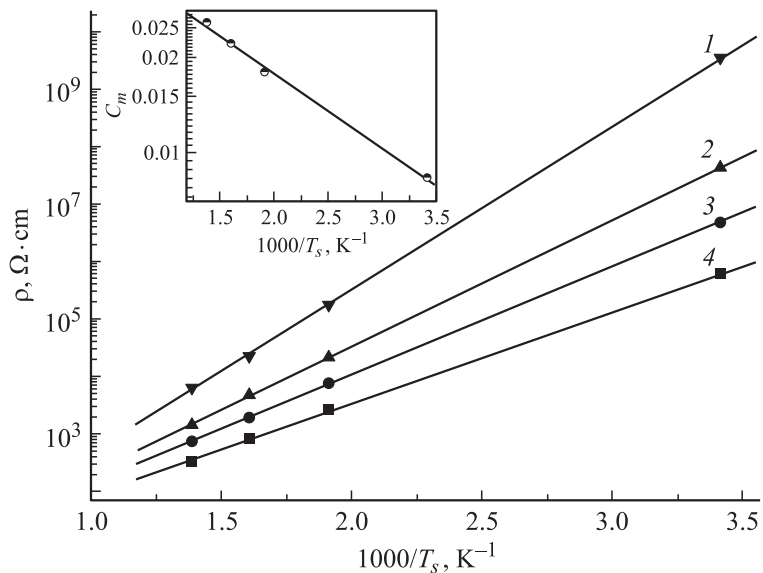
$$\begin{aligned} \rho &= \rho_0 \exp\left\{\frac{D}{d_0}\left[\left(\frac{1}{\gamma} C_m\right)^{-\frac{1}{3}} - 1\right]\right\} \\ &= \rho_0 \left\{\exp\left\{\left[\frac{1}{\gamma} C_m^0 \exp\left(-\frac{T^*}{T_s}\right)\right]^{-\frac{1}{3}} - 1\right\}\right\}^{\frac{D}{d_0}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Используя приближение  $\exp(x) \simeq 1 + x$ , получаем:

$$\begin{aligned} \rho &\simeq \rho_0 \left\{1 + \left[\frac{1}{\gamma} C_m^0 \exp\left(-\frac{T^*}{T_s}\right)\right]^{-\frac{1}{3}} - 1\right\}^{\frac{D}{d_0}} \\ &= \rho_0 \left[\left(\frac{1}{\gamma} C_m^0\right) \exp\left(-\frac{T^*}{T_s}\right)\right]^{-\frac{D}{3d_0}}. \end{aligned} \quad (5)$$

Для рассматриваемой модели  $\rho$  должно экспоненциально увеличиваться с уменьшением  $T_s$ :  $\lg \rho = \lg \rho_0 - D/3d_0[\lg(C_m^0/\gamma) - T^*/2.3T_s]$ , что согласуется с экспериментом (рис. 2).

Численные значения  $C_m$  получены с использованием концепции Мотта о минимальной металлической проводимости ( $\sigma_{\min}$ ) [15]. Величина  $\sigma_{\min} = \pi e^2/4z\hbar a[B/V_0]_{crit}^2$ , где  $z$  — координационное число,  $a$  — расстояние между примесными центрами,  $V_0$  — амплитуда случайного потенциала и  $B$  — ширина зоны [15]. Для исследуемых пленок  $\sigma_{\min} \simeq 300 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  на 5–10 порядков больше экспериментальных значений  $\sigma$ . Концентрацию металлической фазы можно определить, используя значения  $\sigma_{\min}$ , критической концентрации металлической фазы  $C_m^{crit}$  (порог протекания) для тонкопленочных систем и данные по электропроводности пленок. Предполагая, что величина  $\sigma$ , близкая к  $\sigma_{\min}$ , возможна вблизи порога перколяции  $C_m^{crit} = 0.5$ , собственного тонкопленочным образцам [13,18], и туннельный механизм является единственным механизмом электропроводности для каждого из образцов и описывается формулой  $\sigma_i = \sigma_0 \exp\{-D/d_0[(C_m^{(i)}/\gamma)^{-1/3} - 1]\}$ , где



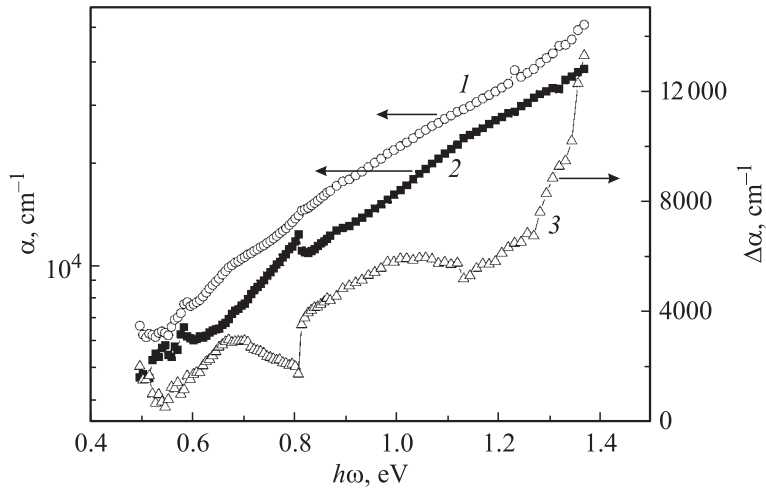
**Рис. 2.** Зависимости удельного сопротивления, измеренного при различных температурах, от температуры осаждения  $T_s$ . Температуры измерений, К: 1 — 156; 2 — 204; 3 — 237; 4 — 277. На вставке: зависимость концентрации металлической фазы ( $C_m$ ) от  $T_s$ .

$i = 1, 2, 3, 4$ , была получена система уравнений

$$(C_m^{(i)})^{-\frac{1}{3}} - (C_m^{(j)})^{-\frac{1}{3}} = \frac{d_0}{D} \left(\frac{1}{\gamma}\right)^{-\frac{1}{3}} \ln\left(\frac{\sigma_j}{\sigma_i}\right), \quad (6)$$

после чего графически определялись  $C_m^{(i,j)}$ . Значения  $1/\gamma = 2$  и  $D/d_0 = 6$  были выбраны при согласовании на пороге протекания туннельного ( $d = 0$ ) и перколяционного ( $C_m^{crit} = 0.5$ ) приближений. Использовались экспериментальные значения  $\sigma$  при  $T = 277$  К. В качестве  $\sigma$  при  $d = 0$  была взята расчетная величина  $\sigma_{min} = 300 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Из вставки к рис. 2 видно, что  $C_m = 8.8 \cdot 10^{-3} \div 2.8 \cdot 10^{-2}$  экспоненциально зависит от  $1/T_s$ , что согласуется с (3) и рис. 2.

Край оптического поглощения является размытым (рис. 3), имея слабо искаженную урбаховскую форму  $\alpha(\hbar\omega) = \alpha_0 \exp(\Gamma\hbar\omega)$ , обуслов-



**Рис. 3.** Спектры оптического поглощения для пленок, осажденных при  $T_s = 250^\circ\text{C}$  (2) и  $T_s = 350^\circ\text{C}$  (1). 3 — разностные спектры  $\Delta\alpha(\hbar\omega) = \alpha(T_s = 350^\circ\text{C}) - \alpha(T_s = 250^\circ\text{C})$ .

ленную встроенными электрическими полями [19–22]. Коэффициент  $\Gamma = d(\ln \alpha)/d(\hbar\omega) = 2.4 \div 3.7 \text{ eV}^{-1}$  близок к значениям для аморфных пленок  $\text{CdGeAs}_2\langle\text{Fe}\rangle$  ( $1.6 - 2.9 \text{ eV}^{-1}$ ) [19], содержащих в алмазоподобной матрице кластеры с металлической проводимостью. Для нелегированных аморфных полупроводников  $\Gamma = 15 \div 22 \text{ eV}^{-1}$  [15]. На кривых  $\alpha(\hbar\omega)$  отсутствуют периодические изменения  $\alpha$  (интерференционная картина, характерная для оптически однородных сред). Для углеродных пленок сглаженная интерференционная картина в спектрах является надежным свидетельством пространственной неоднородности [6] и обычно связывается с металлическими нанокластерами, встроенными в диэлектрическую матрицу [5,6]. Оптические спектры получены при  $\hbar\omega < 1.4 \text{ eV}$ , где отсутствует поглощение, связанное с алмазоподобной структурой, и основную роль в их формировании играют кластеры с металлической проводимостью.

Особенности в спектрах при  $\hbar\omega \simeq 0.6$  и  $0.8 \text{ eV}$ , скорее всего, обусловлены возбуждением поверхностных плазмонов в металлических кластерах [5,6,23,24]. В разностных спектрах (кривая 3 на рис. 3)

дополнительно выявляются два слабых максимума при  $\hbar\omega \simeq 0.7$  и  $1.0$  eV и участок резкого увеличения  $\Delta\alpha$  при  $\hbar\omega > 1.2$  eV.

Измерения термо-эдс показали, что исследуемые аморфные пленки имеют ярко выраженный дырочный тип проводимости. Абсолютные значения коэффициента Зеебека  $\eta$  логарифмически уменьшаются с ростом  $\sigma$  (вставка к рис. 1), что согласуется с поведением классических полупроводников, для которых  $\eta = k/e \{ \varphi(\xi) + \ln [2(2\pi m^* kT)^{3/2} / ph^3] \}$ , где  $\varphi$  — функция  $\xi = (6\rho_I/\rho_L)^{1/2}$ , а  $\rho_I$  и  $\rho_L$  — удельные сопротивления, обусловленные рассеянием на примесях и на колебаниях решетки;  $p$  — концентрация дырок,  $m^*$  — эффективная масса,  $k$  — постоянная Больцмана. В упрощенном случае [25]  $\varphi(\xi) \simeq 2$ .

Технология исключала появление в заметных количествах неконтролируемых примесей, и наиболее вероятным источником дырочной проводимости является азот, растворимость которого повышается с ростом температуры осаждения пленок. Дырочная проводимость возможна при всех конфигурациях связей, однако  $\sigma$  образцов должна превышать  $\sigma_{\min}$ . Образование дырочного металла с участием одномерных цепочек с  $sp$ -связями, учитывая склонность к локализации носителей заряда и высокое сопротивление карбинов, следует считать невероятным [16]. Вхождение трехвалентного азота в алмазоподобные кластеры с ( $sp^3$ )-конфигурацией связей представляет собой классическую схему образования дырок в алмазоподобных полупроводниках, однако металлическая проводимость в этих условиях, скорее всего, невозможна. Наиболее вероятной природой металлической проводимости в исследуемых пленках мы считаем образование (под влиянием азота) малых кластеров на основе  $\gamma$ -углерода [26]. Возникновение металлической проводимости в аморфных веществах с алмазоподобной структурой под влиянием примесей хорошо известно. Изменение локальной структуры при этом происходит с увеличением координационного числа от 4 до 12 [19,27].

Авторы признательны З.А. Самойленко за рентгеноструктурные исследования пленок.

## Список литературы

- [1] *Smith F.W.* // J. J. Appl. Phys. 1984. V. 55. N 3. P. 764–771.
- [2] *Liu A.Y., Cohen M.L.* // Science. 1989. V. 245. P. 841–842.
- [3] *Sjostrom H., Stafstrom S., Boman M.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. N 7. P. 1336–1339.

- [4] Шемченко Е.И., Шалаев Р.В., Пашинская Е.Г. // ФТВД. 2001. Т. 11. № 2. С. 83–85.
- [5] Сморгонская Э.А., Звонарева Т.К., Иванова Е.И. и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. В. 9. С. 1579–1589.
- [6] Иванов-Омский В.И., Криворотов И.Н., Ястребов С.Г. // ЖТФ. 1995. Т. 65. В. 9. С. 121–135.
- [7] Иванов-Омский В.И., Толмачев А.В., Ястребов С.Г. // ФТП. 2001. Т. 32. В. 2. С. 227–232.
- [8] Llie A., Ferrari A.C., Yagi T. et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 90. N 4. P. 2024–2031.
- [9] Rodil S.E., Ferrari A.C., Robertson J. et al. // J. Appl. Phys. 2001. V. 89. N 10. P. 5425–5430.
- [10] Забродский А.Г., Зиновьева К.Н. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. В. 2. С. 727–742.
- [11] Бранот Н.Б., Демишев С.В., Дмитриев А.А. и др. // ЖЭТФ. 1984. Т. 86. В. 4. С. 1446–1460.
- [12] Мейлихов Е.З. // ЖЭТФ. 1999. Т. 115. В. 4. С. 1484–1496.
- [13] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
- [14] Двуреченский А.В., Рязанцев И.А., Дравин В.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. В. 1. С. 46–48.
- [15] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. Т. 1. 368 с.
- [16] Демишев С.В., Пронин А.А., Глушков В.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2003. Т. 78. В. 2. С. 984–993.
- [17] Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Abal'oshev A. et al. // Physics Letters A. 2004. V. 325. P. 79–85.
- [18] Ханикаев А.Б., Грановский А.Б., Клерк Ж.П. // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 9. С. 1537–1539.
- [19] Окунев В.Д. // ФТТ. 1992. Т. 34. В. 4. С. 1263–1269.
- [20] Бонч-Бруевич В.Л. // УФН. Т. 140. В. 4. С. 583–637.
- [21] Redfield D. // Sol. State Commun. 1982. V. 44. N 9. P. 1347–1353.
- [22] Silver M., Pautmeier L., Bassler H. // Sol. State Commun. 1989. V. 72. N 2. P. 177–180.
- [23] Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 359 с.
- [24] Kreibig. // J. Phys. F4. 1974. P. 999–1014.
- [25] Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. Киев: Наук. думка, 1975. 704 с.
- [26] Палатник Л.С., Гусева М.Б., Габаев В.Г. и др. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. В. 3. С. 914–917.
- [27] Окунев В.Д., Самойленко З.А. // Письма в ЖЭТФ. 1991. Т. 53. В. 1. С. 42–45.