

4. Гадо́мский, О. Н. Идеальное оптическое просветление композитных пленок, активированных сферическими наночастицами / О. Н. Гадо́мский, К. К. Алту́нин, Н. М. Ушако́в // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – Т. 90, вып. 4. – С. 273–278.

5. де Же́н, П. Идеи скейлинга в физике полимеров / П. де Же́н. – М.: Мир, 1982. – 368 с.

6. Flory, P. Principles of polymer chemistry / P. Flory – Ithaca (N. Y.): Cornell Univ. Press., 1971. – Ch. XII.

7. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.

Работа проведена благодаря финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 2.1.1/575) и РФФИ (грант № 11–08–00351).

УДК 621.315.592

МЕХАНИЗМЫ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КРЕМНИЙ–УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ ВОЛЬФРАМА В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 20–200 °С

© 2012 г. И. М. Анфимов, С. П. Кобелева, М. Д. Малинкович, И. В. Щемеров, О. В. Торопова, Ю. Н. Пархоменко
ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Изучены температурные зависимости удельной электропроводности (УЭС) кремний–углеродных пленок с наноразмерными включениями вольфрама. Контактным методом измерена электропроводность образцов в интервале температур 20–200 °С. Показано, что у пленок с УЭС 0,03–15 Ом·см при комнатной температуре электропроводность растет с повышением температуры и имеет две компоненты — термоактивационную и постоянную, предположительно туннельного характера. Доля туннельной компоненты возрастает от 40 до 80 % с увеличением содержания вольфрама в пленке, энергия активации при этом падает от 0,1 до 0,06 эВ.

Ключевые слова: кремний–углеродные пленки, удельная электропроводность, наноконпози́ты, энергия активации.

Введение

Структуры, представляющие собой случайно или упорядоченно расположенные проводящие частицы или области (гранулы) в диэлектрической матрице, в течение ряда лет были объектом значительного числа исследований благодаря наличию ряда свойств, представляющих практический интерес. В частности, за счет внедрения в матрицу металлов в значительной концентрации возможно управление электропроводностью в широком диапазоне, вплоть до 10 порядков [1–3]. Кроме того, такие материалы интересны как модельные физические объекты.

К числу гранулированных материалов, содержащих частицы на основе металлической фазы нанометровых размеров, относятся тонкие пленки на основе кремний–углеродной матрицы, синтезированные в комбинированном процессе, включающем одновременное осаждение на подложке вещества матрицы и металла [3–5]. В качестве матрицы используют полифенилметилсилоксан, что позволяет отнести такие пленки к классу кремний–углеродных материалов.

Электрофизические свойства гранулированных материалов, в том числе кремний–углеродных пленок (**КУП**), достаточно подробно исследованы при низких — от жидкого гелия до близких к комнатным — температурах [2, 6]. Было установлено, что температурная зависимость таких объектов удовлетворительно описывается моделью Мотта для прыжковой проводимости аморфных материалов [7] и законом $\rho \sim \exp[-(C/T)^{1/2}]$.

Вместе с тем механизм электропроводности КУП при температурах выше комнатной до настоящего времени недостаточно изучен. В работе [3] было показано, что с увеличением концентрации металла в матрице, задаваемой параметрами роста пленок, характер температурной зависимости электропроводности меняется от активационного до металлического, однако модель электропроводности не была предложена.

Цель работы — определение возможного механизма электропроводности КУП, содержащих в матрице частицы нанофазы на основе металла, при температурах выше комнатной.

Образцы и методы исследования

Образцы КУП были синтезированы на подложке ситалла по технологии, описанной в работе [3]. Толщина пленок составляла 1 мкм, в качестве металлической добавки использовали вольфрам в разных концентрациях.

Температурную зависимость электропроводности в диапазоне от 20 до 200 °С измеряли на автоматизированной установке, собранной на базе микроконтроллера фирмы «Фрактал» МСХ52-3 в режиме постоянного тока ($j \sim 0,1$ мкА/см², $E < 5$ В/см). Температуру регистрировали хромель-алюмелиевой термопарой. Для оценки погрешности измерения сопротивления в интервале температур 20—200 °С были проведены измерения промышленного терморезистора HEL-701-102ВАВ-В00 (Platinum RTDs) с известной температурной зависимостью электропроводности. Отклонение измеренного сопротивления от паспортного значения сопротивления терморезистора при фиксированной температуре во всем интервале измерений не превышало 0,4 %, что лежит в пределах допустимой погрешности измерений терморезистора.

Образцы представляли собой полоски шириной 4 мм и длиной 40 мм. Были измерены 3 серии образцов с удельным электросопротивлением (**УЭС**) при комнатной температуре от 0,04 до 16 Ом · см. Средние значения параметров образцов приведены в таблице, температурные зависимости УЭС — на рис. 1. В каждой серии измерено не менее трех образцов. Режимы выращивания образцов каждой серии были одинаковы, т. е. содержание металла — фиксированным.

Результаты и их обсуждение

Как видно из рис. 1, сопротивление образцов во всех сериях падает с ростом температуры. На рис. 2 приведены температурные зависимости проводимости образца 2 в координатах $\ln \sigma$ от $1/T$ и $(1/T)^{0,25}$ соответственно. Отсутствие линейаризации в указанных координатах показывает, что электропроводность имеет не только термоактивационную компоненту. По-видимому, наряду с термоактивационной составляющей электропроводности присутствует температурно независимая туннельная компонента, поскольку при высоких концентрациях металла расстояние между частицами составляет единицы нанометров, и электропроводность образцов может быть представлена в виде

$$\sigma = Ae^{\frac{-E_{\text{акт}}}{kT} + T}. \tag{1}$$

В таблице приведены рассчитанные по методу наименьших квадратов на базе программы OKTAVE значения параметров уравнения (1). На рис. 3 приведены экспериментальные и рассчитанные по уравнению (1) и данным таблицы температурные зави-

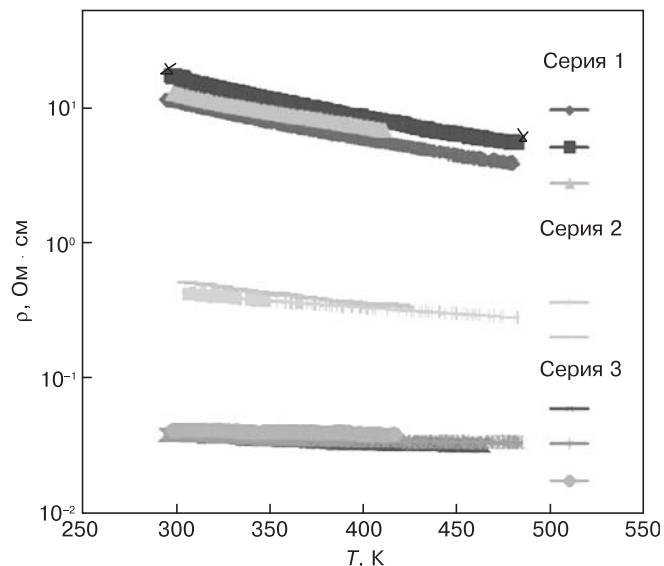


Рис. 1. Температурные зависимости УЭС ρ образцов КУП

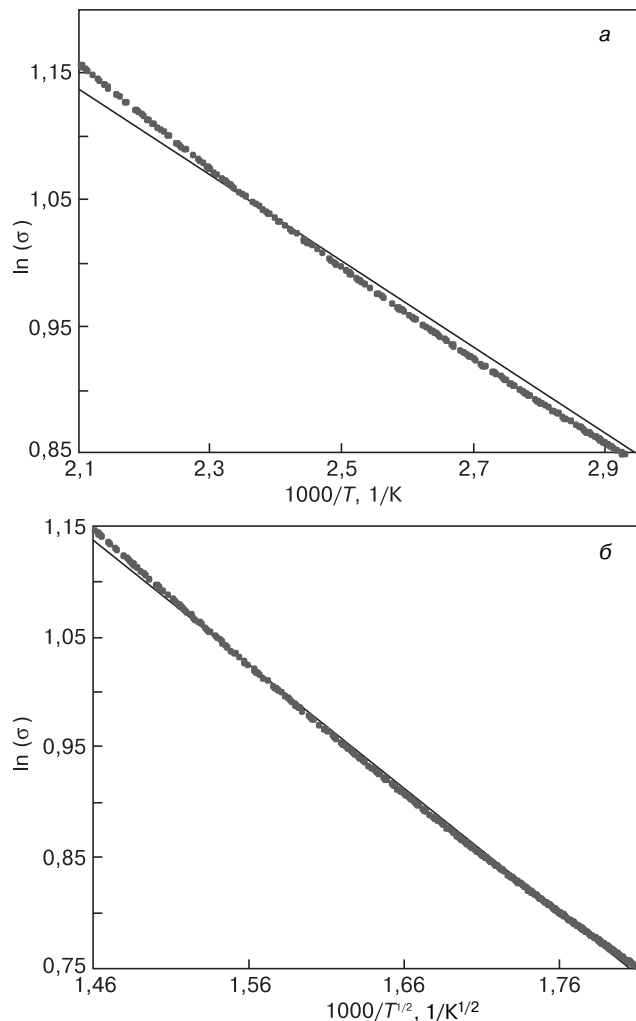


Рис. 2. К оценке линейаризации температурной зависимости электропроводности образцов нанокompозитных КУП образца 2:
а — активационный механизм электропроводности;
б — прыжковая проводимость по Мотту

симости образца 2. Во всем интервале температур измерения экспериментальные и расчетные зависимости совпадают.

**Значения параметров образцов КУП
с различным содержанием металлической фазы**

№ серии	УЭС при 300 К, Ом · см	A, (Ом · см) ⁻¹	E _{акт} , эВ	T, (Ом · см) ⁻¹	T _a , (Ом · см) ⁻¹	X, %	r, нм
1	14 ± 2	2,64	0,1	0,031	0,040	43	1,8
2	0,5 ± 0,1	8,98	0,07	1,32	0,68	66	2,8
3	0,04 ± 0,01	53,2	0,06	20,0	5,0	80	3

Обозначения: A — предэкспотенциальная константа; E_{акт} — энергия активации, эВ; T — туннельная составляющая электропроводности при температуре 300 К; T_a — термоактивационная составляющая электропроводности при 300 К, (Ом · см)⁻¹; X — доля туннельной компоненты электропроводности при 300 К, %; r — средний радиус наночастиц металла, нм.

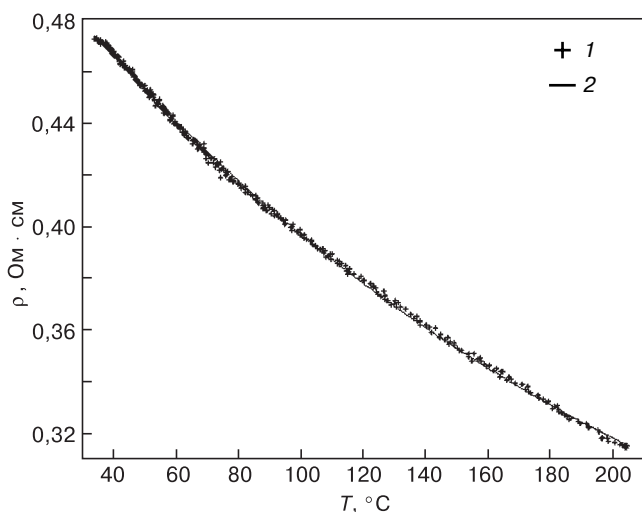


Рис. 3. Сравнение экспериментальной (1) и расчетной (2) температурной зависимости УЭС КУП образца № 2

Если предположить, что энергия активации проводимости в первом приближении определяется энергией отрыва электрона от металлического включения сферической формы радиуса r , энергию активации можно оценить по формуле

$$E_{\text{акт}} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon\epsilon_0 r}, \quad (2)$$

где e — заряд электрона; $\epsilon = 4$ — относительная диэлектрическая проницаемость кремний-углеродной матрицы; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Расчетные значения радиуса металлических включений в матрицу КУП приведены в таблице, они составляют 2—3 нм, что хорошо согласуется с результатами, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии [8].

Доля туннельной компоненты электропроводности образцов с увеличением их УЭС при комнатной температуре закономерно уменьшается от 80 % в образцах с высокой электропроводностью до 40 % с

низкой (см. таблицу). Это соответствует представлению о том, что с уменьшением электропроводности увеличивается среднее расстояние между наночастицами на основе металла.

Заключение

На основе результатов анализа температурной зависимости электропроводности КУП с наноразмерными включениями вольфрама в интервале 20—200 °C установлено, что электропроводность этих материалов в широком интервале содержания наноразмерных металлических включений при температурах выше комнатной не описывается моделью Мотта. Наиболее

точно полученные экспериментальные зависимости аппроксимируются соотношением, содержащим две компоненты — термоактивационную и туннельную.

Обнаружено, что при увеличении УЭС (300 К) от 0,04 до 14 Ом · см туннельная компонента тока уменьшается от 80 до 43 %, что может быть связано с уменьшением среднего расстояния между наночастицами вольфрама. Одновременно повышается энергия активации прыжковой проводимости от 0,06 до 0,1 эВ, что может быть объяснено увеличением среднего размера частиц нанопазы на основе металла.

Библиографический список.

1. Abeles, B. Structural and electrical properties of granular metal films / B. Abeles, Ping Sheng, M. D. Coutts, Y. Arie // Adv. Phys. — 1975. — V. 24. — P. 407—461.
2. Гантмахер, В. Ф. Электроны в неупорядоченных средах / В. Ф. Гантмахер. — М.: Физматлит, 2005.
3. Пархоменко, Ю. Н. Технология получения, структура и свойства металлосодержащих нанокмозитов с кремний-углеродной матрицей / Ю. Н. Пархоменко, М. Д. Малинкович, Е. А. Скрылева, М. Л. Шупегин // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. — 2005. — № 3. — С. 12—16.
4. Малинкович, М. Д. Структура поверхности нанокмозитов на основе кремний-углеродной матрицы, выявленная методами сканирующей зондовой микроскопии / М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко, Д. С. Поляков, М. Л. Шупегин // Там же. — 2010. — № 3. — С. 41—45.
5. Канаева, Е. С. Исследование поверхности кремний-углеродных пленок с нанометровыми включениями на основе хрома и тантала методами сканирующей зондовой микроскопии / Е. С. Канаева, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко, М. Л. Шупегин // Там же. — 2011. — № 3. — С. 45—47.
6. Божко, А. Д. Электронный транспорт в пленках аморфных металл-углеродных нанокмозитов / А. Д. Божко, Е. А. Катаева, Т. Такаги // Вестн. Московск. ун-та. Сер. 3: Физика. Астрономия. — 2007. — № 4. — С. 26—30.
7. Мотт, Д. Электронные процессы в некристаллических веществах / Д. Мотт, Н. Мотт, Э. М. Дэвис — М.: Мир, 1974. — 472 с.
8. Бублик, В. Т. Структура композитов с кремний-углеродной матрицей, содержащих нанопазу на основе металла / В. Т. Бублик, М. Д. Малинкович, Ю. Н. Пархоменко, Н. Ю. Табачкова, М. Л. Шупегин // XXII Росс. конф. по электрон. микроскопии (РКЭМ-2008). — Черноголовка, 2008. — С. 94.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» на базе НИТУ «МИСиС».