

©1995

ОСОБЕННОСТИ ПРОВОДЯЩИХ СТРУКТУР В АЛМАЗОПОДОБНОМ УГЛЕРОДЕ, ЛЕГИРОВАННОМ МЕДЬЮ

В.И.Иванов-Омский, А.Б.Лодыгин, С.Г.Ястребов

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН, Санкт-Петербург
(Поступила в Редакцию 12 октября 1994 г.)

Сообщается об исследовании с помощью теории протекания проводимости аморфного алмазоподобного углерода, легированного медью, полученного сораспылением графитовой и медной мишеней в аргоновой и аргон-водородной плазме. Показано, что наблюдаемая при концентрации меди 14–16 at.% выраженная особенность проводимости может быть объяснена формированием двух различных протекательных систем различной плотности.

Ранее сообщалось о наблюдении в легированном медью аморфном алмазоподобном углероде резко немонотонной зависимости проводимости образцов от содержания меди [1–3]. В [2] совместно с электропроводностью на постоянном токе были изучены высокочастотные диэлектрические свойства этого материала. В их поведении был обнаружен ряд особенностей.

В настоящей работе с целью изучения структуры, обеспечивающей резкое и немонотонное изменение проводимости, расширен круг исследованных образцов при помощи варьирования технологических условий их изготовления.

Слои изготавливались плазменным сораспылением графитовой и медной мишеней в аргоновой и аргон-водородной плазме (20%N₂ + + 80%Ar) и достигали толщины 0.05–1.00 μm. Соответственно были приготовлены две серии пленок аморфного углерода α-C:(Cu) и α-C:(H, Cu) на подложках из ситалла. Предварительно на подложку на расстоянии 3–5 mm друг от друга напылялись два электрода планарной геометрии из нержавеющей стали. Сопротивление образцов измерялось на постоянном токе при комнатной температуре. Типичные ВАХ были линейными. Концентрация меди в образце определялась методом вторичной ионной масс-спектрометрии. Зависимости электропроводности образцов α-C:(Cu) и α-C:(H, Cu) от концентрации меди приведены на рис. 1, а и b соответственно.

При обсуждении экспериментальных результатов примем во внимание, что медь не образует устойчивых карбидов и связь Cu–C вообще значительно менее устойчива, чем для большинства металлоорганических соединений. В связи с этим была выдвинута идея об интеркаляции аморфной матрицы атомами меди, обсуждаемая, в частности, в [2].

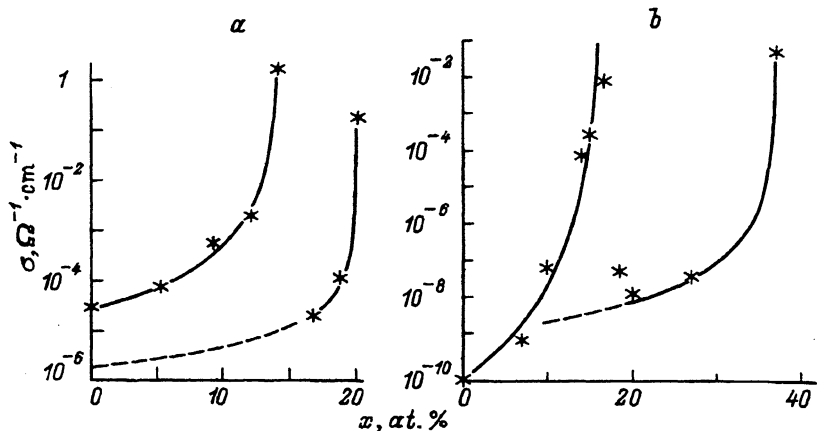


Рис. 1. Экспериментальные данные по проводимости пленок аморфного углерода, легированного медью.

a — аргоновая серия, *b* — аргонводородная серия. Линиями показан расчет, проведенный по теории протекания для обеих указанных в тексте протекательных систем — рыхлой ($x < 14$ –16%) (графа 1 в таблице) и плотной ($x > 16$ –18%) (графа 2 в таблице).

При этом атомы меди могут обмениваться электронами как непосредственно (за счет перекрытия волновых функций или прыжковой проводимости), так и через электронные облака, принадлежащие обрывкам графитоподобных структур. В целом же аморфная углеродная матрица представляет собой весьма совершенный диэлектрик; в особенности, это относится к серии образцов, полученных в аргон-водородной плазме (в дальнейшем «водородной серии»), для которой электрические свойства матрицы очень близки к свойствам алмаза в отличие от чисто «аргоновой», для которой высокое содержание графитовой фазы приводит к проводимости матрицы, на шесть порядков большей. Таким образом, встает задача о проводимости структуры, представляющей собой множество проводящих элементов, случайным образом распределенных в диэлектрической фазе. Для ее решения естественно будет воспользоваться классической теорией протекания, изложенной в [4,5].

Согласно теории протекания, проводящая структура представляет собой набор перколяционных кластеров, которые, как показано в [6], могут иметь фрактальную структуру. При этом поскольку проводимость углеродной фазы, вообще говоря, отлична от нуля, внесение примеси начинает влиять на общее сопротивление вещества даже при сравнительно малых ее концентрациях ($x = 1$ –2 at. %). При некоторой концентрации x_c , называемой порогом протекания, перколяционный кластер становится бесконечным, т. е. появляется путь, соединяющий удаленные на сколь угодно большое расстояние области внутри образца и целиком проходящий по проводящей фазе. При этом на достаточно большом расстоянии от порога протекания слева общая проводимость среды описывается формулой [4]

$$\sigma = \sigma_D \left(\frac{x_c - x}{x_c} \right)^{-q}, \quad x < x_c,$$

Параметры протекания кластеров

Номер графы	Плазма	$x_c, \%$	$\sigma_D, \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	$\sigma_{x_c}, \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$	q	s	t	ν
1	Ag	14.2	$2.49 \cdot 10^{-5}$	≈ 2	2.5	0.53	2.8	1.8
	Ag + H ₂	16.6	$5.4 \cdot 10^{-11}$	≈ 0.01	6.4	0.48	5.9	4.9
2	Ag	20	$1.8 \cdot 10^{-6}$	≈ 0.18	1.4	0.63	2.4	1.4
	Ag + H ₂	37	$8 \cdot 10^{-10}$	≈ 0.05	2.8	0.44	2.2	1.2

где σ_D — проводимость чистой матрицы, q — величина, называемая критическим индексом проводимости кластера. Эту величину мы определили, исходя из экспериментальных данных, накладывая расчетную кривую на полученные на опыте точки. Полученные значения приведены в таблице (графа 1). Отметим, что значение q , особенно для водородной серии, необычайно велико (характерные значения этого индекса для большинства исследованных систем меньше двух). Такое большое значение q соответствует очень быстрому росту проводимости. Этот феномен, по-видимому, связан с корреляцией распределения атомов меди в образце (скапливающихся, возможно, по краям графитовых кластеров и т. п.). Критические индексы теории протекания весьма чувствительны к такого рода отклонениям от случайного распределения.

Критический индекс q связан с еще тремя индексами теории протекания: s, t и ν [4].

$$q = \frac{t}{s} - s, \quad t = 1 - \nu(d - 2),$$

где d — размерность пространства (в нашем случае $d = 3$), а индекс s определяется, исходя из соотношения

$$\sigma(x_c) = \sigma_M \left(\frac{\sigma_D}{\sigma_M} \right)^s,$$

где σ_M и σ_D — проводимость металла и матрицы соответственно ($\sigma_M \gg \sigma_D$), $\sigma(x_c)$ — проводимость в точке появления бесконечного протекательного кластера. Результаты расчета по данным для двух серий образцов приведены в таблице (графа 1). Величина s несколько отклоняется от приведенного в [4] универсального значения $s = 0.63$. Скорее всего, это связано с несколько завышенным значением x_c (на 0.5–1%).

Критический индекс ν , называемый также критическим индексом радиуса корреляции, может быть определен по формуле

$$L = L_0 \left| \frac{x - x_s}{x_c} \right|^{-\nu}.$$

Здесь L — радиус корреляции, т. е. характерный размер кластера (для $x < x_c$ — величина порядка диаметра самого кластера, для $x > x_c$ —

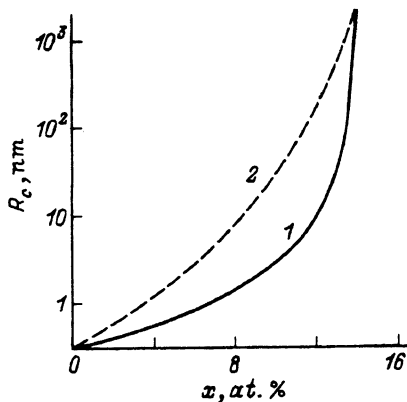


Рис. 2. Радиус корреляции R_c для аргоновой (1) и водородной (2) серий образцов.

порядка размера непроводящих пор в нем). Таким образом, исходя из кривой $\sigma(x)$, можно оценить размер проводящих кластеров, возникающих в образце, в зависимости от концентрации меди. Соответствующие результаты приведены на рис. 2. Видно, что при одной и той же концентрации меди (около 14%) для обеих серий радиус корреляции оказывается порядка толщины пленки ($1 \mu\text{m}$). С этого момента ее пространственная ограниченность может приводить к некоторым отклонениям от результатов теории протекания (наблюдается только для водородной серии).

Очень быстрый рост проводимости (большое значение q), а также весьма маленький порог протекания по сравнению с известными из теории протекания значениями наводят на мысль о том, что кластеры меди, создающие проводимость на левом склоне пика, имеют низкую плотность. В результате этого эффективная объемная доля пространства, занимаемая структурами с высокой проводимостью, значительно больше, чем относительная концентрация меди. Поясним, почему рост концентрации меди справа от 14–16% может приводить к падению проводимости. Как уже было сказано, связь Cu–C малоустойчива. Поэтому растворение меди в матрице углерода должно быть эндотермическим. При малых концентрациях меди ее атомы «вмораживаются» в углеродную структуру в процессе ее роста, образуя кластеры. Однако, когда меди достаточно много, должно начаться расслоение двух фаз. Медь может выделяться, например, в виде микрокапель, которые будут собирать в себя отдельные ее атомы из матрицы. Подобные плотные образования занимают значительно меньший объем, чем рыхлая кластерная структура. Образуются большие области — изоляторы, не содержащие меди, и проводимость системы резко падает. Для аргоновой серии проводимость в минимуме даже меньше, чем для чистой матрицы. Очевидно, это связано с влиянием меди на структуру матрицы, приводящим к увеличению количества алмазной фазы за счет графитовой.

Возникшая в результате перестройки структуры новая протекающая система также может быть исследована при помощи теории протекания. При этом полученные значения критических индексов (особенно для аргоновой серии) значительно лучше соответствуют классическим расчетам [5], чем для первой ($x < 17\%$) системы кла-

стеров. Соответствующие результаты приведены в таблице (графа 2). Интересно, что при этом изменяется значение проводимости матрицы σ_D . Для аргоновой серии происходит ее уменьшение, которое, по-видимому, связано с сокращением количества графитовой фазы в исследуемом материале, а для водородной происходит некоторое увеличение, так как более жесткая алмазная структура продолжает и при больших концентрациях меди удерживать в себе в растворенном виде некоторое ее количество.

Таким образом, в исследованных образцах имеются две протекабельные системы, одна из которых проявляется при более низких концентрациях меди, а затем разрушается. Представив проводимость как результат суперпозиции действия этих систем, можно получить кривую проводимости, хорошо описывающую экспериментальные данные (сплошные линии на рис. 1, *a, b*).

Работа выполнена в рамках Межотраслевой научно-технической программы России «Фуллерены и атомные кластеры». Технология изготовления образцов разработана В.Л.Аверьяновым. Авторы выражают благодарность Н.Е.Базиевой за электрические измерения. Авторы также благодарны Министерству обороны США за частичную финансовую поддержку данной работы.

Список литературы

- [1] Аверьянов В.Л., Базиева Н.Е., Мастеров В.Ф., Приходько А.В., Ястребов С.Г. Письма в ЖТФ **19**, 12, 77 (1983).
- [2] Иванов-Омский В.И., Абаев М.И., Ястребов С.Г. Письма в ЖТФ **20**, 22, 6165 (1994).
- [3] Bazieva N.E., Yastrebov S.G., Masterov V.F., Prichodko A.V. Mol. Mat. **4**, 143 (1994).
- [4] Efros A.L., Shklovskii B.I. Phys. Stat. Sol. (b) **76**, 475 (1976).
- [5] Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М. (1979), 416 с.
- [6] Ivkin E.B., Katashov A.Yu., Lodygin A.B., Yastrebov S.G., Prichodko O.A., Prichodko A.V. Mol. Mat. **4**, 189 (1994).