

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 539.21:547.31

**ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ПЛЕНКАХ АМОРФНЫХ
МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ****А. Д. Божко, Е. А. Катаева, Т. Такаги^{*)}, М. Г. Михеев, М. Б. Гусева***(кафедра физики низких температур и сверхпроводимости;
кафедра физической электроники)*

E-mail: bozhko@mig.phys.msu.ru

Исследована электропроводность пленок аморфных W-, Nb- и Cr-углеродных наноконкомпозитов, содержащих кремний и кислород. Обнаружено, что при концентрации металлов 10–40 ат.% в диапазоне температур 80–400 К температурная зависимость проводимости пленок имеет степенной характер. В рамках модели неупругого туннелирования электронов рассчитаны зависимости среднего числа локализованных состояний в межкластерных потенциальных барьерах от концентрации металлов.

Введение

Твердые пленки аморфного углерода a-C:H, ta-C, ta-C:H широко используются как различные типы защитных покрытий [1]. Область возможных применений этих материалов может быть существенно расширена благодаря способности пленок изменять свои свойства при легировании различными элементами. В качестве примесей чаще всего используются кремний [2], азот [3] и различные металлы [4]. Добавление металлов в пленки во время их осаждения представляет наибольший интерес. Среди изменения прочих свойств это позволяет увеличивать величину проводимости изначально диэлектрических пленок на несколько порядков до значений, типичных для аморфных металлов [4].

Пленки металл-углеродных наноконкомпозитов представляют интерес не только с точки зрения новых практических применений. Весьма актуальным является также изучение механизмов проводимости в условиях сильного беспорядка, характерного для аморфного углерода.

В качестве легирующих часто используются тугоплавкие переходные металлы IV–VI групп. Металл-углеродные композиты на основе этих металлов характеризуются высокой термической стабильностью [5]. В настоящей работе представлены исследования электронного транспорта и структуры углеродной фазы в пленках металл-углеродно-кремниевых наноконкомпозитов, содержащих вольфрам, ниобий и хром, при изменении их концентрации в широком диапазоне от 10 до 40 ат.%.

Экспериментальная часть

Пленки аморфных металл-углеродных наноконкомпозитов толщиной 0.5–1.0 мкм выращивались на

подложках из полированного ситалла путем комбинации двух процессов: разложения паров тяжелого кремний-органического полимера — полифенилметилсилоксана $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ в плазме стимулированного разряда постоянного тока и магнетронного распыления на постоянном токе соответствующей металлической (W, Nb и Cr) мишени. Для управления энергией осаждения пленок на металлический подложкодержатель подавался ВЧ-потенциал частотой 1.76 МГц. Процесс осаждения пленок подробно описан в работе [6].

Проводимость пленок измерялась на постоянном токе четырехконтактным методом в температурном диапазоне 80–400 К в продувном криостате. Образцы для измерений проводимости в стандартной геометрии подвергались травлению в плазме ВЧ-разряда (13.56 МГц) в атмосфере аргона с использованием механической маски. Для уменьшения контактного сопротивления на контактные площадки осаждался подслои золота. Контакты к образцам изготавливались из серебряной пасты с последующей термообработкой при 180°С в течение 10 мин в атмосфере аргона.

Исследование структуры углеродной фазы осуществлялось методом рамановской спектроскопии с помощью спектрометра Jobin Yvon LabRAM HR-800 с использованием линии 632.8 нм He-Ne лазера в диапазоне 800–1800 см⁻¹.

Исследование структуры металлической фазы осуществлялось методом электронной дифракции на просвечивающем электронном микроскопе JSEM-100С.

Анализ элементного состава пленок проводился путем электронно-зондового микроанализа (EPMA) с использованием спектрометра JEOL JXA-8200.

^{*)} Университет Тохоку, Институт Гидродинамики. Сендай, Япония.

Результаты и обсуждение

Температурные зависимости проводимости $\sigma(T)$ выглядят подобными для всех типов изучаемых пленок. Они характеризуются уменьшением проводимости при снижении температуры во всем исследованном диапазоне концентраций металлов и хорошо аппроксимируются степенной функцией:

$$\sigma = \sigma_0 + aT^p, \quad (1)$$

где σ_0 , a и p — параметры, зависящие от типа и концентрации металла. На рис. 1 представлены типичные температурные зависимости проводимости $\sigma(T)$, нормированной на величину проводимости при комнатной температуре $\sigma(300)$, для Cr-содержащих пленок.

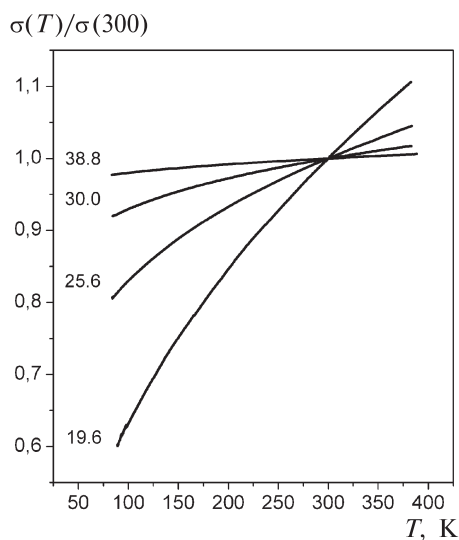


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости $\sigma(T)$, нормированной на величину проводимости при комнатной температуре $\sigma(300)$, для пленок Cr-углеродных нанокомпозитов. Величина концентрации хрома указана вблизи каждой кривой

Рамановские спектры изучаемых пленок также внешне очень похожи для всех трех типов пленок. Для них характерно присутствие свойственного аморфному углероду несимметричного пика, расположенного примерно при $1450\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. Амплитуда пика сильно зависит от концентрации металла в пленках, уменьшаясь при ее увеличении. Традиционно для пленок аморфного углерода он может быть разложен на два гауссовых пика, называемых *D*- и *G*-пиками, расположенных при $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ и $1450\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ соответственно. Присутствие в рамановском спектре аморфного углерода пика *D* обусловлено A_{1g} -дыхательными модами шестичленных ароматических колец. *G*-пик в свою очередь связан с E_{2g} -колебаниями типа «сжатие–растяжение» углеродных связей [1].

На рис. 2 представлены рамановские спектры W-содержащих пленок и их аппроксимация двумя гауссовыми пиками.

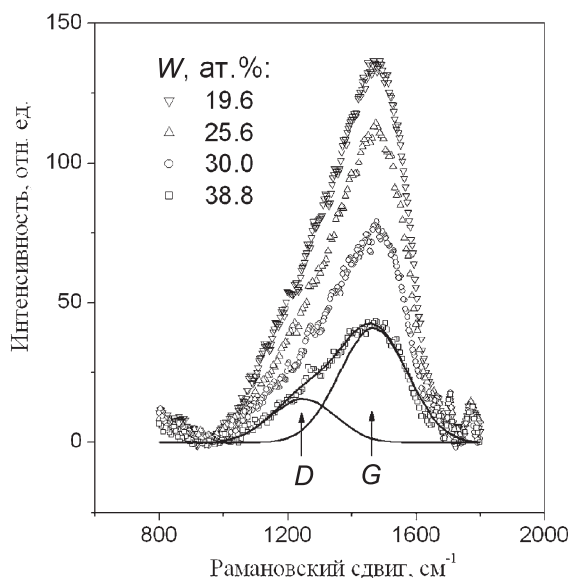


Рис. 2. Рамановские спектры W-углеродных наноконкомпозитных пленок. Показано разложение спектра пленок с 19.6 ат.% вольфрама на два гауссовых пика *D* и *G*

Характер электронной дифракции на пленках металл-углеродных наноконкомпозитов свидетельствует об ультрадисперсной, близкой к аморфной, структуре металлической фазы. На рис. 3 и на вставке к нему приведены соответственно профиль электронной дифракции с вычтенным гауссовым фоном и фрагмент дифракционной картины вольфрам-углеродных наноконкомпозитов. Средний размер областей когерентного рассеяния металлической фазы в исследуемых пленках, вычисляемый из профилей дифракционной картины, лежит в интервале 1–2 нм, демонстрируя тенденцию к увеличению с ростом концентрации металла. Размер проводящих включений может отличаться от указанной величины за счет присутствия на границах метал-

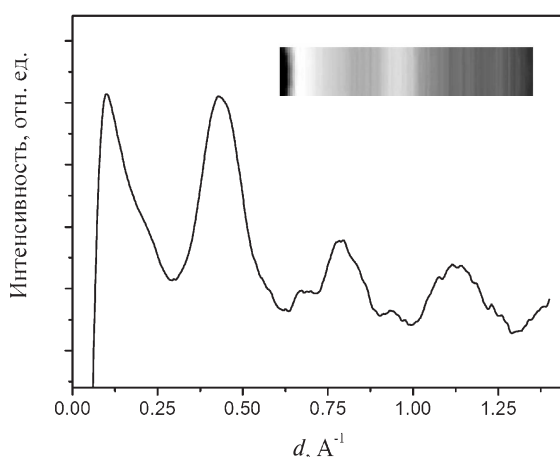


Рис. 3. Профиль электронной дифракции W-углеродных наноконкомпозитных пленок. На вставке представлен фрагмент картины электронной дифракции

лических гранул переходного слоя, возникающего вследствие образования химических связей между металлами и элементами матрицы.

Температурная зависимость проводимости пленок металл-углеродных нанокomпозитов может быть рассмотрена в рамках модели неупругого туннелирования электронов в тонких диэлектрических пленках. Как показано в работе [7], присутствие n локализованных состояний в потенциальном барьере между металлическими контактами приводит к степенной зависимости проводимости от температуры:

$$\sigma_n \sim e^2 \left(\frac{\Lambda^2 E_0^2}{\rho c^5} \right)^{(n-1)(n+1)} g^n n^{2n} a^{2n-1} d^{n-1} E_0^{2/(n+1)} \times \\ \times T^{n-2/(n+1)} \exp \left(-\frac{2d}{a(n+1)} \right), \quad (2)$$

где d — расстояние между электродами, Λ — постоянная деформационного потенциала, ρ — плотность материала, c — скорость звука, g — плотность локализованных состояний, a — радиус локализации, e — заряд электрона и E_0 — глубина локализованных состояний в области барьера.

В предположении, что туннелирование электронов между гранулами металлов или между кластерами таких гранул — это основной механизм электронного переноса в аморфных металлосодержащих кремний-углеродных нанокomпозитах, модель неупругого туннелирования электронов позволяет вычислить среднее значение числа локализованных состояний $\langle n \rangle$ в углеродной матрице в потенциальных барьерах между кластерами металлов из величины показателя степени p выражения (1):

$$\langle n \rangle = \frac{1}{2} (p - 1 + (p^2 + 2p + 9)^{1/2}). \quad (3)$$

Зависимости $\langle n \rangle$ от концентрации металлов для кремний-углеродных нанокomпозитных пленок, содержащих вольфрам, ниобий и хром, представлены на рис. 4.

Как видно из этого рисунка, пленки, содержащие вольфрам и ниобий, демонстрируют схожие зависимости $\langle n \rangle$ от концентрации металла. При малом содержании металлов с увеличением их концентрации $\langle n \rangle$ уменьшается в диапазоне от 2.5 до 1.3 и от 1.8 до 1.2 в W- и Nb-углеродных пленках соответственно. При увеличении концентрации металлов выше 22–23 ат.% $\langle n \rangle$ начинает возрастать и достигает величины 1.4–1.5 при 40 ат.% W и Nb. В противоположность этому в Cr-содержащих пленках среднее значение числа локализованных состояний лишь слабо возрастает с концентрацией металла, оставаясь вблизи значения 1.2.

В рамках обсуждаемой модели наблюдаемое концентрационное поведение $\langle n \rangle$ может объясняться конкуренцией двух основных механизмов.

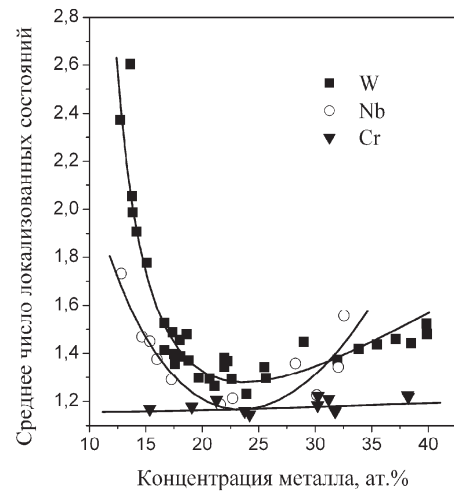


Рис. 4. Зависимость среднего числа локализованных состояний в межкластерных потенциальных барьерах от концентрации металлов в пленках металл-углеродных нанокomпозитах

Первый — это уменьшение расстояния между кластерами металлов при увеличении концентрации металлов. Второй механизм связан с возможной зависимостью плотности дефектов в углеродно-кремниевой матрице от концентрации металла. Очевидно, что результатом конкуренции этих двух механизмов может быть как уменьшение числа локализованных состояний в межкластерных потенциальных барьерах, так и их увеличение при росте концентрации металла.

При увеличении содержания металла от 10 до 40 ат.% концентрация кремния в пленках плавно уменьшается в интервалах 19–14, 20–18, 18–15 ат.% для W-, Nb- и Cr-углеродных пленок соответственно. Схожее поведение демонстрирует и концентрация кислорода. В пленках с вольфрамом и ниобием она уменьшается от 16 до 12 ат.%, а в пленках с хромом — от 10 до 2 ат.%. Концентрационные зависимости кремния и кислорода не обнаруживают особенностей при концентрациях металла 20–25 ат.%. Это позволяет предполагать, что наблюдаемое возрастание плотности дефектов не может быть приписано уменьшению концентрации кислорода и кремния в пленках.

На рис. 5 показана зависимость отношений амплитуд рамановских D - и G -пиков от концентрации металла для всех типов изучаемых пленок. Как и в случае проводимости, можно различить два характерных типа поведения. Зависимости $I(D)/I(G)$ в W- и Nb-содержащих кремний-углеродных нанокomпозитных пленках характеризуются резким ростом от 0.9 до 1.9 в диапазоне изменения концентрации 20–25 ат.%. В противоположность этому Cr-содержащие пленки характеризуются постоянным, близким к 0.9, значением отношения $I(D)/I(G)$.

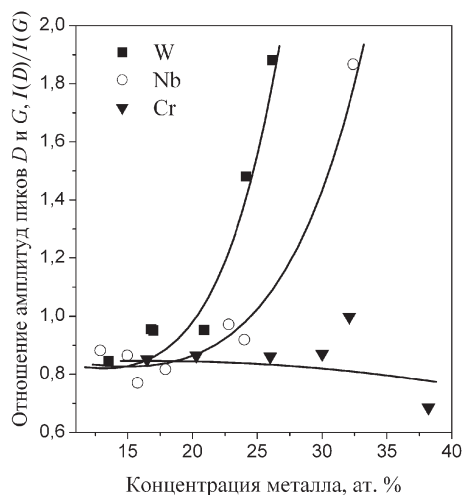


Рис. 5. Зависимость отношения амплитуд рамановских D - и G -пиков $I(D)/I(G)$ от концентрации металлов в W -, Nb - и Cr -углеродных нанокompозитных пленках

В работе [8] было высказано предположение, что возрастание отношения амплитуд пиков D и G в пленках аморфного углерода может объясняться упорядочиванием углеродной sp^2 -фазы. В соответствии с предложенной авторами трехступенчатой моделью возрастание отношения $I(D)/I(G)$ может происходить вследствие объединения sp^2 -углеродных состояний в ароматические графитоподобные кластеры. В рамках этой модели можно считать, что увеличение концентрации W и Nb в аморфных кремний-углеродных пленках выше 22–25 ат.% приводит к увеличению характерного размера графитовых кластеров. Увеличение $\langle n \rangle$ в W - и Nb -содержащих пленках в том же диапазоне концентраций металла позволяет связать локализованные состояния, влияющие на проводимость пленок, с sp^2 -углеродными кластерами. Вероятно, что дефекты, которые принимают участие в туннелировании электронов, есть локализованные состояния на границах sp^2 -кластеров [9].

Однако рост sp^2 кластеров может приводить и к уплотнению токонесущего скелета бесконечного проводящего кластера, увеличивая расстояния в туннельных промежутках при возрастании концентрации вольфрама и ниобия. Это также может приводить к наблюдаемому увеличению среднего числа локализованных состояний в барьерах.

Увеличение концентрации хрома в углеродно-кремниевой матрице, напротив, не приводит к значительному изменению величины $\langle n \rangle$ и характерному размеру sp^2 -кластеров. Слабая зависимость величины $\langle n \rangle$ от концентрации хрома может объясняться тем, что основной вклад в увеличение прозрачности межкластерных потенциальных барьеров вносят состояния на границах гранул хрома. В этом случае среднее число локализованных состояний

в токовых линиях не зависит от расстояния между хромовыми кластерами и от концентрации металла.

Основным отличием хрома от ниобия и вольфрама является его способность образовывать сложный карбид типа $Cr_{23}C_6$ [10], присутствие которого, возможно, и приводит к появлению таких локализованных состояний. Кроме того, $Cr_{23}C_6$ может также блокировать рост sp^2 -кластеров в хром-углеродных нанокompозитах при увеличении концентрации хрома.

Заключение

В работе изучена проводимость в аморфных кремний-углеродных нанокompозитных пленках, содержащих вольфрам, ниобий и хром, при увеличении концентрации металлов. Показано, что температурные зависимости проводимости пленок имеют степенной характер в широком диапазоне температур (80–400 К) и в интервале концентраций металлов от 10 до 40 ат.%. Перенос заряда в пленках металл-углеродных нанокompозитов хорошо описывается в рамках модели неупругого туннелирования электронов между кластерами металла с участием локализованных состояний в углеродно-кремниевой матрице. Среднее значение числа локализованных состояний в межкластерных потенциальных барьерах $\langle n \rangle$, вычисляемое в рамках данной модели, немонокотонным образом зависит от концентрации металла в W - и Nb -содержащих пленках, в то время как в пленках с Cr значения $\langle n \rangle$ близки к постоянной величине.

Методом рамановской спектроскопии было исследовано поведение структуры углеродной фазы при увеличении концентрации металла. В W - и Nb -содержащих углеродных пленках увеличение концентрации металла выше 22–25 ат.% приводит к увеличению характерного размера sp^2 -кластера. Наблюдаемое увеличение плотности локализованных состояний в межкластерных промежутках в W - и Nb -содержащих пленках было приписано росту sp^2 -кластеров. Независимость плотности локализованных состояний в Cr -содержащих пленках углеродно-кремниевых нанокompозитов от концентрации хрома объяснено преобладающим влиянием на проводимость дефектов на границах хромовых кластеров.

Авторы выражают благодарность В.Г. Бабаеву за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

Работа выполнена при поддержке РФФИ.

Литература

1. Robertson J. // Mater. Sci. Eng. R. 2002. **37**. P. 129.
2. Martino C.De., Fusco G., Mina G. et al. // Diamond Relat. Mater. 1977. **6**. P. 559.
3. Koskinen J., Hirvonen J.-P., Levoska J., Torri P. // Diamond Relat. Mater. 1996. **6**. P. 669.

4. *Dimigen H., Hübsch H., Memmig R.* // Appl. Phys. Lett. 1987. **50**. P. 1056.
5. *Dorfman B.F.* // Thin Solid Films. 1998. **330**. P. 76.
6. *Dorfman B.F.* // Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials. 1: Surfaces and Interface Phenomena / Ed. H.S. Nalwa. Acad. Press, 2001.
7. *Глазман Л.И., Матвеев К.А.* // ЖЭТФ. 1988. **94**. P. 332.
8. *Ferrari A.C., Robertson J.* // Phys. Rev. B. 2000. **61**. P. 14095.
9. *Dasgupta D., Demichelis F., Tagliaferro A.* // Phil. Mag. B3. 1991. **63**. P. 1255.
10. *Уэллс А.* // Структурная неорганическая химия. М., 1988.

Поступила в редакцию
17.02.06