

13.1

Пленки алмазоподобного углерода, легированные железом: технология и нелинейный электронный транспорт

© А.С. Веденеев¹, Д.В. Колодко^{1,2}, А.М. Козлов¹, В.А. Лузанов¹, И.А. Сорокин^{1,2}¹ Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Московская обл., Россия² Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“, Москва, Россия
E-mail: asv335@fireas.su

Поступило в Редакцию 28 марта 2024 г.

В окончательной редакции 14 июня 2024 г.

Принято к публикации 14 июня 2024 г.

Развита методика синтеза пленок легированного железом алмазоподобного углерода (DLC) путем распыления железного катода и плазмохимического осаждения DLC в разряде с полым катодом. При комнатной температуре исследованы зависимости силы поперечного тока от времени и приложенного напряжения в образцах W/DLC/W с толщиной DLC 50, 100 nm и концентрацией Fe 20 at.%, в которых Fe стимулирует изменение под действием электрического поля типа гибридизации в высокоомных sp^3 -промежутках, разделяющих низкоомные sp^2 -области (нанокластеры), между которыми осуществляется прыжковый перенос носителей заряда. Нелинейность электронных свойств изучаемых пленок DLC:Fe, обнаруженная в полях $\geq 10^5$ V/cm, связывается как с переходами $sp^3 \rightarrow sp^2$ в sp^3 -промежутках, так и с полевыми эффектами в условиях прыжковой проводимости мезоскопических разупорядоченных электронных систем.

Ключевые слова: алмазоподобный углерод, плазмохимическое осаждение, физико-химический синтез, тип гибридизации, перколяция, прыжковая проводимость.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.19.58657.19934

Алмазоподобный углерод (DLC) представляет собой метастабильную форму аморфного углерода, электронная структура которого рассматривается как смесь хаотически распределенных sp^2 - и sp^3 -связей [1–4]. Атомы углерода, связанные sp^3 -гибридными орбиталями, формируют изолирующие „алмазные“ области, тогда как атомы углерода, связанные sp^2 -орбиталями, формируют проводящие „графеновые“ области [5,6]. Электрическое поле, инициируя структурные изменения, может вызывать перераспределение между проводящими (sp^2) и изолирующими (sp^3) областями и тем самым нелинейность электронного транспорта в DLC. В [7,8] отмечено, что примесь железа в DLC снижает энергию активации переходов $sp^3 \rightarrow sp^2$, однако отмеченные эффекты изучены недостаточно детально. Настоящая работа посвящена изучению нелинейности электронного переноса в слоях DLC:Fe, возникающей под действием электрического поля.

Плазмохимическое осаждение пленок DLC, легированных железом, осуществляли в разряде с полым катодом (РПК) из смеси реакционного газа (пропана) и плазмообразующего газа (аргона) при параллельном распылении поверхности железного катода [9]. Рамановские спектры получаемых пленок демонстрируют характерные *D*- и *L*-пики при $\lambda \sim 1300$ и 1600 cm^{-1} соответственно (см., например, [10]), т. е. пленки следует рассматривать как алмазоподобные.

Слой DLC:Fe толщиной 50–100 nm синтезировали в вакуумном стенде объемом 5 л, откачиваемом до предельного остаточного давления 10^{-3} Pa пластинчаторным форвакуумным и диффузионным насосами.

Предельное остаточное давление и парциальное давление реакционного газа (пропана) измерялись ионизационным вакуумметром ПМИ-2, давление рабочей смеси газов (пропана и аргона) — емкостным датчиком Thyracont VCC200VF4.

Электродная система РПК включает цилиндрический железный катод с внутренним диаметром 18 mm и длиной 35 mm (толщина стенки 1 mm), установленный на подвижном вводе Вильсона, обеспечивающем задание расстояния (40 mm) между катодом и подложкой; анодом служила стенка вакуумной камеры. Синтез слоев проводили при напряжении разряда 500 V и токе 200 mA. Общее давление рабочей смеси газов (пропана и аргона) составляло 65 Pa. Концентрация примеси железа в DLC (от 40 до 10 at.%) задавалась парциальным давлением пропана, варьируемым в пределах 0.03–0.1 Pa. При осаждении в РПК концентрацию железа контролировали методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Для этого проводилось численное моделирование спектров характеристического излучения составных частей пленки с учетом ее толщины и материала подложки под действием электронного пучка в программе Casino 2.4 и подбирались такие концентрации углерода и примеси железа, чтобы полученные относительные интенсивности излучения соответствовали экспериментально полученным ЭДС-спектрам; методика была применена ранее в работе [9]. Измерения спектров характеристического излучения проводились с помощью ЭДС-спектрометра INCA X-Act (Oxford Instruments) в составе сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega для нескольких энергий электронного пучка (6, 9 и 15 keV). Определение толщины и

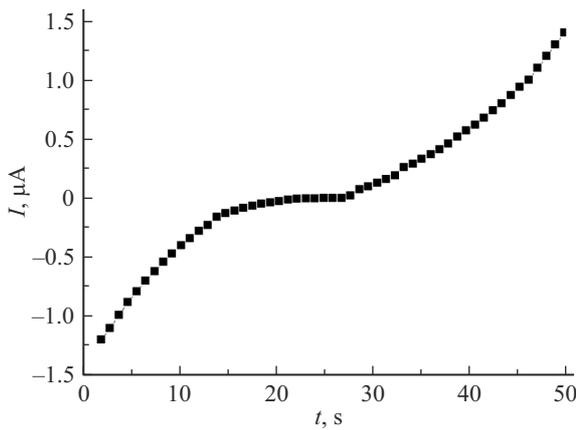


Рис. 1. Зависимость силы поперечного тока от времени для DLC:Fe толщиной 50 nm с концентрацией Fe 20 at.% при линейной развертке напряжения со скоростью 0.4 V/s.

состава пленок осуществлялось комбинированием профилометрии и неразрушающей методики (quantitative electron probe microanalysis) [11] на базе ЭДС. В качестве подложек использованы пластины окисленного Si(100) с напыленным слоем вольфрама толщиной 500 nm (нижний электрод) [11].

При комнатной температуре исследованы зависимости силы поперечного тока I от времени t и приложенного напряжения V . Для измерений на поверхность DLC были напылены вольфрамовые контактные площадки диаметром 3 mm и толщиной 200 nm. При измерении вольт-амперных характеристик (ВАХ) пленок DLC:Fe генератором пилообразного напряжения Tektronix AFG3252 задавалось поперечное напряжение V , которое измерялось 16-битным аналого-цифровым преобразователем в составе модуля ввода-вывода ICP-DAS ET-7026. Частота развертки составляла 10 mHz, а амплитудное значение напряжения — от 1 до 10 V. Силу тока регистрировали пикоамперметром Keithley 6485.

На рис. 1 приведена зависимость I от t для пленки DLC:Fe толщиной 50 nm с концентрацией Fe 20 at.%, измеренная при линейной развертке напряжения V с постоянной скоростью 0.4 V/s в диапазоне от -10 до $+10$ V. Зная скорость развертки напряжения, нетрудно построить ВАХ пленки. Зависимость $I(t)$ демонстрирует нелинейное поведение при $t < 20$ s и $t > 28$ s, т.е. в полях $> 3 \cdot 10^5$ V/cm.

Рис. 2, а иллюстрирует зависимость I от t для пленки DLC:Fe толщиной 100 nm с концентрацией Fe 20 at.% при циклическом пилообразном изменении V со скоростью 0.4 V/s. На рис. 2, б приведена зависимость I от t в области максимумов, отмеченных на рис. 2, а стрелками (нумерация кривых соответствует номерам стрелок). Зависимости показывают резкое возрастание тока в полях $\geq 2 \cdot 10^5$ V/cm.

Нелинейность электронных свойств DLC связывают с изменением типа гибридизации в его локальных областях с переходами $sp^3 \rightarrow sp^2$ под действием

электрического поля $\geq 10^5$ V/cm [8]. Считается, что DLC представляет собой ансамбль низкоомных включений sp^2 -областей (нанокластеров) в изолирующей sp^3 -матрице, дефектность которой зависит от условий синтеза [8,11]. Эти включения, разделенные изолирующими sp^3 -промежутками, формируют цепочки, по которым осуществляется прыжковый перенос носителей заряда. Нелинейное поведение ВАХ, связанное с изменением типа гибридизации, наблюдалось нами ранее в слоях нелегированного DLC, но в более сильных полях ($\sim 10^6$ V/cm) [12].

Отметим, что нелинейность ВАХ в условиях прыжкового транспорта может иметь иную природу. Поперечная прыжковая проводимость тонких пленок во многом определяется мезоскопическими эффектами — формированием перколяционных цепочек из центров с наиболее узкими межцентровыми (в нашем случае межкластерными) потенциальными барьерами [13–15], в которых достигается максимальная величина электрического поля. Электронный перенос в неомическом режиме в условиях перколяционной проводимости рассмотрен в [16]. В частности, показано, что в относительно сильных полях $eFa > k_B T (k_B T / eV_0)^{\nu}$ происходит переход к экспоненциальной зависимости $I(V)$. При этом ВАХ приобретает вид, подобный закону Френкеля–Пула: $I \propto \exp(CaF^{1/2}/k_B T)$, где $\alpha = e(aV_0)^{1/2}$, F — напряженность электрического поля, e — элементарный заряд, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, V_0 и a — амплитуда и характерный пространственный масштаб флуктуаций потенциала соответственно, C — численный коэффициент ($C \approx 0.3$ [17]), ν — критический индекс теории протекания ($\nu \approx 1$). В нашем случае флуктуационный потенциал естественно связывать с хаотическим распределением заряда, локализованного на электрически активных дефектах в матрице DLC. Экспериментальная зависимость I от V линеаризуется в координатах $\lg I - V^{1/2}$ (рис. 3). По наклону этой зависимости в линейной области (при $V > 1$ V) по экспериментальным значениям $\partial \ln(I)/\partial (V^{1/2})$, полагая $\partial F/\partial V \sim 1/d$ (где d — толщина DLC), нетрудно оценить соотношение между d и радиусом корреляции перколяционного кластера $L_0 \approx a(eV_0/k_B T)^{\nu} \approx a(eV_0/k_B T)$. Учитывая приведенные выше выражения для $I(F)$, α и $\partial F/\partial V$, получаем $L_0/d \approx [\partial \ln(I)/\partial (V^{1/2})]^2 (k_B T)/Ce$; эта величина, найденная по экспериментальным значениям наклона $\partial \ln(I)/\partial (V^{1/2}) \sim 2.2 \text{ V}^{-1/2}$ (рис. 3), имеет порядок единицы. Поэтому изучаемые системы следует рассматривать как мезоскопические, в которых прыжковый перенос преимущественно осуществляется по одиночным цепочкам из sp^2 -нанокластеров, где достигается резкое усиление как электрического поля, так и локальной плотности тока.

Таким образом, обнаруженная в полях $\geq 10^5$ V/cm нелинейность электронных свойств изучаемых пленок DLC:Fe может быть связана как с изменением под действием электрического поля типа гибридизации в высокоомных sp^3 -промежутках, разделяющих низкоомные

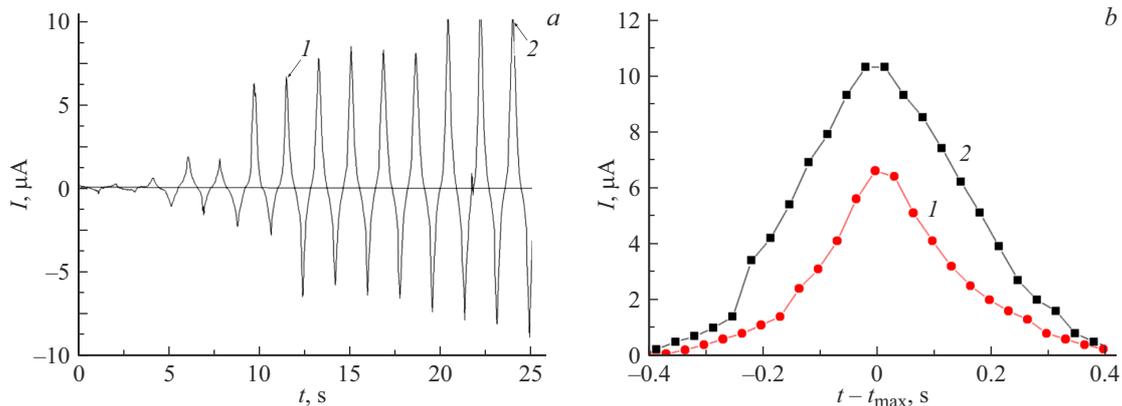


Рис. 2. *a* — зависимость силы поперечного тока от времени для DLC:Fe толщиной 100 nm с концентрацией Fe 20 at.% при пилообразной развертке напряжения со скоростью 0.4 V/s; *b* — та же зависимость в области максимумов, представленных на части *a*.

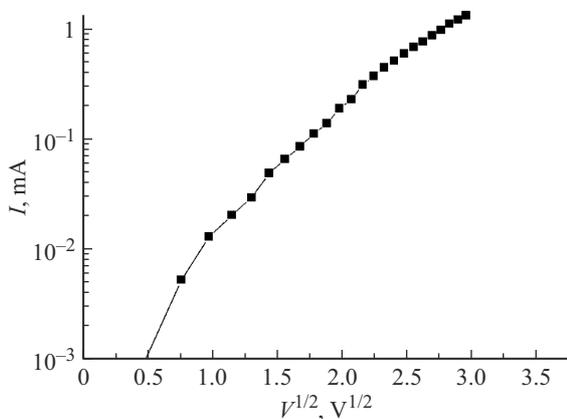


Рис. 3. Зависимость силы тока I от $V^{1/2}$ при толщине DLC:Fe 50 nm и концентрации Fe 20 at.%.

$s p^2$ -области (нанокластеры), между которыми осуществляется прыжковый перенос носителей заряда, так и с полевыми эффектами в условиях прыжковой проводимости мезоскопических разупорядоченных электронных систем.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-29-00276). Изготовление и характеристика объектов исследования проведены в рамках государственного задания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J. Robertson, *Mater. Sci. Eng. R*, **37**, 129 (2002). DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0

- [2] P. Koidl, C. Wagner, B. Dischler, J. Wagner, M. Ramsteiner, *Mater. Sci. Forum*, **52-53**, 41 (1990). DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.52-53.41
- [3] D.R. McKenzie, *Rep. Prog. Phys.*, **59**, 1611 (1996). DOI: 10.1088/0034-4885/59/12/002
- [4] Y. Lifshitz, *Diamond Relat. Mater.*, **8**, 1659 (1999). DOI: 10.1016/S0925-9635(99)00087
- [5] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I.L. Spain, H.A. Goldberg, *Graphite fibers and filaments* (Springer-Verlag, Berlin, 1988). DOI: 10.1103/PhysRevB.8.4487
- [6] W.A. Harrison, *Phys. Rev. B*, **8**, 4487 (1973). DOI: 10.1103/PhysRevB.8.4487
- [7] H. Marsh, D. Crawford, D.W. Taylor, *Carbon*, **21**, 81 (1983). DOI: 10.1016/0008-6223(83)90160-4
- [8] X. Liao, X. Zhang, K. Takai, T. Enoki, *J. Appl. Phys.*, **107**, 013709 (2010). DOI: 10.1063/1.3280037
- [9] И.А. Сорокин, Д.В. Колодко, К.И. Краснобаев, *Радиотехника и электроника*, **65** (9), 288 (2020). DOI: 10.31857/S0033849420030183 [I.A. Sorokin, D.V. Kolodko, K.I. Krasnobaev, *J. Commun. Technol. Electron.*, **65**, 286 (2020). DOI: 10.31857/S0033849420030183].
- [10] В.А. Лузанов, А.С. Веденеев, *Радиотехника и электроника*, **63** (9), 1007 (2018). DOI: 10.1134/S0033849418090139 [V.A. Luzanov, A.S. Vedeneev, *J. Commun. Technol. Electron.*, **63**, 1068 (2018). DOI: 10.1134/S1064226918090139].
- [11] W. Giurlani, M. Innocenti, A. Lavacchi, *Coatings*, **8**, 84 (2018). DOI: 10.3390/coatings8020084
- [12] А.С. Веденеев, В.А. Лузанов, В.В. Рыльков, *Письма в ЖЭТФ*, **109** (3), 170 (2019). DOI: 10.1134/S0370274X19030068 [A.S. Vedeneev, V.A. Luzanov, V.V. Rylkov, *JETP Lett.*, **109**, 171 (2019). DOI: 10.1134/S0021364019030147].
- [13] S. Takabayasi, M. Yang, S. Ogawa, H. Hayashi, R. Jesko, T. Otsuji, Y. Takakuwa, *J. Appl. Phys.*, **116**, 093507 (2014). DOI: 10.1063/1.4894626
- [14] M. Pollak, J.J. Hauser, *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 1304 (1973). DOI: 10.1103/PhysRevLett.31.1304
- [15] М.Э. Райх, И.М. Рузин, *Письма в ЖЭТФ*, **43** (9), 437 (1986). [M.E. Reich, I.M. Ruzin, *JETP Lett.*, **43**, 562 (1986)].
- [16] Б.И. Шкловский, *ФТП*, **13** (1), 93 (1979). [B.I. Shklovsky, *Sov. Phys. Semicond.*, **13**, 53 (1979)].
- [17] Б.А. Аронзон, Д.Ю. Ковалев, В.В. Рыльков, *ФТП*, **39** (7), 844 (2005). [B.A. Aronzon, D.Yu. Kovalev, V.V. Ryl'kov, *Semiconductors*, **39**, 811 (2005). DOI: 10.1134/1.1992640].