

05

Низкотемпературные свойства нанокompозита пористый кремний–индий

© Л.М. Сорокин, А.В. Фокин, А.Е. Калмыков, А.В. Черняев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: chernyaevav@yandex.ru

Поступило в Редакцию 20 февраля 2012 г.

Получен новый нанокompозитный материал со стабильными свойствами на основе металла (In) и полупроводниковой матрицы (пористый Si). Проведены первые измерения его электрофизических свойств. При низких температурах 1.4–4.2 К в образцах пористый кремний–индий (*porSi*–In) выявлено положительное магнетосопротивление $\Delta R/R(H=0) \approx 600\%$, связанное с разрушением сверхпроводящего состояния частиц In.

Нанокompозитные материалы (НМ) в последние годы являются предметом разносторонних исследований. Применение нанопористых матриц для изготовления нанокompозитов является одним из путей создания новых материалов с заданными свойствами. Фундаментальный интерес представляет, в частности, изучение сверхпроводящих (СП) свойств нанокompозитов. До настоящего времени изучались размерные, коллективные эффекты в СП-свойствах металлов, введенных в нанополости двумерных опалоподобных слоев (приготовленных по технологии Лэнгмюра–Блоджетт) [1] и в объемные пористые диэлектрические матрицы (ПДМ), такие как опал, асбест [2,3].

В последнее время появились работы, в которых *porSi* использовался в качестве матрицы для введения ферромагнитных материалов группы железа. Например, в работе [4] изучалось электронное строение нанокompозитов *porSi*–Co и *porSi*–Fe в [5] — адсорбционные свойства нанокompозитов *porSi*–Ni, а в [6] — магнитооптические свойства нанокompозитов *porSi*–Co. В перспективе представляет интерес исследование влияния магнетизма на СП-свойства металла-наполнителя в нанопористых матрицах при введении в поры и магнитного, и СП-металлов.

В данной работе впервые предпринята попытка создания НМ на основе полупроводниковой матрицы — пористого кремния (*porSi*) и

сверхпроводника (In). В этом случае можно ожидать влияния матрицы самой по себе на электрофизические свойства (как в нормальном, так и в СП-состоянии) нанокompозита из-за существенно более высокой ее электропроводности (в отличие от диэлектрических матриц).

Несмотря на то что *porSi* является перспективным материалом в качестве матрицы хотя бы уже в силу совместимости НМ на его основе с кремниевой технологией, наблюдающаяся заметная деградация (изменение свойств со временем) затрудняет возможность его применений в новых технологиях и является, по-видимому, причиной некоторого ослабления интереса к исследованию *porSi* в последние годы.

Задача данного исследования состояла в изучении электрофизических свойств образцов нового НМ на основе индия и пористого кремния в широком интервале температур с целью получения информации о механизме проводимости образцов *porSi*–In и изучении их стабильности во времени.

Индий является, как известно, одним из низкотемпературных сверхпроводников (для объемного материала температура перехода в сверхпроводящее состояние $T_c^{bulk} = 3.41$ К [7]), причем при введении In в нанопористые диэлектрические матрицы проявляется размерный эффект [1–3].

Для создания нанокompозитного материала использовалась нанопористая матрица, изготовленная методом электрохимического травления поверхности кремния КДБ-10 по технологии, описанной в [8]. Поры образуют губчатую, имеющую некоторую преимущественную направленность (параллельно току анодизации) [8]. Характерные размеры пор при этом порядка 5 нм.

Индий вводился в расплавленном состоянии ($T = 170^\circ\text{C}$) при гидростатическом давлении 10 kbar. Поверхность полученных образцов тщательно очищалась от остатков массивного индия.

Структурная характеристика образцов проводилась с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-3. На дифрактограмме со стороны пористого слоя зафиксирован рефлекс при угле дифракции $2\theta = 33^\circ$ (рис. 1), соответствующий межплоскостному расстоянию $\text{In}d_{101} = 0.272$ нм в тетрагональной фазе. Отметим, что со стороны подложки на дифрактограмме, как и ожидалось, рефлекса от индия не обнаружено.

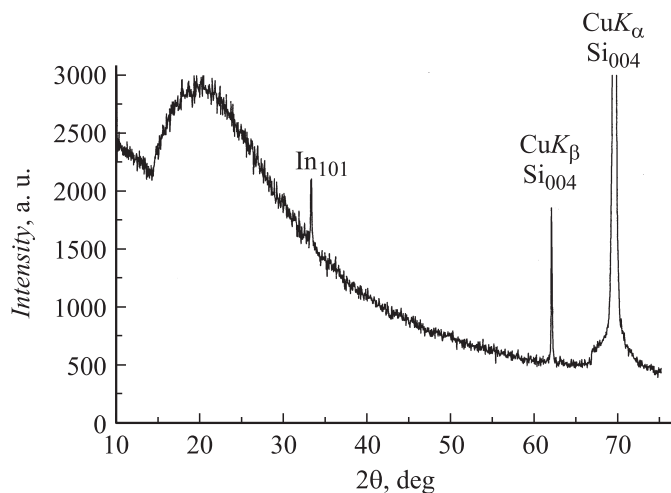


Рис. 1. Дифрактограммы нанокompозита *porSi*–In со стороны пористого слоя.

В эксперименте измерялись и анализировались ВАХ и температурные зависимости сопротивления при постоянном токе в интервале температур 1.4–300 К, в том числе в магнитных полях до 1 Т.

На рис. 2 приведена температурная зависимость $R(T)$ электросопротивления образца *porSi*–In. Ток пропускался параллельно пористому слою (перпендикулярно направлению тока анодизации). Видно значительное увеличение сопротивления при охлаждении (на 5 порядков при понижении температуры от комнатной до гелиевой). Однако в отличие от $R(T)$ для *porSi*, не заполненного индием, начальное сопротивление (при 300 К) на 3 порядка меньше (в *porSi* $R(300\text{ К}) = 10^9\Omega$ [8]). Далее, наблюдаемый температурный ход не столь резкий по сравнению с *porSi*, особенно при температурах, близких к комнатной (рис. 2). Кроме того, следует отметить существенное отличие температурного хода в образце *porSi*–In от ранее изученных низкоомных нанокompозитов на основе ПДМ (например, [1–3]), в которых наблюдается металлический температурный ход, а при $T < 6\text{ К}$, реализуется переход в сверхпроводящее состояние, параметры которого определяются топологией и размерами металла в композите.

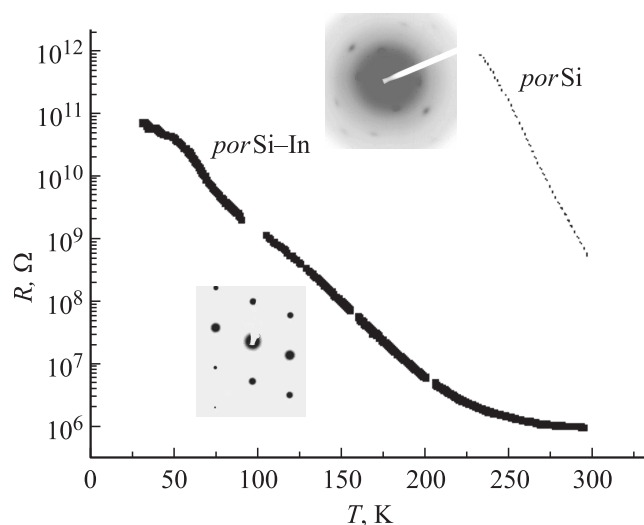


Рис. 2. Температурная зависимость электрического сопротивления образца нанокompозита *porSi-In*. Пунктиром показана $R(T)$ для нанопористого Si, не заполненного In (данные взяты из работы [8]). На вставках около соответствующих кривых показаны микроэлектроннограммы, демонстрирующие различие стабильности свойств *porSi-In* и *porSi*.

На рис. 3 представлены ВАХ слоев *porSi-In* в магнитном поле, характерные для низких температур. Вид этих зависимостей схож с ВАХ для нанопористого Si, не заполненного индием [8]. На основе приведенных данных построена магнитополевая зависимость электросопротивления, показанная на вставке к рис. 3. Важной особенностью результатов, полученных при низких температурах, является наблюдаемое в образцах *porSi-In* положительное магнетосопротивление (ПМС), практически линейное по магнитному полю. Отметим, что ПМС — особенность, связанная именно с композитным материалом *porSi-In*. Однако в отличие от нанокompозитов асбест-In, опал-In [1] в данном случае имеется относительно высокое сопротивление в отсутствие магнитного поля $R_0 = R(H = 0) \sim 10^{11} \Omega$ и не наблюдается насыщения сопротивления в магнитном поле. Полученные результаты схожи (на первый взгляд) с данными работы [9], в которой в InN наблюдалось ли-

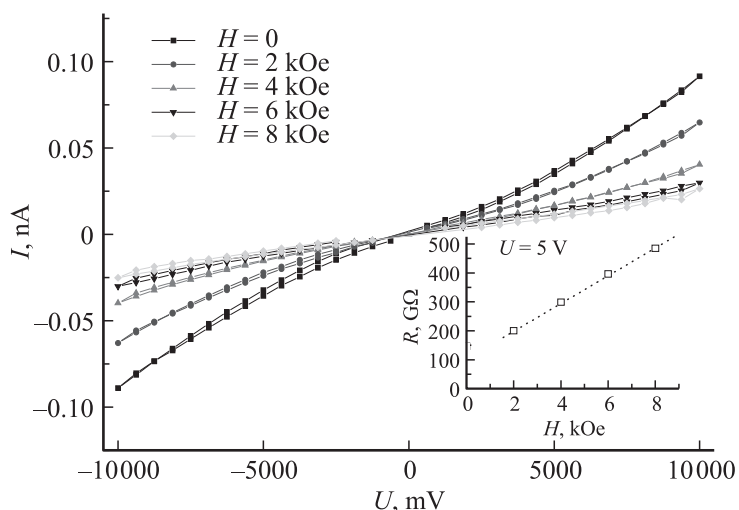


Рис. 3. Вольт-амперные характеристики слоев *porSi-In* в магнитном поле при $T = 1.4$ К. На вставке показана зависимость сопротивления от магнитного поля, построенная по данным ВАХ.

нейное по магнитному полю ПМС (максимальное $(R - R_0)/R_0 \approx 600\%$ в поле напряженностью $H = 25$ Т при 4.2 К), обусловленное наличием несверхпроводящих нитей In, однако в представленной работе влияние магнитного поля на сопротивление образцов наблюдалось только при гелиевых температурах.

В нанопористом кремнии сопротивление при уменьшении температуры экспоненциально возрастает, так что при низких температурах образцы являются диэлектриками. В исследованных образцах *porSi-In* нет сплошного пути для тока через индий по сравнению с нанокompозитами опал-In, асбест-In (где наличие сплошного пути для тока подтверждается сверхпроводимостью). На это указывает отсутствие нулевого сопротивления при температурах $1.4 < T < 4.2$ К. Учитывая малый поперечный размер пор (≈ 5 нм) и малые промежутки между ними (того же порядка или менее), проводимость при низких температурах может осуществляться путем туннелирования носителей заряда между соседними гранулами индия при слабом перекрытии их волновых

функций (например, через прослойки аморфной составляющей стенок пор).

Как известно, в нанокompозитных материалах на основе упомянутых выше диэлектрических матриц с введенным в них индием наблюдается ПМС, связанное с разрушением СП-состояния образца. При этом верхняя граница температурного диапазона, в котором наблюдается ПМС, может достигать 6.5 К [10] вследствие размерного эффекта, т.е. увеличения критической температуры СП-перехода при уменьшении размеров СП частиц. По-видимому, и в наших нанокompозитах *porSi*–In именно наночастицы In ответственны за изменение сопротивления в магнитном поле. При введении магнитного поля в образец некоторые частицы In переходят в нормальное состояние. При этом вклад In гранул в общую проводимость образца падает.

Хорошо известно, что In, введенный в полости искусственного опала или в полости опалоподобных слоев, частично выходит из них, образуя на поверхности образца капли или тонкие нити, видимые невооруженным глазом. Отметим, что в случае композита *porSi*–In ничего подобного не проявилось в течение всего периода наблюдений. Сопротивление образца, измеренное через 15 месяцев, имело практически ту же величину. На микроэлектроннограммах (МКД), полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа в работе [11] для *porSi* после полугода его хранения на открытом воздухе (когда намеренно ничего не предпринималось для устранения деградации), видно, что рефлексы от нанокристаллов кремния в *porSi* имеют форму дужек, что свидетельствует об их некоторой разориентации. На МКД видно также диффузное гало, обусловленное частичной аморфизацией *porSi* как результата его старения (рис. 2, верхняя вставка). Напротив, для образцов *porSi*–In после 15 месяцев их хранения на открытом воздухе (рис. 2, нижняя вставка) ни изменений ориентации нанокристаллитов Si, ни аморфизации не наблюдается: рефлексы после 15 месяцев хранения остались точечными, гало отсутствует. По-видимому, причиной подобного поведения является лучшая адгезия индия к пористому кремнию, по сравнению с SiO₂, что может влиять на прочность нанокompозита и его способность сохранять свои свойства в течение длительного времени.

Таким образом, в данной работе получен новый стабильный во времени нанокompозитный материал на основе In и пористого кремния. Как и следовало ожидать, в нанокompозитных *porSi*–In существенную роль

в проводимости играет проводящая матрица (пористый Si) в отличие от низкоомных наноконкомпозитов на основе In и диэлектрических матриц асбест–In, опал–In, опалоподобные слои–In). ПМС, наблюдающееся в образцах *por*Si–In при гелиевых температурах, связано с разрушением СП-состояния частиц In.

Авторы благодарны Р.В. Парфеньеву и Ю.А. Кумзерову за полезное обсуждение.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы президиума РАН „Квантовая физика конденсированных сред“.

Список литературы

- [1] Парфеньев Р.В., Шамиур Д.В., Романов С.Г., Волков М.П., Черняев А.В., Михайлин Н.Ю., Фокин А.В. // XXXV Совещание по физике низких температур. Черногловка, 29 сентября–2 октября 2009 г. С. 331.
- [2] Шамиур Д.В., Черняев А.В., Фокин А.В., Романов С.Г. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 11. С. 1927–1936.
- [3] Кумзеров Ю.А., Парфеньев Р.В., Черняев А.В., Шамиур Д.В., Фокин А.В., Lashkul A., Laiho R.A. // XXXV Совещание по физике низких температур. Черногловка, 29 сентября–2 октября 2009 г. С. 293.
- [4] Кашкаров В.М., Леньшин А.С., Агапов Б.Л., Турищев С.Ю., Домашевская Э.П. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 17. С. 89–96.
- [5] Антропов И.М., Демидович Г.Б., Козлов С.Н. // Письма в ЖТФ. 2011. Т. 37. В. 5. С. 43.
- [6] Ганьшина Е.А., Кочнева М.Ю., Подгорный Д.А., Демидович Г.Б., Козлов С.Н. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 7. С. 1333–1337.
- [7] Roberts B.W. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1976. V. 5. P. 581.
- [8] Калмыков А.Е., Соколов В.И., Сорокин Л.М., Черняев А.В. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 24. С. 61–68.
- [9] Komissarova T.A., Shakhov M.A., Jmerik V.N., Parfeniev R.V., Paturi P., Wang X., Yoshikawa A., Ivanov S.V. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 245 204.
- [10] Kumzerov Yu.A., Vakrushev S. // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. American Scientific Publishers / Ed. by H.S. Nalwa. 2004. V. VII. P. 811.
- [11] Ратников В.В., Сорокин Л.М., Соколов В.И., Калмыков А.Е. // 2009. ФТТ. Т. 51. В. 12. С. 2289–2295.