

Локальные электронные состояния в углеродных алмазоподобных пленках

© В.А. Плотников, С.В. Макаров, Е.В. Кустова, О.С. Мельникова

Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия
E-mail: plotnikov@phys.asu.ru

Поступило в Редакцию 2 августа 2024 г.

В окончательной редакции 29 октября 2024 г.

Принято к публикации 3 ноября 2024 г.

Проанализированы вольт-амперные зависимости, полученные при сканировании поверхности углеродных алмазоподобных тонких пленок в режиме туннельного тока. Вольт-амперные зависимости характеризуются выраженной нелинейностью, заключающейся в наличии на них участка „нулевого“ тока. Кроме того, можно отметить гистерезис при смене направления изменения напряжения и сильные флуктуации тока на концах вольт-амперных зависимостей, значительно превышающие уровень шума. Спектральный анализ флуктуационной составляющей вольт-амперных зависимостей свидетельствует о периодичности появления флуктуаций тока. Диапазон периодичности лежит в интервале от 0.04 до 0.8 В. В интервале дисперсии максимума распределения спектральной плотности присутствует несколько низкоамплитудных максимумов, что может быть связано с наличием низкоэнергетических состояний в энергетическом спектре электронов.

Ключевые слова: углеродные пленки, вольт-амперные зависимости, sp^2 - и sp^3 -связи, локальные электронные состояния.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.05.59901.20082

Согласно кластерной модели углеродных пленок [1,2], атомы углерода с sp^2 -связями организованы в гексагональные пластины размером около 15 нм, связанные π -связями в стопки — кластеры графита. Эти кластеры погружены в матрицу из атомов углерода, представляющую собой различные конфигурации из sp^2 - и sp^3 -связей. Однако было установлено, что в углеродных алмазоподобных пленках, сформированных путем конденсации углерода из парогазовой фазы, полученной прямым испарением графитовых мишеней с помощью расфокусированного лазерного излучения, области с sp^2 - и sp^3 -связями организованы в тетрагональные (алмазоподобные) и гексагональные (графитоподобные) кластеры [3]. Фактически это кластерный композит из алмазоподобных и графитоподобных кластеров [4], связанных между собой как sp^2 -, так и sp^3 -связями.

Наличие ковалентно связанных sp^2 - и sp^3 -кластеров создает локализованные электронные состояния в запрещенной зоне, контролируемые оптические свойства [5]. Следует отметить, что в алмазоподобных пленках наблюдается высокая плотность локализованных состояний в запрещенной зоне, вплоть до полного ее заполнения [5]. Существование в кристаллах двух типов электронных состояний (зонных и локализованных, где природа локализации электронов обусловлена их взаимодействием) было теоретически проанализировано [6]. Другим механизмом, отвечающим за появление локализованных состояний, считается наличие различного типа структурных дефектов, в первую очередь дефектов типа оборванных связей [5,7].

Сканирующая туннельная спектроскопия позволяет изучать локальную электронную структуру алмазоподобных пленок в областях, меньших, чем характерный размер sp^2 - и sp^3 -кластеров в углеродных алмазоподобных пленках [8]. Переходы электронов между локализованными состояниями, а также между локализованными и делокализованными состояниями определяют широкий круг явлений: рекомбинации, переноса, поглощения электромагнитного излучения и др. [8]. В частности, наблюдаются особенности в туннелировании электронов в пленках ta -C (тетраэдрический аморфный углерод) и ta -C:H (гидрированный тетрагональный аморфный углерод), содержащих до 87% sp^3 -гибридизованного углерода, в виде регулярных пиков на дифференциальной проводимости. Эти особенности, хорошо заметные при дифференцировании вольт-амперных зависимостей [8], связывают с колебаниями плотности электронных состояний в запрещенной и валентной зонах аморфного углерода (sp^2 - и sp^3 -кластерах в нашей интерпретации структуры [3,4]). О наличии локализованных электронных состояний (ловушек) в запрещенной зоне sp^3 -кластеров свидетельствуют нелинейные вольт-амперные зависимости [9].

В связи с тем, что в обсуждаемых публикациях отсутствует информация о количественных параметрах пиков на дифференциальных вольт-амперных зависимостях, в настоящей работе проведен фурье-анализ флуктуаций тока и обсуждается природа этих флуктуаций тока на вольт-амперных зависимостях, полученных в ходе туннельного сканирования поверхности углеродных алмазоподобных пленок.

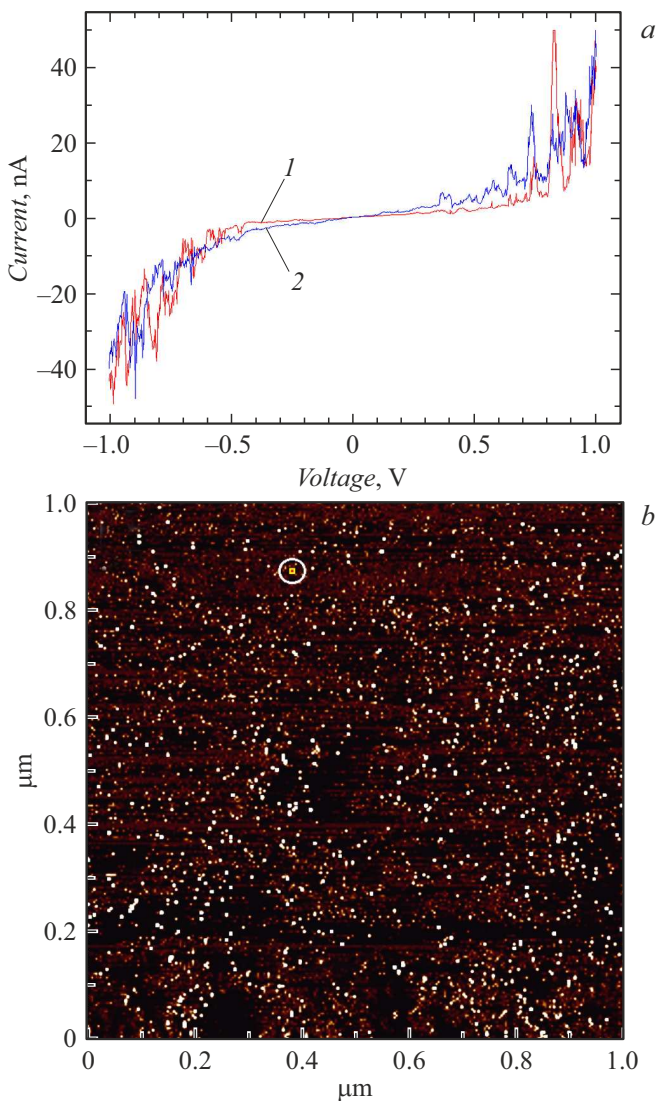


Рис. 1. *a* — локальные вольт-амперные зависимости в углеродной алмазоподобной пленке с участком „нулевого“ тока в интервале напряжений примерно от -0.3 и $+0.3$ V. *1* — изменение напряжения от -1.0 до $+1.0$ V, *2* — изменение напряжения от $+1.0$ до -1.0 V. *b* — распределение локальных туннельных токовых каналов по поверхности пленки с выделенной точкой измерения вольт-амперной зависимости.

Углеродные алмазоподобные пленки были получены путем конденсации углерода на стеклянные подложки с медным подслоем из парогазовой фазы, полученной испарением графитовой мишени расфокусированным лазерным излучением в вакууме (остаточное давление 10^{-5}). Излучение мощного лазера NTS 300 с длиной волны 1064 nm и энергией в диапазоне $4-7$ J вводилось в вакуумный объем через фокусирующую линзу, которая одновременно выполняла и роль вакуумного затвора. Структурное состояние углеродных алмазоподобных пленок и локальные вольт-амперные зависимости были получены с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver Next.

Типичная локальная вольт-амперная зависимость туннельного тока и распределение токовых каналов по поверхности алмазоподобной пленки приведены на рис. 1.

Приведенные на рис. 1 вольт-амперные зависимости содержат участок „нулевого“ тока и явно выраженные флуктуации туннельного тока, величина которых превосходит уровень шумов. Для выявления периодичности этих флуктуаций тока нужно провести спектральный анализ флуктуационной составляющей вольт-амперной зависимости, предварительно выделив ее из экспериментальной зависимости (рис. 1, *a*) путем вычитания „гладкой“ зависимости, представляющей собой, например, аппроксимирующий полином третьей степени типа

$$f(x) = ax^3 + bx^2 + cx + d,$$

где $f(x)$ — величина тока, x — напряжение, a, b, c, d — подгоночные коэффициенты. Для данной вольт-амперной зависимости (рис. 1) полином имеет вид

$$f(x) = 48.13x^3 - 4.0x^2 + 0.76x + 1.06.$$

На рис. 2 приведена результирующая зависимость, представляющая собой одни флуктуации тока в интервале напряжений от -1.0 и до $+1.0$ V. Выделим из этой флуктуационной зависимости тока два участка в интервале напряжений от -1.0 до 0 V и от 0 до $+1.0$ V и проведем спектральный анализ каждого участка флуктуационной зависимости тока от напряжения (рис. 3). Аналогичные действия провели с вольт-амперной зависимостью при обратном изменении напряжения от $+1.0$ до -1.0 V.

Как следует из рис. 3, спектральная плотность флуктуаций содержит максимумы, свидетельствующие о периодичности появления флуктуаций на вольт-амперных зависимостях (рис. 1, *a*). Кроме главного максимума спектр содержит еще три или четыре максимума гораздо

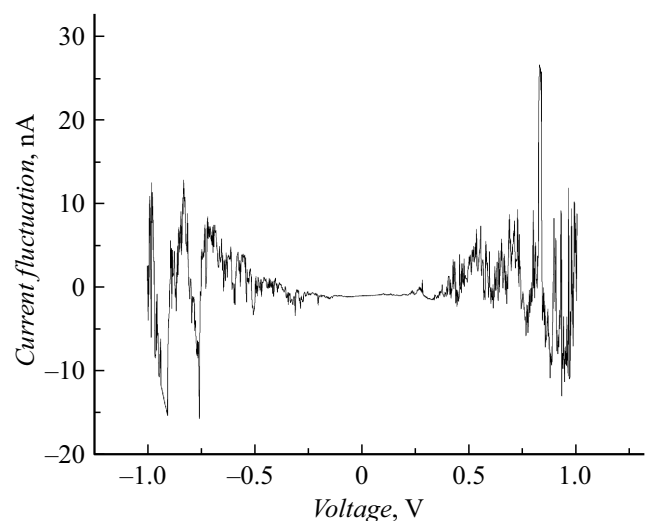


Рис. 2. Флуктуационная составляющая тока вольт-амперной зависимости в интервале напряжений от -1.0 до $+1.0$ V.

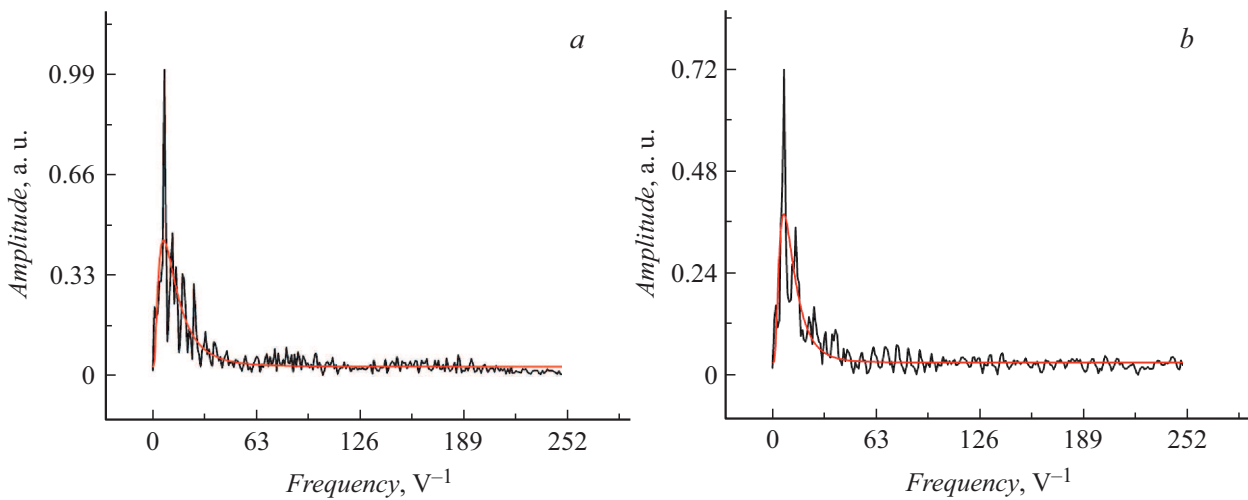


Рис. 3. Спектральная плотность мощности флуктуаций тока вольт-амперной зависимости в интервале напряжений от -1.0 до 0 В (а) и от 0 до $+1.0$ В (б).

Положение максимумов спектральной плотности мощности и напряжение периодичности флуктуаций тока вольт-амперной зависимости

Интервал напряжений	$F1, V^{-1}$	$F2, V^{-1}$	$F3, V^{-1}$	$F4, V^{-1}$	$\Delta U1, V$	$\Delta U2, V$	$\Delta U3, V$	$\Delta U4, V$
от -1.0 до 0 В	6.99	11.99	13.98	17.98	0.14	0.083	0.072	0.06
от 0 до $+1.0$ В	1.99	6.74	13.98	24.97	0.50	0.15	0.07	0.04
от $+1.0$ до 0 В	1.37	3.994	5.99		0.73	0.34	0.17	
от 0 до -1.0 В	1.27	5.99	15.36	17.48	0.79	0.17	0.065	0.07

Примечание. Полужирным шрифтом выделены главные максимумы спектра флуктуаций тока вольт-амперных зависимостей.

меньшей амплитуды, но превышающих шумовую составляющую спектра. Обобщенные данные анализа спектра приведены в таблице.

Из приведенных данных кроме флуктуаций туннельного тока можно отметить наличие участка „нулевого“ тока и гистерезис вольт-амперных зависимостей при смене направления изменения приложенного напряжения смещения. Считается, что наличие участка „нулевого“ тока (ступеньки тока в терминах [10]) связано с туннелированием электронов в токовом канале, представляющем собой цепочки графитоподобных и алмазоподобных кластеров в углеродных пленках. При дифференцировании вольт-амперных зависимостей выделяют область в окрестности нулевого напряжения, которая позволяет определить ширину запрещенной зоны, положение уровня Ферми и пики дифференциальной проводимости в углеродных алмазоподобных пленках [5,11].

Наличие локализованных состояний (ловушек [9]) в запрещенной зоне является основной причиной нелинейности, а также гистерезиса вольт-амперных зависимостей, что обусловлено различной концентрацией электронов в локализованных состояниях в запрещенной зоне диэлектрика [12,13]. Резкое увеличение измеряемого тока (флуктуация тока в наших терминах) наблюдается при достижении некоторого предельного напряжения, при котором все ловушки заполнены носи-

телями [9]. С локализованными состояниями связывают и пики дифференциальной проводимости [11].

Спектральная плотность мощности флуктуаций тока, приведенная на рис. 3 и в таблице, свидетельствует о том, что напряжение периодичности для прямой зависимости соответствует главным максимумам спектральной плотности — 0.14 и 0.15 В, для обратной вольт-амперной зависимости — от 0.17 и 0.173 В. Кроме главных максимумов спектральной плотности и соответственно напряжений периодичности можно отметить диапазон напряжений периодичности, соответствующих низкоамплитудным максимумам спектральной плотности: для прямой вольт-амперной зависимости этот диапазон лежит в интервале напряжений от 0.04 до 0.5 В, для обратной — от 0.065 до 0.79 В. Эти интервалы периодичности флуктуаций тока на вольт-амперных зависимостях в наших пленках примерно совпадают с периодом осцилляций для двумерно упорядоченного линейно-цепочечного углерода толщиной 50 и 500 nm, лежащим в диапазоне 0.135 – 0.383 В [14], и с периодом квазипериодичностей величиной 0.2 – 0.4 В в пленках аморфного углерода, модифицированного медью [10]. Можно отметить, что и в работе [11] на дифференциальной проводимости также выявлены регулярности с интервалом в 0.4 В. Наличие флуктуаций с меньшим напряжением периодичности в диапазоне 0.04 – 0.1 В

может соответствовать существованию низкоэнергетических электронных состояний, заполнение или освобождение которых носителями [9] ответственно за появление таких флуктуаций тока.

В углеродном конденсате (в нашем случае между алмазоподобными и графитоподобными кластерами) существует сильное взаимодействие ковалентного типа за счет sp^2 - и sp^3 -связей [3]. Подобное взаимодействие, как и в [15], приводит к изменению электронной структуры обоих кластеров, т.е. π -электроны sp^2 -фрагмента графена графитоподобного кластера оказываются локализованными внутри тетрагональных кластеров (матрицы sp^3 -гибридизованного углерода [16]). Такая же ситуация, свидетельствующая о возникновении локализованных состояний при взаимодействии графенового слоя с диэлектрической подложкой MnO, обсуждена в работе [15].

Таким образом, изучение флуктуаций тока туннельных вольт-амперных зависимостей с помощью фурье-анализа в углеродных алмазоподобных пленках показывает, что флуктуации тока вольт-амперных зависимостей характеризуются периодичностью с интервалом напряжений от 0.04 до 0.79 V. Такие флуктуации тока вольт-амперных зависимостей обусловлены локализованными электронными состояниями, заполнение или освобождение которых при изменении напряжения приводит к скачкам тока. Формирование таких состояний обусловлено ковалентными sp^2 - и sp^3 -связями между тетрагональными (алмазоподобными) и гексагональными (графитоподобными) кластерами. Разброс значений периодичности осцилляций свидетельствует о наличии локализованных состояний в широком диапазоне энергий, фактически низкие и высокие значения энергии различаются на порядок.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J. Robertson, Mater. Sci. Eng. R., **37** (4-6), 129 (2002). DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0
- [2] J. Robertson, E.P. O'Reilly, Phys. Rev. B, **35** (6), 2946 (1987). DOI: 10.1103/PhysRevB.35.2946
- [3] V.A. Plotnikov, B.F. Dem'yanov, S.V. Makarov, Diamond Rel. Mater., **114**, 08334 (2021). DOI: 10.1016/j.diamond.2021.108334
- [4] В.А. Плотников, С.В. Макаров, О.О. Еремееenkova, А.А. Шуткин, ЖТФ, **91** (4), 615 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2021.04.50624.157-20 [V.A. Plotnikov, S.V. Makarov, O.O. Eremeenkova, A.A. Shutkin, Tech. Phys., **66** (5), 643 (2021). DOI: 10.1134/S1063784221040149].
- [5] J. Robertson, Phil. Mag. B, **76** (3), 335 (1997). DOI: 10.1080/01418639708241098
- [6] Е.К. Кудинов, ФТТ, **41** (9), 1582 (1999). [Е.К. Kudinov, Phys. Solid State, **41** (9), 1450 (1999). DOI: 10.1134/1.1131030].
- [7] С.Д. Барановский, В.Г. Карпов, ФТП, **21** (1), 3 (1987). [S.D. Baranovskii, V.G. Karpov, Sov. Phys. Semicond., **21**, 1 (1987)].
- [8] В.И. Иванов-Омский, А.Б. Лодыгин, С.Г. Ястребов, ФТП, **34** (12), 1409 (2000). [V.I. Ivanov-Omskii, A.B. Lodygin, S.G. Yastrebov, Semiconductors, **34** (12), 1355 (2000). DOI: 10.1134/1.1331790].
- [9] V.S. Protopopova, N. Wester, M.A. Caro, P.G. Gabdullin, T. Palomäki, T. Laurila, J. Koskinen, Phys. Chem. Chem. Phys., **17** (14), 9020 (2015). DOI: 10.1039/c4cp05855k
- [10] В.И. Иванов-Омский, А.Б. Лодыгин, С.Г. Ястребов, Письма в ЖТФ, **25** (24), 66 (1999). [V.I. Ivanov-Omskii, A.B. Lodygin, S.G. Yastrebov, Tech. Phys. Lett., **25** (12), 999 (1999). DOI: 10.1134/1.1262707].
- [11] C. Arena, B. Kleinsorge, J. Robertson, W.I. Milne, M.E. Welland, J. Appl. Phys., **85** (3), 1609 (1999). DOI: 10.1063/1.369293
- [12] А.О. Голубок, О.М. Горбенко, Е.К. Звонарева, С.А. Масалов, В.В. Розанов, С.Г. Ястребов, В.И. Иванов-Омский, ФТП, **34** (2), 223 (2000). [A.O. Golubok, O.M. Gorbenko, T.K. Zvonareva, S.A. Masalov, V.V. Rozanov, S.G. Yastrebov, V.I. Ivanov-Omskii, Semiconductors, **34** (2), 217 (2000). DOI: 10.1134/1.1187935].
- [13] С.А. Гриднев, А.Г. Горшков, М.Н. Копытин, А.В. Ситников, О.В. Стогней, Изв. РАН. Сер. физ., **70** (8), 1130 (2006).
- [14] В.В. Хвостов, И.П. Иваненко, О.А. Стрелецкий, Н.Д. Новиков, В.Г. Якунин, Н.Ф. Савченко, Письма в ЖЭТФ, **97** (4), 231 (2013). DOI: 10.7868/S0370274X13040085 [V.V. Khvostov, I.P. Ivanenko, O.A. Streletskii, N.D. Novikov, V.G. Yakunin, N.F. Savchenko, JETP Lett., **97** (4), 205 (2013). DOI: 10.1134/S0021364013040097].
- [15] В.В. Илясов, И.В. Ершов, И.Я. Никифоров, Д.А. Великохазкий, Т.П. Жданова, Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, № 8, 50 (2011). [V.V. Ilyasov, I.V. Ershov, I.Ya. Nikiforov, D.A. Velikochazkii, T.P. Zhdanova, J. Surf. Investig., **5** (4), 754 (2011). DOI: 10.1134/S1027451011080076].
- [16] М.С. Чекулаев, С.Г. Ястребов, ФТП, **56** (4), 432 (2022). DOI: 10.21883/FTP.2022.04.52199.9757 [M.S. Chekulaev, S.G. Yastrebov, Semiconductors, **56** (4), 301 (2022). DOI: 10.21883/SC.2022.04.53237.9757].