

PACS numbers: 61.05.cp, 61.46.Hk, 72.25.Mk, 72.60.+g, 72.80.Tm, 73.40.-c, 81.07.Bc

Електропроводность плёночного композита NiCoCr–MoS₂

А. К. Федотов, Ю. А. Федотова*, Ю. В. Касюк*, А. В. Мазаник,
М. А. Андреев**, А. Н. Суворов**, А. П. Иванов**, М. Marszalek***

Белорусский государственный университет,
просп. Независимости, 4,
220030 Минск, Беларусь

*Национальный центр физики частиц и высоких энергий
Белорусского государственного университета,
ул. М. Богдановича, 153,
220040 Минск, Беларусь

**«Институт сварки и защитных покрытий»
государственного научного учреждения
«Институт порошковой металлургии» НАН Беларуси,
ул. Платонова, 12^б,
220071 Минск, Беларусь

***Institute of Nuclear Physics of Polish Academy of Science,
ul. Radzikowskiego, 152,
31-142 Krakow, Poland

Анализ температурных зависимостей электропроводности плёночного композита (Ni_{46,7}Cr₂₅Co₂₀Al₆Ta₂Y_{0,3})₇₀(MoS₂)₃₀ обнаружил одновременное сосуществование в нём металлического и активационного механизмов проводимости, что не является типичным для композита на металлической стороне перехода металл–диэлектрик. Подобное может быть обусловлено одновременным протеканием процессов электропереноса по частицам металлической фазы и туннелирования электронов через межгранулярные границы.

Аналіза температурних залежностей електропровідності плівкового композита (Ni_{46,7}Cr₂₅Co₂₀Al₆Ta₂Y_{0,3})₇₀(MoS₂)₃₀ виявила одночасну дію у ньому металевого та активаційного механізмів провідності, що не є типовим для композита на металевому боці переходу метал–діелектрик. Подібне може бути обумовленим одночасним перебігом процесів електроперенесення по частинках металевої фази і тунелювання електронів через міжгранулярні межі.

Temperature dependences of the electrical conductivity in film composite of

(Ni_{46.7}Cr₂₅Co₂₀Al₆Ta₂Y_{0.3})₇₀(MoS₂)₃₀ are analysed, and presence of both metallic and activated spin-dependent transport of electrons in samples is revealed. Such a situation is unusual for composites with high concentration of metallic particles (on the metallic side of metal–insulator transition). This effect can be caused by the coexistence of both current conduction through metallic particles and tunnelling of electrons across the grain boundaries.

Ключевые слова: электропроводность, композиционный материал, туннелирование, порог перколяции, энергия активации, температурная зависимость сопротивления.

(Получено 18 ноября 2010 г.; после доработки — 12 апреля 2011 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Перспективным направлением в развитии физики конденсированного состояния является исследование композиционных материалов металл-диэлектрик, что связано с широкими возможностями их практического применения. В частности, гранулированные композиты, состоящие из ферромагнитных наночастиц в диэлектрической матрице, обладают гигантским магнетосопротивлением, хорошей поглощающей способностью электромагнитного излучения в СВЧ-диапазоне, возможностью изменения величины удельного электрического сопротивления в широких пределах, а также появлением импеданса индуктивного типа. Такие свойства делают их перспективными для применения при разработке защитных покрытий от электромагнитного излучения, при использовании в высокоомных резисторах, датчиках магнитного поля и других устройств твердотельной электроники и магнитоэлектроники [1].

Научный интерес к композитам, размер гранул в которых не превышает нескольких десятков нанометров, обусловлен тем, что такой малый размер частиц приводит к появлению уникальных физических, химических и других свойств, некоторые из которых до сих пор не получили достаточно убедительной физической трактовки.

Большинство аномалий физических свойств наблюдается в нанокompозитах при концентрации металлической фазы в окрестности так называемого порога перколяции x_c , когда металлические наночастицы формируют электропроводящую сеть в диэлектрической матрице. В этом диапазоне концентраций, как правило, отмечаются экстремальные значения многих физических параметров композитов, таких как, например, максимальное значение магнетосопротивления и коэрцитивной силы [2]. Поэтому актуальной задачей является исследование электрических свойств нанокompозитов на основе наночастиц ферромагнитных сплавов в диэлектрической матрице в окрестности x_c , а также изучение влияния состава и

условий синтеза на структуру и свойства композиционных материалов, в частности, на механизмы электрической проводимости в них.

В связи с этим настоящая работа направлена на изучение проводимости пленочных композитов $(\text{Ni}_{46,7}\text{Cr}_{25}\text{Co}_{20}\text{Al}_6\text{Ta}_2\text{Y}_{0,3})_x(\text{MoS}_2)_{1-x}$ с концентрацией ферромагнитной металлической фазы $x = 70\%$.

2. ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиционные пленки $\text{Ni}_{46,7}\text{Cr}_{25}\text{Co}_{20}\text{Al}_6\text{Ta}_2\text{Y}_{0,3})_{70}(\text{MoS}_2)_{30}$ получены методом ионно-лучевого распыления мишеней на ситалловые и алюминиевые подложки. Давление рабочего газа в камере (Ar) составляло $5,2 \cdot 10^{-2}$ Па. Подобраны оптимальные условия напыления исследуемых пленок (ток распыляемых мишеней составил 0,1 А, ток разряда — 0,11 А, напряжение разряда — 3,6 кВ, ток соленоида — 9 А).

Температурные зависимости проводимости $\rho(T)$ на постоянном токе измерялись 4-х зондовым методом в интервале температур 2–305 К с использованием системы HFMS (High Field Measurement System) на базе рефрижератора замкнутого цикла Cryogenic Limited. Система HFMS позволяет с высокой точностью (лучше 0,05 К) регулировать температуру в криостате в окрестности измеряемого образца. Источником постоянного тока и измерителем напряжения служил входящий в комплект системы источник тока со встроенным вольтметром Sub-Femtoamp Remote SourceMeter 6430 компании Keithley, позволяющий с высокой точностью измерять электросопротивление в диапазоне 100 мкОм–20 ГОм с точностью не менее 0,1%.

Рентгеновская дифракция и рефлектометрия образцов выполнялась на рентгеновском дифрактометре PANalytical's X'Pert PRO Diffractometer. Элементный состав образцов изучался с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализатора в составе растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP с точностью $\cong 1$ ат.%, а также методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ($E(\text{He}^+) = 2$ МэВ). Толщина пленки определялась методом сканирующей электронной микроскопии (растровый электронный микроскоп LEO 1455 VP, разрешение $\cong 100$ нм).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Структура и химический состав пленки

Анализ элементного состава композита $(\text{Ni}_{46,7}\text{Cr}_{25}\text{Co}_{20}\text{Al}_6\text{Ta}_2\text{Y}_{0,3})_{70}(\text{MoS}_2)_{30}$ показал, что ферромагнитные металлы Co и Ni составляют 45–50

ат. % от элементов в структуре образца. Вклад алюминия зафиксирован на уровне порядка 10–13 ат. %, а Cr — порядка 20 ат. %. Вклад матрицы (Mo и S₂) составляет \cong 20 ат. %. Кроме вышеперечисленных элементов были обнаружены следы Fe, Ca, Ti, которые могут относиться к ситалловой подложке. Близкие значения концентраций элементов в пленке получены также методом РОР-спектроскопии. Это подтверждает, что синтезированная пленка обладает близким к задаваемому при синтезе соотношением элементов.

Измеренная методом сканирующей электронной микроскопии толщина пленки композиционного материала составила порядка 0,7 мкм. Анализ поверхности композита (скан поверхности и ее фазовый контраст) не позволил зафиксировать никакие структурные неоднородности, по размерам превосходящих 100 нм. Это свидетельствует о наноструктурированности композита (Ni_{46,7}Cr₂₅Co₂₀Al₆Ta₂Y_{0,3})₇₀(MoS₂)₃₀ (размер гранул не превосходит 100 нм).

Анализ структуры пленки, выполненный методом рентгеноструктурного анализа (выполнялся для исследуемого образца и ситалловой подложки, которая использовалась для напыления пленки) показал, что практически все пики на дифрактограмме образца формируются ситалловой подложкой, по всей вероятности, содержащей большое количество примесей. Вычитание сигнала подложки из сигнала матрицы с учетом поглощения излучения пленкой и зависимости поглощения от угла 2θ приводит к спектру, изображенному на рис. 1. Очевидно, что структура пленки описывается уширенной линией отражения, наблюдаемой в диапазоне углов при $2\theta = 44,45^\circ$. Уширение пика связано с малостью кристаллитов (гранул) в образце, что подтверждает результаты рентгеновского энергодисперсионного анализа, либо их аморфным состоянием. Следует отметить, что пик на $44,45^\circ$ может быть сформирован различными

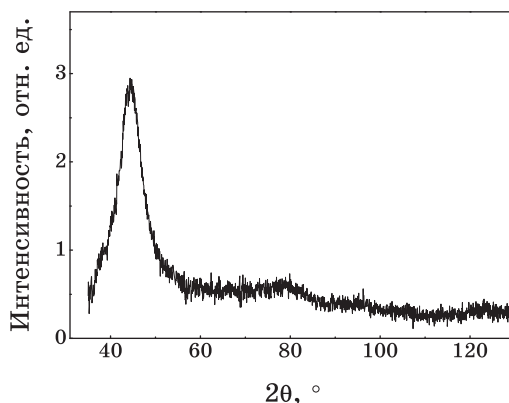


Рис. 1. Дифрактограмма пленки (Ni_{46,7}Cr₂₅Co₂₀Al₆Ta₂Y_{0,3})₇₀(MoS₂)₃₀.

кристаллическими структурами из элементов и соединений, входящих в состав образца. Так для никеля (кубическая структура) пик наибольшей интенсивности от плоскости (111) наблюдается при $2\theta = 44,546^\circ$, для кобальта — при $2\theta = 44,254^\circ$; у MoS₂ также есть небольшой пик при $2\theta = 44,151^\circ$ (плоскость (006)).

Оценка плотности композита выполнялась методом рентгеновской рефлектометрии, которая также позволила определить толщину пленки. Плотность ρ образца $(\text{Ni}_{46,7}\text{Cr}_{25}\text{Co}_{20}\text{Al}_6\text{Ta}_2\text{Y}_{0,3})_{70}(\text{MoS}_2)_{30}$ составила $5,9 \text{ г/см}^3$. Значение толщины пленки, составившее 657 нм , практически совпало с соответствующим параметром, измеренным с помощью растровой электронной микроскопии.

3.2. Температурные зависимости проводимости на постоянном токе

При комнатной температуре вольтамперные характеристики (ВАХ) композита $(\text{Ni}_{46,7}\text{Cr}_{25}\text{Co}_{20}\text{Al}_6\text{Ta}_2\text{Y}_{0,3})_{70}(\text{MoS}_2)_{30}$ линейны, что указывает на его однородность. На рисунке 2, а, б представлена зависимость удельного электрического сопротивления на постоянном токе от температуры для исследуемой пленки в аррениусовых координатах. Характер изображенной зависимости указывает на активационный характер электропереноса с отрицательным температурным коэффициентом электросопротивления ТКС ($(d\rho/dT) < 0$) и переменной энергией активации при понижении температуры. Такой вид зависимости даже на металлической стороне перехода металл-диэлектрик (ПМД), т.е. при $x < x_c$ обычно связывают с двумя возможными причинами: (1) с присутствием в частицах металлическо-

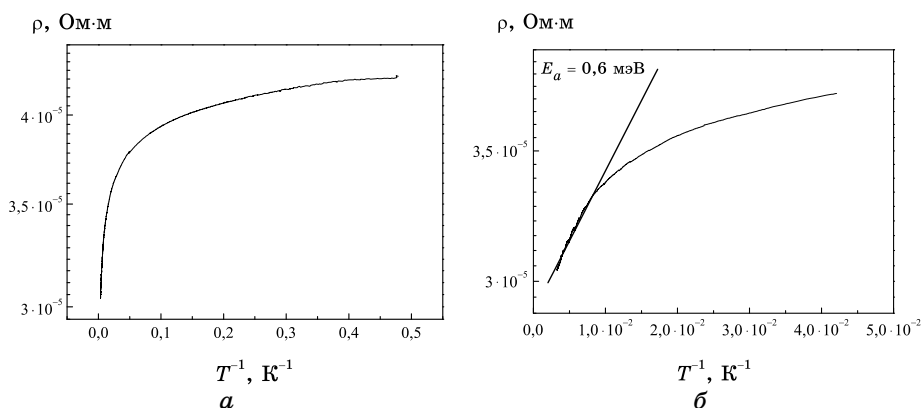


Рис. 2. Температурная зависимость электрического сопротивления композита $(\text{Ni}_{46,7}\text{Cr}_{25}\text{Co}_{20}\text{Al}_6\text{Ta}_2\text{Y}_{0,3})_{70}(\text{MoS}_2)_{30}$ в аррениусовых координатах для всего температурного интервала измерения $2\text{--}305 \text{ К}$ (а) и его начального участка (б).

го сплава таких элементов как углерод, тантал и иттрий, которые могут служить своего рода аморфизаторами; (2) с наличием оксидных пленок вокруг частиц металлической фазы. Однако синтез пленок выполнялся в бескислородной среде, что указывает на малую вероятность последнего предположения. В то же время, рассчитанная по начальному участку кривой $\rho(T)$ на рис. 2, б величина энергии активации в области температур 100–300 К дала значение 0,6 МэВ, что почти на 3 порядка меньше тепловой энергии фононов при комнатной температуре. Последнее указывает на то, что активационный механизм электропереноса, если он есть, маскируется еще каким-либо дополнительным механизмом со слабой температурной зависимостью.

В композиционных материалах металл–диэлектрик за порогом перколяции кроме прыжкового механизма электропереноса по локализованным состояниям в диэлектрической матрице и проводимости за счет туннелирования электронов между металлическими гранулами, может быть реализована металлическая проводимость по «хвостам» локализованных состояний [3, 4] со слабой экспоненциальной зависимостью $\rho(T)$. Кроме того, в ряде работ отмечалось, что в гранулированных металлических наносистемах часто реализуется механизм квантовых поправок к металлической проводимости в условиях слабой локализации электронов [5] также дающий отрицательный ТКС.

Для определения реализуемого в исследуемом композите механизма проводимости выполнен анализ зависимостей $\rho(T)$, линеаризованных в координатах $\ln(\rho) - (1/T)^n$, соответствующих законам типа Мотта или Шкловского–Эфроса [6, 7]. Кроме того, осуществлен анализ температурной зависимости приведенной энергии активации проводимости

$$w = \frac{1}{T} \frac{\partial \lg \rho}{\partial (1/T)}. \quad (1)$$

Такой анализ дает возможность определить наличие на зависимости $\rho(T)$ температурных интервалов, которые характеризуются различными показателями степени n в законе (2), описывающем процессы электропереноса через гранулированную среду:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left(- \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \right). \quad (2)$$

Показатель n , как следует из выражения (1), в этом случае определяется путем построения зависимости

$$\lg w = A - n \lg T, \quad (3)$$

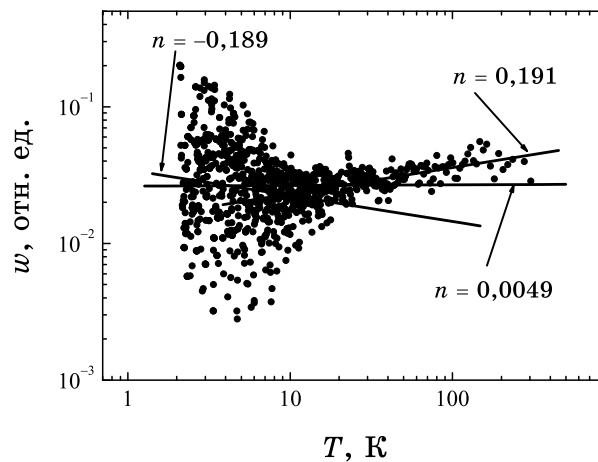


Рис. 3. Температурная зависимость приведенной энергии активации пленки $(\text{Ni}_{46,7}\text{Cr}_{25}\text{Co}_{20}\text{Al}_6\text{Ta}_2\text{Y}_{0,3})_{70}(\text{MoS}_2)_{30}$ для всего температурного интервала измерения 2–305 К.

из которой n определяется по тангенсу наклона зависимости (3) в разных температурных интервалах.

Линеаризация кривых $\rho(T)$ в координатах $\ln(\rho) \propto (1/T)^{1/4}$ либо $\ln(\sigma) \propto (1/T)^{1/2}$ не наблюдается. Это подтверждается также и построением температурной зависимости (3) для приведенной энергии активации в большей части исследуемого интервала температур. Как следует из рис. 3, лишь в интервале температур 2–15 К (где наблюдается очень сильный разброс точек) показатель $n \approx 0,19$ в соотношении (3) близок к показателю Мотта 0,25. Однако в остальной части исследуемого интервала температур 15–300 К ход зависимости (3) имеет отрицательный наклон с показателем $n = -0,19$.

Выполненный анализ указывает на то, что кроме возможного слабого экспоненциального поведения кривых $\rho(T)$ при $T > 2$ К, соответствующего прыжковому механизму переноса, в исследованном образце, по-видимому, присутствует металлический вклад степенного типа, однако с отрицательным показателем степени:

$$\rho_M(T) \approx \rho_0 T^{-n}, \quad (4)$$

что характерно для металлической проводимости в условиях слабой локализации [8–10]. Однако построение зависимости $\rho(T)$ в двойных логарифмических координатах на рис. 4 дало очень малое значение показателя степени $n \approx 4,67 \cdot 10^{-6}$, что не соответствует ни одной из моделей квантовых поправок в металлическую проводимость (см. [5, 9, 10]). Сказанное выше означает, что в изученных наноконкомпозитах, возможно, реализуется одновременно два парал-

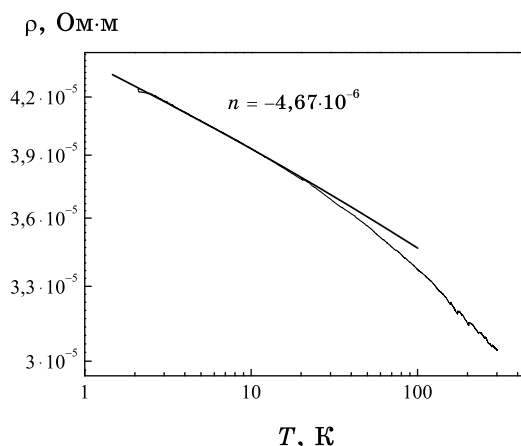


Рис. 4. Температурная зависимость электросопротивления композитной плёнки $(\text{Ni}_{46,7}\text{Cr}_{25}\text{Co}_{20}\text{Al}_6\text{Ta}_2\text{Y}_{0,3})_{70}(\text{MoS}_2)_{30}$ в двойных логарифмических координатах.

тельных механизма электрического транспорта — активационный и металлический (степенной), которые сосуществуют в изучаемом интервале температур и, тем самым, маскируют друг друга. Металлический (степенной) вклад обусловлен электропереносом по частицам металлической фазы (к тому же, разупорядоченной), а слабый экспоненциальный вклад — гранулярностью структуры композита, обуславливающей туннелирование электронов через межгранульные границы.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, результаты исследования температурной зависимости электросопротивления композита $(\text{Ni}_{46,7}\text{Cr}_{25}\text{Co}_{20}\text{Al}_6\text{Ta}_2\text{Y}_{0,3})_{70}(\text{MoS}_2)_{30}$ для температурного интервала 2–305 К показали, что исследуемые образцы характеризуются отрицательными значениями температурного коэффициента сопротивления. Это является нетипичным для наногранулированных композиционных материалов с содержанием металлической фазы более 50% (металлическая сторона перехода металл–диэлектрик). Изучаемый композит характеризуется одновременным сосуществованием металлического и активационного механизмов проводимости, обусловленных электропереносом по частицам металлической фазы и туннелированием электронов через межгранульные границы соответственно.

Работа выполнена в рамках ГППИ «Композиционные материалы» (задание 2.04).

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Стогней, А. В. Ситников, Ю. Е. Калинин, С. Ф. Андреев, М. Н. Копитин, *ФТТ*, **49**: 158 (2007).
2. И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней. *Новые направления физического материаловедения* (Воронеж: Изд-во Воронежского гос. университета: 2000).
3. W. B. Mi, L. Guo, E. Y. Jiang, Z. Q. Li, P. Wu, and H. L. Bai, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36**: 2393 (2003).
4. Б. И. Шкловский, А. А. Эфрос, *УФН*, **117**: 403 (1975).
5. B. L. Altshuler and A. G. Aronov, *Electron–Electron Interactions in Disordered Systems* (Eds. A. L. Efros and M. Pollak) (Amsterdam: Elsevier: 1985), p. 11.
6. A. L. Efros and B. I. Shklovski, *Phys. Stat. Solid. B*, **76**: 475 (1976).
7. В. Ф. Гантмахер, *Электроны в неупорядоченных средах* (Москва: Физматлит: 2003).
8. А. Г. Забродский, *ФТП*, **11**: 311 (1977).
9. B. L. Altshuler and B. D. Simons, *Mesoscopic Quantum Physics. Les Houches, Course LXI, 1994* (Eds. E. Akkermans, G. Montambaux, J.-L. Pichard, and J. Zinn-Justin) (Amsterdam: North-Holland: 1995), p. 1.
10. Y. Imry, *Introduction to Mesoscopic Physics* (New York: Oxford University Press: 2002).