

УДК 537.311.1:538.975

СПЕКТР ПОПЕРЕЧНО-ЦЕПОЧЕЧНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНОК ОРИЕНТИРОВАННОГО КАРБИНА

Ю. Е. Праздников, Л. С. Лепнев, А. Д. Божко¹, Н. Д. Новиков¹

Исследовалось влияние толщины пленки ориентированного карбина на проводимость специальных образцов при наложении электрического поля поперек углеродных цепочек напряженностью до $1.8 \cdot 10^6$ В/см. Наблюдалась характерная скачкообразная зависимость проводимости от толщины. Общий вид вольт-амперной характеристики $I \sim U^{2.3}$ меняется к $I \sim U^2$ после достижения толщины, соответствующей скачкообразному изменению проводимости. Эти характеристики предположительно соответствуют току, ограниченному пространственным зарядом в присутствии или в отсутствие зоны ловушек внутри запрещенной зоны карбина. Предложена модель образования решетки зарядово-топологических солитонов при "магических" толщинах, которая ведет к слоистой структуре пленки и поперечно-цепочечной зонно-подобной проводимости.

Квазиодномерные углеродные системы: нанотрубки – sp^2 -гибридизованная форма углерода и линейно-цепочечный углерод, имеющий другое название – карбин, представляют большой интерес для фундаментальной физики и практических приложений. Карбин есть чистая sp^1 -гибридизованная форма углерода: атомы углерода sp^1 σ -связаны внутри цепочки, но поперек цепочек перекрытие π -орбиталей дает слабую

¹Физический факультет МГУ им. Ломоносова, Ленинские горы, 1-2, Москва 119992, Россия. E-mail: YuriPrazdnikov@yandex.ru

связь [1]. По отношению к другим формам углерода, карбин все еще слабо исследован. Одна из проблем, встающих перед исследователями, это отсутствие кристалла макроскопического размера. Вторая проблема связана с существованием множества поли типов карбина, где изменяется длина линейного фрагмента. Это создает проблему в идентификации и характеристизации поли типов.

Интерес к карбину усилился с момента разработки метода выращивания пленок ориентированного карбина из углеродной плазмы с использованием ионной стимуляции поверхности [4 – 6]. Эти пленки (как минимум до толщины 1000 Å) представляют собой двумерно-упорядоченный набор параллельных линейных углеродных цепочек, нормально ориентированных к поверхности подложки [7]. Расстояние между цепочками ~ 5 Å. Прозрачность этих пленок в сканирующем туннельном микроскопе была интерпретирована в работе [7] как доказательство того, что пленка состоит из непересекающихся высокопроводящих цепочек.

Два типа парамагнитных центров и анизотропная широкая линия были обнаружены в карбиноидных образцах с помощью метода электронного парамагнитного резонанса [8]. Наличие этих центров связано, как полагают авторы, с топологическими солитонами Хигера и солитонами в волне спиновой плотности. Топологические солитоны могут существовать только в цепочке полиинового типа, имеющей формулу $(-C \equiv C-)_i$, где i – целое [1], по аналогии с сопряженными полимерами, такими как транс-полиацетилен [9].

Как следует из картин дифракции [7], пленки ориентированного карбина имеют слоистую структуру; слои состоят из линейных фрагментов цепочек, предположительно разделенных коррелированными изломами всех цепочек. Предполагалось, что изломы подчиняются статистически-случайному распределению углов и положений вдоль цепочки. Их взаимосвязь может быть описана с помощью паракристаллической теории [10]; изломы завершают кристаллографический период идентичности и могут таким образом определять толщину слоя. Этот подход не объясняет природу силы, вызывающей изломы. Концепция температурно-зависимой длины цепочек [2] согласуется с очень узким диапазоном стабильности индивидуальных форм карбина [3].

Цель настоящей работы состояла в исследовании особенностей электропроводности пленки поперек цепочек и обнаружении их связи со структурными особенностями пленки.

Пленки ориентированного карбина выращивались методом [8 – 10] на специальных образцах со стимуляцией поверхности роста пучком ионов аргона с энергией 400 эВ.

Раман-спектроскопия этих пленок показала устойчивый во времени пик в области 2100 см^{-1} , который традиционно приписывают *sp*-углероду [1, 7, 11]. Также проверялась прозрачность пленок в сканирующем туннельном микроскопе. Это факт интерпретировался авторами [7] как доказательство того, что пленка карбина состоит из непересекающихся высокопроводящих цепочек.

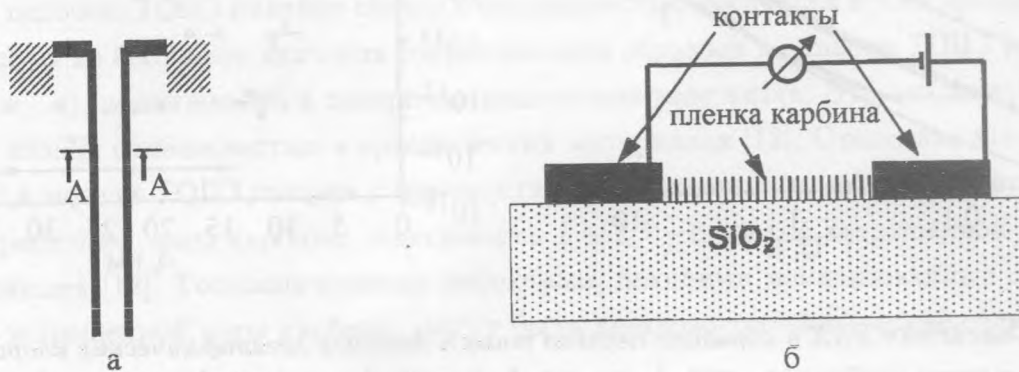


Рис. 1. Образцы с карбином и схема измерений. (а) Контактная структура (вид сверху). (б) Сечение А-А и схема измерений. Углеродные цепочки в промежутке между контактами показаны схематически.

Проводимость пленок в направлении тока поперек цепочек исследовалась с использованием контактной микроструктуры на диэлектрической подложке. Схематическая иллюстрация образцов с контактной микроструктурой и карбином приведены на рис. 1а и 1б. Использовались два типа контактных микроструктур.

Микроструктура первого типа была создана на базовой подложке – кремниевой пластине с 0.1 мкм слоем оксида кремния с использованием стандартной микроэлектронной технологии и ASML Stepper PAS-5500 фотолитографического оборудования. Два контакта были вытравлены из 0.4 мкм слоя TiN ; их длина – 0.6 см , расстояние между ними – 0.6 мкм . Перед выращиванием карбина были проверены изолирующие свойства слоя SiO_2 . Для этой цели к контактам прикладывали напряжение $\pm 100 \text{ В}$ относительно кремниевой подложки (напряженность поля в SiO_2 составляла 10^7 В/см). Ток через диэлектрик не превышал 10^{-11} А , что подтвердило его изолирующие свойства.

Контактная микроструктура второго типа представляла собой два Al контакта, термически напыленных через маску на сплошную кварцевую пластину, имеющую толщину 0.5 мм . Длина контактов – 1 см , расстояние между ними – 0.5 мм .

Все измерения были выполнены при комнатной температуре. Зависимости сопротивления пленок от их толщины были измерены при приложенном напряжении 1 В .

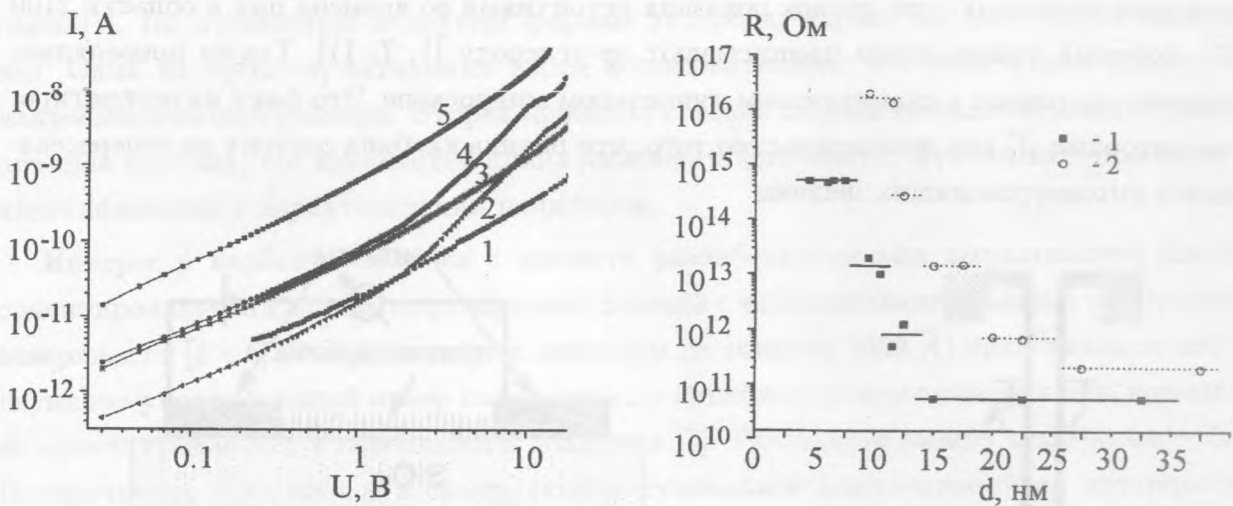


Рис. 2. Семейство ВАХ в образцах первого типа в двойных логарифмических координатах. Толщина пленки карбина: 1 – 200 Å, 2 – 300 Å, 3 – 350 Å, 4 – 1000 Å, 5 – 1500 Å.

Рис. 3. Зависимости сопротивления образцов от толщины пленки карбина. 1 – образцы первого типа с расстоянием между контактами 0.6 мкм, 2 – образцы второго типа с расстоянием между контактами 0.5 мм.

На рис. 2 представлено семейство ВАХ образцов первого типа в двойных логарифмических координатах, в которых прямая с наклоном α соответствует степенной зависимости $I \sim U^\alpha$. Наклон на рис. 2 при малых напряжениях (до 1 В) примерно равен 1 для всех ВАХ. Это означает омическое поведение $I \sim U$; линейные участки части ВАХ почти совпадают. Последний факт находится в соответствии со ступенчатой зависимостью сопротивления образцов от толщины (измеренной при малом напряжении 1 В, где проводимость еще омическая), см. рис. 3. Существуют диапазоны толщины, где сопротивление меняется незначительно, и толщины, при которых происходят скачкообразные изменения сопротивления. Это явление нельзя объяснить квантовым размерным эффектом из-за относительно большой толщины пленки карбина.

Если бы ток контролировался величиной энергетического барьера на границе металл – карбин, то он должен был бы зависеть от работы выхода. Отношение токов в образцах с контактами из TiN и Al было бы $5 \cdot 10^{22}$, как можно вычислить из разницы в работах выхода $4.25 - 3 = 1.25$ (eV). Как видно из рис. 3, токи в образцах первого и второго типов отличаются не более чем на 3 порядка – это подтверждает, что контактным барьером на границе металл – карбин можно пренебречь.

На рис. 2 при $U > 3 В$ наклоны ВАХ близки к 2 или 2.3, что соответствует зависимостям $I \sim U^2$ или $I \sim U^{2.3}$. Подобные ВАХ характерны для изоляторов, где начальная омическая часть сменяется степенной зависимостью тока, ограниченного пространственным зарядом (ТОПЗ) [12]. Мы предполагаем, что эти механизмы электропроводности существуют также и в карбине из-за присутствия зоны проводимости в направлении поперек цепочек. ТОПЗ линейно связан с подвижностью носителей в зоне проводимости. Как следует из большого значения сопротивления образцов в области ТОПЗ (из рис. 2: $\sim 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{м}$), подвижность в поперечно-цепочечной зоне низка. Это аналогично узким зонам с низкой подвижностью в органических материалах [12]. Степенная зависимость $I \sim U^{2.3}$ в модели ТОПЗ связана с присутствием квазиравномерной зоны ловушек внутри запрещенной зоны карбина; зависимость $I \sim U^2$ – с чистой запрещенной зоной без зоны ловушек [12]. Топологическими дефектами, дающими локализованные состояния внутри запрещенной зоны карбина, могут быть зарядово-топологические солитоны.

Ступенчатый характер зависимости сопротивления образцов от толщины может быть объяснен слоистой структурой пленок карбина: поперечный электронный транспорт может осуществляться не по всему объему пленки, а по специфическим проводящим слоям, имеющим поперечно-цепочечную зону проводимости. Омическая проводимость пленки карбина не меняется, пока новый проводящий слой не будет сформирован. В работе [7] предполагалось, что структурные слои пленки карбина состоят из линейных фрагментов цепочек и разделяются плоскостями коррелированных изломов, но механизм их выстраивания в одну плоскость не ясен. Это могло бы быть вызвано межцепочечными связями, но химические связи не могут быть такими длинными, как межцепочечное расстояние в карбине – 5 Å. Таким образом, предполагая существование химических межцепочечных сшивков, мы допускаем наличие добавочных атомов в межцепочечном пространстве, которые экспериментально не наблюдались. Также трудно предположить поперечно-цепочечную зонную проводимость по плоскости коррелированных изломов.

Другая возможность образования проводящих слоев связана с поперечно-цепочечной солитонной решеткой. В работе [13] упоминается, что в транс-полиацетилене при высоком уровне допирования (когда солитоны находятся друг около друга), происходит образование делокализованных электронных состояний – солитонной решетки с зонно-подобной проводимостью. Солитонная решетка также может существовать в карбине, когда солитоны содержатся на всех соседних цепочках. Наличие этой решетки может объяснить анизотропную широкую линию, наблюдаемую в карбине методом ЭПР. Если

не все линейные фрагменты содержат солитоны, тогда солитонной зоны образовано не будет, и солитонные состояния будут локализованы на цепочках, что предположительно обуславливает ТОПЗ $I \sim U^{2.3}$ (рис. 2). В работе [1] предполагается, что изломы вдоль цепи разделяют солитоны, имеющие противоположные спины – солитон и анти-солитон. Таким образом, изломы могут организовываться в плоскую границу между слоями за счет упорядочения солитонов в решетку.

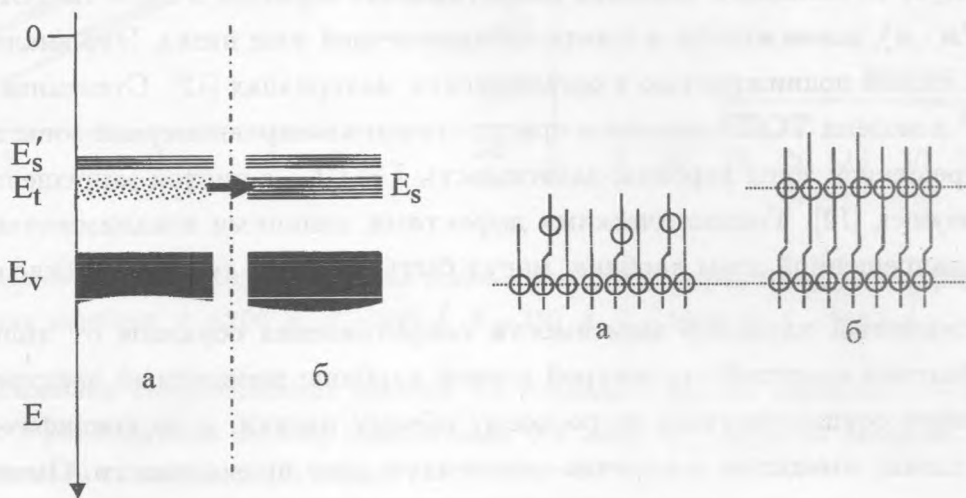


Рис. 4. Зонная модель пленки ориентированного карбина для поперечно-цепочечной проводимости. (а) Случайно-генерируемые солитоны проявляются как цепочечно-локализованные состояния, образующие зону ловушек (E_t) внутри запрещенной зоны карбина. (б) При “магической” толщине происходит образование солитонной решетки. Солитонные состояния делокализуются в направлении поперек цепочек с образованием новой зоны E_s , более широкой, чем солитонная зона E'_s нижнего “магического” слоя.

Рис. 5. Слоистая структура пленок ориентированного карбина с солитонными решетками. Солитоны схематически показаны кружками. Солитоны одной цепочки разделяются изломами. (а) Существует некоторое количество случайно генерируемых солитонов в верхнем непроводящем слое. (б) При некоторой “магической” толщине становится энергетически выгодно образование солитонов в линейных фрагментах верхнего слоя, которые затем формируют солитонную решетку.

Предполагаемая зонная модель карбина в направлении поперек цепочек показана на рис. 4 в развитии с ростом толщины пленки. Когда пленка выращивается, случайно образующиеся солитоны появляются как цепочечно-локализованные состояния, образующие зону ловушек E_t (рис. 4а). При некоторой “магической” толщине образуется

солитонная решетка и все солитонные состояния делокализуются в новую поперечно-цепочечную зону E_s (рис. 4б). Это находится в соответствии с изменением ТОПЗ от ловушечного к безловушечному (после увеличения толщины пленки), соответствующем на рис. 2 изменению наклона с 2.3 до 2, кривые 2, 4 и 1, 3, 5 соответственно. Подвижность в новой зоне E_s больше, чем в подобной зоне нижележащего проводящего слоя, как следует из разницы ТОПЗ. Зона E_s показана на рис. 4 шире, чем E'_s , что отражает экспериментальный факт: подвижность в первой больше, чем во второй. Вычисления [1] показали, что положения границ одномерной запрещенной зоны прямо связаны с длиной углеродной линейной цепочки. Принимая во внимание, что энергетический уровень солитона расположен в середине запрещенной зоны (в транс-полиацетилене), можно сделать вывод о том, что длина цепочки и положение энергетического уровня солитона связаны. Это может объяснить более низкое положение новой солитонной зоны при достижении следующей “магической” толщины.

Модель слоистой структуры пленки ориентированного карбина с солитонной решеткой представлена на рис. 5. Она находится в соответствии с зонной моделью, описанной выше. Солитоны схематически показаны кружками. Солитоны в пределах цепочки разделяются изломами цепи. Существует некоторое количество солитонов в верхнем непроводящем слое (рис. 5а). При некоторой “магической” толщине для линейных фрагментов верхнего слоя становится энергетически выгодно образование солитонов, которые затем выстраиваются в одну плоскость и образуют солитонную решетку (рис. 5б). Предполагается, что эта решетка и есть проводящий поперек цепочек слой. В транс-полиацетилене солитон может быть представлен как волна спиновой плотности, затрагивающая много атомов цепи, однако межсолитонные перескоки происходят возле некоторого центрального атома [13]. Делокализация солитонных состояний поперек цепочек происходит там, где межцепочечный барьер понижен – вблизи центрального атома солитона. Таким образом, проводящий слой много тоньше, чем структурные слои. Порядок солитонов в решетке приводит к порядку в расположении изломов – они упорядочиваются также в одну плоскость, поскольку изломы геометрически привязаны к солитонам (рис. 5б).

Дискретный спектр “магических” толщин может быть связан со спектром “магических” длин цепочек карбина, имеющих повышенную стабильность из-за образования солитонов [1]. Для ограниченной цепочки полиинового типа, завершенной с обоих концов связями с водородом, теоретически была получена формула “магических” длин: $N = 4n + 7$ (n – натуральное) атомов углерода на цепочку, как следует из возможности

для существования в таких цепочках солитонов [14]. Стабильная форма карбина, найденная в природе – чаоит [15, 16] – состоит из цепочек, содержащих 11 атомов углерода [2], это есть наименьшая возможная “магическая” длина N . Повышенная стабильность углеродных цепочек с N , равным 11, 15, 19 и 23, была подтверждена методом времяпролетной масс-спектрометрии продуктов испарения графита лазером [17, 18]. Последовательные “магические” толщины пленок, наблюдаемые в наших экспериментах, равны 30, 40, 125, 350 и 1500 Å, что соответствует структуре последовательных “магических” слоев толщиной 10, 85, 225 и 1150 Å. Эти значения не соответствуют простой формуле “магических” длин $N = 7 + 4n$, но при ее выводе не учитывались условия роста карбина. Мы также должны учесть, что в исследуемых пленках цепочки не завершаются водородом, как минимум на концах, которыми они прикрепляются к подложке.

Из анализа ВАХ видно, что существует область начальной омической проводимости поперек цепочек в пленках ориентированного карбина. Эта омическая проводимость скачкообразно возрастает при определенных “магических” толщинах пленки. Для объяснения этого явления была предложена модель слоистой структуры. При магических толщинах происходит изменение формы ВАХ с $I \sim U^{2.3}$ к $I \sim U^2$, что было объяснено делокализацией солитонных состояний внутри запрещенной зоны карбина. Предложена модель образования солитонной решетки при “магической” толщине, приводящей к слоистой структуре пленки и поперечно-цепочечной зонно-подобной проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Heiman R. B., Evsyukov S. E., Kavan L. Carbyne and Carbynoid Structures, Kluwer, Dordrecht, 1999.
- [2] Heiman R. B., Kleiman J. and Salansky N. M. Nature, **306**, 164 (1983).
- [3] Whittaker A. G. Science, **200**, 763 (1978).
- [4] Kudryavtsev Y. P., Evsyukov S. E., Babaev V. G. et al. Carbon, **30(2)**, 213 (1992).
- [5] Patent US 6,355 350 B1, Tetracarbon (2002).
- [6] Patent US 6,454 797 B2, Tetracarbon (2002).
- [7] Бабаев В. Г., Гусева М. Б., Савченко Н. Ф. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **3**, 16 (2004).
- [8] Ertchak D. P. et al. J. Phys.: Condens. Matter, **11**, 855 (1999).

- [9] Kivel'son S. Phys. Rev. B, Cond. Mater., **25**, 3798 (1982).
- [10] Hosemann R. Ber. Bun. Ges., **74 (8/9)**, 755 (1970).
- [11] Casari C. S., Li Bassi A., Ravagnan L., et al. Phys. Rev. B, **69**, 075422 (2004).
- [12] Kao K. C., Hwang W. Electrical transport in solids, Oxford-N. Y.-Toronto-Sydney-Paris-Frankfurt, Pergamon Press, 1982.
- [13] Åsa Johansson and Sven Stafstrom. Phys. Rev. B, **65**, 045207 (2002).
- [14] Ewing D. W., Pfeiffer G. V. Chem. Phys. Lett., **86**, 365 (1982).
- [15] Goresy E. A. and Donnay G. Science, **161**, 363 (1968).
- [16] Vdovykin G. P. Meteoritics, **7**, 547 (1972).
- [17] McElvany S. W., Ross M. M. and Callahan J. H. Acc. Chem. Res., **25**, 162 (1992).
- [18] Smalley R. E. Acc. Chem. Res., **25**, 98 (1992).

Поступила в редакцию 24 апреля 2005 г.