

В. А. ДОРОСИНЕЦ, А. Г. ЗАХАРОВ, Н. М. ЛАНЧУК, М. Г. ЛУКАШЕВИЧ,  
Н. А. ПОКЛОНСКИЙ, А. Р. ЧЕЛЯДИНСКИЙ, В. Ю. ЯВИД, А. М. ЯНЧЕНКО

## ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ФИЗИКА И ТЕХНОЛОГИЯ

### ВВЕДЕНИЕ

Физика полупроводников является научной основой твердотельной электроники, которая базируется прежде всего на кремнии. В микро- и оптоэлектронике широко используются германий, другие элементарные полупроводники и многокомпонентные полупроводниковые соединения. Ежегодно в мире выращивается более 9 тыс. т высококачественных высокочистых полупроводниковых монокристаллов. Поскольку сам процесс производства изделий микроэлектроники является источником загрязнений кристалла примесями и структурными дефектами, то введение в технологический процесс операций очистки критических зон приборов является не менее важным, чем создание сверхчистых материалов. Изучение примесно-дефектного взаимодействия, управление этим процессом с целью обеспечения требуемых параметров полупроводниковых структур и приборов на их основе является актуальной задачей физики и техники полупроводников. Одним из перспективных методов очистки является введение в расплав примесей, являющихся эффективными внутренними геттерами. К их числу применительно к кремнию и германию могут быть отнесены лантанонды.

Развитие современных технологий производства изделий электронной техники требует изучения новых перспективных материалов, разработки технологий модификации их свойств и, в частности, углеродных материалов от алмаза до графита. Поскольку в настоящее время отсутствует полное понимание механизмов проводимости углерода в различных промежуточных модификациях, изменение его структуры при введении немагнитных или магнитных примесей может стать важным инструментом при изучении его структурирования, целенаправленного управления электрофизическими свойствами углеродных материалов. Электропроводность таких систем в значительной степени определяется не только свойствами углеродной матрицы, но и структурой прослоек между наноструктурированными кластерами, поскольку эти прослойки обычно сильно разупорядочены и могут быть переменного состава.

## 1. ПРИМЕСНО-ДЕФЕКТНАЯ ИНЖЕНЕРИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

### 1.1. КРЕМНИЙ

Необходимость исследования собственных дефектов междоузельного типа в кремнии определяется тем, что в радиационной физике сложилось представление, что основными дефектами являются дефекты вакансионного типа. Вместе с тем

объяснение некоторых явлений (природа остаточных нарушений, аномалии в диффузии внедренных примесей) требовали существования междоузельных дефектов. Основным же дефектом в кремнии, облученном тяжелыми частицами, представлялась дивакансия. Концентрации парамагнитных центров Si-P6, Si-B3, Si-A5, Si-O2, идентифицированных как междоузельные комплексы, были на два-три порядка ниже концентраций дивакансий. Для изучения радиационных дефектов в имплантированном кремнии нами разработан метод двухкристального рентгеновского спектрометра с параллельным расположением кристалл-монохроматора и исследуемого образца. Метод позволил изучать процессы накопления радиационных дефектов и их отжига [1-7]. При изучении междоузельных дефектов нами [8] использовалось известное явление Воткинса - вытеснение примесей III группы из узлов решетки кремния междоузельными атомами кремния. Предполагалось, что если в облученном кремнии существуют в заметных концентрациях устойчивые междоузельные комплексы и при отжиге будут освобождать междоузельные атомы кремния, то последние должны вытеснять из узлов решетки примеси замещения. Это явление может легко регистрироваться рентгенодифракционным методом по изменению периода решетки кристалла. Кремний, легированный бором, имеет период решетки меньше, чем нелегированный. Это является результатом несовпадения ковалентных радиусов атомов бора (0,08 нм) и атомов решетки кремния (0,12 нм). При вытеснении бора из узлов в междоузлия период решетки увеличивается. По величине периода решетки кремния рассчитывается концентрация бора в узлах и соответственно вытесненного из узлов.

Для изучения процесса замещения использовались кристаллы кремния, сильно легированные бором (Si:B) с удельным сопротивлением 0,005 Ом·см. Кристаллы облучались различными ионами:  $B^+$ ,  $N^+$ ,  $Si^+$ ,  $P^+$ . Установлено, что непосредственно при имплантации из узлов вытесняется незначительная доля бора, и причиной этого является высокий уровень ионизации. В кристаллах кремния, сильно легированных бором и облученных ионами  $B^+$  либо  $Si^+$ , дефекты находились в положительном зарядовом состоянии. Концентрации дырок в исходных образцах приблизительно равны концентрации введенных дефектов. Соответственно стадии вытеснения бора совпадают со стадиями отжига междоузельных дефектов в положительном зарядовом состоянии: Si-P6 и Si-B3. В кристаллах Si:B, облученных ионами  $P^+$ , дефекты находились в нейтральном зарядовом состоянии вследствие того, что значительная доля фосфора (порядка 70 %) находилась в узлах решетки уже при имплантации. В результате имела место компенсация зарядов, и стадии вытеснения бора совпадают с температурами отжига парамагнитных центров в нейтральном зарядовом состоянии Si-A5 и Si-O2. Подтверждением того, что различия в температурах отжига междоузельных дефектов обусловлены только их зарядовыми состояниями, явился эксперимент по изучению вытеснения бора в Si:B, облученных ионами  $Si^+$ , в процессе изохронного отжига с одновременной подсветкой низкоэнергетичными электронами (10 кэВ). При плотности тока электронного пучка  $2 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$  на этих образцах наблюдались такие же стадии отжига междоузельных дефектов, как и в случае ионов  $P^+$ . Перезарядка дефектов при этом осуществлялась путем захвата центрами Si-P6 и Si-B3 неравновесных электронов с переходом в состояния Si-A5 и Si-O2 соответственно.

Из наших экспериментов следовало, что при изохронном отжиге междоузельные комплексы Si-P6 в большинстве перестраиваются в комплексы Si-B3, и это со-

гласуется с данными ЭПР. Но в нейтральном зарядовом состоянии, по нашим данным, дефекты Si-A5 при отжиге преимущественно разрушаются с освобождением междоузельных атомов кремния. Высокотемпературные междоузельные комплексы Si-B3 (Si-O2) образуются не только в результате перестройки из Si-P6, но и непосредственно при облучении.

Для перевода внедренных примесей в узлы решетки и устранения радиационных дефектов необходима термообработка имплантированных структур. Наиболее интересным явлением, сопровождающим активацию примесей является обратный процесс, обусловленный эффектом Воткинса. Воткинс наблюдал эффект замещения при температуре 4,2 К, позже этот эффект фиксировался при более низких температурах: 1,6 и 0,5 К. Встал вопрос об атермической миграции междоузельного атома в решетке. Наиболее признанной моделью атермической миграции является модель Бургуэна. По этой модели междоузельный атом перемещается из тетраэдрического междоузлия в гексагональное и так далее при смене его зарядового состояния. Близкой этой модели является модель движения гантельной междоузельной конфигурации при смене ее зарядового состояния, разработанная А. Герасимовым с сотрудниками. Но эти и другие известные модели не описывают все экспериментальные факты. Нами было показано [9], что при термообработке имплантированного кремния при температурах отжига междоузельных комплексов (500 °С) вытесняются примеси не только III группы, как было установлено ранее, но и примеси IV и V групп. Интенсивность процесса замещения атомов бора снижается при введении в слой дополнительных примесей германия и углерода. Это обусловлено тем, что эти примеси сами являются ловушками для междоузельных атомов кремния через механизм Воткинса. Создание неравновесных носителей заряда путем облучения имплантированных структур кремния низкоэнергетичными электронами не увеличивает эффективность процесса замещения при термообработке, как того требует модель Бургуэна, а подавляет его. Исследования показали, что эффективность процесса замещения определяется соотношением ковалентных радиусов атомов примесей и атома решетки. Следовательно, атермическая миграция междоузельного атома кремния в кристалле кремния обусловлена его направленным движением в поле упругих деформаций, создаваемых атомом примеси. Это движение на атомном уровне можно представить следующим образом. Атомы решетки, смещенные из равновесных положений в первой координационной сфере относительно атома замещения и во все меньшей степени в последующих сферах (затухание), поляризуются, т. е. на каждом из них образуется электрический диполь. Под влиянием диполя смещенного атома решетки на междоузельном атоме кремния наводится индуцированный дипольный момент. В результате диполь-дипольного взаимодействия междоузельный атом кремния притягивается к поляризованному атому решетки. Поскольку величина дипольного момента на смещенных атомах решетки круто нарастает к источнику деформации, то междоузельный атом кремния движется к атому замещения.

Уже первые исследования диффузии внедренных примесей показали, что коэффициенты диффузии бора и фосфора существенно отличаются от собственных значений, т. е. в отсутствие избыточных радиационных дефектов. Аномально большие значения коэффициентов диффузии внедренных бора и фосфора связывали при быстрых отжигах с избыточными вакансиями, поскольку было принято считать, что основные радиационные дефекты имеют вакансионную природу. С

избыточными вакансиями связывались и аномально низкие коэффициенты диффузии бора при термоотжиге в печи. Некоторые авторы полагали, что радиационные дефекты не влияют на диффузию бора и фосфора. Ускоренная диффузия определяется, по их мнению, расположением внедряемых примесей преимущественно в быстром междоузельном канале диффузии и наблюдается до установления равновесного распределения примесей по узлам и междоузлиям. Нами выполнены комплексные исследования диффузии бора и фосфора в имплантированном кремнии с целью определения механизмов аномальной диффузии и разработки путей управления этим процессом. Ускоренная диффузия электрически активных примесей является одним из препятствий на пути освоения субмикронных технологий микроэлектроники.

В [10–12] исследовано воздействие радиационных дефектов на диффузию имплантированных бора и фосфора; концентрации дефектов в слое варьировались путем дополнительного облучения ионами  $Si^+$ , изучена диффузия бора и фосфора в слоях кремния, предварительно легированных примесью IV группы германия или углерода. Установлены следующие особенности: эффективный коэффициент диффузии имплантированного фосфора значительно (при температуре 900 °C в 1000 раз) превышает собственное значение. Аномальная диффузия имеет место только при ограниченных длительностях отжига. С увеличением длительности термообработки коэффициент диффузии имплантированного фосфора стремится к собственному значению. Коэффициент диффузии имплантированного фосфора не зависит от температуры лампового отжига. В процессе отжига происходит сдвиг максимума распределения фосфора к поверхности. Этот эффект отсутствует в слоях, предварительно легированных германием или углеродом. В этих слоях коэффициент диффузии фосфора на порядок ниже, чем в контрольных образцах.

Из экспериментально установленного факта независимости коэффициента диффузии фосфора от температуры следует, что аномальная диффузия идет по комплексу атома фосфора с дефектом. Анализ показывает, что для этого комплекса энергия активации диффузии равна энергии активации отжига (развала) комплекса. Результаты диффузии фосфора в слоях кремния с примесями IV группы, которые являются ловушками для междоузельных атомов кремния, говорят в пользу комплекса в виде пары: атом фосфора–междоузельный атом кремния (PI). Комплекс образуется при попадании атомов фосфора и кремния в одно междоузлие. Атомы фосфора и кремния не связаны между собой химической ковалентной связью. Связь определяется только потенциальным рельефом кристалла. Для этой пары энергетический барьер миграции меньше, чем для отдельного атома фосфора. Это определяет ее более высокую подвижность, а значит, и более высокое значение коэффициента диффузии фосфора в паре по сравнению с изолированным атомом фосфора. Когда пара PI получает энергию выше барьера, она может прыгать в соседнее междоузлие как целое либо атомы фосфора и кремния прыгают в разные междоузлия (разрушение комплекса). Пары образуются в заметных концентрациях до тех пор, пока существует избыточная концентрация междоузельных атомов кремния. С их отжигом концентрация пар PI уменьшается, и коэффициент диффузии стремится к собственному значению.

Аналогичные исследования были выполнены и по диффузии имплантированного бора в кремнии. При ламповом отжиге при 1050 °C длительностью 7 с коэффициент диффузии бора в 10 раз превышает собственное значение. С увеличени-

ем длительности лампового отжига коэффициент диффузии уменьшается и при длительностях более 17 с становится ниже собственного значения, т. е. величины в отсутствие избыточных точечных дефектов. При увеличении длительности термоотжига в печи до 1 ч коэффициент диффузии стремится к собственному значению. Увеличение концентрации радиационных дефектов в имплантированном слое путем облучения ионами  $Si^+$  приводит к росту коэффициента диффузии бора при ламповом отжиге. Этот эффект хорошо проявляется в образцах, облученных низкими дозами ионов  $B^+$  ( $6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ ). При больших дозах ионов бора ( $3,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ ) дополнительное облучение ионами  $Si^+$  не приводит к росту коэффициента диффузии примеси. Однако только с ростом дозы ионов  $B^+$  от  $6 \cdot 10^{13}$  до  $3,7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  коэффициент диффузии бора возрастает в 10 раз.

При термоотжиге в печи длительностью 15 мин коэффициент диффузии бора имеет аномально низкие значения. Дополнительное облучение ионами  $Si^+$  приводит к росту коэффициента диффузии бора. Это доказывает, что наблюдаемые аномально низкие значения коэффициента диффузии имплантированного бора в кремнии при термоотжиге в печи не могут быть обусловлены взаимодействием примеси с остаточными дефектами. Выполненные исследования диффузии бора в слоях кремния, легированных примесями IV группы (германий, углерод), которые являются ловушками для междоузельных атомов кремния, показали, что ускоренная диффузия бора при быстром термическом отжиге обусловлена перераспределением его в «быстрый» междоузельный канал диффузии через эффект Воткинса. С течением времени концентрация избыточных междоузельных атомов кремния истощается, и атомы бора захватываются на избыточные вакансии как на ловушки, и коэффициент диффузии бора падает ниже собственного значения. Состояние преимущественного расположения бора в узлах решетки за счет захвата на избыточные вакансии живет достаточно долго. Только при длительностях отжига порядка 1 ч распределение бора по узлам и междоузлиям устанавливается равновесным, и коэффициент диффузии стремится к собственному значению.

Выполненные рентгенодифракционные исследования упругих напряжений в ионно-легированных структурах кремния показали, что напряжения несоответствия особенно велики в структурах кремния, легированных бором, в силу значительного несовпадения ковалентных радиусов атомов бора и кремния. Дополнительная имплантация в слои атомов германия при соответствующем выборе энергий и доз ионов  $B^+$  и  $Ge^+$  позволяет компенсировать упругие напряжения несоответствия. Это предотвращает изгиб пластин кремния, а также снижает концентрацию дислокаций в легированных слоях кремния, что подтверждено данными электронной микроскопии.

## 1.2. ГЕРМАНИЙ

Как отмечалось, лантаноиды могут являться эффективными геттерами в германии. В работах [13–16] исследовано влияние различных лантаноидов (неодим, гольмий, гадолиний), введенных, как предложено в [17], на оптические рекомбинационные свойства германия. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов германия измерялись при  $T = 4,2 \text{ К}$  в диапазоне  $0,45\text{--}0,75 \text{ эВ}$  с разрешением не хуже  $0,5 \text{ МэВ}$ . В спектрах ФЛ кристаллов германия, легированных атомами неодима и фосфора ( $Ge \langle Nd, P \rangle$ ), наблюдаются полосы излучения свободного экситона (FE), электронно-дырочной жидкости (ЕНЛ), обусловленные процессами излучательной

рекомбинации с испусканием характеристических ТА, LA и LO фононов. При энергии 0,739 эВ была зарегистрирована узкая бесфононная линия излучения экситонов, связанных на донорах фосфора ( $BE(P)_{NP}$ ). Новых полос излучения, связанных с присутствием неодима, в спектральном диапазоне 0,45–0,75 эВ обнаружено не было.

Известно, что в совершенных кристаллах германия излучательная рекомбинация неравновесных носителей при  $T = 4,2$  К протекает с участием свободных экситонов и электронно-дырочной жидкости. Для формирования электронно-дырочной жидкости кристаллы должны содержать малое количество примесей с глубокими уровнями и дефектов структуры. Так, например, при введении радиационных дефектов облучением малыми дозами высокоэнергетических частиц электронно-дырочная жидкость не образуется. Поскольку исходными компонентами жидкости являются свободные экситоны, а их концентрация зависит от наличия центров с глубокими уровнями, в том числе рекомбинационно-активных, то критерием совершенства материала может служить соотношение интенсивностей излучения электронно-дырочной жидкости и свободных экситонов. Характерной особенностью спектров ФЛ исследованных кристаллов является рост интенсивности излучения электронно-дырочной жидкости  $I(EHL)_{LA}$  при увеличении содержания неодима в расплаве германия. Величина отношения  $I(EHL)_{LA}$  к интенсивности свободного экситона изменяется в 27 раз при увеличении содержания неодима от  $0,3 \cdot 10^{-3}$  мас.% до  $6,0 \cdot 10^{-3}$  мас.%, тогда как абсолютная интенсивность излучения свободных экситонов возрастает не более чем в 2 раза. Таким образом, результаты исследования спектров низкотемпературной ФЛ указывают на то, что введение неодима в расплав германия приводит к уменьшению содержания рекомбинационно-активных центров в выращенных кристаллах [13].

Анализ температурных зависимостей стационарной фотопроводимости и фотомагнитного эффекта позволяет разделить процессы прилипания и рекомбинации и, следовательно, получить информацию о параметрах и энергетическом положении уровней в запрещенной зоне. Добавка редкоземельных элементов (РЗЭ) в расплав приводит к росту времени жизни неосновных носителей заряда (дырок)  $\tau_p$  более чем на порядок и к снижению коэффициента прилипания  $K = \tau_n/\tau_p$  в 4 раза при 77 К, что однозначно свидетельствует о снижении концентрации центров рекомбинации в кристаллах германия с добавкой неодима [13, 17].

Учет многоуровневого характера процессов рекомбинации и прилипания показал, что вне зависимости от того, были ли выращены кристаллы в присутствии неодима или без него, в запрещенной зоне расположено по крайней мере два рекомбинационных уровня:  $E_v + 0,30 \pm 0,02$  эВ,  $E_v + 0,13 \pm 0,02$  эВ и уровень прилипания  $E_v + 0,25 \pm 0,02$  эВ. Для всех трех рекомбинационно-активных дефектов сечения захвата дырок значительно превосходят сечения захвата электронов, что обычно характерно для отрицательно заряженных центров. Таким образом, сравнительный анализ [13] процессов излучательной и безызлучательной рекомбинации в германии, выращенном из расплава с добавкой неодима и без нее, однозначно свидетельствует об эффективном снижении содержания в монокристаллах  $Ge<Nd, P>$  рекомбинационно-активных фоновых технологических примесей.

Анализ процессов радиационного дефектообразования в кристаллах германия, легированных фосфором в присутствии редкоземельного элемента неодима и без него показал, что наличие неодима в  $n$ -Ge приводит к изменению энтальпии

на 0,03–0,04 эВ и более чем шестикратному возрастанию энтропии ионизации основного радиационного дефекта (РД) – комплекса с уровнем, расположенным вблизи  $E_c - 0,20$  эВ [14, 15].

Изменение энтропии ионизации при изменении зарядового состояния РД прежде всего обусловлено колебательной энтропией центра. Хорошо известно, что введение в германий некоторых электрически неактивных примесей, например из II и IV групп Периодической системы, существенно изменяет как процессы радиационного дефектообразования, так и свойства отдельных РД, например энергетическое положение уровней в запрещенной зоне. Появление таких особенностей согласуется с представлениями о возникновении упругих деформаций в кристаллической решетке, обусловленных введением примесных атомов, значительно отличающихся по своим размерам от атомов германия. Так как в состав исследуемого комплекса входит вакансия, то большая величина энтропии указывает на то, что соседние к ней атомы, включая в себя атом фосфора, смещаются к вакансии, так что каждый из них удаляется от ближайших соседей, и его связь с ними ослабляется. В свою очередь существенному ослаблению связи атома фосфора с вакансией способствует присутствие рядом с ним атома редкоземельного элемента.

Исследование  $Ge\langle Nd, P \rangle$  методом ионной вторичной масс-спектрометрии показало, что содержание атомов неодима в кристаллах не превышало  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Очевидно, что в такой концентрации гомогенно распределенные по кристаллу атомы РЗЭ не могут создать заметную деформацию решетки. Поэтому естественно предположить, что атомы неодима располагаются непосредственно вблизи фосфора. Из анализа профилей распределения электрически активного фосфора вдоль образующей слитков  $Ge\langle Nd, P \rangle$ , выращенных при идентичных условиях перемешивания, для данной примеси установлены численные значения равновесного коэффициента распределения  $K_0 = (3,9 \pm 1,6) \cdot 10^{-2}$  и коэффициента диффузии в расплаве германия  $D = (1,58 \pm 0,15) \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ . Низкие значения  $D$  (а следовательно, и  $K_0$ ) по сравнению с кристаллами, не содержащими РЗЭ, обусловлены не миграцией изолированных атомов фосфора в расплаве, а диффузией имеющих значительно большие размеры молекул ортофосфата неодима с последующей активацией фосфора на границе раздела твердой и жидкой фаз. При этом атомы неодима в кристалле германия могут располагаться в непосредственной близости от атомов фосфора.

Таким образом, примесные атомы РЗЭ в германии, не проявляя электрической активности, вызывают локальную деформацию решетки вокруг образующихся в процессе облучения точечных радиационных дефектов, что определяющим образом влияет на их микроскопические параметры – энтальпию и энтропию ионизации.

### 1.3. ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ $A_2B_6$

При использовании твердых растворов на основе  $A_2B_6$  в тонкопленочном исполнении (с толщиной не более 1 мкм) возникает проблема существования электрически активных неоднородностей в пленках, возникающих как в процессе получения твердых растворов, так и за счет промежуточных технологических операций при изготовлении разного рода структур. К числу таких электрически актив-

ных дефектов относятся, в первую очередь, границы зерен в поликристаллах, а также дислокации и их скопления, преципитаты и т. д. в моно- и поликристаллах. Немалую роль в электрофизике таких систем могут также играть размерные эффекты и границы раздела между слоями различных материалов. Именно эти неоднородности и играют определяющую роль в электронных и фотоэлектронных процессах и, как следствие, в рабочих параметрах оптоэлектронных устройств.

Как было обнаружено [18–21], электрические и фотоэлектрические свойства тонких поликристаллических пленок на основе соединений твердых растворов  $\text{CdS}-\text{CdSe}$  весьма чувствительны к воздействию на них водородной плазмы. В первую очередь это касается резкого (на 4–6 порядков) роста темновой проводимости (рис. 1), а также увеличения фотоответа. При этом существует четкая зависимость от стехиометрического состава пленок. Наблюдались также особенности в их вольт-амперных характеристиках, заключающиеся в появлении нелинейностей при «уменьшении» расстояния между контактами.

Наблюдаемые изменения свойств пленок  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  под воздействием обработки в атомарном водороде могут быть объяснены следующими двумя главными причинами. Во-первых, введенный в материал водород может приводить к изменению потенциального рельефа вследствие пассивации электрически активных центров (оборванных связей), присутствующих на границах зерен. Во-вторых, наблюдаемое изменение свойств может быть приписано химическим реакциям с участием введенных атомов водорода. Можно предположить, что водород вытесняет атомы серы из узлов решетки, образуя комплексы  $\text{H}_2\text{S}$  и приводя тем самым к увеличению плотности незанятых атомами серы узлов. Последние образуют в  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  донороподобные состояния, что приводит к увеличению темновой проводимости. Увеличение проводимости пленок  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  в нашем случае после воздействия водорода обусловлено, по всей видимости, обоими вышеуказанными механизмами.

Предложенный выше подход к объяснению свойств пленок  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  позволяет также объяснить влияние границ зерен на проводимость образцов пирамидальной формы, в частности, причины принципиального различия проводимости наименьшего (размером 5 мкм) и больших (более 10 мкм) образцов. Немонотонное поведение вольт-амперных характеристик и большой разброс значений проводимости для различных образцов размером 5 мкм могут быть объяснены следующим образом.

В случае использования образцов с расстоянием между контактами, сопоставимым с размером зерен, в зазоре может находиться как монокристаллический, так и содержащий границу зерен участок пленки, что должно экспериментально проявляться в сильном различии сопротивлений от образца к образцу вследствие различия числа зерен, попадающих в зазор между контактами. В то же время образцы, для которых расстояние между контактами намного превышает средний размер зерен, представляют собой очень сложную, однако вме-

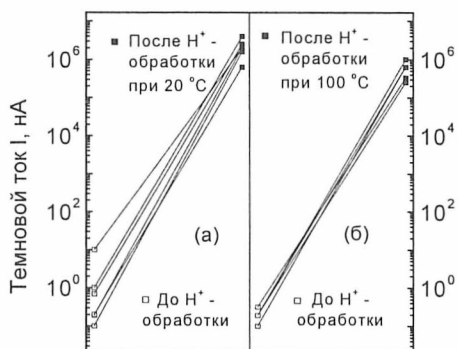


Рис. 1. Темновой ток до (слева) и после (справа) гидрогенизации при 20 и 100 °С



сте с тем макроскопически более однородную систему, включающую в себя токовые пути как вдоль, так и поперек межзеренных границ. Поэтому проводимость таких систем существенно слабее зависит от их размеров.

## 2. АЛМАЗ

### 2.1. ЭПР АЗОТА В СИНТЕТИЧЕСКОМ И ПРИРОДНОМ АЛМАЗЕ

Полупроводниковая электроника предъявляет особые требования к однородности синтетических алмазов, являющихся перспективным материалом эмиссионной электроники. Синтетические же алмазы, как правило, получают поликристаллическими, и азот в парамагнитной форме является наиболее распространенной в них примесью. В [22] с целью изучения особенностей распределения азота в объеме кристаллитов и на их границах методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследовались синтетические алмазы. Регистрация спектров ЭПР проводилась как в фазе с модуляцией магнитного поля  $\varphi = 0^\circ$  (синфазный сигнал), так и при  $\varphi = 90^\circ$  (квадратурный сигнал) [23]. Это позволяло раздельно регистрировать парамагнитные центры с временами релаксации меньше  $10^{-5}$  с (при  $\varphi = 0^\circ$ ) и центры с временами релаксации больше  $10^{-5}$  с (при  $\varphi = 90^\circ$ ).

В синтетических алмазах наблюдался сигнал ЭПР, представляющий собой суперпозицию линий (рис. 2, а): триплета, обусловленного одиночными атомами азота, замещающими углерод в решетке алмаза (С-центр,  $g = 2,0024$ ), и линии с  $g$ -фактором близким по значению к  $g$ -фактору центрального компонента С-центра. Кроме того, в нескольких образцах на расстоянии порядка  $\pm 1,5$  мТл от центральной (рис. 2, в) присутствовали дополнительные линии. У части синтетических алмазов регистрировали сигналы ЭПР с шириной линии  $\Delta H \geq 80$  мТл (рис. 2, в) от парамагнитных центров металлов-катализаторов (Fe, Ni), которые использовались при синтезе всех исследованных образцов алмаза.

Как видно из рис. 2, а, крайние линии азотного триплета искажены. Подобное искажение сигнала ЭПР характерно для образцов, обладающих структурной и/или ориентационной неупорядоченностью [24]. Ориентационная неупорядоченность присуща «идеальным» поликристаллам. Однако исследуемые образцы синтетического алмаза по данным оптических измерений имеют блочную структуру, т. е. состоят из конечного числа кристаллитов, и поэтому не являются «идеальными» поликристаллами. Следовательно, в образцах возможно существование лишь структурной неупорядоченности. Но наличие парамагнитных центров с большими временами релаксации ( $> 10^{-4}$  с) даже в алмазных порошках [25] (выращенных по сходной технологии) говорит о структурном совершенстве объема кристаллитов. На рис. 2, б приведен спектр ЭПР (при  $\varphi = 90^\circ$ ) замещающего азота в «совершенной» матрице алмаза. Заметим, что регистрация сигнала ЭПР при фазе модуляции магнитного поля  $\varphi = 90^\circ$  возможна только для центров с большими временами релаксации. Поэтому наблюдаемое искажение сателлитов азотного триплета (см. рис. 2, а и 2, б) может объясняться вкладом в спектр ЭПР центров парамагнитного примесного азота, находящихся вблизи границ раздела кристаллитов.

Как известно, границы раздела и области, к ним прилегающие, характеризуются повышенной концентрацией дефектов, в том числе и точечных (с обязательным

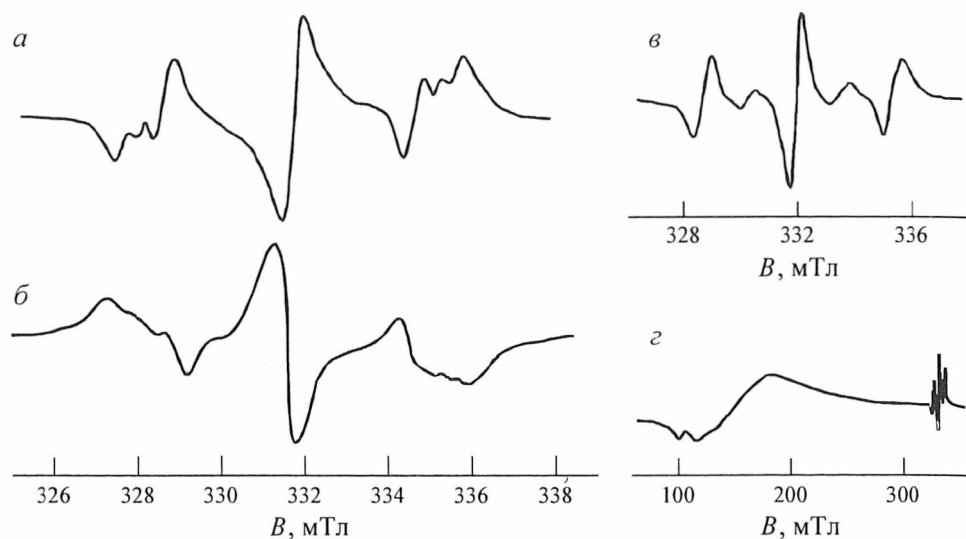


Рис. 2. Спектры ЭПР синтетического алмаза (см. текст)

присутствием разорванных связей). Именно там парамагнитные центры могут находиться в условиях сходных с теми, которые существуют в структурно неупорядоченных твердых телах.

Таким образом, парамагнитный азот в синтетических алмазах преимущественно находится вблизи границ раздела кристаллитов.

Роль примесей при создании активных элементов современной электроники на базе традиционных полупроводников трудно переоценить. На основе созданных в 90-х гг. научно-технических предпосылок ожидается принципиальный сдвиг в решении проблемы «алмаз в электронике» [27]. Электронные взаимодействия между атомами примеси и матрицы представляют большой интерес для современной электроники, а сверхтонкое взаимодействие неспаренного электрона примеси с собственным ядром является надежным средством для изучения электронной структуры примеси. Поскольку сейчас алмаз все более воспринимается как последний сырьевой резерв твердотельной электроники, способный обеспечить элементную базу быстродействующей, мощной, высокотемпературной и радиационно-стойкой микроэлектроники XXI в. требуется детальное изучение влияния различных легирующих добавок на его полупроводниковые свойства.

Если учитывать, что в природных алмазах типа *IIa* примесь азота образует непарамагнитные комплексы, то встает вопрос: возможен ли механизм трансформации азотсодержащих дефектов в парамагнитное состояние? С этой целью исследовалась дефектная структура образцов #1 и #2 природного алмаза типа *IIa* с концентрацией примесного азота в непарамагнитной форме  $\approx 10^{15} \text{ см}^{-3}$ .

Схема эксперимента приведена на рис. 3.

После имплантации в образцах #1 и #2 наблюдался сигнал ЭПР, характерный для аморфного углерода. В спектре ЭПР, изображенном на рис. 4, *а*, образца алмаза #1 после отжига при  $T = 1550^\circ \text{C}$  наблюдался сигнал при  $\varphi = 0^\circ$  с

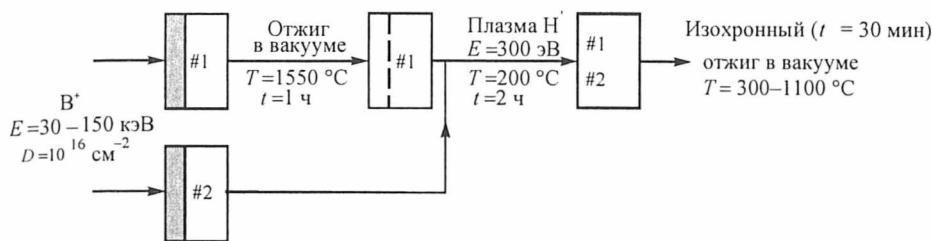


Рис. 3. Последовательность обработки образцов алмаза

$g = 2,0042 \pm 0,0002$  и шириной линии  $\Delta H = 1$  мТл. При фазе модуляции магнитного поля  $\varphi = 90^\circ$  сигнал ЭПР отсутствовал, что видно на рис. 4, б. После гидрогенизации образца в плазме водорода, начиная с  $T = 200^\circ\text{C}$ , во всем интервале температур вплоть до  $T = 1000^\circ\text{C}$  в спектре ЭПР ( $\varphi = 90^\circ$ ) наблюдался сигнал, представленный на рис. 4, з, со значением  $g$ -фактора и константами сверхтонкого взаимодействия, соответствующими  $S$ -центру (атом азота, замещающий атом углерода). При этом, как видно из рис. 4, в, сигнал ( $\varphi = 0^\circ$ ) имел  $g = 2,0027$ ;  $\Delta H = 0,61$  мТл.

Появление в спектре ЭПР ( $\varphi = 90^\circ$ ) образца #1 сигнала, принадлежащего  $S$ -центру, представляет особый интерес, т. к. этот факт служит экспериментальным доказательством возможности трансформации атомов азота в парамагнитное состояние. Для образца алмаза #2, гидрогенизированного в плазме водорода, минуя стадию высокотемпературного ( $T = 1550^\circ\text{C}$ ) отжига, во всех случаях наблюдался только синфазный сигнал с  $g = 2,0027$  и  $\Delta H = 0,49$  мТл.

В синтетических алмазах азотные центры и их ассоциации являются в основном парамагнитными. Известно, что при температуре  $T = T_p \geq 1600^\circ\text{C}$  происходит обратимая трансформация непарамагнитных комплексов азота в парамагнитные и наоборот [27]. Вполне возможно, что предпосылки процесса трансформации азотных комплексов появляются и при более низких температурах отжига. В нашем

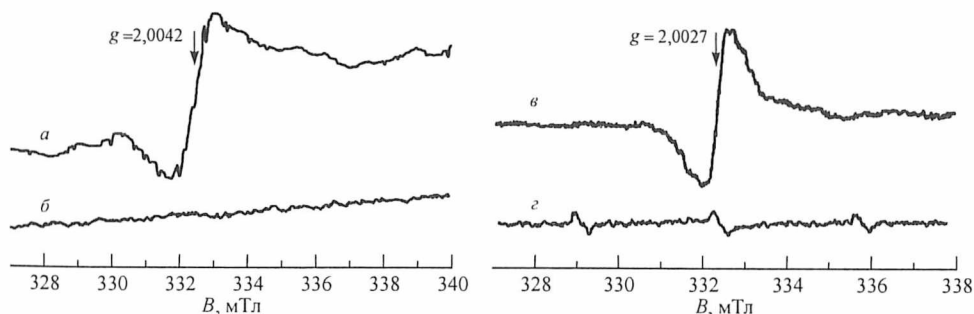


Рис. 4. Спектр ЭПР образца #1 после имплантации и отжига при  $T = 1550^\circ\text{C}$ ; а —  $\varphi = 0^\circ$ ; б —  $\varphi = 90^\circ$ . Спектр ЭПР образца #1 после гидрогенизации в плазме водорода при  $T = 200^\circ\text{C}$ ; в —  $\varphi = 0^\circ$ ; з —  $\varphi = 90^\circ$

случае это проявляется в несвойственном для имплантированных и отожженных ( $T = 1550^\circ\text{C}$ ) слоев алмаза значению  $g$ -фактора парамагнитных центров ( $g = 2,0042$ ). Спектр, изображенный на рис. 4, *a*, может представлять собой суперпозицию сигналов от промежуточных азот-углеродных ( $\text{N} + \text{C}$ ) комплексов и конгломератов углеродных дефектов. Поскольку после процесса гидрогенизации  $g$ -фактор приобрел значение, характерное для оборванных углеродных связей ( $g = 2,0027$ ), можно предположить, что присутствие водорода ведет к смещению равновесия реакции распада азот-углеродных комплексов в сторону конечных продуктов. Это подтверждается ростом сигнала ЭПР от парамагнитных центров азота с увеличением температуры последующего изохронного отжига при температурах  $T < 700^\circ\text{C}$ .

Таким образом, проведенные исследования [23] наглядно продемонстрировали возможность участия водорода в реконструкции примесных азотсодержащих центров в природном алмазе.

## 2.2. СВЧ-ФОТОПРОВОДИМОСТЬ

Применительно к исследованию алмаза контактные методы изучения фотопроводимости имеют ряд недостатков, что требует применения бесконтактных неразрушающих методик исследования фотопроводимости, например, в СВЧ-диапазоне [28]. Кроме того, СВЧ-фотопроводимость (СВЧ-ФП) определяется «свободными» носителями заряда независимо от того, находятся они внутри образца или вне его. Это оказывается весьма важным фактором при исследовании алмаза — материала с отрицательным электронным средством поверхности [29].

Экспериментальные результаты, полученные при исследовании природных алмазов по методикам [29, 30], можно резюмировать следующим образом:

1. Спектры НЧ-ФП алмазов типа *Ia* (концентрация примесного азота  $N_A \leq 4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ) и *IIa* ( $N_A \leq 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) являются различными и типичными для этих алмазов [26], но спектральное распределение СВЧ-ФП у них оказывается практически одинаковым.
2. При уменьшении длины волны возбуждающего света ( $\lambda \approx 223\text{--}220 \text{ нм}$ ) наблюдается уменьшение НЧ-ФП, но рост СВЧ-ФП (рис. 5, *a*, *b*).
3. После химической очистки алмаза в  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  механическая обработка корундовым порошком (14 мкм) с последующей промывкой в кипящей  $\text{H}_2\text{O}$  и сушкой на воздухе приводит к росту СВЧ-ФП на порядок и более. Однако при этом же способе подготовки поверхности алмаза к измерениям НЧ-ФП происходит «закорачивание» электрической цепи либо сразу при подключении электрических зондов, либо примерно в тот момент, когда при «развертке» подсветки (из области длинных волн к более коротким) длина волны  $\lambda$  становится равной 225–235 нм. Только при таком же способе обработки поверхности удается зарегистрировать ток фотоэмиссии из тех же образцов алмаза (рис. 6).
4. После термообработки в вакууме при  $950^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, когда происходит реконструкция поверхности (111), наблюдается уменьшение СВЧ-ФП более чем на порядок в области собственного поглощения ( $\lambda \approx 220 \text{ нм}$ ) и значительное ее уменьшение в примесной области (236–700 нм). При этом в спектрах оптически-

го поглощения и фотопроводимости на постоянном токе изменений не происходит. Исходная СВЧ-ФП восстанавливается лишь после механической полировки поверхности образцов алмазной пастой.

Указанные особенности спектров СВЧ-фотопроводимости по сравнению с измерениями на низких частотах объясняются, во-первых, крайне высокой неоднородностью строения природных алмазов; во-вторых, блочным строением природных алмазов типа IIa; в-третьих, наличием над поверхностью алмаза облака левитирующих электронов.

В самом деле, наличие границ в поликристаллическом алмазе высотой  $0,1 E_g$  [31] приводит к «локализации» электронов в пределах кристаллита. В условиях эксперимента при подсветке неравновесные дырки захватываются на границы кристаллита, а равное им количество электронов «осциллирует» в кристаллите.

По модели Лоренца [32] уравнение движения электрона с-зоны в пределах кристаллита под действием электрической компоненты СВЧ-поля есть:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dx}{\tau_c dt} + \omega_0^2 x = -\frac{eE_0}{m_c \epsilon_r} \exp(-i\omega t), \quad (1)$$

где  $\sigma_{dc} = e^2 n \tau_c / m_c$  – электропроводность на постоянном токе;  $e$  – модуль заряда электрона;  $m_c \approx 0,48 m_0$  – эффективная масса электропроводности электрона в с-зоне алмаза;  $n$  – концентрация неравновесных электронов проводимости в «среднем» кристаллите;  $\tau_c = \mu_n m_c / e \approx 10^{-12}$  с – среднее время релаксации квазиимпульса электронов проводимости внутри кристаллита;  $\mu_n \approx 2000$  см<sup>2</sup>/(Вс) – подвижность электронов;  $x(t)$  – смещение электрона от центра кристаллита вдоль электрической компоненты СВЧ-поля;  $\omega_0$  – собственная частота осцилляций неравновесного электрона в кристаллите до рекомбинации с дыркой на его границе.

Частоту  $\omega_0$  оценим по модели осциллятора: квазиупругая сила, возвращающая электрон в центр кристаллита, пропорциональна смещению из «равновесия» и константе упругости  $k$ , так что  $\omega_0 = \sqrt{k/m_c}$ . Полагаем, что амплитуда смещения неравновесного электрона от центра кристаллита равна  $L/2$  (рекомбинация с дыркой на границе кристаллита или отражение). Тогда на основании теоремы вириала для гармонического осциллятора (средняя потенциальная энергия равна средней кинетической энергии) имеем:  $k(L/2)^2 = 3k_B T$ , следовательно,  $\omega_0 = \frac{2}{L} \sqrt{3k_B T / m_c}$ .

Из решения уравнения (1) находим плотность тока  $-en dx/dt$  и реальную часть электропроводности кристаллита:

$$\text{Re} \sigma_L = \sigma_{dc} \frac{(\omega / \tau_c)^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega / \tau_c)^2}. \quad (2)$$

Поглощение СВЧ-мощности образцом в резонаторе дается выражением:

$$P_a = \frac{1}{2} \left( \frac{E_0}{\epsilon_r} \right)^2 \int_{V_a} \text{Re} \sigma(\vec{r}) d^3 \vec{r} \approx \frac{A \left( \frac{E_0}{\epsilon_r} \right)^2}{2} \cdot \frac{\text{Re} \sigma_L}{\alpha(\lambda)}, \quad (3)$$

где  $\text{Re}\sigma(\vec{r})$  – действительная часть локальной фотопроводимости,  $A$  – освещаемая площадь образца;  $1/\alpha(\lambda)$  – глубина возбуждения неравновесных носителей заряда светом с длиной волны  $\lambda$  в области фундаментального поглощения алмаза; коэффициент поглощения света  $\alpha(\lambda)$ .

Подставив (2) в формулу (3), получим, что при частоте  $f = 9,6$  ГГц кристаллиты с размерами  $L \leq 1,5$  мкм не будут давать вклада в СВЧ-ФП. При  $L > 7$  мкм поглощение неравновесными электронами кристаллита  $P_a$  в СВЧ-диапазоне практически не зависит от частоты  $f = \omega/2\pi$  поля.

Таким образом, первое из указанных отличий можно объяснить неоднородностью и поликристаллическим строением природных алмазов типа II и близких к ним и отсутствием проявления в СВЧ-ФП поляризационных эффектов при размере кристаллитов  $L > 7$  мкм.

Второе, третье и четвертое отличия спектрального распределения СВЧ-фотопроводимости удастся объяснить исходя из наличия над поверхностью алмаза, обладающего отрицательным электронным сродством, слоя левитирующих электронов. Введем коэффициент участия левитирующих электронов в СВЧ-фотоотклике  $K_f$ , равный отношению энергии СВЧ-поля, поглощаемой левитирующими электронами к полной энергии, поглощаемой образцом в резонаторе [30].

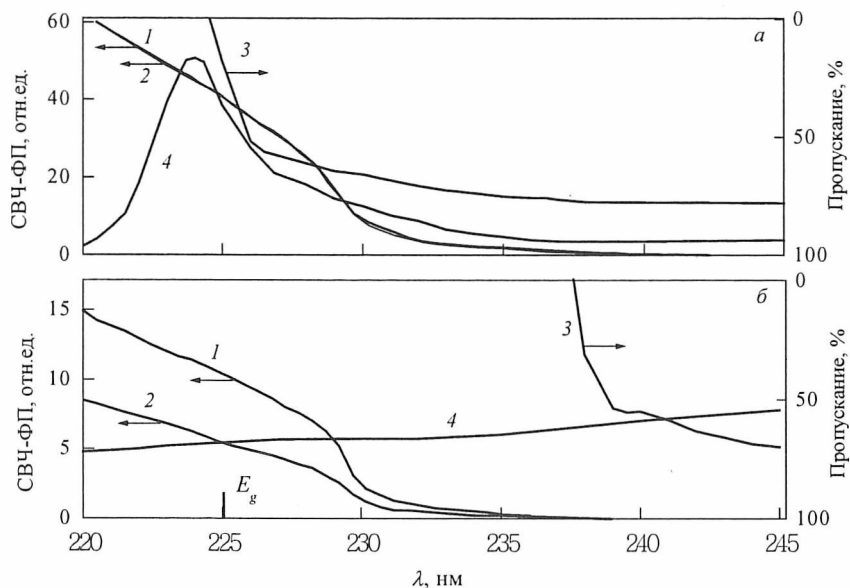


Рис. 5. *a* – Типичные спектры фотопроводимости и пропускания образцов алмаза  $Ia$  ( $N_A \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ): 1, 2 – СВЧ-фотопроводимость при возбуждении светом с двух сторон алмазной пластины (спектральная ширина щели  $\Delta\lambda = 2,4$  нм). Здесь и далее спектры СВЧ-ФП пронормированы на количество квантов возбуждающего излучения; 3 – пропускание света ( $\Delta\lambda = 0,3$  нм); 4 – фотопроводимость на постоянном токе (масштаб для НЧ-ФП по оси ординат не определен). *б* – Типичные спектры фотопроводимости и пропускания образцов алмаза типа  $Ia$  ( $N_A \approx 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $N_B \approx 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ )

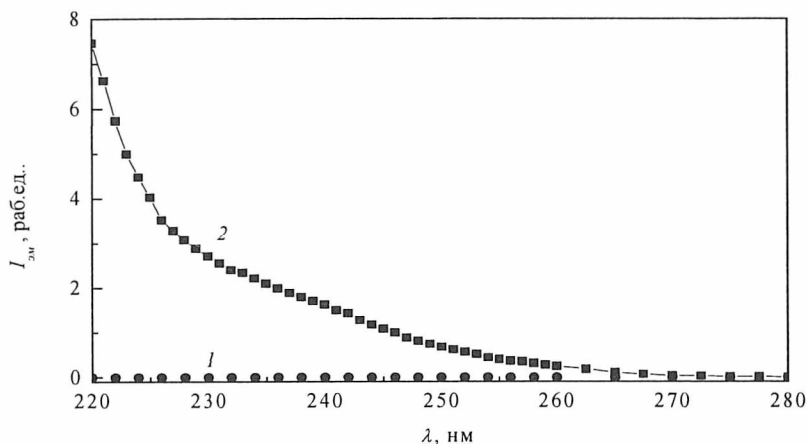


Рис. 6. Спектральное распределение тока фотоэмиссии  $I_{эм}$  из алмаза типа  $IIa$  размером  $5 \times 7 \times 0,15$  мм<sup>3</sup>; 1 — исходный образец, 2 — после механической обработки поверхности корундовым порошком (размер зерна 14 мкм). Спектральная ширина щели  $\Delta\lambda \approx 10$  нм

$$K_f = \left[ 1 + \frac{\tau_n \tau_c (1 + \alpha(\lambda) \sqrt{D_n \tau_n})}{2.6 p_e t_f \tau_f \alpha(\lambda) \sqrt{D_n \tau_n}} \right]^{-1}, \quad (4)$$

где  $\sqrt{D_n \tau_n} = L_d$  — диффузионная длина электронов с-зоны в алмазе;  $D_n$  — коэффициент диффузии;  $\tau_n$  — среднее время жизни электронов в с-зоне алмаза до рекомбинации с локализованными на границе кристаллитов дырками;  $p_e$  — вероятность, с которой электрон способен покинуть алмаза при фотовозбуждении;  $\tau_f$  — время релаксации импульса левитирующих над алмазом электронов;  $t_f$  — время жизни левитирующих над алмазом электронов. Расчеты по формуле (4) показывают, что при интенсивностях возбуждающего излучения до  $10^{15}$  квант/(см<sup>2</sup>с) вклад в величину СВЧ-фотоотклика внешнего фотоэффекта может составлять при длинах волн менее 230 нм более 99 %.

### 3. МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩЕЕ УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО

Возможность достаточно простого варьирования целым рядом электрофизических параметров углеродных материалов путем термообработки и допирования как немагнитными, так и магнитными металлами, а также возможность применения их в качестве различного рода сенсоров, совместных с традиционной полупроводниковой микроэлектроникой, вызывает большой интерес к изучению этих материалов. Для получения кластеров металла внутри углеродных волокон нами использовалась методика термообработки полимерного предшественника, допированного катионами металла [33, 34]. В качестве полимерного предшественника была использована трикарбоксилцеллюлоза (ТКЦ). Введение катионов металлов в ТКЦ проводилось из водных растворов азотнокислого кобальта (серебра) различной концентрации в результате заме-

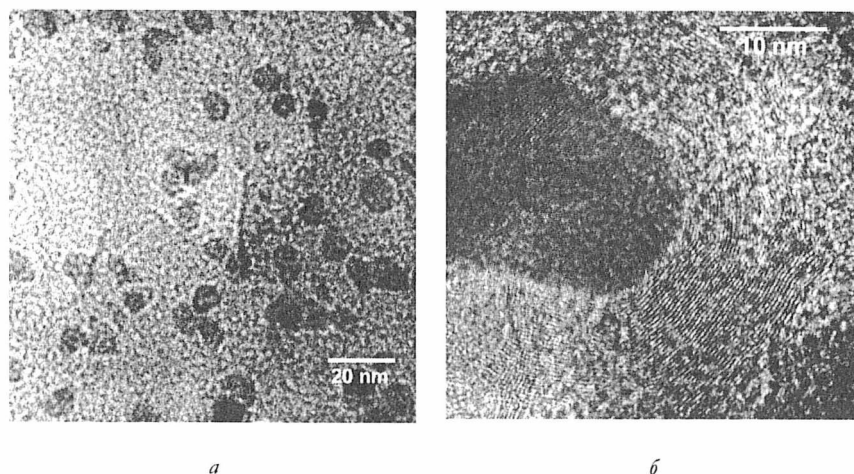


Рис. 7. Кластеры кобальта в углеродной матрице для разных температур отжига: *а* — 700 °С; *б* — 900 °С

щения протонов COOH-групп катионами металла. Термический отжиг металлоцеллюлозных предшественников в вакууме приводил к образованию углеродных волокон, содержащих кластеры металла. Размер кластеров металла определяется температурой отжига. Так, отжиг волокон в течение 30 мин при температуре 700 °С приводил к образованию равномерно распределенных по углеродной матрице кластеров металла (например, кобальта, рис 7, *а*), со средним размером 10 нм. Повышение температуры отжига до 900 °С приводило к образованию включений кобальта с сильным разбросом их размеров от 30 до 200 нм (рис. 7, *б*).

Введение кластеров металла активирует структурирование углеродной матрицы, которое для температуры 900 °С проявляется в образовании графитоподобных плоскостей, окружающих кластеры металла. Поскольку одноступенчатый отжиг в вакууме не позволяет получать образцы с содержанием кобальта выше 18–20 мол.%, была использована методика предварительного отжига металлоцеллюлозных волокон на воздухе при температуре 300 °С. На этой стадии отжига происходило окисление углерода с образованием летучих низкомолекулярных соединений углерода, что приводило к значительной потере массы волокна. При увеличении времени предварительного низкотемпературного отжига до 4 ч содержание кобальта в  $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$  волокнах повышалось до 60 мол.%

Изучение кривых намагничивания углеродных волокон, содержащих кластеры кобальта размером около 10 нм, при комнатной температуре показало, что образцы не обладают остаточной намагниченностью, что свидетельствует о нахождении их в суперпарамагнитном состоянии. Оценка температуры перехода из ферромагнитного в суперпарамагнитное состояние для этих образцов дает величину менее 100 К. Напротив, образцы, отожженные при 900 °С, проявляют ферромагнитные свойства при комнатной температуре с коэрцитивностью, равной 0,043 Тл, вследствие большого размера кластеров кобальта.

Введение незначительного количества металла приводит к резкому на несколько порядков падению сопротивления углеродных волокон [33, 34], что вызвано



структурированием углерода. Для малой концентрации кластеров металла проводимость волокон определяется углеродной матрицей и имеет прыжковый характер. В области около 100 К обнаружен переход от однофононного режима прыжкового транспорта к многофононному. Для однофононного режима температурная проводимость описывается законом Мотта, а для многофононного — степенной зависимостью с показателем степени, равным числу фононов, поглощаемых при прыжке одного носителя заряда. Магниторезистивный эффект в таких волокнах был незначительным, в то время как волокна с большим содержанием кобальта проявляют интересные особенности зависимости сопротивления от температуры и магнитного поля.

Исследование температурной зависимости сопротивления  $R(T)$  и магнитосопротивления  $R(B)$  проведено для трех групп образцов  $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ , которые отличаются величиной удельного сопротивления и знаком коэффициента его температурной зависимости при незначительном различии в содержании кобальта, что указывает на переход металл—изолятор. Характер зависимостей  $R(T)$  и  $R(B)$  образцов в рамках каждой группы изменяется незначительно, несмотря на изменение содержания кобальта в них. Поэтому для анализа выбраны по одному образцу от каждой группы.

На рис. 8 представлены температурные зависимости сопротивления трех групп образцов. Номер образца соответствует номеру группы, к которой он принадлежит.

Для получения образцов первой группы использовался вышеописанный процесс с температурой отжига в вакууме  $T_M = 900$  °С без стадии промежуточного отжига на воздухе. Содержание кобальта в волокнах  $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$  варьировалось путем изменения концентрации ацетата кобальта в водном растворе и составляло,  $x = 18,7$  мол.% для образца 1, представленного на рис. 8. Образец имеет отрицательный температурный коэффициент сопротивления, из чего можно судить, что он находится на диэлектрической стороне перехода металл—диэлектрик.

Образец 3, для которого  $x = 25,1$  мол.%, имеет типичный для грязных металлов характер температурной зависимости сопротивления. Сопротивление уменьшается при понижении температуры, выходя на насыщение в области низких температур. Процедура получения данного образца включала отжиг в течение 2 ч на воздухе при 300 °С с последующим получасовым отжигом при температуре 700 °С. Другие образцы данной группы, для которых время предварительного отжига варьировалось в интервале 1–5 ч, имели аналогичную зависимость  $R(T)$ .

Время предварительного отжига для образца 2сх = 19,8 мол. % составляло 30 мин, а температура высокотемпературного отжига — 900 °С. На кривой  $R(T)$  этого образца наблюдается минимум при температуре  $T = 45$  К, а температурный коэффициент сопротивления положителен в области высоких и отрицателен — в области низких температур. Минимум на кривых  $R(T)$  наблюдался для всех образцов группы при изменении времени низкотемпературного отжига в пределах от 30 до 60 мин.

Изменение характера зависимости  $R(T)$  от образца 1 к образцу 3 отражает процесс повышения структурного совершенства перколяционных каналов для транспорта заряда, которые состоят из кластеров кобальта, имеющих хорошо выраженное кристаллическое строение и соединяющих их промежуточных участков, характеризующихся значительной степенью разупорядоченности и, возможно, включающих фазу углерода.

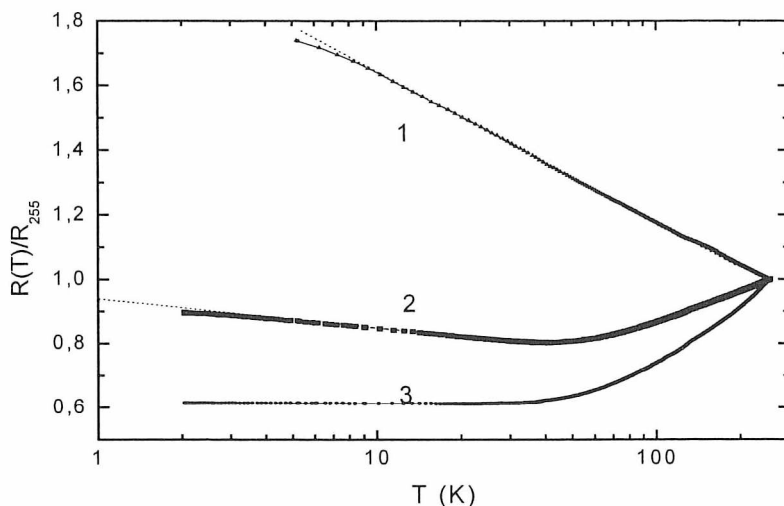


Рис. 8. Температурная зависимость сопротивления волокон  $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$  для разных режимов синтеза: 1 —  $T_{\text{омж}} = 900^\circ\text{C}$ ,  $x = 18,7$  мол.%; 2 —  $T_{\text{омж}} = 900^\circ\text{C}$ ,  $x = 19,8$  мол.%; 3 —  $T_{\text{омж}} = 700^\circ\text{C}$ ,  $x = 25,1$  мол.%

На рис. 9 представлены результаты измерения магнитосопротивления (МС)  $\Delta R(B)/R(0) = (R(B) - R(0))/R(0)$  рассматриваемых волокон  $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$  для ряда температур и магнитном поле, направленном перпендикулярно волокнам. Для всех образцов характерно наличие отрицательного магнитосопротивления (ОМС) во всей области температур 2–100 К и во всем диапазоне изменения магнитного поля  $-1,2 < B < 1,2$  Тл. Величина ОМС растет при понижении температуры и имеет близкие значения для всех трех групп образцов в области сильных магнитных полей. Отличие в поведении МС для рассматриваемых групп образцов проявляется только в области малых магнитных полей ( $B < 0,3$  Тл), для которых возможно наблюдение также положительного МС.

Для образца 1 положительное магнитосопротивление (ПМС) наблюдается только при температуре 2 К в слабом магнитном поле, а при более высоких температурах обнаруживается лишь компонент ОМС, рис. 9, а. Кривые МС характеризуются отсутствием гистерезиса, т. е. они не проявляют зависимости от предыстории и направления сканирования магнитного поля.

Образец 2, для которого характерно наличие минимума на температурной зависимости сопротивления, проявляет также необычное поведение МС. Этот образец обладает ПМС в области низких температур при отсутствии гистерезиса, как и образец 1. При повышении температуры ПМС исчезает, но, в отличие от образца 1, появляется опять при температуре 100 К (рис. 9, б). Видно, что локальный минимум на МС для данной температуры смещен относительно  $B = 0$  и расположен около  $B = -0,07$  Тл при изменении величины магнитного поля от 1,2 Тл в сторону отрицательных значений и при  $B = 0,07$  Тл при изменении магнитного поля в обратном направлении. ПМС для образцов третьей группы наблюдается во всем температурном интервале  $2 < T < 100$  К, рис. 9, в. Однако форма кривых МС существенно изменяется в области слабых магнитных полей: четко выраженный и смещен-

ный относительно  $B = 0$  локальный минимум при высоких температурах (кривые для 100 и 50 К) размывается при понижении температуры и проявляется в виде плеча на кривых  $R(B)$  при температурах 4,2 и 2 К.

Очевидно, что различия в поведении  $R(T)$  и  $R(B)$  для образцов трех исследованных групп непосредственно связаны с содержанием кобальта в волокнах  $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$  и степенью коагуляции кластеров кобальта в углеродной матрице. Содержание кобальта в образцах группы 3 находится в пределах от 25,1 до 60 мол. %, что превышает порог протекания для трехмерных систем и приводит к образованию сплошных металлических перколяционных путей в результате слияния отдельных кластеров кобальта.

Как было отмечено выше, кривые МС для волокон  $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$  третьей группы имеют сложный характер вследствие наложения положительной и отрицательной компонент МС. Такой характер МС наблюдался ранее в тонких пленках  $\text{Ni}_x\text{Ag}_{1-x}$ ,  $\text{Ni}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$  [35]. Анализ кривых магнитосопротивления показывает, что минимум положительной компоненты МС смещен к значению магнитного поля  $B_S = 0,078-0,08$  Тл, в то время как минимум ОМС находится при  $B = 0$  во всем диапазоне температур. Поскольку направление смещения положительной компоненты МС относительно  $B = 0$  определяется направлением сканирования магнитного поля, естественно связать ПМС с остаточной намагниченностью бесконечного кластера кобальта. Остаточная намагниченность характерна для ферромагнитных пленок и нитей, а ПМС в таких системах является проявлением эффекта анизотропного магнитосопротивления (АМП). Изменение формы кривых  $R(B)$  при понижении температуры в области локального минимума  $B = B_S$  от ярко выраженного минимума до плато (рис. 9, а) связано с увеличением величины ОМС при понижении температуры, в то время как величина ПМС слабо зависит от температуры. На МС образца 3 плато при  $B = B_S$  появляется при температуре, при которой наклоны кривых  $R(B)$  для положительного и отрицательного компонента МС становятся равными по величине.

Остаточная намагниченность участков сети обуславливает сдвиг минимума ПМС относительно  $B = 0$ . Поскольку остаточная намагниченность образовавшегося бесконечного кластера не вызывает смещения отрицательной компоненты магнитосопротивления, можно сделать вывод, что она не связана с АМС. Мы полагаем, что ОМС обусловлено спин-зависимым рассеиванием электронов на кластерах кобальта, т. е. эффектом гигантского магнитосопротивления (ГМС), хотя величина эффекта для волокон  $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$  далеко не гигантская, поскольку условия наблюдения эффекта (размер магнитных кластеров и расстояния между ними) не оптимальны. Слабое проявление ГМС наблюдалось ранее также в гранульных ферромагнитных пленках с большим содержанием магнитной компоненты [35]. Большие размеры магнитных кластеров и малая длина пробега в углеродной матрице приводят к ОМС и отсутствию гистерезиса для исследованных нами волокон  $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$ . Отметим также, что ОМС может быть обусловлено подавлением магнитным полем слабой локализации, однако малость эффекта отрицательного магнитосопротивления не позволяет разделить вклады этих двух компонентов.

Для образцов второй группы содержание кобальта составляет  $x = 18,5 - 19,8$  мол.%. Характер МС этих образцов при температуре 100 К полностью аналогичен характеру магнитосопротивления для образцов третьей группы (рис. 9, б) с близким значением величины сдвига минимума ПМС. При понижении температуры по-

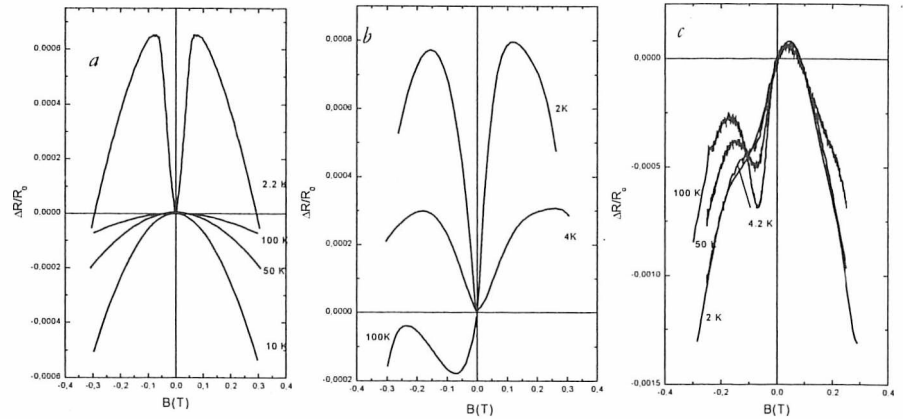


Рис. 9. Магнитосопротивление для тех же образцов, что и на рис. 8: *a* — образец 1, *b* — 2, *c* — 3

ложительный компонент МС, смещенный относительно  $B = 0$ , исчезает и вновь появляется при самых малых температурах с минимумом, фиксированным около  $B = 0$ . Для образцов первой группы с  $x = 18,7$  ПМС обнаружено только при  $T = 2$  К и имеет минимум при  $B = 0$ . Отсутствие гистерезиса ПМС для данной группы образцов позволяет предположить, что его механизм идентичен механизму ПМС для образцов второй группы при низких температурах. Просвечивающая электронная микроскопия показывает (рис. 7, *a*), что кластеры кобальта в образцах первой группы изолированы в углеродной матрице и не образуют бесконечного кластера. Подтверждением этому служит неметаллический характер проводимости данных образцов (рис. 8, *a*). ПМС для образцов первой и второй групп при низких температурах обусловлено спин-орбитальным рассеянием.

Подтверждением наличия спин-орбитального рассеяния при низких температурах для образцов первой и второй групп может служить отклонение  $R(T)$  зависимости от логарифмической при самых низких температурах. Отметим, что логарифмическая зависимость сопротивления предсказана для двухмерных (2D) разупорядоченных систем и не характерна для трехмерных (3D) систем, которыми являются изучаемые нами  $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$  волокна. Причина такого поведения  $R(T)$  до настоящего времени не ясна, однако логарифмическая зависимости  $R(T)$  наблюдалась ранее для 3D пленок гранульных металлов  $\text{Co}_x(\text{CoO})_{1-x}$  [36], для которых было установлено, что логарифмическая зависимость  $R(T)$  в гранульных металлах наблюдается только в случае, если отдельные кластеры отделены очень тонким слоем туннельно-прозрачного диэлектрика или металлическими точечными контактами. Наблюдение спин-орбитального рассеяния в волокнах  $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$  при низких температурах в эффектах ПМС и отклонения  $R(T)$  от логарифмической зависимости служит дополнительным подтверждением механизма слабой локализации. Вклад в ОМС может вносить и спинзависимое рассеяние электронов на магнитных кластерах (ГМС), подобно как и для образцов третьей группы, однако поскольку проводимость углеродной матрицы мала, мы считаем, что данный компонент не является доминирующим для образцов 1 и 2 групп.

Интересным представляется изменение механизма ПМС для образцов группы 2 при изменении температуры. Можно интуитивно ожидать, что массив взаимодействующих магнитных кластеров будет более ферромагнитно жестким при понижении температуры. Однако смещение минимума на кривых положительного магнитосопротивления образцов второй группы 2, обусловленное проявлением объемных ферромагнитных свойств и соответственно гистерезисом намагничивания, проявляется при высоких температурах. Такое поведение обусловлено изменением величины магнитного взаимодействия между магнитными кластерами. Эффект АМС для образцов группы 2 проявляется при тех же температурах, что и переход от режима слабой локализации к металлическому типу проводимости (кривая 3 на рис. 9, *b* и кривая 2 на рис. 8 соответственно). Не ясно, является ли это совпадение случайным. Возможно, что обменное взаимодействие между кластерами кобальта, приводящее к магнитному упорядочению в массиве кластеров кобальта и, следовательно, к проявлению коллективных ферромагнитных свойств, осуществляется за счет обмена свободными электронами между кластерами. Слабая локализация при низких температурах понижает интенсивность процесса обмена электронов между кластерами, что должно ослаблять косвенное магнитное обменное взаимодействие между кластерами кобальта, и волокна  $\text{Co}_x\text{C}_{1-x}$  ведут себя подобно массиву невзаимодействующих магнитных кластеров. Подавление слабой локализации при высоких температурах приводит к увеличению обменного взаимодействия и волокна проявляют коллективное ферромагнитное поведение, а следовательно, и анизотропное магнитное сопротивление.

Таким образом, введение кластеров магнитных и немагнитных металлов позволяет управлять процессами структурирования углерода, а также получать образцы: а) проявляющие суперпарамагнитные и ферромагнитные свойства; б) с величиной проводимости от диэлектрика до металла и разными знаками температурного коэффициента сопротивления; в) с широким спектром механизмов магнитосопротивления, что находит широкое применение в устройствах магнитной записи, хранения и считывания информации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вавилов В. С., Челябинский А. Р. // УФН. 1995. № 3. С. 347–358.
2. Varichenko V. S., Zaitsev A. M., Chelyadinskii A. R. // Nucl. Instr. Meth. B. 1996. V. 107, № 1. P. 268.
3. Chelyadinskii A. R., Dorofeev A. M., Kazuchits N. M. // J. Electrochem. Soc. 1997. V. 144, № 4. P. 1463.
4. Челябинский А. Р., Вариченко В. С., Зайцев А. М. // ФТТ. 1998. Т. 40, № 9. С. 1627.
5. Chelyadinskii A. R., Jadan M., Haki Taber H. I. // Ion implantation of science and technology: Proc. Intern. Conf., Nalechow, 1997 / Lublin Technical University. Lublin, 1997. P. 114.
6. Zukowski P., Chelyadinskii A. R., Partyka J., Weiegerok P. // Ion implantation of science and technology: Proc. Intern. Conf. Naleczow. 1997 / Lublin Technical University. Lublin, 1997. P. 181.
7. Varichenko V. S., Zaitsev A. M., Lindler J. K., Chelyadinskii A. R. // Nucl. Instr. Meth. B. 1994. V. 94, № 1. P. 240.
8. Jadan M., Berezhnov N. I., Chelyadinskii A. R. // Phys. Stat. Sol. B. 1995. V. 189, № 1. P. K1.
9. Berezhnov N. I., Chelyadinskii A. R., Jadan M., Suprun-Belevich Yu. R. // Nucl. Instr. Meth. B. 1993. V. 73, № 3. P. 357.
10. Chelyadinskii A. R., Haki Taber H. I. // Phys. Stat. Solidi. A. 1994. V. 142, № 2. P. 331.