

Сканирующая туннельная микроскопия пленок аморфного углерода, модифицированного медью

© А.О. Голубок[¶], О.М. Горбенко, Т.К. Звонарева*, С.А. Масалов, В.В. Розанов, С.Г. Ястребов*, В.И. Иванов-Омский*

Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, 198103 Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 16 августа 1999 г. Принята к печати 18 августа 1999 г.)

Приводятся экспериментальные результаты исследования методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии поверхности пленок аморфного гидрированного углерода, легированного медью. Результаты свидетельствуют о проявлении эффекта пространственной упорядоченности наноструктур в тонких пленках на основе углерода и меди. Измерены геометрические параметры наноструктур. В рамках модели Симмонса проведена оценка величины работы выхода ($\varphi \sim 0.05$ эВ). Обнаружены осцилляции дифференциальной проводимости с периодом по напряжению $\Delta V = 200 \div 400$ мВ в туннельных контактах Ir-пленка. Обсуждается природа наблюдаемых осцилляций.

Пленки аморфного углерода имеют гладкую химически инертную поверхность с высокой твердостью, низким коэффициентом трения и низким порогом электронной эмиссии. Последнее обстоятельство делает их перспективными для разработки холодных катодов в полевых эмиссионных дисплеях. Интерес к исследованию легированных пленок аморфного углерода связан с возможностью управления их физическими свойствами в широком диапазоне. Кроме того, изучение процессов формирования мезоскопических структур на базе аморфного углерода вызывает определенный интерес в связи с перспективами использования их в нанoeлектронике. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования пленок аморфного гидрированного углерода, модифицированного медью (a-C:H:Cu). Пленки получались в результате магнетронного сораспыления медной и графитовой мишеней в аргоно-водородной плазме с последующим осаждением на подложку в виде кремниевой пластины Si (111), покрытой слоем хрома толщиной 200 нм [1]. Изучались два типа образцов: пленки a-C:H + 9 ат% Cu толщиной 50 и 100 нм, нанесенные на подложку. Измерения проводились в сканирующем туннельном микроскопе (СТМ), работающем на воздухе при нормальных условиях с использованием механически сформированных иридиевых острий. СТМ изображения снимались в режиме постоянного туннельного тока (I). Измерялись крутизна зависимости $I(z)$ (z — туннельный зазор) при замкнутой петле обратной связи и вольт-амперные характеристики $I(V)$ при разомкнутой (на время $t \leq 0.2$ с) петле обратной связи и линейной развертке напряжения смещения.

На рис. 1, 2 представлены характерные СТМ изображения поверхности и профили для пленок a-C:H:Cu двух различных толщин — 50 и 100 нм. СТМ изображения

получены при напряжении смещения $V = -1$ В на образце и туннельном токе $I = 0.05$ нА.

Из приведенных СТМ изображений видно, что профиль пленок a-C:H:Cu зависит от толщины пленки и отражает гранулированную структуру поверхности. Перепад высот у пленки толщиной 100 нм составляет ~ 10 нм при характерном размере гранул $10 \div 100$ нм. Пленка толщиной 50 нм имеет перепад высот ~ 3 нм при характерном размере гранул $2 \div 10$ нм. Следует отметить, что средние и крупные гранулы содержат подобные себе структуры более мелкого размера, что говорит о возможном фрактальном механизме формирования поверхности пленки.

С целью получения информации о потенциальном барьере в системе "металл–воздушный зазор–пленка" были проведены локальные измерения зависимости туннельного тока от расстояния между электродами. Измерения проводились при модуляции туннельного зазора с амплитудой $\Delta z \approx 0.1$ нм на частоте $\omega = 3.7$ кГц. Величина dI/dz измерялась посредством синхронного детектирования переменной составляющей туннельного тока ΔI на частоте ω при туннельном зазоре, соответствующем току $I = 0.1$ нА и напряжению смещения $V = -1$ В. Частота модуляции выбиралась таким образом, чтобы выполнялось условие $\omega > \omega_c$, где ω_c — отсекающая частота следящей системы. В рамках модели Симмонса [2] туннельный ток при туннелировании электронов через трапецеидальный потенциальный барьер шириной z выражается как

$$I = 3.38 \cdot 10^3 \frac{S}{\varphi} \left(\frac{V}{z} \right)^2 \exp \left(\frac{-6.89 \cdot 10^{-2} z \varphi^{3/2}}{V} \right),$$

где I — туннельный ток [нА], z — туннельный зазор [нм], S — площадь туннельного контакта [нм²], V — напряжение смещения [В], φ — средняя высота потенциального барьера [эВ]. Тогда при условии

[¶] Факс: (812) 2517038
E-mail: golub@ianin.spb.su

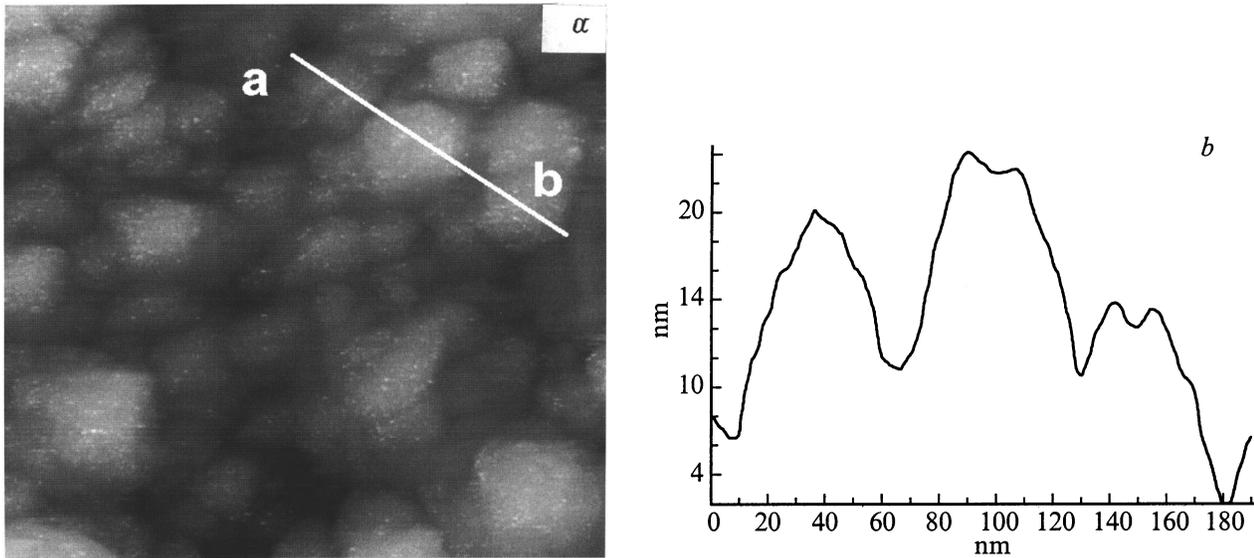


Рис. 1. СТМ изображение (вид сверху) (a) и поперечное сечение в направлении a-b (b) пленки a-C : H + 9 ат% Cu толщиной 100 нм. Площадь сканирования $S = 200 \times 200 \text{ нм}^2$.

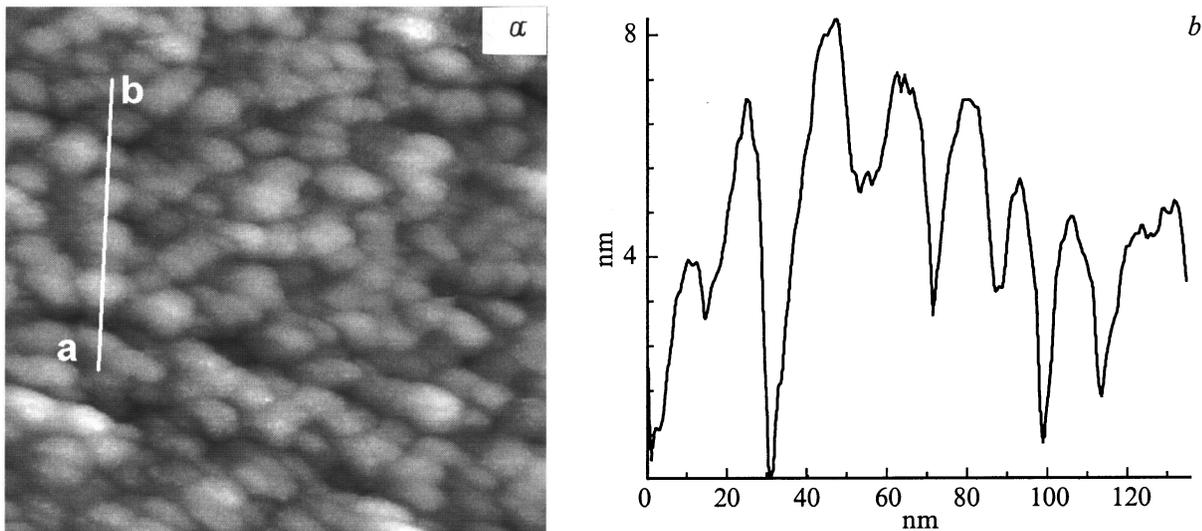


Рис. 2. СТМ изображение (вид сверху) (a) и поперечное сечение в направлении a-b (b) пленки a-C : H + 9 ат% Cu толщиной 50 нм. Площадь сканирования $S = 200 \times 200 \text{ нм}^2$.

$\Delta z/z \ll \Delta I/I$ получим для φ приближенное выражение

$$\varphi \simeq \left(\frac{dI}{dz} \frac{V}{6.89 \cdot 10^{-2} I} \right)^{2/3},$$

которое можно рассматривать в качестве оценки для работы выхода электронов из пленки. Поскольку в нашем случае $\Delta I/I \sim 9 \cdot 10^{-3}$, то условие $\Delta z/z \ll \Delta I/I$ будет выполняться при $z \geq 100 \text{ нм}$. Оценка величины туннельного зазора проводилась в прямых экспериментах по измерению зависимости $I(z)$ и показала правомерность использования данного приближения. Проведенные таким образом измерения дали значения $\varphi = (0.06 \pm 0.01)$ и (0.05 ± 0.01) эВ для пленок толщиной 100 и 50 нм соответственно.

Наши данные согласуются с результатами, полученными для пленок a-C:H, легированных азотом [3], где работа выхода оценивалась по интегральным измерениям зависимости $I(V)$ в рамках теории Фаулера–Нордгейма. Величина работы выхода для образцов с разной степенью легирования оказалась равной $\varphi = 0.03 \div 0.05$ эВ. Следует отметить, что измерение средней величины работы выхода по стандартному методу Фаулера–Нордгейма подразумевает экспериментальное определение площади эмитирующей поверхности, что ведет к уменьшению точности в определении величины работы выхода. Возможность осуществления модуляции туннельного зазора в СТМ позволяет получить экспериментальную оценку величины работы выхода, зная лишь три точно изме-

ренных параметра — туннельный ток I , туннельное напряжение V и крутизну зависимости $I(z)$. Некоторое отличие в величинах работ выхода, полученное для пленок с разными размерами гранул и разной толщины, согласуется с моделью, в которой пленка аморфного углерода выступает в качестве своеобразного концентратора электрического поля [4]. В этой модели ток электронной эмиссии достигает максимума при оптимальной толщине пленки, осажденной на подложке, способной эмитировать электроны.

Для изучения локальных электронных свойств пленок $a\text{-C}:\text{H}:\text{Cu}$ в различных точках на поверхности образца измерялись вольт-амперные характеристики (ВАХ) туннельного контакта. ВАХ имели нелинейный характер и приблизительно в 30% случаев на кривых наблюдались ступенчатые периодические особенности в токе. Процесс измерения зависимости $I(V)$ при разорванной петле обратной связи сопровождался шумами, источником которых могут быть небольшие случайные изменения расстояния между зондом и образцом, вызванные механическими вибрациями и акустическими помехами, а также изменения физических условий протекания туннельного тока, связанные с наличием сильного неоднородного электрического поля, адсорбированных слоев влаги, газа и т.п. Для уменьшения шумов применялась активная фильтрация туннельного тока. Поскольку энергетическое разрешение при определении положения особенностей на зависимости $I(V)$ обусловлено тепловым размытием вблизи уровня Ферми в окрестности берегов туннельного контакта и имеет при комнатной температуре величину $\Delta \approx 50$ мэВ, допустима фильтрация зависимости $I(V)$, размывающая вертикальные ступени на величину, не превышающую ~ 100 мВ. Был использован фильтр, производящий свертку туннельного тока с аппаратной функцией

$$F(V) = 2 \cdot 10^{-1} \sin(2\pi V/\Delta V)/(2\pi V/\Delta V),$$

где $\Delta V \approx 100$ мВ.

На рис. 3, 4 представлены зависимости $I(V)$ и $dI/dV = f(V)$, измеренные над произвольно выбранными точками поверхности пленок $a\text{-C}:\text{H}:\text{Cu}$, на которых наблюдаются квазипериодические особенности (ступеньки тока) с характерным периодом $\Delta V = 200 \div 400$ мВ.

Схожие особенности на зависимости $I(V)$ наблюдались на пленках тетраэдрического аморфного углерода, легированного азотом [5]. В этой работе возникновение устойчивых особенностей дифференциальной проводимости $dI/dV = f(V)$ при напряжениях смещения 1.7, 2.8, 3.6 В связывалось с локализованными π -состояниями, возникающими в приповерхностном слое, обогащенном sp^2 -связями. Можно, однако, полагать, что осцилляции дифференциальной проводимости в локальных туннельных контактах могут быть также связаны с одноэлектронными эффектами [6], возникающими при туннелировании через малый кластер с повышенной проводимостью, расположенный в туннельно-тонком приповерхностном слое образца. Процесс туннелирования

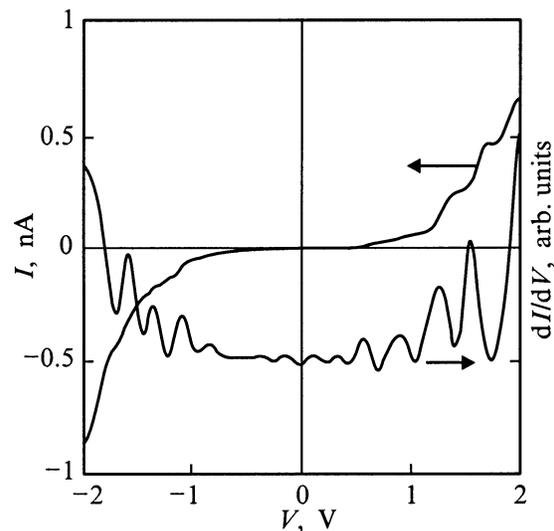


Рис. 3. Вольт-амперная характеристика $I(V)$ и первая производная dI/dV для пленки $a\text{-C}:\text{H}+9$ ат% Cu толщиной 100 нм.

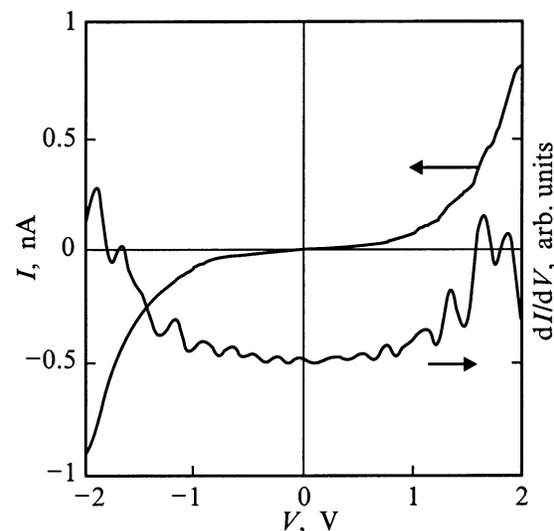


Рис. 4. Вольт-амперная характеристика $I(V)$ и первая производная dI/dV для пленки $a\text{-C}:\text{H}+9$ ат% Cu толщиной 50 нм.

через изолированный кластер при изменении напряжения смещения сопровождается последовательным увеличением электрического заряда кластера на величину, кратную заряду электрона, и не является стохастическим, если выполняется соотношение $e^2/2C \gg kT$, где e — заряд электрона, C — емкость кластера, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, а $e^2/2C$ — кулоновская энергия, необходимая для переноса на кластер одного элементарного заряда. В результате кулоновской блокады дифференциальная проводимость туннельного контакта осциллирует с периодом e/C .

Если предположить, что проводящий кластер радиуса r находится в диэлектрическом слое толщиной $d \sim r$, то эффективную емкость кластера можно оценить как [7]

$$C \sim 8\pi\epsilon\epsilon_0 r,$$

где ϵ — диэлектрическая постоянная среды, ϵ_0 — электрическая постоянная. Тогда, полагая $\epsilon > 1$, получим оценку для размера проводящего кластера $r < e/8\pi\epsilon\epsilon_0\Delta V = 2 \div 4$ нм. Медные кластеры подобных размеров могут находиться у поверхности пленки. Кроме того, в приповерхностном слое легированной алмазоподобной пленки увеличена доля sp^2 -связей, что приводит к увеличению числа локализованных π -состояний. На наш взгляд, локализованные π -состояния также могут служить причиной одноэлектронных осцилляций, причем приведенная выше оценка размера металлического кластера может рассматриваться как оценка размера области локализации заряда и согласуется с наблюдаемыми осцилляциями проводимости с периодом 400 мВ. Кроме того, причиной наблюдаемых осцилляций может быть эффект резонансного туннелирования через локализованные состояния. Для выяснения природы особенностей, наблюдаемых в локальных туннельных спектрах алмазоподобных пленок, легированных медью, требуются дополнительные исследования.

Работа выполнена с использованием оборудования Санкт-Петербургского объединенного исследовательского центра при поддержке ГНТП "Физика твердотельных наноструктур" (проект № 98-3010) и частично РФФИ (проект № 97-02-18110).

Список литературы

- [1] В.И. Иванов-Омский, А.О. Голубок, С.Г. Ястребов, С.А. Масалов, В.В. Розанов. Письма ЖТФ, **24**, 28 (1998).
- [2] J.G. Simmons. J. Appl. Phys., **34**, 2581 (1963).
- [3] G.A.J. Amaratunga, S.R.P. Silva. Appl. Phys. Lett., **68**, 2529 (1996).
- [4] R.D. Forrest, A.P. Burden, S.R.P. Silva, L.K. Cheah, X. Shi. Appl. Phys. Lett., **73**, 3784 (1998).
- [5] C. Arena, B. Kleinsorge, J. Robertson, W.I. Milne, M.E. Weland. J. Appl. Phys., **85**, 1609 (1999).
- [6] Д.В. Лихарев, К.К. Аверин. ЖЭТФ, **90**, 733 (1986).
- [7] V.I. Ivanov-Omskii, A.B. Lodygin, A.A. Sitnikova, A.A. Suvorova, S.G. Yastrebov, A.V. Tolmachev. In: *Diamond & Diamond-Like Film Applications*, ed. by P. Gielisse, V.I. Ivanov-Omskii, G. Popovich and V. Prelas (Technomic, Lancaster-Basel, 1998) p. 486.

Редактор Л.В. Шаронова

A study of copper-doped amorphous carbon films using scanning tunneling microscopy

A.O. Golubok, O.M. Gorbenko, T.K. Zvonariova*, S.A. Masalov, V.V. Rosanov, S.G. Yastrebov*, V.I. Ivanov-Omskii*

Institute for Analytical Instrumentation,
Russian Academy of Sciences,
198103 St. Petersburg, Russia
* Ioffe Physicotechnical Institute
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Experimental results on the study of copper-doped hydrogenated amorphous carbon films by scanning tunneling microscopy and spectroscopy techniques are presented. The results demonstrated manifestation of spatial ordering effect of nanostructures in copper-carbon thin films. Geometrical parameters of nanostructures were measured. The estimation of the work function value ($\varphi \simeq 0.05$ eV) has been obtained within the framework of the Simmons model. Typical values of differential conductance oscillations of Ir-film tunnel junction have been found with a period belonging to the range $\Delta V = 200 \div 400$ mV. Nature of the oscillations is being discussed.