

# Плотность состояний аморфного углерода и ее модификация отжигом

© В.И. Иванов-Омский, А. Таглияферро\*, Г. Фанчини\*, С.Г. Ястребов<sup>†</sup>

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Политехнический институт,  
10129 Торино, Италия

(Получена 28 мая 2001 г. Принята к печати 30 мая 2001 г.)

Исследовано влияния отжига на модификацию плотности состояний электронов в аморфном углероде  $a$ -C и аморфном гидрированном углероде  $a$ -C:H. Слои  $a$ -C изготавливались с помощью метода магнетронного распыления графитовой мишени в атмосфере аргоновой плазмы, а слои  $a$ -C:H тем же методом, но в атмосфере аргон-водородной плазмы. Экспериментально исследованы спектры оптического пропускания в диапазоне 1.5–5.6 эВ и измерены эллипсометрические параметры на длине волны He-Ne-лазера. Восстановлена спектральная зависимость мнимой части диэлектрической функции. Построена модель, описывающая оптический отклик аморфного углерода. В основу модели положена гипотеза о наличии флуктуаций размеров  $sp^2$ -составляющей аллотропного состава аморфного углерода. Величина оптической щели  $E_g$  в материалах обоих типов объясняется наличием в них флуктуации критического масштаба. Из экспериментальных данных с помощью модельных параметров восстановлена зависимость от энергии плотности состояний в основной и в возбужденных зонах, а также плазменная частота для электронов, участвующих в оптических переходах. Показано, что зоны как основных, так и возбужденных состояний представляют собой неоднородно уширенные по гауссову закону симметричные относительно уровня Ферми полосы уровней. Динамика изменения параметров модели  $E_g$ ,  $E_G$  (энергия, соответствующая максимуму гауссова распределения) и плазменной частоты с температурой отжига выявляет для материалов обоих типов значительное увеличение масштаба критических флуктуаций и увеличение их количества с ростом температуры.

## 1. Введение

Проблема энергетического спектра аморфных полупроводников не может быть сформулирована единообразно в силу множественности вариантов реализации их структуры. Это находит свое отражение в трудности количественного описания края фундаментального поглощения в достаточно широкой области спектра. Наиболее общий подход к этой проблеме, допускающий сравнение с экспериментом, развит, как известно, Тауцом [1], который опирался на предположение о квадратичности по импульсу энергетического спектра электронов. Это предположение недостаточно хорошо оправдывается в случае узких зон, как это, по-видимому, имеет место в аморфном углероде. С этим обстоятельством, можно думать, связана противоречивость подхода различных авторов к анализу формы края собственного поглощения аморфного углерода [2,3].

В настоящей работе развивается модель энергетического спектра аморфного углерода, опирающаяся на представление структуры  $a$ -C в виде гомонаноконкомпозита, содержащего наноразмерные фрагменты  $sp^2$ -связанного углерода. Как хорошо известно, в массивном графите щель в энергетическом спектре  $\pi$ -электронов отсутствует. Малость размеров графитоподобных фрагментов  $sp^2$ -связанного углерода [2,3] приводит к размерному квантованию и появлению щели. В результате усреднения вкладов оптических переходов этих фрагментов происходит неоднородное уширение уровней размерного квантования в зоны, придавая функции плотности

разрешенных состояний гауссову форму. Аналогичные представления развивались и в предыдущих работах авторов [2], но только в данной работе оказалось возможным придать функции плотности состояний аналитическую форму, пригодную для количественного описания экспериментальной формы края фундаментального оптического поглощения.

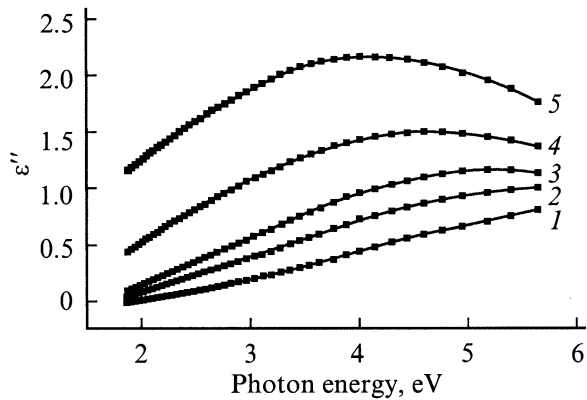
Предложенная модель энергетического спектра электронов в аморфном углероде используется для описания зависимости края поглощения  $a$ -C и  $a$ -C:H от температуры термического отжига и находится в хорошем согласии с экспериментом. В основу используемой модели положена гипотеза самоподобия, согласно которой в качестве элемента структуры аморфного углерода выступает некоторый макроскопический масштаб  $L$ , при этом в объеме  $L^3$  содержится набор молекулярных структур масштаба  $a$ , флуктуации которого определяют оптические свойства материала.

В разд. 2 кратко рассматривается методика эксперимента и его результаты, в разд. 3 приводится модель структуры аморфного углерода и дается ее количественное описание, в разд. 4 приведено сравнение расчетов с экспериментом, в разд. 5 проводится количественное исследование влияния отжига на плотность состояний аморфного углерода.

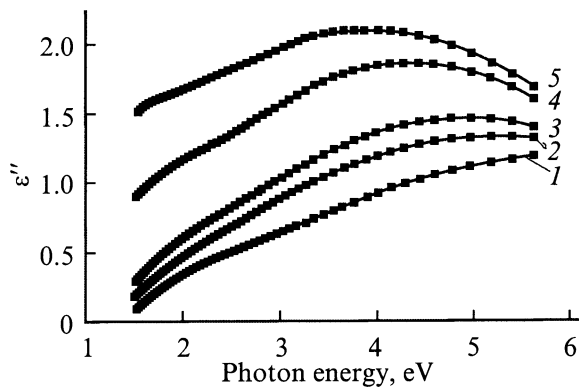
## 2. Методика эксперимента

Слои аморфного углерода были получены распылением графитовой мишени с помощью магнетрона постоянного тока на подложки из плавленого кварца. В ка-

<sup>†</sup> E-mail: Yastrebov@pop.ioffe.rssi.ru



**Рис. 1.** Спектральные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости неотожженной пленки  $a\text{-C:H}$  (1) и отоженных при температуре, °С: 2 – 310, 3 – 360, 4 – 415, 5 – 475. Точки — экспериментальные данные, кривые — аппроксимация выражением (5).



**Рис. 2.** Спектральные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости неотожженной пленки  $a\text{-C}$  (1) и отоженных при температуре, °С: 2 – 310, 3 – 360, 4 – 415, 5 – 475. Точки — экспериментальные данные, кривые — аппроксимация выражением (5).

честве рабочего газа использовалась смесь, состоящая из водорода и аргона (1:4), для получения пленок  $a\text{-C:H}$  и атмосфера чистого аргона для получения пленок  $a\text{-C}$ . Температура подложки в процессе роста составляла 200°С, давление газа в рабочей камере составляло 8–9 мТорр, мощность магнетрона поддерживалась на уровне 0.36 кВт. Время роста пленок  $a\text{-C}$  и  $a\text{-C:H}$  было выбрано 40 и 30 мин соответственно, что обеспечило толщину слоев 770 и 740 Å.

В видимой области спектра пропускание пленок, осажденных на плавленный кварц, измерялось в диапазоне 200–850 нм на двухлучевом спектрофотометре Hitachi U-3410. Величина светового пятна на образце составляла  $0.5 \times 0.5 \text{ см}^2$ . Эллипсометрические исследования были проведены при помощи эллипсометра ЛЭФ-3М с энергией фотонов 1.96 эВ в геометрии на отражение. Выращенные пленки подвергались серии последователь-

ных изохронных (1ч) отжигов в вакууме (1 мТорр) в интервале температур 260–475°С. Спектральные и эллипсометрические измерения проводились на воздухе непосредственно после каждого отжига. По данным эллипсометрии, параметры отоженных пленок после нахождения на воздухе в течение месяца не изменялись.

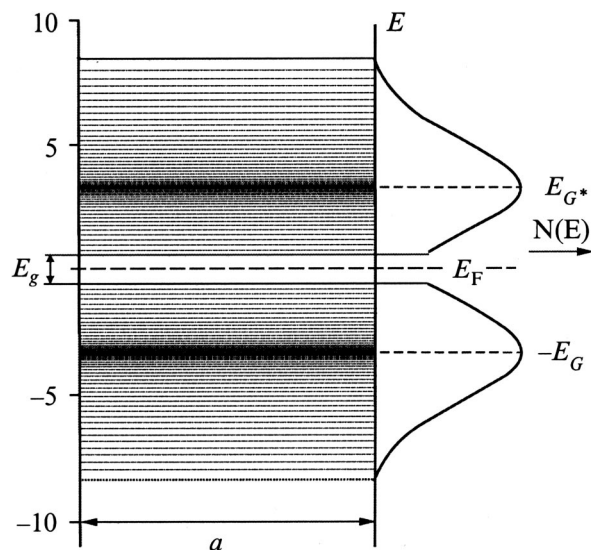
С учетом определенных из эллипсометрических расчетов значений толщин пленок, показателя преломления и коэффициента экстинкции, измеренного на длине волны гелий-неонового лазера, восстанавливалась зависимость коэффициента экстинкции от длины волны.

Для получения зависимости показателя преломления от длины волны использовалось соотношение Крамерса–Кронига. Из спектральных зависимостей показателя преломления и коэффициента экстинкции были получены спектральные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости, которые изображены на рис. 1, 2. Из рис. 1 видно, что мнимая часть диэлектрической проницаемости пленки  $a\text{-C:H}$  монотонно зависит от энергии для низких температур отжига, а при некоторой температуре на спектре появляется особенность, становящаяся интенсивнее с ростом температуры отжига и смещающаяся в низкоэнергетичную часть спектра. Аналогично ведет себя зависимость для  $a\text{-C}$  (рис. 2).

### 3. Диэлектрическая функция аморфного углерода

#### 3.1. Модель структуры аморфного углерода

При рассмотрении модели структуры аморфного углерода примем в первом приближении флуктуационную гипотезу, согласно которой в материале присутствуют



**Рис. 3.** Схема уровней энергии, формирующих оптические свойства аморфного углерода. Уровень Ферми расположен между нижним незаполненным и верхним заполненным состояниями.

пространственные флуктуации плотности  $\pi$ -электронов. В настоящей работе предполагается, что край фундаментального оптического поглощения аморфного углерода оказывается сформированным благодаря усреднению вкладов энергий оптических переходов отдельных флуктуаций  $sp^2$ -фазы, распределенных в соответствии с гауссовым законом. В связи с наличием определенных кинетических ограничений, накладываемых на рост структур с большим количеством  $\pi$ -электронов, их функция распределения по размерам ограничена размерами самой большой допустимой — критической — флуктуации, а число флуктуаций с размерами, большими размеров критической флуктуации, мало.

Характерной особенностью электронного спектра в области флуктуации является то, что минимальной энергией кванта, который может поглотить система, является энергия первого разрешенного оптического перехода между верхним заполненным (НОМО) и нижним незаполненным (LUMO) состояниями. Из этого следует, что критическая флуктуация отвечает при формировании края фундаментального оптического поглощения за минимальную величину поглощаемого кванта с энергией  $E_g$  (рис. 3).

### 3.2. Расчет диэлектрической функции

Получим далее основные соотношения, которые позволяют интерпретировать экспериментальные данные. Рассмотрим оптический переход между уровнями энергии  $E_o^{(l)}$  и  $E_u^{(n)}$  в области некоторой флуктуации состава пленки аморфного углерода, которую можно представить в виде потенциальной ямы с некоей эффективной шириной  $a$ . Для описания оптического отклика такой системы на воздействие электромагнитной волны, приводящего к оптическому переходу, рассмотрим одноэлектронную модель такого перехода электрона. Пусть электрон переходит из занятого состояния  $o$  флуктуации с номером  $l$ , энергией  $E_o^{(l)}$  и волновым вектором  $\mathbf{k}_o$  в свободное состояние  $u$  с номером  $n$  ( $n = l$ ), энергией  $E_u^{(n)}$  и волновым вектором  $\mathbf{k}_u$ . Принимая во внимание ограниченность в пространстве флуктуации и учтя соотношение неопределенности для импульса электрона и координаты, пренебрежем законом сохранения импульса и запишем выражение для диэлектрической проницаемости двухуровневой системы  $lo-nu$  в виде

$$\begin{aligned} \varepsilon''_{(ln)}(\hbar\omega) &= \frac{K}{(\hbar\omega^2)a_{ln}^3} \left| P_{ou}^{(ln)} \right|^2 \delta(E_u^{(n)} + E_o^{(l)} - \hbar\omega) \\ &= \frac{K}{(\hbar\omega^2)a_{ln}^3} \left| P_{ou}^{(ln)} \right|^2 \delta(E - E_u^{(n)}) \delta(E + E_o^{(l)} - \hbar\omega), \quad (1) \\ \left| P_{ou}^{(ln)} \right|^2 &= \left| \langle u^{(n)} | \nabla | o^{(l)} \rangle \right|^2, \\ K &= \left( \frac{2\pi e \hbar^2}{m} \right)^2. \end{aligned}$$

Введем функции плотности состояний:

$$\begin{aligned} N_u^{(n)}(E) &= \frac{N_0}{V} \delta(E - E_u^{(n)}), \\ N_o^{(l)}(E) &= \frac{N_0}{V} \delta(E + E_o^{(l)}), \end{aligned} \quad (1a)$$

$N_0$  — число пар уровней в образце объема  $V$ ;

$$\begin{aligned} \varepsilon''_{(ln)}(\hbar\omega) &= \frac{K}{(\hbar\omega^2)a_{ln}^3} \left| P_{ou}^{(ln)} \right|^2 \delta(E_u^{(n)} + E_o^{(l)} - \hbar\omega) \\ &= \frac{KV^2}{(\hbar\omega^2)N_0^2 a_{ln}^3} \left| P_{ou}^{(ln)} \right|^2 N_u^{(n)}(E) N_o^{(l)}(E - \hbar\omega). \quad (2) \end{aligned}$$

При устремлении  $a_{ln}^3$  к  $V = L^3$  предполагается, что  $|P_{ou}^{(ln)}|^2 = |P_{ou}|^2$ , т.е. матричный элемент стремится к своему среднему значению,  $E_o$  стремится к  $E_g/2$ . Здесь значение  $E_g$  соответствует энергии перехода НОМО и LUMO в критической флуктуации состава пленки. При этом выражение (2) стремится к виду

$$\begin{aligned} \varepsilon''_{(ln)}(\hbar\omega) &= \frac{KV}{(\hbar\omega^2)N_0^2} |P_{ou}|^2 \\ &\times \int_{-\frac{E_g}{2}}^{\hbar\omega - \frac{E_g}{2}} N_u^{(n)}(E) N_o^{(l)}(E - \hbar\omega) dE. \quad (3) \end{aligned}$$

Выражение (3) представляет собой уравнение с неизвестной подынтегральной функцией. Для решения этого уравнения воспользуемся в качестве первого приближения аппроксимацией функции плотности состояний гауссовым законом распределения [2]:

$$\begin{aligned} N_u(E) &= 0, \quad E \leq \frac{E_g}{2}; \\ N_u(E) &= \frac{N_0}{V} \frac{D^{1/2}}{\sqrt{2\pi}s_u} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E - E_u}{s_u}\right)^2\right], \quad E > \frac{E_g}{2}; \\ N_o(E) &= 0, \quad E \geq -\frac{E_g}{2}; \\ N_o(E) &= \frac{N_0}{V} \frac{D^{1/2}}{\sqrt{2\pi}s_o} \exp\left[-\frac{1}{2} \left(\frac{E + |E_o|}{s_o}\right)^2\right], \quad E < \frac{E_g}{2}. \quad (4) \end{aligned}$$

Здесь параметр  $D$  определяется условиями нормировки из равенства величине  $N_0/V$  интеграла функции плотности состояний по всем энергиям в интервале от  $E_g/2$  до бесконечности; параметры  $s_u = s_o = s$  — дисперсия;  $E_u = E_{G^*}$ ,  $|E_o| = E_G$ ,  $E_G = E_{G^*}$  — значения энергии, соответствующие максимуму гауссова распределения. Заметим, что поправку к решению уравнения (3) можно найти с помощью уточнения коэффициентов дальнейшего разложения (4) на гауссовы функции. Однако, как будет показано далее, первое приближение в рассмотренном случае оказывается пригодным для подгонки экспериментальных данных и расчета с достаточной

точностью. Производя интегрирование (3), окончательно получаем

$$\varepsilon''(\hbar\omega) = \frac{A}{(\hbar\omega)^2} \exp\left[-\frac{(2E_G - \hbar\omega)^2}{4s^2}\right] \operatorname{erf}\left(\frac{\hbar\omega - E_g}{2s}\right), \quad (5)$$

$$A = \frac{C_2 D}{2s\sqrt{\pi}}, \quad C = \frac{KV^2}{N_0^2} |P_{ou}|^2.$$

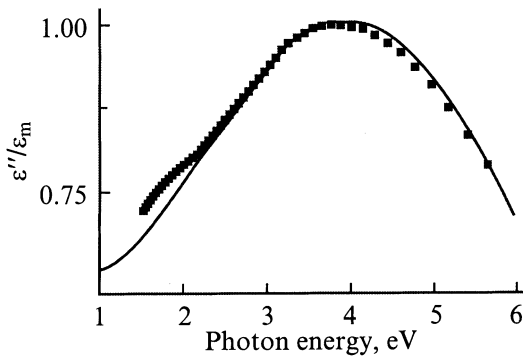
Полагая  $E_g = 0$ , имеем случай, рассмотренный в работе [2]. Из (5) легко видеть, что  $\varepsilon''$  стремится к нулю при  $\hbar\omega = E_g$  и достигает своего максимального значения при  $\hbar\omega \approx 2E_G$ .

#### 4. Сравнение модели с экспериментом

Проведем анализ экспериментальной зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты. С этой целью используем выражение (5), которое содержит четыре подгоночных параметра. В связи с этим в настоящей работе особое внимание уделялось однозначности получаемых решений, задача по определению параметров решалась поэтапно. На начальном этапе использовалось выражение (5) для значения  $E_g = 0$  и определению подлежали три подгоночных параметра:  $A$ ,  $E_G$ ,  $s$ . Проводилась нормировка выражения (5) на максимальное для каждой обрабатываемой кривой значение диэлектрической функции  $\varepsilon''(\hbar\omega_m)$ . Этим самым из уравнения (5) исключался коэффициент  $A$ , количество неизвестных уменьшалось до 2, и оно преобразовывалось к виду

$$\frac{\varepsilon''(\hbar\omega)}{\varepsilon''(\hbar\omega_m)} = \frac{(\hbar\omega_m)^2}{(\hbar\omega)^2} \times \frac{\exp\left(-\frac{(\hbar\omega - \hbar\omega_m)(\hbar\omega + \hbar\omega_m - 4E_G)}{4s^2}\right) \operatorname{erf}\left(\frac{\hbar\omega}{2s}\right)}{\operatorname{erf}\left(\frac{\hbar\omega_m}{2s}\right)}. \quad (6)$$

На рис. 4 представлена нормированная экспериментальная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты.



**Рис. 4.** Нормированная диэлектрическая функция пленки  $a$ -C, подвергнутой одночасовому отжигу при  $475^\circ\text{C}$ . Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет при параметрах  $s = 1.495$  эВ,  $E_G = 2.947$  эВ.  $\varepsilon_m = \varepsilon''(\hbar\omega_m)$ .

**Таблица 1.** Значения параметров первого этапа подгонки и плазменные частоты для  $a$ -C

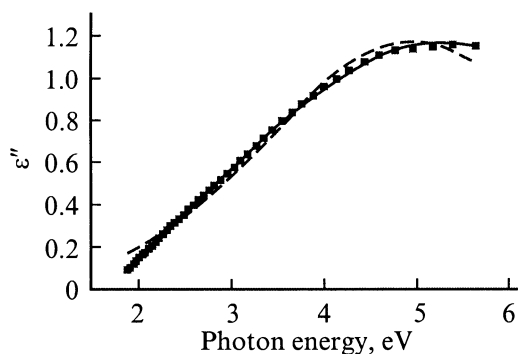
$T, ^\circ\text{C}$	$A, \text{эВ}^2$	$E_G, \text{эВ}$	$s, \text{эВ}$	$(\hbar\omega_p)^2, \text{эВ}^2$	$\chi^2, 10^{-5}$
200	$38.25 \pm 2.23$	$3.13 \pm 0.06$	$1.21 \pm 0.03$	18	205
310	$38.78 \pm 1.01$	$2.93 \pm 0.04$	$1.15 \pm 0.02$	18	239
360	$42.34 \pm 1.12$	$2.92 \pm 0.03$	$1.74 \pm 0.02$	20	177
415	$51.24 \pm 0.42$	$2.96 \pm 0.02$	$1.39 \pm 0.01$	29	26
475	$54.75 \pm 0.37$	$3.01 \pm 0.01$	$1.56 \pm 0.01$	34	23

**Таблица 2.** Значения параметров первого этапа подгонки и плазменные частоты для  $a$ -C:H

$T, ^\circ\text{C}$	$A, \text{эВ}^2$	$E_G, \text{эВ}$	$s, \text{эВ}$	$(\hbar\omega_p)^2, \text{эВ}^2$	$\chi^2, 10^{-5}$
200	$27.83 \pm 0.95$	$3.19 \pm 0.04$	$1.02 \pm 0.02$	11	32
310	$30.43 \pm 1.03$	$2.96 \pm 0.04$	$0.98 \pm 0.02$	12	112
360	$34.37 \pm 0.86$	$2.89 \pm 0.03$	$1.02 \pm 0.02$	14	131
415	$42.34 \pm 0.68$	$2.84 \pm 0.02$	$1.13 \pm 0.03$	20	114
475	$54.03 \pm 0.58$	$2.82 \pm 0.02$	$1.28 \pm 0.01$	30	100

Можно показать, что система двух уравнений, образованных с помощью (6) при двух значениях  $\omega$ , имеет единственное решение для пары  $E_G$  и  $s$  (см. Приложение). На рис. 4 сплошной линией показаны также расчетные значения уравнения (6) при полученных решениях для величин  $E_G$  и  $s$ . Далее, с помощью найденного таким образом приближенного решения использовался метод наименьших квадратов. Поиск минимума функционала, составленного из разности квадратов выражения (5) и экспериментальных данных, осуществлялся методом Ньютона. Результаты решения сведены в табл. 1 и 2.

Аналогичным образом проводилось решение уравнения (5) при конечных значениях  $E_g$ , но на этом этапе вводился дополнительный подгоночный параметр. Теперь для исключения этого параметра использовалось восполнение значений экспериментальных данных с помощью полиномиальной экстраполяции в низкоэнергетическую часть спектра. В качестве первого приближения для  $E_g$  использовалась величина, получаемая из пересечения восполненной диэлектрической проницаемости с осью энергий. Дальнейшее приближение для решения уравнения (5) реализовывалось путем последовательного применения метода Ньютона при заданных с помощью табл. 1 и 2 начальных приближениях  $E_G$ ,  $s$ ,  $K$ . Результаты подгонки для различных групп материалов приведены в табл. 3, 4. Введем для 2 этапов ( $E_g = 0$ ,  $E_g \neq 0$ ) критерий  $\chi^2$  подгонки в виде суммы средних квадратов отклонения расчетных и экспериментальных данных. Сравним критерий подгонки для  $E_g = 0$  и  $E_g \neq 0$ . Как следует из табл. 1–4, условие  $E_g \neq 0$  (табл. 3, 4) лучше описывает экспериментальные данные. Отметим, однако, что при относительно высоких температурах отжига различие решений на первом и втором этапах



**Рис. 5.** Пример конечного результата процедуры оптимизации расчета. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет с помощью выражения (5) при  $E_g \neq 0$ , штриховая линия — расчет при  $E_g = 0$ .

нивелируется, что отражает уменьшение величины  $E_g$  при отжиге.

На рис. 5 приведен пример конечного результата процедуры оптимизации расчета для кривой 3 на рис. 1. Из рис. 5 видно, что случай, когда параметр  $E_g$  отличен от нуля, наиболее точно описывает экспериментальные данные.

Таким образом, задача по определению набора неизвестных оказывается решенной при минимуме подгоночных параметров с использованием симметричных гауссианов.

## 5. Влияние термического отжига

Применим развитую процедуру для исследования влияния термического отжига на край фундаментального поглощения  $a$ -C и  $a$ -C:H.

Будем характеризовать влияние отжига величинами  $E_g$ ,  $E_G$ , а также концентрацией участвующих в оптических переходах электронов, рост которой соответствует графитизации материала при отжиге. С этой целью воспользуемся выражением для частоты плазменных колебаний электронов  $\omega_p$ , которая связана с мнимой частью диэлектрической функции материала соотношением

$$(\hbar\omega_p)^2 = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \hbar\omega \varepsilon''(\omega) d\hbar\omega. \quad (7)$$

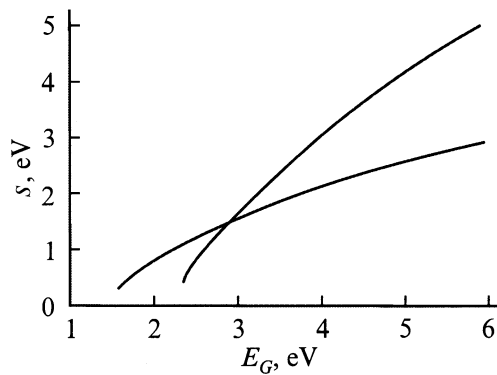
Данные расчета, полученные с помощью (7), также приведены в таблицах. Из табл. 3,4 следует, что в случае  $a$ -C плазменная частота зависит немонокотонным образом от температуры отжига, что коррелирует с данными работы [3]. В [3] показано, что для пленки  $a$ -C зависимость толщины пленки от температуры имеет вид кривой с максимумом вблизи  $T = 360^\circ\text{C}$ , в то время как толщина пленки  $a$ -C:H от температуры монотонно уменьшается. Этот эффект немонокотонности связывался с релаксацией упругих напряжений в процессе термической обработки пленок  $a$ -C. По-видимому, в процессе релаксации немонокотонное изменение толщины пленки приводит к немонокотонному изменению ее плотности и, следовательно, плазменной частоты. При дальнейшем росте температуры ( $T > 360^\circ\text{C}$ ) происходит монотонное увеличение плазменной частоты с температурой. В случае же пленок  $a$ -C:H плазменная частота практически не изменяется в интервале температур  $200$ – $360^\circ\text{C}$ , а затем возрастает монотонно, что также коррелирует с данными работы [3]. В обоих случаях в материалах  $a$ -C и  $a$ -C:H запрещенный зазор  $E_g$  уменьшается монотонно. Изменения параметра  $E_g$  отражают динамику критической флуктуации разме-

**Таблица 3.** Значения параметров второго этапа подгонки и плазменные частоты для  $a$ -C

$T, ^\circ\text{C}$	$A, \text{эВ}^2$	$E_g, \text{эВ}$	$E_G, \text{эВ}$	$s, \text{эВ}$	$(\hbar\omega_p)^2, \text{эВ}^2$	$N, 10^{22} \text{см}^{-3}$	$\chi^2, 10^{-5}$
200	$80.36 \pm 5.88$	$1.35 \pm 0.01$	$4.52 \pm 0.13$	$2.35 \pm 0.08$	45.2	3.15	18
310	$54.69 \pm 1.41$	$1.26 \pm 0.01$	$3.57 \pm 0.04$	$1.89 \pm 0.04$	30.3	2.1	17
360	$52.60 \pm 1.06$	$1.12 \pm 0.02$	$3.36 \pm 0.03$	$1.74 \pm 0.03$	29.1	2.1	21
415	$52.84 \pm 0.64$	$0.27 \pm 0.07$	$3.06 \pm 0.02$	$1.49 \pm 0.03$	30.5	2.1	23
475	$54.75 \pm 0.37$	0	$3.01 \pm 0.01$	$1.56 \pm 0.01$	34.2	2.4	23

**Таблица 4.** Значения параметров второго этапа подгонки и плазменные частоты для  $a$ -C:H

$T, ^\circ\text{C}$	$A, \text{эВ}^2$	$E_g, \text{эВ}$	$E_G, \text{эВ}$	$s, \text{эВ}$	$(\hbar\omega_p)^2, \text{эВ}^2$	$N, 10^{22} \text{см}^{-3}$	$\chi^2, 10^{-5}$
200	$47.13 \pm 2.05$	$1.77 \pm 0.02$	$3.99 \pm 0.06$	$1.65 \pm 0.04$	21.8	1.53	3
310	$46.08 \pm 1.16$	$1.79 \pm 0.01$	$3.67 \pm 0.04$	$1.73 \pm 0.03$	22.8	1.6	4
360	$42.67 \pm 0.60$	$1.63 \pm 0.01$	$3.28 \pm 0.02$	$1.52 \pm 0.02$	20.8	1.5	5
415	$47.48 \pm 0.52$	$1.26 \pm 0.02$	$3.10 \pm 0.02$	$1.60 \pm 0.02$	25.4	1.78	9
475	$59.43 \pm 0.55$	$0.95 \pm 0.03$	$2.95 \pm 0.01$	$1.65 \pm 0.03$	34.4	2.41	13



**Рис. 6.** Набор корней для уравнений, образованных с помощью выражения (6). Точка пересечения кривых соответствует решению  $s = 1.495$  эВ,  $E_G = 2.947$  эВ.

ров  $sp^2$ -фазы при отжиге, поэтому можно сделать вывод о том, что масштаб критической флуктуации увеличивается с температурой. Сопутствующее возрастание плазменной частоты свидетельствует о росте числа флуктуаций в единице объема при температурах, превышающих  $360^\circ\text{C}$ . Из приведенных данных также следует, что расстояние между центрами полос энергетических уровней в оптимальной флуктуации лежит в пределах 6–8 эВ для образцов обоих типов. Сравнительно высокие значения энергии переходов позволяют предположить, что вклад в поглощение вносят энергетические термы оптимальных флуктуаций, формирующиеся частично состояниями  $\sigma$ -электронов. В процессе отжига происходит некоторое уменьшение расстояния между центрами полос уровней.

Отметим, также, что поскольку все изменения структуры пленки в процессе отжига сопровождаются уходом водорода из нее, нельзя недооценить его роль в ограничении масштаба критической флуктуации как при формировании материала, так и при его деградации при термическом отжиге.

## 6. Заключение

Построена модель, позволяющая объяснить экспериментальные зависимости оптических характеристик аморфного углерода от температуры отжига. Дана аналитическая форма края фундаментального поглощения, которая представляет собой обобщение модели Тауца для аморфного углерода и родственных ему материалов. Природа зависимости поглощения отражает существование флуктуации критических размеров  $sp^2$ -фазы. Масштаб этой флуктуации зависит от концентрации водорода в пленке.

На основании развитой модели восстановлен энергетический спектр электронов. Показано, что он формируется симметрично расположенными полосами уровней,

размытыми по гауссову закону. Размытие связывается с неоднородным уширением энергетических уровней, количество которых возрастает с температурой отжига.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 00-02-17004).

## Приложение

Если в левую часть уравнения (6) подставить 2 экспериментальных значения из нормированной зависимости диэлектрической функции от энергии, то получим систему из двух уравнений с двумя неизвестными, которая имеет единственное решение. С этой целью на нормированной зависимости  $\epsilon''(\hbar\omega)/\epsilon(\hbar\omega_m)$  (рис. 4) выберем 2 точки, одна из которых принадлежала области низких частот (2.59 эВ), а другая — высоких (5.64 эВ). Методом перебора для каждой точки находились все корни  $s$ ,  $E_G$  уравнения (6) для обоих экспериментальных значений.

На рис. 6 приведен набор корней для уравнений, образованных с помощью выражения (6), для пленки  $a$ -C. Точке пересечения набора корней соответствует решение задачи. Таким образом, в рассмотренном случае, как видно из рисунка, в области частот 1–6 эВ имеется единственное решение. Очевидно, что при известных значениях  $\epsilon''(\hbar\omega)$ ,  $E_G$ ,  $s$  значение  $A$  можно найти с помощью (5), которое в рассмотренном случае оказывается равным  $A \approx 80$  эВ<sup>2</sup>.

## Список литературы

- [1] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu. Phys. St. Sol., **15**, 627 (1966).
- [2] D. Dasgupta, F. Demichelis, C.F. Pirri, A. Tagliaferro. Phys. Rev. B, **43** (3), 2131 (1991).
- [3] В.И. Иванов-Омский, А.В. Толмачев, С.Г. Ястребов. ФТП, **35** (2), 227 (2001).

Редактор Т.А. Полянская

## Amorphous carbon density of states and its modification by the annealing

V.I. Ivanov-Omskii, A. Tagliaferro\*, G. Fanchini\*,  
S.G. Yastrebov

Ioffe Physicotechnical Institute,  
Russian Academy of Sciences,  
194021 St. Petersburg, Russia

\* Polytechnical Institute,  
101129 Torino, Italy

**Abstract** Annealing influence on the modification of electron density states of amorphous carbon  $a$ -C and amorphous hydrogenated carbon  $a$ -C:H has been studied,  $a$ -C layers were deposited in atmosphere of argon plasma by magnetron sputtering method,  $a$ -C:H layers were fabricated in atmosphere of argon-hydrogen plasma by the same method. Optical transmission spectra were studied in 1.5–5.6 eV range and ellipsometric angles were measured for He–Ne laser wavelength. Spectral dependence of an imaginary part of the dielectrical function was restored. The model was suggested of the optical response of amorphous carbon. The hypothesis was suggested of size fluctuations of  $sp^2$ -components of amorphous carbon. The size of the optical gap  $E_g$  for both types of materials was explained in terms of availability of fluctuations of their allotropic content having critical values. The dependence of the density of states of electrons both in fundamental and excited bands on the energy was restored as well as the plasma frequency was obtained from experimental data using model parameters. It is shown that both bands of fundamental states and bands of excited states represent nonuniformly broadened (by Gaussian law) packs of electron transitions levels symmetrical with respect to the Fermi level. Dynamics of change of  $E_g$ ,  $E_G$  parameters of the model and plasma frequency with the annealing temperature reveals a significant enlargement of the critical fluctuation scale and increase in their total amount with temperature.