

## ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПРИ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОФАЗЫ ДО ПОРОГА ПЕРКОЛЯЦИИ

© 2020 г. И. Г. Дьячкова<sup>1,\*</sup>, А. В. Мамонтов<sup>2</sup>, И. С. Монахов<sup>2,3</sup>,  
С. Ю. Шахбазов<sup>2</sup>, М. Л. Шупегин<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт перспективных материалов и технологий, Москва, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”, Москва, Россия

<sup>4</sup>Национальный исследовательский университет “Московский энергетический институт”, Москва, Россия

\*E-mail: sig74@mail.ru

Поступила в редакцию 08.07.2019 г.

После доработки 14.10.2019 г.

Принята к публикации 22.10.2019 г.

Исследованы зависимости удельного электросопротивления металлосодержащих нанокompозитных пленок с наночастицами молибдена, гафния, хрома, ванадия, вольфрама и тантала от концентрации вводимых металлов. Установлен рост удельной проводимости алмазоподобных пленок (АПП) с ростом содержания в них металла. В зависимости от вводимого металла концентрационные зависимости электропроводности АПП ведут себя различным образом. Изучено влияние воздействия высоких плотностей тока на электрические свойства АПП. Выявлена высокая стабильность их сопротивления во времени. Установлено, что АПП обладают отрицательным температурным коэффициентом сопротивления. Даны рекомендации использовать АПП с низким содержанием металлосодержащей фазы и высоким удельным сопротивлением в датчиках температуры, а низкоомные АПП в качестве резистивных материалов.

DOI: 10.31857/S0023476120040086

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время создаваемые с помощью нанотехнологических процессов алмазоподобные пленки (АПП) на основе полифенилметилсилоксана (ПФМС) с металлосодержащими кластерами являются новыми перспективными материалами. Они имеют ряд преимуществ: относительную легкость синтеза, высокие адгезионные и механические характеристики, управляемые электрические параметры, а также устойчивость к агрессивным средам. Все это обуславливает перспективность их использования в качестве различных функциональных покрытий. Практическое применение данных пленок требует установления связей между условиями синтеза, формируемой структурой и физическими свойствами нанокompозитов.

С этой целью в работе была исследована электропроводность металлосодержащих нанокompозитов с концентрацией нанofазы до порога перколяции, а также воздействие высоких плотностей тока на электрические свойства металлосодержащих кремний-углеродных пленок.

### МЕТОДИКИ И МАТЕРИАЛЫ

Пленки металлосодержащих нанокompозитов получали методом одновременного осаждения в вакууме из двух разнородных источников, из магнетрона закрытого типа и плазмотрона, активируемого вольфрамовым катодом [1]. В качестве прекурсора *Me* использовали мишени из чистого *Me* (молибден, гафний, хром, ванадий, вольфрам, тантал) (99.99%), прекурсором для плазмотрона служили пары силоксановой жидкости ПФМС-2/5 Л (метилфенилсилоксан). Процесс осаждения проводили в атмосфере аргона. Скорость роста составляла 1 мкм/ч, таким образом получали пленки толщиной 3–5 мкм. Толщину исследуемых пленок измеряли профилографом-профилометром с точностью 0.01 мкм. Варьирование содержания металлической нанofазы достигалось расположением подложек на подложкодержателе на разных расстояниях от плазмотрона и магнетрона, так что содержание *Me* изменялось от 4 до 58 ат. %. Для определения содержания металла в составе полученных нанокompозитов применяли метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии с использованием

**Таблица 1.** Состав и удельная электропроводность образцов АПП, содержащих молибден

Образец	Содержание Mo, ат. %	$\sigma$ , См/см
П-156	7.16	8.7
П-75	9.39	34.1
М-90	14.85	762
М-160	19.93	875

установки Lab Center XRF-1800 [2]. Для количественного анализа в качестве эталонов использованы металлические пленки. Массу пленок определяли весовым методом с точностью 0.01 мг.

В настоящей работе проводили исследование зависимости удельного электросопротивления пленок нанокompозитов на основе ПФМС от концентрации вводимых металлов. Для этого осуществляли анализ вольт-амперных характеристик (ВАХ) образцов, снятых с помощью платформы NIElvisII+ фирмы National Instruments, оснащенной встроенным анализатором ВАХ двухполосников. Съемку ВАХ выполняли при температуре 25°C. Для обработки экспериментальных ВАХ был создан блокнот в программе Maple, позволяющий выявлять область ВАХ, для которой выполняется закон Ома, и определять сопротивление на линейном участке ВАХ с помощью метода наименьших квадратов.

Кроме того, в работе изучено влияние воздействия высоких плотностей тока на электрические свойства АПП. Исследования последних лет показывают, что АПП могут с успехом применяться в качестве материала для тонкопленочных резисторов гибридных интегральных схем (ГИС). Характерный диапазон рабочих температур этих изделий составляет от -60 до +125°C. Он обусловлен рабочими температурами полупроводниковых приборов на основе кремния, входящих в состав ГИС. Поэтому для изучения воздействия высоких плотностей тока на электрические свойства АПП выбрана температура, соответствующая верхней границе диапазона рабочих температур ГИС.

Для исследования воздействия высоких плотностей тока был изготовлен образец, представляющий собой планарный пленочный резистор на ситалловой подложке, в котором между двумя металлическими контактами располагался участок пленки размером 11 × 3 мм и толщиной 0.5 мкм. Состав изготовленного образца (19.9 ат. % Mo) соответствовал порогу перколяции.

Использованная в настоящей работе методика аналогична методике, описанной в [3]. В проведенном эксперименте через образец пропускали

**Таблица 2.** Состав и удельная электропроводность образцов АПП, содержащих гафний

Образец	Содержание Hf, ат. %	$\sigma$ , См/см
П-163	8.5	0.47
П-80	14.1	9.5
М-15	22.4	62.7
М-85	23.1	184
М-155	29.5	223

постоянный ток, приводивший к нагреванию пленки. При этом на протяжении заданного времени непрерывно регистрировали информацию о сопротивлении и температуре образца.

Для проведения испытаний на устойчивость к высоким плотностям тока исследуемых образцов была собрана электрическая принципиальная схема, представляющая собой приставку к многофункциональной платформе NIElvisII+ фирмы "National Instruments". В ходе эксперимента пленку разогревали до температуры, при которой образец выдерживали под током от 1 до 1.5 ч. Затем напряжение снимали, образец остывал, и запись данных в файл прекращали. При известных значениях напряжения на образце и тока, протекающего через него, можно определить сопротивление образца, плотность тока, а также мощность, выделяемую образцом в каждый момент времени.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Из анализа ВАХ, измеренных для всех исследуемых образцов, определена их удельная электропроводность. При этом в некоторых случаях отмечена нелинейность ВАХ, сильнее проявляющаяся для образцов с небольшим количеством металлосодержащей фазы. Установлено, что при увеличении концентрации металла в образце вид ВАХ приближается к линейному. Значение электропроводности АПП без металлической фазы имеет величину  $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при комнатной температуре. Значения электропроводности образцов АПП с наночастицами на основе различных металлов в зависимости от их концентрации представлены в табл. 1–5.

На рис. 1 представлена зависимость удельной электропроводности кремний-углеродных пленок с наночастицами, содержащими ванадий и хром, от их концентрации.

Из данных рис. 1 следует, что при сопоставимой концентрации металла удельная электропроводность хромосодержащих АПП выше, чем у АПП содержащих ванадий, почти на 3 порядка величины. Как видно из представленных в табл. 1–5 резуль-

**Таблица 3.** Состав и удельная электропроводность образцов АПП, содержащих хром

Образец	Содержание Cr, ат. %	$\sigma$ , См/см
П-205	10	1.56
П-140	15.8	7.22
П-70	26.2	83
М-П-0	31.6	353
М-63	48.7	623
М-135	54.3	1040
М-208	57.9	980

татов, введение в АПП металлов приводит к росту проводимости по сравнению с проводимостью АПП без металлической фазы. Причем в зависимости от вводимого металла и его концентрации рост электропроводности происходит на 4–9 порядков величины. Также установлено, что с ростом содержания металла в АПП их удельная проводимость растет. Концентрационные зависимости электропроводности АПП при легировании различными металлами ведут себя по-разному. Можно предположить, что различия в характере поведения концентрационных зависимостей электропроводности АПП связаны с размерами вводимых наночастиц металлов и различным расстоянием между ними.

При исследовании воздействия высоких плотностей тока на электрические свойства АПП, содержащей 19.9 ат. % Мо, с использованием схемы эксперимента, описанной выше, установлено, что во время выдержки при заданной температуре через образец протекал ток, равный 180 мА. Плотность тока в образце составляла  $1.2 \times 10^4$  А/см<sup>2</sup>, а выделяемая им мощность – 1.48 Вт.

Зависимость сопротивления образца от времени протекания через него тока представлена на рис. 2. Основываясь на данных этого рисунка, можно отметить высокую стабильность сопротивления образца во времени. Так, за 5200 с протекания тока сколько-нибудь заметного изменения сопротивления зафиксировано не было. Установлено, что сопротивление образца уменьшается с ростом температуры, т.е. кремний-углеродная пленка обладает отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) (рис. 3). Эти данные согласуются с результатами, представленными в [4].

Так, сопротивление образца при комнатной температуре составляло 48.2 Ом, а при 128°C – 45.6 Ом. Таким образом, уменьшение сопротивления составило 5.3%. По полученным оценкам ТКС на линейном участке рис. 3 в диапазоне температур от 50 до 70°C составил около  $-5.4 \times 10^{-4}$  К<sup>-1</sup>. Из [4] следует, что при уменьшении concentra-

**Таблица 4.** Состав и удельная электропроводность образцов АПП, содержащих ванадий

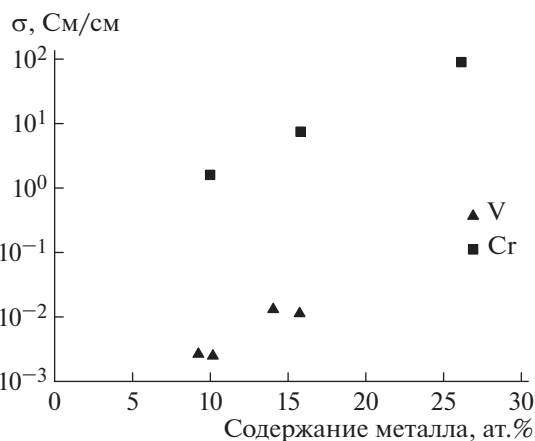
Образец	Содержание V, ат. %	$\sigma$ , мСм/см
П-56	9.2	2.6
П-26	10.1	2.5
М-13	14.0	13
М-39	15.7	11

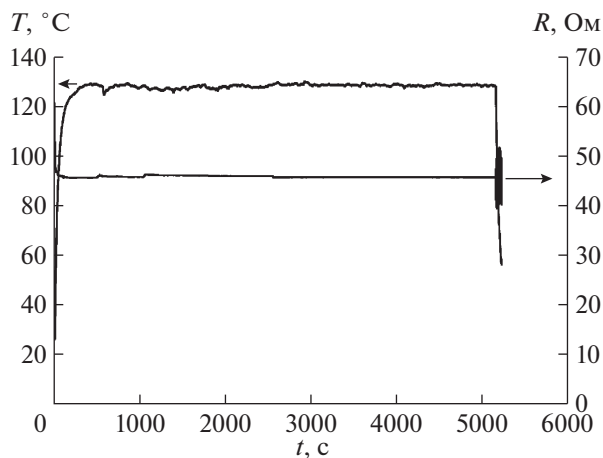
**Таблица 5.** Состав и удельная электропроводность образцов АПП, содержащих вольфрам

Образец	Содержание W, ат. %	$\sigma$ , См/см
П-203	4.8	0.022
П-85	6.2	0.17
М-25	8.5	0.89
М-95	27.0	168
М-175	36.1	631

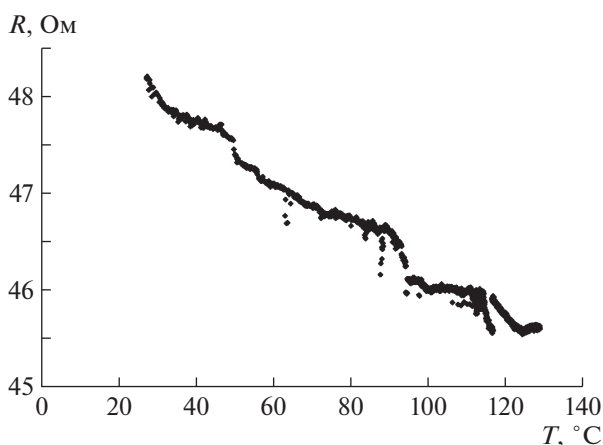
ции металла происходит увеличение абсолютного значения ТКС. Вероятно, поэтому кремний-углеродные пленки с низким содержанием металл-содержащей фазы и высоким удельным сопротивлением целесообразно использовать в датчиках температуры, а низкоомные кремний-углеродные пленки более перспективны в качестве резистивных материалов.

После остывания образца его сопротивление было измерено повторно. При этом существенного изменения сопротивления не зафиксировано. Таким образом, при плотности тока  $\sim 10^4$  А/см<sup>2</sup> за время эксперимента 5200 с при температуре об-

**Рис. 1.** Зависимость удельной электропроводности АПП с наночастицами, содержащими V и Cr, от их концентрации.



**Рис. 2.** Зависимость температуры и сопротивления образца АПП, содержащей 19.9 ат. % Мо, от времени протекания тока через образец.



**Рис. 3.** Зависимость сопротивления образца АПП, содержащей 19.9 ат. % Мо, от температуры.

разца 128°С свидетельств о влиянии электромиграции на исследованный материал обнаружено не было.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были исследованы электропроводности металлосодержащих нанокomпозитных пленок с наночастицами молибдена, гафния, хрома, ванадия, вольфрама и тантала концентрацией от 4 до 58 ат. %. Определено значение электропроводности алмазоподобных пленок без металличе-

ской фазы, которое при комнатной температуре составило  $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Показано, что с ростом содержания металла в алмазоподобных пленках их удельная проводимость растет. В зависимости от вводимого металла концентрационные зависимости электропроводности алмазоподобных пленок ведут себя различным образом, что можно связать, по-видимому, с различием размеров вводимых наночастиц металлов и расстояний между ними.

Исследование воздействия высоких плотностей тока на электрические свойства металлосодержащих кремний-углеродных пленок показало высокую стабильность их сопротивления во времени. Установлено, что алмазоподобные пленки обладают отрицательным температурным коэффициентом сопротивления. Свидетельств о влиянии электромиграции на исследованный материал обнаружено не было.

Согласно проведенным исследованиям целесообразно использовать алмазоподобные пленки с низким содержанием металлосодержащей фазы и высоким удельным сопротивлением в датчиках температуры, а низкоомные алмазоподобные пленки в качестве резистивных материалов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части “исследования воздействия высоких плотностей тока на электрические свойства металлосодержащих кремний-углеродных пленок” и Государственному заданию Минобрнауки России по проекту № FNER-2019-0001 в части “исследования электропроводности металлосодержащих нанокomпозитов”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Попов А.И., Шупегин М.Л.* Труды V Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению “Диагностика наноматериалов и наноструктур”, Рязань, РГРТУ, 2012. Т. 2. С. 154.
2. <http://www.shimadzu.com/an/elemental/wdxf/xf1800/xf.html>
3. *Сафонов С.О., Путря М.Г., Фоминых С.В.* // Изв. вузов. Электроника. 2015. Т. 20. № 2. С. 182.
4. *Пресняков М.Ю.* “Структура и термостабильность пленок металлосодержащих кремний-углеродных нанокomпозитов”. Дис. ... канд. тех. наук. М.: МЭИ, 2014. 168 с.