

06

Электрические свойства пленочных нанокompозитов на основе аморфного гидрогенизированного углерода

© Г.А. Николайчук, О.Ю. Мороз,[¶] С.М. Дунаевский

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт «Феррит-Домен»,
196084 Санкт-Петербург, Россия

[¶] e-mail: o.y.moroz@domen.ru

(Поступило в Редакцию 28 декабря 2017 г.)

Представлены результаты исследований электрических свойств пленок аморфного гидрогенизированного углерода с наночастицами никеля a -C:H(Ni) на подложках из ситалла. Синтез пленок проведен методом реактивного ионно-плазменного магнетронного напыления. Приведены результаты исследований влияния концентрации никеля (Ni) на величину проводимости (σ) при постоянном токе и значения комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*) в диапазоне частот 8–12 GHz. Значение действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ') образцов достигало 100, мнимой части (ϵ'') — 212. Концентрация никеля в пленках, соответствующая порогу протекания, составляла 22–25 at.%.

DOI: 10.21883/JTF.2018.11.46628.2627

Введение

Пленки аморфного гидрогенизированного углерода a -C:H представляют научный и практический интерес в связи с уникальными механическими и оптическими свойствами. Результаты исследований свойств и структуры пленок a -C:H приведены в работах отечественных и зарубежных авторов [1–9]. Структура пленок a -C:H описывается в рамках кластерной модели, согласно которой пленки представляют собой смесь наноразмерных графитоподобных и алмазоподобных кластеров, содержащих углерод в sp^2 - и sp^3 -состояниях соответственно [6,7]. Аморфный гидрогенизированный углерод является полупроводником, ширина запрещенной зоны которого зависит от концентрации водорода, и может быть прозрачным в ИК, видимой или ультрафиолетовой (УФ) спектральных областях [8,9].

Модификация пленок a -C:H атомами различных химических элементов позволяет изменять их свойства. Введение атомов фтора (F), кремния (Si) [10], азота (N) [11], меди (Cu), титана (Ti) [12], тантала (Ta), вольфрама (W) [13] значительно снижает коэффициент трения и повышает износостойкость пленок. Примеси бора (B), фтора (F) [14], кремния (Si) [15] повышают твердость. Вольфрам (W), хром (Cr) [16] позволяют изменять оптические свойства. Проводимость пленок может управляться с помощью введения атомов тантала (Ta), вольфрама (W), титана (Ti), ниобия (Nb) [17], серебра (Ag), меди (Cu) [18].

В приведенных работах получение пленок a -C:H, модифицированных различными химическими элементами, проводилось химическими методами (PECVD, MOCVD). Метод ионно-плазменного магнетронного напыления является более перспективным для получения нанокompозитных пленок заданного состава с малыми радиационными дефектами, незначительным загрязнением посторонними газовыми включениями и хорошей адгезией пленки к подложке.

В работах [19,20] исследовались температурные зависимости проводимости пленок a -C:H(Co) и a -C:H(Cu).

Диэлектрические свойства систем a -C:H(Ni) ранее изучались нами резонансным методом и приведены в [21,22]. В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований пленок a -C:H(Ni) в диапазоне частот 8–12 GHz методом волноводной линии передачи. Приведены частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости и зависимости проводимости пленок от химического состава и микроструктуры.

Описание образцов нанокompозитных пленок

Синтез тонких пленок состава a -C:H(Ni) проводился методом реактивного ионно-плазменного магнетронного распыления [23] графитовой и никелевой мишеней в атмосфере аргоно-водородной газовой смеси. Получены образцы пленок a -C:H(Ni) различного химического состава толщиной от 300 nm до 8 μ m на подложках из ситалла марки СТ-50-1.

Толщина пленок измерена с помощью компьютерного комплекса на основе интерферометра МИИ-4 и сканирующего электронного микроскопа MIRA LMU фирмы Tescan.

Исследования химического состава пленок проводились с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMU с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350 DC. Погрешность измерений составляет $\pm 1.0\%$.

На рис. 1 представлен энергетический спектр пленки a -C:H(Ni) на подложке из ситалла, полученный при ускоряющем напряжении 10 kV. В энергетическом спектре наблюдается основной пик, отвечающий Ni, а также присутствуют пики, соответствующие элементам

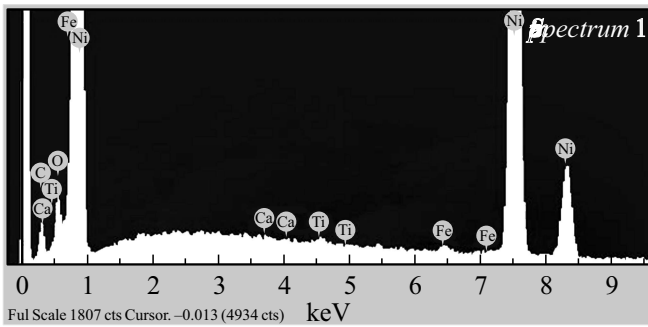


Рис. 1. Энергетический спектр пленки *a*-C:H(Ni), полученный с помощью энергодисперсионного спектрометра при ускоряющем напряжении 10 кВ.

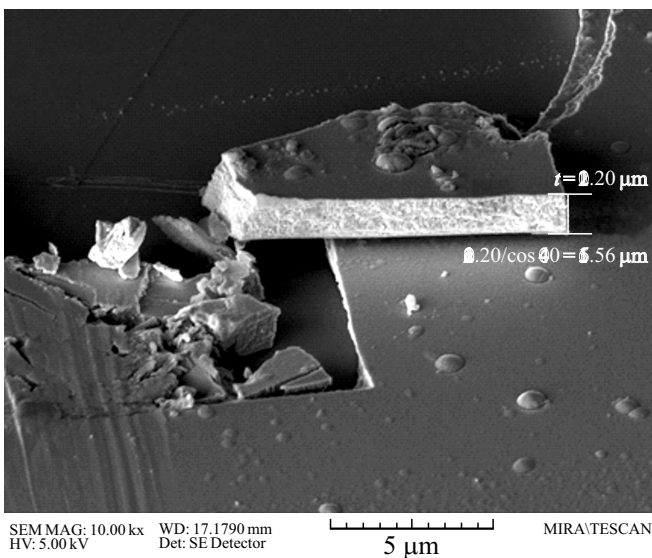


Рис. 2. Изображение пленки *a*-C:H(Ni) на подложке из ситалла во вторичных электронах на микроскопе MIRA LMU.

подложки (Fe, Ti, Ca), что вызвано относительно малой толщиной пленки *a*-C:H(Ni).

Содержание Ni находилось в пределах от 12.4 до 69.3 at.%, содержание C — от 30.7 до 87.6 at.%.

Морфология поверхности пленок исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA LMU. На рис. 2 приведено изображение во вторичных электронах поверхности пленки *a*-C:H(Ni) с каплеобразными включениями размерами от 100 nm до 2 μm.

Исследование проводимости пленок *a*-C:H(Ni)

Одной из основных характеристик композитных систем является порог протекания — значение концентрации атомов металла, при котором образуется бесконечный проводящий кластер [24].

Для исследования порога протекания в пленках *a*-C:H(Ni) была изготовлена серия образцов толщиной ~ 1 μm с содержанием никеля от 12.4 до 69.3 at.%. Химический состав исследованных пленок приведен в табл. 1. Величина проводимости на постоянном токе рассчитывалась из результатов измерения удельного сопротивления.

Расчет удельного сопротивления пленок проводился на основании измеренных значений поверхностного сопротивления R_s пленок по формуле

$$\rho = R_s \cdot h,$$

где R_s — удельное поверхностное сопротивление пленок, Ω/□, h — толщина пленки, m.

Измерение поверхностного сопротивления проводилось четырехзондовым методом по методике, изложенной в [25], с помощью установки Jandel RMS-EL. Метод основан на явлении растекания тока в точке контакта металлического острого зонда с поверхностью пленки. Ток возбуждается через два внешних зонда, а разность электрических потенциалов измеряется между двумя внутренними зондами с помощью вольтметра с высоким входным сопротивлением.

На рис. 3 приведена зависимость удельного сопротивления образцов пленок *a*-C:H(Ni) от содержания Ni. Концентрация Ni, соответствующая порогу протекания, составляет 22–25 at.%.

Значения удельной проводимости образцов пленок с содержанием никеля выше порога протекания составляют от $0.9 \cdot 10^5$ до $1.8 \cdot 10^6$ S/m и определялись на отдельной серии образцов. Химический состав и удельная проводимость образцов приведены в табл. 2. Увеличение содержания Ni в пленках на 10% соответствует росту проводимости в 2–2.5 раза.

Таблица 1. Химический состав образцов пленок *a*-C:H(Ni)

№ образца	Содержание Ni, at.%	Содержание C, at.%
1	12.4	87.6
2	16.3	83.7
3	21.0	79.0
4	24.2	75.8
5	37.2	62.8
6	55.0	45.0
7	69.3	30.7

Таблица 2. Удельная проводимость образцов пленок *a*-C:H(Ni)

№ образца	Содержание Ni, at.%	Удельная проводимость σ , S/m
1	30.2	$0.9 \cdot 10^5$
2	42.0	$2.0 \cdot 10^5$
3	55.1	$5.6 \cdot 10^5$
4	65.3	$1.1 \cdot 10^6$
5	69.5	$1.8 \cdot 10^6$

На рис. 4,5 приведены изображения поверхности пленок с концентрацией никеля до порога протекания (16 at.%) и после порога протекания (55 at.%), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа с использованием детектора отраженных электронов. Пленка с содержанием Ni 16 at.% имеет гранулированную структуру с ярко выраженными кластерными образованиями размерами до $3\ \mu\text{m}$. При концентрации никеля выше порога протекания в пленках наблюдается образование протяженных проводящих кластеров. Об-

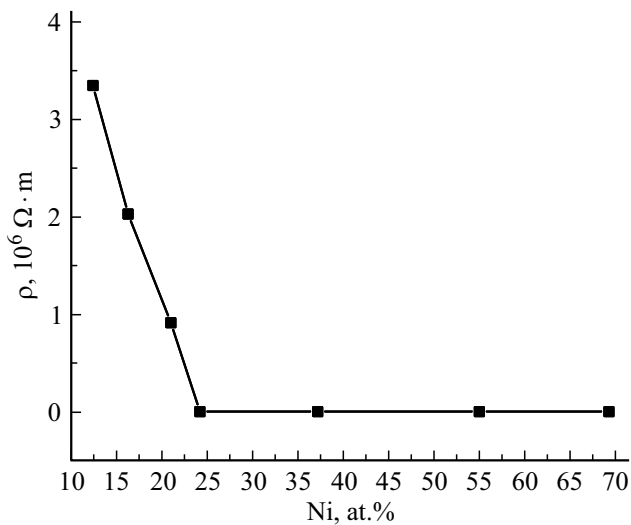


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления образцов пленок $a\text{-C:H(Ni)}$ от содержания Ni.

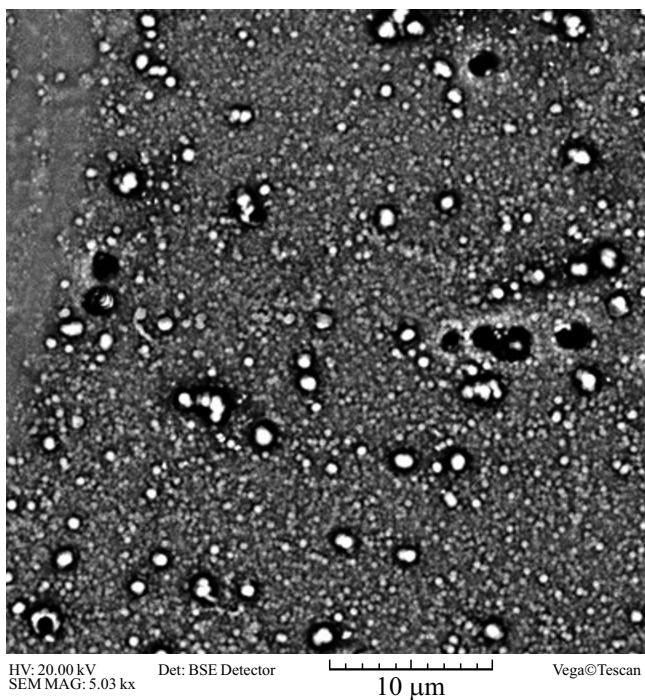


Рис. 4. Изображение пленки $a\text{-C:H(Ni)}$ с содержанием Ni 16 at.% в отраженных электронах.

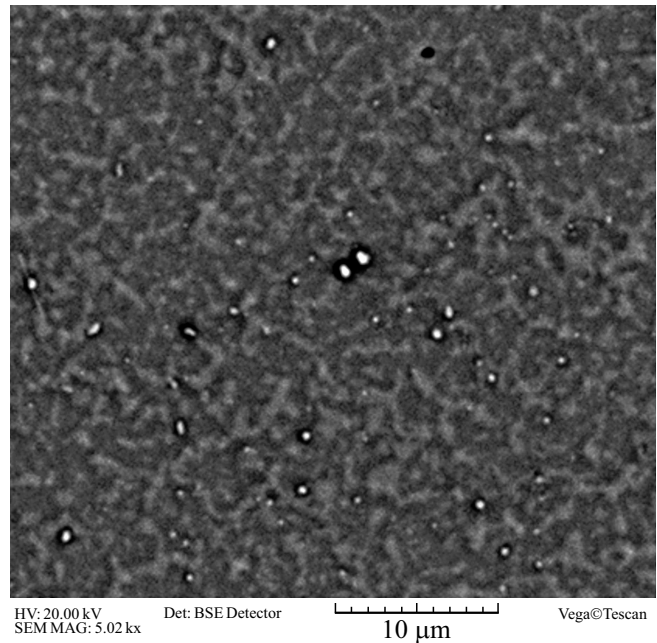


Рис. 5. Изображение пленки $a\text{-C:H(Ni)}$ с содержанием Ni 55 at.% в отраженных электронах.

разцы с концентрацией никеля выше порога протекания имели металлический тип проводимости, что подтверждается линейным ходом зависимости сопротивления $R(T)$ в интервале температур от 200 до 300 К.

Исследование комплексной диэлектрической проницаемости пленок $a\text{-C:H(Ni)}$ в СВЧ диапазоне

Исследования частотных зависимостей значений комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*) пленок состава $a\text{-C:H(Ni)}$ проводились методом линии передачи, изложенным в [26], с помощью ячейки на основе отрезка прямоугольного волновода с использованием векторного анализатора цепей Agilent PNA 5227 в диапазоне частот 8–12 GHz. Схема установки приведена на рис. 6.

Значения ϵ^* рассчитаны по результатам измерений отраженного (S_{11}) и прошедшего (S_{22}) сквозь ячейку с образцом сигналов по моделям Nicholson-Ross-Weir [27,28] и Polynomial Fit [29]. В модели Nicholson-Ross-Weir расчет значений ϵ^* проводится на основе экспериментальных значений коэффициентов отражения (S_{11}) и передачи (S_{12}) ячейки с образцом, при этом критерием остановки алгоритма расчета является равенство расчетных и экспериментальных значений группового времени запаздывания сигнала в ячейке. В модели Polynomial Fit производится расчет коэффициентов S_{11} и S_{12} по значениям ϵ^* , полученным в результате полиномиального приближения. Критерием остановки алгоритма расчета

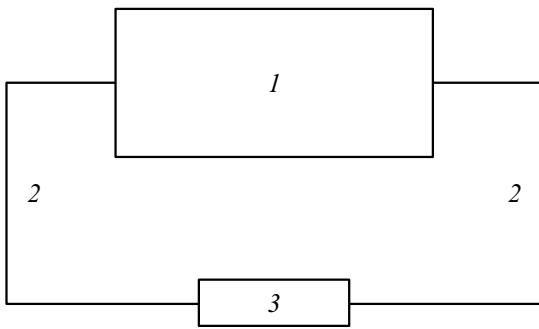


Рис. 6. Схема установки для измерения комплексной диэлектрической проницаемости пленок $a\text{-C:H(Ni)}$, где 1 — векторный анализатор цепей, 2 — СВЧ кабели, 3 — измерительная ячейка с образцом.

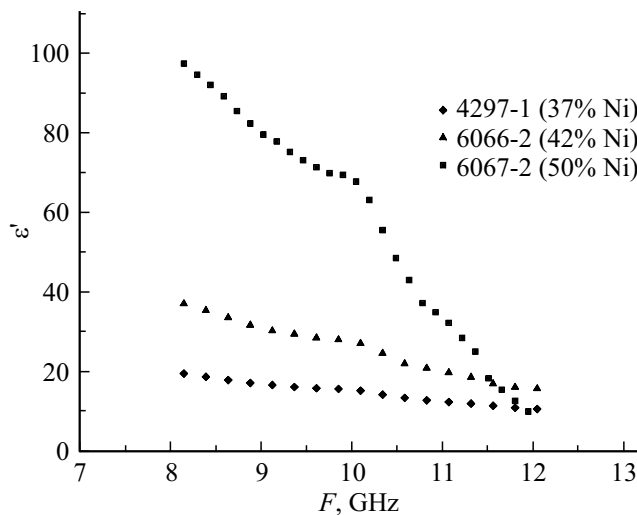


Рис. 7. Частотные зависимости действительной части диэлектрической проницаемости пленок $a\text{-C:H(Ni)}$ на подложках из ситалла.

является равенство расчетных и экспериментальных значений S_{11} и S_{12} .

В качестве эталонного образца использовалась подложка из ситалла марки СТ-50-1. По результатам исследований действительная часть диэлектрической проницаемости подложки на частоте 10 GHz составляет 8,8, тангенс диэлектрических потерь — $4,2 \cdot 10^{-3}$, что соответствует литературным данным [30]. Пленка аморфного гидрогенизированного углерода $a\text{-C:H}$ на подложке из ситалла имеет такие же значения диэлектрической проницаемости в рассматриваемом диапазоне частот.

Частотные зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости образцов пленок $a\text{-C:H(Ni)}$ в диапазоне частот 8–12 GHz приведены на рис. 7 и 8. Значения ϵ' составляют от 10 до 100, ϵ'' — от 30 до 212. Результаты вычислений по моделям Nicholson-Ross-Weir и Polynomial Fit совпадали с точностью до 5%.

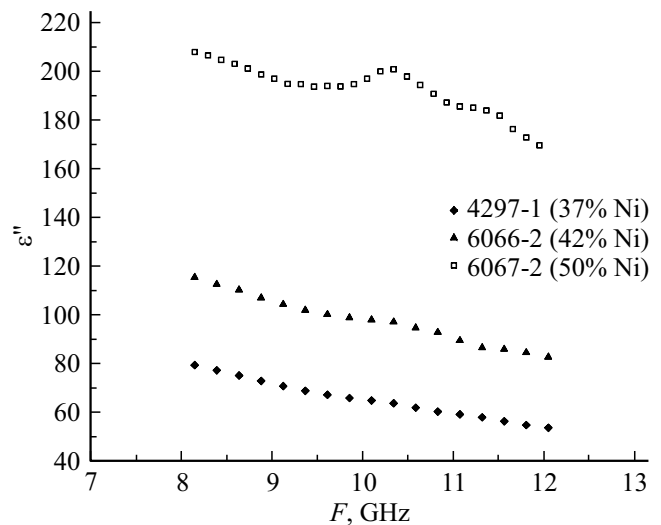


Рис. 8. Частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости пленок $a\text{-C:H(Ni)}$ на подложках из ситалла.

Полученные результаты показывают, что с увеличением содержания никеля в пленке аморфного гидрогенизированного углерода значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости резко возрастают. Ход частотных зависимостей достаточно монотонный, что позволяет предположить, что в рассматриваемом диапазоне частот в пленках преобладают диэлектрические механизмы, не связанные с дипольной релаксацией. Такой вид зависимостей наблюдается у материалов, в которых характер диэлектрического отклика определяется свободными носителями заряда [31].

Известно, что введение в состав аморфных полупроводников атомов металла может привести к появлению электронно-активных центров и вызвать примесную проводимость, как это происходит в кристаллических полупроводниках. В нашем случае модификация пленки $a\text{-C:H}$ наночастицами Ni, вероятно, привела к внедрению атомов Ni в нанокластеры углерода без формирования связи Ni-C (т.е. по механизму интеркаляции), как это имеет место в работах Иванова-Омского при исследовании $a\text{-C:H(Cu)}$ [32].

Увеличение диэлектрической проницаемости наноконпозита $a\text{-C:H(Ni)}$ по сравнению с диэлектрической проницаемостью матрицы $a\text{-C:H}$ определяется поляризацией проводящих частиц при приложении электрического поля. Квазистатический предел в пленках, при котором все проводящие частицы поляризуются, определяется выражением [33]

$$\nu \ll \sigma / (2\pi\epsilon_0\epsilon_m) = \nu_g,$$

где σ — проводимость пленки, ϵ_m — диэлектрическая проницаемость матрицы, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m. Квазистатический предел в пленках составляет $\nu \ll 10^{15}$ Hz, что выполняется для рассматриваемого частотного диапазо-

на и позволяет предположить, что металлические наночастицы в пленке полностью поляризуются под воздействием электрического поля и при отсутствии перколяции диэлектрическая проницаемость не должна зависеть от частоты. В нашем случае значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости снижались с ростом частоты. Характер полученных частотных зависимостей диэлектрической проницаемости позволяет предположить, что диэлектрические свойства пленок обусловлены не только поляризацией частиц, но и другими механизмами.

Таковыми механизмами могут являться:

1. Процессы межфазной поляризации, обусловленные переносом заряда через контактные сопротивления между кластерами [34], а также изменениями электронной структуры межфазного пространства у границы кластера за счет графитизации аморфного углерода при контакте с металлом [35].

2. Случайные взаимодействия свободных носителей заряда при движении по проводящим каналам [36].

Заключение

Проведены исследования комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне частот 8–12 GHz и проводимости при постоянном токе в зависимости от химического состава и микроструктуры пленок аморфного гидрогенизированного углерода с наночастицами никеля α -C:H(Ni) на подложках из ситалла, полученных методом реактивного ионно-плазменного магнетронного напыления.

Установлено, что пленки имеют высокие значения действительной ($\epsilon' = 10-100$) и мнимой ($\epsilon'' = 30-212$) частей комплексной диэлектрической проницаемости.

Определен порог протекания в пленках α -C:H(Ni). Концентрация Ni, соответствующая порогу протекания, составляет 22–25 at.%. По данным сканирующей электронной микроскопии установлено, что пленка α -C:H(Ni) с концентрацией Ni до порога протекания представляет собой гранулированную структуру с ярко выраженными кластерными образованиями Ni размерами до 3 μm . При превышении концентрации никеля, соответствующей порогу протекания, в пленке наблюдается образование протяженных проводящих кластеров.

Значения удельной проводимости образцов пленок α -C:H(Ni) с концентрацией никеля выше 22–25 at.% составляют от $0.9 \cdot 10^5$ до $1.8 \cdot 10^6$ S/m. Металлический тип проводимости образцов подтверждается линейным ходом зависимости $R(T)$ в интервале температур от 200 до 300 K.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности управления частотными зависимостями диэлектрической проницаемости и проводимостью тонких пленок α -C:H(Ni) путем изменения их химического состава и структуры. Установленные эффекты обуславли-

ют перспективы использования тонких пленок состава α -C:H(Ni) в электронной технике.

Список литературы

- [1] Robertson J. // Mater. Sci. Engineer. R: Rep. 2002. Vol. 4. N 37. P. 129–281.
- [2] Koidl P., Wild C., Dischler B., Wagner J., Ramsteiner M. // Mater. Sci. Forum. 1990. Vol. 52. P. 41–70. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.52-53.41
- [3] Zou J.W., Reichelt K., Schmidt K., Dischler B. // J. Appl. Phys. 1989. Vol. 65. N 10. P. 3914–3918. DOI: 10.1063/1.343355
- [4] Kaplan S., Jansen F., Machonkin M. // Appl. Phys. Lett. 1985. Vol. 47. N 7. P. 750–753. DOI: 10.1063/1.96027
- [5] Grill A., Meyerson B.S., Patel V.V., Reimer A., Petrich M.A. // J. Appl. Phys. 1987. Vol. 61. N 8. P. 2874–2877. DOI: 10.1063/1.337883
- [6] Иванов-Омский В.И., Толмачев А.В., Ястребов С.Г. // ФТП. 2001. Т. 35. Вып. 2. С. 227–232. [Ivanov-Omskii V.I., Tolmachev A.V., Yastrebov S.G. // Semiconductors. 2001. Vol. 35. N 2. P. 220–225. DOI: 10.1134/1.1349936]
- [7] Jäger C., Gottwald J., Spiess H.W., Newport R.J. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. N 2. P. 846–852. DOI: 10.1103/PhysRevB.50.846
- [8] Robertson J., O'Reilly E.P. // Phys. Rev. B. 1987. Vol. 35. N 6. P. 2946–2957. DOI: 10.1103/PhysRevB.35.2946
- [9] Васин А.В., Матвеева Л.А., Куцай А.М. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. Вып. 24. С. 83–87. [Vasin A.V., Matveeva L.A., Kutsai A.M. // Tech. Phys. Lett. 1999. Vol. 25. N 12. P. 1006–1007. DOI: 10.1134/1.1262714]
- [10] Khurshudov A., Kato K., Daisuke S. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1996. Vol. 14. N 5. P. 2935–2939. DOI: 10.1116/1.580247
- [11] Wei Q., Narayan R.J., Sharma A.K., Sankar J., Narayan J. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1999. Vol. 17. N 6. P. 3406–3414. DOI: 10.1116/1.582074
- [12] Dimigen H., Klages C.P. // Surf. Coat. Technol. 1991. Vol. 49. N 1–3. P. 543–547. DOI: 10.1016/0257-8972(91)90114-C
- [13] He X.M., Hakovirta M., Nastasi M. // Mater. Lett. 2005. Vol. 59. N 11. P. 1417–1421. DOI: 10.1016/j.matlet.2004.11.059
- [14] Damasceno J.C., Camargo S.S., Freire F.L., Carius R. // Surf. Coat. Technol. 2000. Vol. 133–134. P. 247–252. DOI: 10.1016/S0257-8972(00)00932-4
- [15] Gampp R., Gantenbein P., Kuster Y., Reimann P., Steiner R., Oelhafen P., Brunold S., Frei U., Gombert A., Joerger R., Graf W., Koehl M. // Opt. Mater. Technol. Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII. International Society for Optics and Photonics. 1994. Vol. 2255. P. 92–107. DOI: 10.1117/12.185360
- [16] Donnet C., Fontaine J., Grill A., Patel V., Jahnes C., Belin M. // Surf. Coat. Technol. 1997. Vol. 94–95. P. 531–536. DOI: 10.1016/S0257-8972(97)00462-3
- [17] Grischke M., Bewilogua K., Trojan K., Dimigen H. // Surf. Coat. Technol. 1996. Vol. 74–75. P. 739–745. DOI: 10.1016/0257-8972(94)08201-4
- [18] Wei Q., Sankar J., Narayan J. // Surf. Coat. Technol. 2001. Vol. 146–147. P. 250–257. DOI: 10.1016/S0257-8972(01)01394-9
- [19] Луцев Л.В., Звонарева Т.К., Лебедев В.М. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. Вып. 15. С. 84–89. [Lutsev L.V., Zvonareva T.K., Lebedev V.M. // Tech. Phys. Lett. 2001. Vol. 27. N 8. P. 659–661. DOI: 10.1134/1.1398960]

- [20] Луцев Л.В., Яковлев С.В., Сиклицкий В.И. // ФТТ. 2000. Т. 42. Вып. 6. С. 1105–1112. [Lutsev L.V., Yakovlev S.V., Siklitskii V.I. // Phys. Sol. Stat. Vol. 42. N 6. P 1139–1146. DOI: 10.1134/1.1131330]
- [21] Мороз О.Ю., Наквасина Е.Ю. // Сб. трудов XII Всероссийской школы-семинара „Волновые явления в неоднородных средах“. 2010. Т. 7. С. 57–60.
- [22] Nikolaychuk G.A., Yakovlev S.V., Moroz O.Y., Nakvasina E.Y. // ICEEE — 2010 13th Int. Conf. on Electromechanics, Electrotechnology, Electromaterials and Components. 2010. Vol. 4. P. 46–49.
- [23] Николайчук Г.А., Яковлев С.В., Луцев Л.В., Петров В.В., Мороз О.Ю., Цветкова Е.А. // 18-я Международная Крымская конф. „СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии“. 2008. С. 8–12. [Nikolaychuk G.A., Yakovlev S.V., Lutsev L.V., Petrov V.V., Moroz O.Y., Tsvetkova E.A. // 18th Int. Crimean Conf. — Microwave & Telecommunication Technology. 2008. P. 579–580. DOI: 10.1109/CRMICO.2008.4676511]
- [24] Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Наука, 1982. 176 с.
- [25] Смирнов В.И. Неразрушающие методы контроля параметров полупроводниковых материалов и структур. Уч. пособие. Ульяновск: УлГТУ, 2012. 75 с.
- [26] Baker-Jarvis J. Transmission/reflection and short-circuit line permittivity measurements. Colorado: National Institute of Standards and Technology, 1990. 151 p.
- [27] Nicholson A.M., Ross G.F. // IEEE Trans. Instrum. Meas. 1970. Vol. 4. N 4. P. 377–182. DOI: 10.1109/TIM.1970.4313932
- [28] Weir W.B. // Proc. IEEE. 1974. Vol. 62. N 1. P. 33–36. DOI: 10.1109/PROC.1974.9382
- [29] Bartley P.G., Begley S.B. // Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC). 2010. P. 54–57. DOI: 10.1109/IMTC.2010.5488184
- [30] Ковалев И.С. Конструирование и расчет полосковых устройств. М.: Сов. радио, 1974. 295 с.
- [31] Jonscher A.K. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. Vol. 32. N 14. P. R57. DOI: 10.1088/0022-3727/32/14/201
- [32] Иванов-Омский В.И., Фролова Г.С. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 9. С. 186–189. [Ivanov-Omskii V.I., Frolova G.S. // J. Tech. Phys. 1995. Vol. 40. N 9. P. 966–967].
- [33] Hallouet B., Wetzel B., Pelster R. // J. Nanomaterials. 2007. Vol. 2007. P. 34527. DOI: 10.1155/2007/34527
- [34] Pelster R., Simon U. // Colloid Polym Sci. 1999. Vol. 227. N 1. P. 2–14. DOI: 10.1007/s003960050
- [35] Anton R. // Carbon. 2008. Vol. 46. N 4. P. 656–662. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.01.021
- [36] Du Y., Xu M., Wu J., Shi Y., Lu H. // J. Appl. Phys. 1991. Vol. 70. N 10. P. 5903–5905. DOI: 10.1063/1.3501