

Влияние бомбардировки ионами углерода на наноструктуру алмазоподобных пленок

© И.А. Файзрахманов[¶], В.В. Базаров, В.А. Жихарев, И.Б. Хайбуллин

Казанский физико-технический институт Российской академии наук,
420029 Казань, Россия

(Получена 9 октября 2000 г. Принята к печати 16 ноября 2000 г.)

Исследовано влияние облучения легкими ионами углерода на нанокластерную структуру алмазоподобных пленок углерода. Установлено, что электронные свойства (оптическое поглощение, электропроводность при низких температурах) пленок проявляют сильную дозовую зависимость, что является следствием квантово-размерного эффекта. Изменения оптической щели и энергии активации прыжковой проводимости свидетельствуют о росте размеров π -кластеров, тогда как их концентрация остается постоянной во всем интервале доз облучения $3 \cdot 10^{14} - 1.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Процесс дефектообразования в кластерах сдвинут в сторону более высоких доз облучения по сравнению с однородными по структуре материалами. Проведены оценки оптического поглощения π -кластеров, их концентрации в образцах, параметров туннелирования для исходных и полностью "графитизированных" пленок, толщины барьерного слоя между кластерами, определена ширина зоны дефектных состояний. Показано, что известная зависимость оптической ширины π -кластеров от их размера должна быть модифицирована в случае больших кластеров ($E_g \leq 1 \text{ эВ}$).

Введение

Известно, что пленки углерода a -C и гидрогенизированного углерода a -C:H имеют неоднородную структуру, которая образована атомами углерода с различной координацией. Относительное содержание 3-, 4- и отчасти 2-координированных атомов углерода существенно зависит от методов и условий осаждения пленок и в конечном итоге определяет весь комплекс физических свойств этих материалов. Углеродные пленки с заметной концентрацией "алмазоподобной" фазы обладают свойствами, близкими к алмазу, и получили название алмазоподобных пленок углерода (diamond-like carbon films, DLC). Высокая твердость, химическая инертность, прозрачность в инфракрасной области спектра определяют широкую область их практического применения. Однако интерес исследователей не исчерпывается только этим. Главная особенность этих материалов состоит в том, что они имеют нанокластерную структуру. Это существенно отличает их от других элементарных аморфных полупроводников a -Si и a -Ge и представляет самостоятельный фундаментальный интерес, особенно в свете интенсивного развития нанoeлектроники и физики наноструктур.

Особенность частиц нанометрового размера состоит в том, что их электронная структура существенно зависит от размера частицы. Поэтому в нанокластерных материалах можно ожидать проявления квантово-размерных эффектов. В связи с этим разработка методов формирования наноструктур, управления размерами и концентрацией наночастиц является одной из актуальных задач. Ионная бомбардировка может стать одним из таких методов, о чем свидетельствуют опубликованные в литературе данные [1]. Однако протекание радиа-

ционных процессов в таких средах и их влияние на физические свойства могут существенно отличаться от известных и хорошо изученных в массивных материалах. С одной стороны, благодаря малым размерам наночастиц радиационные дефекты могут быстро диффундировать к поверхности наночастицы и там рекомбинировать. Кроме того, свободная энергия наночастицы всегда выше равновесного значения для массивного материала, и она понижается с ростом размера наночастицы. Все это делает наночастицу весьма устойчивым образованием. С другой стороны, если дефект структуры каким-либо образом стабилизировался внутри частицы, то это может кардинальным образом изменить электронную структуру частицы, опять-таки из-за малости ее размеров. Поэтому исследование радиационных процессов в таких средах представляется нам интересной и важной задачей.

Цель данной работы заключается в изучении влияния бомбардировки ионами углерода на графитоподобные нанокластеры в алмазоподобных пленках углерода. В данной работе исследовались алмазоподобные пленки, облученные ионами углерода. Выбор этих ионов связан с тем, что элементный состав пленок при их имплантации не изменяется. Это позволяет изучать изменения структуры пленок, связанные с радиационными эффектами.

Методика экспериментов

Известно [2], что электронные свойства алмазоподобных пленок, в частности оптическое поглощение в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра, электропроводность, определяются присутствием в них графитоподобных нанокластеров (π -кластеров). Это позволяет с помощью относительно простых и доступных экспериментальных методов следить за изменением размеров, концентрации нанокластеров при различных воздействиях на среду. В работе были исполь-

[¶] E-mail: fiak@dionis.kfti.kcn.ru
Fax: 7 (8432) 765075

зованы два основных метода: исследование оптических свойств и температурной зависимости электрической проводимости.

В определенной области энергий фотонов E (обычно в области $\alpha > 10^4 \text{ см}^{-1}$, где α — коэффициент поглощения) спектральная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости (ε_2) алмазоподобных пленок описывается известной зависимостью Тауца, характерной для ряда аморфных полупроводников,

$$E^2 \varepsilon_2 = B_2(E - E_{gT})^2. \quad (1a)$$

При условии, что показатель преломления $\bar{n} \approx \text{const}$, выражение (1a) можно записать в виде

$$E\alpha = B_1(E - E_{gT})^2, \quad (1b)$$

где E_{gT} — оптическая щель Тауца, определяемая экспериментально. Для аморфных полупроводников зависимость Тауца обусловлена прямыми и непрямыми межзонными переходами между делокализованными состояниями [3]. Строго говоря, в рамках модели зонной структуры аморфного полупроводника E_{gT} не имеет какого-либо определенного физического смысла [4,5]. Иное дело, когда среда состоит из нанокластеров, которые имеют различные значения оптической щели E_g . Как будет показано далее, в этом случае E_{gT} имеет смысл среднего значения E_g ансамбля нанокластеров, а коэффициент B_1 пропорционален их концентрации. Согласно [2], величина E_g для графитоподобных нанокластеров определяется числом шестиугольных колец N , составляющих кластер:

$$E_g = 2\beta/N^{0.5} \quad (2)$$

для компактных кластеров и

$$E_g = 2\beta/N \quad (3)$$

для линейных, где $\beta = 3 \text{ эВ}$. Поэтому исследование оптических свойств алмазоподобных пленок позволяет определить средний размер нанокластеров и следить за изменением их концентрации.

Полезная информация может быть получена также из исследований низкотемпературной электрической проводимости нанокластерных систем и, в частности, углеродных пленок [6,7]. Известно, что в этих материалах перенос заряда при низких температурах T осуществляется по механизму прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка и сопротивление равно

$$R = R_0 \exp(T_0/T)^m, \quad (4)$$

где $m < 1$. Если плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми постоянна, то температурная зависимость сопротивления описывается классическим законом Мотта [8] с $m = 1/4$. В этом случае величина T_0 определяется параметром туннелирования α_* и плотностью локализованных состояний вблизи уровня

Ферми $N(E_F)$:

$$T_0 = 16\alpha_*^3/kN(E_F), \quad (5)$$

где k — постоянная Больцмана. В работах по исследованию проводимости в алмазоподобных пленках используется величина $\alpha_*^{-1} = 1.2 \text{ нм}$. Она была определена в работе [6] для углеродных пленок, полученных методом распыления графита и состоящих из $\sim 95 \text{ ат}\%$ углерода в sp^2 -состоянии. Однако в алмазоподобных пленках всегда присутствует алмазоподобная фаза, которая образует туннельный барьер между нанокластерами. Ширина этого барьера определяется отношением концентрации sp^3/sp^2 и размерами нанокластеров. Поэтому величина радиуса локализации электрона α_*^{-1} является функцией размера нанокластеров, как в случае гранулярных систем металл-диэлектрик [9], а значение $\alpha_*^{-1} = 1.2 \text{ нм}$ должно рассматриваться как максимальное. В случае алмазоподобных пленок ситуация более сложная, так как бездефектные нанокластеры сами служат потенциальными барьерами, высота которых зависит от размера нанокластеров. Следовательно, не только оптическая щель E_{gT} , но и параметр T_0 зависят от среднего размера нанокластеров, причем для T_0 эта зависимость более сильная. Другим параметром, от которого зависит T_0 , является плотность состояний вблизи уровня Ферми $N(E_F)$. Она пропорциональна концентрации нанокластеров, которые имеют состояния вблизи центра энергетической щели E_g . В качестве таковых могут быть нанокластеры с нечетным числом атомов углерода, нанокластеры, содержащие пяти- или семиугольные кольца [2]. Кроме того, при ионной бомбардировке создается дополнительное число дефектных нанокластеров, что также уменьшает значение T_0 .

Таким образом, из проведенного выше краткого анализа можно сделать вывод, что исследования оптических и электрических свойств позволяют получать информацию о нанокластерной структуре алмазоподобных пленок.

Тонкие алмазоподобные пленки толщиной $d_0 \approx 50\text{--}70 \text{ нм}$ осаждались на стеклянные подложки методом ионного распыления графита [10]. Тестирование исходных пленок проводилось по оптическим и электрическим параметрам, а также по электронограммам пленок, термически отожженных при температуре $T_a = 450^\circ \text{C}$ в течение 30 мин в вакууме. Пленки имели типичные для алмазоподобных пленок оптические и электрические характеристики: $E_{gT} = 1.1\text{--}1.2 \text{ эВ}$, показатель преломления $\bar{n} = 2.0$, коэффициент экстинкции $\bar{k} < 0.1$ (на длине волны $\lambda = 600 \text{ нм}$), удельное сопротивление при комнатной температуре $\rho \geq 10^6 \text{ Ом}\cdot\text{см}$. Электронограмма от пленок соответствовала кубической структуре (с постоянной решетки 0.357 нм), близкой к алмазной. Наиболее интенсивными были рефлексы, соответствующие алмазной фазе. Остальные рефлексы, запрещенные для алмазной структуры, имели значительно меньшие интенсивности.

Оптические параметры пленок определялись по спектрам отражения $R^*(\lambda)$ и пропускания $T^*(\lambda)$, кото-

рые измерялись на двухлучевом спектрофотометре "Hitachi-330" в области длин волн $350 \leq \lambda \leq 1000$ нм. По величине толщины d_0 , $T^*(\lambda)$ и $R^*(\lambda)$ в приближении "тонкая пленка на прозрачной подложке" рассчитывались спектральные зависимости $\bar{n}(\lambda)$, $\bar{k}(\lambda)$, вещественная $\varepsilon_1 = \bar{n}^2 - \bar{k}^2$ и мнимая $\varepsilon_2 = 2\bar{n}\bar{k}$ части комплексной диэлектрической проницаемости среды.

Температурная зависимость сопротивления пленок измерялась в интервале температур $T = 20-300$ К двухконтактным методом. Контакты из серебра наносились методом термического испарения в вакууме.

Структура пленок исследовалась методом дифракции быстрых электронов на электронном микроскопе ЭМР 125.

Ионная бомбардировка пленок проводилась на ионном ускорителе ИЛУ-3 ионами C^+ с энергией 20 кэВ (проецированный пробег $R_p = 46$ нм, отклонение $\Delta R_p = 15$ нм) в интервале доз $3 \cdot 10^{14} - 3 \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$. Плотность ионного тока не превышала 2 мкА/см 2 . Образцы крепились на водоохлаждаемый держатель.

Оценка оптического поглощения π -кластеров

В настоящее время теоретические оценки оптического поглощения отдельных π -кластеров отсутствуют. В большинстве экспериментальных работ (см., например, [11]) обсуждение результатов ведется в рамках модели зонной структуры аморфного полупроводника. В рамках этой модели зависимость $\alpha(E)$ при известных условиях имеет форму зависимости Тауца — см. (1а) или (1б). В коэффициент B_1 входят квадрат матричного элемента момента $|p|^2$, эффективные массы электрона в валентной зоне и зоне проводимости. Все эти параметры не известны. Кроме того, как отмечалось выше, в рамках этой модели E_{gT} не имеет определенного физического смысла. В работе [2] была рассчитана электронная структура компактных π -кластеров в зависимости от их размера, а в работе [12] приведены спектральные зависимости $J(E)/E$ ($\alpha(E) \propto J(E)/E$ в предположении $|p| = \text{const}$, где $J(E)$ — комбинированная плотность состояний), однако $\alpha(E)$ так и не была рассчитана. Отметим, что

$$J(E) = \int N_c(E')N_v(E' - E)dE', \quad (6)$$

где $N_c(E')$ и $N_v(E')$ — плотность состояний в зоне проводимости и валентной зоне кластера соответственно. Можно оценить оптическое поглощение нанокластера исходя из тех особенностей плотности электронных состояний, которые следуют из расчетов J. Robertson и E.P. O'Reilly [2,12].

1) Суммарная ширина области энергий, в которой распределены состояния π -электронов кластера, составляет 6β .

2) Плотность состояний имеет непрерывный характер по крайней мере для $N > 18$.

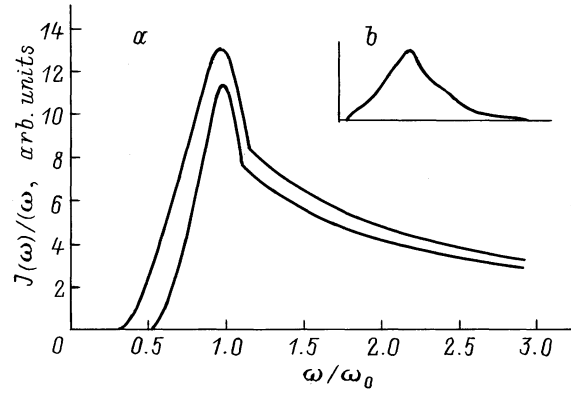


Рис. 1. Смоделированная нами (а) и рассчитанная в работе [12] (б) зависимость $J(\omega)/\omega$.

3) Максимум функции $J(E)$ находится при $E_0 = 2\beta$ и не зависит от размера кластера.

4) $E_g = 2\beta/N^{0.5} = E_0/N^{0.5}$.

Кроме того, будем считать, что для разрешенных переходов $|p| = \text{const}$. Тогда для коэффициента поглощения среды, содержащей один кластер, можно написать

$$\alpha(\omega) = (\pi e^2/m_e c)\varphi(\omega)J(\omega). \quad (7)$$

Здесь $\varphi(\omega)$ — сила осциллятора,

$$\varphi(\omega) = 2g_n\hbar|p|^2/3g_m m_e \omega,$$

g_m и g_n — степень вырождения основного и возбужденного уровней, m_e и e — масса и заряд электрона, ω — циклическая частота падающего света.

Для расчета $\alpha(\omega)$ необходимо знать комбинированную плотность состояний π -электронов $J(\omega)$, общий вид которой изображен на рис. 1, б. Далее мы построим функцию, которая по крайней мере качественно правильно описывает распределение комбинированной плотности состояний π -электронов по энергии и ее зависимость от размера кластера. Разделим зависимость $J(\omega)$ на три участка, каждый из которых будем аппроксимировать своей функцией:

$$\begin{aligned} 1) J_1(\omega) &= J_0 B(\omega - \omega_g)^2 & (\omega_g \leq \omega \leq \omega_1), \\ 2) J_2(\omega) &= J_0 \gamma / [(\omega - \omega_0)^2 + \gamma^2/4] & (\omega_1 < \omega \leq \omega_2), \\ 3) J_3(\omega) &= J_0 [B_2(\omega - 3\omega_0)^2 + a] & (\omega_2 < \omega \leq 3\omega_0). \end{aligned} \quad (8)$$

Из условия непрерывности функции $J(\omega)$ в точках ω_1 и ω_2 можно получить:

$$\begin{aligned} B &= (64/27)\gamma^{-3}; \\ \gamma &= (\omega_0 - \omega_g)/\sqrt{2}; \\ \omega_1 &= (3\omega_0 + \omega_g)/4; \\ B_2 &= 0; \quad a = 3/\gamma; \\ \omega_2 &= \omega_0 + \gamma/2\sqrt{3}. \end{aligned} \quad (9)$$

Таким образом, мы получили функцию комбинированной плотности состояний, которая определяется одним параметром кластера — положением края поглощения ω_g . Значение нормировочного множителя J_0 можно определить из правила сумм:

$$\int_0^{\infty} \alpha(\omega) d\omega = (2\pi^2 e^2 / m_e c) n Z, \quad (10)$$

где n — атомная плотность, Z — число участвующих в процессе поглощения электронов на один атом. В нашем случае $Z = 1$, а n — число атомов углерода в кластере:

$$n = 4N + 2 = 4(\omega_0 / \omega_g)^2 + 2. \quad (11)$$

Тогда для коэффициента поглощения π -кластера в области энергий фотонов $E_g < E < E_1$ можно получить

$$E\alpha(E) = (13.4\pi e^2 h / m_e c) \left[(2E_0^2 / E_g^2 + 1) / I (E_0 - E_g)^3 \right] \times (E - E_g)^2 = B(E - E_g)^2, \quad (12)$$

где

$$I = (1/J_0) \int_{E_g}^{3E_0} [J(E)/E] dE.$$

Проведенные численные расчеты параметра B можно аппроксимировать следующим выражением:

$$B(E_g) [\text{эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}] = 0.5 \cdot 10^{-16} (E_0 / E_g)^{3/2} \quad (E < 3 \text{ эВ}). \quad (13)$$

Предположим теперь, что имеется прямоугольное распределение π -кластеров по E_g . Тогда

$$E\alpha(E) = (N_0 / 2\Delta E_g) \int_{E_{g0} - \Delta E_g}^E B(E_g) (E - E_g)^2 dE_g, \quad (14)$$

где N_0 — концентрация кластеров, E_{g0} — среднее значение E_g , ΔE_g — полуширина распределения. Расчеты показывают, что в области энергий фотонов $E_{g0} - \Delta E_g \leq E \leq E_{g0} + \Delta E_g$ функция $[E \cdot \alpha(E)]^{1/2}$ не может быть аппроксимирована линейной зависимостью. Эта область поглощения аналогична хвосту Урбаха в аморфных полупроводниках. В случае $E > E_{g0} + \Delta E_g$ функция $[E \cdot \alpha(E)]^{1/2}$ в некоторой области энергий описывается линейной функцией типа зависимости Тауца, однако ее параметры также являются функциями полуширины распределения ΔE_g . В случае даже не очень узкого распределения кластеров, когда выполняется условие $\Delta E_g / E_{g0} < 1$, экспериментально измеряемая оптическая ширина Тауца соответствует среднему значению E_{g0} :

$$E\alpha(E) = N_0 B(E_{g0}) (E - E_{g0})^2 \quad (15)$$

для области

$$E_{g0} + \Delta E_g < E < E_1 = (3E_0 + E_{g0})/4. \quad (16)$$

Как и следовало ожидать, параметр B_1 зависимости Тауца (выражение (16)) определяется концентрацией N_0 π -кластеров. Кроме того, B_1 является также функцией E_{g0} . Эта зависимость наиболее существенна в области $E_{g0} \leq 1$ эВ. Однако, как показывают экспериментальные результаты (и не только наши), B_1 слабо зависит от E_{gT} , по крайней мере в интервале $0.4 \leq E_{gT} \leq 1.4$ эВ, хотя, как это следует из формулы (13), $B_1(0.5 \text{ эВ}) = 3B_1(1 \text{ эВ})$. Это существенное противоречие с экспериментом можно преодолеть, если предположить, что по мере увеличения размера π -кластера уменьшение E_g происходит быстрее, чем по закону $(N)^{-0.5}$. Например, зависимость $E_g \propto (N)^{-1}$ приводит к соотношению $B \propto (E_0 / E_g)^{0.7}$, т.е. к ослаблению зависимости от E_g . Последнее предположение, по нашему мнению, вполне разумно. В этом случае для кластеров с $E_g \leq 1$ эВ можно получить

$$E\alpha(E) = 5.2 \cdot 10^{-16} N_0 (E - E_{g0})^2. \quad (17)$$

Это соотношение позволяет оценить концентрацию N_0 π -кластеров в образце и концентрацию N_C атомов углерода, которые входят в состав нанокластеров. Типичные наши образцы имеют $E_{gT} = 1.0 - 1.2$ эВ, $B_1 = 6.2 \cdot 10^4 \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Тогда $N_0 = 1.2 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, $N_C = 2 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, т.е. получаются вполне реальные значения, по крайней мере по порядку величины.

Наконец, линейная зависимость $[E \cdot \alpha(E)]^{1/2}$ от энергии экспериментально наблюдается только в определенной области энергий фотонов. Причем нижняя граница заметно сдвигается в область меньших значений E при уменьшении E_{gT} . Подобное поведение непосредственно вытекает из условия (16).

Таким образом, проведенные оценочные расчеты оптического поглощения π -кластеров хорошо описывают экспериментальные результаты по оптическому поглощению алмазоподобных пленок, а проведенные на их основе оценки концентрации кластеров дают вполне реальные величины.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Структура алмазоподобных пленок весьма чувствительна к внешним воздействиям. При относительно низких температурах отжига, $T_a = 350 - 400^\circ \text{C}$, тонкие пленки кристаллизуются. При этом возникает характерная для них картина электронной дифракции [13,14]. Кристаллизация наблюдается также при облучении пленок электронами при исследовании их в электронографе. Такая структурная неустойчивость пленок проявляется и при их облучении небольшими дозами ионов C^+ . При дозах $\sim 3 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ наблюдается четкая дифракционная картина. По мере увеличения дозы ионов дифракционная картина постепенно размывается, и при

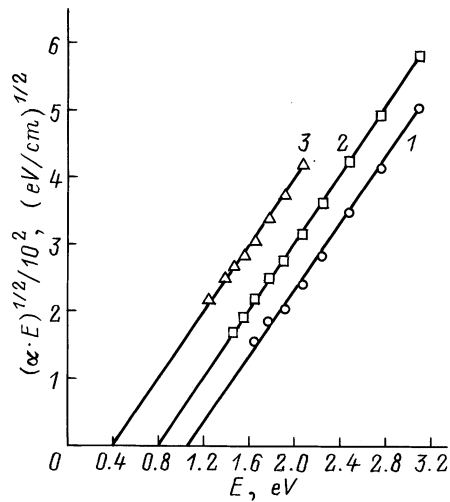


Рис. 2. Зависимость Тауца для исходного образца (1) и образцов, облученных ионами углерода в дозах $D = 3 \cdot 10^{15}$ (2) и $1.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ (3).

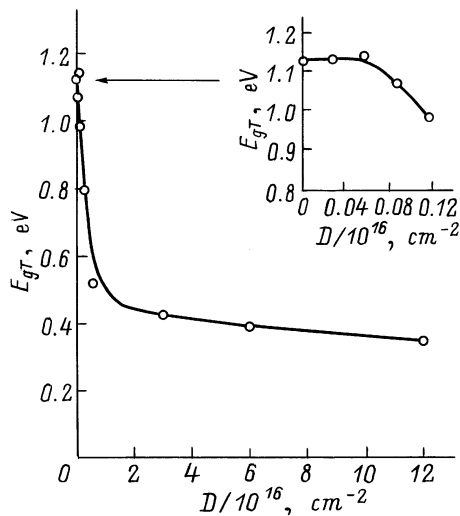


Рис. 3. Зависимость оптической щели Тауца E_{gT} от дозы облучения ионами углерода. На вставке — область малых доз облучения, $D < 10^{15} \text{ см}^{-2}$.

дозах $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2}$ она полностью пропадает, что свидетельствует об аморфизации пленок. Таким образом, наблюдается последовательность структурных изменений, характерных для полупроводниковых материалов со структурой алмаза. Как будет видно далее, эти структурные изменения касаются только "алмазоподобной" матрицы.

На рис. 2 приведены зависимости Тауца для исходного образца и образцов, облученных двумя различными дозами ионов C^+ : $3 \cdot 10^{15}$ и $1.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Видно, что во всем интервале доз наклон зависимостей Тауца $B_1^{1/2}$ не изменяется и имеет такую же величину, что и исходные образцы: $B_1 = 6.2 \cdot 10^4 \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ($B_2 = 2.3$). Это свидетельствует о том, что концентра-

ция π -кластеров при облучении ионами углерода остается постоянной и, согласно выше проведенным оценкам, составляет $\sim (1-2) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 3 приведена дозовая зависимость оптической ширины, что отражает изменение среднего размера π -кластеров. Как видно из рисунка, можно выделить три характерных участка. При дозах $D \leq 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ средний размер π -кластеров не изменяется. В области $6 \cdot 10^{14} \leq D \leq 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ наблюдается быстрое уменьшение E_{gT} от 1.2 до $\sim 0.43 \text{ эВ}$. В области $D > 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ происходит медленное, приблизительно линейное по дозе уменьшение E_{gT} .

Наблюдаемую дозовую зависимость E_{gT} качественно можно объяснить следующим образом. Для этого надо иметь в виду, что исходные пленки представляют собой двухфазную систему, состоящую из π -кластеров (которые в данном случае можно рассматривать как стабильные зародыши термодинамически равновесной графитовой фазы), окруженных метастабильной алмазоподобной фазой. Рост кластеров может идти двумя способами, в зависимости от того, сопряжены ли они с матрицей или их периферийные связи насыщены водородом. В первом случае рост может идти путем спонтанного перехода sp^3 -конфигурации в sp^2 - в приграничной области кластера благодаря повышенной концентрации вакансий. Во втором случае рост может идти путем присоединения атомов углерода из окружающей матрицы к периферийным оборванным связям, возникающим благодаря эффузии водорода. В любом случае необходим некоторый подготовительный этап ($D \leq 10^{14} \text{ см}^{-2}$), чтобы такой процесс роста мог начаться. Кроме того, оба этих процесса лимитированы только скоростью генерации радиационных дефектов и поэтому идут достаточно быстро. Очевидно, что замедление скорости роста связано с тем, что все или подавляющая часть атомов углерода связываются кластерами. Действительно, кластеры с $E_g = 0.43 \text{ эВ}$ содержат ~ 350 атомов углерода, что дает концентрацию $\sim (4-7) \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Это сопоставимо с атомной плотностью алмазоподобных пленок. Поэтому в области $D > 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ увеличение размеров кластеров может идти в основном за счет имплантируемых атомов углерода, т.е. приблизительно пропорционально их дозе.

На рис. 4 приведена зависимость параметра $T_0^{1/4}$ от дозы. Исходные образцы имели очень высокое сопротивление ($R > 10^6 \text{ МОм}$ при $T = 300 \text{ К}$), что не позволило измерить температурную зависимость сопротивления. При дозах $D < 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ сопротивление образцов несколько уменьшается ($R \approx 3 \cdot 10^5 \text{ МОм}$ при $T = 300 \text{ К}$), однако наблюдается большой разброс данных. Поэтому точно определить зависимость $T_0^{1/4}$ от дозы и в этой области было невозможно. При более высоких дозах параметр $T_0^{1/4}$ проявляет сильную дозовую зависимость, причем качественно она похожа на зависимость $E_{gT}(D)$. Это дает основание заключить, что здесь также имеет место проявление размерного эффекта через параметр

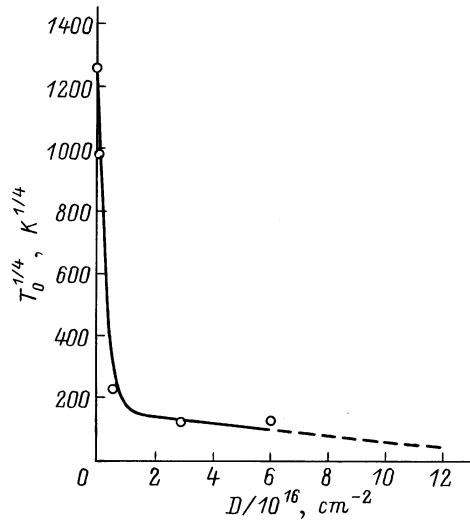


Рис. 4. Зависимость параметра $T_0^{1/4}$ от дозы облучения ионами углерода.

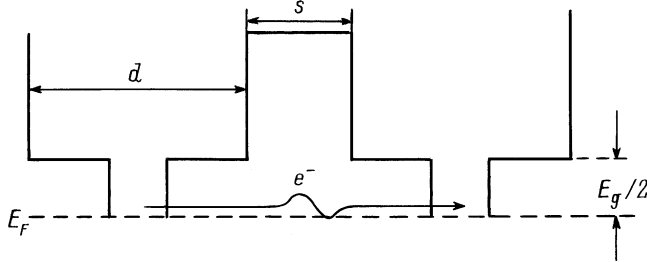


Рис. 5. Модель туннельных барьеров для алмазоподобной пленки.

тунnelирования. В случае алмазоподобных пленок имеются по крайней мере два типа туннельных барьеров (рис. 5): один связан с алмазоподобной матрицей, а второй — с самими нанокластерами. Для прыжков на расстояния $r > d$ можно написать

$$\alpha_* = \alpha_{*1}s/(d + s) + \alpha_{*2}d/(d + s), \quad (18)$$

где α_{*1} и s — параметр тунnelирования и толщина туннельного барьера, образованного алмазоподобной фазой; $\alpha_{*2} = 2\pi(2m_e\Delta E_2)^{1/2}/h = 2\pi(m_2E_g)^{1/2}/h$ — параметр тунnelирования для барьера, образованного нанокластером диаметром d . Выразим E_g через диаметр кластера:

$$d [\text{нм}] \approx (16/n_0\pi)^{1/2}(E_0/E_g) \approx 2.2/E_g [\text{эВ}], \quad (19)$$

где $n_0 \approx 38.2 \text{ нм}^{-2}$ — атомная плотность кластера. Согласно нашему предположению, для кластеров с $E_g \leq 1 \text{ эВ}$ $E_g \propto 1/N$. Для этого случая

$$d [\text{нм}] \approx 2.2/(E_g [\text{эВ}])^{1/2}. \quad (20)$$

Подставляя в (18), получим для параметра тунnelирования α_* :

$$\alpha_* \approx \alpha_{*1}s/(d + s) + 8/(d + s). \quad (21)$$

Из этого выражения видно, что параметр тунnelирования состоит из двух слагаемых: первое слагаемое зависит от дозы через параметры α_{*1} и s , второе слагаемое не зависит от дозы в области малых и средних доз, так как $(d + s) = \text{const}$.

Так же, как и в случае зависимости $E_{gT}(D)$, на зависимости $T_0^{1/4}(D)$ можно выделить три характерные области.

1) Область $D < 6 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$. В этой области, как было установлено выше, размер нанокластеров не изменяется, но происходит аморфизация алмазоподобной матрицы из-за генерации и накопления радиационных дефектов. Возникновение дефектов в области туннельного барьера приводит к уменьшению его высоты, т.е. к уменьшению α_{*1} .

2) Область $6 \cdot 10^{14} < D < 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. В этой области основным процессом является увеличение диаметра нанокластеров за счет поглощения барьерного слоя. Это ведет к уменьшению толщины s барьерного слоя от некоторого начального значения до нуля и к соответствующему уменьшению параметра $T_0^{1/4}$.

3) Область $D > 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. В этой области $s \approx 0$. Из рис. 4 видно, что переход к медленной зависимости происходит при $D \approx 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. При этой дозе можно считать, что $s = 0$, а $E_{gT} = 0.42 \text{ эВ}$, $d = 3.4 \text{ нм}$. Подставляя эти значения в (21), имеем $\alpha_*^{-1} = 0.45 \text{ нм}$, что почти в 3 раза меньше величины, определенной в [6] ($\alpha_*^{-1} = 1.2 \text{ нм}$). Полученные данные позволяют также оценить среднее расстояние между нанокластерами в исходных образцах $s \approx 1.6 \text{ нм}$ и $\alpha_* = 7 \text{ нм}^{-1}$ (если принять $\alpha_{*1} \approx 10 \text{ нм}^{-1}$).

Оценки с использованием выражения (5) показывают, что только изменением параметра тунnelирования α_* нельзя обеспечить наблюдаемое уменьшение параметра T_0 более чем на 3 порядка. Из них следует, что одновременно с уменьшением параметра тунnelирования должна увеличиться по крайней мере на порядок концентрация дефектных кластеров, по которым происходит перенос заряда. Согласно этим оценкам, процесс дефектообразования является доминирующей причиной уменьшения T_0 в области $D > 1.8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Наконец, зависимость $\lg R$ от $T^{-1/4}$ в области $T > 28 \text{ К}$ заметно отклоняется от линейной для образцов, имплантированных $D = 1.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, что свидетельствует об изменении механизма проводимости. Как показывают оценки, для этих образцов нарушается одно из условий проявления механизма прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка:

$$r = (3/8\alpha_*)(T_0/T)^{1/4} > d.$$

Температурная зависимость сопротивления в области $28 < T < 100 \text{ К}$ может быть аппроксимирована экспоненциальным законом с энергией активации $\Delta E \approx 0.03 \text{ эВ}$. Можно предположить [15], что в этой области температур проводимость осуществляется за счет прыжков электронов или дырок по ближайшим

дефектным состояниям, а ΔE является величиной порядка половины ширины зоны состояний, обусловленных дефектами. Зная эту величину, можно оценить концентрацию дефектных состояний, по которым происходит перенос заряда и которая того же порядка, что и концентрация дефектных кластеров:

$$N_{ds} \approx 2N(E_F)\Delta E.$$

Например, для $D = 6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, $N_{ds} \approx 1.4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, что приблизительно на 2 порядка меньше концентрации кластеров в образце. Это свидетельствует о высокой радиационной стойкости π -кластеров.

Заключение

Таким образом, оптические и электрические свойства алмазоподобных пленок проявляют сильную зависимость от дозы облучения ионами углерода, что является следствием размерного эффекта. Установлено, что бомбардировка ионами углерода приводит к определенной последовательности взаимосвязанных структурных изменений матрицы и системы наночастиц, в результате чего подавляющая часть атомов углерода оказывается связанной более стабильными π -кластерами. Процесс дефектообразования в кластерах сдвинут в сторону более высоких доз по сравнению с однородными по структуре материалами. Исходная концентрация π -кластеров, которая, по нашим оценкам, составляет $(1-2) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$, остается постоянной при использованных в работе режимах имплантации. Известная зависимость E_g от размера π -кластера должна быть модифицирована для кластеров с $E_g \leq 1$ эВ. Полученные экспериментальные и теоретические результаты позволили оценить параметры туннелирования для исходных и полностью "графитизированных" образцов ($\alpha_*^{-1} \approx 0.14$ и 0.45 нм соответственно), толщину барьерного слоя между нанокластерами в исходных образцах $s \approx 1.5-2$ нм, которая ранее была неизвестна, и ширину зоны дефектных состояний ~ 0.06 эВ.

Список литературы

- [1] Г.Ф. Качурин, И.Е. Тыщенко, В. Скорупа, Р.А. Янков, К.С. Журавлев, Н.А. Паздников, В.А. Володин, А.К. Гутаковский, А.Ф. Лейер. ФТП, **31**, 730 (1997).
- [2] J. Robertson. Phys. Rev. B, **35**, 2946 (1987).
- [3] A. Frova, A. Selloni. In: *Tetrahedrally-Bonded Amorphous Semiconductors*, ed. by D. Adler, H. Fritzsche (N. Y., Plenum Press, 1985) p. 271.
- [4] D. Dasgupta, F. Damichelis, C.F. Pirri, A. Tagaliaferro. Phys. Rev. B, **43**, 2131 (1991).
- [5] J. Robertson. Progr. Sol. St. Chem., **21**, 199 (1991).
- [6] J.J. Hauser. J. Non-Cryst. Sol., **23**, 21 (1977).
- [7] J.C. Dawson, J. Adkins. J. Phys.: Condens. Matter, **7**, 6297 (1995).
- [8] Н. Мотт, Э. Дэвис. *Электронные процессы в некристаллических веществах* (М., Мир, 1974).

- [9] O. Entin-Wohlman, Y. Gefen, Y. Shapira. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **16**, 1161 (1983).
- [10] И.А. Файзрахманов, И.Б. Хайбуллин. Поверхность, N 5, 88 (1996).
- [11] N. Savvides. J. Appl. Phys., **59**, 4133 (1986).
- [12] J. Robertson. Adv. Phys., **35**, 317 (1986).
- [13] H. Vora, T.J. Moravec. J. Appl. Phys., **52**, 6151 (1981).
- [14] Л.С. Палатник, М.Б. Гусева, В.Г. Бабаев, Н.Ф. Савченко, И.И. Филько. ЖЭТФ, **87**, 914 (1984).
- [15] E.A. Davis. Phil. Mag., **22**, 903 (1970).

Редактор Л.В. Шаронова

The influence of bombardment by carbon ions on nanocluster structure of diamond-like carbon films

I.A. Faizrahmanov, V.V. Bazarov, V.A. Zhikharev, I.B. Khaibullin

Kazan Physical-Technical Institute,
Russian Academy of Sciences,
420029 Kazan, Russia

Abstract The influence of an irradiation by carbon ions with the energy 20 keV on nanocluster structure of diamond-like carbon films has been investigated. It was established, that the electronic properties (optical absorption, low temperature electroconductivity) of films exhibit strong irradiation dose dependence and it is a result of quantum-size effect. The changes of both the optical gap and the activation energy of hopping conductivity are indications of the π -cluster size increase since π -cluster concentration remains constant under the irradiation dose extending from 10^{14} to $1.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$. Process of defect generation in clusters is displaced to the higher dose range unlike that in structures of homogeneous materials. The evaluations were made of optical absorption of π -clusters, their concentration in samples, parameters of tunneling for as-obtained and completely "graphitized" films, thickness of a barrier layer between clusters. The width of the defect band was determined also. It has been shown, that the known dependence of an optical gap of π -clusters on their sizes is to be modified in the case of big clusters ($E_g \leq 1$ eV).