Письма в ЖЭТФ, том 95, вып. 7, с. 435 – 439 © 2012 г. 10 апреля

Перколяционная модель перехода диэлектрик–проводник в ультрананокристаллических алмазных пленках

И. И. Власов[1)], *М. В. Канзюба, А. А. Ширяев*[+], *В. В. Волков*[*], *В. Г. Ральченко, В. И. Конов*

Институт общей физики им. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

[+] *Институт физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН, 119071 Москва, Россия*

[*] *Институт кристаллографии им. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 26 декабря 2011 г.

После переработки 27 февраля 2012 г.

Предложена перколяционная модель для объяснения перехода диэлектрик–проводник в ультрананокристаллических алмазных пленках при добавлении азота в газовую смесь, используемую для синтеза пленок. Наблюдаемый скачок проводимости на 10–12 порядков величины является следствием перестройки структуры пленок – формирования алмазных наностержней в графитовой оболочке, возрастание объемной доли которых (до 0.22) при азотировании определено по данным малоуглового рентгеновского рассеяния. Проводимость реализуется по графитовым оболочкам, порог перколяции соответствует достижению объемной доли проводящих наностержней, равной 0.06.

Применение алмаза – широкозонного полупроводника с уникальными свойствами – в электронике [1] сталкивается с рядом проблем, в том числе с трудностями легирования для получения проводимости n-типа. Так, при легировании фосфором крайне сложно избежать возникновения структурных дефектов решетки. Кроме того, фосфор имеет слишком глубокий уровень с энергией активации 0.6 эВ. Сравнительно недавно было обнаружено [2], что проводимостью n-типа обладает также интересная разновидность алмаза – ультрананокристаллические алмазные (УНКА) пленки, состоящие из алмазных зерен размером менее 10 нм.

УНКА-пленки синтезируются химическим осаждением углерода из газовой фазы (CVD-методом) в аргоновой (или с использованием другого инертного газа) плазме с добавлением 1–2 % углерода в виде молекул C_{60} или CH_4 [3, 4]. При добавлении азота в плазму пленки превращаются из диэлектрика в хорошо проводящий материал. При превышении некоторой критической величины концентрации азота N_2 (10–15 %) в газе такой переход сопровождается увеличением проводимости на 10–12 порядков, до $\sim$100 Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$, [2, 5] с энергией активации <10 мэВ [6]. Установлено, что проводимость азотированных УНКА-пленок обусловлена транспортом электронов [2, 6]. Она не может быть объяснена объемным легированием алмаза азотом, несмотря на то что замещающий атом азота в решетке алмаза является донором. Большая энергия активации азотного донора (1.7 эВ) не позволяет достичь столь высокого содержания свободных электронов (10^{21} см$^{-3}$), какое наблюдается в азотированных УНКА-пленках [6].

Общепризнано, что проводимость в УНКА не связана с объемом наноалмазных зерен. Предполагалось, что источником проводимости являются структурные дефекты межзеренных границ. Ранние попытки описать возникновение проводимости основаны на использовании теории функционала электронной плотности в предположении сильной связи (DFTB) для моделирования структуры дефектов, создаваемых на межкристаллитных границах встраивающимся туда азотом [7]. Однако результаты моделирования носили противоречивый характер. Согласно одним DFTB-расчетам [7] азот на границах зерен приводил к увеличению количества структурных дефектов со слабо локализованными электронами. Согласно другим [8] азот стимулировал образование дефектов акцепторного типа. Однако позднее было экспериментально установлено, что скачок проводимости коррелирует с радикальной перестройкой структуры пленки [9, 10] – появлением в ней наностержней алмаза длиной в сотни нанометров в проводящей углеродной оболочке.

В настоящей работе особенности и эволюция микроструктуры УНКА-пленок при их азотировании (добавлении азота в плазму) исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). С помощью перколяционной модели количественно рассмотрен переход диэлектрик–проводник в таких пленках, которые моделируются как двухкомпонент-

[1)]e-mail: vlasov@nsc.gpi.ru

ный материал, состоящий из проводящей (графит) и непроводящей (алмаз) углеродных фаз.

Эксперименты проводились с серией из пяти УНКА-пленок толщиной 0.8–3.6 мкм, синтезированных в СВЧ-плазме (2.45 ГГц) на подложках Si с использованием газовой смеси $Ar/CH_4/N_2/H_2$ в условиях, описанных в работе [5]. Здесь и далее исследуемые пленки обозначаются как $0\%\,N_2$, $5\%\,N_2$, ..., $25\%\,N_2$ в соответствии с объемным содержанием азота в газовой смеси при выращивании образцов.

Микроструктура УНКА-пленок достаточно хорошо изучена методом ПЭМ. Установлено, что неазотированные (диэлектрические) пленки состоят из плотноупакованных разориентированных друг относительно друга алмазных зерен с характерным размером 2–10 нм [2], форма которых близка к сферической. В структуре УНКА-пленок, выращенных при добавлении в плазму N_2 в концентрациях 12 % и выше, помимо сфероидных алмазных зерен, выявлены стержневидные наноструктуры [9]. Детальный анализ ПЭМ высокого разрешения показал, что стержни состоят из монокристаллической алмазной сердцевины диаметром 5–6 нм, ориентированной вдоль кристаллографического направления [110], и хорошо упорядоченной графитовой оболочки переменной толщины (от 1 до 10 графеновых слоев) [9]. В настоящей работе с помощью ПЭМ определялись характер распределения гибридных наностержней в плоскости проводящей пленки и диапазон их характерных размеров. Для получения ПЭМ-изображений с помощью ионного травления было подготовлено несколько участков уменьшенной толщины в плоскости образца $25\%\,N_2$. Изображение одного из участков размером 1×1.3 мкм^2 показано на рис. 1. Из анализа полученных ПЭМ-изображений следует, что взаимная ориентация стержней в пленке – произвольная; диапазон характерных внешних диаметров 5–10 нм и диапазон длин 50–200 нм. Как будет показано ниже, оценка диапазона характерных размеров наностержней важна для корректной аппроксимации кривых МУРР.

Влияние азота на микроструктуру пленки может осуществляться через процессы в газовой фазе, например за счет образования соединений CN вместо димеров C_2, что приводит к уменьшению скорости вторичной нуклеации алмазных зерен и укрупнению зерен в пленке [4]. Однако, согласно теоретическим расчетам [11], при превышении размерами наноалмазов 3–5 нм в условиях, когда поверхность алмаза не пассивирована водородом, алмазная фаза остается стабильной в кристаллографическом направлении [110] и переходит в графитовую фазу в направлении [111]. Таким образом, создаются благоприятные

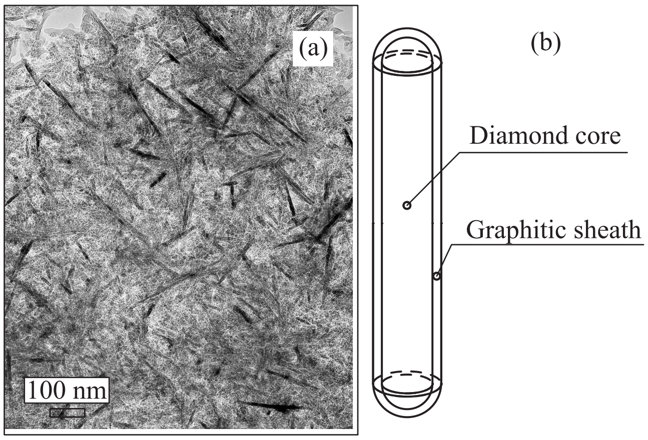

Рис. 1. (a) – ПЭМ-изображение УНКА-пленки $25\%\,N_2$, линии темного контраста – алмаз-графитные наностержни. (b) – Схематическое изображение структуры алмазного стержня, покрытого графитовой оболочкой

условия для синтеза квазиодномерных алмаз-графитных наноструктур, вытянутых в направлении [110], что наблюдается в сильно азотированных образцах.

Зависимость объемной доли гибридных наностержней в пленках от концентрации азота в ростовой смеси определялась методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на дифрактометре АМУР-К, оборудованном линейным позиционно-чувствительным детектором ОД-3. Использовалось монохроматическое Cu K_α-излучение ($\lambda = 0.1541$ нм). Продолжительность измерений составляла 3000 с.

Качественно результаты нашего исследования сходны с данными, полученными для УНКА методом малоуглового нейтронного рассеяния [10]. На рис. 2 приведена зависимость интенсивности МУРР $I(s)$ от модуля вектора рассеяния $s = 4\pi \sin\theta/\lambda$ для трех образцов. Интенсивность рассеяния заметно растет с увеличением количества вводимого в газ азота. Так как интенсивность МУРР определяется произведением объема неоднородностей на квадрат разности электронной плотности рассеиватель–матрица, можно заключить, что с ростом количества азота неоднородность пленки увеличивается. На начальном участке кривые МУРР аппроксимируются зависимостями $I(s^\alpha)$. По величине показателя α можно судить о форме объектов, на которых происходит рассеяние. Для образца $0\%\,N_2$ $\alpha = -0.75$, в азотированных образцах значение α возрастает с увеличением содержания азота и при $25\%\,N_2$ достигает -1.77. Интенсивность рассеяния на сферах одинакового размера не зависит от вектора рассеяния ($\alpha = 0$). Отклонение показателя α от 0 в безазотной пленке объясняется полидис-

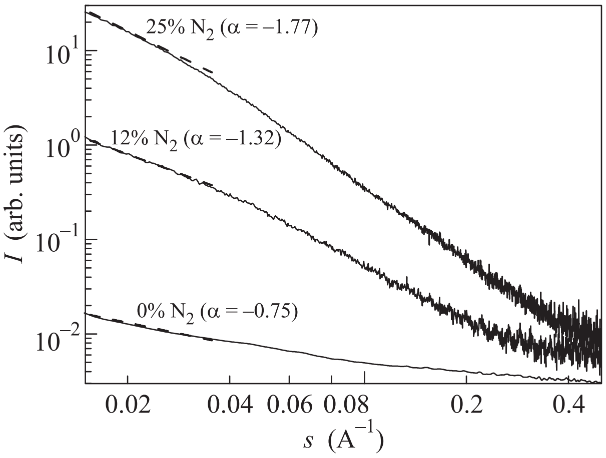

Рис. 2. Кривые МУРР от УНКА-пленок, осажденных при различной концентрации азота в газовой фазе. Штриховые линии – приближение $I(s^{\alpha})$. В скобках указаны степенные показатели α, определенные из наклона на участке $s < 0.04$

персностью алмазных зерен (в ПЭМ наблюдаются зерна размером 2–10 нм). Увеличение степенного показателя для кривой МУРР образца 12 % N_2 согласуется с появлением в нем алмазных стержней (рассеяние на одинаковых цилиндрах характеризуется показателем экспоненты $\alpha = -1$). Для пленки, выращенной при самом высоком содержании азота (25 % N_2), наблюдается также вклад от двумерных структур (характерный показатель $\alpha = -2$). По всей видимости, в сильно азотированных пленках либо стержни постепенно образуют двумерные массивы, либо создаются благоприятные условия для формирования нанопластинчатых (дисковых) углеродных структур. В образце 25 % N_2 (и в меньшей степени, в 12 % N_2) наблюдается линейность графика Дебая–Бюхе (Debye–Bueche; $I^{-1/2}(s^2)$). Следовательно, образец можно представить как случайную двухфазную систему с размытой межфазной границей, в которой корреляционная функция экспоненциально зависит от расстояния [12]. Возможной интерпретацией является проявление рассеяния от алмазных стержней в графитоподобной оболочке ("размытая граница"), в которой наблюдается градиент электронной плотности.

При обработке кривых МУРР исследуемые структуры аппроксимировались смесью сфер и цилиндров. Объемная доля компонент, их средний размер и полидисперсность определялись с помощью программы нелинейной аппроксимации экспериментальных кривых рассеяния MIXTURE20 [13]. Возможность применения нелинейного моделирования кривых рассеяния от системы частиц различной формы детально обоснована в [13]. Очевидно, что при большом количестве неизвестных параметров, участвующих в аппроксимации, возможны различные комбинации параметров, дающих хорошее согласие расчетных кривых с экспериментальными. В нашем случае корректность полученных оценок обеспечивалась ограничениями на возможные значения ряда параметров. Так, исходя из результатов электронно-микроскопических исследований, проведенных в настоящей работе и известных из литературы [2, 9, 10], значения диаметров сфер мы варьировали в пределах 1–10 нм, а диаметров цилиндров – в пределах 5–10 нм. Согласно данным ПЭМ-исследований, выполненных в работе [10], длина стержней, зарождающихся в УНКА-пленках, увеличивается с ростом концентрации азота в газовой смеси. Поэтому при моделировании кривых МУРР аспектное отношение (отношение длины к диаметру) для наностержней варьировалось в широких пределах (2–20). Согласно результатам моделирования зависимость объемной доли наностержней y от содержания азота x аппроксимируется функцией вида $y = a_0 + a_1 \exp(a_2 x)$ (рис. 3). На участке

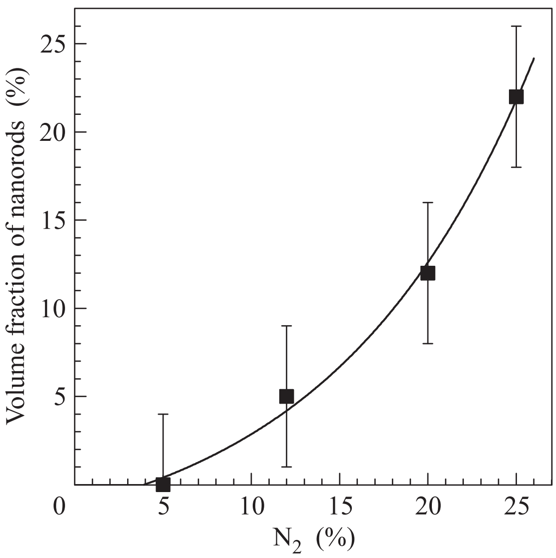

Рис. 3. Зависимость объемной доли наностержней в УНКА-пленках от содержания азота в газовой смеси, определенная методом МУРР

0–5 % N_2 полагается $y = 0$, т.е. кривые МУРР образцов 0 % N_2 и 5 % N_2 аппроксимируются наилучшим образом в предположении, что они состоят только из сфер. Это означает, что объемная доля стержней на стадии их зарождения (с малым аспектным отношением) мала (< 2–3 %). Расчеты показывают, что для трех образцов с содержанием азота 12–25 % основной вклад в малоугловое рассеяние вносят стержни с высоким аспектным отношением (>10). Их объемная доля возрастает с увеличением содержания азота, достигая 0.22 в образце 25 % N_2 (рис. 3). Отметим, что малоугловое рассеяние от сильно анизотропных объектов (например, длинные цилиндры) в основном определяется меньшим размером объектов (их диаметром) [13]. Поэтому точность выбора длины алмазных стержней для расчетов их объемной доли в УНКА-пленках несущественна. Для определенности длина цилиндров полагалась равной 100 нм.

Наличие в структуре пленки двух компонент – диэлектрической фазы в виде алмазных зерен и проводящей в виде алмаз-графитных наностержней – в сочетании с фактом увеличения объемной доли проводящей компоненты при азотировании позволяет использовать перколяционную модель перехода диэлектрик–проводник. В теории перколяции двухкомпонентный материал в общем случае представляется в виде трехмерной матричной структуры с размерами элементарной ячейки, значительно меньшими характерного размера материала [14]. Материал является диэлектриком, когда все ячейки или их большинство заполнены непроводящей компонентой. При достижении критического относительного объема проводящих ячеек (порога перколяции) образуется первый проводящий кластер, проходящий через весь объем материала. При значительном превышении порога перколяции появляется множество проводящих каналов, пронизывающих композиционный материал, и его электрические характеристики приближаются к характеристикам проводящей компоненты.

Поведение системы при изменении объемной доли проводящей фазы ϕ описывается двухэкспонентным феноменологическим перколяционным уравнением (ДЭФПУ или англ. TEPPE) [15]:

$$(1-\phi)\frac{\sigma_i^{1/s}-\sigma_m^{1/s}}{\sigma_i^{1/s}+A\sigma_m^{1/s}}+\phi\frac{\sigma_c^{1/t}-\sigma_m^{1/t}}{\sigma_c^{1/t}+A\sigma_m^{1/t}}=0, \quad (1)$$

где $A=(1-\phi_c)/\phi_c$, ϕ – объемная доля проводящей компоненты, σ_c – проводимость проводящей компоненты, σ_i – проводимость диэлектрической компоненты, σ_m – проводимость композита, ϕ_c – критическая доля проводящей компоненты, при которой происходит перколяционный переход, s и t – феноменологические константы.

Математическое решение статистической задачи случайного заполнения ячеек трехмерной матрицы проводящим материалом дает $\phi_c = 0.16 \pm 0.02$. В реальных перколяционных системах возможно отклонение от данного значения как в большую, так и в меньшую сторону. Так, для систем, состоящих из крупных проводящих зерен, покрытых тонким слоем изолирующего материала (например, полимера), ϕ_c может существенно превышать значение 0.16. С другой стороны, для проводящих углеродных нанотрубок с высоким (10^2–10^3) аспектным отношением в изолирующем материале перколяционный переход наблюдается при объемной доле проводящей компоненты, значительно меньшей 0.16. В наших образцах перколяционный переход (скачок проводимости) происходит при концентрации азота в плазме 15 % (рис. 4) [5]. На зависимости объемной доли проводящих наностержней от концентрации азота (рис. 3) ϕ_c соответствует объемной доле 0.06. Для композитных материалов, состоящих из однородной непроводящей матрицы, например полимера, и неизомерного проводящего наполнителя в форме дисков или цилиндров, предложен метод оценки критической доли проводящей компоненты, основанный на учете "исключенного объема", т. е. объема вокруг одного проводящего элемента, внутрь которого не может попадать центр другого проводящего элемента [16]. Согласно предлагаемому методу ϕ_c для УНКА-пленок может быть примерно оценена по формуле $\phi_c \approx 1.4D/(2L)$ (где D и L – диаметр и длина стержней соответственно) при условии $D \ll L$ [16]. Подставляя в формулу характерные значения диаметра наностержней ($D = 7$ нм) и их длины ($L = 100$ нм), получаем значение $\phi_c =$

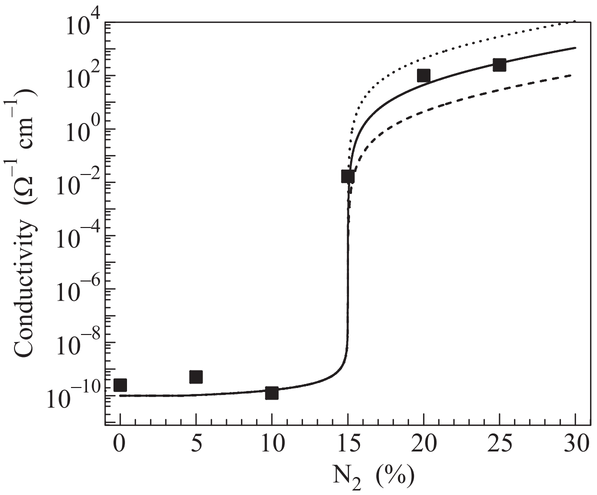

Рис. 4. Экспериментальная зависимость проводимости УНКА-пленок от содержания N_2 в газовой смеси [5] (квадраты) и кривые проводимости, рассчитанные с помощью перколяционной модели в предположении, что удельная проводимость проводящей компоненты равна $1.1 \cdot 10^4$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$ (сплошная кривая), $1.1 \cdot 10^3$ Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$ (штриховая кривая), 1.1×10^5 Ом$^{-1}\cdot$см$^{-1}$ (пунктирная кривая)

$= 0.05$. Оно хорошо согласуется со значением $\phi_c = 0.06$, определенным из экспериментальных кривых МУРР.

Значения показателей t и s, определенные для "идеальных" перколяционных систем, считаются универсальными ($t_{un} = 2$ и $s_{un} = 0.87$). Они и использовались для описания зависимости проводимости УНКА-пленок от объемной доли проводящей компоненты (или от концентрации азота) $\sigma(\phi)$ с помощью феноменологического уравнения (1). Удельную проводимость диэлектрической компоненты в уравнении считали равной экспериментально определенной величине $\sigma_i = 1 \cdot 10^{-10}\,\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ для пленки $0\,\%\,N_2$, не содержащей проводящих наностержней.

Полагаем, что все стержни состоят из непроводящей алмазной сердцевины диаметром $W = 5$ нм, проводящей графитовой оболочки толщиной $d = 1$ нм и имеют длину $L = 100$ нм. Проводимость композитного стержня определяется удельной проводимостью графитовой оболочки вдоль стержня $\sigma_{gr} = 2.26 \cdot 10^4\,\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ [17]. Эффективная удельная проводимость стержня с оболочкой равна $\sigma_{ef} = \sigma_c = \sigma_{gr}[1 - W^2/(W + 2d)^2] = 1.1 \cdot 10^4\,\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

С использованием приведенных выше значений параметров модели выполнялось численное решение ДЭФПУ методом бисекции для содержания азота в газовой смеси из интервала 0–25 %. Расчетная и экспериментальная зависимости $\sigma(\%\,N_2)$ хорошо согласуются (рис. 4) на всех участках как до, так и после скачка проводимости при $15\,\%\,N_2$. Приведенные там же кривые проводимости, рассчитанные в предположении, что проводимость материала оболочки стержней отличается на порядок (в большую и меньшую сторону) от проводимости графита, демонстрируют заметное расхождение с экспериментом выше порога перколяции. Это указывает на то, что именно формирующийся упорядоченный графит (а не, например, слабопроводящий аморфный углерод) ответственен за высокопроводящее состояние УНКА.

Ниже порога перколяции, т.е. в отсутствие контакта между проводящими элементами (в нашем случае наностержнями), в перколяционных системах основным является прыжковый механизм транспорта электронов. При превышении порога перколяции доминирует "металлический" тип проводимости [18]. Согласно исследованиям температурной зависимости проводимости [18, 19] для УНКА-пленок наблюдается переход от прыжкового типа проводимости к "металлическому" при увеличении концентрации азота в плазме, что также находится в согласии с перколяционной моделью.

Таким образом, в работе показано, что высокая проводимость азотированных УНКА-пленок согласно результатам структурного анализа связана с возникновением графитовых оболочек вокруг алмазных наностержней. Перколяционный механизм проводимости по графитовым оболочкам качественно и количественно объясняет переход диэлектрик–проводник в таких пленках по мере увеличения объемной доли графитовой фазы.

Выражаем благодарность О. И. Лебедеву (Университет г. Антверпен, Бельгия) за выполнение ПЭМ-анализа УНКА-пленок.

---

1. *CVD Diamond for Electronic Devices and Sensors* (ed. by R. S. Sussmann), John Wiley & Sons, Chichester, UK, 2009.
2. S. Bhattacharyya, O. Auciello, J. Birrell et al., Appl. Phys. Lett. **79**, 1441 (2001).
3. V. I. Konov, A. A. Smolin, V. G. Ralchenko et al., Diam. Relat. Mater. **4**, 1073 (1995).
4. D. M. Gruen, Annu. Rev. Mater. Sci. **29**, 211 (1999).
5. V. Ralchenko, S. Pimenov, V. Konov et al., Diam. Relat. Mater. **16**, 2067 (2007).
6. O. A. Williams, S. Curat, J. E. Gerbi et al., Appl. Phys. Lett. **85**, 1680 (2004).
7. P. Zapol, M. Sternberg, L. A. Curtiss et al., Phys. Rev. B **65**, 045403 (2001).
8. Y. Dai, D. Dai, C. Yan et al., Phys. Rev. B **71**, 075421 (2005).
9. I. I. Vlasov, O. I. Lebedev, V. G. Ralchenko et al., Adv. Mater. **19**, 4058 (2007).
10. R. Arenal, P. Bruno, D. J. Miller et al., Phys. Rev. B **75**, 195431 (2007).
11. A. S. Barnard, S. P. Russo, and I. K. Snook, Nano Lett. **3**, 1323 (2003).
12. E. Hoinkis, *Small angle scattering of neutrons and x-rays from carbons and graphites*, in: *Chemistry and Physics of Carbon* (ed. by P. A. Thrower) **25**, Dekker, N.Y., 1997.
13. D. I. Svergun, P. V. Konarev, V. V. Volkov et al., J. Chem. Phys. **113**, 1651 (2000).
14. J. Wu and D. S. McLachlan, Phys. Rew. B **56**, 1236 (1997).
15. D. S. McLachlan and G. Sauti, J. Nanomater. **2007**, 30389 (2007).
16. A. Celzard, E. McRae, C. Deleuze et al., Phys. Rev. B **53**, 6209 (1996).
17. D. D. L. Chung, J. Mater. Sci. **37**, 1475 (2002).
18. P. Achatz, O. A. Williams, P. Bruno et al., Phys. Rev. B **74**, 155429 (2006).
19. I. S. Beloborodov, P. Zapol, D. M. Gruen, and L. A. Curtiss, Phys. Rev. B **74**, 235434 (2006).