

06.2;06.3;07

©1994

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО УГЛЕРОДА, ЛЕГИРОВАННОГО МЕДЬЮ

В.И.Иванов-Омский, М.И.Абаев, С.Г.Ястребов

Ранее сообщалось о наблюдении в легированном медью аморфном алмазоподобном углероде особенностей поведения динамической магнитной восприимчивости, характерной для ВТСП [1]. В настоящей работе приводятся результаты изучения высокочастотных диэлектрических свойств совместно с электропроводностью на постоянном токе легированного медью алмазоподобного углерода, которые позволяют обнаружить ряд особенностей электронных явлений в этом материале. Комплексная диэлектрическая проницаемость рассчитывалась по оптическим постоянным, определенным эллипсометрическим методом. Эллипсометрические исследования выполнены на частоте гелий-неонового лазера ($\lambda = 632.8$ нм). Метод измерения и расчеты описаны в [2,3].

Слои изготавливались плазменным сораспылением графитовой и медной мишеней в аргоновой и аргон-водородной плазме (20% H_2 + 80% Ar). Соответственно были приготовлены две серии пленок аморфного углерода α -C:(Cu) и α -C:(H, Cu) на подложках из плавящего кварца. Температура подложек была порядка 150° C при давлении газа в ростовой камере 10^{-4} Тор. Мощность магнетрона поддерживалась на уровне 0.4–0.5 кВт. Энергия ионов Ar^+ была порядка 100–300 эВ. Типичная толщина слоев — 50–400 нм. Концентрация меди рассчитывалась по соотношениям поверхностей графитовой и медной мишеней. Контрольные исследования содержания меди методами вторичной ионной масс-спектрометрии показали удовлетворительное согласие с расчетной концентрацией меди.

На рис. 1 и 2 представлены электропроводность, мнимая и действительная части диэлектрической проницаемости как функции концентрации меди для двух серий образцов, отличающихся составом плазмы, использованной для распыления. Проводимость нелегированных слоев α -C, напыленных в чисто аргоновой плазме (аргоновая серия), существенно выше проводимости образцов, напыленных в аргон-водородной плазме (аргон-водородная

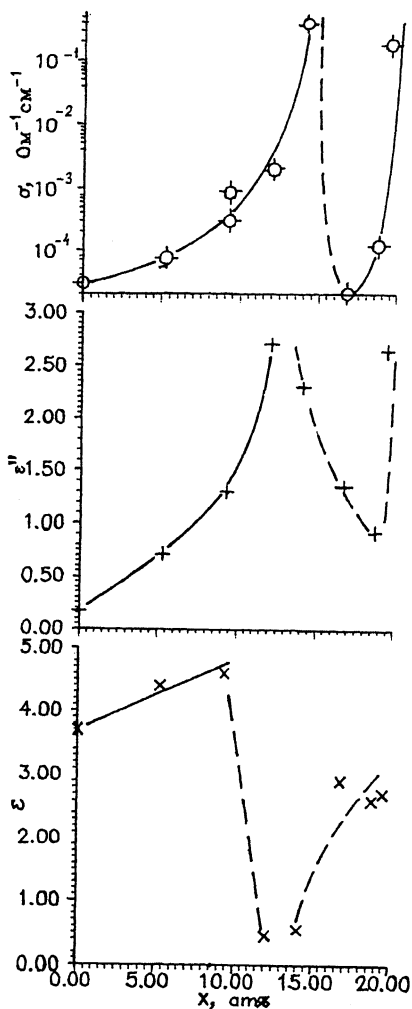


Рис. 1. Зависимость электропроводности (а), мнимой (б) и действительной частей диэлектрической проницаемости слоя аморфного углерода от содержания x в нем меди для аргоновой серии.

серия), где имеет место гидрогенизация углерода с образованием α -С:Н. Известно, что проводимость α -С:Н лежит в пределах $10^{-10} - 10^{-16} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что соответствует структуре, в которой проводящие кластеры, имеющие структуру графита, изолированы друг от друга [4]. Отсутствие водорода в плазме ведет к существенному увеличению количества sp^2 -гибридизованных атомов С, в результате чего раз-

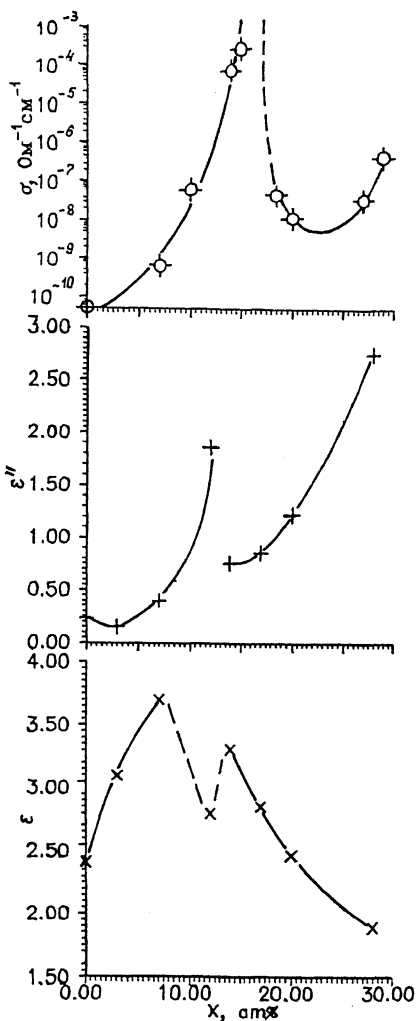


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, для аргон-водородной серии.

меры графитовых кластеров и их концентрации существенно возрастают, вызывая резкий рост проводимости. Рост проводимости с увеличением концентрации меди в образцах обеих серий свидетельствует о способности меди формировать проводящие кластеры в алмазоподобной диэлектрической матрице и каналы протекания между ними. При содержании меди x более 12 ат % проводимости образцов обеих серий становятся близки. При $x = 12 - 14\%$ для аргонной серии и 15-18% для аргон-водородной наблюдается

асимметричный максимум проводимости. При дальнейшем росте концентрации меди проводимость резко падает.

Рост проводимости при $x < 14\%$ может быть объяснен формированием в алмазоподобной матрице сети протекающих каналов на основе графитоподобных проводящих кластеров. При этом возможно как заполнение медью зазоров между фрагментами графитовых плоскостей (интеркаляция), так и расположение ее на свободных местах по краям этих фрагментов. В последнем случае медь может образовывать связывающие мостики между соседними кластерами ввиду ее двухвалентности. При $x > 16\%$ происходит, по-видимому, некая структурная перестройка сети проводящих каналов, ведущая к резкому падению проводимости. Дальнейший рост проводимости представляется естественным. Область наибольшей проводимости соответствует стехиометрическому составу пленки в интервале $\text{CuC}_8\text{--CuC}_6$. Последняя формула характерна для интеркалирования бесконечной графитовой плоскости [5]; соответственно меньшие по размерам плоскости могут удерживать меньшее количество меди. В пределе для единичного бензольного кольца получаем формулу CuC_6 . Таким образом, перестройка сети протекающих каналов возникает, когда все позиции для интеркалирования графитовых фрагментов исчерпаны.

Обратимся теперь к анализу диэлектрической проницаемости. Нетрудно обнаружить глубокую корреляцию между зависимостями от концентрации меди проводимости на постоянном токе и мнимой диэлектрической проницаемости, выражающуюся в подобии кривых. В случае однородного проводника такого и следует ожидать согласно фундаментальному соотношению электродинамики

$$\varepsilon'' = \text{Im}\varepsilon = \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega(1 + \omega^2/\gamma^2)} = \gamma \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}, \quad (1)$$

где $\sigma_0 = \frac{e^2 N}{\gamma m}$ — проводимость на постоянном токе, $\omega_p^2 = \frac{e^2 N}{m\varepsilon_0}$ — квадрат плазменной частоты, ω — частота излучения, γ — обратное время релаксации импульса. Подобие кривых $\varepsilon'(x)$ и $\delta_0(x)$ может иметь место при условии, что γ слабо зависит от концентрации меди, либо на частотах $\frac{\omega^2}{\gamma^2} \ll 1$. Проблема, однако, состоит в том, что медь, как и другие элементы подгруппы I^B , не образует устойчивых химических соединений и непрерывного ряда твердых растворов с углеродом; следовательно, система Cu-C не может рассматриваться как однородная. Модель протекания тока по проводящим кластерам, погруженным в диэлектрическую матрицу алмазоподобного углерода, привлекаемая

нами для описания электропроводности, подразумевает гетерогенную природу исследуемого материала. Воспользуемся для описания диэлектрических свойств такой гетерогенной системы, содержащей x молярных долей проводящей компоненты, моделью эффективной среды, согласно которой диэлектрическая проницаемость может быть представлена в виде

$$\varepsilon' = \operatorname{Re}\varepsilon = (1 - x)\varepsilon'_M + x\varepsilon'_C = \varepsilon - X \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}; \quad (2)$$

$$\varepsilon'' = \operatorname{Im}\varepsilon = (1 - x)\varepsilon''_M + x\varepsilon''_C = x\gamma \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)}, \quad (3)$$

где ε — высокочастотная диэлектрическая постоянная системы, индексы М и С относятся соответственно к матрице и проводящей компоненте. В уравнении (3) мы пренебрегали мнимой частью диэлектрической проницаемости среды ε''_M ввиду ее малости, следующей из рис. 1 и 2. Обратная корреляция между ε' и ε'' , наблюдаемая в эксперименте, следует из уравнений (2) и (3). Если их объединить подстановкой (3) в (2), получим

$$\varepsilon' = \varepsilon - \frac{\gamma}{\omega} \varepsilon'' \quad (4)$$

Пику и росту ε'' соответствует провал и падение ε' с изменением концентрации меди. Более строгая корреляция особенностей $\varepsilon'(x)$ и $\varepsilon''(x)$ по сравнению с $\delta(x)$ может объясняться тем, что образцы для электрических и эллипсометрических измерений готовились в разных технологических сериях и благодаря погрешностям определения концентрации могут отличаться по составу на 1–1.5 ат %. Обращает на себя внимание рост $\varepsilon'(x)$ при малом содержании меди для обеих серий образцов, не предсказываемый уравнениями (2) и (3). Можно поэтому полагать, что такой ход $\varepsilon'(x)$ отражает влияние меди на микроструктуру углеродной матрицы и тем самым на величину ε'_M . Медь, подобно водороду, изменяет соотношение количества sp^3 - и sp^2 -гибридизированных атомов, увеличивая концентрацию первых, причем делает это более эффективно, чем водород, будучи двухвалентной. Таким образом, при малых концентрациях меди (менее 6% для аргон-водородной и 9% для аргонной серий) медь увеличивает алмазоподобие аморфного углерода, по крайней мере если говорить о диэлектрической проницаемости. Довольно резкий провал при дальнейшем росте концентрации

Параметры проводящих кластеров

Наименование серии	Концентрация меди, ат. %	$\omega_p, \text{с}^{-1}$	$\gamma, \text{с}^{-1}$
Аргоновая	12	$1.2 \cdot 10^{16}$	$1.8 \cdot 10^{15}$
Аргон-водородная	15	$1.7 \cdot 10^{16}$	$4.4 \cdot 10^{15}$

меди связан с возрастающим вкладом второго члена в уравнении (2).

В области пика ϵ'' вклад проводящей компоненты является доминирующим $\epsilon''_C \gg \epsilon''_M$, и мы воспользуемся уравнениями (2) и (3) для оценки ее параметров. Экстраполируя ход $\epsilon'(x)$ со стороны малых x на состав, соответствующий максимуму $\epsilon''(x)$, можно получить необходимую для оценки величину ϵ в уравнении (2). Тогда совместное решение уравнений (2) и (3) для составов, соответствующих максимуму ϵ'' , дает оценки для величин ω_p и γ , которые представлены в таблице.

Грубость модели не позволяет придавать особое значение различию параметров обеих серий. С другой стороны, сравнительно высокое значение отношения $\frac{\omega_p}{\gamma}$ свидетельствует о том, что плазменные колебания достаточно хорошо сформированы. Близость величин оценок ω_p обеих серий говорит о том, что природа проводящих кластеров слабо зависит от состава плазмы при распылении. Тот факт, что величина ω_p проводящих кластеров близка к плазменной частоте чистой меди ($\omega_p = 1.35 \cdot 10^{16}$ [6]), позволяет заключить, что медь химически не взаимодействует с углеродом при образовании кластеров, аналогично Ag и Au [7].

Таким образом, совместные исследования электрических и диэлектрических свойств алмазоподобного углерода, легированного медью в условиях плазменного сораспыления графита и меди, позволило наблюдать резко немонотонный ход проводимости на постоянном токе, мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости, как функций концентрации меди. Такая зависимость может быть связана с перестройкой структуры проводящих каналов при концентрации меди 12–18 ат %. Медь не только образует проводящие кластеры, но и влияет на структуру матрицы. Отсутствие существенных различий образцов, напыленных в аргоновой и аргон-водородной плазме, свидетельствует о том, что медь играет в формировании

алмазоподобной структуры роль, сходную с ролью водорода.

Работа выполнена в рамках Межотраслевой научно-технической программы России "Фуллерены и атомные кластеры". Авторы признательны Н.Е. Базиевой за изготовление образцов и электрические измерения.

Авторы благодарны также Министерству обороны США за частичную финансовую поддержку этой работы.

Список литературы

- [1] *Аверьянов В.Л., Базиева Н.Е., Мастеров В.Ф., Приходько А.В., Ястребов С.Г.* // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 12. С. 77-79.
- [2] *Аверьянов В.Л., Федоров В.А., Ястребов С.Г.* // ЖТФ. 1994. Т. 64. В. 1. С. 103-117.
- [3] *Пушеницын В.И., Абаев М.И., Лызлов М.Ю.* Эллипсометрия в физико-химических исследованиях. Л., 1986. 152 с.
- [4] *Angus J.C., Hayman C.C.* // Science. 1988. V. 241. P. 877-1016.
- [5] *Braga D., Ripamonti A., Savola D., Trombini C., Umani-Ronchi A.* // J.C.S. Chem. Comm. 1978. V. 21. P. 927.
- [6] *Johnson P.B., Christi R.W.* // Phys. Rev. B. 1972. V. 6(2). P. 4370.
- [7] *Klages C.P., Memming R.* // Materials Science Forum. 1990. V. 52-53. P. 609-644.

Физико-технический
институт им.А.Ф. Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
15 сентября 1994 г.