

МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ С НАНОКЛАСТЕРАМИ МАГНИТНЫХ И НЕМАГНИТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Magnetoresistance of thin (40 μm) polyimide films implanted by Co^+ and Cu^+ ions in the fluence range $2,5 \cdot 10^{16} \div 1,25 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ at ion current density $j = 4, 8$ и $12 \text{ }\mu\text{A/cm}^2$ have been investigated at 4,2 K in magnetic field up to 5 T. On an insulating side of the insulator to metal transition a non-monotonous dependence of negative magnetoresistance is observed due to domain walls and magnetic clusters scattering. On the metallic side in the regime of weak localization magnetoresistance change sign from negative in a weak magnetic field to positive with magnetic field increasing. No magnetoresistance was found in the samples implanted by Cu^+ ions.

Наноструктурированные композиционные материалы на основе диэлектрических, полупроводниковых или проводящих матриц с магнитными (или немагнитными) включениями нанометрового размера (кластерами) проявляют ряд необычных гальваномагнитных свойств [1]. Исследование процессов протекания электрического тока во внешнем магнитном поле в таких наноконструктивных системах представляет интерес как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. Изменяя вид и значение проводимости непосредственно самой матрицы, а также размеры и концентрацию содержащихся в ней кластеров, можно эффективно управлять знаком, величиной и видом магнитополевой зависимости магнитосопротивления. Таким способом можно получать наноматериалы, проявляющие гигантский, колоссальный, туннельный, изотропный или анизотропный по характеру магниторезистивный эффект (МРЭ), и выявить основные физические механизмы процесса протекания тока, что важно для различных приложений таких материалов в спинтронике [1–4].

Известно, что ионная имплантация является эффективным методом модификации структурных и физических свойств различных материалов. При высокодозовой имплантации ионов магнитных (или немагнитных) металлов этот метод позволяет синтезировать в тонком приповерхностном слое облучаемой матрицы наночастицы имплантируемого металла различной концентрации и размеров, другими словами, синтезировать наноструктурированные слои, которые могут находиться по обе стороны перехода диэлектрик – металл и проявлять как диамагнитные, так и суперпарамагнитные или даже ферромагнитные свойства. Варьируя режимы имплантации и типы имплантируемых ионов, можно оптимизировать величину указанных электрических и магнитных состояний ионно-синтезированного слоя.

Ранее [5, 6] нами были исследованы электронно-транспортные свойства тонких пленок полиимида, имплантированных высокими дозами близкими по массе ионами кобальта и меди. Было установлено, что в зависимости от вида имплантируемого иона и режимов ионного облучения в облученном слое полиимида могут формироваться различные по микроструктуре гранулярные пленки металла (кобальта или меди). В соответствии с микроструктурой облученного слоя имплантированные образ-

цы полимера находились либо на диэлектрической, либо на металлической стороне перехода. В данной работе представлены результаты измерений магниторезистивного эффекта в этих же образцах с целью выяснения магнитополевой (спиновой) зависимости электронного транспорта в диэлектрическом или металлическом режиме переноса заряда.

Методика эксперимента

Тонкие пленки полиимида (ПИ) толщиной 40 мкм были имплантированы ионами Co^+ и Cu^+ с энергией 40 кэВ в интервале доз $2,5 \cdot 10^{16} \div 1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при плотностях ионного тока $j = 4, 8$ и 12 мкА/см^2 в остаточном вакууме 10^{-5} торр на имплантаторе ИЛУ-3. Методика приготовления образцов для электрических измерений описана ранее в [5]. Измерения магнитосопротивления (МС) проведены на линейном участке вольт-амперной характеристики при температуре 4,2 К и при сканировании магнитного поля в интервале от -5 до $+5$ Тл. Магнитополевые зависимости поперечного магниторезистивного эффекта изучались при двух предельных ориентациях сканирующего магнитного поля относительно плоскости пленки. А именно, когда направление магнитного поля было либо перпендикулярно, либо параллельно плоскости пленки при сохранении взаимно перпендикулярной ориентации протекающего тока и внешнего магнитного поля.

Результаты и их обсуждение

Ранее показано [5, 6], что имплантация как ионов кобальта, так и меди в полиимид с ростом дозы приводит к монотонному и существенному уменьшению величины электросопротивления имплантированных образцов по сравнению с исходными полимерными пленками. При максимальной дозе имплантации $1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ и плотности ионного тока, равной или выше 8 мкА/см^2 , в случае внедрения примеси кобальта в облученном полимере наблюдается переход диэлектрик – металл. В то же время для пленок, имплантированных медью при аналогичных режимах ионного облучения, такой переход не наблюдается. При этом электронный транспорт в диэлектрическом режиме, например в образцах, имплантированных низкими или средними дозами в области низких температур достаточно хорошо описывается в рамках теории межкластерного туннелирования, а на металлической стороне – теорией слабой локализации носителей заряда.

Характерные для диэлектрического режима переноса электронов магнитополевые зависимости МРЭ, измеренного при $T = 4,2 \text{ К}$, в образце ПИ, имплантированном ионами кобальта с дозой $D = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при $j = 4 \text{ мкА/см}^2$, приведены на рис. 1 а, б для перпендикулярной и параллельной ориентации сканирующего магнитного поля относительно плоскости пленки соответственно. На вставках показаны начальные участки этих зависимостей в области слабых магнитных полей. Из представленных зависимостей хорошо видно, что магниторезистивный эффект имеет отрицательный знак, и в целом эффект практически линейно зависит от величины приложенного магнитного поля. Однако в области слабых магнитных полей на фоне линейной зави-

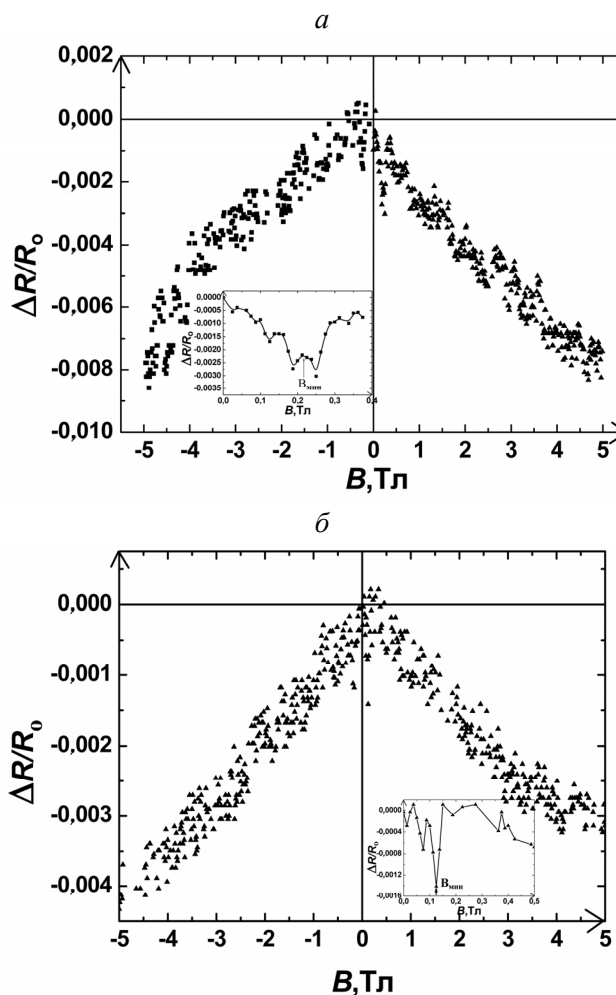


Рис. 1. Полевая зависимость МРЭ в тонкой пленке ПИ, имплантированной ионами кобальта с дозой $D = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при $j = 4 \text{ мкА/см}^2$ (диэлектрический режим переноса электронов) при $T = 4,2 \text{ К}$, для перпендикулярной (а) и параллельной (б) ориентации сканирующего магнитного поля по отношению к плоскости полимерной пленки.

На вставке – начальный участок полевой зависимости

симости наблюдается экстремальное поведение МРЭ в форме небольших по величине пиков (минимумов для отрицательного МРЭ). Как уже отмечалось и было показано нами ранее [5, 6], при температуре жидкого гелия в диэлектрическом режиме проводимость образцов определяется процессами туннелирования электронов между магнитными кластерами кобальта, сформированными ионной имплантацией в диамагнитной матрице полимера. Однако характерных для магнитных наночастиц и туннельного типа МС гистерезисных пиков в полевой зависимости МРЭ, проявляющихся при смене направления сканирования магнитного поля от положительного к отрицательному [2], не наблюдается. Более того, при повторном сканировании поля в том же направлении пики МРЭ, наблюдаемые в области малых полей и приведенные на вставках к рис. 1 *a, б*, исчезают, но при изменении направления сканирования поля на противоположное они появляются снова. Отметим также, что в случае перпендикулярной ориентации магнитного поля относительно плоскости пленки величина МРЭ в два раза больше. При этом минимум сопротивления наблюдается в случае значительно большего значения поля $B_{\perp} \approx 0,25$ Тл по сравнению с параллельной ориентацией, где минимум наблюдается при $B_{\parallel} \approx 0,12$ Тл. Заметим, что подобное немонотонное поведение МРЭ, т. е. наличие экстремальных пиков в низкополевой области, фиксировалось нами и ранее при $T = 4,2$ К в полиэтилентерефталате, имплантированном ионами железа [8], а также при комнатной температуре в пленках пермаллоя [9].

В диэлектрическом режиме переноса заряда отрицательный магниторезистивный эффект теоретически обоснован не только для влияния магнитного поля на вероятность процесса туннелирования электронов между магнитными кластерами, но также и с позиции интерференции волновых пакетов в механизме прыжкового транспорта с переменной длиной прыжка [10–12]. Отрицательное значение МРЭ было также получено и в [13] в приближении эффективной среды для гранулярной магнитной системы. Все эти модели магнитозависимого транспорта в гранулярной магнитной системе независимо от исходных предположений предсказывают линейную и монотонную зависимость величины МРЭ от значения приложенного магнитного поля. Однако наблюдаемое немонотонное поведение МС в области малых полей и наличие эффектов магнитного «тренинга» в модифицированных имплантацией ионами кобальта полимерных пленках ПИ указывают на изменения в магнитной доменной структуре исследуемых образцов под действием внешнего магнитного поля. Эти особенности не могут быть объяснены в рамках названных теоретических моделей и требуют дополнительного рассмотрения.

Немонотонное поведение МРЭ и эффекты магнитного «тренинга» в пленках ПИ, имплантированных магнитными ионами кобальта с высокой дозой, в области малых магнитных полей определяются, с нашей точки зрения, особенностями микроструктуры формирующегося в результате имплантации наноструктурированного металлуглеродного слоя. При высоких значениях дозы и плотности ионного тока $j \geq 8$ мкА/см² имплантация магнитных металлов в полимер приводит к формированию в облученном слое лабиринтоподобной проводящей структуры с магнитным упорядочением. Формирование такого рода структур наблюдалось нами и ранее в пленках полиэтилентерефталата, имплантированных высокими дозами ионов железа методами просвечивающей электронной микроскопии [8]. Высокопроводящие и ферромагнитные свойства сформированных микроструктур были подтверждены измерением электрических [8], магниторезонансных [14] и магнитных [15] характеристик имплантированных железом полимерных пленок. Магниторезистивный эффект в такой лабиринтоподобной структуре будет определяться совокупным вкладом анизотропного МС и необратимых процессов намагничивания, таких как движение доменных стенок или процессов перемагничивания (изолированные ферромагнитные нанокластеры или нескомпенсированные магнитные моменты антипараллельной ориентации) гранулированных магнитных сред. Все перечисленные компоненты магниторезистивного эффекта в геометрии эксперимента, когда магнитное поле перпендикулярно току, не зависят от направления спонтанной намагниченности модифицированного слоя полимерной пленки и в слабых магнитных полях являются отрицательными.

Различные эффекты магнитного «тренинга» в диэлектрическом режиме переноса электронов наблюдались и ранее [4] при исследовании магнитотранспортных свойств тонких гранулированных пленок CoFe-AgCu с концентрацией магнитных включений близкой, но ниже объемного магнитного перколяционного порога. В гранулированных конденсированных средах с ближним магнитным упорядочением присутствует широкий спектр магнитных микроструктур и связанных с ними различных метастабильных состояний. Это обуславливает эффект «тренинга», или, другими словами, сильную зависимость измеряемых магнитных и магнитотранспортных характеристик гранулярной среды от

магнитной предыстории [4], что значительно затрудняет теоретическое описание гальваномагнитных явлений в таких наноскопических системах. Как уже отмечалось, подобного рода эффекты магнитного «тренинга» наблюдались на исследованных нами образцах при многократном чередовании направления магнитного поля с прямого на противоположное направление. Однако вследствие сильного разброса величины измеряемого в магнитном поле сопротивления и проявления шума Баркгаузена в электрических измерениях надежно зафиксировать все описанные в [4] эффекты магнитного «тренинга» не удается.

Как было сказано, на металлической стороне перехода диэлектрик – металл проводимость модифицированных имплантацией ионов кобальта пленок полиимида ($D = 1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$, $j \geq 8 \text{ мкА/см}^2$)

определяется процессами слабой локализации. При максимальной дозе в сформированном имплантацией карбонизированном слое полимера образуется лабиринтоподобная квазисплошная магнитная пленка кобальта, проявляющая ферромагнитные свойства с коэрцитивной силой $B_c = 0,12 \text{ Тл}$ [16] при гелиевой температуре. Типичная для металлического режима переноса электронов в условиях слабой локализации заряда магнитолевая зависимость МРЭ показана на рис. 2. В данном случае отрицательное значение МРЭ достигает максимальной величины при поле $B \approx 1 \text{ Тл}$, а затем уменьшается с последующим увеличением магнитного поля и, наконец, в поле, большем, чем $B > 4 \text{ Тл}$, МРЭ становится положительным. Такая зависимость сопротивления от магнитного поля может быть объяснена суммарным вкладом от отрицательной и положительной компоненты магниторезистивного эффекта. Основной вклад в отрицательную компоненту МРЭ вносит подавление магнитным полем процессов слабой локализации заряда и анизотропный магниторезистивный эффект, для которых характерно уменьшение сопротивления в магнитном поле. В то же время положительная компонента МС может быть обусловлена обычным лоренцевским магниторезистивным эффектом. Действительно, полное подавление процессов слабой локализации и достижение намагниченности насыщения в магнитном поле $B \approx 1\div 3 \text{ Тл}$ приводят к насыщению отрицательной компоненты МРЭ, а дальнейшее его уменьшение в более сильном поле может быть вызвано только увеличением положительной компоненты лоренцевского МС.

Следует отметить, что в случае параллельной ориентации магнитного поля относительно плоскости пленки, как показано на вставке к рис. 2, переход к положительному МРЭ наблюдается при более высоком значении магнитного поля. На наш взгляд, это в первую очередь обусловлено проявлением размерного эффекта величины положительного МС, что является типичным для тонкопленочных проводящих образцов.

Отметим также асимметрию магнитолевых зависимостей при изменении направления сканирования магнитного поля, проявляющуюся в разных его значениях, когда происходит переход от отрицательного к положительному магниторезистивному эффекту. Такая асимметрия МС может вызываться как различием в процессах доменной перестройки из-за неупорядоченности лабиринтоподобной магнитной структуры при ее намагничивании в противоположных направлениях, так и негомогенностью образца по площади.

Согласно [17] отсутствие перехода диэлектрик – металл в полиимиде с ростом дозы имплантации ионов меди обусловлено химическим воздействием внедренной примеси на структуру и электропроводящие свойства облученного графитоподобного слоя полимера. Внедренные атомы примеси меди встраиваются между графитовыми плоскостями и служат эффективными ловушками для подвижных π -электронов, тем самым значительно понижая концентрацию свободных носителей заряда в облу-

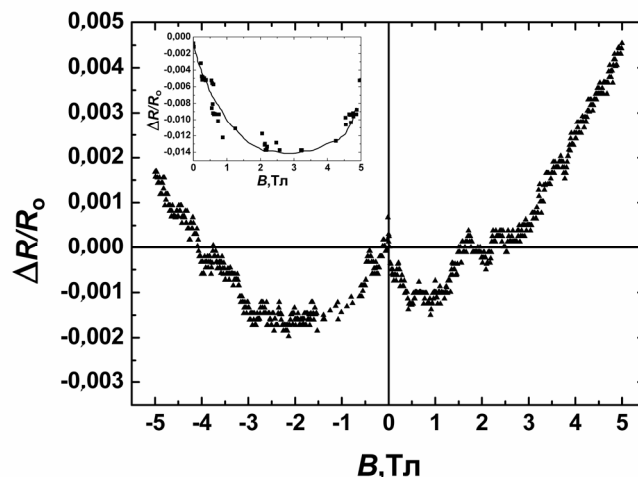


Рис. 2. Полевая зависимость МРЭ в тонкой пленке ПИ, имплантированной ионами кобальта с дозой $D = 1,25 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ при $j = 12 \text{ мкА/см}^2$ (металлический режим переноса электронов) при $T = 4,2 \text{ К}$, для перпендикулярной ориентации магнитного поля по отношению к плоскости полимерной пленки. На вставке – полевая зависимость МРЭ для данного образца при параллельной ориентации магнитного поля

ченном слое полимера. Это приводит к существенному снижению величины проводимости имплантированных медью образцов по сравнению с проводимостью подобных полимерных образцов, имплантированных кобальтом, для которых, напротив, характерно сильное каталитическое воздействие на процессы графитизации [18]. Вследствие немагнитной природы наночастиц меди при диэлектрическом режиме переноса и спиннезависимом туннелировании в имплантированных медью образцах полиимида измерить магниторезистивный эффект не удалось. Даже при максимальном в наших экспериментах магнитном поле $B = 5$ Тл величина МРЭ была меньше, чем экспериментальный разброс измеряемых значений МС (около 0,8 %).

* * *

Вследствие спиновой зависимости электронных процессов переноса как в диэлектрическом, так и в металлическом режимах электронного транспорта магниторезистивный эффект при $T = 4,2$ К в пленках полиимида, имплантированных ионами кобальта с энергией 40 кэВ в интервале доз $2,5 \cdot 10^{16} \div 1,25 \cdot 10^{17}$ см⁻² при плотностях ионного тока до $j = 12$ мкА/см², отрицателен. При этом на диэлектрической стороне перехода диэлектрик – металл он имеет немонотонную зависимость от магнитного поля, обусловленную спинзависимым рассеянием на доменных стенках и магнитных нанокластерах с максимумами при $B_{\perp} \approx 0,25$ Тл и $-B_{\parallel} \approx 0,12$ Тл для случаев перпендикулярной и параллельной ориентаций направления магнитного поля относительно плоскости пленки. На металлической стороне перехода в режиме слабой локализации заряда наблюдается смена знака магниторезистивного эффекта с отрицательного на положительный вследствие аддитивного сложения отрицательного и положительного эффектов, обусловленных подавлением внешним полем процессов слабой локализации и анизотропным магнитосопротивлением с положительным лоренцевским магниторезистивным эффектом соответственно.

1. Battle X., Labarta A. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2002. Vol. 35. P. R15.
2. Holdenried M., Micklitz H. // Eur. Phys. J. 2000. Vol. B 13. P. 205.
3. McGuire T. R., Potter R. I. // IEEE Trans. on Magnetics. 1975. Vol. 11. № 4. P. 1018.
4. Franko V., Battle X., Labarta A. // Eur. Phys. J. B. 2000. Vol. 17. P. 43.
5. Popok V., Lukashevich M., Lukashevich S. et al. // Surface Science. 2004. Vol. 566. P. 327.
6. Najim F.A., Lukashevich M.G., Khaibullin R.I. et al. // Актуальные проблемы физики твердого тела: Сб. науч. тр.: в 2 т. Мн., 2009. Т. 2. С. 110.
7. Abeles B., Sheng P., Coutts M., Arie Y. // Adv. Phys. 1975. Vol. 24. P. 407.
8. Lukashevich M.G., Popok V.N., Volobuev V.S. et al. // The Open Applied Physics Journal. 2010. Vol. 3. P. 1.
9. Лукашевич М.Г., Мазаник А.А. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2003. № 2. С. 21.
10. Альтшулер Б. Л., Аронов А. Г., Хмельницкий Д. Е. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. № 5. С. 157.
11. Shklovsky B. I., Spivak B. Z. // Modern problems in condensed matter science. Vol. 4. Hopping transport in solids / Ed. M. Pollak, B. Shklovsky. North-Holland, 1990. P. 273.
12. Schirmacher W. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 41. № 4. P. 2461.
13. Raich M.E., Wessels F. // Ibid. 1993. Vol. 43. № 23. P. 15609.
14. Okay C., Rameev B.Z., Khaibullin R.I. et al. // Phys. Stat. sol. (a). 2006. Vol. 203. № 7. P. 1525.
15. Lukashevich M. G., Battle X., Labarta A. et al. // Nucl. Instr. Meth. B. 2007. Vol. 257. № 1-2. P. 589.
16. Лукашевич М.Г., Нуждин В.И., Хайбуллин Р.И., Оджаяев В.Б. // Взаимодействие излучений с твердым телом: Материалы VII Междунар. конф., Минск, 26–28 сент. 2007 г. Мн., 2007. С. 275.
17. Андреева В.Д., Степанова Т.П. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 18. С. 18.
18. Jiao J., Seraphin S. // J. Appl. Phys. 1998. Vol. 83. P. 2442.

Поступила в редакцию 15.02.10.

Фирас А. Нажим – аспирант кафедры физики полупроводников и наноэлектроники. Научный руководитель – М.Г. Лукашевич.

Михаил Григорьевич Лукашевич – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики полупроводников и наноэлектроники.

Валерий Вячеславович Базаров – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиационной физики Казанского физико-технического института КазНЦ РАН.

Рустам Ильдусович Хайбуллин – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиационной физики Казанского физико-технического института КазНЦ РАН.

Владимир Борисович Оджаяев – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики полупроводников и наноэлектроники.