

02;05;12

## О состояниях меди в пленках $\alpha$ -C:H. Низкие температуры

© Т.К. Звонарева, В.И. Иванов-Омский, К.Ф. Штельмах

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург  
С.-Петербургский государственный технический университет

Поступило в Редакцию 29 июня 2000 г.

Исследовано поглощение мощности СВЧ в диапазоне температур 3.8–20 К на пленках  $\alpha$ -C:H, модифицированных медью (максимальная концентрация 8%). Наблюдался спектр электронного парамагнитного резонанса, идентифицированный как сильно анизотропный спектр одиночных центров меди. Предложена модель образования парамагнитного центра меди с участием атомов кислорода. При температурах, превышающих 18 К, наблюдается нерезонансное поглощение СВЧ мощности. Температурная зависимость последнего экспоненциальна с показателем  $\Delta E = (250 \pm 30)$  К. Объяснение температурной зависимости дано в предположении существования нанокластеров меди. При этом величина  $\Delta E$  может быть представлена как глубина энергетической ямы, соответствующей нанокластерам.

В последнее время наблюдается интерес к инкапсулированию металлических нанокластеров в среды, которые могли бы их защитить от агрессивного воздействия окружающей среды [1]. Возможности аморфного гидрогенизированного углерода ( $\alpha$ -C:H) как универсального материала для защитных покрытий хорошо известны и основываются на его высокой прочности, высокой оптической прозрачности в широкой области спектра и химической инертности. Структура  $\alpha$ -C:H благодаря уникальной способности углерода обладать различными типами гибридизации валентных орбиталей позволяет адаптироваться к различным включениям, в том числе нанокластеров металлов. Цель настоящей работы в изучении состояний меди в пленках  $\alpha$ -C:H методами СВЧ спектроскопии.

Технология изготовления пленок описана в работе [2]. Для уменьшения вероятности взаимодействия между атомами меди были выбраны образцы с наименьшей концентрацией введенной меди. Концентрации

Таблица 1.

Образец	Концентрация меди, at.%	Концентрация кислорода, at.%	Концентрация водорода, at.%	Концентрация углерода, at.%
325	0.2	7	24	68.8
365	1	7	24	68
366	8	17	24	51

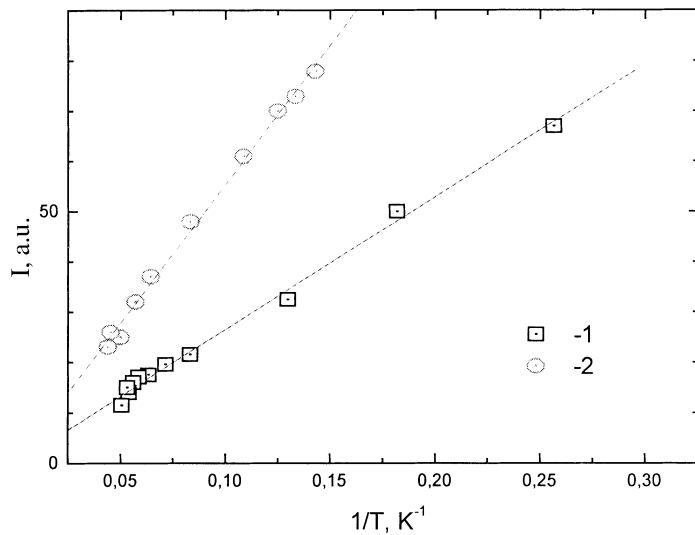
модифицирующих слоев атомов определялись по данным обратного резерфордского рассеяния (ОРР) и приведены в табл. 1.

Измерения проводились на спектрометре электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) 3-сантиметрового диапазона фирмы "Bruker" ER220D в диапазоне температур  $3.8 \div 25$  К. Использовались одиночные слои толщиной от 1 до  $10 \mu\text{m}$ , выращенные на сапфировых и кремниевых подложках.

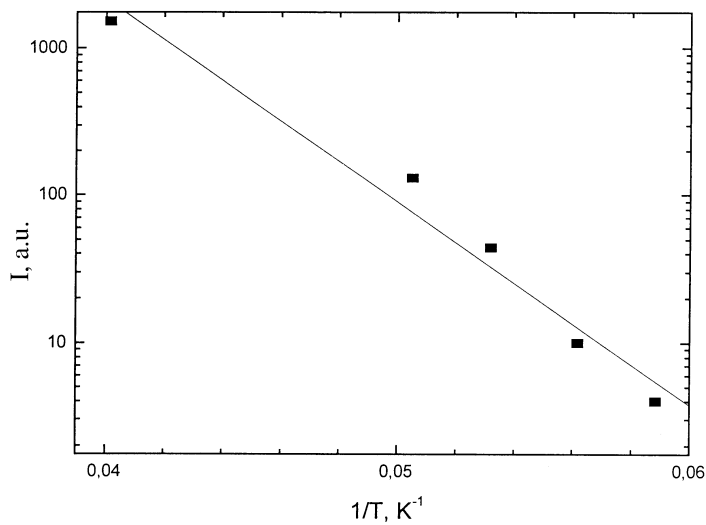
Результаты измерений можно представить следующим образом. При низких температурах наблюдается одиночная линия, характеризующаяся параметрами:  $g = 2.149 \pm 0.002$  и  $\Delta H_{pp} = (25 \pm 3)$  Gs. Изменение интенсивности линии при повышении температуры до  $T \cong 18$  К хорошо описывается законом Кюри (рис. 1). При превышении температуры  $T \sim 20$  К появляется нерезонансное поглощение СВЧ мощности. Изменение последнего при ориентации плоскости слоя вдоль и поперек магнитного поля показывает увеличение интенсивности приблизительно в 4 раза. Температурная зависимость нерезонансного поглощения, определенная по максимуму его интенсивности, вне зависимости от концентрации меди может быть описана экспонентной с показателем  $\Delta E = (250 \pm 30)$  К (рис. 2). Следует отметить, что при  $T > 25$  К наблюдение ЭПР становится невозможным из-за исключительно высокой интенсивности нерезонансного поглощения.

Относительная концентрация парамагнитных центров  $C$ , определенная при температуре 8 К, и интенсивность нерезонансного поглощения, приведенная к объему ( $I$ ), даны в табл. 2 в сравнении с концентрацией атомов меди  $C_{\text{Cu}}$ , определенной по данным обратного резерфордского рассеяния.

Таким образом, результаты измерений показывают, что легирование слоев медью ведет к созданию парамагнитных центров.



**Рис. 1.** Температурная зависимость интенсивности ЭПР меди в образцах: 1 — 325, 2 — 365.



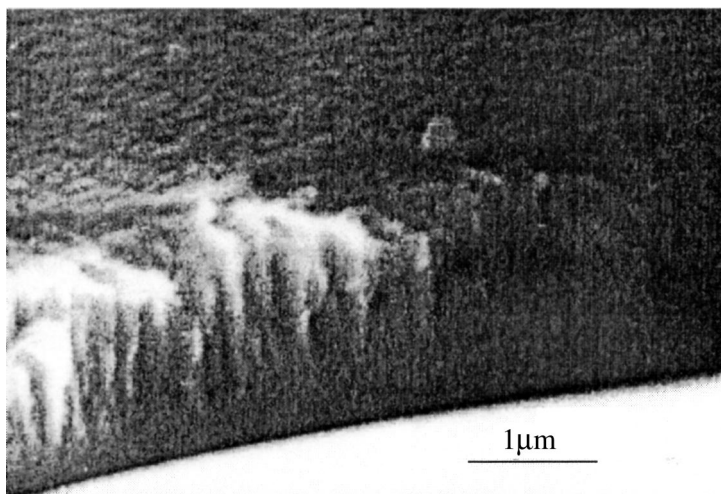
**Рис. 2.** Температурная зависимость интенсивности нерезонансного поглощения. Образец 365.

**Таблица 2.** Соответствие концентрации парамагнитных центров меди и интенсивности нерезонансного поглощения с общей концентрацией атомов меди

Образец	Концентрация парамагнитных центров $C$ , $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ЭПР	Концентрация атомов меди $C_{\text{Cu}}$ at.% ОРР	Интенсивность нерезонансного поглощения $I$ , а.е. ( $T = 20 \text{ K}$ )
325	1.5	0.2	4.5
365	14.6	1	207
366	13.2	8	645

Кроме того, учитывая результаты анализа образцов, можно утверждать, что введение меди в больших концентрациях приводит к образованию включений, наличие которых объясняет нерезонансное поглощение. Учитывая существование угловой зависимости и данные электронной микроскопии (рис. 3), можно предположить, что последнее определяется проводимостью по каналам, расположенным поперек углеродного слоя. Энергию активации нерезонансного поглощения при этом следует рассматривать как среднюю энергию, характеризующую вероятность прыжков носителей между включениями.

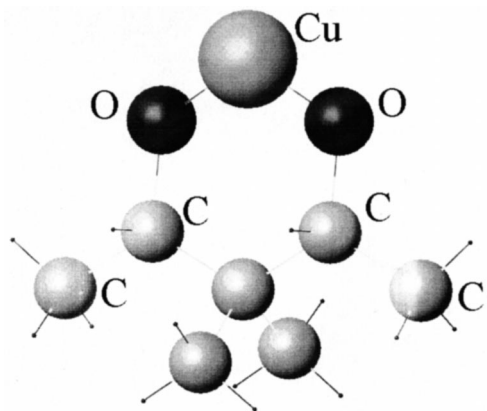
Зависимость интенсивность ЭПР и величины нерезонансного поглощения (табл. 2) от полной концентрации меди в слое показывает, что увеличение последней ведет к насыщению концентрации парамагнитных центров и плавному росту концентрации включений. Попутно отметим, что несмотря на существенную величину нерезонансного поглощения и, следовательно, значительное количество меди, связанной на включениях, ЭПР соответствующих состояний обнаружен не был. Это означает, что данное состояние меди диамагнитно, т.е. ее электронная конфигурация  $3d^{10}$  или  $3d^{10}4s^2$ . Несмотря на невозможность определения структуры включений по результатам исследований ЭПР, можно предположить, что включения представляют собой графитовые фрагменты, химически связанные с атомами меди. В связи с этим можно сопоставить результаты расчетной работы [3] с результатами измерений температурной зависимости величины нерезонансного поглощения. Представляя включение как прямоугольную потенциальную яму, обладающую единственным дискретным уровнем, по энергии активации электрона [4] можно определить мощность ямы  $aU_0 = 6.4 \cdot 10^{-5} \mu\text{m} \cdot \text{eV}$ .



**Рис. 3.** Изображение скола слоя  $\alpha$ -C:H, полученное на растровом электронном микроскопе, демонстрирующее текстуру с преимущественным направлением по нормали к поверхности.

Здесь  $a$  — размер ямы,  $U_0$  — ее глубина. Принимая, что характерный размер графитового кольца  $a = 3.8 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}$ , получим  $U_0 = 0.17 \text{ eV}$ . В соответствии с результатами [3] энергия связи атома меди с одним графитовым кольцом составляет  $0.67 \text{ eV}$ . Если предположить, что упомянутый выше графитовый фрагмент содержит несколько атомов меди, связанных с кольцами, энергия активации электрона должна уменьшиться в результате туннельного расщепления уровня в яме и полученное значение энергии связи электрона во фрагменте приблизится к полученному значению  $U_0$ .

Сложнее объяснить природу примесного парамагнетизма. Прежде всего, можно констатировать, что наблюдаемый спектр ЭПР определяется одиночными центрами. На это указывает температурная зависимость интенсивности спектра. Если данный спектр является спектром кластеров обменно-связанных ионов меди, то придется принять, что во-первых, величина обменного интеграла исключительно велика, а во-вторых, наблюдаются лишь кластеры, содержащие нечетное число ионов, а это маловероятно с точки зрения статически даже при учете



**Рис. 4.** Один из наиболее вероятных вариантов образования связи атома меди с углеродным фрагментом пленки  $\alpha$ -C:H. Состояние меди парамагнитно.

значительной (табл. 1) концентрации примеси [5]. Учитывая существенный сдвиг  $g$ -фактора, можно утверждать, что парамагнитные центры являются ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . Для объяснения температурной зависимости необходимо объяснить причину замораживания орбитального момента ионов меди. Последнее невозможно без предположения об образовании связи иона с элементами матрицы или с другой примесью. По аналогии с состояниями ионов меди в координационных соединениях [6] можно предположить, что медь взаимодействует с атомами углерода не непосредственно, а с учетом атомов кислорода (кислородный мостик), на что указывают результаты анализа слоев. В силу значительной электроотрицательности кислорода ион меди должен испытывать действие сильного кристаллического поля низкой симметрии (рис. 3). В качестве альтернативного варианта можно рассмотреть образование мостика между цепочками углеродных атомов или другими низкоразмерными структурами, существующими в выращенных слоях. В этом случае возможно, что образованная связь искажена действием эффекта Яна–Теллера.

Действие сильного кристаллического поля низкой симметрии на основное состояние иона меди  $\text{Cu}^{2+}$  определяет в первую очередь анизотропию магнитного момента иона [7], а также анизотропию спиновой плотности  $d$ -оболочки вплоть до абсолютно аксиальной, т.е. величина

компоненты тензора сверхтонкого взаимодействия (СТВ)  $A_{\perp}$  может приближаться к нулю [7]. Такое предположение неплохо объясняет вид наблюдавшегося при низкой температуре спектра ЭПР: последний представляет собой спектр, аналогичный спектру порошка, а переход с  $g$ -фактором 2.149 следует рассматривать как компоненту, соответствующую  $g_{\perp}$ . Предположение о сильной анизотропии тензора  $A$  объясняет также и малое значение ширины этого перехода при условии совпадения главных осей тензоров  $A$  и  $g$ . Отсутствие вклада параллельных компонент понятно, если учесть многообразие возможных типов структур, способствующих замораживанию орбитального момента иона меди. Возможно, что уширение линии, связанное с разбросом значений  $g$ -тензора, не очень велико, но существенная разница в значениях компоненты тензора  $A_{\parallel}$  должна вести к уширению линии и, следовательно, к ее малой интенсивности. К этому же следует добавить весьма малый объем образца (отношение сигнал/шум при измерениях составляло  $\sim 100$  при температуре 3.8 К).

Выводы.

1. Введение меди в аморфные пленки углерода создает парамагнитные центры предположительно со структурой, изображенной на рис. 4.

2. При высоких концентрациях медь связывается с графитовыми фрагментами и участвует в образовании диамагнитных включений, текстурирующих материал с преимущественным направлением, перпендикулярным слою. Такая структура объясняет особенности электропроводности легированных пленок  $\alpha$ -C:H.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 00-02-17004.

## Список литературы

- [1] Jiao J, Seraphin S // J. Appl. Phys. 1998. V. 83(5). P. 2442.
- [2] Звонарева Т.К., Иванов-Омский В.И., Нащекин А.В., Л.В. Шаронова // ФТП. 2000 Т. 34(1). С. 96.
- [3] Иванов-Омский В.И., Сморгонская Э.А. // ФТП. 1998. Т. 32(8). С. 931.
- [4] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Квантовая механика. М.: Физматгиз, 1963.
- [5] Kreitman M.M., Barnet D.L. // J. Chem. Phys. 1965. V. 43. P. 364.
- [6] Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. М.: Наука, 1988. 181 с.
- [7] Альтишулер С.А., Козырев Б.М. // ЭПР соединений элементов промежуточных групп. М.: Наука, 1972. 672 с.