

Удельное электросопротивление тонких углеродных пленок с различной долей sp -связей

© И.А. Завидовский, О.А. Стрелецкий, О.Ю. Нищак, А.А. Хайдаров, А.В. Павликов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет,
119991 Москва, Россия
e-mail: ia.zavidovskii@physics.msu.ru

Поступило в Редакцию 31 декабря 2018 г.
В окончательной редакции 30 мая 2019 г.
Принято к публикации 30 мая 2019 г.

Методом ионно-плазменного импульсно-дугового распыления графита в атмосфере метана были получены углеродные пленки с различной долей sp -связей. Данные спектроскопии комбинационного рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что с ростом концентрации метана в рабочем объеме увеличивается содержание фазы, соответствующей углеродным цепочкам с sp -гибридизацией. Электросопротивление образцов хорошо коррелирует с долей sp -гибридизованного углерода в структуре исследуемых пленок.

Ключевые слова: sp -углерод, аморфный углерод, КР-спектроскопия, электронная дифракция, просвечивающая электронная микроскопия.

DOI: 10.21883/JTF.2020.01.48677.453-18

Введение

Тонкие пленки, такие как а-С и та-С (состоящие из аморфного углерода с преобладающей долей sp^2 -связей и sp^3 -связей соответственно [1]), представляют большой интерес, так как могут применяться в качестве защитных покрытий [2], элементов наноэлектромеханических систем [3], мемристоров [4], для оптических приложений [5] и в других областях. Изменяя параметры получения углеродных пленок, можно управлять их фазовым составом, что позволяет в значительной мере влиять на конечные физические свойства [5].

Одной из причин внимания ученых к синтезу и исследованию наноразмерных углеродных материалов являются характерные для таких структур особенности электронного транспорта. В частности, в материалах, изготавливаемых на основе графена и углеродных нанотрубок, наблюдается баллистическая проводимость [6,7]. Появление этого эффекта предсказано в sp -гибридизованных углеродных цепочках [8]. Sp -углерод интересен также тем, что его электрофизические свойства варьируются в зависимости от продольного растяжения [9] и количества атомов в цепочке [10].

В настоящей работе получение углеродных пленок со структурой типа та-С, содержащих sp -гибридизованную фазу, производилось методом ионно-плазменного импульсно-дугового распыления графита. Данный метод позволяет, регулируя параметры осаждения, такие как остаточное давление и состав рабочего газа, изменять в широком спектре свойства получаемых покрытий, управляя как их морфологией, так и фазовым составом.

В данной статье приводятся результаты исследования структурных свойств и удельного электросопротивления

полученных углеродных покрытий в зависимости от условий их нанесения.

1. Получение образцов и методы их исследования

Углеродные пленки изготавливались методом ионно-плазменного импульсно-дугового распыления графитового катода при мощности разряда 1 kW в среде смеси газов Ag и CH_4 в высоковакуумной камере с предварительной безмасляной откачкой до давления 10^{-4} Torr. В качестве подложек использовались пластины Si, Ti и монокристаллический скол NaCl. Перед началом процесса напыления осуществлялась очистка подложек путем травления ионами Ag с энергией 1 keV.

Напыление углеродных пленок производилось при рабочем давлении в камере 10^{-3} Torr, при этом процентное соотношение метана в смеси газов варьировалось от 0 до 52%. Время импульса разряда составляло порядка 1 ms, частота следования импульсов — 1 Hz, температура поверхности подложек не превышала $30^\circ C$. Толщина покрытия, наносимого за один импульс, составляла порядка 0.5 nm.

Структура и фазовый состав образцов исследовались методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопии) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

КР-спектроскопия проводилась на спектрометре Horiba HR 800 с длиной волны гелий-неонового лазера 632.8 nm, мощностью 1 mW и разрешающей способностью 1 cm^{-1} . Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии осуществлялись на базе просвечивающего электронного микроскопа LEO 912 ab.

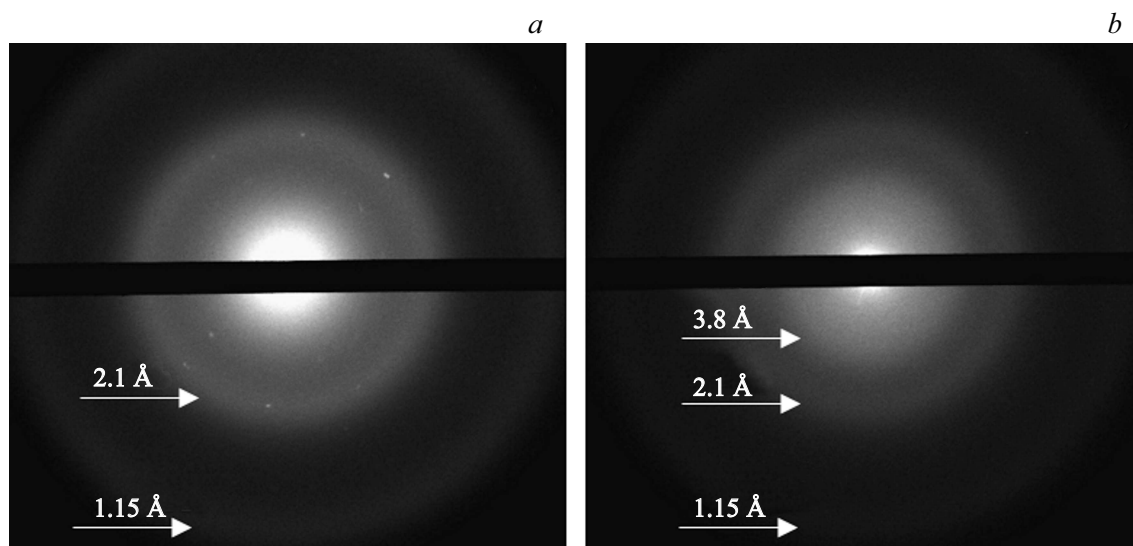


Рис. 1. Дифракционные картины образцов, полученных в смеси газов аргона и метана: *a* — 0% CH₄, *b* — 52% CH₄.

Удельное электросопротивление измерялось при помощи системы четырехточечного зондового измерения Jandel RMS-EL-Z.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Просвечивающая электронная микроскопия

По данным ПЭМ толщина пленок, полученных при различной концентрации метана, примерно одинакова и составляет 30 нм.

На рис. 1 показаны дифракционные картины, соответствующие пленкам, нанесенным в атмосфере чистого аргона (*a*) и наибольшей концентрации метана (*b*). Картины дифракции образцов, полученных при концентрации метана 6 и 33%, схожи с представленной на рис. 1, *b*.

На дифракционных картинах всех образцов присутствуют широкие кольца, отвечающие межплоскостным расстояниям 2.1 и 1.15 Å. Такие линии характерны для аморфных углеродных материалов [11] и свидетельствуют о структуре образцов типа та-С. Для пленок, нанесенных в атмосфере с добавлением метана, в дифракционной картине появляется широкое гало, соответствующее межплоскостному расстоянию 3.8 Å. Наличие такого гало свидетельствует о появлении в структуре разупорядоченных нанокристаллических включений с большими, чем у графита (3.35 Å), межплоскостными расстояниями. Из литературных данных известно, что схожие межплоскостные расстояния свойственны цепочечным углеродным структурам. Так, характерное расстояние между цепочками для молекул линейно-цепочечного углерода, согласно экспериментальным данным [12], варьируется от 4 до 5 Å. Для цис-полиацетилена характерно межплоскостное расстояние 3.8–3.85 Å, для

транс-полиацетилена — 3.68 Å [13], а для полидиацетилена — 4.91 Å [14].

На рис. 2 представлены изображения текстуры образцов.

Образец, полученный в атмосфере аргона, однороден (рис. 2, *a*). Пленки, изображенные на рис. 2, *b–d*, содержат нанокристаллические включения, при этом в дифракционной картине наблюдается широкое гало, соответствующее межплоскостному расстоянию 3.8 Å. Характерный размер данных кластеров составляет 2–4 нм. При низкой концентрации метана среднее расстояние между ними составляет 6–10 нм (рис. 1, *b*). С увеличением доли метана в рабочем объеме концентрация включений существенно возрастает. При максимальном значении концентрации 52% кластеры образуют конгломераты размером 10–15 нм (рис. 2, *d*).

Предположительно появление включений объясняется тем, что при увеличении концентрации метана перестройка структуры, связанная с разложением метана на подложке в процессе напыления углеродных пленок, происходит более эффективно.

2.2. КР-спектроскопия

На рис. 3 представлены спектры комбинационного рассеяния образцов, полученных при различных концентрациях метана в атмосфере рабочей камеры. В спектрах пленок, нанесенных в атмосфере Ar без добавления CH₄ (рис. 3 — 0%), наблюдается широкий пик вблизи 1520 см⁻¹, характерный для аморфных углеродных структур типа та-С [15]. Добавление метана приводит к росту интенсивности линий в диапазоне 2040–3150 см⁻¹, при этом форма основной линии с максимумом 1520 см⁻¹ остается практически неизменной.

В КР-спектре образца, полученного при наибольшей концентрации метана, наиболее ярко проявляется се-

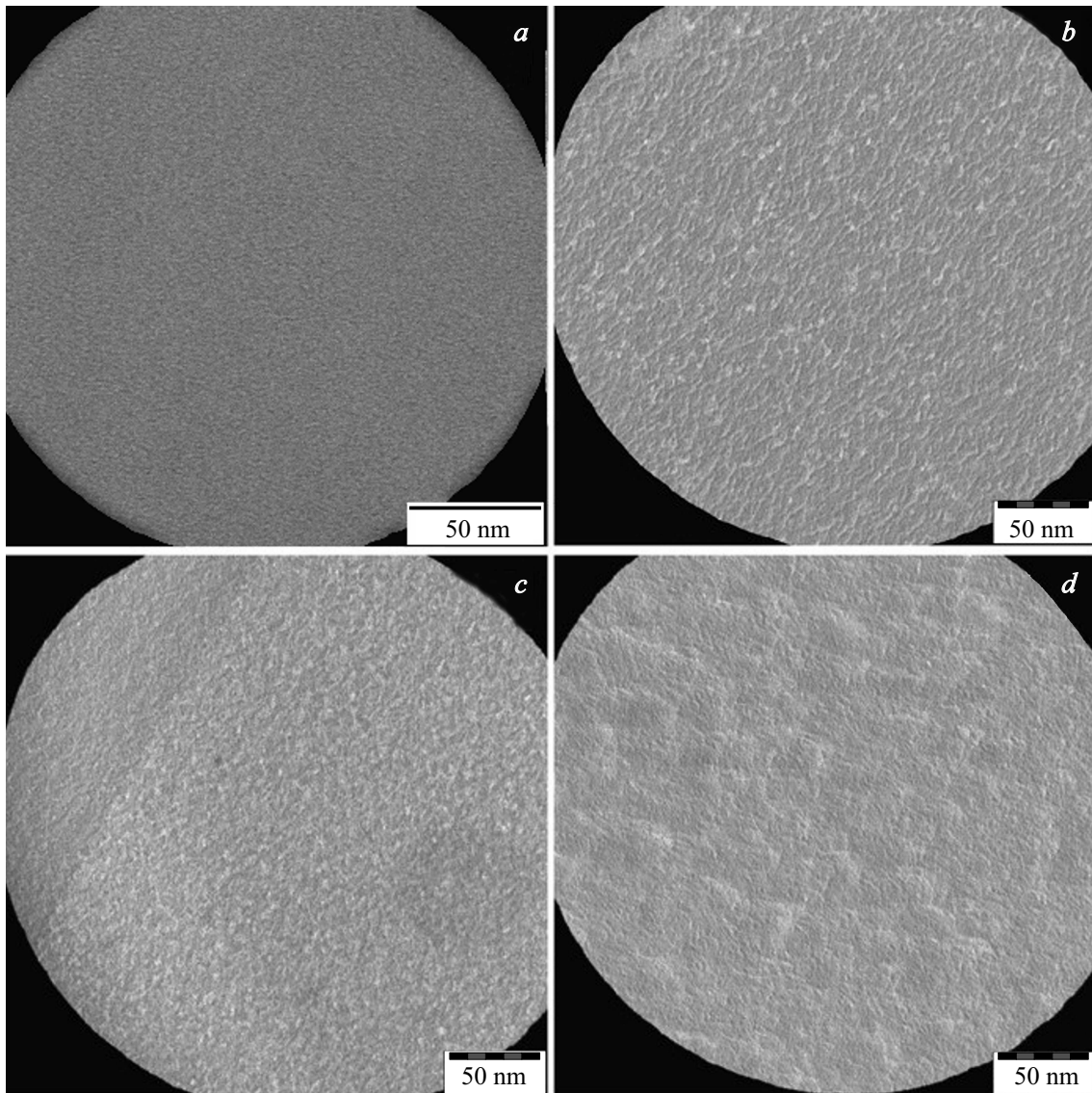


Рис. 2. Текстура образцов, напыленных при различной концентрации метана: a — 0, b — 6, c — 33, d — 52%.

рия линий в диапазоне $2040\text{--}3150\text{ см}^{-1}$. На рис. 4 представлено разложение данного спектра на гауссовы составляющие.

Пики, максимумы которых расположены на частотах 1310 см^{-1} (D-линия) и 1520 см^{-1} (G-линия), характерны для большинства углеродных структур. D-линия („disorder“) свидетельствует о наличии дефектов или оборванных связей в исследуемой структуре, а G-линия („graphite“) является признаком sp^2 -гибридизованных атомов [16]. Положение, интенсивность и ширина данных линий могут использоваться для определения фазового состава аморфных образцов, содержащих sp^2 - и sp^3 -связи [17].

Линии 1100 и 2040 см^{-1} соответствуют наличию в исследуемых пленках цепочек с sp -связями [18]. Как показано в работах [19,20], наличие схожих линий в

KP-спектрах может объясняться образованием карбино-подобной структуры.

Постоянство положения и относительных интенсивностей D- и G-линий свидетельствует о неизменности структуры аморфной компоненты пленки. Таким образом, рост линии 2040 см^{-1} при увеличении доли метана в камере можно интерпретировать как увеличение доли sp -содержащих включений в аморфной sp^2/sp^3 -фазе. Полученные данные хорошо коррелируют с результатами ПЭМ, показывающими появление фазы с большими межплоскостными расстояниями, возрастание концентрации и агломерацию нанокристаллических включений при увеличении доли метана.

Особенностью спектров образцов, полученных при добавлении в атмосферу рабочей камеры метана, является серия квазипериодических линий, лежащих в диа-

пазоне $2040\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Согласно нашим предположениям, данные линии можно интерпретировать как многофононные реплики линии 2040 cm^{-1} . Явление многофононных реплик наблюдается в спектрах люминесценции [21,22], зависимости фототока от энергии возбуждающего фотона [23], в ИК- и КР-спектрах различных структур [24,25]. Согласно данной интерпретации, сателлиты основной линии появляются, когда фотон, соответствующий ей, затрачивает энергию на возбуждение одного или нескольких фононов, смещаясь в спектре дальше от основной линии на величину, соответствующую энергии фонона.

Анализ спектра показывает, что расстояние между линиями для исследованных образцов составляет примерно 210 cm^{-1} . Это значение по порядку величины соответствует интервалам между сериями максимумов,

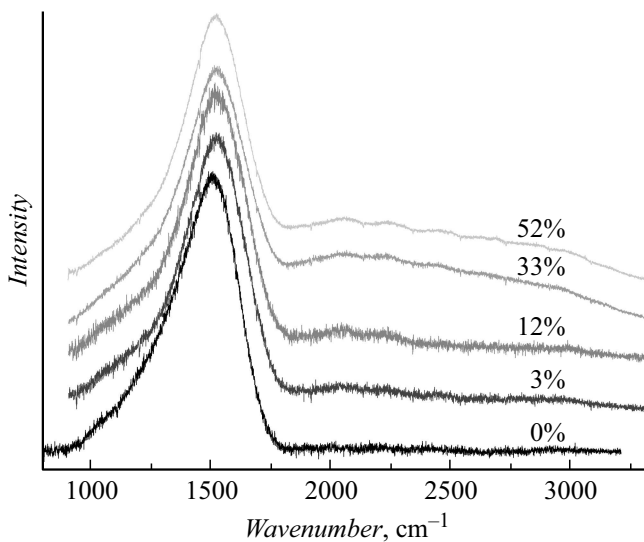


Рис. 3. КР-спектры образцов, напыленных при различной концентрации метана.

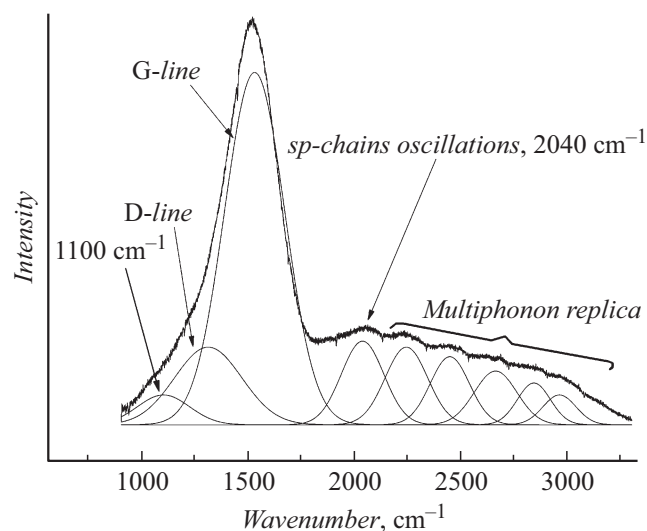


Рис. 4. КР-спектр образца, напыленного при концентрации метана 52%.

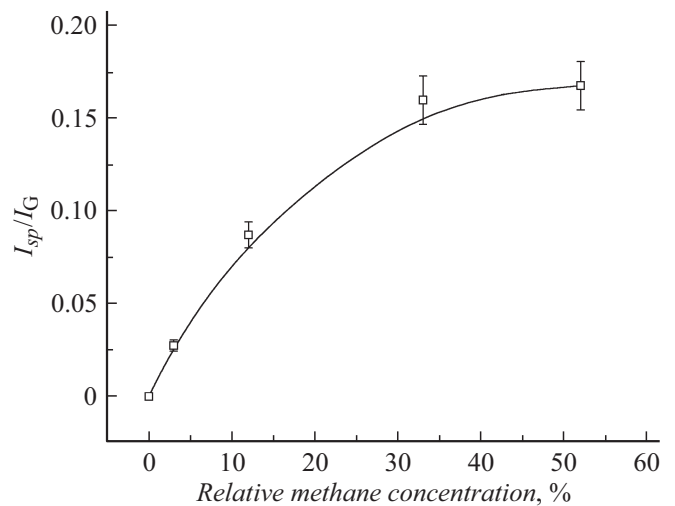


Рис. 5. Зависимость соотношения интенсивностей линии с максимумом 2040 cm^{-1} и G-линии от концентрации метана в камере.

наблюдаемых в спектрах люминесценции и ИК-спектрах углеродных структур, где расстояние между репликами варьируется от 120 до 810 cm^{-1} [26–29].

С ростом концентрации метана увеличивается соотношение интенсивности линий 2040 и 1520 cm^{-1} , т.е. возрастает доля sp -гибридизованного углерода в аморфной фазе та-С-структуры.

На рис. 5 представлена зависимость отношения интенсивности максимума, связанного с углеродными цепочками с sp -гибридизацией (2040 cm^{-1}), к пику, соответствующему наличию графитовых связей в структуре (G-линия), от концентрации метана в рабочей атмосфере вакуумной камеры. С увеличением концентрации метана данное соотношение растет, что свидетельствует об увеличении доли sp -гибридизованного углерода в структуре.

2.3. Удельное электросопротивление

Зависимость удельной электропроводности исследуемых образцов от концентрации метана представлена на рис. 6. Как видно из графика, при введении метана удельное сопротивление возрастает на несколько порядков, причем данная зависимость хорошо коррелирует с описанной выше зависимостью отношения интенсивностей I_{sp}/I_G от концентрации метана в рабочем объеме, что свидетельствует об определяющем вкладе sp -гибридизованного углерода в электропроводность всей структуры. Это также согласуется с высокими значениями удельного сопротивления, характерными для карбиноподобных материалов [30].

Влияние sp -компоненты на электрофизические свойства структуры и на их КР-спектры было описано для аморфных пленок, состоящих из sp - и sp^2 -фаз, в работе [31], где увеличение температуры подложки при-

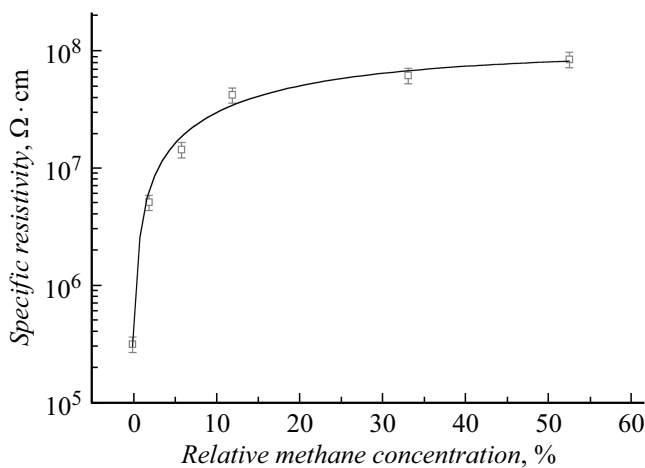


Рис. 6. Зависимость удельного сопротивления от относительной концентрации метана в камере

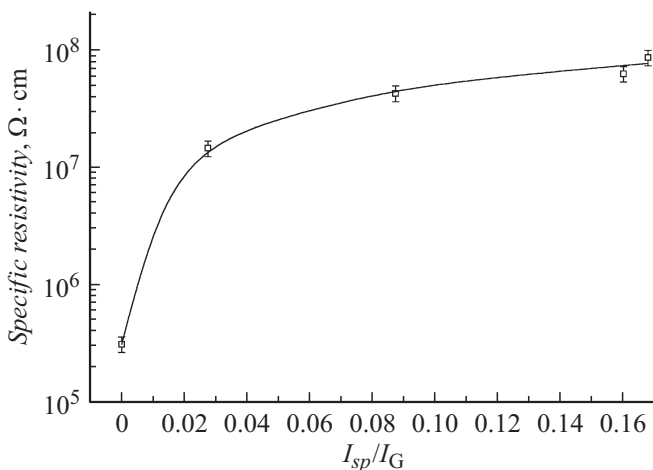


Рис. 7. Зависимость удельного электросопротивления образцов от соотношения линии 2040 cm^{-1} и G-линии КР-спектра.

водило к уменьшению sp -фазы в структуре пленок и увеличению их проводимости. В свою очередь, для та-С-покрытий, получаемых в среде метана и аргона при помощи магнетронного распыления графитовой мишени, было описано увеличение доли sp^3 -гибридизованных атомов по отношению к sp^2 -гибридизованным при увеличении концентрации метана, приводящее к росту удельного электросопротивления [32].

В отличие от приведенных выше исследований, в настоящей работе при ионно-плазменном импульсно-дуговом распылении в атмосфере метана и аргона происходит увеличение доли sp -фазы в общей аморфной матрице углеродной пленки. При этом, согласно данным ПЭМ, доля sp -фазы возрастает за счет образования sp -содержащих кластеров с большими межцепочечными расстояниями в sp^2/sp^3 -аморфной фазе, что приводит к увеличению сопротивления структуры. Рис. 7 показывает корреляцию роста интенсивности линии 2040 cm^{-1} и удельного электросопротивления.

Увеличение доли sp -фазы в углеродных пленках при возрастании концентрации метана предположительно объясняется эффективным разложением молекул метана на поверхности образца под действием импульсного разряда. Образование сильных цепочечных связей в ходе этого процесса приводит к образованию кластеров, характеризующихся большим межплоскостным расстоянием, что свидетельствует об их преимущественной sp -гибридизации.

Заключение

В работе методом импульсно-плазменного дугового распыления графита были получены углеродные покрытия с различной концентрацией sp -фазы в структуре аморфной пленки типа та-С. Исследования структуры и фазового состава показали, что увеличение концентрации метана в атмосфере рабочей камеры приводит к увеличению числа sp -гибридизованных нанокластеров и их агломерации. Данное изменение структуры пленки приводит к увеличению ее удельного сопротивления на два порядка, до $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$.

Финансирование работы

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения соглашения № 14.625.21.0041 от 26.09.2017г. (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI62517X0041).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Chhowalla M., Ferrari A. C., Robertson J., Amaratunga G.A.J. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. N 11. P. 1419–1421. doi: 10.1063/1.126050
- [2] Zhang T.F., Deng Q.Y., Liu B., Wu B.J. // Surf. Coat. Technol. 2015. Vol. 273. P. 12–19. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.03.031>
- [3] Santra T.S., Bhattacharyya T.K., Patel P., Tseng F.G., Barik T.K. Microelectromechanical Systems and Devices. InTech. 2012. 480 p. DOI: 10.5772/29671
- [4] Moers J., Trelenkamp S., Goryll M., Marso M., van der Hart A., Hogg S. et al. // Microelectronic Engineering. 2002. Vol. 64. N 1–4. P. 465–471. doi: 10.1016/s0167-9317(02)00822-55
- [5] Grill A. // Thin Solid Films. 1999. Vol. 355–356. P. 189–193. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00516-7](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00516-7)
- [6] Allen M.T., Shtanko O., Fulga I.C., Akhmerov A., Watanabi K., Taniguchi T., Jarillo-Herrero P., Levitov L.S., Yacoby A. // Nat. Phys. 2016. Vol. 12. P. 128–133. doi: 10.1038/nphys3534
- [7] Banszerus L., Schmitz M., Engels S., Goldsche M., Watanabe K., Taniguchi T. et al. // Nano Lett. 2016. Vol. 16. N 2. P. 1387–1391. doi: 10.1021/acs.nanolett.5b04840

- [8] Casari C.S., Milani A. // MRS Communications. 2018. Vol. 8. N 02. P. 207–219. doi: 10.1557/mrc.2018.48
- [9] Cretu O., Botello-Mendez A.R., Janowska I., Pham-Huu C., Charlier J.-C., Banhart F. // Nano Letters. 2013. Vol. 13. N 8. P. 3487–3493. doi: 10.1021/nl4018918
- [10] Ben Romdhane F., Adjizian J.-J., Charlier J.-C., Banhart F. // Carbon. 2017. Vol. 122. P. 92–97. doi: 10.1016/j.carbon.2017.06.039
- [11] Liu Y., Meletis E. // J. Mater. Sci. 1997. Vol. 32. P. 3491–3495. <https://doi.org/10.1023/A:1018641304944>
- [12] Бабаев В., Гусева М., Новиков Н., Савченко Н., Хвостов В. // Нанотехнологии: разработка, применение. 2010. Т. 2. № 1. С. 88–94.
- [13] Chien J.C.W. Polyacetylene. Chemistry, Physics, and Material Science. Orlando, Florida: Academic Press, 1984. 648 p.
- [14] Enkelmann V. // Advanc. Polymer Sci. 1984. P. 91–136. doi: 10.1007/bfb0017652
- [15] Ferrari A., Robertson J. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. Vol. 362. P. 2477–2512. DOI: 10.1098/rsta.2004.1452
- [16] Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cançado L.G., Jorio A., Saito R. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. Vol. 9. N 11. P. 1276–1290. doi: 10.1039/b613962k
- [17] Shchegolikhin A., Lazareva O. // Biomolecular Spectroscopy. 1997. Vol. 53. P. 67–79. doi: 10.1016/s1386-1425(97)83010-7
- [18] Shi L., Rohringer P., Suenaga K. // Nature Materials. 2016. P. 634–640. DOI: 10.1038
- [19] Milani A., Lucotti A., Russo V. // J. Phys. Chem. C. 2011. Vol. 115. P. 12836–12843. DOI: 10.1021/jp203682c
- [20] Lucotti A., Tommasini M., Del Zoppo M. // Chem. Phys. Lett. 2006. Vol. 417. P. 78–82. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.10.016>
- [21] Teke A., Özgür Ü., Doğan S., Gu X., Morkoc H., Nemeth B., Nause J., Everitt H.O. // Phys. Rev. B. 2004. Vol. 70. P. 195207. DOI: 10.1103/PhysRevB.70.195207
- [22] Blanks D.K., Bicknell R.N., GilesTaylor N.C., Schetzina J.F., Petrou A., Warnock J. // J. Vacuum Sci. Technol. 1986. A 4. P. 2120. <http://avs.scitation.org/doi/10.1116/1.574040>
- [23] Tsukada N., Kikuta T., Ishida K. // Phys. Rev. 1986. Vol. 3. N 12. P. 8859–8862.
- [24] Goasa K., Grzeszczyk M., Leszczyński P., Faugeras C., Nicolet A.A.L., Wysmótek A., Potemski M., Babiński A. // Appl. Phys. Lett. 2014. Vol. 104. P. 092106. <http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4867502>
- [25] Manasreh M.O., Covington B.C. // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. N 5. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.35.2524>.
- [26] Collins A.T., Lawson S.C., Davies G., Kanda H. // Phys. Rev. Lett. 1990. Vol. 65. N 7. P. 891–894. doi:10.1103/physrevlett.65.891
- [27] Watanabe H., Hayashi K., Takeuchi D., Yamanaka S., Okushi H., Kajimura K., Sekiguchi T. Appl. Phys. Lett. 1998. Vol. 73. N 7. P. 981–983. doi: 10.1063/1.122059
- [28] Weima J.A., Zaitsev A.M., Job R., Kosaca G.C., Blum F., Grabosch G., Knopp J. // IECON'99. Conf. Proc. 25th Annual Conf. of the IEEE Industrial Electronics Society (Cat. N 99CH37029). doi: 10.1109/iecon.1999.822170
- [29] Bazhenov A.V., Kveder V.V., Maksimov A.A., Tartakovskii I.I., Oganyan R.A., Ossipyan Y.A., Shalynin A.I. // J. Experiment. Theoret. Phys. 1998. Vol. 86. N 5. P. 1030–1034. doi: 10.1134/1.558550
- [30] Brazhkin V.V., Lyapin A.G., Popova S.V. // JETP Lett. 2002. Vol. 76. N 11. P. 681–692. <https://doi.org/10.1134/1.1545583>
- [31] Ravagnan L., Piseri P., Bruzzi M., Miglio S., Bongiorno G., Baserga A. // Phys. Rev. Lett. 2007. Vol. 98. N 21. doi: 10.1103/physrevlett.98.216103
- [32] Mansano R.D., Massi M., Verdonck P., Nogueira P.M. // Superficies y Vacío. 1999. Vol. 9. P. 111–114.