

12,13

Температурные зависимости транспортных свойств пленок, объемных образцов нанокристаллов и монокристаллов триселенида ниобия

© А.И. Романенко^{1,2}, В.Е. Федоров^{1,3}, С.Б. Артемкина^{1,3}, О.Б. Аникеева¹, П.А. Полтарак^{1,3}

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

² Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

³ Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

E-mail: air@niic.nsc.ru

(Поступила в Редакцию 12 марта 2015 г.)

Исследованы температурные зависимости транспортных свойств объемных образцов нанокристаллов триселенида ниобия (NbSe_3) и пленок, полученных из его коллоидных дисперсий. Проведено сравнение полученных результатов с данными для монокристалла NbSe_3 . Для объемных образцов нанокристаллов обнаружены изменения положений максимумов электросопротивления $\rho(T)$ при 145 и 59 К, связанных с волнами зарядовой плотности (ВЗП), на величину ~ 1 К по сравнению с наблюдаемыми для монокристаллов NbSe_3 . В пленочных образцах основной вклад в удельное электросопротивление $\rho(T)$ вносит сопротивление контактов между нанокристаллами, температурная зависимость которого описывается моделью электропроводности, вызванной флуктуациями. В окрестности температур 145 и 59 К наблюдаются вклады в $\sigma(T) = 1/\rho(T)$ ВЗП на уровне 10%. Однако в отличие от объемных образцов нанокристаллов в пленках эти пики не только смещаются вниз по температуре, но и уширяются примерно в 2 раза. Наблюдаемые изменения связаны с уменьшением поперечных размеров нанокристаллитов в пленках до величин, меньших длины фазовой когерентности ВЗП ($\sim 1 \mu\text{m}$).

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00674).

1. Введение

Уменьшение размеров отдельных электропроводящих наночастиц приводит к увеличению вклада поверхностных атомов наночастицы в электронный транспорт, изменению зонной структуры наночастиц и понижению размерности движения носителей тока [1–3]. В триселениде ниобия (NbSe_3) уменьшение поперечных размеров до величин, меньших длин фазовой когерентности волн зарядовой плотности (ВЗП) ($\sim 1 \mu\text{m}$), ведет к изменению электронного транспорта и размытию пайерлсовских переходов в состоянии с ВЗП [1]. В данной работе проведено исследование изменения электронных транспортных свойств нанокристаллов NbSe_3 в случае, когда становятся существенными не только размеры нанокристаллов, но и взаимодействие между ними.

При высокотемпературном синтезе триселенид ниобия обычно кристаллизуется в виде очень тонких нитей с поперечным сечением менее микрометра [4]. Для различных приложений часто требуются массивные образцы или тонкие пленки. Но при переходе от отдельных наночастиц к массивам поликристаллов из этих наночастиц протекание тока в объемном образце будет осуществляться как внутри наночастиц, так и через контакты между ними. Это приводит к до-

полнительному изменению электронных транспортных свойств массивных образцов, состоящих из большого числа наночастиц. Кроме того, в большинстве наноразмерных электропроводящих частиц на поверхности образуется плохо проводящий слой. Во многих случаях в массивах таких наночастиц электропроводность определяется в основном контактным сопротивлением. Экспериментально установлено, что электронные транспортные свойства (электропроводность, вольт-амперные характеристики, магнетосопротивление и др.) материалов существенно изменяются при уменьшении их размеров до нанометровых [1–3, 5–7]. Наши исследования свойств электропроводящих углеродных наночастиц с характерными размерами порядка нескольких нанометров в различных диэлектрических матрицах продемонстрировали изменение не только электропроводности, но и механизмов электронного транспорта [8–10]. На примере многочисленных систем было установлено, что в поликристаллических материалах с большим контактным сопротивлением проводимость осуществляется посредством туннелирования носителей тока между кристаллитами, разделенными плохо проводящими барьерами (контактами между кристаллитами) [11, 12]. Если размеры кристаллических островков достаточно большие, температурная зависимость проводимости $\sigma(T)$ описывается флуктуационной моделью туннелиро-

вания — туннельной проводимостью, вызванной флуктуациями (FIT) [13],

$$\sigma(T) = \sigma_1 \exp[-T_i/(T + T_s)], \quad (1)$$

где температура T_i соответствует энергии, необходимой для перехода электрона между металлическими кристаллитами (фактически такой переход связан с преодолением энергетической щели $E_g \sim k_B T_i$); T_s — температура, ниже которой проводимость выходит на насыщение. Разделение вкладов электропроводности контактов между кристаллитами и внутри материала представляет собой непростую экспериментальную задачу. Удобным объектом для разделения подобных вкладов оказались образцы триселенида ниобия, который обладает металлической проводимостью. Дело в том, что в результате измерений на монокристаллах NbSe_3 выявлены две ярко выраженные аномалии электросопротивления, связанные с пайерлсовскими переходами в состоянии с ВЗП при $T_{p1} = 145$ К и $T_{p2} = 59$ К, положение которых удобно определять по максимуму (минимуму) производной электропроводности (электросопротивления) [14]. Наличие этих аномалий позволило нам выделить часть электропроводности, связанную с протеканием тока внутри нанокристаллита в пленках.

2. Синтез, характеристика и методика измерений электропроводности монокристаллов, объемных образцов поликристаллов и тонких пленок NbSe_3

Синтез NbSe_3 проводился высокотемпературным ампульным методом, описанным в [15]. Порошки ниобия и селена высокой чистоты в соотношении $\text{Nb}:\text{Se} = 1:3.1$ помещали в кварцевую ампулу, ампулу откачивали до остаточного давления 10^{-2} Торр и запаивали. Ампула нагревалась до 400°C за 24 h; далее температура увеличивалась до 700°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{min}$. Ампулу выдерживали при этой температуре в течение 7 дней, затем ее охлаждали до комнатной температуры в течение 40 h. Продукт реакции представлял собой хорошо окристаллизованный спек, состоящий из тонких длинных волокон. Ампулу вскрывали и продукты нагревали в условиях динамического вакуума при 350°C для удаления избытка селена. Монокристаллы NbSe_3 в виде тонких длинных волокон извлекались из ампулы вручную и использовались для дальнейших измерений. Из плотного кристаллического спека NbSe_3 изготавливались бруски для измерения электропроводности объемных образцов нанокристаллов.

Тонкие пленки NbSe_3 получались путем фильтрования коллоидной дисперсии NbSe_3 в ацетонитриле, как это описано в [16]. Коллоидная дисперсия NbSe_3 в ацетонитриле приготавливалась следующим образом: 0.5 g кристаллического NbSe_3 в 250 ml очищенного ацетонитрила

подвергалось воздействию ультразвука в ультразвуковой ванне (120 W, 37 kHz) в течение 36 h (с интервалами по 12 h). Далее осуществлялось центрифугирование в течение 30 min со скоростью 2000 min^{-1} . Полученная розово-серая коллоидная дисперсия достаточно устойчивая, содержание наночастиц NbSe_3 около 10^{-3} mol/l . После центрифугирования коллоидную дисперсию NbSe_3 в ацетонитриле фильтровали через мембранный фильтр Whatman anodisc с размером пор $0.02 \mu\text{m}$, промывали чистым ацетонитрилом. Полученную пленку на мембране выдерживали в сушильном шкафу при 80°C в течение 2 h.

Порошковые дифрактограммы пленочного и кристаллического образцов совпадают и индицируются в моноклинной пространственной группе $P21/m$ (рис. 1).

Поперечные размеры нанокристаллов NbSe_3 в полученной пленке были измерены с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и находились в интервале 20–200 nm (рис. 2).

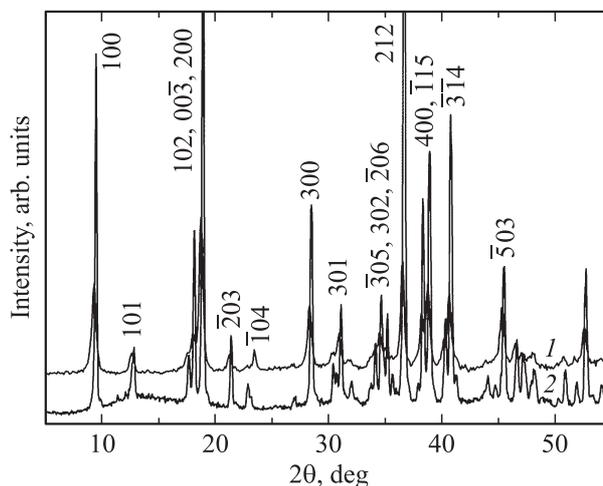


Рис. 1. Порошковые дифрактограммы пленки, полученной из коллоидной дисперсии NbSe_3 в ацетонитриле (1), и кристаллического образца, полученного в результате ампульного синтеза (2). Использован расчет порошковой дифрактограммы по CSD#76579.

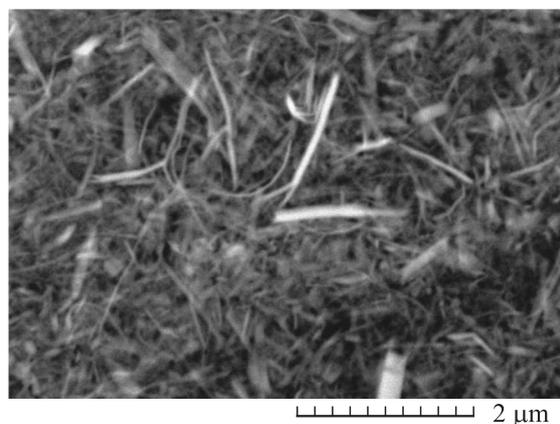


Рис. 2. Изображение СЭМ пленки NbSe_3 , полученной из ацетонитрильной коллоидной дисперсии.

Температурные зависимости электросопротивления $\rho(T)$ образцов измерялись четырехконтактным методом в интервале температур 4.2–300 К. Образцы размером $1 \times 1 \times 5$ мм вырезались из спека нанокристаллов NbSe₃, а образцы размером $1 \times 0.001 \times 5$ мм — из тонких пленок NbSe₃. Размеры монокристаллов NbSe₃ составляли $0.003 \times 0.003 \times 3.5$ мм. Электрические контакты к образцам создавались с помощью серебряной пасты.

3. Температурная зависимость электросопротивления

Исследования температурной зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ на объемных образцах нанокристаллов NbSe₃ (рис. 3) показали, что образцы в спеке нанокристаллов сохраняют металлические свойства, причем положение аномалий, определенных по минимуму производной $\Delta\rho(T)/\Delta T$ (рис. 4), по температуре ниже, чем для монокристаллических образцов (140.6 и 55.7 К для монокристалла, 138.6 и 54.8 К для нанокристаллов). Относительная величина аномалий (отношение электросопротивления в максимуме к минимальному перед максимумом) немного больше у нанокристаллов (1.19 и 1.79 для монокристалла, 1.21 и 1.83 для нанокристаллов, рис. 3). А величина отношения электросопротивления при комнатной температуре к электросопротивлению при температуре жидкого гелия 4.2 К меньше у нанокристаллов (15 для нанокристаллов и 21 для монокристалла), что вполне ожидаемо, поскольку нанокристаллы более дефектны и в них больше вклад рассеяния электронов проводимости на дефектах. Линейность температурной зависимости электросопротивления выше 150 К вплоть до 250 К как для монокристаллов, так и для нанокристаллов связана, по-видимому, с избыточной плотностью состояний из-за флуктуаций ВЗП, которые распространяются вплоть до 250 К [17,18]. Угол наклона кривых $\rho(T)$ выше 150 К у объемных образцов нанокристаллов меньше на 7%, чем у монокристалла, что указывает на незначительное изменение концентрации носителей тока n в нанокристаллическом образце по сравнению с монокристаллом, в котором $n = 6.0 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для дырок и $1.09 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для электронов [19]. Уменьшение угла наклона в образце нанокристаллов может быть связано и со снижением вклада флуктуаций ВЗП в полную электропроводность. Полученные результаты указывают на незначительный вклад контактного сопротивления между нанокристаллами в образце по сравнению с электросопротивлением вдоль квазиодномерных нанокристаллов NbSe₃, где как раз и реализуется вклад ВЗП, приводящей к аномалиям при $T_{p1} = 145$ К и $T_{p2} = 59$ К [19]. Смещение пиков аномалий связано с уменьшением поперечного сечения нитей NbSe₃ в объемных образцах нанокристаллов до нанометрового размера. Удельное сопротивление объемных образцов нанокристаллов примерно в 8 раз выше, чем у монокристалла. Этот результат связан с тем, что в образце

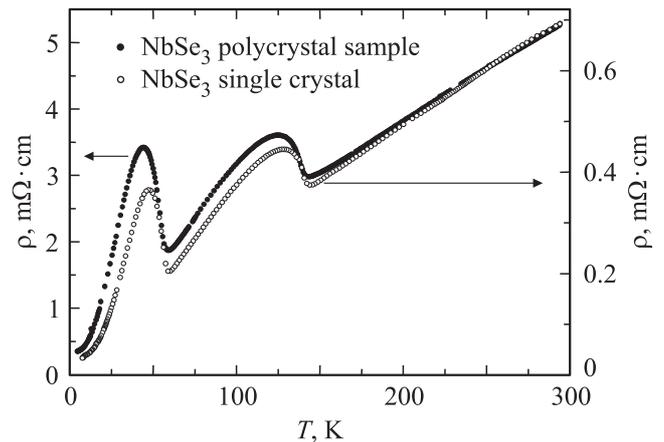


Рис. 3. Температурная зависимость удельного электросопротивления $\rho(T)$ монокристалла (светлые точки) и прессованного образца (темные точки) NbSe₃.

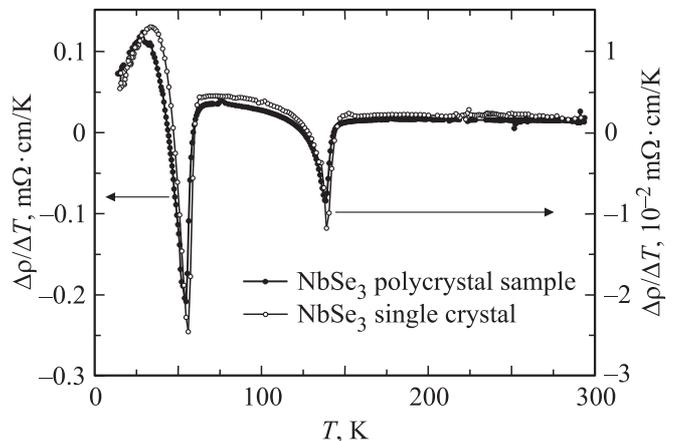


Рис. 4. Производная по температуре $\Delta\rho(T)/\Delta T$ удельного электросопротивления ρ монокристалла (светлые точки) и прессованного образца (темные точки) NbSe₃.

из спека нанокристаллов линии тока вдоль них являются сильно запутанными, поскольку нанокристаллы образуют пучок с различной ориентацией изогнутых нанокристаллов.

На рис. 5 и 6 приведены данные по температурной зависимости электропроводности $\sigma(T)$ пленки NbSe₃ и электросопротивления $\rho(T)$ монокристалла. На рис. 6 сплошными линиями показана зависимость, рассчитанная по формуле (1) со значениями параметров $T_i = 127$ К при $T > 150$ К (FIT 1) и $T_i = 129$ К в интервале $58 < T < 115$ К (FIT 2); $T_s = 37$ К. Из рис. 6 видно, что между аномалиями температурная зависимость электропроводности описывается туннельной проводимостью, вызванной флуктуациями, причем величина энергетической щели $E_g \sim k_B T_i \sim 0.01$ eV. Из оценки величины аномалий, характерных для триселенида ниобия, можно сделать вывод, что примерно 10% вклада в электропроводность пленочного материала обеспечивается проводимостью нанокристаллитов NbSe₃. Для

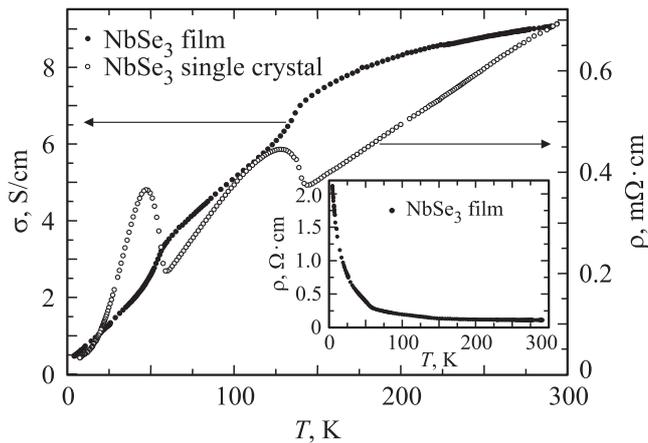


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ пленки NbSe_3 и удельного электросопротивления $\rho(T)$ монокристалла NbSe_3 . На вставке показана температурная зависимость удельного электросопротивления $\rho(T)$ пленки NbSe_3 .

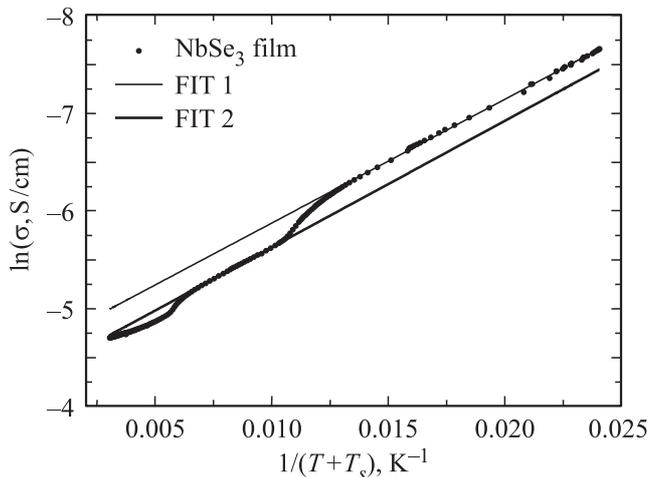


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T)$ пленки NbSe_3 в координатах зависимости (1): $\ln \sigma - 1/(T + T_s)$.

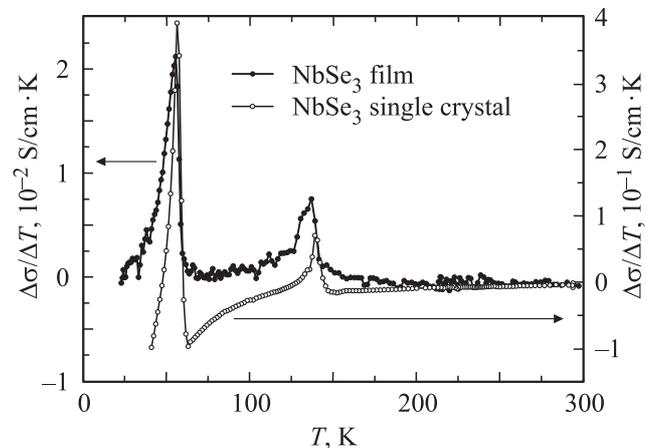


Рис. 7. Производная по температуре $\Delta\sigma(T)/\Delta T$ удельной электропроводности σ монокристалла (светлые точки) и пленки (темные точки) NbSe_3 .

пленок, так же как и для объемных образцов нанокристаллов, наблюдается смещение вниз по температуре максимума производной $\Delta\sigma(T)/\Delta T$ аномалий при T_{p1} и T_{p2} (140.6 и 56.2 К для кристалла, 137.3 и 55.8 К для пленки, рис. 7). Кроме того, в пленках, состоящих из нанокристаллитов меньшего размера, чем в спеке NbSe_3 , наблюдается уширение пиков примерно в 2 раза. Уширение пиков связано с уменьшением размеров нанокристаллов в пленке до размеров, меньших длины фазовой когерентности ВЗП ($\sim 1 \mu\text{m}$), что приводит к флуктуационному размытию фазовых переходов при 140 и 55 К [1,2].

4. Заключение

Исследованы температурные зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ синтезированных пленок и объемных образцов нанокристаллов слоистого халькогенита NbSe_3 . Проведено сравнение с данными для монокристалла NbSe_3 . Обнаружено, что зависимости $\rho(T)$ для объемных образцов нанокристаллов практически совпадают по форме с $\rho(T)$ для монокристалла, что указывает на малый вклад в $\rho(T)$ контактов между кристаллитами по сравнению с сопротивлением самих нанокристаллитов. Однако удельное сопротивление объемных образцов нанокристаллов почти на порядок больше, чем у монокристалла. Это связано с тем, что нанокристаллы в образце не ориентированы, и линии протекания тока в них произвольны (вплоть до противоположных направлений на отдельных участках изогнутых нанокристаллов). Кроме того, в случае объемных образцов нанокристаллов обнаружены изменения положений максимумов электросопротивления, связанных с волнами зарядовой плотности при T_{p1} и T_{p2} . В пленках основной вклад в $\rho(T)$ вносит сопротивление контактов между нанокристаллами. Температурная зависимость электропроводности $\sigma(T) = 1/\rho(T)$ пленок описывается моделью электропроводности, вызванной флуктуациями. Величина энергетической щели $E_g \sim k_B T_i \sim 0.01 \text{ eV}$. В окрестности температур 145 и 59 К наблюдаются вклады в $\sigma(T)$ от ВЗП на уровне 10%. Но в отличие от объемных образцов нанокристаллов эти пики не только смещаются вниз по температуре на величину $\sim 1 \text{ K}$, но и уширяются примерно в 2 раза. Наблюдаемые изменения связаны с уменьшением поперечных размеров нанокристаллитов в пленках (20–200 нм) до величин, меньших длины фазовой когерентности ВЗП ($\sim 1 \mu\text{m}$).

Список литературы

- [1] С.В. Зайцев-Зотов, В.Я. Покровский, П. Монсо. Письма в ЖЭТФ **73**, 29 (2001).
- [2] Y.S. Hor, Z.L. Xiao, U. Welp, Y. Ito, J.F. Mitchell, R.E. Cook, W.K. Kwok, G.W. Crabtree. Nano Lett. **5**, 397 (2005).
- [3] A.A. Stabile, L. Whittaker, T.L. Wu, P.M. Marley, S. Banerjee, G. Sambandamurthy. Nanotechnology **22**, 485 201 (2011).
- [4] P. Monceau. Adv. Mater. **61**, 325 (2012).

- [5] A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, V.L. Kuznetsov, A.N. Obrastsov, A.P. Volkov, A.V. Garshev. *Solid State Commun.* **137**, 625 (2006).
- [6] A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, T.I. Buryakov, E.N. Tkachev, K.R. Zhdanov, V.L. Kuznetsov, I.N. Mazov, A.N. Usoltseva. *Phys. Status Solidi B* **246**, 2641 (2009).
- [7] J. Chen, G. Zhang, B. Li. *Nano Lett.* **12**, 2826 (2012).
- [8] A.I. Romanenko, O.B. Anikeeva, T.I. Buryakov, E.N. Tkachev, K.R. Zhdanov, V.L. Kuznetsov, I.N. Mazov, A.N. Usoltseva, A.V. Ischenko. *Diamond Related Mater.* **19**, 964 (2010).
- [9] I.N. Mazov, V.L. Kuznetsov, S.I. Moseenkov, A.V. Ishchenko, N.A. Rudina, A.I. Romanenko, T.I. Buryakov, O.B. Anikeeva, J. Macutkevici, D. Seliuta, G. Valusis, J. Banys. *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **3**, 18 (2011).
- [10] J. Macutkevich, R. Adomavicius, A. Krotkus, J. Banys, V. Kuznetsov, S. Moseenkov, A. Romanenko, O. Shenderova. *J. Appl. Phys.* **111**, 103 701 (2012).
- [11] Y. Zhao, W. Li. *Thin Solid Films* **519**, 7987 (2011).
- [12] А.И. Романенко, Д.Н. Дыбцев, В.П. Федин, С.Б. Алиев, К.М. Лимаев. *Письма в ЖЭТФ* **101**, 59 (2015).
- [13] P. Sheng. *Phys. Rev. B* **21**, 2180 (1980).
- [14] P. Monceau, N.P. Ong, A.M. Portis, A. Meerschaut, J. Rouxel. *Phys. Rev. Lett.* **37**, 602 (1976).
- [15] V.E. Fedorov, S.B. Artemkina, N.G. Naumov, E.D. Grayfer, Y.V. Mironov, A.I. Bulavchenko, V.I. Zaikovskii, A.I. Komonov, I.V. Antonova, M.V. Medvedev. *J. Mater. Chem. C* **2**, 5479 (2014).
- [16] S.B. Artemkina, T.Y. Podlipskaya, A.I. Bulavchenko, A.I. Komonov, Y.V. Mironov, V.E. Fedorov. *Colloid. Surf. A* **461**, 30 (2014).
- [17] J.P. Pouget, R. Moret, A. Meerschaut, L. Guemas, J. Rouxel. *J. de Phys. C3* **44**, 1729 (1983).
- [18] Ю.И. Латышев, А.П. Орлов. *Письма в ЖЭТФ* **94**, 517 (2011).
- [19] N.P. Ong. *Phys. Rev. B* **18**, 5272 (1978).