

01,12

Транспортные явления в металлических нанокompозитах

© А.И. Дмитриев, Г.В. Лашкарев, М.В. Радченко

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,
Киев, Украина

E-mail: dmitr@ipms.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 29 августа 2012 г.)

Ферромагнитные нанокompозиты являются частным случаем металлических композитов и представляют практический интерес для спинтроники. Исследованы температурные зависимости удельного сопротивления $\rho(T)$ и термоэдс $\alpha(T)$ ферромагнитных нанокompозитов состава $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ($36.6 \leq x \leq 52.5$ at.%) вблизи порога перколяции ($x_p \approx 43.3$ at.%) в интервале температур 77–300 К. Размеры наночастиц Co в диаметре не превышали 25 nm. Наблюдались особенности на зависимостях $\alpha(T)$ в виде излома при $T_b \approx 170$ К. Анализ структурной и электрической схем, а также энергетических диаграмм каналов протекания электронов показал, что в наночастицах Co возникает только диффузионная термоэдс, при которой $\alpha(T)$ — линейная функция. Не обнаружено механизмов термоэдс, обусловленных наноразмерами частиц Co или туннелированием электронов между ними. Излом линейной зависимости $\alpha(T)$ объясняется существованием оксидной оболочки наночастиц Co. Предполагается, что температурные зависимости энергетических барьеров оксидных оболочек наночастиц металлов (в том числе и ферромагнитных) в содержащих кислород диэлектрических матрицах определяют особенности зависимостей $\alpha(T)$ и $\rho(T)$ таких нанокompозитов.

Работа выполнена при частичном финансировании в рамках программы НАН Украины „Наносистемы, наночастицы, нанотехнологии“ (проект П-13-10(Н)).

1. Введение

Металлический нанокompозит (МНК) представляет собой диэлектрическую матрицу, в которой распределены наночастицы (НЧ) металла. В 70-х годах прошлого века металлические композиты были известны как толстые пленки. Такие композиты толщиной в несколько десятков микрометров применялись для изготовления пассивных элементов (резисторов, конденсаторов, проводников и контактов) в гибридных толстопленочных микросхемах, а также проводниковых и изолирующих слоев в некоторых типах многоуровневых коммутационных микросборок [1]. В основе толстопленочной технологии лежит использование дешевых и высокопроизводительных процессов, требующих небольших одновременных затрат на подготовку производства, благодаря чему она оказывается экономически целесообразной и в условиях мелкосерийного производства. Использование НЧ металла позволило применить МНК в СВЧ-микрoэлектронике [2]. Для создания активных элементов газовых сенсоров [3,4] и тензорезисторов [5] применяют НЧ оксидов и полупроводников.

Для практического перспективного применения в спинтронике актуальны ферромагнитные нанокompозиты (ФМНК), которые представляют собой частный случай металлических нанокompозитов. ФМНК являются альтернативой разбавленным магнитным полупроводникам. Однако инкорпорация магнитных ионов с необходимой концентрацией в немагнитную полупроводниковую матрицу неизбежно приводит к формированию неоднородного материала со своеобразными свойствами, которые препятствуют его применению в спинтронике [6].

По сравнению с разбавленными магнитными полупроводниками достоинства ФМНК являются контролируемые содержание, форма и размер наночастиц НЧ в матрице, прогнозируемая магнитная (суперпарамагнитная или ферромагнитная) структура со стабильными свойствами, возможность управления порогом перколяции, низкая проводимость за счет туннельного и прыжкового механизмов переноса заряда, отрицательное магнитосопротивление за счет спин-зависимого туннелирования между НЧ в магнитных полях > 0.05 Т, большое положительное спин-зависимое магнитосопротивление в магнитных полях ≤ 0.05 Т.

Практический интерес представляют кобальтсодержащие ФМНК, температура Кюри (T_c) которых превышает величину 350 К (для кобальта $T_c = 1393$ К). По данным наших исследований в пленках ФМНК состава $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ $T_c > 250$ К [7], что и определило выбор объекта исследований.

Обзор свойств ФМНК на основе кобальтсодержащих НЧ представлен в [8], где однако, отсутствуют сведения о свойствах ФМНК состава Co–Al–O. В обзоре [9] содержатся обширные сведения (416 ссылок) о свойствах магнитных НЧ, но результаты исследований термоэдс отсутствуют. Вероятно, первой публикацией по этому вопросу была работа [10], в которой изучалось поведение термоэдс ФМНК состава Co–Al–O вблизи порога перколяции. Найдено, что величина термоэдс почти в 2.5 раза меньше, чем для пленок Co, и линейно зависит от температуры в диапазоне 4.2–300 К. Эти результаты стали основанием для предположения о том, что природа термоэдс в ФМНК Co–Al–O связана с туннельным типом проводимости [11]. В работе показано,

что термоэдс мала и приблизительно линейно зависит от температуры.

В [12] исследованы концентрационные и температурные зависимости термоэдс $\alpha(T)$ композитов с наночастицами Co в диэлектрической матрице Al_2O_3 . Образцы были получены методом ионно-лучевого распыления составной мишени металл-диэлектрик ионами аргона на ситалловые подложки и представляли собой пленки толщиной 5–10 μm . Содержание Co составляло $x = 54–75$ at.%, область порога перколяции указана в пределах $x_p \approx 56–65$ at.%. При $T \leq 205$ К для составов с $x < x_p$ термоэдс $\alpha(T) \approx \text{const}$. При $T > 205$ К наблюдается плавное возрастание термоэдс со скоростью, достигающей $\frac{d\alpha}{dT} \approx 0.12 \mu V \cdot K^{-2}$. В [12] предполагают, что такая особенность связана со сменой механизма проводимости. Отмечается, что асимптотика температурных зависимостей не приводит к значениям $\alpha(T \rightarrow 0) = 0$, что свидетельствует о возникновении дополнительных факторов рассеяния носителей тока при $T < 77$ К.

Большинство важных для практического применения физических свойств (магнитных, электрических и др.) наблюдается в ФМНК с концентрацией металлической фазы вблизи порога перколяции, когда металлические наночастицы формируют проводящую структуру в диэлектрической матрице. Исследования транспортных явлений вблизи порога перколяции приоритетны, поскольку в ближайшей перспективе именно они смогут найти практическое применение, а термоэлектрический метод исследования эффективен при комплексном изучении свойств ФМНК. В настоящей работе представлен анализ транспорта явлений в ФМНК, основанный на изучении свойств проводящих каналов в диэлектрической матрице.

2. Характеристика образцов

Пленки ФМНК состава $Co_x(Al_2O_3)_{100-x}$ ($33.6 \leq x \leq 52.5$ at.%, $x_p = 43.3$ at.%) толщиной 1–5 μm , осажденные на поликоробовые подложки, были получены методом двухтигельного электронно-лучевого испарения (electron beam physical vapor deposition), который открывает широкие возможности для создания структур ФМНК с заданным содержанием магнитного компонента [6,13]. Для определения элементного состава конденсатов использовались рентгеноспектральный микроанализатор (приставка EDX к растровому электронному микроскопу SamScan 4D) и программа обработки результатов Inca-2000 (ошибка измерения не превышала $\pm 0.3\%$). Структура изучалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (JEM 2100 F). Исследования образца с содержанием Co 47.7 at.% показали, что кластеры Co имеют размеры 10–25 nm. По дифракционным кольцам был идентифицирован гексагональный тип решетки для НЧ Co. Матрица Al_2O_3 дает размытую электронограмму с малой интенсивностью изображения. Поэтому трудно определить состояние этой фазы [13].

Термоэлектрические свойства изучены в температурном интервале 77–300 К при градиенте температуры ~ 4 К. Использовался измерительный комплекс, созданный на базе мультиметра Keithley 2700/E с системой сбора данных. Контакты к образцам изготавливались с помощью серебряной электропроводящей пасты.

3. Результаты эксперимента и его обсуждение

Температурные зависимости термоэдс ФМНК $\alpha(T)$ исследованы нами на образцах с содержанием наночастиц Co 33.6–52.5 at.% и отличаются от полученных ранее другими авторами [10–12]. Прежде всего различия заключаются в технологиях осаждения пленок, что делает затруднительным сравнительный анализ. Результаты наших измерений приведены на рис. 1. Термоэдс имеет отрицательный знак, свидетельствующий о том, что носителями электрического тока являются электроны. На зависимостях $\alpha(T)$ ФМНК обнаружена особенность, которая заключается в наличии излома линейной зависимости $\alpha(T)$ в области $T_b \approx 170$ К (рис. 1). Величина T_b не зависит от концентрации Co и характера проводимости: прыжковый (33.6 at.% Co), туннельный вблизи порога перколяции (43.3 at.% Co), металлический (52.5 at.% Co). Это дает основание предполагать общую причину эффекта. Наблюдаемое изменение угла наклона можно было бы объяснить изменением механизма проводимости. Но результаты исследования температурных зависимостей удельного сопротивления $\rho(T)$ не подтверждают это предположение, смены механизма проводимости не обнаружено (рис. 2).

Для объяснения наблюдаемой особенности следует рассмотреть структуру проводящих каналов ФМНК. Проводимость в образцах ФМНК осуществляется по каналам, состоящим из цепочки НЧ металлического Co, энергетических барьеров оксидной оболочки Co (ЭБОО), а также энергетического барьера диэлектрической матрицы Al_2O_3 (ЭБДМ). Электрическую эквивалентную схему образца можно представить в виде последовательно соединенных сумм всех источников термоэдс (НЧ Co) ($\sum TP$, TP — thermoelectric power) и сопротивления образца, которое состоит из суммы всех сопротивлений энергетических барьеров R_b ($\sum R_b$). С учетом этого простейшая электрическая схема измерения термоэдс представлена на рис. 3. В соответствии законом Кирхгофа регистрируемая в эксперименте величина $TP - V$ — описывается выражением

$$V = V_{TP} - V_{R_b}, \quad (1)$$

где V_{TP} — суммарная эдс всех источников TP , V_{R_b} — падение напряжения на сопротивлении энергетических барьеров.

Поскольку ФМНК одновременно являются представителями металлических композитов, анализ (1) позволяет предполагать следующее.

1. Термоэдс металлического композита на основе диэлектрической матрицы и металлических частиц, в том числе и ферромагнитных НЧ, всегда будет меньше, чем термоэдс чистого металла в любой структурной модификации, за счет падения части термоэдс на сопротивлении барьеров [14].

2. Особенности температурной зависимости $\alpha(T)$ металлических композитов в диапазоне $77 > T > 300$ К

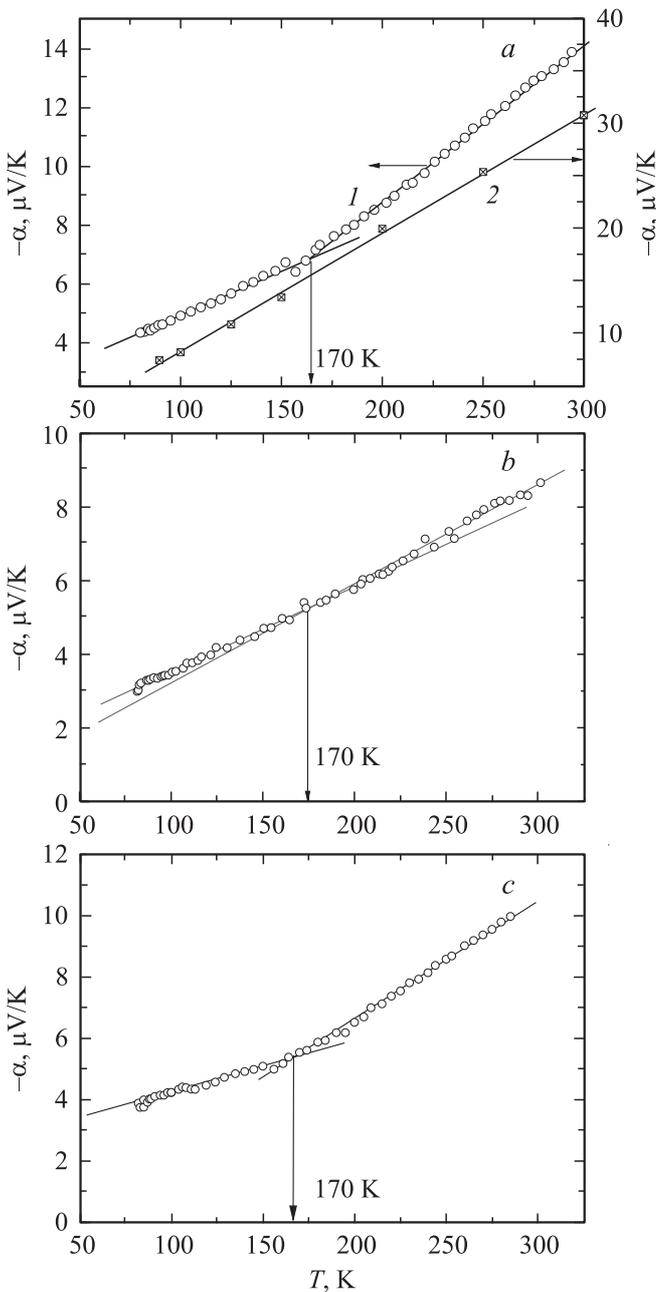


Рис. 1. Температурные зависимости термоэдс α ФМНК $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$. а) 1 — $x = 33.6$ at.%, 2 — пленка Co ($x = 100$ at.%) [10]; б) $x = 43.3$ at.%; в) $x = 52.5$ at.%.

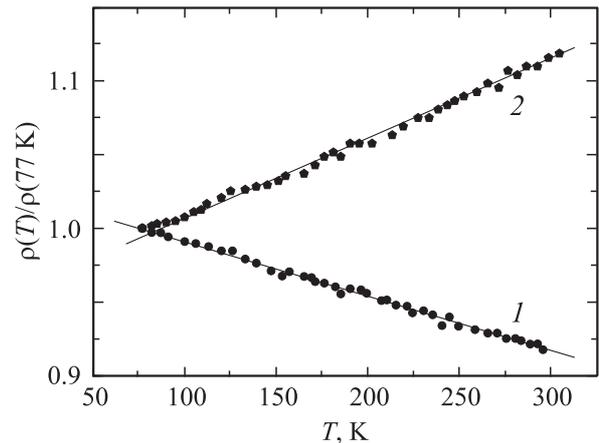


Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления ФМНК $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ [7]. $x = 33.6$ (1) и 52.5 at.% (2).

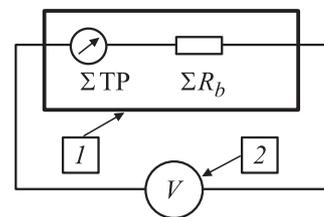


Рис. 3. Упрощенная электрическая схема измерения термоэдс. 1 — образец, 2 — регистрирующий прибор.

определяются свойствами сопротивления барьеров R_b , поскольку $\alpha(T)$ для металлических НЧ в этом температурном интервале, как правило, линейна и определяется диффузионной термоэдс.

Эти предположения подтверждаются результатами наших исследований. Действительно, $\alpha(T)$ пленки металлического Co линейна в диапазоне температур 4.2–300 К [10] и по величине слабо отличается от таковой для объемного поликристаллического Co [15] (рис. 1, а), что присуще диффузионной термоэдс. Поскольку источниками термоэдс в ФМНК являются НЧ металлического Co, можно предположить, что причиной термоэдс в них также является диффузионное рассеяние электронов, обуславливающее линейную зависимость $V_{\text{TP}}(T)$. В таком случае наблюдаемое отклонение зависимости $V(T)$ от линейности определяется особенностями поведения $V_{R_b}(T)$, т. е. температурной зависимостью R_b .

На рис. 4 представлены схема прохождения электрона по проводящему каналу композита (рис. 4, а) и энергетическая диаграмма этого канала (рис. 4, б). При $T < 170$ К элементами канала на схеме последовательно являются ЭБДМ, ЭБОО, проводящая НЧ Co, ЭБОО с последующим повторением перечисленных элементов. При $T \geq 170$ К вследствие температурного размытия уровня Ферми E_F на величину порядка $2kT_b = 30$ meV энергия электронов может превышать величину ЭБОО.

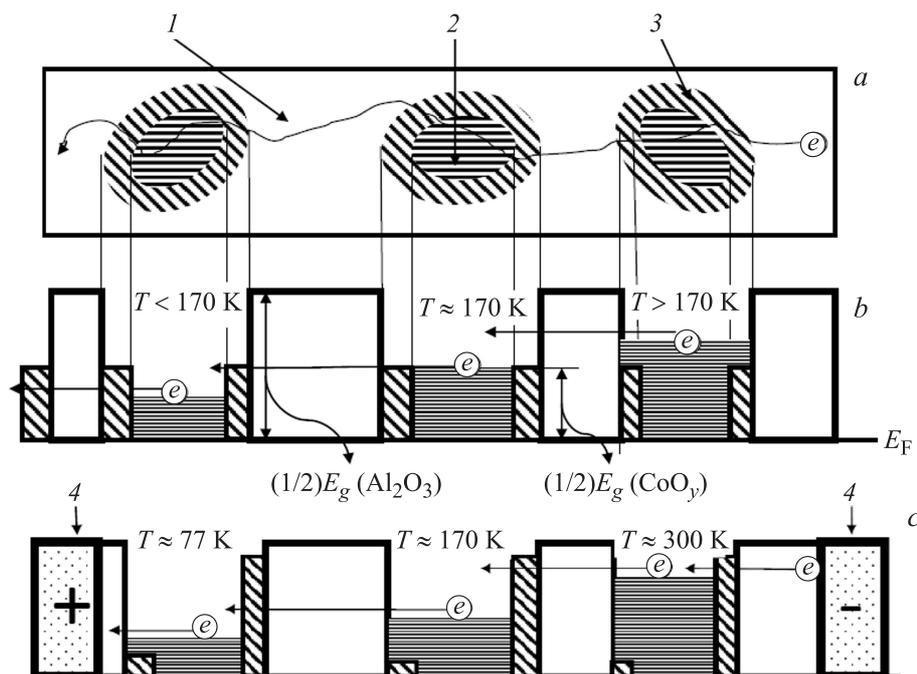


Рис. 4. Схема проводящего канала ФМНК $\text{Co}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ (a) и его энергетические диаграммы для различных температурных областей в режимах измерения термоэдс (b), а также удельного сопротивления (c). 1 — матрица Al_2O_3 , 2 — НЧ металлического Co, 3 — оксидная оболочка CoO_y , 4 — электрические контакты, e — электрон, перемещающийся через энергетические барьеры.

Таким образом, электрическое сопротивление проводящего канала при $T \leq 170$ K уменьшается. Такое изменение, согласно (1), должно приводить к излому линейной зависимости $\alpha(T)$ в области $T \approx 170$ K.

Почему зависимость $\rho(T)$ (рис. 2) не имеет особенностей в области $T \approx 170$ K?

Проводящий канал ФМНК представляет собой последовательную цепь гетероструктур, образованных ЭБОО и ЭБДМ. При измерении термоэдс величина V (возникающий на образце потенциал) при $T = 300$ K и градиенте температуры 4 K не превышал $\sim 60 \mu\text{V}$. Измерения $\rho(T)$ велись в режиме постоянного тока 10 mA, и величина V достигала ~ 1 V. Приложение к образцу потенциала ~ 1 V вызывает изменение энергетической схемы проводящего канала (рис. 4, b), который уже представляет собой чередование включенных в прямом и обратном направлениях гетеропереходов (рис. 4, c), поэтому полярность прикладываемого потенциала не влияет на результаты измерений. Можно предположить, что в пределах температур 77–300 K характеристики туннельных барьеров не изменяют скачкообразно сопротивление образца. Последнее определяет отсутствие особенностей на зависимости $\rho(T)$ в пределах температур 77–300 K.

4. Заключение

В ФМНК состава $\text{Co}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ ($33.6 \leq x \leq 52.5$ at.%, $x_p = 43.3$ at.%) в области перко-

ляции не обнаружено механизмов термоэдс, обусловленных наноразмерами частиц Co или туннелированием электронов между ними. Особенности температурных зависимостей транспортных явлений объяснены свойствами энергетических барьеров диэлектрической матрицы и оксидных оболочек НЧ кобальта.

Анализ результатов исследования транспортных явлений в ФМНК позволяет сделать обобщающие выводы. Термоэдс металлических композитов на основе диэлектрической матрицы и металлических частиц, в том числе металлических и ферромагнитных НЧ, всегда меньше, чем у металла в любой структурной модификации, за счет падения части термоэдс на сопротивлении энергетических барьеров таких композитов.

Особенности зависимости $\alpha(T)$ МНК обусловлены свойством сопротивления энергетических барьеров, поскольку $\alpha(T)$ для металлических НЧ, как правило, линейна при $77 > T > 300$ K и определяется диффузионной термоэдс.

Авторы благодарны Б.М. Рудю за полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] М.Л. Топфер. Микроэлектроника толстых пленок. Мир, М. (1973). 259 с.
- [2] В.Г. Красов, Г.Б. Петраускас, Ю.С. Чернозубов. Толсто-пленочная технология в СВЧ-микроэлектронике. Радио и связь, М. (1985). 168 с.

- [3] Н.П. Максимович, Д.Е. Дышель, Л.Э. Еремина, О.К. Каскевич, Г.И. Данюк. Журн. аналит. химии **45**, 1312 (1990).
- [4] D. Dyshel, L. Yeremina, E. Telnikov, B. Rud. Sensors Actuators B **35–36**, 244 (1996).
- [5] B. Rud, A. Gonchar, E. Telnikov. Sensor Electronics Microsystem Technol. *1*, 72 (2005).
- [6] Г.В. Лашкарев, В.И. Сичковский, М.В. Радченко, М.Э. Бугаева, В.И. Лазоренко, В. Кнофф, Т. Стори, Я.А. Стельмах, Л.А. Крушинская, Н.Н. Павлюк. XIX Урал. междунар. зим. шк. по физике полупроводников. Тез. докл. Екатеринбург (2012). С. 62–63.
- [7] M.V. Radchenko, G.V. Lashkarev, M.E. Bugaiova, V.I. Sichkovskiy, V.I. Lazorenko, Y.A. Stelmakh, L.A. Krushynskaya, W. Knoff, T. Story, S.P. Kolesnik, N.I. Danylenko. Phys. Status Solidi B **248**, 7 1619 (2011).
- [8] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров. Неорганические материалы **38**, 1287 (2002).
- [9] С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков. Успехи химии **74**, 6, 539 (2005).
- [10] H. Sato, Y. Kobayashi, K. Hashimoto, Y. Aoki, H. Sugawara, S. Mitani, H. Fujimori, S. Ohnuma. J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2193 (1998).
- [11] А. Грановский, Х. Саго, Ю. Айоки, А. Юрасов. ФТТ **44**, 2001 (2002).
- [12] В.А. Белоусов, А.В. Грановский, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников. ФТТ **49**, 1762 (2007).
- [13] Г.В. Лашкарев, М.В. Радченко, В.И. Лазоренко, М.Э. Бугаева, В.И. Сичковский, В.В. Асоцкий, Л.И. Петросян, Л.А. Крушинская, Я.А. Стельмах. Наноструктур. материаловедение **2**, 14 (2011).
- [14] Д.Е. Дышель, Б.М. Рудь, М.Д. Смолин. Порошковая металлургия **11**, 63 (1987).
- [15] И.С. Григорьев, Е.З. Мейлихов. Физические величины. Справочник. Энергоатомиздат, М. (1991). 1232 с.