

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА

Свойства углеродных пленок с высокой анизотропией проводимости

В. В. Хвостов^а, О. А. Стрелецкий^б, В. Г. Якунин, И. П. Иваненко,
Е. А. Кралькина, В. Б. Павлов

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, физический факультет,
кафедра физической электроники. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

E-mail: ^а vkho@yandex.ru, ^б enchanter@land.ru

Статья поступила 08.06.2011, подписана в печать 21.09.2011

Методом распыления графитовой мишени пучком ускоренных ионов аргона были получены углеродные пленки с высокой анизотропией проводимости. Структура пленок исследовалась с помощью рамановской спектроскопии (КР-спектроскопия), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, химическим анализом методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и туннельной спектроскопией. Обнаружена анизотропия проводимости вдоль и поперек цепочек пленки порядка 10^4 , которая связана с высоким содержанием в пленке линейных цепочек углерода с *sp*-гибридизацией связующих орбиталей.

Ключевые слова: тонкие углеродные пленки, анизотропия проводимости.

УДК: 539.21:547.31. PACS: 73.50.-n.

Введение

Развитие современной наноэлектроники ставит фундаментальные задачи поиска новых материалов и структур на их основе с целью создания приборов нового поколения на новых принципах работы. К настоящему времени имеется теоретическая и технологическая база для практической реализации приборов и устройств наноэлектроники на основе только двумерных систем типа гетероструктур.

Перспективы в создании низкоразмерных систем прежде всего связывают с углеродными материалами. Это объясняется уникальной возможностью формировать из атомов углерода как идеальные двумерные (графен) и одномерные (линейно-цепочечный углерод) структуры, так и гибридные объекты (фуллерены, нанотрубки и т. п.). Электрофизические свойства различных углеродных форм охватывают диапазон от широкозонных диэлектриков до металлов, что позволяет реализовать идею С-троники — создание новой материальной базы электроники на основе углерода.

В связи с этим представляются чрезвычайно актуальными исследования, направленные на поиск и создание материалов, способных обеспечить дальнейший рост производительности интегральных микросхем как за счет собственных нетривиальных электрофизических свойств, так и за счет возможности изготовления на их основе приборов, работающих на принципиально иных физических эффектах.

Снижение размерности материала приводит к увеличению подвижности электронов. В двумерном углероде (графене) подвижность в десятки раз выше, чем в кремнии; в одномерном углероде — в сотни раз.

В настоящей статье описано исследование свойств углеродных пленок с высокой анизотропией проводимости, которые представляются весьма перспективными благодаря одномерному характеру проводимости

вдоль цепочек, в качестве базового элемента наноэлектроники.

Описание эксперимента

Напыление пленок осуществлялось в вакуумной камере 1 (рис. 1) объемом 0.15 м^3 . Откачка системы осуществлялась с помощью форвакуумного НВР-16Д (17.6 л/с), бустерного ДВН-50 (50 л/с) и диффузионного Н-400 (5900 л/с) насосов.

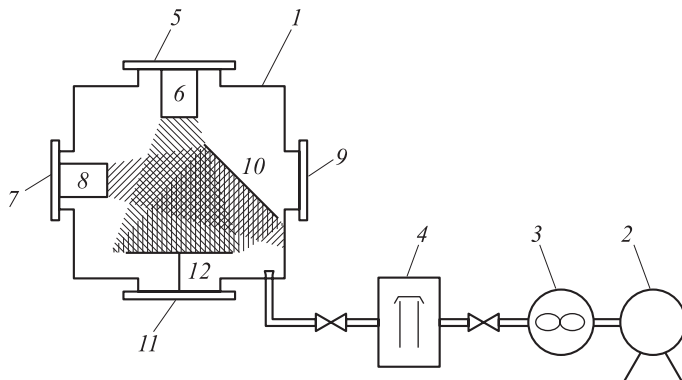


Рис. 1. Экспериментальная установка: 1 — вакуумная камера, 2 — форвакуумный насос (НВР-16Д (17.6 л/с)), 3 — бустерный насос (ДВН-50 (50 л/с)), 4 — диффузионный насос (Н-400 (5900 л/с)), 5, 7, 9, 11 — фланцы, 6 — ВЧ индуктивный источник ионов, 8 — источник ионов, работающий на разряде постоянного тока, 10 — графитовая мишень, 12 — подложка

Вакуумная камера снабжена четырьмя установочными фланцами. На фланце 7 крепится источник ионов 8, работающий на разряде постоянного тока [1, 2], на фланце 9 размещены электрические вводы диагностического оборудования: цилиндра Фарадея, служащего для измерения плотности ионного тока, энергоанализатора, служащего для измерения энергетического распределе-

ния ионов, и измерителя толщины пленок. На фланце 5 в ряде экспериментов крепится ВЧ-индуктивный источник ионов 6 [3]. Внутри вакуумной камеры напротив фланца 7 располагается графитовая мишень 10 (марки МПГ-6) под углом 45° к оси камеры. На фланце 11 располагается подложка 12.

В состав источника ионов, работающего на разряде постоянного тока, входит охлаждаемый полый катод, что позволяет получать пучки ионов инертных и химически активных ионов [1, 2]. В настоящей работе использовался пучок ионов аргона. Энергия ионов могла изменяться в диапазоне 200–1500 эВ, плотность пучка ионов — в диапазоне 0.5–5 мА/см². Источник ионов оснащен трехсеточной ионно-оптической системой, позволяющей получать расходящийся пучок ионов с однородным пятном на расстоянии 30 см от среза источника не менее 5 см².

Пучок ионов аргона, извлекаемый из источника ионов, направляется на графитовую мишень. Образовавшиеся в результате распыления мишени атомы и ионы углерода осаждались на подложки из NaCl, ZrO₂, Si.

Химический анализ полученных углеродных пленок методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показал наличие в пленках только азота и кислорода до 5 ат.%.
Структура пленок исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии (с атомным разрешением, в режимах морфологии и дифракции) на микроскопе LEO 912 AB-OMEGA и методом рамановской спектроскопии (метод комбинационного рассеяния света, КР-спектроскопия), спектрометр Jobin Yvon V 2000.

Электронно-микроскопические исследования

На рис. 2 приведены результаты исследования пленки углерода в просвечивающем электронном микроскопе с высоким разрешением. Исследуемая пленка напылялась на поверхность (100) кристалла NaCl и затем помещалась на микроскопическую сетку с размером ячейки 25 × 25 мкм. Как видно из рисунка, пленка имеет высокоразвитую поверхность с четко выраженной конусообразной морфологией. На дифракционной картине отчетливо видно семь колец, что свидетельствует о поликристаллической структуре полученных углеродных пленок. Кроме этого наблюдается восемь точечных рефлексов, соответствующих большим межплоскостным расстояниям, которые свидетельствуют о наличии монокристаллических фрагментов.

Точечные рефлексы при межплоскостном расстоянии 0.33 нм, видимо, соответствуют дифракции на микровключениях кристалла NaCl (материал подложки). Кольцевые рефлексы характеризуют поликристаллическую структуру углеродной пленки.

Для детального анализа морфологии пленки изображения пленки сканировались (фотометрировались) с помощью специальной программы. Результаты приведены на рис. 3. В верхней части рисунка изображены фрагменты пленки в различном масштабе. Линия сканирования показана белой линией. В нижней части рисунка представлены результаты фотометрирования. Из картин в масштабе 200 и 100 нм следует характерный размер кристаллитов 25–35 нм (показаны стрелками). На увеличенном изображении (20 нм) видны неоднородности размером 2–3 нм. Высоту неоднородностей оценить не представляется возможным, поскольку неизвестно точное значение толщины исследуемой пленки.

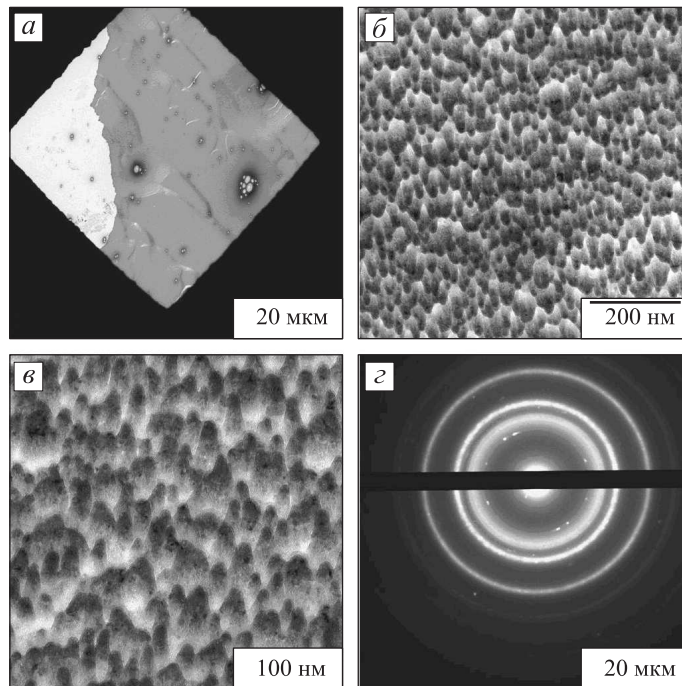


Рис. 2. Изображение пленки в просвечивающем микроскопе при различном увеличении (а, б, в) и картина электронной дифракции пленки (г)

Атомная структура углеродной пленки определялась по электронной дифракции. В качестве эталонного тест-объекта использовалась стандартная пленка золота, с помощью которой рассчитывались межплоскостные расстояния. Картина электронной дифракции (рис. 2, г) также фотометрировалась, полученная зависимость интенсивности дифракции от вектора рассеяния приведена на рис. 4. Для сравнения пунктирной линией приведена рентгеновская дифракция углеродных пленок, полученных магнетронным распылением графита на подложку CVD алмаза [4]. Стрелками на рисунке показаны дифракционные рефлексы от алмазной подложки. В работе [4] дифракционная картина интерпретируется на основе структуры одномерного углерода — карбина.

В таблице приводятся межплоскостные расстояния исследуемой пленки и известных форм углерода —

Межплоскостные расстояния исследуемой пленки и известных форм углерода — карбина, графита, алмаза (d, нм)

Пленка	Карбин	Графит	Алмаз
	0.44	0.34 (100)	
0.26 (87)	0.26		0.205 (100)
0.22 (100)	0.22	0.212 (5) 0.202 (10)	
0.15 (75)	0.16	0.169 (10)	
0.12 (20)	0.12	0.123 (18)	0.126 (50)
0.11 (13)	0.11		0.107 (40)

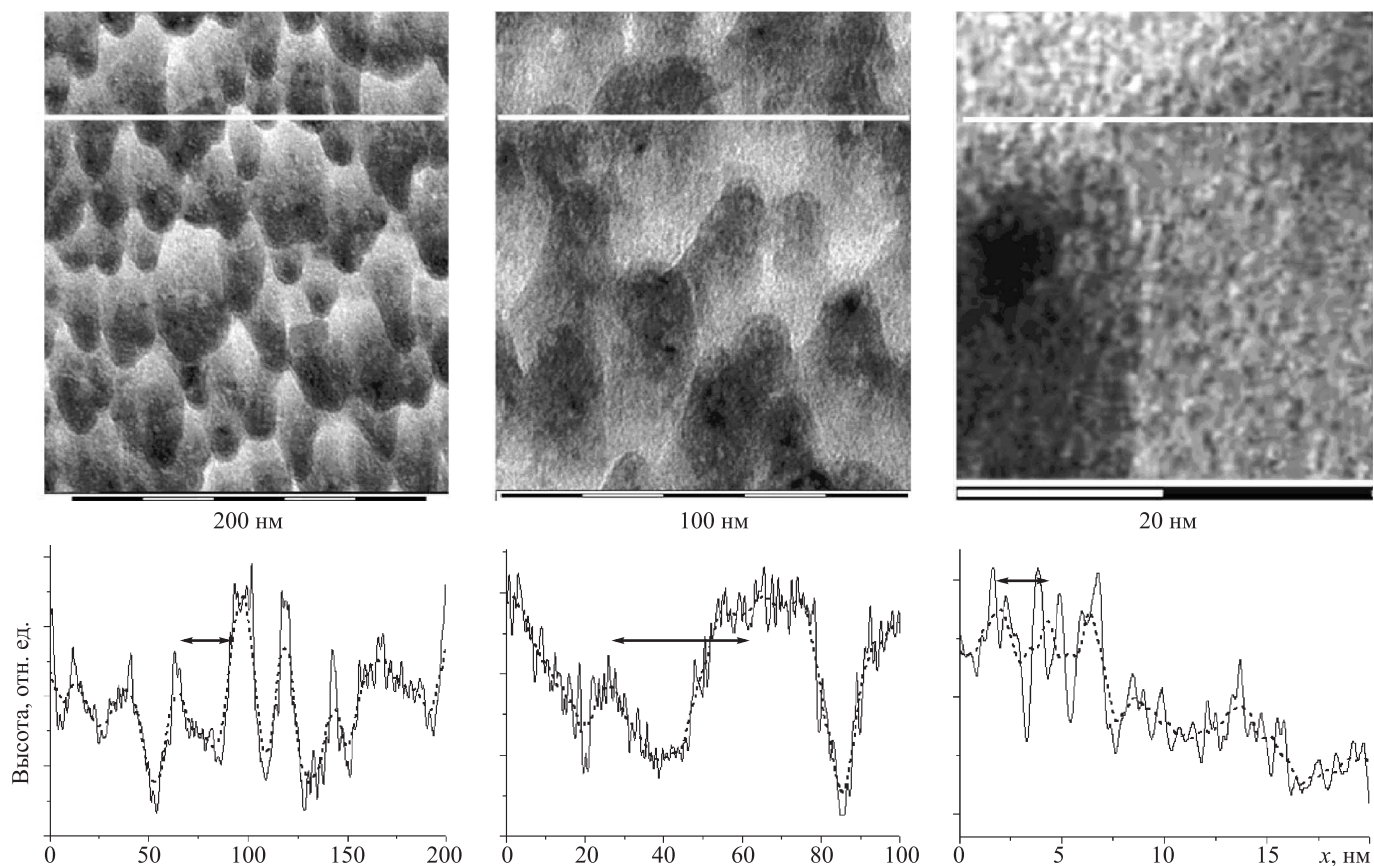


Рис. 3. Изображения, полученные в электронном микроскопе в различном масштабе (вверху) и фотометрированные профили изображений (внизу)

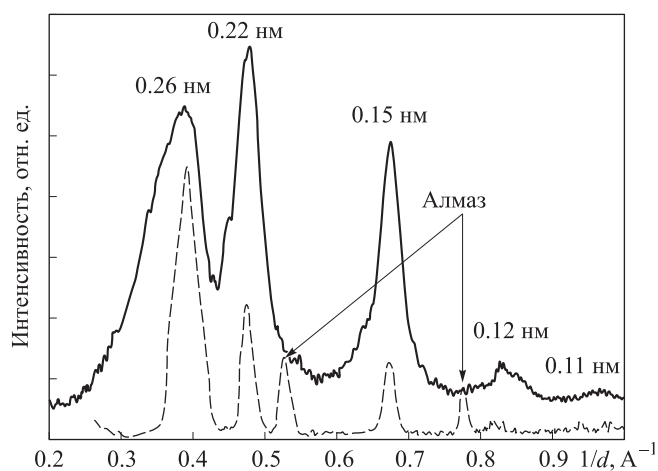


Рис. 4. Дифрактограммы исследуемой пленки (сплошная линия) и результаты работы [4] (пунктир)

карбина, графита и алмаза. В таблице приведены данные для карбина, рассчитанные на основе модели тригональной структуры с параметром решетки $a = 0.516$ нм [5]. В скобках указаны относительные интенсивности соответствующих рефлексов. Сравнение показывает, что полученные дифракционные параметры исследуемых пленок не соответствуют структурам как графита, так и алмаза. С другой стороны, наши результаты превосходно совпадают с результатами работ [4, 5], что свидетельствует о карбиноподобной структуре наших пленок.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Дополнительная информация о структуре образца получена методом рамановской спектроскопии. Спектр комбинационного рассеяния исследуемой пленки представлен сплошной линией внизу на рис. 5. На этом же рисунке для сравнения приведены спектры аморфного графита (вверху) и карбиноподобной пленки, полученной магнетронным распылением графита [4] (пунктир внизу). Результаты дифракционных исследований этой пленки практически совпадают с нашими результатами (рис. 4). Видно, что характерной особенностью спектра комбинационного рассеяния исследуемой пленки и карбиноподобной пленки является наличие интенсивного пика в диапазоне частот $2000\text{--}2100\text{ см}^{-1}$, который соответствует колебаниям sp^1 -связей кумуленовых и полииновых цепочек. Также присутствует интенсивный пик при 1400 см^{-1} и «плечо» от 1500 см^{-1} . Точками на рисунке показано разложение измеренного спектра по функциям Гаусса с максимумами, соответствующими характерным особенностям спектра. Пики с максимумами при 2000 и 2100 см^{-1} относятся к колебаниям соответственно кумуленовых и полииновых связей [6]. По данным расчета колебательного спектра углеродных цепочек с sp^1 -связями в цепочке [7], пик при $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям атомов на стабилизирующих цепочку изгибах. Максимум при 1600 см^{-1} относится также к колебаниям атомов в графитной плоскости. Максимум при 1400 см^{-1} характерен для аморфного графита,

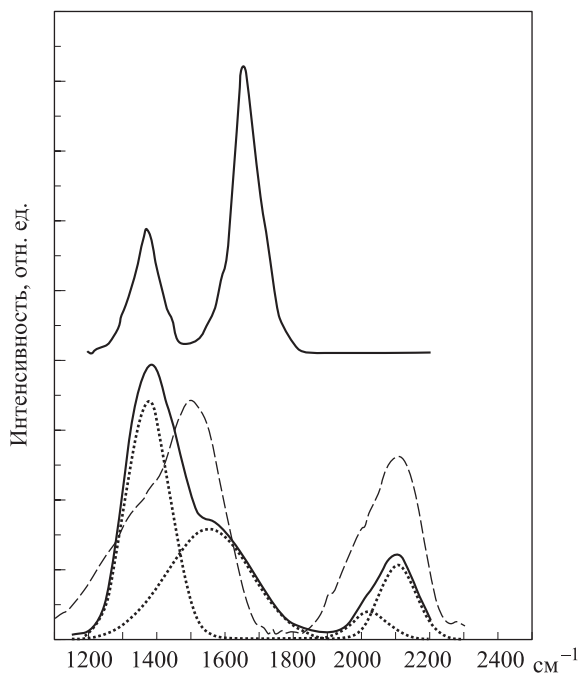


Рис. 5. Спектр комбинационного рассеяния аморфного графита [5] (вверху), исследуемого образца (внизу, сплошная линия) Рама и карбиноподобной пленки [6] (внизу, пунктир)

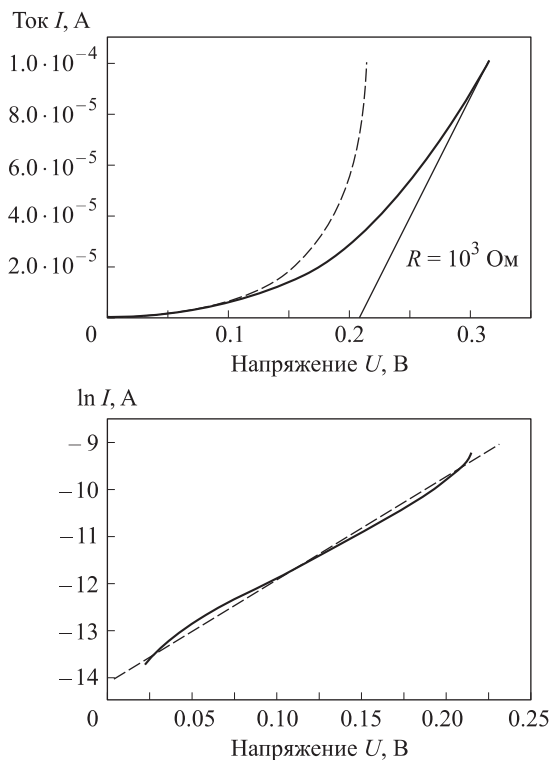


Рис. 6. Вольт-амперные характеристики структуры металл — пленка углерода — металл

при этом отношение I_{1400}/I_{1600} характеризует степень аморфности структуры графита. Таким образом, структура исследуемой пленки организована на основе линейных цепочек углерода преимущественно с тройными (полиинновыми) связями между атомами. Наличие максимума при 1400 см^{-1} означает наличие в пленке нанографитных частиц.

Электропроводность

Поперечная проводимость измерялась двухзондовым методом в пленках, напыленных на сапфировую подложку, в диапазоне напряжений от -10 до 10 В. Продольная проводимость измерялась в структуре пленка — никель — углеродная пленка — измерительный контакт. Удельное сопротивление пленки на сапфире в поперечном направлении оказалось равным $10^5\text{ Ом}\cdot\text{см}$. На рис. 6 приведены вольт-амперные характеристики (ВАХ) структуры металл-углерод-металл.

Общий вид ВАХ имеет вид характерный для омического контакта с барьером Шоттки и описывается выражением

$$J(U) = J_0 \exp(eU/kT),$$

где

$$J_0 = SAT^2 \exp(-e\phi/kT)$$

— ток насыщения контакта металл-полупроводник; $J(U)$ — ток, протекающий через диод при приложении к нему внешнего напряжения U ; S — площадь контакта; A — постоянная Ричардсона для термоэмиссии электронов над потенциальным барьером (барьером Шоттки) высотой ϕ .

Строго говоря, приведенное выражение описывает ВАХ только контакта, а не структуры в целом, так как в показатель экспоненты входит напряжение U , приложенное непосредственно к барьерному слою, а не

внешнее напряжение, приложенное к структуре. Замена этих напряжений адекватна только тогда, когда сопротивление барьерного слоя существенно превышает сопротивление толщины пленки. Это соответствует достаточно небольшим приложенным напряжениям. При увеличении приложенного напряжения сопротивление контакта резко уменьшается за счет уменьшения высоты барьера на границе металл-пленка, и проводимость всей структуры будет определяться только проводимостью углеродной пленки. Это проявляется в виде прямолинейного участка на ВАХ после экспоненциального роста (прямая на рис. 6, вверху). Наклон этого участка дает продольное сопротивление 10^3 Ом . Учитывая площадь точечного измерительного контакта, продольное удельное сопротивление пленки составляет $10^2\text{ Ом}\cdot\text{см}$. Таким образом, анизотропия проводимости исследуемой пленки равна 10^3 .

Падение напряжения на границе раздела металл-пленка

$$U_{m-p} = U - IR_p,$$

где U — приложенное к структуре внешнее напряжение, а IR_p — падение напряжения на пленке углерода. Вычитая падение напряжения на пленке можно получить ВАХ непосредственно контакта Шоттки металл-углерод (пунктир на рис. 6, вверху). Логарифмируя общее выражение для тока, получим линейную зависимость тока от напряжения

$$\ln(J) = \ln(SAT^2) - \frac{e\phi}{kT} + \frac{eU}{kT}.$$

По значению логарифма тока при нулевом напряжении можно определить высоту барьера на границе

раздела металл–углерод. Величина барьера составила 0.44 эВ, это соответствует разнице электродных потенциалов металла и углерода. Так как металлическим контактом являлась пленка титана (работа выхода 3.95 эВ), термодинамическая работа выхода углеродной пленки составляет 4.39 эВ.

Заключение

Исследования по дифракционной микроскопии и рамановской спектроскопии показали, что структура полученных углеродных пленок преимущественно содержит углеродные цепочки на основе *sp*-связей. Изучение электропроводности полученных структур показало анизотропию проводимости 10^4 вдоль и поперек, что свидетельствует о присутствии углеродных цепочек, ориентированных перпендикулярно подложке. Вольт-амперные характеристики металл-углеродной пленки имеют характерный для диодов Шоттки вид.

Список литературы

1. Bugrov G.E., Kondranin S.G., Kralkina E.A. et al. // Current Appl. Phys. 2003. **3**. P. 485.
2. Вавилин К.В., Кралькина Е.А., Павлов В.Б. и др. // Плазм. источник ионов. Патент RU 2371803. 2008.
3. Александров А.Ф., Бугров Г.Э., Вавилин К.В. и др. // Наукоемкие технологии. 2005. **6**, № 1. С. 5.
4. Heimann R.B., Burlacov I., Kleiman J.I. et al. // Polyynes Synthesis, Properties, and Applications / Ed. by F. Cataldo. 2006. P. 37.
5. Ravagnan L., Siviero F., Salis E. et al. // Polyynes Synthesis, Properties, and Applications / Ed. by F. Cataldo. 2006. P. 15.
6. Ravagnan L., Piseri P., Bruzzi M. // Phys. Rev. Lett. 2007. **98**. P. 216103.
7. Babaev V.G., Guseva M.B., Novikov N.D. et al. // Polyynes Synthesis, Properties, and Applications / Ed. by F. Cataldo. 2006. P. 219.

Properties of carbon films with high anisotropy of conductivity

V. V. Khvostov^a, O. A. Streletskiy^b, V. G. Yackunin, I. P. Ivanenko, E. A. Kralkina, V. B. Pavlov

Department of физической электроники, Faculty of Physics, M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

E-mail: ^a vkhv@yandex.ru, ^b enchanter@land.ru.

Carbon films with high anisotropy of conductivity were obtained by means of dispersion of a graphite substrate with beam of the accelerated argon ions. The structure of films was investigated with Raman spectroscopy, high resolution electron microscopy, chemical analysis X-ray photoelectronic spectroscopy and tunnel spectroscopy. It was shown presence of high amount of linear carbon chains with *sp*-hybridization of atomic orbitals.

Keywords: thin carbon films, anisotropy of conductivity.

PACS: 73.50.-n.

Received 8 June 2011.

English version: *Moscow University Physics Bulletin* 1(2012).

Сведения об авторах

1. Хвостов Валерий Владимирович — канд. физ.-мат. наук, доцент; тел.: (495) 939-29-53, e-mail: vkhv@yandex.ru.
2. Стрелецкий Олег Андреевич — аспирант, физик; тел.: (495) 939-29-53, e-mail: enchanter@land.ru.
3. Якунин Валерий Георгиевич — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-29-53.
4. Иваненко Илья Петрович — студент; тел.: (495) 939-29-53.
5. Кралькина Елена Александровна — канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-47-73.
6. Павлов Владимир Борисович — канд. физ.-мат. наук; тел.: (495) 939-47-73.