

06;11;12

Сканирующая туннельная спектроскопия аморфного углерода: модель туннелирования

© В.И. Иванов-Омский, А.Б. Лодыгин, С.Г. Ястребов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург

Поступило в Редакцию 26 августа 1999 г.

Рассматривается модель протекания туннельного тока через аморфный алмазоподобный углерод (DLC). Показано, что в такой среде возможны одно-электронные явления, которые приведут к появлению особенностей на вольт-амперной характеристике тонких пленок аморфного углерода. Модель использована для объяснения туннельных спектров DLC. Проведена оценка размера графитоподобного кластера.

Пленки аморфного углерода изначально привлекали внимание исследователей благодаря высокой механической прочности, химической стойкости, твердости и прозрачности в широкой области спектра. В последнее время оказалось, что эти пленки перспективны еще и как материал для холодных катодов благодаря низкому порогу полевой эмиссии [1]. Уникальные свойства аморфного углерода связываются с особенностями его мезоскопического строения (см., например, [2]). Пленки аморфного углерода состоят из двух встроенных друг в друга фаз — алмазоподобной, характеризующейся sp^3 -гибридизацией атомов углерода, тетраэдрической структурой и большим (до 4 eV) НОМО–ЛУМО расстоянием, и графитоподобной — фазой, состоящей из фрагментов графитовых плоскостей и изогнутых фуллереноподобных фрагментов. Последняя фаза характеризуется sp^2 -гибридизацией углерода, сравнительно высокой электропроводностью и запрещенной зоной, которая невелика или вообще отсутствует в зависимости от размеров кластера. Алмазоподобная фаза обычно называется тетраэдрической [2] во избежание путаницы с алмазоподобным углеродом — общим названием для твердых углеродных пленок. Фазы перемешаны фрагментами с характерным размером от единиц до сотен Å. Определению размеров кластеров в такой структуре посвящено немало работ, например [3].

При этом важным фактором является то, что свойства графитоподобных кластеров (GLC) очень сильно зависят от размеров фрагментов этой компоненты.

Важнейшим методом прямого исследования мезоскопических структур является сканирующая туннельная спектроскопия, при которой игла туннельного микроскопа фиксируется в конкретной точке над поверхностью пленки и снимается ВАХ полученной таким образом туннельной структуры. В случае лишенных мезоскопической структуры материалов интерпретация таких характеристик, как правило, не составляет труда. При не слишком больших температурах и напряжениях дифференциальная проводимость туннельного контакта просто пропорциональна произведению плотности состояний на уровне Ферми в игле СТМ и плотности свободных (либо при обратной полярности — занятых) состояний в материале на уровне, смещенном относительно уровня Ферми соответственно приложенному напряжению:

$$\frac{\partial I}{\partial V} \propto \rho_{СТМ}(E_{F\text{ СТМ}})\rho_{обр}(V),$$

где $\rho_{СТМ}(E_F)$ — плотность состояний в игле СТМ на уровне Ферми (предполагается, что игла металлическая и плотность состояний в ней в окрестности уровня Ферми близка к постоянной); $\rho_{обр}(V)$ — плотность состояний в образце на расстоянии V от уровня Ферми. Изучив функцию $\rho_{обр}(V)$, можно восстановить по ней энергетическую диаграмму плотности состояний материала. Такой подход к исследованию энергетического спектра аморфного углерода применен в работе [4].

Однако ввиду особенностей мезоскопической структуры аморфного углерода возможна и другая интерпретация туннельных ВАХ. Дело в том, что содержащиеся в нем графитоподобные кластеры представляют собой потенциальные ямы для электронов, размеры которых настолько малы, что зарядка их единственным электроном приводит к существенному изменению электростатической энергии. Это изменение может даже при комнатной температуре существенно превосходить kT . Структура, состоящая из кластера низкой емкости и двух туннельных переходов, называется одноэлектронным транзистором (Single-Electron Transistor, SET) [5].

Заряд на базе такого транзистора может меняться только скачками с интервалом в элементарный заряд e (в обычном транзисторе этот эффект подавляется тепловыми шумами, а также "размазыванием"

заряда из-за низкого сопротивления переходов база–коллектор и база–эмиттер). Поэтому проводимость одноэлектронного транзистора также меняется скачкообразно (так называемая кулоновская лестница). Ширина ступеньки лестницы

$$\Delta\varphi = e^2/2C \quad (1)$$

соответствует изменению заряда базы на $1e$. В случае, когда базой является графитоподобный кластер с характерными размерами 2–3 nm [3], ее потенциал при зарядке единственным электроном может достигать десятых долей eV. Эффект такой силы вполне заметен даже при комнатной температуре. В частности, если путь протекания тока через пленку будет содержать кластер низкой емкости, отделенный двумя туннельными переходами, на дифференциальной вольт-амперной характеристике появятся регулярные ступеньки, не связанные с модуляцией плотности состояний материала как целого.

Таким образом, для объяснения ВАХ аморфных углеродных пленок можно применять как классический подход, так и подход, связанный с одноэлектронными явлениями. В настоящей работе сделана попытка объединить два этих подхода с целью создания комбинированной модели туннельных эффектов в аморфном углероде.

Основное положение данной модели — то, что силы кулоновского отталкивания в наноразмерном кластере создают добавку к энергии электрона на нижнем краю зоны проводимости GLC. Теоретическое рассмотрение подобной возможности в применении к квантовым точкам было выполнено Авериным в 1991 году [6].

Пленка аморфного углерода в целом, а значит, и содержащиеся в нем кластеры графита обладают запрещенной зоной E_g (для этого надо, чтобы их размеры составляли не более 10^1 nm [7]). Если считать, что в отсутствие внешнего напряжения уровень Ферми в коллекторном и эмиттерном контактах, а также в кластере выровнены, а в последнем уровень Ферми лежит посередине запрещенной зоны (что приближенно соответствует действительности), получим, что для зарядки кластера одним электроном к транзистору нужно приложить напряжение

$$U_1 = \frac{E_g}{2} + \frac{e^2}{2C}. \quad (2)$$

В то же время при поглощении кластером фотона в области фундаментального поглощения образуется электронно-дырочная пара с нулевым

суммарным зарядом, и на спектре оптического поглощения его край будет находиться возле значения E_g . Запрещенная зона, вообще говоря, параметр макроскопический, так что для кластера E_g имеет смысл НОМО–ЛУМО расстояния. Емкость кластера определяется по формуле

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon r / 2 \quad (3)$$

(графитоподобный кластер можно приближенно считать плоским диском радиусом r).

Заряд кластера электроном сдвигает его потенциал на $\Delta\varphi = e^2/2C$, и при изменении внешнего напряжения на такую величину возникает следующий пик дифференциальной проводимости и т.д. Таким образом, первый пик проводимости возникает при напряжении, даваемом формулой (2), а последующие — с интервалом $\Delta\varphi$. Принимая во внимание формулы (1) и (3), позволяющие независимо определить размер кластера из этих данных, можно сразу же проверить модель на самосогласованность.

Обратимся теперь к приведенным в литературе экспериментальным туннельным спектрам аморфного углерода. Первое серьезное исследование туннельных спектров пленок аморфного углерода было выполнено в работе [4]. Приведенные там графики нормализованной дифференциальной проводимости содержат ярко выраженные регулярные особенности, начинающиеся около 1.2 V и следующие с интервалом 0.4 V. Авторы статьи [4] приписывают видные на графике дифференциальной проводимости особенности колебаниям плотности состояний в запрещенной и валентной зоне аморфного углерода. Действительно, такие колебания возможны, так как при низких значениях напряжения смещения основной вклад в плотность состояний вносят графитоподобные кластеры, а их НОМО–ЛУМО расстояние сильно зависит от их размера. Более того, поскольку такие кластеры, как правило, состоят из целого числа шестичленных графитовых колец, это расстояние меняется скачкообразно в соответствии со следующей эмпирической формулой [7]:

$$E_g \text{ (eV)} \approx 4.5 / \sqrt{L}, \quad (4)$$

где L — число колец в кластере, формула применима для $L < 100$. Однако количественного объяснения структуры дифференциальной проводимости в статье [4] не приводится.

Обнаруженная в [4] ярко выраженная периодическая структура особенностей проводимости показывает, что для объяснения формы кривой можно воспользоваться описываемой выше теорией. Численные оценки на данных, приведенных Робертсоном, дают $E_g = 0.8 \text{ eV}$ и соответственно $L = 30$, диаметр кластера 3.6 nm , $\Delta\varphi = 0.4 \text{ eV}$, $C = 2 \cdot 10^{-19} \text{ F}$, что приводит к оценке радиуса кластера порядка 2 nm . Таким образом, предложенная модель дает удовлетворительное и непротиворечивое объяснение положением пиков дифференциальной проводимости на туннельных спектрах аморфного углерода.

Необходимо отметить, что реальная картина эксперимента отличается от принятой в модели. Игла СТМ в сечении много больше, чем характерное расстояние между GLC кластерами, поэтому одновременно под ней могли бы возникнуть несколько туннельных переходов. Однако на помощь приходит то, что туннелирование в неупорядоченной среде происходит в начальный момент по одному наиболее выгодному пути (так называемому проколу), сопротивление которого много меньше, чем сопротивление окружения. Эта особенность туннелирования в неоднородной среде, к которой в мезоскопическом масштабе принадлежит аморфный углерод, впервые рассмотрена М. Райхом [8]. По длине же этого канала при небольших протекающих токах наибольшее напряжение падает на переходах, окружающих кластер наименьшей емкости (именно он, подобно выключателю, разрывает цепь, когда приложенное напряжение становится меньше U_1). Все остальные кластеры предположительно создают дополнительную омическую поправку к сопротивлению основного "работающего" кластера и не влияют на форму туннельной ВАХ. Таким образом, достаточно толстую пленку можно рассматривать в данной задаче как систему с одним кластером.

Работа была частично поддержана РФФИ (грант № 97-02-18110).

Список литературы

- [1] *Hart A., Satyanarayana B.S., Milne W.I., Robertson J.* // Appl. Phys. Lett. 1999. V. 74. N 11. P. 1594.
- [2] *Theye M.-L., Paret V., Sadki A.* // Condensed Matter News. 1998. V. 7. N 1. P. 4.
- [3] *Ivanov-Omskii V.I., Lodygin A.B., Yastrebov S.G., Chelnokov V.E.* // Journ. of Chemical Vapor Deposition. 1997. V. 5. P. 198.

- [4] *Arena C., Kleinsorge B., Robertson J., Milne W.I., Welland M.E.* // Journ. of Applied Physics. 1999. V. 85. N 3. P. 1609.
- [5] *Averin D.V., Likharev K.K.* In: Single-electron Tunneling and Mesoscopic Devices. Ed. by H. Koch, H. Lubbig (Springer-Verlag, Berlin, 1992). P. 3.
- [6] *Averin D.V., Korotkov A.N., Likharev K.K.* // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 12. P. 6199.
- [7] *Robertson J., O'Reilly E.P.* // Phys. Rev. B. 1987. V. 35. N 6. P. 2946.
- [8] *Райх М.Э., Рузин И.М.* // ФТП. 1986. Т. 19. В. 7. С. 1217.