

На правах рукописи

УДК 537.312.6

КАТАЕВА Елена Алексеевна

**МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА И СТРУКТУРА МЕТАЛЛ-
УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ W, Cr и Nb**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва, 2011

Работа выполнена в Институте общей физики им. А.М.Прохорова РАН

Научный руководитель: кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатория низких температур ИОФАН РАН, **Божко Алексей Дмитриевич**

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор МГУ, **Гиппиус Андрей Андреевич**

доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией субмиллиметровой диэлектрической спектроскопии ИОФ РАН, **Горшунов Борис Петрович**

Ведущая организация: Учреждение российской академии наук Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН

Защита состоится «30» ноября 2011 года в 17 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д.002.063.02 при Московском физико-техническом институте по адресу: 117939, г. Москва, ул. Профсоюзная, д. 84/32, корп. В-2.

Отзывы направлялись по адресу: 141700, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., д. 9, МФТИ.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке МФТИ.

Автореферат разослан «___» _____ 201_ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Н. П. Чубинский
тел. +7 (495) 408-50-66

I. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность темы. Возможность управления проводимостью металл-углеродных нанокompозитов в сочетании с механической стойкостью и инертностью существенно расширяет функциональность этих материалов по сравнению с пленками аморфного углерода, используемых в качестве защитных покрытий. С фундаментальной точки зрения интерес к исследованию зарядового транспорта в металл-углеродных нанокompозитах вызван неупорядоченной структурой данных материалов, обусловленной, прежде всего, особенностями строения углеродной матрицы.

Присутствие металлической нанофазы в такой аморфной углеродной матрице значительно усложняет описание процессов токопереноса в исследуемых объектах. Во-первых, при изменении концентрации металла будет происходить переход металл-диэлектрик перколяционного типа, сопровождающийся изменением топологии областей классически доступных для электрона. При этом в экспериментах достаточно сложно определить критическую концентрацию, отвечающую такому переходу, поскольку при конечных температурах и размерах образцов всегда существует вероятность переходов между областями локализации носителей. Во-вторых, помимо топологических эффектов на величину и характер проводимости влияют квантовые поправки. Эти поправки к проводимости будут приводить к появлению специфических температурных зависимостей удельного сопротивления, обусловленных наличием случайного потенциала в системе, образованного как металлическими включениями, так и неупорядоченной углеродной матрицей. В-третьих, проводимость такой гетерогенной среды может зависеть и от эффектов туннелирования в металлической фазе.

На данный момент в литературе отсутствуют систематические экспериментальные и теоретические исследования, посвященные электронному транспорту в металл-содержащих углеродных нанокompозитах. Данная ситуация обусловлена, с одной стороны, проблемами теоретического описания электропроводности в гетерогенных системах, а, с другой стороны, определенными трудностями проведения экспериментальных исследований. С экспериментальной точки зрения при исследовании таких объектов необходимо обеспечивать прецизионные измерения проводимости как низкоомных, так и высокоомных образцов ($1 \div 10^{12}$ Ом) в широком диапазоне температур - от гелиевой до комнатной. Именно такие данные необходимы для выбора наиболее подходящей теоретической модели (или моделей) для описания электронного транспорта в металл-содержащих неупорядоченных углеродных пленках.

Цель работы.

Целью данной работы является изучение характера электронного переноса в пленках аморфных металл-углеродных нанокompозитах. В работе изучались пленки с содержанием различных металлов (W, Nb, Cr).

Научная новизна работы.

1. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, установлено, что характерный размер металлического кластера металл-углеродных нанокompозитов составляет 2 - 2.5 нм, 2.5 - 3 нм и 1 - 1.2 нм для нанокompозитов, содержащих вольфрам, хром и ниобий, соответственно. В случае вольфрам-содержащих металл-углеродных нанокompозитов показано, что металлические кластеры образованы метастабильной β -фазой вольфрама.

2. Впервые обнаружена взаимосвязь между частотой ω_D и шириной Γ_D рамановского пика D для образцов металл-углеродных нанокompозитов с предельно малой концентрацией металла, обусловленная дыхательными модами ароматических колец в структуре аморфной углеродной фазы. Показано, что частота ω_D увеличивается пропорционально квадрату ширины линии, $\omega_D \sim \Gamma_D^2$, причем диапазон перестройки достигает 200 см^{-1} .

3. Проведено систематическое исследование проводимости металл-углеродных нанокompозитов в диапазоне концентраций металла до 40 ат.% в интервале температур $4.2 \div 400 \text{ К}$. Показано, что диапазон изменения проводимости достигает 8 порядков величины и может контролируемым образом изменяться в пределах $\sigma \sim 10^{-4} \div 10^{-12} (\text{Ом см})^{-1}$.

4. Найдено, что в диапазоне температур $80 \div 400 \text{ К}$ в электрических полях до $5 \cdot 10^4 \text{ В/см}$ проводимость образцов металл-углеродных нанокompозитов с предельно малой концентрацией металла имеет прыжковый характер. Проведен анализ предэкспоненциального множителя $\sigma_0(T) = \sigma_{00}(T_0)T^{\alpha_0}$, который позволил установить, что наиболее адекватное описание прыжкового транспорта достигается в модели с экспоненциальной зависимостью плотности состояний от энергии.

5. Обнаружено, что проводимость металл-углеродных нанокompозитов, содержащих W, Cr и Nb, в диапазоне концентраций металлов 10 – 40 ат. % и температур 4.2 – 300 К характеризуется универсальным поведением, выражающимся в существовании двух температурных интервалов, в которых проводимость является степенной функцией температуры $\sigma(T) \sim T^p$. Показано, что параметры, описывающие степенные температурные поправки к проводимости есть функции концентрации металлов, коррелирующие с изменением структуры углеродной фазы в металл-углеродных нанокompозитах

6. Совместное исследование проводимости и холловской асимметрии для вольфрам-углеродных нанокompозитов с концентрацией металла $16 \div 18 \text{ ат.}\%$, отвечающей металлической стороне перехода металл-диэлектрик, позволило установить область применимости перколяционного подхода для описания электропроводности $\sigma(T)$ металл-углеродных нанокompозитов.

По результатам диссертации опубликовано **20** печатных работ, включая **4** статьи в рецензируемых журналах и **16** тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Практическая ценность работы.

Полученные в диссертационной работе результаты способствуют дальнейшему развитию представлений о механизмах зарядового транспорта в неупорядоченных средах. Кроме того, предполагается, что результаты проведенных исследований будут использованы в электронике при проектировании различных сенсоров, например, широкодиапазонных термометров и болометров, способных сохранять работоспособность в условиях экстремальных внешних воздействий.

Апробация работы.

Основные результаты исследований прошли апробацию на конференциях: конференция International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters», (Санкт-Петербург, Россия 2009; 2007), «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск, Россия, 2007), 34-м и 35-м совещаниях по физике низких температур, (НТ-34, НТ-35, Сочи, Россия 2006, 2009)

научно-техническая школа-конференция «Молодые ученые - науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике» (Москва, Россия, 2006)

всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике. (Санкт Петербург, Россия, 2006, 2008)

Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук (Москва-Долгопрудный, Россия, 2008)

школа молодых ученых “Микро-, нанотехнологии и их применение” (Черноголовка, Россия, 2008)

а также на Семинаре "Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления" (Троицк, Россия 2008).

Публикации.

По теме диссертации опубликовано двадцать печатных работ, из них четыре работы в ведущих цитируемых научных журналах и изданиях, определенных Высшей аттестационной комиссией.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, основных выводов, заключения, списка публикаций по теме диссертации и списка литературы, включающего в себя 114 наименований. Объем диссертации составляет 141 страниц машинописного текста, включая 70 иллюстраций и 4 таблицы.

II. СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обосновывается актуальность темы и формулируются основные направления, цели и задачи диссертационной работы, а также кратко излагается распределение материала по главам.

Первая глава представляет собой литературный обзор, который начинается с краткого изложения модельных представлений о структуре аморфного углерода. Приведены различные методы синтеза пленок аморфного углерода и их физические характеристики. Рассмотрен вопрос о применимости исследуемых материалов в качестве защитных покрытий. Кратко излагаются особенности электронной структуры неупорядоченных углеродных материалов

Далее в главе анализируются различные механизмы электронного транспорта в неупорядоченных средах: квантовые поправки к проводимости для случая электронного газа со слабой степенью беспорядка, предсказания масштабной теории перехода металл-изолятор для проводимости в окрестности порога подвижности, прыжковый транспорт в режиме оптимальных и неоптимальных прыжков в пространственно однородном случае, а также прыжковая проводимость на переменном токе. При этом особое внимание уделено слабо изученной проблеме предэкспоненциального множителя прыжковой проводимости. Рассмотрены механизмы проводимости гетерогенных сред, а также задача теоретического описания холловской асимметрии (напряжения на холловских контактах в отсутствие магнитного поля) в модели гетерогенной среды.

В завершение первой главы приводятся основные сведения о проводимости аморфного углерода и металл-углеродных нанокompозитов

Вторая глава посвящена изложению методических вопросов. Приведены схема синтеза металл-углеродных нанокompозитов и методики характеристики образцов. Рассмотрены особенности исследования электропроводности пленок аморфного углерода с предельно малой концентрацией металлов и металл-углеродных нанокompозитов 2-х и 4-х контактными методами. Описаны использованные методы исследования структуры металл-углеродных нанокompозитов. Приводятся процедура подготовки образцов к транспортным исследованиям и способы изготовления надежных омических контактов к образцам.

Осаждение исследованных в настоящей работе пленок аморфных металл-углеродных нанокompозитов осуществлялось путем комбинации двух процессов:

- плазменное разложение паров полифенилметилсилоксана;
- магнетронное распыление различных металлов (W, Nb и Cr).

Осаждение углеродной фазы металл-углеродных нанокompозитов производилось путем разложения паров кремний - органического полимера полиметилфенилсилоксана $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO})_3\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ в плазме стимулированного разряда постоянного тока. Для управления процессом синтеза на подложкодержатель подавался высокочастотный потенциал (ВЧ) частотой 1.76 МГц, при изменении амплитуды которого постоянный отрицательный потенциал смещения подложкодержателя $U_{\text{см}}$, изменялся в диапазоне от -100 В до -2000 В. Далее при представлении экспериментальных данных параметр $U_{\text{см}}$ будет использоваться в качестве меры энергии осаждения пленок.

Металл вводился в углеродную матрицу с помощью магнетронного распыления соответствующей металлической (W, Nb и Cr) мишени на постоянном токе. Такой метод легирования углеродной матрицы металлом позволял варьировать концентрацию металла в широком диапазоне значений до 80 ат. %.

Пленки, исследуемые в настоящей работе, можно условно разделить на два типа:

1. пленки с предельно малой концентрацией металлов до 3 ат. %;
2. металл-содержащие пленки с концентрацией металлов от 10 до 50 ат. %.

К пленкам первого типа относятся нелегированные металлами пленки, осажденные без использования магнетронного распыления. Пленки первого типа являются хорошими диэлектриками и характеризуются очень высокими значениями удельного сопротивления, до 10^{14} Ом см. К пленкам второго типа относятся пленки, осажденные с использованием магнетронного распыления различных металлических мишеней (W, Cr и Nb). Концентрации металлов в пленках второго типа варьируются от 10 до 50 ат%. Удельное сопротивление пленок второго типа зависит от концентрации металлов и изменяется в диапазоне $5 \cdot 10^{-4} \div 0.2$ Ом см.

В третьей главе представлены данные исследований структуры пленок металл-углеродных нанокompозитов методами электронной микроскопии с нанометровым пространственным разрешением, электронной дифракции и рамановской спектроскопии. На рисунке 1 приведено электронно-микроскопическое изображение хром-содержащих углеродных нанокompозитов с концентрацией хрома 23.5 ат.%. Видно, что размер областей, обогащенных металлом, варьируется в диапазоне 2.5 - 3 нм. В случае вольфрам-содержащих пленок характерный размер металлического кластера составляет 2 - 2.5 нм. В свою очередь в ниобий содержащих углеродных нанокompозитах аналогичные металлические кластеры оказываются несколько меньше: ~1 – 2 нм.

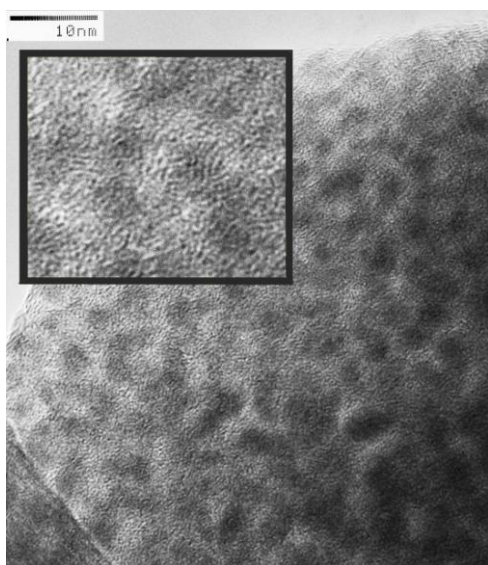


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение хром содержащих углеродных нанокompозитов с концентрацией хрома 23.5 ат.%. На вставке приведена часть картины просвечивающей электронной микроскопии, увеличенная в 5 раз. Светлые области соответствуют аморфному углероду с несколькими процентами растворенного металла в них, темные области соответствуют областям, обогащенным металлом.

Структура металлической фазы пленок вольфрам-углеродных нанокompозитов была дополнительно исследована методом электронной дифракции. Как показал анализ экспериментальных данных, вольфрам находится в углеродной матрице в виде случайно расположенных кластеров, состоящих из β

-фазы, причем кластеры содержат примерно по 30 - 50 атомов, а размер кластера варьируется от 1 до 2 нм. Эта оценка характерного размера хорошо коррелирует с данными просвечивающей электронной микроскопии.

Из результатов исследования спектров рамановского рассеяния света следует, что исследуемые углеродные пленки, выращенные при различных условиях синтеза, характеризуется присутствием широкого несимметричного пика, находящегося в диапазоне $1100 \div 1700 \text{ см}^{-1}$, который можно разложить на два гауссовых пика D и G , расположенных вблизи 1300 и 1500 см^{-1} соответственно (рис. 2). Из экспериментальных данных было рассчитано отношение амплитуд $I(D)/I(G)$ [1], традиционно используемое для анализа структуры аморфного углерода, а также величины сдвига и ширины пиков.

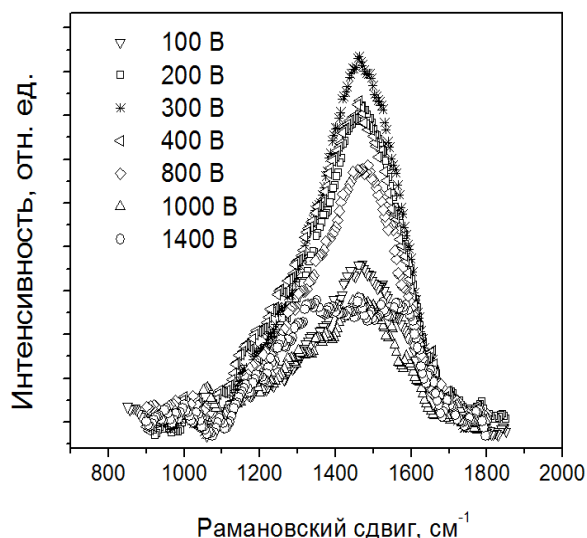


Рис. 2. Рамановские спектры исследуемых пленок аморфных металл-углеродных наноконкомпозитов с предельно малой концентрацией металла, выращенных при различных условиях осаждения. На графике указаны абсолютные значения потенциала смещения во время осаждения.

Как видно рис. 3 отношение амплитуд пиков D и G , $I(D)/I(G)$, возрастает с увеличением напряжения смещения. Особенно резкий его рост – от ~ 0.4 до ~ 0.9 происходит при напряжениях смещения превышающих -800 В. Кроме того было показано что пики D и G сдвигаются в сторону высоких частот. Согласно работе [1], такое поведение отношения $I(D)/I(G)$ и сдвиг пика G можно связать с ростом числа ароматических колец в графитовых sp^2 кластерах при возрастании напряжения смещения во время осаждения пленок.

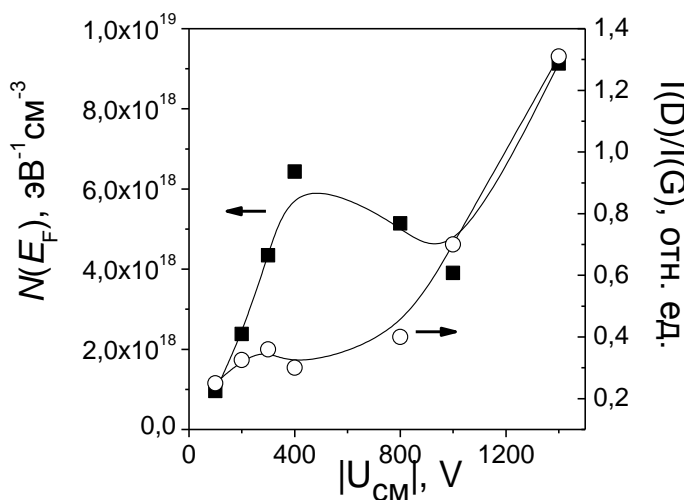


Рис. 3. Зависимость отношений амплитуд пиков $I(D)/I(G)$ и плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ от напряжения смещения $U_{см}$ для пленок аморфных металл-углеродных наноконкомпозитов с предельно малой концентраций металла.

В конце данного раздела рассматривается вопрос о возможной связи между частотой ω и шириной Γ пиков D и G . (рис. 4). Показано, что для моды G (колебания sp^2 связей) уширение сопровождается смягчением на величину $\sim 100 \text{ см}^{-1}$. Для моды D характерна более сильная зависимость $\omega(\Gamma)$, причем хорошим приближением оказывается зависимость вида $\omega_D = \omega_D(0) + C\Gamma^2$, где $C > 0$. Таким образом, с ростом ширины линии дыхательная мода D становится более жесткой, причем диапазон перестройки достигает 200 см^{-1} . В настоящее время столь сильный эффект, а также обнаруженная корреляция $\omega_D = \omega_D(0) + C\Gamma^2$ у аморфных металл-углеродных наноконкомпозитов с предельно малой концентрацией металла не имеют теоретического объяснения и, по-видимому, должны учитываться при построении моделей колебаний неупорядоченной атомной сетки аморфного углерода.

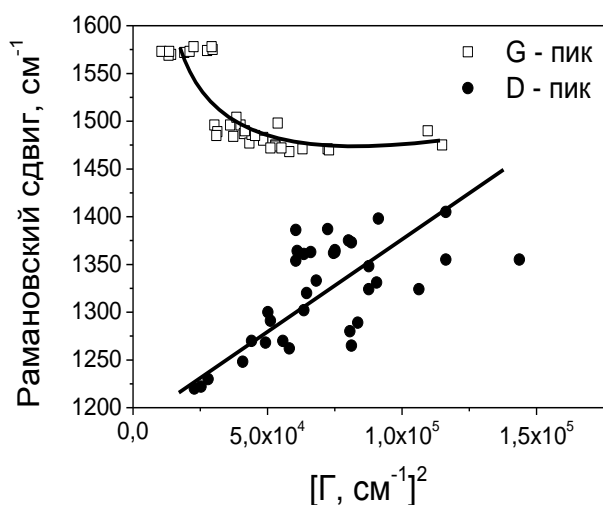


Рис. 4. Зависимость положения максимума пиков D и G от квадрата их ширины на половине высоты для пленок аморфных металл-углеродных наноконкомпозитов с предельно малым содержанием металла, выращенных при различных условиях осаждения.

Систематический анализ влияния концентрации металла на отношение амплитуд рамановских пиков D и G , проведенный для всех типов изучаемых пленок, позволил выделить два различных типа поведения $I(D)/I(G)$ (рис. 5). Зависимости $I(D)/I(G)$ в W - и Nb -содержащих металл-углеродных наноконкомпозитных пленках характеризуется резким ростом от 0.9 до 1.9 в диапазоне изменения концентрации 20 – 25 ат. %. В противоположность этому, хром содержащие пленки характеризуются постоянным значением отношения $I(D)/I(G)$ близким к 0.9.

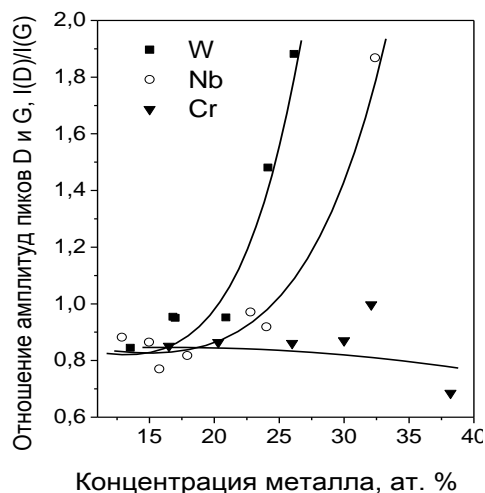


Рис. 5. Зависимость отношения амплитуд D и G пиков $I(D)/I(G)$ от концентрации металлов в W -, Nb - и Cr -углеродных наноконкомпозитных пленках.

Кроме того, по данным рамановской спектроскопии было установлено, что с возрастанием отношения $I(D)/I(G)$ размер графитовых кластеров увеличивается от 0.7 – 0.9 нм до 1.2 – 1.4 нм. Показано, что увеличение концентрации W и Nb в пленках свыше 22 – 25 ат. % приводит к увеличению характерного размера графитовых кластеров, причем аналогичный эффект в случае Cr не наблюдается. Такое поведение свидетельствует о том, что структура углеродной фазы в металл-углеродных нанокompозитах чувствительна к типу введенного металла и может зависеть как от типа, так и от концентрации легирующей примеси.

Четвертая глава посвящена исследованию проводимости аморфных металл-углеродных нанокompозитов. В первом параграфе главы приводятся данные по проводимости σ аморфных металл-углеродных нанокompозитов, содержащих кремний и кислород, с предельно малой концентрацией металлов в диапазоне электрических полей от $1 \cdot 10^4$ до $9 \cdot 10^5$ В/см и в диапазоне температур от 400 до 77 К при изменении энергии осаждения в широких пределах (-100 В ÷ -1400 В).

Было показано, что для описания электронного транспорта в образцах с предельно малой концентрацией металла можно использовать модель прыжкового переноса вдоль транспортного уровня [2 - 6]. В рамках этого подхода была получена оценка плотности состояний вблизи уровня Ферми. Полагая величину радиуса локализации равной 1 нм [3], мы показали, что $N(E_F)$ варьируется в интервале значений от $1 \cdot 10^{18}$ эВ $^{-1}$ см $^{-3}$ до $1 \cdot 10^{19}$ эВ $^{-1}$ см $^{-3}$ при изменении потенциала смещения в диапазоне -100 ÷ -1400 В (см. рис. 3). Интересно, что данные $N(E_F)$ обнаруживают определенную корреляцию с отношением $I(D)/I(G)$, найденным из обработки рамановских спектров. По-видимому, возрастание плотности состояний при увеличении потенциала смещения свыше -1000 В можно связать с графитизацией пленок. В рамановских спектрах этот эффект приводит к росту числа ароматических колец в графитовых sp^2 кластерах и увеличению характерного размера графитового sp^2 кластера при увеличении энергии осаждения углеродных пленок.

Далее рассматривается совокупность данных по проводимости пленок с предельно малой концентрацией металла $\sigma(T, U_{см}, E)$. Найдено, что в области полей $E < 1 \cdot 10^5$ В/см и температур $T < 100$ К проводимость имеет прыжковый характер и описывается законом

Мотта: $\sigma(T) = \sigma_0(T) \exp \left\{ - \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right\}$. Был выполнен анализ температурной зависимости

предэкспоненциального множителя прыжковой проводимости $\sigma_0 = \sigma_{00} T^{\alpha_0}$ в рамках существующих теоретических моделей. Установлено, что наиболее адекватное описание экспериментальных данных достигается в модели транспортного уровня с экспоненциальной зависимостью плотности состояний от энергии $N(E) \sim \exp \left(\frac{E}{E_0} \right)$ [7], для

которой $\alpha_0 = -1/2$ и имеет место зависимость вида $\ln \sigma_{00} \sim T_0^{1/4}$, где T_0 – характеристическая температура в законе Мотта. Найдено, что при изменении T_0 в ~ 16 раз, величина σ_{00}

изменяется на 8 порядков; при этом данные, полученные на разных образцах (разные значения U_{cm}) при различных напряженностях электрического поля, хорошо коррелируют между собой (рис. 6).

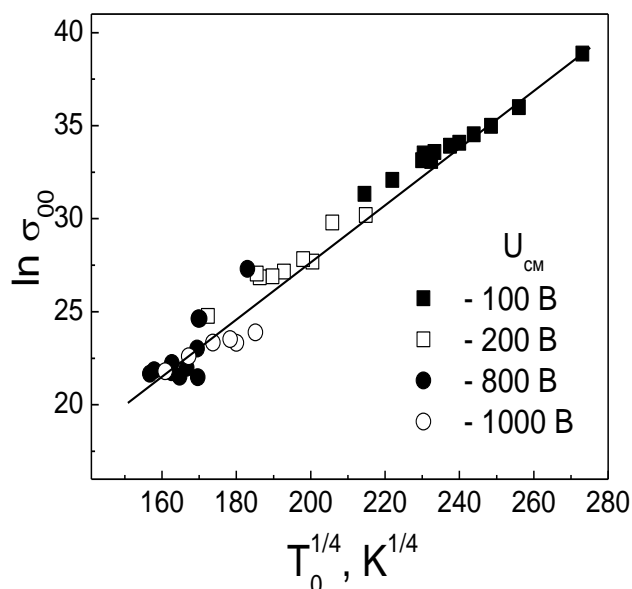


Рис. 6. Зависимость параметра $\ln \sigma_{00}$ от $T_0^{1/4}$ для модели [7] с $\alpha_0 = -1/2$.

Выполненное исследование показывает важность анализа предэкспоненциального множителя, поскольку именно этот параметр позволяет экспериментально различить различные режимы прыжковой проводимости, формально описываемые одним и тем же законом Мотта.

В четвертом параграфе четвертой главы описываются результаты исследования проводимости σ аморфных металл-углеродных нанокмозитов, содержащих различные металлы (W, Cr, Nb) до 40 ат. %. Обнаружено, что нормированная проводимость $\sigma(T)/\sigma(T=300\text{ K})$ в исследованных образцах обнаруживает ряд общих черт (рис. 7):

- в исследованном интервале концентраций металлов x_M от 10 до 45 ат.% проводимость пленок уменьшается при понижении температуры в диапазоне $10 \div 300\text{ K}$;
- относительное изменение проводимости в температурном диапазоне $10 \div 300\text{ K}$ $(\sigma(300)-\sigma(10))/\sigma(300)$ уменьшается при увеличении концентрации металлов;
- в пленках W- и Nb-углеродных нанокмозитов наблюдается переход в сверхпроводящее состояние с температурой менее 6 K, причем температура перехода зависит от концентрации металла.

В работе мы ограничились исследованием электронного транспорта в нормальном состоянии. Для анализа данных $\sigma(T)$ использовалась производная $\sigma'(T) = d\sigma/dT$, которая позволяет выявить тонкую структуру проводимости. На рис. 7 для ниобий-содержащих углеродных нанокмозитов приведены нормированные производные $\sigma'(T)/\sigma'(T=300\text{ K})$. Температурные зависимости $\sigma'(T)$ для пленок содержащих вольфрам и ниобий выглядят аналогичным образом. Таким образом, у исследованных металл-углеродных нанокмозитов можно выделить три характерных температурных интервала с различным поведением проводимости (см. рис. 7, области I, II и III). Положение границ между областями зависит от типа металла. Для вольфрам-содержащих углеродных нанокмозитов они находятся при температурах $25 \div 30\text{ K}$ и $75 \div 80\text{ K}$, для хром-содержащих углеродных нанокмозитов - при $20 \div 25\text{ K}$ и $65 \div 70\text{ K}$, а для нанокмозитов, ниобий - содержащих при $25 \div 30\text{ K}$ и $55 \div 60\text{ K}$. Кроме этого, для вольфрам и ниобий - содержащих нанокмозитах в

низкотемпературной области I наблюдаются особенности производной проводимости, обусловленные переходом в сверхпроводящее состояние. В интервалах I и III производная проводимости по температуре, представленная в двойных логарифмических координатах, имеет вид близкий к линейному, что указывает на степенной характер температурных зависимостей проводимости внутри каждой из указанных областей. При этом интервал II представляет собой переходную область, в которой происходит смена высокотемпературной асимптотики проводимости (область III) на низкотемпературную (область I).

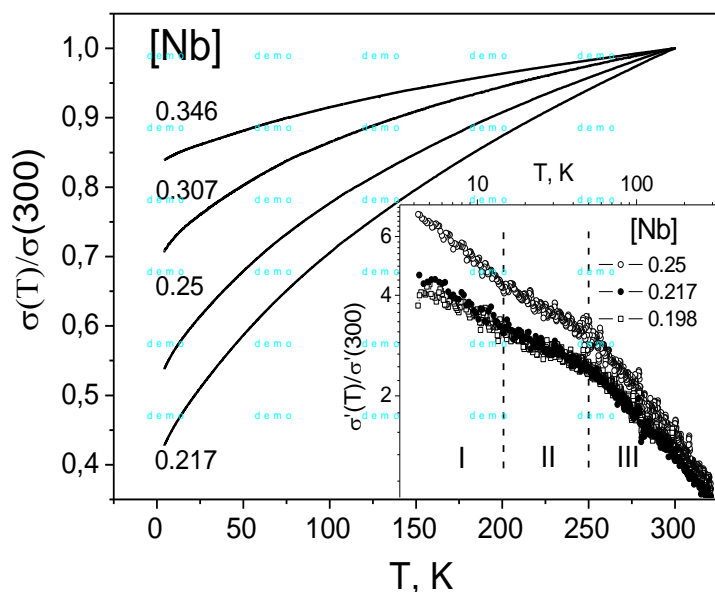


Рис. 7. Температурная зависимость нормированной производной проводимости по температуре $\sigma'(T)/\sigma'(300)$ ($\sigma'(300)$ – значение производной при $T = 300$ К) в двойных логарифмических координатах (для каждой из кривых указана концентрация металла в пленках) проводимости при комнатной температуре для W содержащих пленок.

Экспериментальные зависимости $\sigma(T)$ в областях I и III описывались формулой

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma(T) = \sigma_0 + \sigma_1 \left(\frac{T}{T_0} \right)^p, \text{ где } \sigma_0 = \sigma(T=0), T_0 \text{ – некоторая характерная температура и } \sigma_1 \text{ –}$$

амплитудный фактор температурно-зависимой поправки к проводимости. Полученные данные для интервалов I и III показаны на рисунке 8, из которого следует, что для всех исследованных металл-углеродных нанокмозитов концентрационная зависимость параметра p как для области I, так и для области III характеризуется наличием широкого минимума в интервале концентраций $x_M \sim 0.2 \div 0.3$. Интересно, что в температурном интервале I у пленок, содержащих вольфрам и хром, при концентрациях металлов $0.2 \div 0.35$ показатель степени уменьшается до величин близких к нулю (рис. 8). Выполненный анализ экспериментальных данных показывает, что логарифмическая зависимость проводимости от температуры, соответствующая случаю $p \rightarrow 0$, также хорошо согласуется с экспериментом.

Логарифмическое поведение проводимости в низкотемпературной области наблюдается в сравнительно узком диапазоне концентраций металла и только для вольфрам-содержащих и хром-содержащих пленок. Интересно, что уменьшение концентрации металла (соответствующее росту беспорядка в системе) вначале индуцирует появление логарифмической поправки, а затем в областях $x_M < 0.25$ (Cr) и $x_M < 0.17$ (W) происходит «восстановление» выраженной степенной зависимости (рис. 8). Такое поведение представляется нам весьма необычным, поскольку согласно существующим теоретическим

представлениям, логарифмические поправки к проводимости являются наиболее универсальными и должны всегда наблюдаться на металлической стороне перехода металл-

диэлектрик в гранулированных средах [8 - 10]. При этом переход от логарифмической к степенной зависимости $\sigma(T)$ может происходить, например, при понижении температуры, что связывается с возникновением гранулярной Ферми-жидкости [8 - 10].

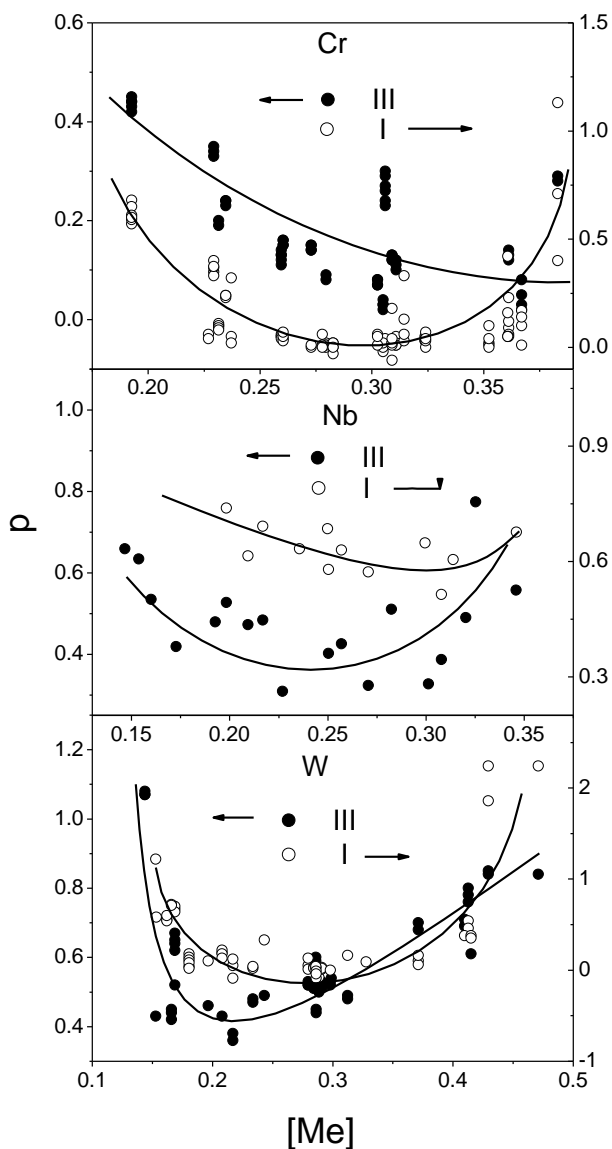


Рис. 8. Зависимость показателя степени p для кривых $\sigma(T)$ от концентрации Cr, Nb и W в температурных интервалах I и III. Сплошные линии проведены для удобства восприятия.

В рамках модели [11] показателю степени p может быть сопоставлено среднее число локализованных состояний $\langle n \rangle$, определяющих туннелирование через слой аморфного углерода:

$$\langle n \rangle = \frac{1}{2} \left(p - 1 + (p^2 + 2p + 9)^{1/2} \right).$$

Из рис. 9, видно, что пленки, содержащие вольфрам и ниобий, демонстрируют схожие зависимости $\langle n \rangle$ от концентрации металла 12 ат.%. При малом содержании металлов, с увеличением их концентрации, $\langle n \rangle$ уменьшается в диапазоне от 2.5 до 1.3, от 1.8 до 1.2 и от 1.2

до 1 в W-, Nb- и Cr-углеродных пленках, соответственно. При увеличении концентрации металлов свыше 22 – 23 ат. % $\langle n \rangle$ начинает возрастать и достигает величины 1.4 – 1.5 при 40 ат. % W и Nb, и 1.2 для Cr-содержащих пленок.

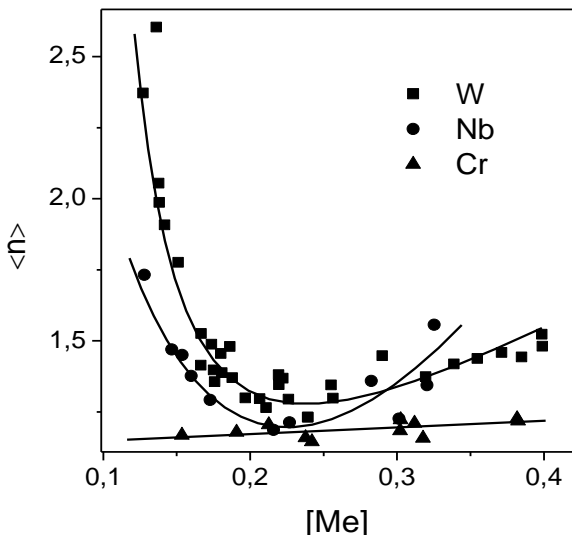


Рис. 9. Зависимость среднего числа локализованных состояний от концентрации металлов в пленках аморфных металл-углеродных наноккомпозитах.

Обнаруженные в настоящей работе особенности температурного поведения проводимости обнаруживают определенную корреляцию со структурными данными. Как в случае проводимости, так и в случае отношений амплитуд рамановских D и G пиков от концентрации металла для всех типов изучаемых пленок можно различить 2 типа поведения зависимостей (один тип для W, Nb – содержащих пленок, второй для Cr содержащих пленок). Мы предполагаем, что увеличение концентрации W и Nb в аморфных кремний-углеродных пленках свыше 22 – 25 ат.% приводит к увеличению характерного размера графитовых кластеров. Увеличение $\langle n \rangle$ в W- и Nb-содержащих пленках в том же диапазоне концентраций металла позволило связать локализованные состояния, влияющие на проводимость пленок, с sp^2 углеродными кластерами. Вероятно, что дефекты, которые принимают участие в туннелировании электронов, выступают в роли локализованных состояний на границах sp^2 кластеров [12].

Однако, рост sp^2 кластеров может приводить и к уплотнению токонесущего скелета бесконечного проводящего кластера, увеличивая расстояния в туннельных промежутках при возрастании концентрации вольфрама и ниобия. Это также может приводить к наблюдаемому увеличению среднего числа локализованных состояний в барьерах.

Слабая зависимость величины $\langle n \rangle$ от концентрации хрома может объясняться тем, что основной вклад в увеличении прозрачности межкластерных потенциальных барьеров вносят состояния на границах гранул хрома. В этом случае среднее число локализованных состояний в токовых линиях не зависит от расстояния между хромовыми кластерами и от концентрации металла. Основным отличием хрома от ниобия и вольфрама является его способность образовывать сложный карбид типа $Cr_{23}C_6$ [13], присутствие которого, возможно, и приводит к появлению таких локализованных состояний. Кроме того, $Cr_{23}C_6$ может также блокировать рост sp^2 кластеров в хром-углеродных нанокompозитах при увеличении концентрации хрома.

В литературном обзоре (глава 1) было показано, что следствием перколяционной модели является выполнение универсального соотношения, связывающего обычную проводимость σ_{xx} и проводимость σ_{xy} , соответствующую холловской асимметрии: $\sigma_{xx} / \sigma_{xy} = B + A\sqrt{\sigma_0 / \sigma_{xx}}$. Здесь коэффициент A определяет неоднородность напряжения в поперечном направлении связанную с корреляционной длиной бесконечного кластера R_c , а коэффициент B задается неточностью в геометрическом расположении холловских контактов. Проверка этого теоретического предсказания была выполнена для металл-углеродных нанокompозитов, содержавших вольфрам для концентраций $x_W=16.6, 19, 28$ и 47 ат.%.

Найдено, что для образца с $x_W = 47$ ат.% отношение $\sigma_{xx} / \sigma_{xy} \approx const$ и практически не зависит от температуры. Таким образом, когда концентрация металла находится далеко от порога протекания ($x_c \approx 16$ ат%,) имеет место хорошее усреднение, неоднородности связанные с R_c несущественны, и эффективную среду внутри образца можно считать практически однородной. В этом случае холловская асимметрия будет определяться только

неточностью в геометрическом расположении холловских контактов ($A = 0$ и $B \neq 0$). По мере приближения к порогу протекания, начиная с $x_W = 28$ at.% начинает наблюдаться линейная в координатах $\frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xy}} = f\left(\frac{1}{\sqrt{\sigma_{xx}}}\right)$ зависимость, ожидаемая для случая, когда размер физических неоднородностей в системе определяется радиусом корреляции бесконечного кластера. Типичный результат для образца с $x_W = 19$ at.% представлен на рис. 10. Отметим, что в окрестности порога подвижности температурно зависимые изменения топологии токопроводящих путей определяют проводимость и холловскую асимметрию системы в широком диапазоне, где температура изменяется в ~ 30 раз. При этом отклонения от линейной зависимости при низких температурах можно, по-видимому, связать с нарушением квазиклассического описания и переходом к квантовому режиму межгранульного туннелирования.

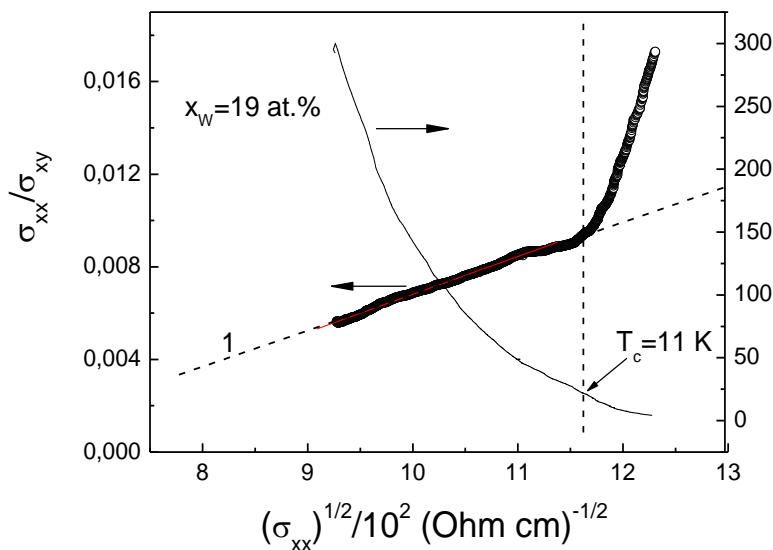


Рис. 10. Универсальное соотношение для холловской асимметрии в вольфрам-содержащем металл-углеродном нанокompозите с $x_W = 19$ at.%.

III. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ.

1. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции и рамановского рассеяния исследована структура металл-углеродных нанокompозитов, содержащих до 40 ат.% металла. Установлено, что размеры металлических кластеров в металл-углеродных нанокompозитах, содержащих вольфрам, хром и ниобий, составляют 2 - 2.5 нм, 2.5 - 3 нм и 1 - 1.2 нм, соответственно. Показано, что в вольфрам-углеродных нанокompозитах металлические кластеры образованы метастабильной β -фазой вольфрама.

2. Для металл-углеродных нанокompозитов с предельно малой концентрацией металла установлена новая, не известная ранее взаимосвязь между частотой ω_D и шириной Γ_D рамановского пика D , обусловленного дыхательными модами ароматических колец в структуре аморфной углеродной фазы. Показано, что частота ω_D увеличивается

пропорционально квадрату ширины линии, $\omega_D \sim \Gamma_D^2$, причем диапазон перестройки достигает 200 см^{-1} .

3. Выполнено систематическое исследование проводимости металл-углеродных нанокompозитов в диапазоне концентраций металла до 40 ат.% в интервале температур $4.2 \div 400 \text{ К}$. Показано, что диапазон изменения проводимости достигает 15 порядков величины и может контролируемым образом изменяться в пределах $\sigma \sim 10^{-12} \div 10^3 (\text{Ом см})^{-1}$.

4. Найдено, что в диапазоне температур $80 \div 400 \text{ К}$ в электрическом поле до $5 \cdot 10^4 \text{ В/см}$ проводимость металл-углеродных нанокompозитов с предельно малой концентрацией металла имеет прыжковый характер и описывается законом Мотта

$$\sigma(T) = \sigma_0(T) \exp \left\{ - \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right\}. \quad \text{Анализ предэкспоненциального множителя}$$

$\sigma_0(T) = \sigma_{00}(T_0) T^{\alpha_0}$ позволил установить, что наиболее адекватное описание прыжкового транспорта достигается в модели с экспоненциальной зависимостью плотности состояний от энергии.

5. Обнаружено, что проводимость металл-углеродных нанокompозитов, содержащих W, Cr и Nb, в диапазоне концентраций металлов 10 – 40 ат. % и температур $4.2 - 300 \text{ К}$ характеризуется универсальным поведением, выражающимся в существовании двух температурных интервалов, в которых проводимость является степенной функцией температуры $\sigma(T) \sim T^p$. Показано, что параметры, описывающие степенные температурные поправки к проводимости есть функции концентрации металлов, коррелирующие с изменением структуры углеродной фазы в металл-углеродных нанокompозитах.

6. Для вольфрам-углеродных нанокompозитов с концентрацией металла $x > 16 \div 18 \text{ ат.}\%$, отвечающей металлической стороне перехода металл-диэлектрик, совместное исследование проводимости и холловской асимметрии позволило объяснить применимость перколяционного подхода для описания температурной эволюции характера электронного транспорта в металл-углеродных нанокompозитах.

Цитируемая литература.

1. *Robertson J.* Diamond like amorphous carbon // Mater. Sci. Eng. R. -2002. -V.37. --P.129-281.
2. *Godet C.* Hopping model for charge transport in amorphous carbon //Philos. Mag. В 81 - 2001. -V81, №2. -P.205-222.
3. *Godet C.* Variable range hopping revisited: the case of an exponential distribution of localized states // Journal of Non-Crystalline Solids -2002. -V.299-302, -P.333-338.
4. *Демшиев С.В., Пронин А.А., Глушков В.В., Случанко Н.Е., Самарин Н.А., Кондрин М.В., Ляпин А.Г., Бражкин В.В., Варфоломеева Т.Д., Попова С.В.* Особенности электронного

транспорта карбинов, модифицированных в условиях высокого давления // Письма В ЖЭТФ. -2003. –Т.78, №8. 984-993.

5. Балагуров Б.Я. О проводимости сред с малой концентрацией включений неэллипсоидальной формы// ЖТФ -1982. –Т.52, -№5. –С.850-857.
6. *Godet C.* Electronic Localization and Bandtail Hopping Charge Transport // *Phys. Stat. Sol. (b)*. -2002. –V.231. –P.499-511.
7. *Godet C.* Variable range hopping revisited: the case of an exponential distribution of localized states // *Journal of Non-Crystalline Solids* -2002. –V.299-302, -P.333-338.
8. *Feigel'man M. V., Ioselevich A. S., Skvortsov M. A.* Quantum Percolation in Granular Metals // *Phys. Rev. Lett.* -2004. –V.93. 136403- 136407.
9. *Beloborodov I. S., Lopatin A. V., Vinokur V. M.* Universal description of granular metals at low temperatures: Granular Fermi liquid // *Phys. Rev. B* –V.70. –P.205120 – 205125.
10. *Beloborodov I.S., Efetov K.B., Lopatin A.V., Vinokur V.M.* Transport properties of granular metals at low temperatures. *Phys. Rev. Lett.* -2003. –V.91. –P.246801-246805.
11. Глазман Л. И., Матвеев К. А. Неупругое туннелирование через тонкие аморфные пленки// ЖЭТФ. -1988. –Т.94, №6. –С.332-343.
12. *Dasgupta, D., Demichelis, F., Tagliaferro, A.* Electrical conductivity of amorphous carbon and amorphous hydrogenated carbon // *Phil. Mag. B* -1991. –V.63, №6. -С.1255-1266.
13. А. Уэллс Структурная неорганическая химия // Мир, Москва, том 3, стр 47, 1988

Список публикаций по теме диссертации.

1. Е.А.Катаева, А.Д.Божко, С.В.Демисhev, Предэкспоненциальный множитель прыжковой проводимости в разупорядоченных углеродных пленках, Краткие сообщения по физике Физического института им. П.Н. Лебедева Российской Академии Наук. 2010. № 11. С. 27-34.
2. А.Д.Божко, Е.А.Катаева, Т.Такаги, М.Г. Михеев, М.Б.Гусева, Электронный транспорт в пленках аморфных металл–углеродных нанокompозитов. Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия, № 4, С. 34, 2007
3. A.D.Bozhko, E.A.Kataeva, T.V.Ishchenko, M.L.Shupegin, S.V.Demishev. Clustering in amorphous carbon films probed by the charge transport and structural studies, Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures, 16, 5-6, p.430, 2008
4. A.D.Bozhko, E.A.Kataeva, T.V.Ishchenko, M.L.Shupegin, S.V.Demishev, Topological and quantum effects in electron transport in the metal-carbon material, Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures, v. 16, 5-6, p.670, 2008
5. Е.А.Катаева, А.Д.Божко, Применение металл-углеродных нанокompозитов в качестве температурных сенсоров, IX Международная конференция «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», стр 42, Ульяновск, 3 - 9 июня, 2007
6. А.Д. Божко, Е.А.Катаева, М.Л.Шупегин, Логарифмическая температурная зависимость проводимости вольфрам-углеродных нанокompозитов, труды 34-го совещания (НТ-34) по физике низких температур, том 2, с. 58-60, Сочи, 26 - 30 сентября 2006

7. Е.А.Катаева, А.Д.Божко, Влияние энергии осаждения на электропроводность аморфных углеродных пленок, содержащих кремний и кислород, Международная научно-техническая школа-конференция «Молодые ученые - науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике», 12-С, Москва, 5 - 9 декабря 2006
8. Е.А.Катаева, А.Д.Божко, Электронный транспорт в металл углеродных нанокompозитах, Международная научно-техническая школа-конференция «Молодые ученые - науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике», С-9, Москва, 5-9 декабря 2006
9. Е.А.Катаева, М.Б.Гусева, А.Д.Божко. Электронный транспорт в пленках аморфного углерода, содержащих кремний. Восьмая всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике., стр. 6, Санкт Петербург, 4 – 8 декабря 2006
10. Е.А.Катаева, А.Д.Божко, Неупругое туннелирование электронов в сверхпроводящих аморфных вольфрам-углеродных нанокompозитах, Десятая всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и полупроводниковой опто- и наноэлектронике. стр. 54, Санкт Петербург, 1-5 декабря 2008
11. A.D.Bozhko, E.A.Kataeva, T.V.Ishchenko, M.L.Shupegin, S.V.Demishev, Topological and quantum effects in electron transport in the metal-carbon material, 8th International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters», p 72, St Peterburg, 2-6 July 2007
12. A.D.Bozhko, E.A.Kataeva, T.V.Ishchenko, M.L.Shupegin, S.V.Demishev, Clustering in amorphous carbon films probed by the charge transport and structural studies, 8th International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters», p 276, St Peterburg, 2-6 July 2007
13. Е.А.Катаева, А.Д.Божко, Неупругое туннелирование электронов в металл-углеродных нанокompозитах. 51-ая научная конференция МФТИ, Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук, стр 110, Москва-Долгопрудный, 29 ноября 2008
14. Е.А.Катаева, Неупругое туннелирование электронов в пленках металл-углеродных нанокompозитов. 3-ая Всероссийская школа молодых ученых “Микро-, нанотехнологии и их применение”, Черноголовка, 18-19 ноября 2008
15. Е.А. Катаева, А.Д.Божко, Т.В. Ищенко, М.Л. Шупегин, С.В. Демишев, Универсальный характер проводимости и неупругое туннелирование электронов в аморфных металл-углеродных нанокompозитах. VII Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», стр. 29, Троицк, Московская обл., Институт физики высоких давлений РАН, 18 июня 2009
16. Е.А. Катаева, А.Д.Божко, Т.В. Ищенко, М.Л. Шупегин, С.В. Демишев, Усиление сверхпроводимости и аномальный магнитный отклик в аморфных вольфрам-углеродных нанокompозитах. VII Конференция «Сильно коррелированные электронные системы и квантовые критические явления», стр. 30, Троицк, Московская обл., Институт физики высоких давлений РАН, 18 июня 2009
17. Е.А. Катаева, А.Д.Божко, Т.В. Ищенко, С.В. Демишев, М.Л. Шупегин, Неупругое туннелирование электронов в аморфных металл-углеродных нанокompозитах, XXXV

Совещание по физике низких температур НТ-35, Черноголовка, Московская обл.,
Институт проблем химической физики РАН, 29 сентября–2 октября 2009

18. E.A.Kataeva, D.Bozhko, T.V.Ishchenko, M.L.Shupegin, S.V.Demishev, Electric field-enhanced charge transport in amorphous carbon films, 8th International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters», p 193, St Peterburg, 6-10 July 2009.
19. D.Bozhko, E.A.Kataeva, T.V.Ishchenko, M.L.Shupegin, S.V.Demishev, Inelastic tunnelling of electrons in amorphous metal-carbon nanocomposites, 8th International Workshop «Fullerenes and Atomic Clusters», p 243, St Peterburg, 6-10 July 2009.
20. Ищенко Т.В., Божко А.Д., Катаева Е.А., Демишев С.В. Холловская асимметрия в гетерогенных средах с нанонеоднородностями, Труды XV международного симпозиума, Нанопизика и Наноэлектроника, стр. 283-284 Нижний Новгород 14 – 18 марта 2011 г.