

05;06

## Структура гранулированных пленок аморфного углерода с наночастицами кобальта

© В.И. Сиклицкий, Л.В. Луцев, М.В. Байдакова

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

E-mail: siklitsky@pop.ioffe.rssi.ru

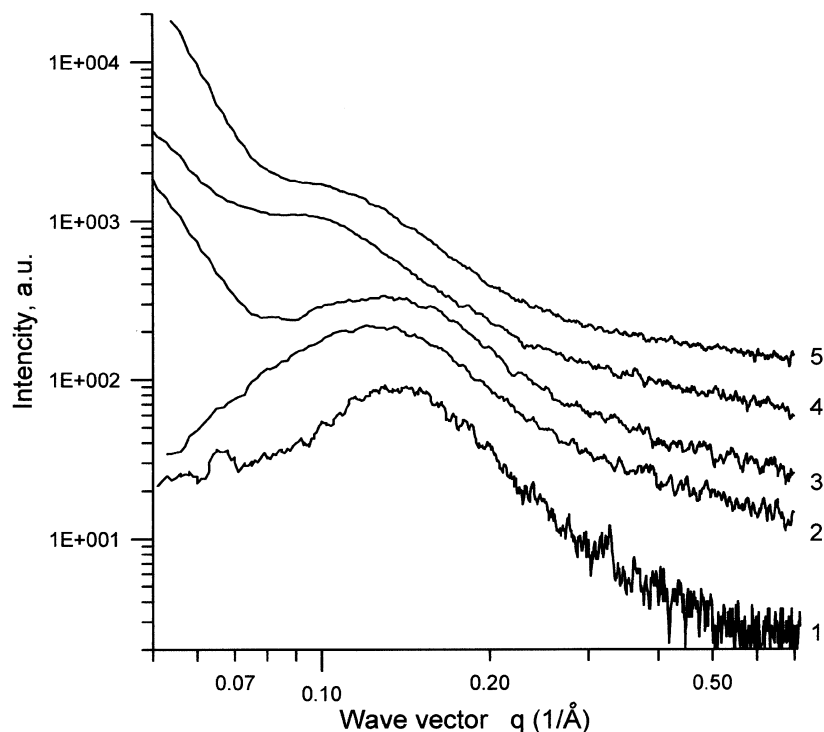
Научно-исследовательский институт „Домен“, С.-Петербург

E-mail: lutsev@domen.ru

Поступило в Редакцию 19 ноября 2001 г.

Методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) исследованы пленки аморфного гидрогенизированного углерода с наночастицами кобальта. Найдено, что структура спектров МУРР соответствует двум типам рассеивателей, одним из которых являются частицы кобальта. Высказано предположение, что вторым рассеивателем могут быть группы наночастиц, на которых локализована электронная волновая функция и образовано электронное кластерное состояние.

Гранулированные пленки, содержащие наночастицы (гранулы) в изолирующей матрице, в настоящее время представляются весьма перспективными материалами для создания новых приборов наноэлектроники. Это связано с тем, что если гранулы имеют размеры порядка нанометров, то электростатическая энергия зарядки гранул одним электроном значительно больше тепловой энергии  $kT$  при  $T = 300$  К, что ведет к эффектам макроскопического квантования заряда и проявлениям кулоновской блокады [1–3]. Из этого факта следует, что средние размеры гранул и других возможных образований являются важными характеристиками гранулированных систем. В настоящей работе структура гранулированных пленок аморфного углерода с наночастицами кобальта изучалась методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). Достоинством МУРР является то, что он позволяет исследовать образования с размерами нанометрового масштаба и анализировать структуру гранулированных систем [4]. Нами было обнаружено, что спектры МУРР изучаемых гранулированных пленок определяются, по крайней мере, двумя типами рассеивателей: от гранул кобальта и от объектов,



**Рис. 1.** Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния для образцов  $(a-C : H)_{1-x}Co_x$  при разных концентрациях кобальта  $x$ : 1 — 0.24; 2 — 0.30; 3 — 0.35; 4 — 0.44; 5 — 0.46.

размеры которых больше 5 nm. Предполагается, что эти объекты можно отождествить с группами гранул, на которых локализована электронная волновая функция и образовано электронное кластерное состояние.

**Эксперимент.** Экспериментальные исследования были выполнены на образцах гидрогенизированного аморфного углерода с включениями наночастиц кобальта  $(a-C : H)_{1-x}Co_x$ . Пленки  $(a-C : H)_{1-x}Co_x$  были выращены на подложках аморфного кремния методом одновременного магнетронного распыления графитовой и кобальтовой мишеней в атмосфере аргон-водородной плазмы (80% Ar и 20% H<sub>2</sub>). Присутствие

кобальта в пленках контролировалось по линиям  $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$  характеристического рентгеновского излучения для Co. Точная концентрация кобальта в пленках определялась с помощью обратного резерфордовского рассеяния. Исследовались пленки с концентрациями  $x$  от 0.24 до 0.46. Диапазон толщин пленок составлял 250–550 nm.

Малоугловое рентгеновское рассеяние проводилось в диапазоне волновых векторов  $0.04 < q < 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  ( $q = 2\pi \sin(2\Theta_{\text{Br}})/\lambda$ ), что соответствует углам рассеяния  $0.5 < 2\Theta_{\text{Br}} < 10^{\circ}$ . Регистрация рассеяния осуществлялась в однокристалльной схеме в  $(\Theta, 2\Theta)$ -геометрии на дифрактометре Dmax-B/RC фирмы „Rigaku Cor“. Использовалось медное излучение ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Экспериментальные кривые рассеяния приведены на рис. 1. Наличие гранулированной структуры подтверждается локальными максимумами при волновых векторах  $q = 0.10 - 0.14 \text{ \AA}^{-1}$ , которые присутствуют на спектрах МУРР для всех образцов. Эти максимумы соответствуют рассеянию от частиц Co и определяются их размерами. При одновременном распылении кобальтовой и углеродной мишеней кобальт входит в матрицу аморфного углерода в виде гранул, что подтверждается при исследовании структур методами электронной микроскопии и электронной дифракции [5]. Кроме максимумов от рассеяния на гранулах, в наших экспериментах на спектрах МУРР при  $q < 0.10 \text{ \AA}^{-1}$  наблюдалось рассеяние от объектов, имеющих размеры, значительно большие размеров гранул кобальта. При малых концентрациях Co это рассеяние незначительно. С увеличением концентрации Co оно резко возрастает. Размер этого типа рассеивателя составляет больше  $50 \text{ \AA}$ .

На рис. 2 представлена зависимость, полученная в результате обработки максимумов рассеяния от металлических гранул — изменение средних размеров гранул при увеличении концентрации кобальта  $x$ . Средний размер гранул  $d_0$  растет с увеличением  $x$ . В первом приближении эта зависимость может быть аппроксимирована формулой  $d_0[\text{ \AA}] = 32.9 - 86.0x + 177x^2$ . Разброс размеров составляет  $\Delta d = 7 \text{ \AA}$ .

**Обсуждение результатов.** Рассмотрим модель, объясняющую образование рассеивателей с размерами, большими размеров гранул  $d$ , и приводящую к резкому росту рассеяния МУРР при увеличении концентрации металлических наночастиц. При определенных условиях волновая функция электрона, находящегося на уровне Ферми в грануле, может локализоваться на группе (кластере) гранул [6]. Назовем такое образование электронным кластерным состоянием (ЭКС). Характерный

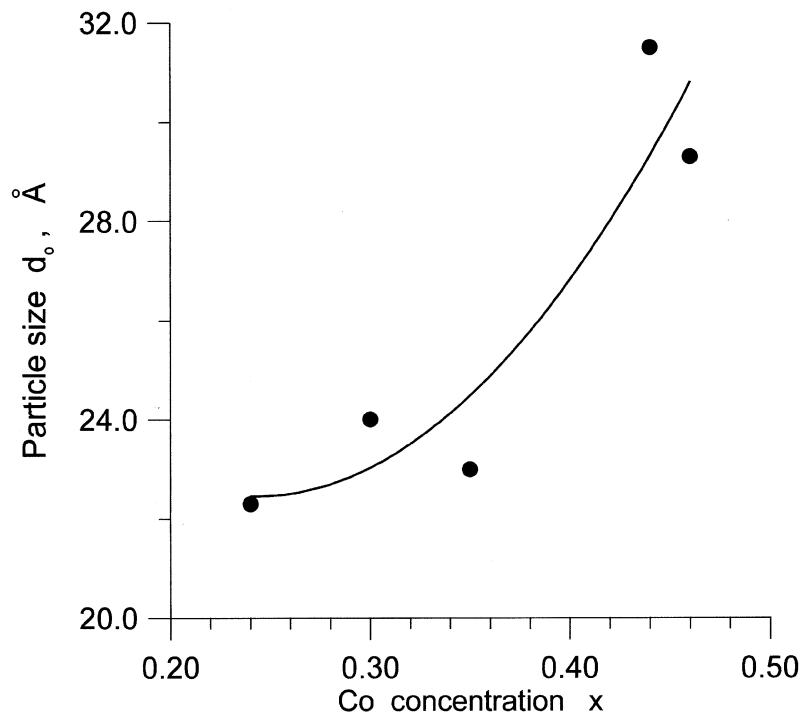


Рис. 2. Средние размеры гранул в зависимости от вхождения кобальта  $x$ .

размер ЭКС определяется размером локализации волновой функции, который зависит от распределений глубин потенциальных ям, образованных металлическими гранулами, и коэффициентов туннелирования электрона между гранулами. Рассмотрим случай, когда в качестве случайного параметра взят размер гранул  $d = d_0 + \Delta d$ . Тогда локализация ЭКС может быть описана моделью локализации Андерсона [7–9]. Случайный характер размера  $d$  приводит к случайному характеру электрической емкости  $C_\alpha$  и глубины потенциальной ямы гранулы, которая будет меняться в зависимости от емкости  $C_\alpha$  в пределах  $[W_0 + \min(e^2/2C_\alpha), W_0 - \max(e^2/2C_\alpha)]$ , где  $W_0$  — глубина ямы без учета кулоновского сдвига,  $e^2/2C_\alpha$  — кулоновский сдвиг энергии при нахождении электрона на грануле  $\alpha$ . Размер локализации ЭКС  $L$  ниже

перколяционного порога определяется разбросом энергий глубин потенциальных ям  $V_0 = \max(e^2/2C_\alpha) - \min(e^2/2C_\alpha) = 2e^2\Delta d/\varepsilon(d_0^2 - \Delta d^2)$  и в первом борновском приближении равен средней длине свободного пробега электрона на множестве ям с „вертикальным“ беспорядком [8]

$$\frac{1}{L} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{V_0}{2}\right)^2 \frac{(d_0 + l)^3 g(\varepsilon_F)}{u_F}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  — диэлектрическая проницаемость матрицы;  $l$  — среднее расстояние между гранулами;  $g(\varepsilon_F) = k_F m^*/(2\pi^2 \hbar^2) \cdot (d_0/(d_0 + l))^3$  — средняя плотность электронных состояний в металле на уровне Ферми  $\varepsilon_F$  на единицу энергии и объема гранулированной структуры;  $u_F = \hbar k_F/m^*$  — скорость электрона на поверхности Ферми с волновым вектором  $k_F$ . В первом приближении по  $\Delta d/d_0$  эффективная масса электрона  $m^*$  связана с коэффициентом туннелирования между гранулами  $I$  соотношением [8]:

$$m^* = \frac{\hbar^2}{2I(d_0 + l)^2}. \quad (2)$$

Для определения зависимости размера локализации ЭКС  $L$  от концентрации допустим, что в гранулированной структуре  $A_{1-x}Me_x$  средние объемы атомов матрицы  $A$  и атомов металла  $Me$  равны соответственно  $v_A$  и  $v_{Me}$ . Тогда концентрация металла  $x$  определится соотношением

$$x = \frac{v_A d_0^3}{v_{Me}[(d_0 + l)^3 - d_0^3]}. \quad (3)$$

Принимая во внимание (2), (3), соотношение (1) для размера локализации ЭКС при  $l \gg d_0$  примет окончательный вид

$$L = 16\pi d_0 \left(\frac{v_A}{v_{Me}x}\right)^{4/3} \left(\frac{I}{V_0}\right)^2. \quad (4)$$

Коэффициент туннелирования  $I$  в (4) экспоненциально зависит от межчастичного расстояния  $l$  [10,11]:  $I \propto \exp(-pl)$ , где  $p$  — коэффициент, зависящий от типа туннелирования и высоты барьера. Учитывая, что в первом приближении по  $d_0/l$  в формуле (3)  $l \propto x^{-1/3}$ , из соотношения (4) вытекает, что размер локализации ЭКС при увеличении концентрации  $x$  должен резко увеличиваться. Кроме этого,

увеличению  $L$  и количества кластерных состояний при росте концентрации способствует увеличение коэффициента туннелирования  $I$  между гранулами для электронов, лежащих ниже уровня Ферми.

Таким образом, несмотря на то, что существование и свойства ЭКС требуют дополнительной экспериментальной проверки, строгого теоретического рассмотрения и учета дополнительных факторов, на основе вышеприведенной упрощенной модели можно сделать вывод о том, что образование электронных кластерных состояний в гранулированных структурах позволяет объяснить существование рассеивателей МУРР с размерами, большими размеров гранул, а также увеличение интенсивности рассеяния с ростом концентрации гранул  $x$  при  $q < 0.10 \text{ \AA}^{-1}$ .

Авторы благодарны Т.К. Звонаревой за изготовление экспериментальных образцов, В.М. Лебедеву за определение состава, Л.А. Лазебной за определение кобальта в пленках.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант N 99-02-17071a).

## Список литературы

- [1] *Uyshenski S.V.* // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 61. В. 1–2. С. 105–111.
- [2] *Uyshenski S.V.* // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 64. В. 7–8. С. 543–548.
- [3] *Gurevich S.A., Horenko V.V., Kupriyanov L.Yu., Kupriyanov M.Yu., Vasilevskaya T.N., Uyshenski S.V., Zarayskaya T.A.* // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 64. В. 9–10. С. 684–688.
- [4] *Рожанский И.В., Закгейм Д.А., Василевская Т.Н., Гуревич С.А.* // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 5. С. 892–896.
- [5] *Hayashi T., Hirano S., Tomita M., Umemura S.* // Nature (London). 1996. V. 381. P. 772–774.
- [6] *Луцев Л.В., Яковлев С.В., Сиклицкий В.И.* // ФТТ. 2000. Т. 42. В. 6. С. 1105–1112.
- [7] *Anderson P.W.* // Phys. Rev. 1958. V. 109. N 5. P. 1492–1505.
- [8] *Момт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. Т. 1, 2. Мир, 1982. С. 664.
- [9] *Böttger H., Bryksin V.V.* Hopping conduction in solids. Berlin: Akademie-Verlag, 1985. P. 398.
- [10] *Duke C.B.* Tunneling in solids. New York and London: Academic Press, 1969. P. 354.
- [11] *Давыдов А.С.* Квантовая механика. М.: Наука, 1973. С. 704.