

PACS numbers: 72.80Tm, 73.21Ac, 73.40.Gk, 73.40.Jn, 73.40.Ns, 73.50.Mx, 81.20.Ny

Электросопротивление многослойных композиций Al–Cu и графит–фторопласт

А. А. Беженар, Дун Занмин*, В. С. Копань, С. Л. Рево,
Н. В. Хуторянская

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64,
01601 Киев, Украина
*Университет Циньхуа,
Хайдянь,
100084 Пекин, Китай

Изучено особенности поведения электросопротивления σ^{-1} многослойных композиций (МСК) Al–Cu при изменении толщины слоя в диапазоне $h = 20\text{--}350$ нм и МСК графит–фторопласт ($h = 300\text{--}1600$ нм). Показано, что в отличие от МСК Al–Cu, где σ^{-1} нарастает с уменьшением h за счёт неупругого рассеяния электронов на границах между слоями, в композиции графит–фторопласт оно нарастает за счёт туннелирования носителей тока через зазоры между частицами графита.

Вивчено залежність електроопору σ^{-1} багат шарових композицій (БШК) Al–Cu від товщини шару в діапазоні $h = 20\text{--}350$ нм та БШК графіт–фторопласт ($h = 300\text{--}1600$ нм). Показано, що в БШК Al–Cu σ^{-1} наростає зі зменшенням h за рахунок непружного розсіювання електронів на границях між шарами, а в БШК графіт–фторопласт — за рахунок тунелювання через зазори між частинками графіту.

The dependence of the electrical resistivity σ^{-1} of multilayer compositions (MLC) of Al–Cu on the thickness of layer in the range $h = 20\text{--}350$ nm and MLC of graphite–fluoroplastic ($h = 300\text{--}1600$ nm) is investigated. It is shown that σ^{-1} grows with decreasing of h due to the inelastic scattering of electrons at the boundaries between layers in the MLC of Al–Cu and due to tunnelling through the gaps between the graphite particles in the MLC of graphite–fluoroplastic.

Ключевые слова: многослойные композиции, подвижность, туннелирование электронов, потенциальный барьер.

(Получено 18 февраля 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Знание механизмов электропроводности многослойных композиций (МСК), состоящих из чередующихся слоев компонентов металл А–металл В или из слоев проводник–изолятор полезно для лучшего понимания электрофизических процессов, происходящих в интегральных схемах и различных гетерогенных системах.

МСК с наноразмерными толщинами слоев изучают почти 50 лет [1–6, 11]. Увеличение предела прочности МСК с уменьшением средней толщины их слоев h изучено наиболее полно. Однако изучению поведения электропроводности σ при изменении величины h исследователи уделяли значительно меньше внимания. Так, в работах [4, 11] показано, что возрастание σ^{-1} МСК с уменьшением h до значений, сравнимых с длиной свободного пробега электронов, в металлических композициях обусловлено неупругим рассеянием электронов на границах между слоями. При этом авторы не проанализировали возможные изменения плотности электронов и их подвижности при изменении h .

Механизмы электропроводности композиций проводник–диэлектрик, используемых для изготовления электросопротивлений и адсорбционных датчиков измерителей состава газовых сред [12] рассматривают, как правило, с помощью теории перколяции. При этом исследователи в большинстве случаев не учитывают влияние на электропроводность процессов туннельных переходов электронов от одной электропроводящей частицы к соседней через границу раздела между ними, заполненную диэлектриком.

Цель работы — установление закономерностей влияния изменений подвижности и плотности электронов на электросопротивление металлических МСК и влияния туннелирования зарядов в композициях проводник–диэлектрик.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы МСК Al–Cu и терморасширенный графит (ТРГ)–фторопласт (ФП) получены путем спекания и прокатки пакетов, составленных из чередующихся фольг компонентов композиций: Al, Cu, ФП4, ТРГ. Концентрация Cu в МСК Al–Cu составляла 30% об., а концентрация ТРГ в композиции ФП–ТРГ — 50% об.

В композиции ФП–ТРГ слои графита пористые, иногда расслаиваются, и имеют плохую адгезию к слоям фторопласта. Поэтому во время измерения электросопротивления слоистые образцы сжимали пластинами с давлением $2 \cdot 10^4$ Па. В конденсаторах, где используют пленки ФП4, за счет электромагнитных сил возникают сравнимые напряжения притяжения между слоями.

Результаты исследований приведены в таблице и на рис. 1–3. Плотность электронов (или дырок) и их подвижность определены по методу Холла. Рисунок 1 взят из работы [4], а кривая 2 в нем рассчитана по формуле:

$$\sigma = \frac{h_1 \sigma_{01}}{2h} \left(1 + 0,2 \frac{l_1(1+c)}{h_1} \right)^{-1} + \frac{h_2 \sigma_{02}}{2h} \left(1 + 0,1 \frac{l_2(1+c)}{hc} \right)^{-1}, \quad (1)$$

где σ — удельная электропроводность МСК, h_1 и h_2 — толщины слоев из Al и Cu, а $l_1 = 16$ нм и $l_2 = 42$ нм — длины свободного пробега электронов для Al и Cu соответственно, $\sigma_{01} = 4 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $\sigma_{02} = 6 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ — удельные электропроводности Al и Cu при $h_1 \gg l_1$ и $h_2 \gg l_2$, $c = h_2/h_1 = 1,4$.

Формула (1) выведена в предположении, что σ МСК уменьшается при уменьшении h за счет неупругого рассеяния электронов на границах между слоями. Это предположение подтверждается уменьшением подвижности μ носителей заряда (см. табл.). Плотность электронов d при увеличении деформации слоев Al и Cu не изменяется, следовательно, дислокации, плотность которых в МСК достигает больших значений $\sim 10^{13} \text{ см}^{-2}$ [3], практически не захватывают свободные электроны, а только их рассеивают. Кроме того, в металлических МСК на границе контакта двух слоев из разных металлов

ТАБЛИЦА. Плотность носителей тока ρ , атомов n , среднее количество носителей тока $d = \rho/n$ в расчете на один атом, коэффициент Холла R и подвижность носителей тока μ для разных веществ.

№	Вещество	$\rho \cdot 10^{22},$ см^{-3}	$n \cdot 10^{22},$ см^{-3}	$d = \rho/n$	$R \cdot 10^{-4},$ $\text{см}^3/\text{Кл}$	$\mu,$ $\text{см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$
1	Al, отожженный	18,9	6,02	$3,1 \pm 0,2$	-0,33	12
2	Cu, отожженный	11,81	7,83	$1,5 \pm 0,2$	-0,53	32
3	Al, прокатка 99,9%	18,5	6,00	$3 \pm 0,2$	-0,34	11
4	Cu, прокатка 99,9%	11,42	7,8	$1,5 \pm 0,3$	-0,55	30
5	МСК Al-Cu, $h > 1$ мкм	14,74	7,08	$2,1 \pm 0,4$	-0,43	18,7
6	МСК Al-Cu, $h \cong 20$ нм	13,92	7,04	$2 \pm 0,3$	-0,45	13,6
7	ТРГ (фольга), $h = 25$ мкм	0,015	5,2	0,003	430	46
8	Графит для атомных реакторов	0,01	11,1	0,001	600	60
9	МСК ТРГ-ФП4, $h = 100$ нм	0,02	5,2	0,004	320	22

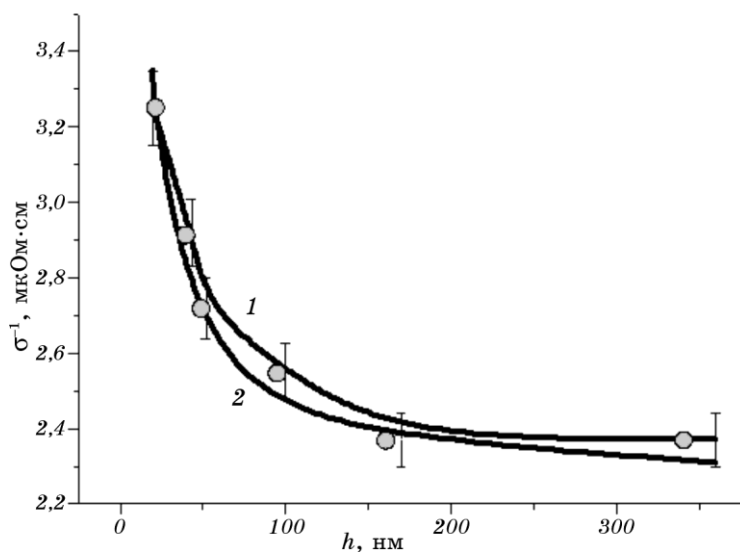


Рис. 1. Зависимости удельного электросопротивления σ^{-1} от средней толщины слоя h МСК Al–Cu: 1 — эксперимент, 2 — расчет по формуле (1).

возникает контактная разность потенциалов, а в МСК проводник–диэлектрик электроны локализованы на уровнях Тамма вблизи поверхности проводящего слоя. Поэтому границы между слоями проводник–проводник и проводник–диэлектрик по-разному влияют на электропроводность соответствующих композиций.

Композиция ФП–ТРГ — это система из параллельно соединенных электропроводящих микропористых пленок графита, разделенных пленками изолятора. Поскольку в формуле (1) $\sigma_{01}(\text{ФП4}) \ll \sigma_{02}(\text{ТРГ})$, то первым слагаемым в (1) можно пренебречь. Рассчитанная кривая 2 (рис. 2), однако, не совпадает с экспериментальной (1). Объясняется это тем, что в ТРГ $l_2 < 20$ нм [7], а $l_2 \ll h$ ($h \geq 400$ нм). Вероятно, торможение носителей заряда происходит, в основном, на зазорах между графитовыми чешуйками, образовавшимися при прокатке образцов за счет разрушения графитовых слоев, расположенных между фторопластовыми прослойками. Раньше, при изучении МСК из металлических компонентов, было показано, что при прокатке пакетов фольг до некоторых критических толщин слоев наступает их фрагментация на чешуйки. При этом в первую очередь фрагментируется менее пластичный компонент. Фторопласт пластичен, поэтому он заполняет промежутки между графитовыми чешуйками. Носители заряда могут преодолевать эти промежутки туннелированием, поскольку при температуре измерения σ^{-1} (20°C) их энергия недостаточна для преодоления зазоров по прыжковому механизму.

В [8] указывается, что электропроводность обособленных фольг

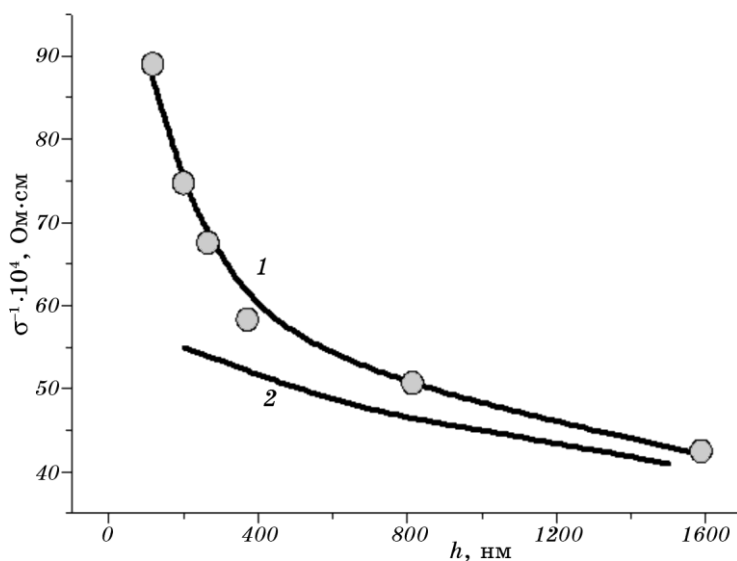


Рис. 2. Зависимости удельного электросопротивления σ^{-1} от средней толщины слоя h МСК ТРГ-ФП4: 1 — эксперимент, 2 — расчет по формуле (1).

ТРГ возрастает при увеличении деформации прокаткой за счет уменьшения расстояния между атомными базисными плоскостями до расстояний, характерных для монокристаллического графита. Учтем, что при прокатке МСК изменяются зазоры между чешуйками (островками) графита, а расстояния между базисными плоскостями уменьшаются, когда давление на частицы графита достигает достаточной величины. Электротранспорт в наноразмерных кристаллах углерода (нанотрубках) детально рассмотрен в [10]. Поэтому оценим только влияние на электропроводность зазоров между островками графитового слоя.

Используя теорию туннелирования [9], оценим прозрачность I_3/I_1 зазора (потенциального барьера шириной ω и высотой U_2) между двумя соседними частицами слоя по формуле:

$$\frac{I_3}{I_1} = 32 \frac{mE\chi^2}{\hbar(k^2 + \chi^2)^2} \exp(-2\chi\omega), \quad (2)$$

где параметры k и χ определяется выражениями

$$k = (2mE)^{1/2}/\hbar, \quad (3)$$

$$\chi = [2m(U_2 - E)]^{1/2}/\hbar, \quad (4)$$

I_1 и I_3 — потоки электронов, которые налетают на барьер из первой

частицы (поток I_1) и туннелируют сквозь него во вторую соседнюю частицу (поток I_3), m и E — масса электрона и кинетическая энергия, которую он имеет в первой частице, \hbar — постоянная Планка.

При $\omega \sim 1$ нм и $(U_2 - E) \sim 1$ эВ прозрачность барьера I_3/I_1 составляет $\geq 10^{-6}$.

При увеличении степени прокатки МСК ФП–ТРГ возрастает концентрация зазоров N между частицами графита. За счет этого электропроводность уменьшается на величину

$$\sigma_1 = \alpha \frac{I_3}{I_1(N+1)} \cdot 100. \quad (5)$$

Оценим величину коэффициента α при $h > 1600$ нм и $\sigma^{-1} \leq 5 \cdot 10^{-3}$ Ом·см (рис. 2). Поскольку в указанном МСК концентрация ТРГ составляет 50% об., то его слои в совокупности имеют $\sigma^{-1} < 2,5 \cdot 10^{-3}$ Ом·см. При прокатке единичных (не в составе пакета) фольг ТРГ σ^{-1} уменьшается в 4 раза и при деформации с относительным обжатием $\cong 70\%$ достигает значения $\sigma^{-1} \cong 10^{-3}$ Ом·см [8]. Очищенный поликристаллический графит с пористостью 20–30% имеет $\sigma^{-1} = (0,8-2) \cdot 10^{-3}$ Ом·см [7]. Сравнивая эти числа, заключаем, что в МСК концентрация зазоров (потенциальных барьеров) между островками графита составляет $N = 20-30\%$ об. Из (5) получаем, что для $I_3/I_1 \sim 10^{-6}$ и $h > 1600$ нм $\alpha = (8-14) \cdot 10^7$. Здесь мы не учитываем тех потенциальных барьеров, для которых $I_3/I_1 < 10^{-6}$, поскольку туннелирование через них сложно измерять.

При напылении МСК [5, 6] часто образуется островковая структура, когда $h < 1000$ нм. В живой природе «МСК» также состоят из твердых наночастиц в полимере, например, нанокристаллы гидроксилатапата в коллагене.

При прокатке МСК фторопласт–графит и фрагментации слоев графита на чешуйки возрастают N , ω и U_2 . Поэтому из формул (2)–(5) следует резкая экспоненциальная зависимость $\sigma^{-1} = f(h)$ (рис. 2) при больших h по сравнению с аналогичными зависимостями для МСК Al–Cu. Кривизна линии $\sigma^{-1} = f(h)$ зависит от параметров N , ω , U_2 .

На рисунке 3 показана зависимость удельного сопротивления σ^{-1} МСК графит–фторопласт от циклической частоты переменного тока ν , пропускаемого перпендикулярно плоскостям слоев. Непрерывная линия рассчитана по формуле

$$\sigma^{-1} = Sn \sqrt{R_0^2 + (h_1/\epsilon_0 \epsilon S \omega)^2} / h_1, \quad (6)$$

полученной в предположении, что МСК можно рассматривать как совокупность плоских конденсаторов, соединенных последовательно в направлении, перпендикулярном плоскостям слоев. Здесь S — площадь одного слоя ($12,3 \cdot 10^{-4}$ м²), h_1 — толщина слоя фторопласта,

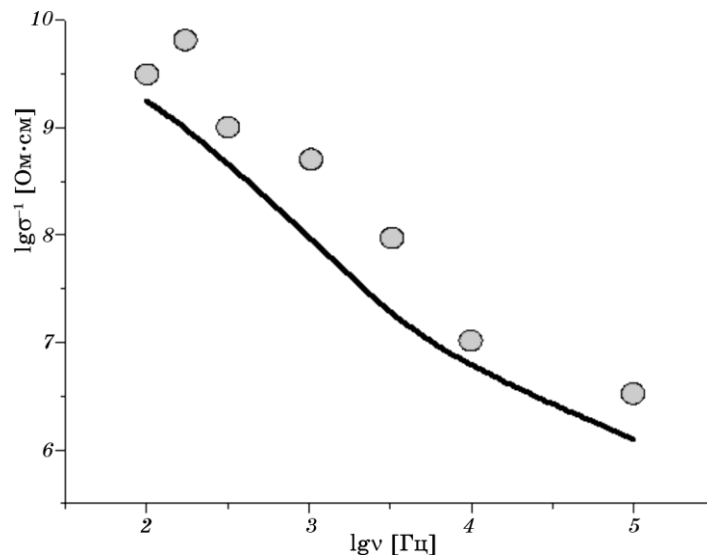


Рис. 3. Зависимость поперечного к слоям удельного электросопротивления σ^{-1} МСК ТРГ-фторопласт от частоты электротока ν . Точки — экспериментальные значения, линия — результаты расчета по формуле (6). Напряженность электрического поля 4 кВ/см, $h_1 = 1-2$ мкм.

а R_0 — его омическое сопротивление, n — количество слоев, $\varepsilon_0 = 8,86 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, $\omega = 2\pi\nu$, $\varepsilon = 2,0 \pm 0,1$ — диэлектрическая проницаемость фторопласта. Формула (6) получена из закона Ома для переменного тока. При $h_1 = 1-2$ мкм значения σ^{-1} (точки на рис. 3) почти на порядок превышают расчетные, а при $h_1 < 0,5$ мкм — на два порядка. Это объясняется фрагментацией слоев графита на чешуйки, когда нельзя рассматривать МСК как простую совокупность последовательно соединенных конденсаторов.

3. ВЫВОДЫ

1. Электросопротивление σ^{-1} многослойных композиций (МСК) Al-Si возрастает с уменьшением толщины слоя в диапазоне $h = 20-100$ нм за счет неупругого рассеяния электронов на границах между слоями и уменьшения подвижности электронов при неизменной их концентрации.
2. В МСК графит-фторопласт σ^{-1} увеличивается в диапазоне $h = 200-800$ нм за счет фрагментации графитовых слоев на островки, границы между которыми носители заряда преодолевают путем туннелирования.
3. При прохождении переменного тока в перпендикулярном к слоям МСК направлении $\lg\sigma^{-1}$ линейно уменьшается с ростом $\lg\nu$, где ν —

циклическая частота тока, причем σ^{-1} значительно превышает сопротивление при прохождении постоянного тока вдоль слоев и уменьшается на 3–4 порядка за счет увеличения частоты тока. МСК графит–фторопласт можно в первом приближении рассматривать как совокупность последовательно соединенных конденсаторов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Копань, *УФЖ*, № 10: 1147 (1965).
2. В. С. Копань, А. В. Лысенко, *ФММ*, 29, № 3: 663 (1970).
3. В. С. Копань, *Микрослоистые композиционные материалы на основе алюминия, меди и железа* (Автореферат дис. ... д-ра физ.-мат. наук) (Київ: Київський національний університет ім. Тараса Шевченка: 1988).
4. В. С. Копань, *Композиційні матеріали. Навчальний посібник* (Київ: Пульсари: 2004).
5. А. И. Ильинский, *Структура и прочность слоистых и дисперсно-упрочненных пленок* (Москва: Металлургия: 1986).
6. V. A. Movchan, A. V. Demchishin, G. F. Badilenko, R. F. Bunshar, and S. C. San, *Thin Solid Films*, 96: 59 (1982).
7. Л. Ю. Мацуї, *Структура та електрофізичні властивості вуглеграфітових матеріалів і інтеркальованих сполук на їх основі* (Автореферат дис. ... д-ра физ.-мат. наук) (Київ: Київський національний університет ім. Тараса Шевченка: 2005).
8. С. Л. Рево, Т. В. Копань, Т. Г. Авраменко, Смаїл Хаманда, *Тези доп. XIII Всеукр. наук.-метод. конф. «Сучасні проблеми фізико-математичних наук та підготовки фахівців в цій галузі» (15–17 вересня 2011 р.)* (Миколаїв: 2011), с. 62.
9. Л. Солимар, *Туннельный эффект в сверхпроводниках и его применение* (Москва: Мир: 1974).
10. С. П. Репецкий, І. Г. Вишивана, В. В. Шастун, *Металлофиз новейшие технол.*, 34, № 3: 283 (2012).
11. А. П. Шпак, В. П. Майборода, Ю. А. Куницкий, С. Л. Рево, *Нанослоистые композиционные материалы и покрытия* (Київ: Академперіодика: 2004).
12. Л. С. Семко, Я. И. Кручек, П. П. Горбик, *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур* (Київ: Наукова думка: 2007), с. 159.