

УДК 539.21:547.31

ПРЕДЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫЙ МНОЖИТЕЛЬ ПРЫЖКОВОЙ ПРОВОДИМОСТИ В РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНКАХ

Е. А. Катаева, А. Д. Божко, С. В. Демишев

Исследована проводимость углеродных пленок, полученных методом разложения паров полиметилфенилсилоксана в плазме стимулированного разряда постоянного тока. Найдено, что в диапазоне температур 80–400 К в электрическом поле E до $5 \cdot 10^4$ В/см для исследованных образцов характерна прыжковая проводимость моттовского типа $\sigma(T) = \sigma_0(T) \exp \left\{ - \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right\}$. Выполненный анализ предэкспоненциального множителя $\sigma_0(T) = \sigma_{00}(T_0)T^\alpha$ позволил установить, что наиболее адекватное описание прыжкового транспорта достигается в модели с экспоненциальной зависимостью плотности локализованных состояний от энергии, для которой $\alpha = -1/2$ и справедливо универсальное соотношение $\ln \sigma_{00} \sim T_0^{1/4}$, выполняющееся в диапазоне, где параметр σ_{00} изменяется на 8 порядков.

Ключевые слова: аморфный углерод, прыжковый транспорт.

1. В исследованиях прыжковой проводимости проблема предэкспоненциального множителя занимает особое место. С точки зрения теории, даже в наиболее подробно изученном случае закона Мотта,

$$\sigma(T) = \sigma_0(T) \exp \left\{ - \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right\}, \quad (1)$$

известные на сегодняшний день модели [1–4] дают существенно различные зависимости параметра $\sigma_0(T)$ как от температуры, так и от характеристик локализованных состояний, между которыми происходят прыжки. Кроме того, следует учитывать, что закон

Учреждение Российской академии наук Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38.

Мотта для проводимости может возникать в двух различных физических ситуациях. Обычно предполагается, что формула (1) соответствует случаю, когда плотность локализованных состояний вблизи уровня Ферми слабо зависит от энергии и можно принять, что $g(E_F) \approx \text{const}$ [1–3]. Однако закон Мотта оказывается справедливым и для сильной экспоненциальной зависимости плотности состояний $g(E) = g_0 \exp\left(-\frac{E}{E_0}\right)$, где E_0 – параметр разупорядочения [4]. В такой ситуации описание прыжковой проводимости может быть получено в рамках концепции транспортного уровня E_t [4, 5], лежащего выше уровня Ферми $E_t > E_F$. При этом оказывается, что из-за резкого роста $g(E)$ с энергией электронам оказывается “выгодно” совершать прыжки в области $E \sim E_t > E_F$, где плотность состояний больше, а проводимость по-прежнему будет иметь моттовский вид (1).

В общем случае предэкспоненциальный множитель $\sigma_0(T)$ можно представить в виде [1–4]:

$$\sigma_0(T) = \sigma_{00}(a, T_0) T^\alpha, \quad (2)$$

где a – радиус локализации и T_0 – характеристическая температура в законе Мотта. В моделях, где $g(E_F) \approx \text{const}$, для σ_{00} справедливо соотношение

$$\sigma_{00}(a, T_0) \sim \frac{T_0^\beta}{a^n}, \quad (3)$$

а для экспоненциальной вблизи уровня Ферми плотности локализованных состояний $g(E) = g_0 \exp\left(-\frac{E}{E_0}\right)$ численный расчет дает [4]:

$$\ln \sigma_{00} \sim T_0^{1/4}, \quad (4)$$

причем в этом случае $\alpha = -1/2$.

Показатели степени α , β и n , полученные различными авторами, в приближении $g(E_F) \approx \text{const}$ заметно отличаются. По Мотту $\sigma_0 \sim e^2 g(E_F) R^2$ [1] (здесь $R \sim a \left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}$ – характерная длина прыжка), что дает $\alpha = -1/2$, $\beta = -1/2$ и $n = 1$. Расчет по теории протекания, выполненный Киркпатриком [1], соответствует значениям $\beta = -\alpha = 0.35$ и $n = 1$. Согласно Шкловскому и Эфросу [2] для волновой функции локализованного состояния вида $\psi(r) \sim e^{-\frac{r}{a}}$ справедливо соотношение $\beta = -\alpha = 0.26 - 0.29$, а для волновой функции $\psi(r) \sim \frac{1}{r} e^{-\frac{r}{a}}$ значения показателей степени составляют $\alpha = -\beta = 0.71 - 0.73$, причем в обоих случаях $n = 3$. Если исходить из скейлинговой модели, где проводимость зависит от длины прыжка как $\sigma \sim \left(\frac{e^2}{\hbar R}\right) \exp\left(-\frac{R}{a}\right)$ [3], то следует ожидать значений $\alpha = -\beta = 1/4$ и $n = 1$.

Таким образом, анализ предэкспоненциального множителя потенциально позволяет получить информацию о структуре волновой функции локализованного состояния, о распределении плотности состояний, и осуществить выбор наиболее адекватной модели прыжкового транспорта, соответствующего случаю закона Мотта (1). Однако при анализе экспериментов по прыжковой проводимости физическая проблематика предэкспоненциального множителя как правило игнорируется, а обработка данных проводится с экспоненциальной точностью в пренебрежении температурной зависимостью $\sigma_0(T)$. Более того, в литературе встречается точка зрения [6], согласно которой разумная оценка $\sigma_0(T)$ из первых принципов в случае аморфных материалов принципиально невозможна. В результате, в настоящее время отсутствует как систематическая информация о $\sigma_0(T)$ в неупорядоченных системах, так и сравнение предэкспоненциального множителя с различными моделями. Данная работа направлена на экспериментальное изучение этой проблемы.

2. В качестве объекта исследования были выбраны гидрогенизированные разупорядоченные углеродные пленки, полученные методом разложения паров полиметилфенилсилоксана $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ в плазме стимулированного разряда постоянного тока (ток плазмы 1–4 А, напряжение 150 В). Пленки толщиной 0.8–1.1 мкм осаждались на ситалловые подложки, на которых предварительно формировался алюминиевый подслои толщиной около 1 мкм. Для управления энергией осаждения пленок на подложкодержатель подавался высокочастотный (1.76 МГц) потенциал. Изменяя его амплитуду, можно было управлять величиной возникающего при этом постоянного отрицательного потенциала смещения U_0 на подложке. Исследованные в настоящей работе образцы разупорядоченных углеродных пленок выращивались в диапазоне энергий осаждения, соответствующих изменению потенциала смещения U_0 от –100 В до –1400 В, энергия осаждения зависит от потенциала смещения как $E = kU_0$. Процесс осаждения пленок детально описан в работе [7], природа возникновения постоянного смещения в методе плазменного осаждения подробно обсуждается в [8]. По данным Оже-спектроскопии концентрация кислорода и кремния в пленках составляет около 5–8 и 7–9 ат. % соответственно, что примерно совпадает с их концентрацией в исходном кремнийорганическом полимере.

Структура полученных образцов контролировалась методом рамановской спектроскопии с помощью спектрометра Jobin Yvon LabRAM HR-800 с использованием 632.8 нм линии He-Ne лазера в диапазоне 800–1800 cm^{-1} .

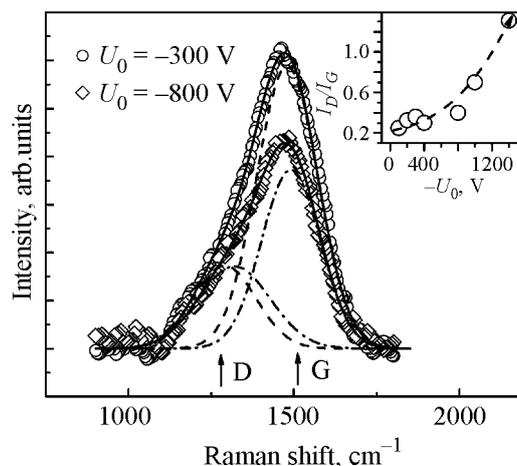


Рис. 1: Рамановские спектры разупорядоченных углеродных пленок, полученных при различных значениях напряжения смещения. Разложение неоднородно-уширенного пика на компоненты D и G показано пунктирными ($U_0 = -300$ В) и штрихпунктирными ($U_0 = -800$ В) линиями. На вставке приведено отношение интенсивностей компонент в зависимости от энергии осаждения.

Из рис. 1 видно, что спектры рамановского рассеяния полученных образцов имеют вид, характерный для аморфного углерода, что свидетельствует о высокой степени разупорядоченности полученного материала. Неоднородно-уширенный рамановский пик представим в виде суперпозиции двух спектральных компонент D и G (рис. 1), причем с увеличением абсолютной величины U_0 наблюдается рост отношения их интенсивностей I_D/I_G . Поскольку пик D принято связывать с графитовой фазой [8], то такое поведение свидетельствует об увеличении ее концентрации в образцах при возрастании энергии осаждения [9].

Синтезированные пленки отличались высоким удельным сопротивлением, поэтому исследование электропроводности проводилось двухконтактным способом в конденсаторной геометрии. Доступ к нижнему электроду, в качестве которого использовался алюминиевый подслой, осуществлялся формированием ступеньки при осаждении пленок. Верхний контакт площадью $(0.4 - 3) \cdot 10^{-3}$ см² изготавливался из серебряной пасты, наносимой непосредственно на углеродную пленку. После нанесения контактов, для улучшения их стабильности при термоциклировании в широком диапазоне температур, образцы подвергались термической обработке при температуре 450 К в течение 10 минут в атмосфере аргона.

Измерения проводимости пленок были выполнены в диапазоне температур 80–400 К в электрическом поле E до $5 \cdot 10^4$ В/см.

Для получения дополнительной информации о механизмах токопереноса исследовалась зависимость проводимости пленок от частоты при $T = 300$ К в интервале $20 - 10^6$ Гц. Эти эксперименты проводились на образцах с той же геометрией контактов с помощью прецизионного LCR моста HP 4284A.

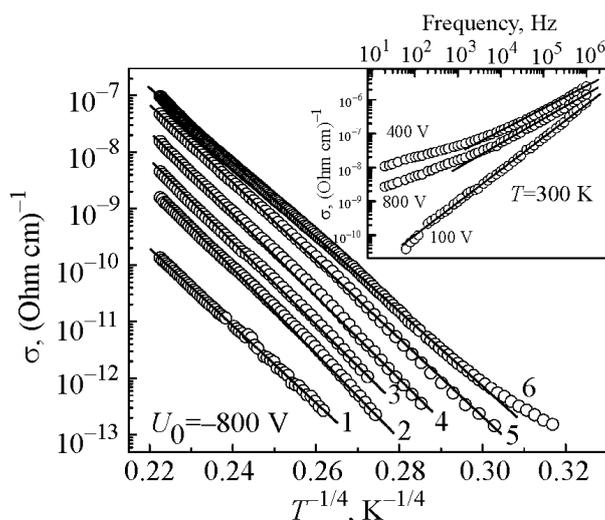


Рис. 2: Проводимость образца неупорядоченного углерода, осажденного при $U_0 = -800$ В для различных значений напряженности электрического поля ((1) 10^4 В/см, (2) $3 \cdot 10^4$ В/см, (3) $5 \cdot 10^4$ В/см, (4) 10^5 В/см, (5) $2 \cdot 10^5$ В/см, (6) $3 \cdot 10^5$ В/см). На вставке представлены частотные зависимости проводимости при комнатной температуре для образцов, синтезированных при различных значениях напряжения смещения U_0 .

3. Типичные данные по температурным зависимостям проводимости $\sigma(T)$ приведены на рис. 2. Видно, что в координатах $\lg \sigma = f(T^{1/4})$ наблюдаются отчетливые линейные участки, соответствующие закону Мотта. Следует отметить, что в “экспоненциальном приближении” $\sigma_0(T) = \text{const}$ изменение электрического поля E приводит к изменению как предэкспоненциального множителя, так и параметра T_0 . Отметим, что известная в теории примесной проводимости нелинейность $\sigma_0(T)$, обусловленная разной вероятностью прыжков по полю и против поля, дающаяся фактором $\text{sh}(eRE/kT)/E$ [1], не позволяет объяснить наблюдаемую зависимость проводимости от электрического поля. Поэтому в образцах разупорядоченных углеродных пленок варьирование E , по видимому, индуцирует изменение положения уровня Ферми в полосе локализованных

состояний и, как следствие, изменение параметров $g(E_F)$ и a , от которых зависят, в свою очередь, T_0 и $\sigma_0(T)$.

Представления о прыжковом характере проводимости в исследуемых образцах подтверждается результатами измерений на переменном токе. Зависимости проводимости пленок от частоты f при комнатной температуре (вставка на рис. 2), характеризуются наличием протяженных линейных участков в двойных логарифмических координатах, для которых $\sigma \sim f^s$, где $s < 1$. Такое поведение характерно для прыжковой проводимости в неупорядоченных материалах [1, 3]. Показатель степени s в исследуемых образцах лежит в интервале 0.6–0.95, что является типичным для прыжкового токопереноса [1, 3].

4. Таким образом, анализ температурных и частотных зависимостей $\sigma(T, f)$ приводит к выводу о том, что проводимость в разупорядоченных углеродных пленках имеет прыжковый характер. Более того, этот объект является весьма удобным для исследования проблемы предэкспоненциального множителя, поскольку помимо получения различных образцов при разных напряжениях смещения U_0 , для каждого образца можно дополнительно исследовать влияние электрического поля E на параметры прыжкового транспорта.

Полученная в данной работе совокупность данных $\sigma(T, U_0, E)$ анализировалась следующим образом. Для каждого образца (U_0) и значения поля (E) поочередно выбирались значения α (формула (2)), соответствующие той или иной теоретической модели. После этого для определения σ_{00} и $T_0^{1/4}$ использовалась аппроксимация экспериментальных данных методом Левенберга–Марквардта с помощью формул (1) и (2). Ошибка в определении указанных параметров не превышала 10–15%.

Найденные значения σ_{00} для всей области параметров U_0 и E_0 представлены на рис. 3 в координатах $\ln \sigma_{00} \sim T_0^{1/4}$. Обращает на себя внимание, что при изменении T_0 в ~ 16 раз, величина σ_{00} изменяется на 8 порядков (рис. 3). Видно, что как для $\alpha < 0$ (рис. 3(a)), так и для $\alpha > 0$ (рис. 3(b)) в “первом приближении” справедлива формула (4) и $\ln \sigma_{00} \sim T_0^{1/4}$ независимо от величины α . Интересно, что данные, полученные на разных образцах (разные значения U_0) при различных напряженностях электрического поля, хорошо коррелируют между собой (см. рис. 3(c), где показан результат обработки данных для $\alpha = -1/2$, соответствующего модели [4]).

Таким образом, экспериментальные данные рис. 3 указывают на то, что предэкспоненциальный множитель прыжковой проводимости в исследуемых пленках может быть описан в модели [4], предполагающей экспоненциальную зависимость плотности состо-

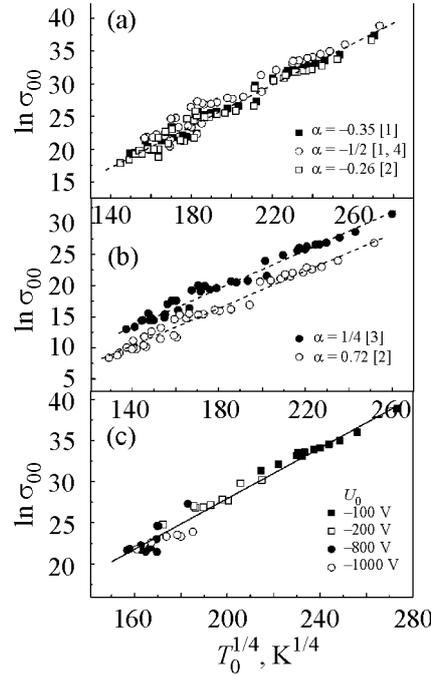


Рис. 3: Зависимость параметра $\ln \sigma_{00}$ от $T_0^{1/4}$: (a) модели с $\alpha < 0$ [1, 2, 4]; (b) модели с $\alpha > 0$ [2, 3]; (c) модель [4] с $\alpha = -1/2$ (подробности в тексте).

ний от энергии. Рассмотрим теперь вопрос о том, можно ли получить наблюдаемые зависимости в моделях [1–3], где $g(E_F) \approx \text{const}$. При изменении положения уровня Ферми в полосе локализованных состояний может меняться как плотность состояний, так и радиус локализации. Поскольку для закона Мотта $T_0 \sim \frac{1}{a^3 g(E_F)}$ [1–3], то и a , и $g(E_F)$ должны изменяться согласованно, с тем, чтобы обеспечить наблюдаемую зависимость $\ln \sigma_{00} = f(T_0^{1/4})$.

Оценки с помощью формулы (3) показывают, что при изменении $T_0^{1/4}$ в интервале от $T_0^{1/4} = 140 \text{ K}^{1/4}$ до $T_0^{1/4} = 280 \text{ K}^{1/4}$ (рис. 3) радиус локализации должен уменьшаться в $\sim 10^{10}$ раз при $n = 1$ и в $\sim 10^4$ раз при $n = 3$. Одновременно должен произойти рост плотности состояний в $\sim 10^{25}$ раз для $n = 1$ и $\sim 10^6$ раз для $n = 3$. Такая возможность представляется нам абсолютно невероятной. Кроме того, требуемое в модели $g(E_F) \approx \text{const}$ одновременное *уменьшение* радиуса локализации и *возрастание* плотности состояний не характерно для большинства неупорядоченных систем.

5. В заключение, основываясь на анализе предэкспоненциального множителя в законе Мотта для прыжковой проводимости, мы показали, что для образцов разупорядоченных углеродных пленок наиболее адекватной является модель [4], с экспонен-

циальной зависимостью плотности состояний от энергии $g(E) \sim E \exp\left(-\frac{E}{E_0}\right)$, для которой характерна зависимость вида $\ln \sigma_{00} \sim T_0^{1/4}$. Таким образом, именно предэкспоненциальный множитель позволяет экспериментально различить режимы прыжковой проводимости, формально описываемые одним и тем же законом Мотта.

Работа выполнена при поддержке ФЦП “Научные и научно-педагогические кадры инновационной России”.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline* (New York, Oxford University Press, 1979).
- [2] Б. И. Шкловский и А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников* (Наука, Москва, 1979).
- [3] И. П. Звягин, *Кинетические явления в неупорядоченных полупроводниках* (МГУ, Москва, 1984).
- [4] C. Godet, *Journal of Non-Crystalline Solids* **299-302**, 333 (2002).
- [5] C. Godet, *Phys. Stat. Sol. (b)* **231**, 499 (2002).
- [6] С. В. Демишев, А. А. Пронин, В. В. Глушков и др., *Письма в ЖЭТФ* **78**(8), 984 (2003).
- [7] B. F. Dorfman, in: *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, ed. by H. S. Nalwa, vol. 1: *Surfaces and Interface Phenomena* (Acad. Press, San Diego, 2001), p. 447.
- [8] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R* **37**, 129 (2002).
- [9] A. D. Bozhko, E. A. Kataeva, T. V. Ishchenko, et al., *Fullerens, Nanotubes and Carbon Nanostructures* **16**, 430 (2008).

Поступила в редакцию 14 октября 2010 г.