

ОБНАРУЖЕНИЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ В СВЕРХТОНКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ В ВИДИМОЙ И ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТЯХ СПЕКТРА

*А. П. Болтаев**, *Н. А. Пенин*, *А. О. Погосов*, *Ф. А. Пудонин***

*Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 17 октября 2002 г.

В работе исследовались фотоэлектрические явления в островковых металлических пленках. Измерения электропроводимости и фотопроводимости проводились на островковых пленках Ti, W, FeNi и др., которые выращивались методом ВЧ-распыления в аргоне. Эффект фотопроводимости наблюдался в металлических пленках, сопротивление которых изменялось с температурой по активационному закону $\rho \propto \exp(T_0/T)^{0.5}$. Этот закон интерпретируется в рамках модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в области кулоновской квазищели. Фотопроводимость в металлических пленках обнаружена в видимой и ближней ИК-областях спектра. Обсуждаются механизмы фотопроводимости в островковой металлической пленке.

PACS: 73.22.-f, 73.61.-g

1. ВВЕДЕНИЕ

Начало исследований структуры и физических свойств сверхтонких металлических пленок, толщиной менее 2–3 нм, относится к концу 50-х годов прошлого века, когда методами термического испарения были получены первые металлические пленки [1]. Новый этап в исследовании таких структур обусловлен интересом к системам пониженной размерности (квантовым ямам, точкам, проволокам) и успехам в развитии технологии изготовления различных наноструктур и методов их исследования. Интерес к тонким островковым металлическим пленкам связан как с обнаружением излучения в таких структурах во внешнем электрическом поле [2], так и с созданием и исследованием нового класса материалов — нанокompозитов [3], частным случаем которых и являются тонкие островковые пленки. Протекание тока в таких неупорядоченных системах определяется туннелированием электронов из одних локализованных состояний в другие, что приводит к активационной зависимости электрического сопро-

тивления

$$R(T) = R_0 \exp(T_0/T)^n,$$

где T — температура, R_0 , T_0 и n — величины, определяемые параметрами неупорядоченной системы, взаимодействием электронов и размерностью системы. Согласно Мотту [4], $n = 1/(d + 1)$, где d — размерность системы, хотя, как было показано Эфросом и Шкловским [5], $n = 1/2$ для любой размерности. Экспериментально в тонких неупорядоченных пленках различных материалов были обнаружены зависимости сопротивления, соответствующие как закону Мотта, так и Эфроса–Шкловского. Однако в ряде работ было обнаружено, что $n = 0.75$, что не согласуется с существующими теоретическими представлениями [6]. Причины возникновения подобной зависимости до сих пор не выяснены. Так, величина R_0 в общем случае может и не быть постоянной, а зависеть от температуры $R_0 = bT^m$, где b и m — константы, а сами прыжки с островка на островок могут носить коррелированный характер. Таким образом, в настоящее время нет единой точки зрения на механизм протекания электрического тока в тонких островковых металлических пленках. Фотопроводимость в островковых металлических пленках не исследовалась. В данной работе проведены исследо-

*E-mail: boltaev@sci.lebedev.ru

**E-mail: pudonin@sci.lebedev.ru

вания проводимости и обнаруженной впервые фотопроводимости тонких пленок Ti, W, FeNi, Co. С помощью туннельной микроскопии проведены исследования морфологии поверхности изучаемых структур.

2. ТЕХНОЛОГИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЯ

Тонкие пленки Ti, W, FeNi и др. выращивались методом ВЧ-распыления в аргоне. Начальный вакуум в напылительной системе был не хуже 10^{-6} мбар, давление аргона $7 \cdot 10^{-4}$ мбар. Перед напылением были определены скорости осаждения данных материалов, которые для всех выращиваемых металлов лежали в диапазоне 0.4–0.5 Å/с. Ввиду неизменности скоростей осаждения в течение технологического процесса, напыление пленок заданной толщины контролировалось по времени. В качестве подложек использовались кремний КЭФ-4.5 и ситал. Температура подложек во время осаждения пленок не превышала 80 °С. Все пленки одного металла выращивались в единых технологических условиях. После напыления каждой из металлических структур они закрывались тонким слоем диэлектрика (Al_2O_3 , $d = 8$ Å) или полупроводника (ZnTe , SiC , $d = 8$ Å). Толщина металлических пленок варьировалась от 5 до 100 Å, причем большее количество образцов было приготовлено в области малых толщин (5–15 Å).

Для измерения проводимости и фотопроводимости полученных структур изготавливались мезоструктуры шириной 0.5–1.5 мм и длиной 2–3.5 мм. Омические контакты создавались путем нанесения индия на поверхность металлической пленки. Измерение сопротивления пленок проводилось в режиме постоянного напряжения на линейном участке вольт-амперной характеристики образцов в области температур от 77 до 300 К. Фотопроводимость измерялась при комнатной и азотной температурах в области длин волн падающего излучения от 0.5 до 2 мкм. Освещение структур осуществлялось через монохроматор МДР-2, в качестве источника излучения использовалась ленточная лампа накаливания. Свет модулировался с частотой $f = 2 \cdot 10^{-2}$ Гц (период $T = 50$ с).

При изучении фотоэлектрических свойств металлических пленок нами были проведены исследования топографии полученных структур методом атомно-силовой микроскопии, проведены измерения удельного поверхностного сопротивления металлических пленок в зависимости от температуры и из-

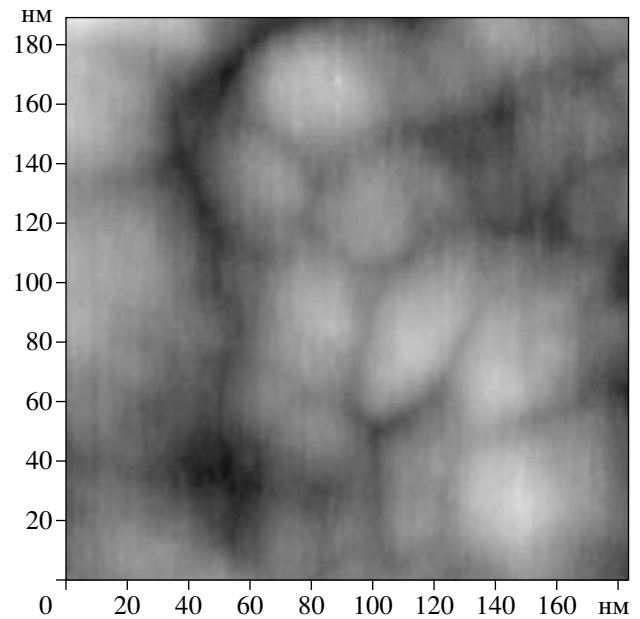


Рис. 1. Изображение поверхности пленки вольфрама толщиной 6.3 Å, нанесенной на диэлектрическую подложку

мерен спектр фотопроводимости металлических пленок, нанесенных на диэлектрическую подложку.

На рис. 1 представлено типичное изображение поверхности пленки вольфрама толщиной 6.3 Å, нанесенной на диэлектрическую подложку. Видно, что пленка имеет островковый характер с размером островков около 150 Å, причем островки отстоят друг от друга в среднем на расстояние около 15 Å. При исследовании образцов с пленкой другого состава, но такой же толщины получаются похожие изображения, различающиеся только размером островков. При увеличении толщины пленки островки постепенно сливаются, а при толщине металлических слоев порядка 20 Å пленка становится сплошной.

Зависимость удельного поверхностного сопротивления вольфрамовой пленки на диэлектрической подложке от температуры представлена на рис. 2 для шести структур с различной толщиной металлических пленок ($d = 6.3, 7.9, 9.8, 11, 19, 100$ Å). На рис. 3 представлена зависимость поверхностного сопротивления от толщины пленки при температуре 77 К. Зависимости удельных поверхностных сопротивлений пленок на основе Ti и FeNi практически мало отличаются от представленных на рис. 2 и 3 зависимостей удельного сопротивления вольфрама. Как видно на рис. 2 и 3, сопротивление вольфрамовой пленки на диэлектрической подложке с изме-

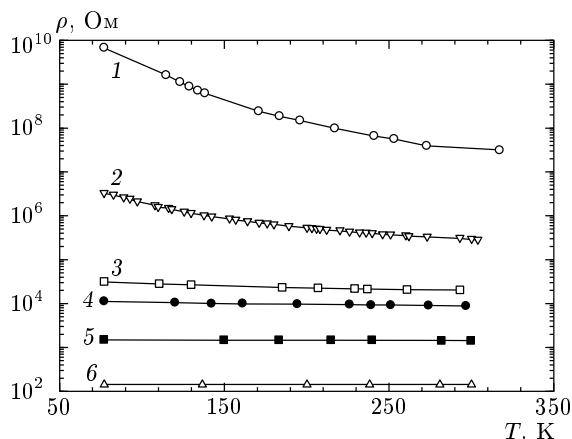


Рис. 2. Зависимость удельного поверхностного сопротивления вольфрамовой пленки от температуры для шести структур с различной толщиной металлических пленок (1 – 6.3 Å, 2 – 7.9 Å, 3 – 9.8 Å, 4 – 11 Å, 5 – 19 Å, 6 – 100 Å)

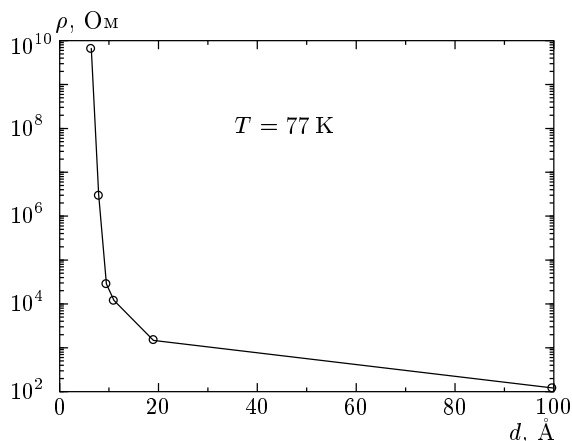


Рис. 3. Зависимость удельного поверхностного сопротивления от толщины пленки при температуре 77 К

нением толщины пленки в три раза (от 6 до 20 Å) изменяется на семь порядков. С увеличением температуры сопротивление пленок уменьшается. При толщине металлической пленки от 19 до 100 Å сопротивление пленки не зависит от температуры в измеряемом диапазоне температур.

Также были проведены измерения времени отклика тока через образец на ступеньку напряжения, приложенного к образцу. При поступлении на контакты образца с металлической пленкой толщиной $d = 6.3$ Å ступеньки напряжения временная зависимость изменения тока через образец имела экспоненциальный характер. Эта зависимость аппроксимиро-

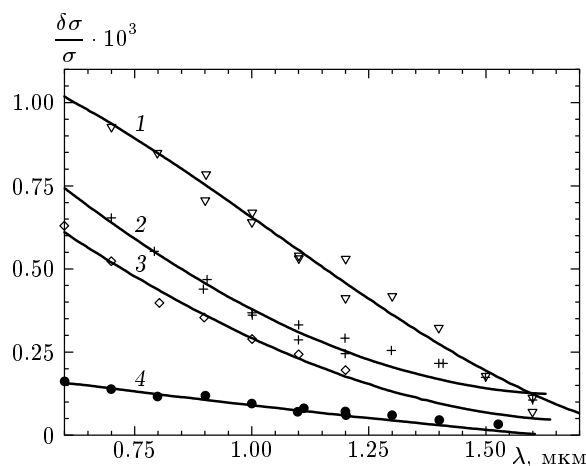


Рис. 4. Спектры относительной фотопроводимости вольфрамовых пленок различной толщины (1 – 6.5 Å, 2 – 8 Å, 3 – 9.5 Å, 4 – 11 Å)

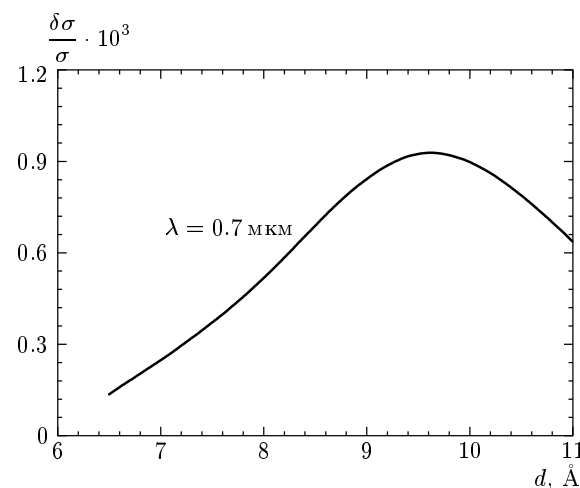


Рис. 5. Зависимость относительной фотопроводимости от толщины металлической пленки при $\lambda = 0.7$ мкм

валась суммой двух экспонент с разными характерными временами ($\tau \sim 10^{-2}$ с и $\tau \sim 10$ с). С увеличением толщины пленки быстрая составляющая времени изменения тока при подаче на образец ступеньки напряжения уменьшалась, а медленная составляющая времени изменения тока остается практически без изменения. Следует отметить, что ток, обусловленный быстрым механизмом, был примерно в десять раз больше тока, связанного с медленным механизмом.

На рис. 4 представлен приведенный по интенсивности падающего излучения спектр относительной фотопроводимости вольфрамовой пленки, нанесен-

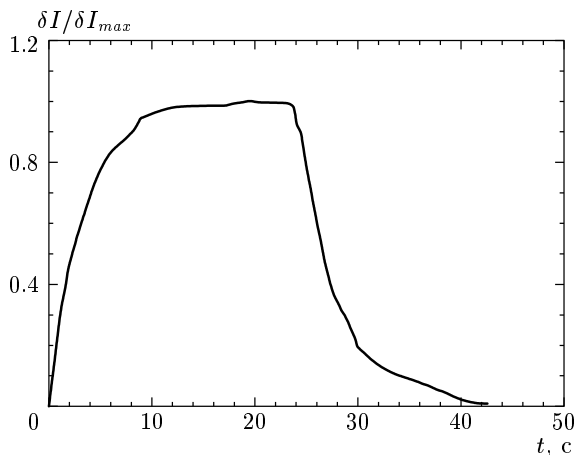


Рис. 6. Изменение фототока через образец при поступлении на пленку импульса света длительностью 25 с

ной на диэлектрическую подложку; на этом рисунке $\delta\sigma$ — изменение проводимости пленки, приведенное к интенсивности света, падающего на образец, σ — проводимость пленки в отсутствие света. Спектр измерен в области длин волн от 0.5 до 2 мкм при температуре 77 К на четырех образцах с различной толщиной металлических пленок ($d = 6.5, 8, 9.5, 11 \text{ \AA}$). Измерение фотопроводимости пленки осуществлялось на линейном участке зависимости фотопроводимости пленки от величины интенсивности света. На рис. 5 представлена зависимость приведенной относительной фотопроводимости от толщины металлической пленки на длине волны падающего на образец света $\lambda = 0.7 \text{ мкм}$. На рис. 4 и 5 видно, что с увеличением длины волны величина относительной фотопроводимости уменьшается плавно, а при изменении толщины пленки зависимость относительной фотопроводимости имеет максимум при толщине металлического слоя около 9 \AA .

На рис. 6 представлено приведенное изменение фототока через образец при подаче на пленку импульса света длительностью 25 с; на этом рисунке δI — величина изменения тока через образец в данный момент времени под действием света, δI_{max} — максимальное изменение тока под действием света. На рис. 6 видно, что время нарастания и убывания фототока одинаково и примерно равно 10 с.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изображение поверхности вольфрамовой пленки толщиной $d = 6.3 \text{ \AA}$, нанесенной на диэлектри-

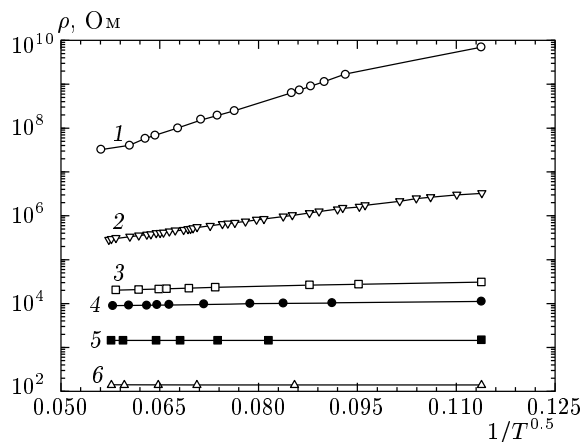


Рис. 7. Логарифмическая зависимость сопротивления серии металлических пленок как функция $T^{-0.5}$ (1 — 6.3 \AA , 2 — 7.9 \AA , 3 — 9.8 \AA , 4 — 11 \AA , 5 — 19 \AA , 6 — 100 \AA)

ческую подложку, представлено на рис. 1. Для демонстрации структуры поверхности пленки этот образец выбран не случайно. Именно при указанной толщине вольфрамовой пленки, нанесенной на диэлектрическую подложку, пленка начинает проводить электрический ток (см. рис. 3). При меньшей толщине пленки электрический ток через пленку не наблюдается, а при увеличении толщины пленок их сопротивление резко уменьшается. Как видно на рис. 1, пленка является островковой. По проведенным оценкам средний радиус островков (мы предполагаем, что островки имеют форму окружности) равен $r = 150\text{--}160 \text{ \AA}$, а число островков на единицу площади равно $N = 7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ и доля поверхности подложки, занятая металлическими островками, равна $\Theta_c = N\pi r^2 = 0.47\text{--}0.57$. Таким образом, в металлических пленках толщиной 6.3 \AA с $\Theta_c = 0.47\text{--}0.57$ наблюдается порог протекания электропроводимости и возникает бесконечный кластер, что хорошо согласуется с величиной порога протекания континуальной задачи теории протекания для двумерного случая ($\Theta_c = 0.5$) [5].

Измеренные зависимости удельного поверхностного сопротивления металлических пленок от температуры образцов, представленные на рис. 2 и 3, коренным образом отличаются (на много порядков величины больше) от аналогичных зависимостей для массивных металлических образцов. Сопротивление металлических пленок толщиной $d = 6.3, 7.9, 9.48 \text{ \AA}$ изменяется с температурой по активационному закону $\rho \propto \exp(T_0/T)^{0.5}$ (см. рис. 7). Этот закон интерпретируется в рамках модели прыжковой про-

проводимости с переменной длиной прыжка в области кулоновской квазищели [5]. В металлических пленках возможна прыжковая проводимость двух типов. Проводимость первого типа связана с туннелированием электронов из одного металлического островка на другой с участием фононов. Проводимость второго типа связана с переходом электронов, находящихся на уровне Ферми, из металлического островка на ловушки, всегда присутствующие в защитном (полупроводниковом или диэлектрическом) слое. Из ловушек электроны могут туннелировать на другой металлический островок. Эти ловушки могут находиться на поверхности или внутри тонкого защитного слоя, покрывающего металлический островок и отделяющего его от соседнего металлического островка. Различить эти два механизма протекания тока в островковых металлических пленках возможно по измерению времени отклика тока через образец на ступеньку напряжения, приложенного к образцу. В случае туннелирования электронов непосредственно из одного металлического островка на другой время отклика тока на ступеньку напряжения должно быть меньше по сравнению с переходом электронов между металлическими островками через ловушки. Как показали измерения, представленные в предыдущем разделе, время отклика тока в образце на ступеньку напряжения характеризуется двумя временами (малым и большим), а величина тока, обусловленная малыми временами, намного больше, чем ток, связанный с медленными процессами. Очевидно, что быстрая составляющая изменения тока определяется прыжками электронов непосредственно между металлическими островками, а медленная — прыжками с промежуточным захватом электронов на ловушки, и, следовательно, механизм протекания тока через островковые металлические пленки в основном определяется прыжками электронов между металлическими островками.

При толщине металлических пленок больше 10 \AA металлические островки увеличиваются в размере и образуют сплошную пленку. Однако толщина пленки остается много меньше длины свободного пробега электронов при их рассеянии на фононах. В пленках электроны проводимости рассеиваются на ее границах, на дефектах и неоднородностях пленки, и поэтому длина свободного пробега электронов в пленке слабо зависит от температуры, из-за чего в пленках толщиной до 100 \AA наблюдается слабая зависимость их сопротивления от температуры.

При воздействии на металлическую пленку электромагнитного излучения проводимость пленки изменяется. Как и в случае проводимости, механизмы

фотопроводимости могут быть связаны с непосредственным прыжком электронов из одного металлического островка в другой с поглощением кванта света или благодаря переходу электрона из металлического островка на ловушку с поглощением кванта света и последующему переходу электрона из ловушки на другой металлический островок. Зависимости фотопроводимости от длины волны падающего излучения и временная характеристика изменения фотопроводимости при воздействии на металлическую пленку импульса излучения представлены на рис. 4, 5 и 6. Основные особенности эффекта фотопроводимости в тонких металлических пленках следующие.

1) Величина фотопроводимости уменьшается с увеличением длины волны электромагнитного излучения. Эта закономерность наблюдается на всех измеренных образцах (рис. 4).

2) С увеличением толщины металлической пленки абсолютная величина фотопроводимости пленки увеличивается. Однако относительная величина фотопроводимости имеет максимум и при увеличении толщины пленки уменьшается (рис. 5).

3) Время нарастания и спада фототока при воздействии на металлическую пленку импульса электромагнитного излучения одинаковое и примерно равно 10 с .

Представленные выше особенности, характеризующие фотопроводимость в тонких металлических пленках, позволяют предположить, что фотоэлектрические явления в этих пленках не связаны непосредственно с туннелированием электронов из одного металлического островка на другой. Такой вывод следует из сравнения времени отклика фотопроводимости на импульс излучения, который на три порядка больше времени отклика тока в пленке на ступеньку напряжения.

Очевидно, в данном случае фотопроводимость связана с переходом электронов из металлических островков на ловушки с поглощением кванта света. Затем электроны переходят из ловушек на другие металлические островки. Эти ловушки могут находиться на поверхности тонкого окисного или диэлектрического слоя, покрывающего металлический островок и отделяющего его от соседнего металлического островка, или в самом диэлектрическом слое. Диэлектрические слои между металлическими островками являются некристаллическими, а такие вещества имеют в запрещенной зоне разрешенные состояния, причем плотность состояний в зависимости от энергии резко возрастает от середины запрещенной зоны диэлектрика к зоне проводимости и валентной зоне [4]. Под воздействием излу-

чения электроны, находящиеся на ловушках вблизи уровня Ферми или в металлических островках, возбуждаются на более высокие состояния в запрещенной зоне диэлектрика, где плотность состояний ловушек намного выше, чем их плотность состояний вблизи уровня Ферми. Поэтому вероятность захвата электронов на ловушки возрастает с увеличением энергии кванта света, и, следовательно, проводимость металлической пленки должна увеличиться с ростом энергии поглощенного кванта света. Именно такой характер зависимости фотопроводимости от длины волны падающего света наблюдается экспериментально (рис. 4).

Как видно на рис. 5, относительная величина фотопроводимости металлической пленки в зависимости от толщины пленки имеет максимальное значение при толщине $d = 9\text{--}10 \text{ \AA}$. Этот факт является дополнительным свидетельством существования в металлических пленках прыжковой проводимости неравновесных электронов по локализованным состояниям двух типов. На рис. 5 представлена зависимость фотопроводимости, отнесенной к общей проводимости металлической пленки, связанной с туннелированием электронов как непосредственно между металлическими островками, так и через ловушки. С изменением толщины пленки, пока пленка имеет островковый характер, число островков и число диэлектрических прослоек изменяются пропорционально с изменением толщины пленки. С другой стороны, увеличение толщины пленки приводит к росту квантового выхода и, следовательно, увеличению относительной фотопроводимости. При дальнейшем увеличении толщины пленки металлические островки растут, образуя сплошную пленку, и проводимость, связанная с переходом электронов между металлическими островками, резко увеличивается по сравнению с переходом электронов на ловушки. Этим объясняется убывание относительной фотопроводимости с увеличением толщины пленки и подтверждается существование двух типов прыжковой проводимости в тонких металлических пленках.

4. ВЫВОДЫ

В работе проведены исследования фотопроводимости и впервые обнаружен фотоэлектрический эффект в сверхтонких островковых металлических пленках. Исследования проводились в пленках Ti, W, FeNi и др., которые выращивались методом ВЧ-распыления в аргоне. Показано, что эти металлические пленки островковые и их сопротивления изменяются с температурой по активационному

закону $\rho \propto \exp(T_0/T)^{0.5}$. Этот закон интерпретируется в рамках модели прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка в области кулоновской квазищели, причем показано, что возможны прыжки электронов непосредственно между металлическими островками с участием фононов и возможны прыжки электронов между металлическими островками с промежуточным прыжком на ловушки в диэлектрическом слое, разделяющем островки. Фотопроводимость в таких пленках наблюдалась в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Для выяснения механизма фотопроводимости предложены две модели фотопроводимости в островковых металлических пленках. Показано, что фотопроводимость в видимой и ближней ИК-областях спектра связана с переходом электронов из металлических островков на ловушки с поглощением квантов света. Затем электроны переходят из ловушек на другие металлические островки. Эти ловушки могут находиться на поверхности тонкого окисного или диэлектрического слоя, покрывающего металлический островок и отделяющего его от соседнего металлического островка, или в самом диэлектрическом слое.

Авторы выражают благодарность Н. Н. Сибельдину за многочисленные консультации и полезные советы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и в рамках Межотраслевой научно-технической программы России «Физика твердотельных наноструктур».

ЛИТЕРАТУРА

1. L. I. Maissel and R. Glang, *Handbook of thin Film Technology*, McGraw Hill Company, New York (1970), с. 38.
2. R. D. Fedorovich, A. G. Naumovets, and P. M. Tomchuk, *J. Phys.: Condens. Matter* **11**, 9955 (1999).
3. V. M. Shalaev, *Phys. Rep.* **272**, 61 (1996).
4. Н. Мотт, Э. Дэвис, *Электронные процессы в некристаллических веществах*, Мир, Москва (1982), с. 237.
5. Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос, *Электронные свойства легированных полупроводников*, Наука, Москва (1979), с. 288.
6. N. Markovic, C. Christiansen, D. E. Grupp, A. M. Mack, G. Martinez-Arizala, and A. M. Goldman, *Phys. Rev. B* **62**, 2195 (2000).