

одинаковой ориентацией спинов. Проводимость по кластерами с антиферромагнитным упорядочением отсутствует.

На рисунке 3 представлены результаты компьютерного моделирования температурных зависимостей сопротивления в отсутствие магнитного поля и сравнение их с экспериментальными результатами. Видно, что в области температур ниже температуры фазового перехода наша модель хорошо описывает поведение системы, что позволяет судить о справедливости использованных нами предположений.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана компьютерная модель, созданная на основе модели Изинга, учитывающая возможность сосуществования трех типов упорядочения спинов и замороженного беспорядка из-за наличия дефектов решетки и механических напряжений в пленках манганитов. Для расчета электропроводности использовалась перколяционная модель протекания тока по образовавшейся системе кластеров. В рамках разработанной модели экспериментальные температурные зависимости сопротивления и магнитосопротивления пленок $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ в интервале температур от 40 до 130 К находят объяснение при учете фазового распада в магнитной подсистеме.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Salamon M. B., Jaime M.* The physics of manganites: structure and transport // *Rev. Mod. Phys.* 2001. Vol. 73. № 3. P. 583–628.
2. *Ahn K. H., Lookman T., Bishop A. R.* Strain-induced metal–insulator phase coexistence in perovskite manganites // *Nature*. 2004. Vol. 428. P. 401–404.
3. *Heuer H. O.* Monte Carlo simulation of strongly disordered Ising ferromagnets // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 42. № 10. P. 6476–6484.
4. *Burgy J., Dagotto E.* Percolative transitions with first-order characteristics in the context of colossal magnetoresistance manganites // *Phys. Rev. B*. 2003. Vol. 67. № 1. P. 014410–1–014410–6.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК ПОЛИИМИДА, ИМПЛАНТИРОВАННЫХ ИОНАМИ НЕМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. С. Волобуев¹, С. М. Лукашевич¹, Р. И. Хайбуллин², В. Ф. Валеев²

¹Белорусский государственный университет, *vlasname@mail.ru*
²Казанский физико-технический институт, Россия

ВВЕДЕНИЕ

Увеличение электропроводности полимеров, имплантированных ионами металлов, обусловлено не только радиационно-индуцированной карбонизацией материала, формированием углеродных кластеров, характеризующихся наличием систем сопряжения с sp^2 -гибридизацией химических связей, но и образованием в карбонизированном слое полимера металлических наночастиц. Так, при дозе имплантации, превышающей предел растворимости металла в имплантированном слое, начинается зарождение металлических наночастиц, их последующий рост и агломерация [1, 2]. В зависимости от дозы имплантации содержание металла в виде частиц в имплантированном слое может колебаться от нескольких единиц до нескольких десятков атомных процентов и, следовательно, в таких системах можно реализовать процессы

межкластерного туннелирования или диффузионного движения носителей заряда, представляющие большой интерес для твердотельной электроники. Отметим также, что ионно-лучевая технология позволяет наиболее оптимальным способом реализовать условия для создания легко совместимых с классической микроэлектроникой миниатюрных магниточувствительных сенсоров и преобразователей.

Ранее нами исследованы переходы диэлектрик-металл [3, 4] и магнитный перколяционный переход [5] в полиимиде, имплантированном ионами кобальта, и показано, что критическая доза и плотность тока имплантации наблюдения перехода составляют $D_c^e = 1.25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и $j = 8 \text{ мкА/см}^2$, соответственно, а ферромагнитные свойства модифицированных образцов наблюдаются только при температуре жидкого гелия. Причем на диэлектрической стороне перехода транспорт носителей заряда может быть описан в рамках прыжков (туннелирования) электронов, а на металлической стороне его определяют процессы слабой локализации [3].

В данной работе мы акцентировали внимание на изучении электронно-транспортных характеристик полиимида, модифицированного имплантацией близких по массе немагнитных ионов меди при тех же режимах имплантации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки полиимида (ПИ) толщиной 40 мкм были имплантированы ионами Cu^+ энергией 40 кэВ и дозами $2.5 \cdot 10^{16} - 1.25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотностях ионного тока $j = 4.8$ и 12 мкА/см^2 в остаточном вакууме 10^{-5} Торр на имплантаторе ИЛУ-3. Для уменьшения влияния разогрева образцов обеспечивался их плотный контакт с держателем, охлаждавшимся водой. Температура ПИ при имплантации не превышала 370 К для любого из вышеуказанных режимов, что существенно ниже температуры стеклования, составляющей не менее 600 К [6]. Омические контакты на модифицированные пленки, вырезанные в форме квадрата со стороной 4 мм, были нанесены на поверхность и торцевые срезы образцов серебряной пастой на эпоксидной основе, обеспечивающей после полимеризации надежный электрический контакт с имплантированным слоем. Измерения температурной зависимости сопротивления проведены в режиме постоянного тока квазичетырехзондовым методом на линейном участке вольт-амперной характеристики в температурном интервале 300–45 К.

Для установления механизма переноса носителей заряда в модифицированных образцах, а также пороговой дозы и плотности тока имплантации достижения перехода диэлектрик-металл использовалась методика построения температурных зависимостей сопротивления в масштабах $\ln R - (T)^{-p}$, где $p = 1/1+D$, где D характеризует размерность прыжкового транспорта $D = 1, 2, 3$ [7], а также $\ln(R) - \ln(T)$ для режима слабой локализации [8], и построение и определение наклона температурной зависимости локальной энергии активации $\ln(W) = -d(\ln R)/d(\ln T)$ [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было установлено нами ранее [3, 4], имплантация ионов кобальта в полиимид приводит к существенному уменьшению величины сопротивления имплантированных образцов по сравнению с исходными. Исходя из геометрии расположения контактов и толщины модифицированного слоя, которая оценена в 100 нм, основываясь на данных просвечивающей электронной микроскопии и резерфордовского

обратного рассеяния для ионов кобальта [10, 11], определены величины удельного сопротивления пленок полиимида, модифицированных имплантацией ионов меди в зависимости от дозы и плотности ионного тока, приведенные в таблице. Как видно, величина удельного сопротивления убывает по мере увеличения дозы и плотности тока имплантации. Обращает на себя внимание тот факт, что, несмотря на одинаковые режимы имплантации и близость имплантированных ионов по массе, тем не менее, сопротивление имплантированных малыми дозами меди образцов несколько меньше по сравнению с имплантацией кобальта [3]. Однако с увеличением дозы эта тенденция сменяется на обратную. Так уже при дозе $D = 1.25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ сопротивление имплантированных ионами меди образцов в несколько раз превышает сопротивление модифицированных имплантацией кобальта, а при максимальной дозе и плотности тока имплантации это различие достигает более двух порядков величины.

Удельное сопротивление полиимида, имплантированного ионами меди с разными дозами при разной плотности ионного тока

Номер образца	Доза, см^{-2}	Плотность тока имплантации, $\mu\text{А}/\text{см}^2$	Удельное сопротивление, Ом см
1	$2.5 \cdot 10^{16}$	4	5.64
2	$5.0 \cdot 10^{16}$	4	2.02
3	$7.5 \cdot 10^{16}$	4	1.45
4	$1.25 \cdot 10^{17}$	4	0.7
5	$1.25 \cdot 10^{17}$	8	0.2
6	$1.25 \cdot 10^{17}$	12	0.05

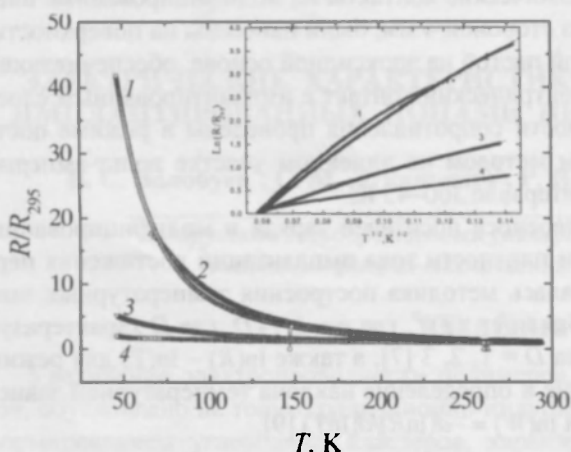


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления для образцов, имплантированных разными дозами при разных плотностях ионного тока: $D, \text{см}^{-2}$: 1 – $5 \cdot 10^{16}$; 2, 3, 4 – $1.25 \cdot 10^{17}$; $j, \mu\text{А}/\text{см}^2$: 1, 2 – 4; 3 – 8; 4 – 12. На вставке приведены те же зависимости в масштабе $\ln(R/R_{295K}) - T^{-1}$.

Можно также отметить, что в указанных границах изменения доз и плотности тока имплантации величина сопротивления модифицированных имплантацией ионов кобальта образцов изменялась более чем на 5 порядков величины [3], в то время как при имплантации меди – на два порядка.

На рисунке 1 показаны температурные зависимости сопротивления для образцов, имплантированных разными дозами при разных плотностях ионного тока, из которых можно видеть, как изменяется вид температурной зависимости сопротивления и его величина при имплантации ионов меди разной дозой и плотностью тока. Видно также,

что в отличие от имплантации ионов кобальта в полиимид, когда имплантация максимальными дозой и плотностью тока приводит к смене знака температурного коэффициента сопротивления, такого изменения при имплантации меди не наблюдается. При этом в исследованном интервале температур даже при максимальной дозе и плотности тока имплантации сопротивление при понижении температуры увеличивается более чем в два раза, что не позволяет связать электронный транспорт даже при предельных режимах имплантации с процессами слабой локализации в разупорядоченной металлической пленке, представляющей собой квазисплошную пленку меди в карбонизированном слое полимера.

Так как хорошего спрямления температурных зависимостей сопротивления модифицированных образцов в достаточно протяженных температурных интервалах не наблюдается ни для какой величины показателя степени P , то на вставке рис. 1 представлены результаты для тех же образцов в масштабе $\ln(R) - T^{-1/2}$. Показатель степени $p = 1/2$ может свидетельствовать об одномерном характере прыжкового переноса электронов [7], наличии кулоновской щели вблизи уровня Ферми [12] или о туннелировании электронов между кластерами меди в диэлектрической матрице полимера [13]. Из вставки на рис. 1 видно, что с увеличением дозы и плотности тока имплантации наблюдается лучшее спрямление температурных зависимостей в представленном масштабе в более широком температурном диапазоне.

С учетом формирования квазисплошной металлической пленки с увеличением дозы и плотности тока имплантации предположить доминирование при этом прыжкового одномерного переноса электронов не представляется возможным. Поэтому наиболее вероятным механизмом переноса электронов на диэлектрической стороне перехода диэлектрик-металл может быть межкластерное туннелирование электронов в модифицированном слое, представляющем собой карбонизированный слой полимера с включениями нанокластеров меди.

Детализация механизмов переноса электронов в особенности вблизи перехода диэлектрик-металл может быть получена из анализа температурных зависимостей локальной энергии активации [11]. На рис. 2 приведены температурные зависимости локальной энергии активации для тех же образцов.

Даже при максимальной дозе и плотности тока имплантации эти зависимости имеют отрицательный наклон, свидетельствующий так же, как и отрицательная величина температурного коэффициента сопротивления, о диэлектрическом режиме переноса электронов. При этом независимо от режима имплантации величина наклона близка к $p \approx 0.7$. Большие чем теоретически предсказанные величины показателя степени для температурной зависимости сопротивления могут обуславливаться не только изменением размерности прыжкового транспорта, но и существенной моди-

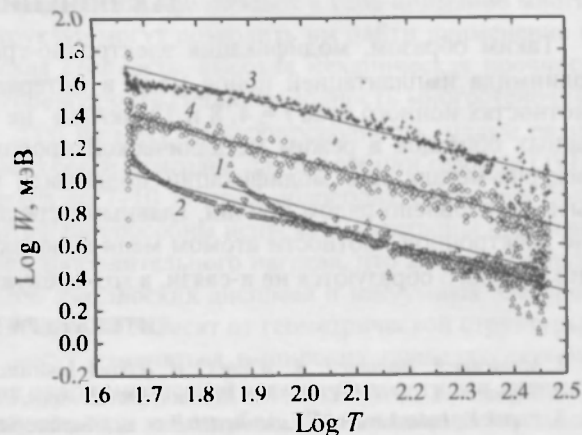


Рис. 2. Зависимость локальной энергии активации от температуры для тех же образцов

фикацией энергетической зависимости плотности электронных состояний на уровне Ферми. Так показатели $\rho = 0.7-0.8$ наблюдались ранее при имплантации различных полимеров дозами свыше $D = 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ [14, 15].

Отсутствие перехода диэлектрик-металл в модифицированном имплантацией ионов меди полиимиде по сравнению с имплантацией ионов кобальта может вызываться рядом причин. На наш взгляд, наиболее важными являются: 1 – разное влияние атомов меди и кобальта на процессы графитизации в карбонизированном слое модифицированного имплантацией полимера; 2 – различная морфология формирующихся при этом кластеров из-за разной кристаллической структуры меди и кобальта; 3 – различная активность образования карбидов.

Так, обнаруженное ранее каталитическое действие атомов кобальта на процесс графитизации углеродной матрицы [16] подтвердилось и на атомном уровне рамановской спектроскопией [17], а проведенное в [17] сравнение показало, что в случае введения атомов меди такие же результаты по графитизации, как и при введении атомов кобальта, достигаются при введении меди в концентрации как минимум в три раза большей. Отметим также, что рентгеноструктурный анализ структуры графита, содержащего атомы меди [18], показал на появление плоскостей графита со смещенными атомами, появляющимися из-за того, что атом меди вызывает изменение электронной плотности в молекулярных сетках, в результате чего освободившиеся p_z -электроны углерода образуют с s -, p_x -, p_y -электронами уже не π -связи, а sp^3 -орбитали.

Логично также предположить, что в силу гексагональной структуры кобальта при его имплантации наиболее предпочтительно образование вытянутых в плоскости полимерной пленки цилиндрических структур кобальта, в то время как для меди с кубической структурой – сферических, что в первом случае приводит к более легкому образованию лабиринтоподобной структуры, а следовательно, и проводящего кластера. Что касается образования карбидов, то медь не образует карбидов, в то время как кобальт образует карбиды, устойчивые до 600 °С.

Отмеченные выше причины приводят к отсутствию перехода диэлектрик-металл при имплантации ионов меди в полиимид и его наблюдению при имплантации ионов кобальта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, модификация электронно-транспортных характеристик пленок полиимида имплантацией ионов меди в интервале доз $2.5 \cdot 10^{16} - 1.25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотностях ионного тока $j = 4, 8$ и 12 мкА/см^2 не приводит к переводу модифицированных образцов в режим металлической проводимости. Отсутствие перехода диэлектрик-металл при модификации полиимида имплантацией ионов меди может быть обусловлено рядом причин, главными среди которых следует назвать изменение электронной плотности атомом меди в молекулярных сетках графита, в результате которого образуются не π -связи, а sp^3 -орбитали.

ЛИТЕРАТУРА

1. Meldrum A., Boatner L. A., White C. W. // Nucl. Instrum. Meth. 2001. Vol. B178. P. 7–16.
2. Stepanov A. L., Hole D. E., Res Recent // Devel. Appl. Phys. 2002. Vol. 5. № 1. P. 1–25.
3. Попов V., Lukashevich M., Lukashevich S. et al. // Surface Science. 2004. Vol. 566 – 568P. P. 327–331.
4. Лукашевич М. Г., Попов В. Н., Оджаяев В. Б. и др. // Доклады НАН РБ. 2004. Т. 48. № 4. С. 42–47.

5. Лукашевич М. Г., Нуждин В. И., Хайбулин Р. И., Оджаяев В. Б. // Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы VII Междунар. конф., Минск, 26–28 сент. 2007. – Минск: Изд. центр БГУ, 2007. С. 257–258.
6. Laitus L. A., Dergacheva E. N., Zhukova T. J. // In Polyimides, chemistry and characterization, ed. by C. Feger, M.M. Khojasteh, J.E. McGrath: Elsevier, Amsterdam. 1989.
7. Mott N. F., Devis E. // Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. Clarendon, Oxford. 1979.
8. Bergman G. // Phys. Rep. 1984. Vol.107. № 1. P. 1–58.
9. Heines A., Karpovski M., Pilosof M. et al. // Phys. Stat. Sol (B). 1998. Vol. 205. P. 237–240.
10. Popok V. N., Khaibullin R. I., Bazarov V. V., Valeev V. F. et al. // Nucl. Instrum. Meth. 2002. Vol. B191. P. 695–699.
11. Popok V. N., Khaibullin R. I., Toth A. et al. // Surf. Sci. 2003. Vol. 1034. P. 532–535.
12. Шкловский Б. И., Эфрос Ф. Л. // Электронные свойства легированных полупроводников. – М.: Наука, 1979. 416 с.
13. Abeles B., Sheng P., Coutts M., Arie Y. Structural and electrical properties of granular metal films // Adv. Phys. 1975. Vol. 24. P. 407–461.
14. Du G., Burns A., Prigodin V. N. et al. Anomalous Anderson transition in carbonized ion – implanted polymer p-phenylenebenzobisoxazole // Phys. Rev. B. 1999. Vol. 61. № 15. P. 10142–10148.
15. Iwaki M. Ion surface treatment on organic materials // Nucl. Instrum. Meth. 2001. Vol. B175–177. P. 368–374.
16. Seraphin S., Zhou D. Seraphin, S. Single – walled carbon nanotubes produced at high yielded by mixed catalysts // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 64. № 16. P. 2087–2089.
17. Звонарева Т. К., Иванова Е. И., Фролова Г. С. и др. // ФТП. 2002. Т. 36. № 6. С. 734–739.
18. Андреева В. Д., Степанова Т. Р. Влияние атомов меди на структуру графита // Письма ЖЭТФ. 2002. Т. 28. № 18. С. 18–23.

СИСТЕМА ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК МЕТОДОМ CVD

В. Б. Карпович¹, Ф. Ф. Комаров², А. Н. Кожевко¹, В. А. Зайков¹

¹Белорусский государственный университет, karpovitch@mail.by

²НИИ прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ

Углеродные нанотрубки уже не первый год привлекают к себе внимание многих ученых. Характеристики данных структур могут позволить им найти применение во многих областях техники: химическая стойкость, высокая механическая прочность (модуль упругости ~ 1ТПа) и теплопроводность (теплопроводность многостеночных углеродных нанотрубок достигает 2000 Вт/м·К), электропроводность, малые размеры, большая удельная площадь поверхности пригодна для адсорбции газов (в ОУНТ с чистотой 98 % может накапливаться до 7–10 % масс. водорода). Благодаря большому аспектному отношению нанотрубки способны испускать электроны при невысоком приложенном напряжении без дополнительного нагрева, что может использоваться при создании полевых катодов для плоских дисплеев и вакуумных электронных приборов. Однако свойства УНТ сильно зависят от геометрической структуры и наличия структурных дефектов и могут изменяться в широких пределах, поэтому важной задачей является выявление закономерностей между параметрами процесса синтеза и характеристиками образующихся нанотрубок. Для экспериментального изучения таких зависимостей на базе лаборатории элионики НИИ ПФП имени А. Н. Севченко БГУ была создана установка для синтеза углеродных нанотрубок ме-