

07;11;12

Инфракрасная спектроскопия алмазоподобных кремний-углеродных пленок

© Б.П. Горшунов, М.Л. Шупегин, В.Ю. Иванов, А.С. Прохоров, И.Е. Спектор, А.А. Волков

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 Москва, Россия
e-mail: gorshunov@ran.gpi.ru

(Поступило в Редакцию 26 июля 2007 г.)

Выполнены первые измерения инфракрасных спектров металлосодержащих алмазоподобных кремний-углеродных пленок. Показано, что оптический отклик подсистемы свободных носителей заряда в металлосодержащих (хром) пленках может быть описан в рамках простой модели, рассматривающей носители, локализованные внутри кластеров размером несколько нанометров. Полученные результаты свидетельствуют о возможности управления электрическими и диэлектрическими свойствами пленок с помощью технологических методов их синтеза и соответствующего контроля за размерами, концентрацией и проводимостью металлических нанокластеров.

PACS: 77.84.Lf, 78.67.-n

Введение

Алмазоподобные кремний-углеродные пленки относятся к широкому классу материалов, вызывающих все возрастающий интерес у исследователей. Интерес обусловлен перспективностью применения пленок, обладающих такими свойствами, как простота и дешевизна синтеза, высокая адгезия к широкому ряду материалов (металлы, окислы, кристаллические и аморфные диэлектрики, все полупроводниковые материалы, керамика, пластики), химическая и коррозионная стойкость, низкий уровень остаточных упругих напряжений, твердость, низкий коэффициент трения, экологическая чистота [1–3]. Важным моментом является также и то, что технологическими методами удается получать покрытия со значениями электросопротивления, управляемо изменяемыми в широких пределах, от $10^{14} \Omega$ (диэлектрик) до $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ („плохой“ металл). Подобный набор свойств позволяет прогнозировать широкую востребованность данных материалов в объектах техники. В то же время эффективность их применения ограничивается практическим отсутствием систематических исследований фундаментальных физико-химических свойств. В этой связи целью настоящей работы было проведение первого детального исследования свойств алмазоподобных пленок методами оптической спектроскопии, являющейся одним из наиболее мощных инструментов экспериментальной физики.

Эксперимент

Алмазоподобные кремний-углеродные пленки относятся к наноккомпозитам и представляют собой аморфную матрицу (плазменно полимеризованный полифенилметилсилоксан, далее просто ПФМС), которая может содержать наночастицы отличного от матрицы материала

(металлы Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Mo, W...; сплавы NiCr, FeNiCr и др.). Наибольшую временную стабильность свойств и инертность к воздействию окружающей среды проявил наноккомпозит хром/ПФМС (Cr/ПФМС), чем и объясняется его выбор для наших исследований. Исследованные образцы Cr/ПФМС были получены путем одновременного вакуумного осаждения плазмы паров ПФМС и магнетронного распыления хромовой мишени [4]. Были приготовлены две пленки на кварцевых подложках (толщина 1 mm): пленка N1 с толщиной 2000 \AA , удельным сопротивлением 35Ω на квадрат, с весовым содержанием хрома 73% и пленка N2 с толщиной 2800 \AA , поверхностным сопротивлением 180Ω на квадрат и весовым содержанием хрома 54%. Были также измерены оптические свойства ПФМС, не содержащего металлических включений; для этого был выращен плоскопараллельный слой без подложки с толщиной $139 \mu\text{m}$.

Для металлосодержащих пленок при температурах 4.2–300 K были проведены измерения статической проводимости четырехконтактным методом.

Оптические измерения проводились в широком интервале частот с применением двух спектрометров. В субмиллиметровой области (частоты $\nu = 10\text{--}18 \text{ cm}^{-1}$ или 300–540 GHz), для температур 5–300 K были выполнены бесконтактные измерения спектров динамической проводимости $\sigma(\nu)$ и действительной $\epsilon'(\nu)$ и мнимой $\epsilon''(\nu)$ частей комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) + i\epsilon''(\nu)$ пленок. При этом использовался метод, детально описанный в [5,6]. В квазиоптической конфигурации измерялись спектры коэффициента пропускания T , фазового сдвига ϕ прошедшей через образец (пленка на подложке) волны и коэффициента отражения R . Из измеренных спектров, с применением соответствующих формул Френеля (см., например, [7]) для одно- или двуслойной (пленка на подложке) среды, напрямую рассчитывались спектры „оптических“ характеристик пленок: $\epsilon'(\nu)$, $\epsilon''(\nu)$, $\sigma(\nu)$ и т.д. Диэлектриче-

ские характеристики подложек определялись предварительно путем измерения подложек без пленок.

Инфракрасные (ИК) измерения выполнялись при комнатной температуре в интервале частот $20\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на стандартном ИК фурье-спектрометре Bruker IFS 113V. Измерялись спектры пропускания $T(\nu)$ и отражения $R(\nu)$ подложек и пленок на подложках. По аналогии с субмиллиметровыми измерениями вначале определялись диэлектрические параметры подложек, а затем с учетом полученных данных на основе спектров T и R для двуслойных образцов (пленка на подложке) определялись характеристики пленок: спектры T и R обрабатывались методом наименьших квадратов с применением соответствующих формул Френеля; для описания поглощения за счет молекулярных и решеточных резонансов использовалась модель Лоренциана (гармонического осциллятора), а для описания оптического отклика свободных носителей заряда в металлосодержащих пленках — модель проводимости Друде [8]. Таким образом, для диэлектрической проницаемости и динамической проводимости использовались следующие выражения:

$$\sigma(\nu) = \sigma_{\text{osc}} + \sigma_{\text{Drude}}, \quad (1)$$

$$\varepsilon'(\nu) = \varepsilon'_{\text{osc}} + \varepsilon'_{\text{Drude}} + \varepsilon_{\text{inf}}, \quad (2)$$

где

$$\sigma_{\text{osc}} = \sum_i 0.5 f_i \nu_i^2 \gamma_i \left[(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + \gamma_i^2 \nu^2 \right]^{-1}, \quad (3)$$

$$\varepsilon'_{\text{osc}} = \sum_i f_i (\nu_i^2 - \nu^2) \left[(\nu_i^2 - \nu^2)^2 + \gamma_i^2 \nu^2 \right]^{-1}, \quad (4)$$

$$\sigma_{\text{Drude}} = \sigma_{\text{st}} \gamma^2 (\gamma^2 + \nu^2)^{-1}, \quad (5)$$

$$\varepsilon'_{\text{Drude}} = -2\sigma_{\text{st}} \gamma (\gamma^2 + \nu^2)^{-1}. \quad (6)$$

При описании линий поглощения моделями осцилляторов суммирование ведется по количеству наблюдаемых резонансных линий поглощения; при этом в формулах (3), (4) ν_i — резонансная частота, γ_i — затухание, $f_i = \Delta\varepsilon_i \nu_i^2$ — сила осциллятора и $\Delta\varepsilon_i$ — диэлектрический вклад; ε_{inf} соответствует вкладу в диэлектрическую проницаемость от более высокочастотных (по отношению к диапазону измерений) механизмов дисперсии. Формулы (5) и (6) описывают отклик за счет свободных носителей тока; здесь $\sigma_{\text{st}} = \nu_{\text{pl}}^2 / 2\gamma = Ne\mu$ — статическая проводимость, N, e — концентрация и заряд носителей тока соответственно, $\mu = e\tau/m^*$ — их подвижность, τ — время свободного пробега, m^* — эффективная масса, $\nu_{\text{pl}} = (Ne^2/\pi m^*)^{1/2}$ — плазменная частота и $\gamma = 1/2\pi\tau$ — частота релаксации. Согласно формулам (5) и (6), в рамках модели проводимости Друде проводимость и диэлектрическая проницаемость практически не изменяются в пределе низких частот, т. е. на частотах, значительно меньших частот релаксации γ . При $\nu \approx \gamma$ наблюдается быстрый спад проводимости и увеличение диэлектрической проницаемости.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Спектры материала матрицы, ПФМС, не содержащего металлических включений, являются типичными для диэлектрика (рис. 1, пунктир): поглощение на низких частотах мало и определяется „хвостами“ ИК-линий поглощения, которых на частотах вплоть до 4000 см^{-1} насчитывается 13, их суммарный диэлектрический вклад составляет порядка 4. Рассмотрим оптические свойства металлосодержащих пленок, представляющие наибольший интерес с точки зрения практических применений. Эти спектры представлены на рис. 1. Точками

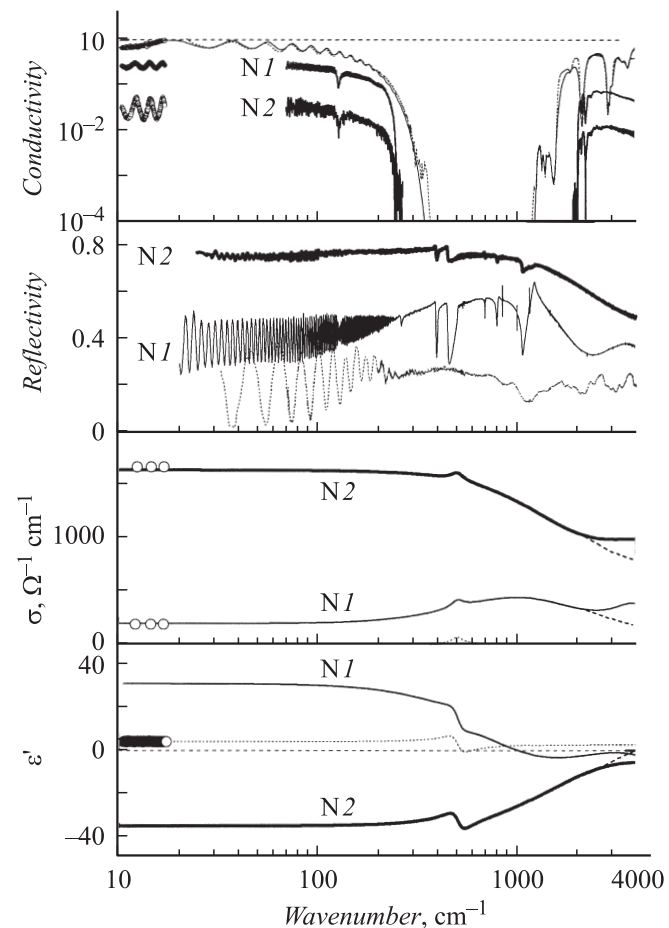


Рис. 1. Спектры пропускания T , отражения R , динамической проводимости σ и диэлектрической проницаемости ε' алмазоподобных металлосодержащих пленок N1 (54% хрома) и N2 (73% хрома), нанесенных на кварцевые подложки. Точки отвечают измерениям на субмиллиметровом ($10\text{--}20\text{ см}^{-1}$) спектрометре. Осцилляции в спектрах T и R ниже 200 см^{-1} связаны с интерференцией излучения внутри плоскопараллельного слоя подложек. Пунктирными линиями в районе 4000 см^{-1} показано поведение σ и ε' , обусловленное откликом свободных носителей, за вычетом более высокочастотных ($> 4000\text{ см}^{-1}$) механизмов дисперсии. Для сравнения пунктиром показаны также спектры пленки без металла (соответствующая сплошная линия — результат обработки по методу наименьших квадратов).

на наиболее низких частотах отдельно показаны результаты измерений на субмиллиметровом спектрометре. В спектрах отражения и пропускания ниже примерно 200 cm^{-1} видны осцилляции, которые вызваны интерференцией монохроматического излучения в пленке без подложки (ПФМС без металла) и в кварцевой подложке (для металлосодержащих пленок); соответствующие слои представляют собой аналог интерферометра Фабри–Перо [7]. С увеличением содержания металла коэффициент пропускания обеих пленок уменьшается, а коэффициент отражения — увеличивается во всем интервале частот и, кроме того, происходят изменения в структуре линий поглощения: линии исчезают, появляются дополнительно, изменяют свои параметры. Результат обработки спектров R и Tg пленок N 1 и N 2 с помощью формул (1)–(6) показан на двух нижних панелях рис. 1 в виде спектров проводимости и диэлектрической проницаемости. Видно, что в спектрах доминирует отклик свободных носителей, причем для пленки N 2 спектры $\epsilon'(\nu)$ и $\sigma(\nu)$ имеют типично друдевский вид, как демонстрирует рис. 2: дисперсия на низких частотах отсутствует, величина низкочастотной проводимости равна проводимости, измеренной на постоянном токе (рис. 3), и значение низкочастотной диэлектрической проницаемости отрицательно (6). Спектры проводимости и диэлектрической проницаемости менее проводящей пленки N 1 также не содержат дисперсии на низких частотах, что типично для проводимости металлического типа. В то же время в районе 1000 cm^{-1} наблюдаются широкий пик в спектре проводимости и соответствующее возрастание диэлектрической проницаемости в сторону низких частот — обе эти особенности не укладываются в представления друдевской модели.

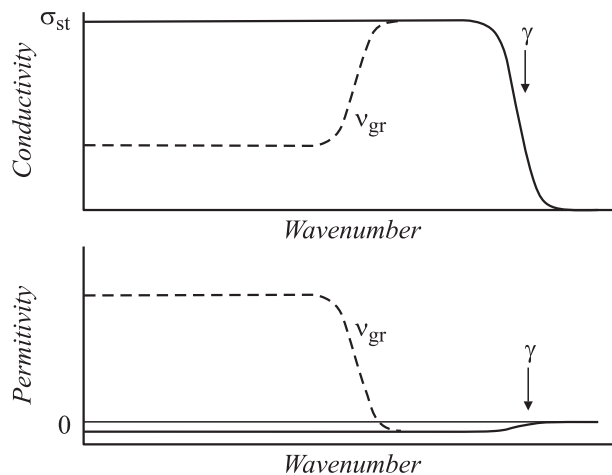


Рис. 2. Схематическое поведение динамической проводимости σ и диэлектрической проницаемости ϵ' (сплошные линии) в рамках модели проводимости Друде на свободных носителях (5), (6) со статической проводимостью σ_{st} и частотой релаксации носителей γ . Пунктиром показано, как трансформируются спектры σ и ϵ' при наличии локализации носителей в рамках модели металлических ящиков; ν_{gr} — граничная частота, выше которой носители ведут себя как свободные, а ниже — как запертые внутри.

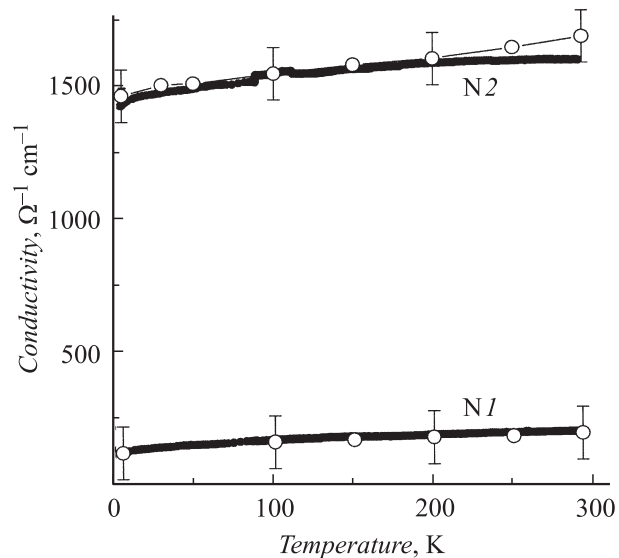


Рис. 3. Температурная зависимость статической (●) и динамической (300–540 GHz, ○) алмазоподобных металлосодержащих пленок N 1 (54% хрома) и N 2 (73% хрома).

Для интерпретации полученных результатов рассматриваем металлосодержащие пленки как диэлектрическую матрицу, в которую внедрены проводящие включения в виде кластеров определенного размера L . Электродинамические свойства такой системы могут в первом приближении быть описаны в рамках простой модели — так называемой модели металлических ящиков [9,10], которым в рассматриваемом случае соответствуют металлические включения — кластеры. Модель предполагает наличие носителей заряда, запертых внутри области размера L . В такой ситуации на достаточно высоких частотах, когда в течение полупериода внешнего зондирующего электромагнитного поля (поле направлено в одном направлении) носитель заряда не успевает пройти расстояние L , равное размеру кластера, он не „чувствует“ границ этого кластера и ведет себя как свободный по отношению к зондирующему полю, т.е. отклик на таких частотах должен соответствовать отклику системы, которая вовсе не содержала бы границ кластеров и была бы однородной. В то же время на достаточно низких частотах и тем более в статике носители заряда должны „чувствовать“ границы кластеров, что должно приводить к соответствующему уменьшению значения низкочастотной и статической проводимости. „Граничная“ частота должна быть порядка

$$\nu_0 = v_f/L. \quad (7)$$

В (7) предположили для простоты, что носитель движется со скоростью Ферми v_f . Схематично оптические спектры проводимости и диэлектрической проницаемости для рассматриваемой модели показаны на рис. 2: на высоких частотах поведение $\epsilon'(\nu)$ и $\sigma(\nu)$ не отличается от поведения в рамках модели Друде (сплошные линии),

в то время как на низких частотах в спектрах проводимости „выедается“ провал, ведущий (в соответствии с соотношениями Крамерса–Кронига) к возрастанию низкочастотной диэлектрической проницаемости (пунктир). На рисунке „выедание“ щели промоделировано с помощью друдевских выражений (5) и (6) (удовлетворяющих соотношениям Крамерса–Кронига), но с отрицательным значением статической проводимости $\sigma_{st} = -\sigma_0$. В таком представлении „глубина“ щели определяется величиной σ_0 , а частота релаксации γ совпадает с ν_{sc} . Увеличение низкочастотной диэлектрической проницаемости обусловлено дипольными моментами отдельных кластеров, возникающими вследствие локализации в них носителей тока, причем чем меньше частота ν_{sc} и чем больше значение σ_0 „выедания“ проводимости, тем больше должна быть величина низкочастотной (и статической) диэлектрической проницаемости [11]. Величина σ_0 (или $\sigma_{st} - \sigma_0$), в принципе, может определяться концентрацией носителей, термически активированных над потенциальными барьерами, образующими ящички, прозрачностью этих барьеров (туннелирование) или прыжковыми механизмами проводимости.

Возвращаясь к экспериментальным результатам для металлосодержащих пленок N1 и N2, отметим, что в зависимости от концентрации проводящих включений кластеры могут быть электрически изолированными или находиться в контакте друг с другом при концентрации выше порога протекания [3,12]. В последнем случае статическая электропроводность должна быть сквозной, и динамическая проводимость должна иметь металлический характер. Как видно из рис. 2, именно такая ситуация наблюдается для пленки N2: спектры $\epsilon'(\nu)$ и $\sigma(\nu)$ имеют друдевский вид, как и спектр отражения $R(\nu)$, содержащий характерный пламенный край. Обработка спектров позволяет определить параметры свободных носителей тока для этой пленки: статическую проводимость $\sigma_{st} = 1640 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$, частоту релаксации $\gamma = 1800 \text{cm}^{-1}$, плазменную частоту $\nu_{pl} = 13500 \text{cm}^{-1}$, подвижность $\mu = e(2\pi m \gamma)^{-1} \approx 5 \text{cm V}^{-1} \text{s}^{-1}$, концентрацию $n = \pi m \nu_{pl}^2 e^{-2} \approx 2 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$.

В отношении пленки N1 полагаем, что ее низкочастотная проводимость имеет меньшее значение, вследствие того что доля в ней проводящих наночастиц, находящихся в непосредственном контакте, меньше, чем в пленке N2 (значения концентрации Cr для обеих пленок превышают критические для порога протекания [3]), а доля изолированных частиц с локализованными внутри носителями — больше. Спектры Tg и R для этой пленки удалось вполне удовлетворительно описать, добавив к набору параметров, полученных для пленки N2, лишь одно дополнительное слагаемое друдевского типа с параметрами $\sigma_0 = -1040 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ и $\gamma \approx 800 \text{cm}^{-1}$. Это говорит о том, что описанная выше простая модель может быть применена для качественного описания инфракрасных спектров пленки N1, т.е. дополнительное друдевское слагаемое с отрицательной величиной σ_0 фактически отвечает „выеданию“ диэлектрического провала

в спектре проводимости пленки, а частота рассеяния γ соответствует граничной частоте ν_{sc} (рис. 2). Тогда, взяв для скорости Ферми носителей внутри кластеров величину в пределах $10^7 - 10^8 \text{cm s}^{-1}$, получим оценку размера кластера $L = 4 - 40 \text{nm}$, в хорошем согласии с данными экспериментов по электронной дифракции [13], в которых для кластеров Cr были получены размеры 4–5 nm (для вольфрама и платины — порядка 1 и 6 nm соответственно).

Как следует из рис. 3, величины статической и высокочастотной (300–540 GHz) проводимости для обеих пленок в пределах экспериментальной точности совпадают. Это исключает возможность прыжкового механизма электропроводности, в рамках которого проводимость возрастает с частотой как $\sigma \sim \nu^s$ с $s \sim 1$ [14]. Температурный ход проводимости не является простым активационным, характерным для полупроводников, или типичным для металлов. Выяснение механизма электропроводности пленок требует дальнейших исследований.

Заключение

Выполнены первые измерения инфракрасных спектров металлосодержащих алмазоподобных кремний-углеродных пленок в диапазоне частот 10–4000 cm^{-1} и температур 5–300 K. Показано, что спектры пленок, не содержащих металла, имеют типичный для диэлектриков вид. При значительном (73%) легировании металлом (хромом) инфракрасные свойства пленок являются типичными для металлов. При умеренном (54%) легировании в спектрах динамической проводимости появляется провал, приводящий к значительному увеличению низкочастотной и статической диэлектрической проницаемости. Показано, что такие изменения в спектрах качественно описываются в рамках модели, рассматривающей оптический отклик диэлектрической матрицы с проводящими включениями (кластерами) размером в несколько нанометров. Это говорит о том, что низкочастотные диэлектрические свойства таких пленок в существенной степени должны определяться геометрическими и физическими параметрами проводящих нановключений: размерами, концентрацией, проводимостью. Можно предположить, что манипулирование этими параметрами с помощью технологических методов синтеза пленок в сочетании с адекватными микроскопическими моделями электропроводности открывает перспективы создания нового класса материалов с управляемыми электрическими и диэлектрическими свойствами.

Авторы благодарны О.С. Рябовой за помощь в измерениях и обсуждение результатов.

Работа выполнена в рамках программы президиума РАН „Квантовая макрофизика“, подпрограмма „Влияние атомно-кристаллической и электронной структуры на свойства конденсированных сред“.

Список литературы

- [1] *Dorfman V.F., Pypkin B.N.* // Surf. Coat. Technol. 1991. Vol. 48. P. 198.
- [2] *Dorfman V.F. et al.* // Thin Solid Films. 1992. Vol. 2129. P. 274.
- [3] *Dorfman V.F. et al.* // Thin Solid Films. 1998. Vol. 330. P. 76.
- [4] *Божко А.Д., Шупегин М.Л.* // Тр. XI межнац. совещания „Радиационная физика твердого тела“. Севастополь, 2001. С. 377.
- [5] *Kozlov G., Volkov A.* // Topics in Appl. Phys. Vol. 74 / Ed. by G. Grüner. Berlin: Springer-Verlag, 1998.
- [6] *Волков А. и др.* // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. Вып. 1. С. 261.
- [7] *Борн М., Вольф Э.* Основы оптики. М.: Наука, 1970.
- [8] *Соколов А.В.* Оптические свойства металлов. М.: Наука, 1961.
- [9] *Rice M.J., Bernasconi J.* // J. of Phys. F. 1973. Vol. 3. N 1. P. 55.
- [10] *Ignatov A.A.* // Sol. St. Com. 1982. Vol. 41. N 6. P. 495.
- [11] *Мосс Т., Баррел Е., Эллис Б.* Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир, 1979.
- [12] *Dorfman V.F.* // Thin Solid Films. 1992. Vol. 212. P. 267.
- [13] *Васильева Н.Д., Воронцов В.Н., Попов А.И., Шупегин М.Л.* // Тр. IV Междунар. конф. „Аморфные и микрокристаллические полупроводники“. СПб.: Изд-во СПбГ-ПУ, 2004. С. 109.
- [14] *Мотт Н., Дэвич Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982.