

Модифицирование электронного спектра и колебательных свойств аморфного углерода примесью меди

© В.И. Иванов-Омский, Э.А. Сморгонская

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

(Получена 5 февраля 1998 г. Принята к печати 23 февраля 1998 г.)

В приближении сильно связанных электронов рассчитываются энергетический спектр вблизи оптической щели и распределение эффективного заряда в графитоподобных углеродных нанокластерах простых конфигураций в $a\text{-C:H}$, содержащих атом примеси Cu. В расчете учитывается только взаимодействие π -электронов атомов C с валентным $4s$ -электроном атома Cu. Вычисляются энергия связи атома Cu в кластерах и статический дипольный момент кластеров. На основе полученных результатов наблюдаемая экспериментально активация рамановской полосы G в спектре инфракрасного поглощения $a\text{-C:H:Cu}$ интерпретируется как следствие понижения симметрии графитоподобных кластеров, индуцированного интеркаляцией меди. Приводятся экспериментальные данные о временной зависимости интенсивности полосы G при изотермическом отжиге, свидетельствующие о возможности обратимого термоактивированного перехода между состояниями примеси Cu в медно-углеродном и чисто медном кластерах. Из эксперимента оцениваются средние энергии активации прямого и обратного переходов.

Введение

Аморфный углерод $a\text{-C:H}$ или, как его часто называют, алмазоподобный углерод является перспективным материалом для создания твердых, химически стойких и оптически прозрачных пленочных покрытий. В то же время $a\text{-C:H}$ вызывает большой интерес как наноструктурный материал, в котором проявляются эффекты размерного квантования. Данные по люминесценции, оптическому поглощению, инфракрасным (ИК) спектрам и комбинационному рассеянию свидетельствуют о том, что в качестве наноразмерных объектов в $a\text{-C:H}$ выступают графитоподобные кластеры размером $5 \div 20 \text{ \AA}$ с sp^2 -конфигурацией валентных связей, встроенные в алмазоподобную матрицу с sp^3 -конфигурацией связей [1]. Размерное квантование приводит к возникновению щели в электронном спектре графитоподобных нанокластеров, что определяет край оптического поглощения $a\text{-C:H}$, превращая тем самым графит из полуметалла в полупроводник [2].

Б.Т. Коломийцем с сотрудниками в течение многих лет активно исследовалось модифицирование аморфных полупроводников металлами (см., например, [3]). Было показано, что небольшая доля атомов некоторых примесей, как правило, повышающих кристаллизационную способность системы, может создать электрически активные центры и вызвать примесную проводимость полученного твердого раствора [3], подобно тому, как это происходит в кристаллических полупроводниках. Однако при модифицировании такой двухфазной неупорядоченной среды, как $a\text{-C:H}$, некарбидообразующей примесью Cu более вероятным представляется встраивание атомов Cu в sp^2 -нанокластеры по интеркаляционному механизму, свойственному кристаллическому графиту с медью, и агломерация меди в кластеры с образованием более сложной гетерогенной наносистемы. Создание и изучение физических свойств наноразмерных полу-

проводниковых структур на основе модифицированного медью алмазоподобного углерода ($a\text{-C:H:Cu}$) стало в настоящее время одним из важных направлений развития иницированных Б.Т. Коломийцем работ в области исследований некристаллических полупроводников.

В первых работах [4–6] было показано, что примесь меди, введенная в $a\text{-C:H}$ при совместном магнетронном распылении графитовой и медной мишеней, приводит к немонотонной зависимости проводимости $a\text{-C:H:Cu}$ от концентрации Cu: сначала проводимость возрастает вплоть до 8 порядков величины при увеличении содержания Cu до $14 \div 16 \text{ ат\%}$, а затем резко (примерно на 6 порядков) падает с ростом концентрации Cu, достигает минимума при $20 \div 25 \text{ ат\% Cu}$, после чего снова растет. В оптических спектрах пропускания $a\text{-C:H:Cu}$, измеренных в интервале $0.6 \div 5.0 \text{ эВ}$, было обнаружено возрастание коэффициента экстинкции в области края поглощения с ростом содержания Cu и появление пика при концентрациях Cu около 14 ат\% [7]. Интенсивность пика росла с ростом концентрации, причем спектральное положение ($\sim 1.78 \text{ эВ}$ для всех исследованных концентраций) и форма не зависели от температуры в интервале $77 \div 300 \text{ К}$. Особенности наблюдались также на спектральных зависимостях вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, построенных по данным эллипсометрии образцов $a\text{-C:H:Cu}$ с разной концентрацией Cu [7]. Индуцированные медью изменения электрических и оптических свойств алмазоподобного углерода интерпретировались как результат формирования в материале двух систем кластеров, содержащих медь, а именно медно-углеродных кластеров при содержании Cu ниже примерно 15% и чисто медных кластеров при более высоком содержании Cu [8].

Эта модель была подтверждена прямыми исследованиями наноструктуры $a\text{-C:H:Cu}$ (см. обзор [9]). Так, по положению максимума и степенному характеру асимптотического поведения интенсивности малоуглового

рентгеновского рассеяния $I(\theta)$ при возрастании угла рассеяния θ были оценены характерная корреляционная длина содержащих медь нанокластеров (R) и изменение фрактальной размерности D либо поверхности, либо самих рассеивающих нанокластеров в зависимости от концентрации меди [10]. Изучение структуры ближайшего окружения атомов Cu спектроскопическими методами EXAFS и XANES [11] показало, что при низких концентрациях Cu (< 14 ат%) практически отсутствует корреляция в расположении атомов Cu и они взаимодействуют в основном с углеродной матрицей. В то же время при более высоких концентрациях среднее координационное число Z для атома Cu, окруженного также атомами Cu, уже составляет 6 ± 3 . Эта величина существенно ниже, чем для объема металлической меди, где $Z = 12$, что говорит о нанометрических размерах кластеров Cu и, возможно, о их несферической форме. Содержащие медь нанокластеры, встроенные в матрицу a -C:H, были непосредственно видны на изображениях образцов a -C:H:Cu, полученных с помощью трансмиссионного электронного микроскопа [12].

В настоящей работе рассматривается влияние примеси меди на электронный спектр и колебательные свойства алмазоподобного углерода. В приближении сильно связанных электронов рассчитываются энергетические уровни и распределение эффективного заряда в графитоподобных углеродных нанокластерах простых конфигураций, содержащих атом примеси Cu. Оцениваются энергия связи атома Cu в кластере и статический дипольный момент кластера. Обсуждается проявление дипольно-активных колебаний углеродных колец в ИК спектрах a -C:H:Cu в зависимости от температуры. Приводятся экспериментальные данные, свидетельствующие о возможности обратимого термоактивированного перехода между состояниями примеси в медно-углеродном и чисто медном кластере.

1. Модель сильно связанных электронов для графитоподобного кластера с примесью

При рассмотрении взаимодействия примеси Cu с основной матрицей a -C:H мы будем считать, что концентрация Cu невелика, межпримесная корреляция Cu–Cu отсутствует и одиночный атом Cu расположен в области графитоподобного кластера. Наряду с упоминавшимися выше данными спектроскопии EXAFS и XANES на это указывают данные ИК спектроскопии. Было обнаружено, что медь активирует в ИК поглощении пленок a -C:H:Cu так называемую полосу G (1580 см^{-1}), наблюдаемую в спектре комбинационного рассеяния, но практически не наблюдаемую в поглощении (отражении) беспримесного a -C:H [13,14]. Как известно, за рамановскую полосу 1580 см^{-1} ответственные колебания связей C–C между углеродными атомами в плоскости 6-членных углеродных колец в графитоподобных нанокластерах (см., например, [15] и ссылки в [15]). Отсюда следует, что по

крайней мере при не слишком высоких концентрациях атомы Cu встраиваются в структуру a -C:H в области графитоподобных нанокластеров. Кроме того, поскольку медь не образует с углеродом валентных связей, следует полагать, что атомы Cu взаимодействуют в основном с π -электронами атомов C в графитоподобных нанокластерах, а возмущением сильных σ -связей C–C в присутствии атомов Cu можно пренебречь. Образование "медно-графитовых" нанокластеров в a -C:H:Cu приводит к увеличению коэффициента экстинкции a -C:H в области края оптического поглощения при добавлении меди и к появлению пика поглощения при достаточно высоких концентрациях Cu, о чем упоминалось выше. Действительно, эта область спектра обусловлена переходами между разделенными щелью связывающими π - и антисвязывающими π^* -состояниями атомов углерода в графитоподобных нанокластерах. Следовательно, именно эти состояния подвергаются наиболее заметному модифицированию в присутствии атомов Cu. Это позволяет, для простоты, ограничиться в расчете лишь π -электронами углеродных атомов кластера и учесть их взаимодействие с валентным s -электроном атома Cu.

В соответствии с известным приближением сильно связанных электронов (см., например, [16]) волновая функция j -го состояния в кластере $|\psi_j\rangle$ ищется в виде линейной комбинации атомных орбиталей (ЛКАО) $|\chi_i\rangle$

$$|\psi_j\rangle = \sum_i u_{ji} |\chi_i\rangle, \quad (1)$$

где u_{ji} — искомые коэффициенты, а индекс $i = 1, 2, \dots, n$ нумерует базисные атомные функции всех атомов, составляющих кластер. Если от каждого атома в ЛКАО участвует только одна электронная функция, то n совпадает с числом атомов в кластере. Собственные значения энергии $E_j = \langle \psi_j | H | \psi_j \rangle$ и собственные функции $|\psi_j\rangle$ гамильтониана H в представлении ЛКАО определяются из вариационной процедуры, которая, в предположении ортогональности функций $|\chi_i\rangle$, дает систему уравнений относительно коэффициентов u_i

$$\sum_i \langle \chi_j | H | \chi_i \rangle u_{ji} - E_j u_{ji} = 0. \quad (2)$$

Значения энергии электронных состояний E_j определяются диагонализацией матрицы $H_{ji} \equiv \langle \chi_j | H | \chi_i \rangle$. Для каждого значения E_j из системы уравнений (2) находится набор коэффициентов u_{ji} . Распределение электронной плотности в состоянии j между атомами кластера можно определить по квадрату модуля коэффициентов $|u_{ji}|^2$, вычисляемых для каждого i -го атома.

Расчеты проводились в приближении ближайших соседей, т.е. матричные элементы H_{ji} считались отличными от 0, только если индексы i и j относятся к ближайшим соседним атомам в кластере. Для вычисления этих матричных элементов использовалась известная универсальная формула Харрисона, которая успешно применялась в приближенных зонных расчетах для полупроводников и в принятых в книге [16] обозначениях

имеет вид

$$V_{ll'm} = \eta_{ll'm} \hbar^2 / \mu d^2. \quad (3)$$

Здесь через $V_{ll'm}$ обозначен матричный элемент гамильтониана H , взятый по атомным волновым функциям с орбитальными квантовыми числами l и l' и магнитным квантовым числом m для двух соседних атомов, находящихся на расстоянии d друг от друга, μ — масса электрона и $\eta_{ll'm}$ — универсальные безразмерные множители, значения которых протабулированы в [16]. Если валентные электроны в атомах являются состояниями s - и p -типа, то коэффициенты $\eta_{ll'm}$ могут принимать всего 4 значения, соответствующие межатомному взаимодействию 4-х типов: $ss\sigma$, $sp\sigma$, $pp\sigma$ и $pp\pi$.

Численные расчеты были выполнены для нескольких конфигураций графитоподобных нанокластеров, каждый из которых состоял из нескольких правильных 6-членных колец атомов С в плоскости xy и одного атома примеси Cu, расположенного вблизи плоскости на гексагональной оси $z \perp xy$ одного из колец. Два примера таких кластеров с числом атомов углерода $N = 10$ и $N = 16$ схематически показаны на рис. 1. По аналогии с кристаллом графита предполагалось, что расстояние между отдельными углеродными слоями в нанокластере сильно превышает межатомные расстояния С-С и Cu-С для ближайших соседей в одном слое, так что можно пренебречь межслоевым взаимодействием и учесть взаимодействие атома Cu с ближайшими атомами С лишь в одном графитовом слое. Как это обосновывалось выше, в ЛКАО (1) были включены только образующие π -состояния $2p_z$ -орбитали от всех атомов С, входящих в нанокластер, и $4s$ -орбиталь атома Cu.

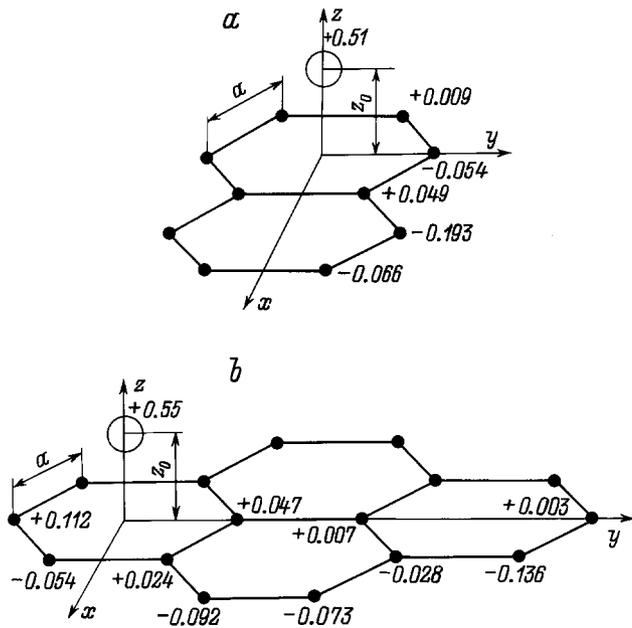


Рис. 1. Схематическое изображение двух графитоподобных нанокластеров простой конфигурации, содержащих 10 (a) и 16 (b) атомов углерода и один атом меди. Атомы С показаны черными кружками, атом Cu — светлым кружком. Числами указан эффективный заряд данного иона e_i^*/e .

Вычисления сводились к диагонализации матрицы порядка $N + 1$, содержащей 4 параметра: ε_p и ε_s , $V_{pp\pi}$ и $V_{sp\sigma}$. Диагональные матричные элементы гамильтониана

$$\varepsilon_p = \langle p_z | H | p_z \rangle = -8.97 \text{ эВ}$$

и

$$\varepsilon_s = \langle s | H | s \rangle = -6.92 \text{ эВ}$$

представляют собой энергии $2p$ -состояния атома С и $4s$ -состояния атома Cu относительно уровня вакуума соответственно. Ненулевые недиагональные матричные элементы $V_{pp\pi} = \langle p_{zj} | H | p_{zi} \rangle$ для пар ближайших соседних атомов С в кольце вычислялись по формуле (3) при $\eta_{pp\pi} = -0.81$ в предположении, что расстояние между ними $d = 1.42 \text{ \AA}$ соответствует длине a ковалентной связи С-С. Ненулевые элементы $\langle s | H | p_z \rangle$, описывающие взаимодействие атома Cu с ближайшими атомами С углеродного кольца, зависят от положения z атома Cu относительно плоскости кольца:

$$\langle s | H | p_z \rangle = V_{sp\sigma} \frac{z}{(z^2 + a^2)^{1/2}}. \quad (4)$$

Величина $V_{sp\sigma}$ вычислялась по формуле (3) при $\eta_{sp\sigma} = 1.84$ и $d = (z^2 + a^2)^{1/2}$.

2. Электронный спектр кластера с примесью Cu

Прежде всего из приведенных формул (3) и (4) можно видеть, что для атома примеси Cu в рассматриваемой геометрии нанокластеров существует оптимальное положение z_0 , обеспечивающее максимальное перекрытие волновых функций $2p_z$ - и $4s$ -состояний атомов С и Cu, когда энергия взаимодействия атома Cu с углеродными атомами максимальна. Легко показать, что $z_0 = a/\sqrt{2} \cong 1 \text{ \AA}$. Результаты, приведенные далее, получены для равновесного положения атома Cu в кластере z_0 .

На рис. 2 и 3 показана рассчитанная нами структура энергетических уровней для кластеров с $N = 10$ и 16 (см. рис. 1, a, b), возникающая в результате расщепления $2p_z$ -состояний атомов С, не взаимодействующих (спектры B на рис. 2 и 3) и взаимодействующих (спектры C на рис. 2 и 3) с $4s$ -электронным атомом Cu. Здесь же показаны $2p_z$ - и $4s$ -уровни ε_p и ε_s изолированных атомов С и Cu (спектры A на рис. 2 и 3). Спектр рассмотренных малых кластеров является дискретным с числом состояний $(N + 1)$, тем не менее в нем ясно выявляется щель E_g , разделяющая связывающие π - и антисвязывающие π^* -состояния углеродных атомов. Как и следовало ожидать, величина E_g падает с ростом размера кластера, что полностью соответствует расчетам, проведенным в работе [2] для чисто углеродных кластеров. В нашем случае для большего кластера с $N = 16$ значение $E_g = 2.6 \text{ эВ}$ находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными для оптической щели [9].

В отсутствие атома Cu при температуре $T = 0$ все связывающие π -состояния заняты электронами, а

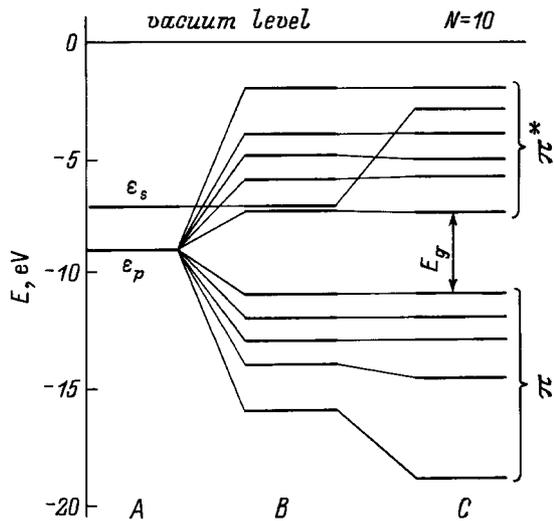


Рис. 2. Результаты расчета расщепления и сдвига $2p_z$ - и $4s$ -уровней атомов С и Cu: А — для изолированных атомов; В — при учете только π -взаимодействия С-С в плоском углеродном слое; С — при совместном учете π -взаимодействия С-С в плоском углеродном слое и Cu-С в объеме нанокластера, содержащего 10 атомов С. Фигурными скобками объединены антисвязывающие π^* -состояния и связывающие π -состояния.

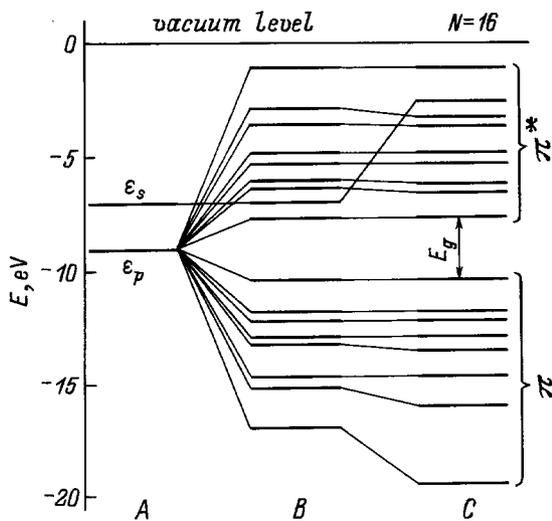


Рис. 3. То же, что на рис. 2 для нанокластера, содержащего 16 атомов углерода.

антисвязывающие π^* -состояния свободны. Как видно из рис. 2 и 3, $4s$ -состояние примесного атома Cu попадает в энергетический интервал, соответствующий антисвязывающим π^* -состояниям углеродных атомов. Поэтому неспаренный "лишний" электрон от атома Cu при взаимодействии Cu с атомами С оказывается в нижайшем антисвязывающем состоянии и имеет длину локализации, ограниченную размером кластера. При достаточно сильном межкластерном взаимодействии эти электроны будут вносить существенный вклад в проводимость

a -C:H:Cu. Действительно, при достаточно высокой концентрации медно-углеродных нанокластеров, благодаря однородному уширению уровней за счет межкластерного взаимодействия и неоднородному уширению из-за различной геометрии кластеров, дискретный спектр изолированных кластеров преобразуется в зонный спектр с квазинепрерывными зонами связывающих π - и антисвязывающих π^* -состояний, т.е. в спектр с валентной π -зоной и с π^* -зоной проводимости. В такой предельной ситуации электроны атомов Cu, находящиеся в зоне проводимости даже при $T = 0$, обуславливают металлический характер электропроводности a -C:H:Cu. При низких концентрациях медно-углеродных нанокластеров сквозная проводимость возможна за счет туннелирования или термоактивированного перескока электронов между антисвязывающими состояниями разных кластеров. Как уже отмечалось, резкий рост проводимости a -C:H:Cu с концентрацией примеси Cu до 14–16 ат% при $T = 300$ К наблюдался [4–6], однако вопрос о механизме проводимости при разных концентрациях Cu нуждается в специальном исследовании.

3. Энергия связи атома Cu в кластере

Взаимодействие атома Cu с углеродным кольцом (описываемое матричным элементом (4)) в обоих рассматриваемых нанокластерах приводит к заметному заглублению нижних связывающих состояний и, следовательно, при практически неизменном положении верхних уровней — к понижению средней энергии занятых электронами связывающих состояний. При этом занятые антисвязывающие состояния в данных конфигурациях кластеров практически не смещаются. Энергию связи атома Cu с углеродными атомами кластера ($E_b^{\text{Cu-C}}$) легко оценить как выигрыш в суммарной энергии всех электронов кластера за счет взаимодействия Cu-С в сравнении с изолированными друг от друга беспримесным кластером С и примесным атомом Cu:

$$E_b^{\text{Cu-C}} = (N + 1)^{-1} \sum \left[2(E_b^{ud} - E_b^d) + E_{nb}^{ud} - E_{ab}^d \right]. \quad (5)$$

Здесь суммирование производится по занятым состояниям; индексы b , ab и nb относятся соответственно к занятым связывающим, антисвязывающим и несвязывающим состояниям, а индексы ud и d — к нелегированному и легированному медью кластеру. Несвязывающим является $4s$ -состояние изолированного атома Cu: $E_{nb}^{ud} \equiv \varepsilon_s$. Согласно нашим оценкам, для двух рассматриваемых кластеров (рис. 1, a, b) $E_b^{\text{Cu-C}} \cong 0.67$ эВ ($N = 10$) и 0.43 эВ ($N = 16$). Таким образом, в большом кластере атом примеси Cu слабее связан с графитовой плоскостью, чем в меньшем по размеру кластере. Очевидно, это объясняется большей степенью делокализации электронов в большом по размеру кластере и меньшим относительным вкладом взаимодействия Cu-С в полную энергию связи кластера.

4. Эффективный заряд атомов и дипольный момент кластера

По квадрату модуля коэффициентов $|u_{ji}|^2$ мы считали распределение эффективного заряда по атомам кластера в состоянии j . Суммирование по всем занятым состояниям j дает эффективный заряд e_i^*/e на каждом атоме i , выраженный в долях абсолютной величины заряда электрона e :

$$e_i^*/e = (N + 1)^{-1} \sum_j (2|u_{bi}|^2 + |u_{abi}|^2). \quad (6)$$

Индексы b и ab по-прежнему относятся соответственно к занятым связывающим и антисвязывающим состояниям (индекс j опущен). Результаты расчета эффективного заряда на атомах e_i^*/e для обоих кластеров приведены на рис. 1, a, b в виде чисел, указанных рядом с соответствующими атомами.

Как следует из расчетов, примесный атом Cu в графитоподобном нанокластере выступает как донор с отрицательной энергией ионизации и, таким образом, оказывается ионизованным даже при $T = 0$. В обоих кластерах положительный заряд иона Cu оказывается чуть больше $+0.5e$. При этом, разумеется, плоский углеродный слой как целое имеет противоположный заряд $-0.5e$. Таким образом, благодаря атому Cu в кластере в направлении z возникает статический дипольный момент. Кроме того, из-за асимметричного положения атома Cu относительно углеродного слоя, статический дипольный момент возникает и в плоскости слоя. Рассчитанные компоненты P_x, P_y и P_z результирующего дипольного момента \mathbf{P} для обоих изучаемых нанокластеров приведены в таблице.

N	P_x	P_y	P_z
10	-0.95	0	0.36
16	0	-1.53	0.38

Значения P_x, P_y, P_z выражены в единицах ea , где $a = 1.42 \text{ \AA}$ — длина ковалентной связи C–C. Нулевые значения P_x или P_y , естественно, связаны с симметрией рассматриваемых конкретных конфигураций нанокластеров относительно оси x или y .

5. Влияние примеси Cu на колебательные свойства $a\text{-C:H:Cu}$ (следствия принятой модели)

Присутствие примесного атома Cu в рассмотренных графитоподобных нанокластерах понижает их симметрию и преобразует их из двумерных (в реальном случае квазидвумерных) объектов в трехмерные, обладающие внутренней поляризацией. Структурные изменения такого типа должны проявляться в колебательных свойствах

$a\text{-C:H:Cu}$. В частности, можно ожидать, что в ИК спектрах $a\text{-C:H}$ при добавлении Cu появятся новые низкочастотные полосы, связанные с дипольно-активными локальными колебаниями иона Cu относительно плоского графитоподобного слоя. Соответствующая область частот пока экспериментально не исследовалась.

Как видно из наших расчетов, в присутствии атома Cu соседние пары углеродных атомов в плоскости колец становятся существенно неэквивалентными по зарядовому состоянию (рис. 1), тогда как в отсутствие Cu неэквивалентными оказывались лишь атомы C, расположенные во внутренних и периферийных областях ограниченного кластера (с ограничением размеров кластеров связывается обычно рамановская полоса D при 1350 см^{-1} в $a\text{-C:H}$). Поэтому в графитоподобных кластерах, поляризованных атомами Cu, колебания связей C–C в плоскости и вне плоскости колец могут изменять соответствующие компоненты дипольного момента и, таким образом, должны быть активными в ИК поглощении.

Известно, что для одиночного кристаллического графитового слоя колебательная мода E_{2g} , ответственными за которую являются симметричные колебания связей C–C в плоскости колец, активна в рамановском спектре и запрещена в поглощении. В паре соседних слоев, из-за известного смещения одного слоя относительно другого, симметрия структуры понижается в сравнении с одиночным слоем, и мода E_{2g} расщепляется на моду E_{2g} , активную в рамановском спектре и моду E_{1u} , слабо активную в ИК поглощении [17]. В аморфном углероде $a\text{-C:H}$, из-за отсутствия корреляции в расположении слоев, мода E_{1u} обычно в ИК спектрах не наблюдается. Роль примеси Cu, взаимодействующей с одиночным слоем атомов C, по сути сходна с ролью соседнего углеродного слоя в графите. Однако сам связанный с медью эффект понижения симметрии слоя гораздо более ярко выражен, и на эксперименте наблюдается заметный рост интенсивности полосы G с возрастанием концентрации Cu в $a\text{-C:H:Cu}$ [13,14]. Поскольку при этом спектральное положение полосы G практически не изменяется, можно полагать, что добавление меди практически не оказывает влияния на собственную геометрию углеродных слоев, т.е. на σ -связи C–C, как это и предполагалось. Иначе говоря, медь интеркалирует графитоподобные кластеры.

Расчеты для однослойных графитоподобных нанокластеров других конфигураций показывают, что чем ближе к периферийным углеродным кольцам кластера располагается примесный атом Cu, тем сильнее проявляется неоднородность в распределении эффективного заряда на атомах C и тем выше оказывается величина статического дипольного момента в плоскости углеродного слоя. На качественном уровне этот вывод подтверждается активацией примесью Cu рамановской полосы D в ИК поглощении $a\text{-C:H}$, также наблюдаемой в эксперименте. Заметим, что при легировании $a\text{-C:H}$ примесью азота в ИК спектрах также было обнаружено значительное усиление интенсивности полос G и D , которое интерпретировалось как результат замещения атомами азота атомов C в краевых углеродных кольцах нанокластеров [15].

6. Обратимый переход между двумя состояниями атома Cu в $a\text{-C}:\text{H}:\text{Cu}$

Найденную выше энергию связи атома меди в кластере $E_b^{\text{Cu-C}}$ можно считать приблизительно равной энергии активации удаления атома Cu из равновесного положения в этом кластере в бесконечно далекое положение (ΔE_d). Тогда при повышении температуры вероятность отрыва атома Cu от кластера в единицу времени τ_d^{-1} будет иметь экспоненциальный характер:

$$\tau_d^{-1} = \tau_{d0}^{-1} \exp[-(\Delta E_d/kT)], \quad (7)$$

где τ_{d0} — характерное время безактивационного отрыва. Эти соображения намекают способ грубой оценки величины $E_b^{\text{Cu-C}}$ из экспериментальных данных, если сопоставить концентрацию связанных атомов Cu (N) с какой-либо наблюдаемой величиной. Основываясь на изложенном выше, будем считать такой величиной интенсивность полосы поглощения G в ИК спектрах $a\text{-C}:\text{H}:\text{Cu}$, т.е. положим, что концентрация N пропорциональна доле поглощенного в образце излучения A : $N \propto A \equiv (I_0 - I)/I_0$, где I_0 и I — интенсивности падающего и прошедшего ИК излучения.

На рис. 4 показана типичная зависимость доли поглощенного ИК излучения A в максимуме полосы G от времени термического отжига t , снятая нами на образце $a\text{-C}:\text{H}:\text{Cu}$ толщиной 0.4 мкм с содержанием Cu 9 ат%. Сам ИК спектр в соответствующей области частот приводился в [13,14]. Образцы были получены по технологии магнетронного сораспыления графитовой и медной мишеней, детально описанной ранее [9]. При измерениях на свежеприготовленных образцах было обнаружено, что отжиг при температуре 220°C в течение 1 ч вызывает заметное уменьшение поглощения, а последующий часовой отжиг при 310°C уменьшает интенсивность полосы G более чем на порядок (область I на кривой $A(t)$). По экспериментальным данным трудно установить точную

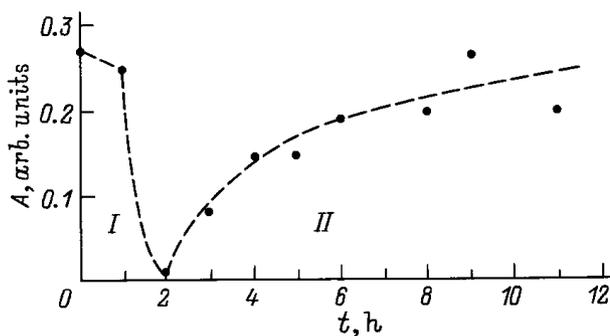


Рис. 4. Изменение поглощения (A) в максимуме колебательной полосы G в ИК спектре $a\text{-C}:\text{H}:\text{Cu}$ со временем t при изотермическом отжиге образца толщиной 0.4 мкм с содержанием Cu 9%. Температура отжига $T = 220^\circ\text{C}$ за исключением 2-го часа отжига, когда $T = 310^\circ\text{C}$. Штриховая линия — зависимость $A(t)$, рассчитанная с параметрами, дающими наилучшее согласие с экспериментальными данными.

форму $A(t)$ в области I (см. рис. 4), но если полагать, что

$$A(t) = A_0 \exp(-t/\tau_d), \quad (8)$$

где A_0 — доля ИК излучения, поглощаемого свежеприготовленным образцом в максимуме полосы G , то можно грубо оценить характерное время τ_d для двух температур отжига и, пользуясь выражением (7), — среднюю энергию активации отрыва примеси Cu от графитоподобных кластеров. По нашим оценкам, $\Delta E_d \cong 0.9$ эВ.

Следует отметить, что в действительности в исследуемой неупорядоченной системе присутствуют графитоподобные кластеры разных размеров и конфигураций, так что выражение (8) может служить аппроксимацией истинного спада $A(t)$ лишь в узком интервале времени t . Действительно, параметр τ_d из-за разброса в значениях энергии активации ΔE_d в общем случае зависит от времени, и в широком интервале t функция $A(t)$ скорее всего имеет степенной характер. Если к тому же иметь в виду весьма приближенный характер теоретических оценок для $E_b^{\text{Cu-C}}$, то соответствие их полученному из эксперимента значению ΔE_d можно считать вполне разумным.

Как видно из рис. 4, почти полное исчезновение полосы G при дальнейшем изотермическом отжиге сопровождается ее восстановлением: поглощение растет со временем, так что примерно за 9 ч отжига при температуре 220°C интенсивность поглощения в максимуме полосы G достигает практически первоначального значения (область II на рис. 4). Релаксация поглощения в полосе G на аналогичных образцах была обнаружена ранее при комнатной температуре [14]; в этом случае время полного восстановления составляло примерно 15 дней. Отсюда можно заключить, что возврат атомов Cu в графитоподобные нанокластеры после термического разрушения состояния интеркаляции также имеет активационный характер. Положим по аналогии с предыдущим, что в области II поглощение изменяется по закону

$$A(t) = A_0 [1 - \exp(-t/\tau_r)], \quad (9)$$

где τ_r — характерное время релаксации, активационным образом зависящее от температуры с энергией активации ΔE_r . Сопоставление наших данных по кинетике восстановления $A(t)$ при 220°C (рис. 4) с данными [14] дает грубую оценку для энергии активации релаксации: $\Delta E_r \cong 0.2$ эВ.

Таким образом, при не слишком высокой температуре интеркаляция графитоподобной нанофазы $a\text{-C}:\text{H}$ медью является термически активируемым обратимым процессом. При температурах выше 330–350°C процесс разрушения интеркаляции оказывается необратимым [9]. В этой связи можно утверждать, что в обратимом процессе разрушения–восстановления интеркалированного состояния проявляются два возможных структурных положения атомов меди в $a\text{-C}:\text{H}:\text{Cu}$ — в графитоподобном кластере и вне его. Между этими положениями

при каждой данной температуре устанавливается термодинамическое равновесие, при котором соотношение концентраций атомов Cu в том и другом положении определяется разностью средних энергий активации ΔE_d и ΔE_r , о которых шла речь выше. По нашим оценкам $\Delta E_d > \Delta E_r$, так что при температурах ниже $330 \div 350^\circ\text{C}$ в равновесных условиях интеркалированное состояние в графитоподобном кластере является для примеси меди в $a\text{-C:H:Cu}$ предпочтительным.

Заключение

Использование простой модели сильно связанных электронов применительно к однослойным графитоподобным нанокластерам в $a\text{-C:H}$ с правильными 6-членными углеродными кольцами показало, что легирование их медью приводит к частичному заполнению антисвязывающих состояний и, следовательно, к "металлизации" полупроводниковых кластеров. Отдельные модифицированные медью нанокластеры становятся подобными вырожденному полупроводнику n -типа, у которого уровень Ферми находится в зоне проводимости, с той разницей, что из-за малых размеров антисвязывающие состояния кластера являются локализованными и электронный спектр дискретным. В этом случае аморфный углерод, легированный медью, представляется как система "квазиметаллических" нанокластеров, встроенных в диэлектрическую алмазоподобную матрицу. Проводимость на постоянном токе в такой системе будет определяться вероятностью прыжков электронов между кластерами, зависящей от концентрации и конфигурации модифицированных кластеров Cu и температуры. Наблюдаемый в эксперименте резкий рост проводимости $a\text{-C:H:Cu}$ с концентрацией Cu [4–6] согласуется с такой моделью.

Взаимодействие примесного атома Cu с графитоподобными sp^2 -нанокластерами приводит к перераспределению электронной плотности в кластере и появлению статического дипольного момента с отличными от нуля компонентами в направлении плоскости углеродных слоевых фрагментов и нормали к ним. По этой причине собственные колебания углеродных колец в плоскости слоев становятся дипольно-активными, и в ИК спектрах $a\text{-C:H:Cu}$ становятся наблюдаемыми и усиливаются с ростом содержания Cu соответствующие полосы G и D , разрешенные в нелегированном $a\text{-C:H}$ только в рамановском спектре.

Исследования температурной зависимости интенсивности полосы G в ИК спектре поглощения при изотермическом отжиге показало, что в $a\text{-C:H:Cu}$ сосуществуют по крайней мере два типа состояний атома Cu — интеркалированное состояние в графитоподобных нанокластерах и состояние вне этих кластеров. При температурах ниже $330 \div 350^\circ\text{C}$ между этими состояниями возможен термически активированный обратимый переход, определяющий равновесную концентрацию меди в каждом из

состояний при данной температуре. Из грубых оценок соответствующих средних энергий активации ΔE_d и ΔE_r следует, что при не слишком высоких концентрациях Cu в равновесных состояниях большая часть атомов должна находиться в состоянии интеркаляции графитоподобных кластеров. В этом случае, как следует из упоминавшихся данных по спектроскопии EXAFS [11], атомы Cu распределены некоррелированным образом, практически не взаимодействуя между собой. Приближенные оценки энергии связи атома Cu в кластере в модели сильно связанных электронов находятся в удовлетворительном согласии с величиной ΔE_d , найденной из эксперимента.

Приведенные данные не позволяют сделать однозначного заключения о втором структурном состоянии примеси Cu в $a\text{-C:H:Cu}$. Судя по результатам электронной микроскопии [9] и спектрам EXAFS [11], таким вторым состоянием может быть состояние чисто медных металлических нанокластеров, встроенных в матрицу $a\text{-C:H}$. При достаточно высоких концентрациях Cu (более 14 ат%) взаимодействие между атомами Cu превышает их энергию связи в медно-углеродных графитоподобных кластерах, и состояние чисто медных кластеров оказывается единственно возможным. Агломерация атомов Cu в кластеры с ростом содержания Cu в $a\text{-C:H:Cu}$ при определенной концентрации может вызвать падение проводимости на постоянном токе, что и наблюдалось экспериментально [4–6]. Отжиг при температурах выше $330 \div 350^\circ\text{C}$ также необратимо разрушает медно-углеродные кластеры. Заметим, что структурные перестройки в системе $\text{Cu}-a\text{-C:H}$ должны проявляться в поведении электропроводности $a\text{-C:H:Cu}$ с температурой.

Авторы признательны Г.С. Фроловой за проведение оптических измерений.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант 97-02-18110) и Аризонского университета.

Список литературы

- [1] J. Robertson. *Adv. Phys.*, **35**, 317 (1986).
- [2] J. Robertson, E.P. O'Reilly. *Phys. Rev. B*, **35**, 2946 (1987).
- [3] *Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках*, под ред. К.Д. Цэндина (СПб., Наука, 1996).
- [4] В.Л. Аверьянов, Н.Е. Базиева, В.Ф. Мастеров, А.В. Приходько, С.Г. Ястребов. *Письма ЖТФ*, **19**, вып. 12, 77 (1993).
- [5] В.И. Иванов-Омский, М.И. Абаев, С.Г. Ястребов. *Письма ЖТФ*, **20**, вып. 22, 61 (1994).
- [6] N.E. Bazieva, S.G. Yastrebov, V.F. Masterov, A.V. Prikhod'ko. *Molec. Mater.*, **4**, 143 (1994).
- [7] V.I. Ivanov-Omskii, A.V. Tolmatchev, S.G. Yastrebov. *Phil. Mag.*, **73**, 715 (1996).
- [8] В.И. Иванов-Омский, А.Б. Лодыгин, С.Г. Ястребов. *ФТТ*, **37**, 1693 (1995).
- [9] V.I. Ivanov-Omskii. In: *Diamond-Based Composites and Related Materials*, ed. by M. Prelas et al., NATO ASI ser. **3. High Technology** (1997) v. 38, p. 171.

- [10] V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitsky, M.V. Baydakova. In: *Diamond-Based Composites and Related Materials*, ed. by M. Prelas et al., NATO ASI ser. 3. *High Technology* (1997) v. 38, p. 191.
- [11] A.V. Kolobov, K. Takana, H. Oyanagi, S.G. Yastrebov, V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitsky. In: *Diamond-Based Composites and Related Materials*, ed. by M. Prelas et al., NATO ASI ser. 3. *High Technology* (1997) v. 38, p. 197.
- [12] V.I. Ivanov-Omskii, V.I. Siklitsky, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, A.V. Tolmatchev, T.K. Zvonariova, S.G. Yastrebov. *Phil. Mag. B*, **76**, 973 (1997).
- [13] В.И. Иванов-Омский, Г.С. Фролова. *ЖТФ*, **65**, вып. 9, 186 (1995).
- [14] V.I. Ivanov-Omskii, G.S. Frolova. In: *Application of Diamond Films and Related Materials: 3-rd Int. Conf.* (NIST Special Publication 865, Gaithersburg, USA) p. 779.
- [15] J.H. Kaufman, S. Metin, D.D. Saperstein. *Phys. Rev. B*, **39**, 13053 (1989).
- [16] W.A. Harrison. *Electronic Structure and the Properties of Solids*, ed. by W.H. Freeman e.a. (San Francisco, 1980).
- [17] R.J. Nemanich, G. Lucovsky, S.A. Solin. *Sol. St. Commun.*, **23**, 117 (1977).

Редактор Т.А. Полянская

Modification of the electronic spectrum and vibrational properties of amorphous carbon by copper doping

V.I. Ivanov-Omskii, E.A. Smorgonskaya

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

Abstract The near-gap electronic energy spectrum and the effective charge distribution in graphite-like carbon nanoclusters of simple geometry in $a\text{-C:H}$, which contain a single Cu atom, are treated in the tight binding approximation. Only the coupling between π -electrons of constituent C atoms and one valence s -electron of the Cu atom is involved in the consideration. The binding energy of the Cu atom in the clusters and the static dipole moment of the clusters are calculated. The results are applied to interpret the experimentally observed activation of the Raman G band in the IR spectrum of $a\text{-C:H:Cu}$ as a consequence of lowering the symmetry of graphite-like clusters due to copper intercalation. Experimental data on the time dependence of the G band intensity on isothermal annealing of $a\text{-C:H:Cu}$ are presented. The data suggest the possibility of reversible transfer of Cu atoms between the impurity states in copper-carbon clusters and in purely copper ones. The average activation energies of direct and reverse the transfers are estimated from the experiment.