


 Współfinansowane ze
 środków Unii Europejskiej


DOI: 10.5604/20830157.1176579

WPLYW WYSOKOTEMPERATUROWEGO WYGRZEWANIA NA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNE NANOKOMPOZYTU $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$

Vitalii Bondariev^{1,2}, Tomasz Norbert Koltunowicz¹
¹Politechnika Lubelska, Katedra Urządzeń Elektrycznych i Techniki Wysokich Napięć, ²Sumski Państwowy Uniwersytet, Katedra Fizyki Stosowanej

Streszczenie. Praca przedstawia wyniki badań wpływu wygrzewania na zmiennoprądowe właściwości elektryczne nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ o zawartości fazy metalicznej $x = 81,8$ at.% wytworzonego metodą jonowo-wiązkowego rozpylania w atmosferze argonu Ar i tlenu O_2 . Zaobserwowano, że w materiale są dwa rodzaje studni potencjału różniących się czasami relaksacji. Wygrzewanie powoduje zanik maksimum na częstotliwościowej zależności współczynnika częstotliwościowego α oraz wygładzenie odcinków wzrostu konduktywności na $\sigma(f)$, co oznacza całkowite utlenienie materiału.

Słowa kluczowe: nanokompozyty, wygrzewanie, konduktywność

ВПЛИВ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВІДПАЛЮВАННЯ НА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТУ $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$

Аноатація. В статті наведено результати впливу відпалювання на електричні властивості на змінному струмі нанокomпозиту $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$, який має металеву фазу $x = 81,8$ ат.%, утвореного методом іонно-пучкового розпилення в атмосфері аргону Ar і кисню O_2 . Було виявлено, що в матеріалі є два різновиди студні потенціалу, які відрізняються часом релаксації. Відпалювання призводить до зникнення піків на частотній залежності частотного коефіцієнта α і згладжування діапазону зросту провідності $\sigma(f)$, що означає повне окислення матеріалу.

Ключові слова: нанокomпозити, відпалювання, провідність

HIGH TEMPERATURE ANNEALING INFLUENCE ON ELECTRIC PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$

Abstract. This paper presents results of researches on annealing influence on AC electric properties of nanocomposite $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ with metallic phase content $x = 81,8$ at.% which was produced by ion-beam sputtering in argon Ar and oxygen O_2 atmosphere. It was observed that there are two types of potential wells in the material, which are different in relaxation times. Annealing causes maximums disappearance on frequency dependence on frequency coefficient α and growing section smoothing, which means complete oxidation of material.

Keywords: nanocomposites, annealing, conductivity

Wstęp

Badania właściwości fizycznych granulowanych nanokompozytów są ważnymi jak z fundamentalnego tak i z stosowanego punktu widzenia. Aktualność podstawowych badań materiałów tej klasy jest związana z ich zasadniczo nowymi właściwościami, w porównaniu do materiałów mikrometrycznych, fizyczne właściwości których są związane z powierzchniowymi i wymiarowymi, relaksacyjnymi oraz kwantowymi efektami. Szczególną uwagę spośród fizycznych charakterystyk nanomateriałów mają właściwości magnetyczne. Na przykład eksperymentalnie udowodniono, że namagnesowanie i magnetyczna anizotropia nanocząstek mogą być o wiele większe niż dla materiałów mikrometrycznych [1, 3]. Oprócz tego w nanomateriałach magnetycznych odkryto szereg niezwykłych właściwości – wysoki tunelowy magnetorezystywny efekt, anomalnie wysoki efekt magnetokaloryczny i inni [3]. Takie unikalne właściwości materiałów mogą być stosowane przy stworzeniu środowiska do zapisu informacji o wysokiej gęstości [4], dla opracowania czujników pola magnetycznego oraz do czujników, które mogą pozwolić wizualizować lokalne pole magnetyczne [11].

Jednymi z takich materiałów są nanokompozyty składające się z fazy metalicznej w postaci ziaren oraz klasterów rzędu nano, które są losowo rozmieszczone w dielektrycznej matrycy w odległościach w granicach 3–10 nm.

W poprzednich pracach zbadano właściwości elektryczne nanokompozytów, w których fazą dielektryczną są tlenki metali Al_2O_3 [9, 12], PZT [6, 7] oraz SiO_2 [2, 10], a faza metaliczna składa się ze stopu ferromagnetycznego FeCoZr lub czystego metalu np. miedź Cu. W takich nanokompozytach duży wpływ na właściwości elektryczne ma tlen, który oprócz fazy dielektrycznej znajduje się jeszcze w wiązce jonów podczas wytwarzania.

Вступ

Дослідження фізичних властивостей гранульованих нанокomпозитів є важливими, як з фундаментальної, так і прикладної точки зору. Актуальність досліджень матеріалів цього класу пов'язана з їх новими властивостями в порівнянні з матеріалами мікрометричними, фізичні властивості яких пов'язані з поверхневими, розмірними, релаксаційними і квантовими ефектами. Особливу увагу серед фізичних властивостей наноматеріалів мають магнітні властивості. Наприклад, експериментально доведено, що намагніченість і магнітна анізотропія наночастинок може бути набагато більша, ніж в мікрометричних матеріалах [1, 3]. Крім того, в магнітних наноматеріалах виявили ряд незвичайних властивостей - високий тунельний магніторезистивний ефект, аномально високий магнітокалоричний ефект та інші [3]. Ці унікальні властивості матеріалів можуть бути використані у створенні середовища для зберігання інформації високої щільності [4], для створення сенсорів магнітного поля і датчиків, які можуть візуалізувати локальне магнітне поле [11].

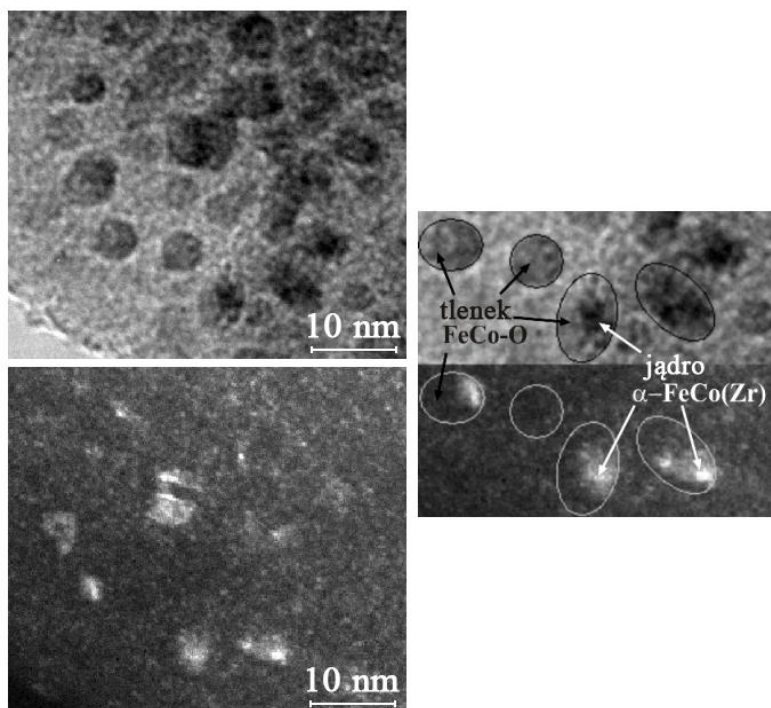
Одними з таких матеріалів є нанокomпозити, що складаються з металевої фази у вигляді зерен, а також нанокластерів, які випадковим чином розподілені в діелектричній матриці на відстані в діапазоні 3–10 нм.

У попередніх роботах досліджено електричні властивості нанокomпозитів, в яких діелектрична фаза складається з оксидів металу Al_2O_3 [9, 12], PZT [6, 7] і SiO_2 [2, 10], а металева фаза складається з феромагнітного сплаву або чистого металу FeCoZr наприклад, міді Cu. У цих нанокomпозитах великий вплив на електричні властивості має кисень, який окрім діелектричної фази перебуває в пучку іонів в процесі виготовлення.

Celem niniejszej pracy było określenie zmiennoprądowych właściwości elektrycznych nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ wytworzonych metodą jonowo-wiązkiego rozpylania jonami argonu i tlenu oraz wpływu na te właściwości wysokotemperaturowego wygrzewania.

1. Struktura nanokompozytu metal-dielektryk $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$

Na rysunku 1 przedstawiono morfologię otrzymanych w tlenowej atmosferze warstw nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ otrzymanego za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronicznej.



Rys. 1. Mikrofotografia wykonana za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronicznej nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ otrzymanego przy ciśnieniu tlenu $P_{\text{Ar}} = 4,3 \cdot 10^{-3}$ Pa
 Мал. 1. Микрофотография зроблена за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії нанокмпозіту $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ отриманого при тиску кисню $P_{\text{Ar}} = 4,3 \cdot 10^{-3}$ Па

Ciemne obszary na zdjęciach odpowiadają ziarnom fazy metalicznej (FeCoZr), ponieważ zawierają one cięższe elementy, które są mniej przepuszczalne dla elektronów. Wielkości ziaren mieszczą się w granicach 4–7 nm, i ze wzrostem zawartości fazy metalicznej wzrasta średni rozmiar ziarna. Na mikrofotografii widać, że ziarna rozmieszczone są na jasnym obszarze, który odpowiada dielektrycznej matrycy z CaF_2 .

Porównanie jasnopółowych i ciemnopółowych obrazów tych samych obszarów pokazuje, że niektóre nanocząsteczki mają jądra krystaliczne, które na jasnopółowym obrazie przedstawione jak najciemniejsze obszary w granulach. Oni są mniejsze niż same nanocząsteczki i otoczone obszarem szarego koloru, które nie mają, zgodnie z ciemnopółowymi zdjęciami, struktury krystalicznej. Można założyć, że ciemne obszary w centralnej części nanocząsteczki, które mają krystaliczną strukturę i większą koncentrację atomów, odpowiadają nieutlenionemu stopowi $\alpha\text{-FeCo(Zr)}$, wtedy jak otaczające ich powłoki są tlenkami. Takim sposobem, nanocząsteczki w warstwach nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ otrzymanego przy $P_{\text{O}_2} = 4,3 \cdot 10^{-3}$ Pa, prawdopodobnie mają strukturę „jądro metaliczne – powłoka z tlenków”. Taka struktura jest podobna do badanych wcześniej próbek nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ [9] otrzymanych w tlenowej atmosferze z $P_{\text{O}_2} = 4,3 \cdot 10^{-3}$ Pa. Jednak warto zauważyć, że w badanym nanokompozycie są nanocząsteczki, które nie mają jąder krystalicznych. To są mniejsze granulki jednolitego szarego koloru. Oni, prawdopodobnie, całe składają się z tlenków lub mają bardzo małe nieutlenione jądra, które nie mają krystalicznej struktury.

Метою даного дослідження було визначити, електричні властивості на змінному струмі нанокмпозітів $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ виготовлених методом іонно-пучкового розпилення іонами аргону і кисню, і вплив на ці властивості високотемпературного відпалу.

1. Структура нанокмпозіту метал-діелектрик $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$

На малюнку 1 показано морфологію отриманого в атмосфері кисню нанокмпозітного шару $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$, отриманий шляхом трансмісійної електронної мікроскопії.

Темні ділянки на фото відповідають зернам металевої фази (FeCoZr), тому що вони містять більш важкі елементи, які є менш проникними для електронів. Розмір часток знаходиться в границях 4–7 nm і зі збільшенням вмісту металевої фази збільшує середній розмір зерна. На мікрофотографії видно, що зерна розташовані на світлій області, яка відповідає діелектричній матриці CaF_2 .

Порівняння яснопольових і темнопольових частин зображення однієї і тієї ж області показує, що деякі наночастинки мають кристалічні ядра, які на яснопольових зображеннях, представлені, як найтемніші області в гранулах. Вони менші, ніж самі наночастинки і оточені шаром сірого кольору, які не мають згідно з темнопольовими фото, кристалічної структури. Можна припустити, що темні області в центральній частині наночастинок, які мають кристалічну структуру і більш високу щільність атомів відповідають сплаву $\alpha\text{-FeCo(Zr)}$, а сіра оболонка навколо них є оксидом. Таким чином, наночастинки в шарах нанокмпозітів $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$, отримані при $P_{\text{O}_2} = 4,3 \cdot 10^{-3}$ Па, мають структуру "металічне ядро – оболонка з оксиду". Така структура подібна до зразків нанокмпозіту $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ [9] отриманого в кисневій атмосфері з $P_{\text{O}_2} = 4,3 \cdot 10^{-3}$ Па, який був досліджуваний раніше. Тим не менш, слід зазначити, що в досліджуваному нанокмпозіті є наночастинки, що не мають кристалічних ядер. Це менші гранули рівномірного сірого кольору. Вони, ймовірно, цілком складаються з оксидів або мають дуже маленькі неокислені ядра, які не мають кристалічної структури.

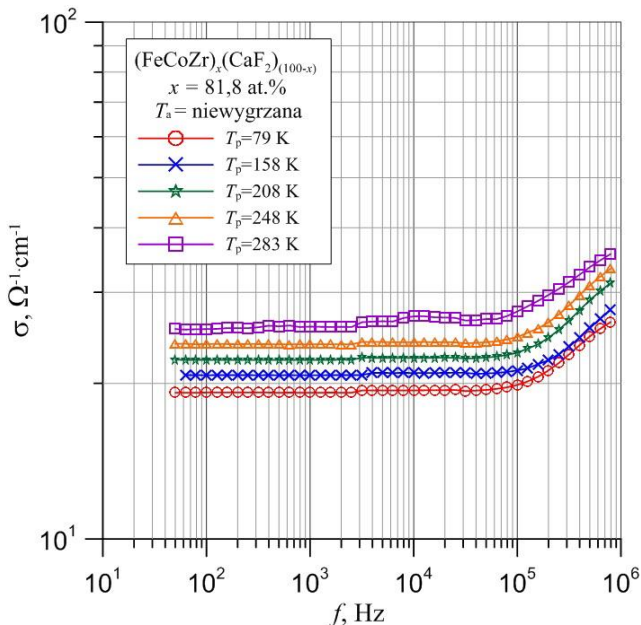
2. Przygotowanie i badania

Próbkę nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ o zawartości fazy metalicznej $x = 81,8 \text{ at.}\%$ wytworzone zostały metodą jonowo-wiązkiego rozpylania w atmosferze mieszaniny argonu Ar i dużej zawartości tlenu O_2 . Parcjalne ciśnienia gazów wynosiły $P_{\text{Ar}} = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ Pa}$ oraz $P_{\text{O}_2} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$.

Zmiennoprądowe wartości parametrów elektrycznych nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ były mierzone na stanowisku opisanym w pracach [5, 13]. Za pomocą mierników impedancji HIOKI 3532 LCR HiTESTER zmierzono częstotliwościowe f oraz temperaturowe T zależności kąta przesunięcia fazowego θ , tangensa kąta strat $\text{tg}\delta$, pojemności C_p oraz rezystancji R_p . Następnie z tych charakterystyk otrzymano zależności konduktywności $\sigma(f, T)$ oraz częstotliwościowego współczynnika $\alpha(f, T)$. Dla próbek otrzymanych bezpośrednio po wytworzeniu i próbek wygrzanych w temperaturze $T_a = 598 \text{ K}$ parametry były mierzone na stanowisku w zakresie częstotliwości od 50 Hz do 1 MHz przy zmianie temperatury pomiarowej od 77 K do 373 K z krokiem 5 K . Parametry próbek wygrzanych w temperaturach wyższych od $T_a = 598 \text{ K}$ były mierzone na modernizowanym stanowisku. Zakres temperatur pomiarowych rozszerzył się i wynosił od 15 K do 373 K oraz były zmienione punkty pomiarowe.

3. Wyniki i ich omówienie

Na rysunku 2 przedstawiono częstotliwościowe zależności konduktywności σ dla próbki nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ otrzymanej bezpośrednio po wytworzeniu.



Rys. 2. Częstotliwościowa zależność konduktywności σ nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ zaraz po wytworzeniu dla wybranych temperatur pomiarowych T_p

Mal. 2. Частотна залежність провідності σ нанокмозиту $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ отриманого одразу після розпилення для обраних температур вимірювання T_p

Dany nanokompozyt wykazuje właściwości dielektryczne. Widoczne jest, iż wraz ze wzrostem temperatury pomiarowej wzrasta konduktywność – tak samo jak w dielektryku.

Aby określić prawdopodobieństwo przeskoku oraz czas relaksacji wprowadzono współczynnik częstotliwości α :

$$\sigma(f) \sim f^\alpha \quad (1)$$

gdzie: σ – konduktywność [$1/\Omega \cdot \text{cm}$], f – częstotliwość [Hz].

Dla niewygrzanej próbki $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ (próbka zaraz po wytworzeniu) częstotliwościowa zależność współczynnika α wygląda tak jak pokazano na rysunku 3.

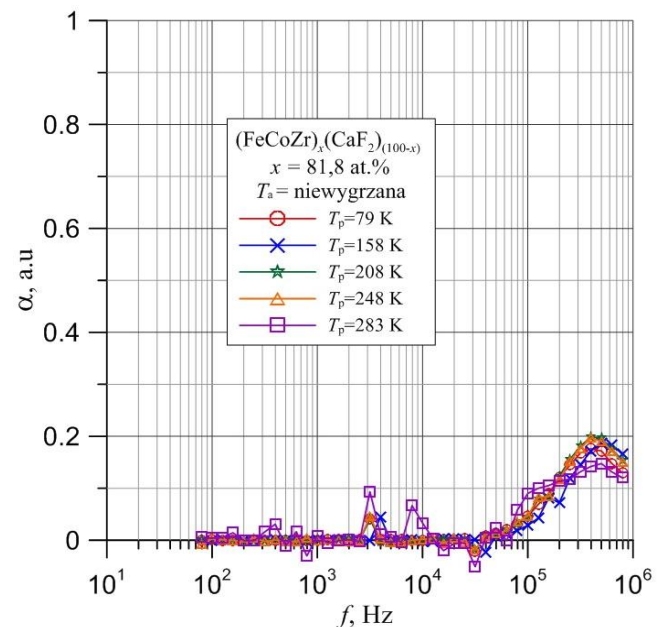
2. Підготовка та дослідження

Зразок нанокмозиту $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$, що має металеву фазу $x = 81,8 \text{ at.}\%$ був отриманий шляхом іонно-пучкового розпилення в атмосфері суміші аргону Ar з високим вмістом кисню O_2 . Тиск газів відповідно $P_{\text{Ar}} = 8,5 \cdot 10^{-2} \text{ Па}$, і $P_{\text{O}_2} = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$.

Електричні параметри змінного струму нанокмозитів $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ вимірювалися на установці, описаній в працях [5, 13]. За допомогою вимірювачів імпеданції НІОКІ 3532 LCR HiTESTER отримано частотну f і температурну T залежність кута зсуву фази θ , тангенса кута втрат $\text{tg}\delta$, ємності C_p і опору R_p . Потім, з цих характеристик, отримали залежність провідності $\sigma(f, T)$ і частотного коефіцієнту $\alpha(f, T)$. Для зразків отриманих відразу після розпилення і зразків відпалених при температурі $T_a = 598 \text{ K}$ параметри були виміряні на установці в діапазоні частот від 50 Гц до 1 МГц при зміні температури вимірювання від 77 K до 373 K з кроком 5 K . Параметри відпалених зразків при температурах вище $T_a = 598 \text{ K}$ були виміряні на модернізованій установці. Діапазон вимірюваних температур розширився і становив від 15 K до 373 K , а також були змінені пункти вимірювання.

3. Результати та їх обговорення

Малюнок 2 показує частотну залежність провідності σ для зразка нанокмозитів $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ отриманого відразу після розпилення.



Rys. 3. Залежність частотного коефіцієнта α в функції частоти f нанокмозиту $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ відразу після приготування для обраних температур T_p

Мал. 3. Частотна залежність коефіцієнта α в функції частоти f нанокмозиту $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ відразу після приготування для обраних температур T_p

Даний нанокмозит має діелектричні властивості. Очевидно, що зі збільшенням вимірювальної температури збільшується провідність – так само, як в діелектрику.

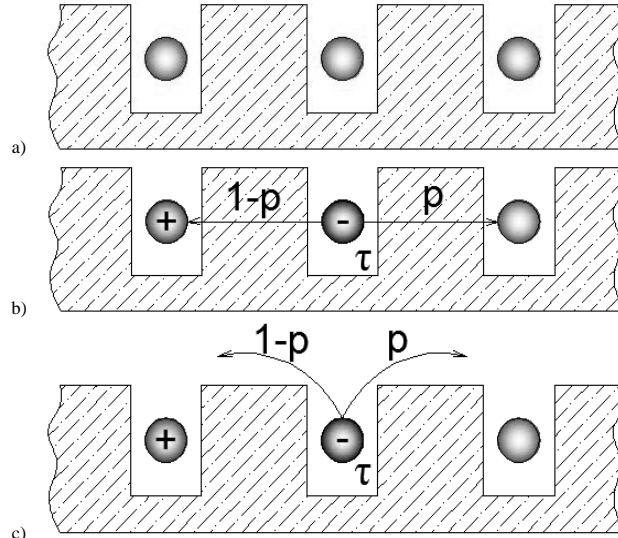
Щоб визначити ймовірність стрибка і час релаксації введений коефіцієнт частоти α :

$$\sigma(f) \sim f^\alpha \quad (1)$$

де: σ – провідність [$1/\Omega \cdot \text{cm}$], f – частота [Гц]

Для невідпаленого зразка $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ (зразок відразу після приготування) частотна залежність коефіцієнта α виглядає так, як показано на малюнку 3.

Prawie w całym zakresie częstotliwości wartość częstotliwościowego współczynnika α nie zmienia się, dopiero przy częstotliwości ok. 10^5 Hz zaczyna wzrastać jego wartość. Ten wzrost oznacza, że w nanokompozycie występuje skokowy mechanizm przenoszenia ładunków. Model zakłada, że w nanokompozycie blisko siebie są położone tak zwane studnie potencjału, w których znajdują się elektrony, jak pokazano na rysunku 4a.

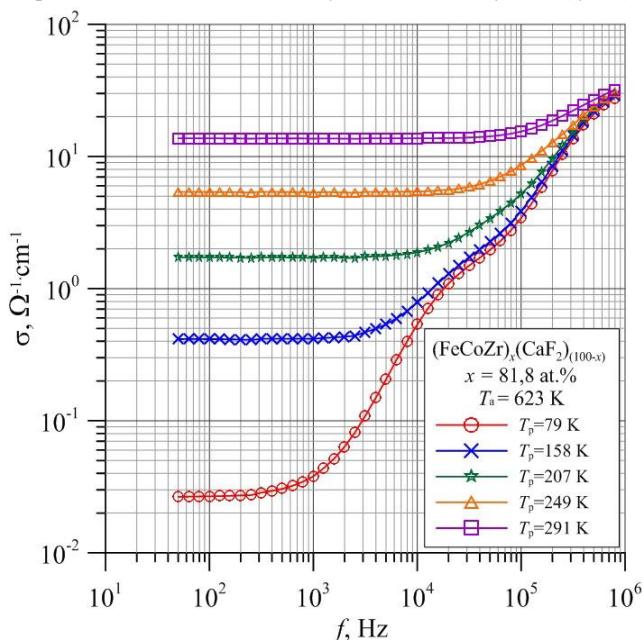


Rys. 4. Model studni potencjału
Мал. 4. Модель ям потенціалу

Ładunek może przechodzić z jednej studni do drugiej przez barierę z dielektryka (tunelowanie) z prawdopodobieństwem p . Po pewnym czasie τ (czas relaksacji) ładunek może przejść do następnej studni z prawdopodobieństwem p , albo może wrócić do pierwszej z nich z prawdopodobieństwem $1-p$ (rys. 4b).

W innym przypadku ładunek może przeskoczyć przez barierę jak to pokazano na rysunku 4c i tak samo jak w pierwszym przypadku przez jakiś czas ładunek pozostaje się w studni, po czym może przeskoczyć do następnej studni albo wrócić do poprzedniej.

Po wykonaniu wysokotemperaturowego wygrzewaniu w piecu rurowym w powietrzu atmosferycznym w temperaturze $T_a = 623$ K temperaturowa zależność konduktywności rozszerzyła się (rys. 5).



Rys. 5. Częstotliwościowa zależność konduktywności σ nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ wygrzanego w temperaturze $T_a = 623$ K dla wybranych temperatur pomiarowych T_p

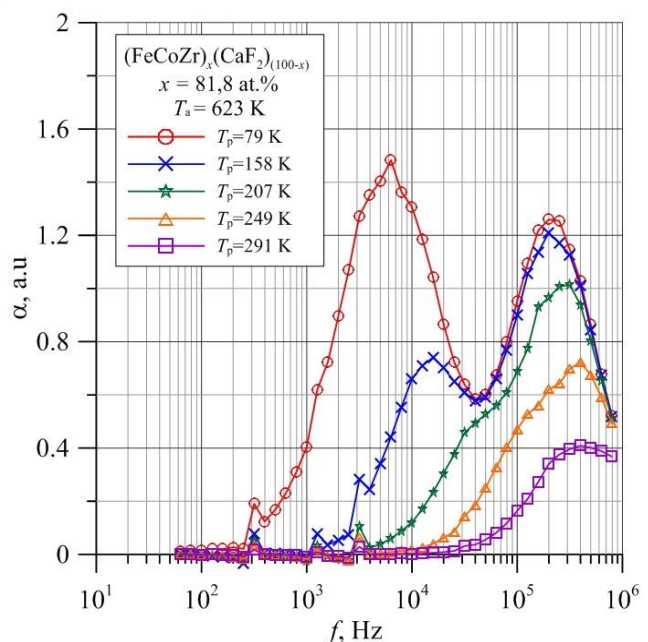
Мал. 5. Частотна залежність провідності σ нанокмозиту $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ відпаленого в температурі $T_a = 623$ K для вибраних вимірювальних температур T_p

Майже в цілому частотному діапазоні вартість частотного коефіцієнта α не змінюється, лише при частоті прибіл. 10^5 Гц починає рости його значення. Це збільшення означає, що в нанокмозиті існує скоковий механізм передачі заряду. Модель припускає, що в нанокмозиті знаходяться близько один до одного, так звані ями потенціалу, в яких знаходяться електрони, як показано на малюнку 4a.

Заряд може пройти з однієї ями в іншу через діелектричний бар'єр (тунелювання) з імовірністю p . Через певний проміжок часу τ (час релаксації) заряд може перейти до наступної ями з імовірністю p , або може повернутися до першої з них, з імовірністю $1-p$ (мал. 4b).

В іншому випадку заряд може перескочити бар'єр, як показано на малюнку 4c, і так само, як і в першому випадку протягом деякого часу заряд залишається в ямі, а потім може перейти в наступну яму, або повернутися до попередньої.

Після виконання високотемпературного відпалювання в трубчатій печі в атмосферному повітрі при температурі $T_a = 623$ K температурна залежність провідності розширилася (мал. 5).



Rys. 6. Залежність частотного коефіцієнта α в функції частоти нанокмозиту $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ wygrzanego w temperaturze $T_a = 623$ K dla wybranych temperatur pomiarowych T_p

Мал. 6. Частотна залежність коефіцієнта α в функції частоти нанокмозиту $(\text{FeCoZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ відпаленого в температурі $T_a = 623$ K для вибраних вимірювальних температур T_p

Przykład w wygrzanej próbce przy temperaturze pomiarowej $T_p = 79$ K w zakresie niskich częstotliwości konduktywność jest o trzy rzędy mniejsza w porównaniu do próbki niewygrzanej. Na rysunku 5 widać wyraźny wzrost konduktywności w dwóch obszarach. Oznacza to, że w nanokompozycie istnieją dwie studnie potencjału, które różnią się czasami relaksacji. Dobrze widać to na częstotliwościowej zależności $\alpha(f)$ (rys. 6) gdzie występują dwa wyraźne maksima.

Pomiar elektrycznych parametrów wykonano na dwóch wersjach stanowiska: przed modyfikacją i po modyfikacji. Różnią się oni zakresem temperatur pomiarowych oraz punktami pomiarowymi. Próbkę poddane wygrzewaniu mają inne temperatury pomiarowe T_p . Na zależnościach $\sigma(T)$, $\alpha(T)$ wygrzanych próbek temperatury pomiarowe są dobrane tak żeby maksymalnie przybliżyć ich do temperatur pomiarowych niewygrzanych próbek.

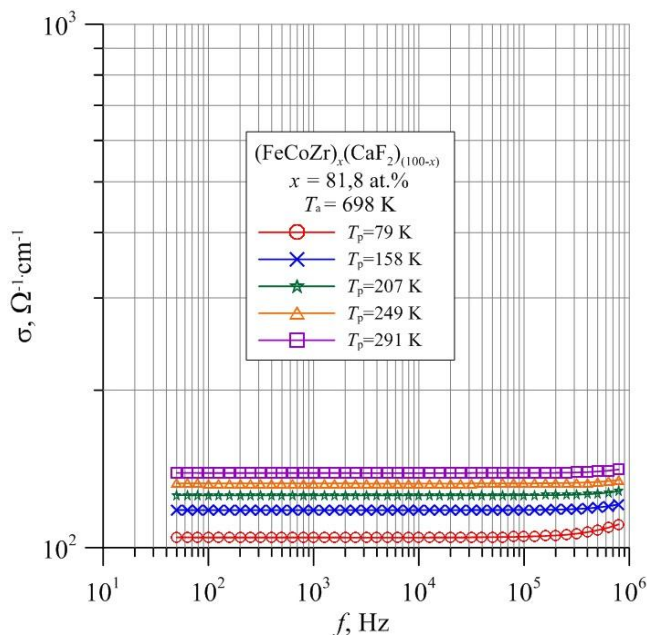
Mając wartości częstotliwości f , przy jakich występują maksymalne wartości współczynnika częstotliwościowego można określić czasy relaksacji:

$$\tau \approx \frac{1}{2\pi \cdot f_{\max}} \quad (2)$$

gdzie: τ – czas relaksacji [s], f_{\max} – częstotliwość przy maksymalnej wartości współczynnika α [Hz].

Przykładowo dla próbki zbadanej w temperaturze $T_p = 79$ K czasy te wynoszą dla pierwszego i drugiego maksima odpowiednio $\tau_1 \approx 2,5 \cdot 10^{-5}$ s i $\tau_2 \approx 8 \cdot 10^{-7}$ s. Zgodnie z teorią Motta [8], przy $\alpha \leq 0,8$ ładunek przechodzi do następnej studni sposobem tunelowania, przy wyższym α zachodzi skokowa wymiana ładunku. Z rysunku 4b oraz na podstawie opisanej teorii można wywnioskować, że ze zwiększeniem temperatury pomiarowej ładunek nie przeskakuje przez barierę potencjału, a przechodzi do następnej studni przez warstwę dielektryka sposobem tunelowania.

Pojawienie się maksimów na $\alpha(f)$ i przesunięcie ich w stronę niższych częstotliwości prawdopodobnie związane z dyfuzją atomów metali umieszczonych w matrycy dielektrycznej i dołączenia się do fazy metalicznej podczas wygrzewania. To z kolei skraca drogę pomiędzy cząstkami fazy metalicznej, co w konsekwencji zmniejsza czas pomiędzy skokami ładunku.



Rys. 7. Częstotliwościowa zależność konduktywności σ nanokompozytu $(\text{CoFeZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ wygrzanego w temperaturze $T_a = 698$ K dla wybranych temperatur pomiarowych T_p

Мал. 7. Частотна залежність провідності σ нанокмозиту $(\text{CoFeZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ відпаленого в температурі $T_a = 698$ K для вибраних вимірювальних температур T_p

Наприклад, у відпаленому зразку при температурі вимірювання $T_p = 79$ K в межах низької частоти провідність приблизно на три порядки нижча в порівнянні з невідпаленим зразком. На малюнку 5 видно значне збільшення провідності у двох областях. Це означає, що в нанокмозиті, існує два типи ям потенціалу, які відрізняються часом релаксації. Це добре видно на частотній залежності $\alpha(f)$ (мал. 6), де є два виразні максимума.

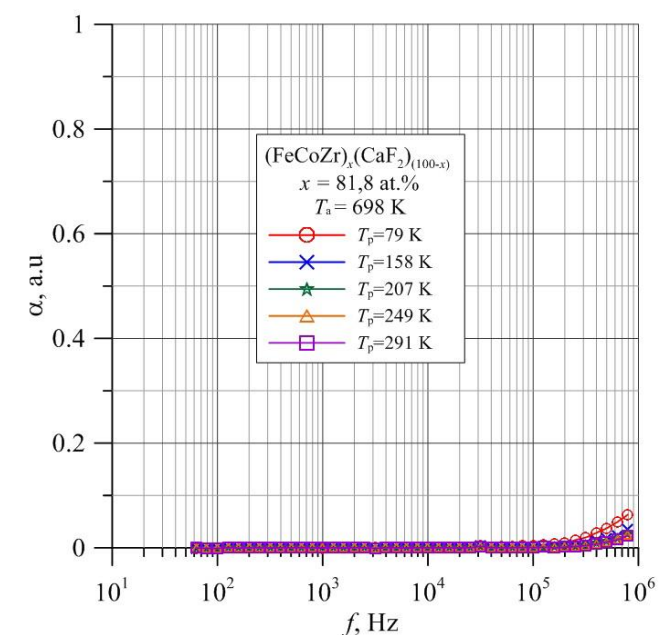
Вимірювання електричних параметрів проводились на двох версіях установки: перед модифікацією і після модифікації. Вони відрізняються температурним діапазоном вимірювання і пунктами вимірювання. Зразки, які були відпалені мають інші температури вимірювання T_p . На $\sigma(T)$, $\alpha(T)$ у відпалених зразках температури вимірювання вибрані таким чином, щоб приблизити їх до температури вимірювання невідпалених зразків.

Маючи значення частоти f , при якій з'являються максимальні значення коефіцієнта частоти можна визначити часи релаксації:

де: τ – час релаксації [s], f_{\max} – частота максимального значення коефіцієнта α [Гц].

Наприклад, для досліджуваного зразка при температурі $T_p = 79$ K, час для першого і другого піків відповідно $\tau_1 \approx 2,5 \cdot 10^{-5}$ s і $\tau_2 \approx 8 \cdot 10^{-7}$ s. У відповідності з теорією Мотта [7], при $\alpha \leq 0,8$ заряд проходить до наступної ями тунельовим способом, при більш високому α відбувається скоковий обмін зарядом. На малюнку 4b, і на основі описаної теорії можна побачити, що зі збільшенням температури вимірювання заряд не перескакує через бар'єр потенціалу, а переходить до наступної ями через діелектричний шар шляхом тунелювання.

Поява піків при $\alpha(f)$ і переміщення їх в бік більш низьких частот може бути пов'язане з дифузєю атомів металу, розташованих в діелектричній матриці і приєднання до металевої фази при відпалюванні. Це, в свою чергу, скорочує шлях між частинками металевої фази, що в свою чергу скорочує час між стрибками навантаження.



Rys. 8. Частотна залежність частотного коефіцієнта α нанокмозиту $(\text{CoFeZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ виграного в температурі $T_a = 698$ K для вибраних температур помiarowych T_p

Мал. 8. Частота залежність частотного коефіцієнта α нанокмозиту $(\text{CoFeZr})_{81,8}(\text{CaF}_2)_{18,2}$ відпаленого в температурі $T_a = 698$ K для вибраних вимірювальних температур T_p

Dalsze wygrzewanie próbek w temperaturze $T_a = 698$ K spowodowało dyfuzję tlenu z powietrza i przyczyniło się do całkowitego utlenienia powierzchni nanocząsteczek fazy metalicznej. Świadczy o tym płaska charakterystyka $\sigma(f)$ przedstawiona na rys. 7 i zanik maksimum na charakterystyce $\alpha(f)$ – rysunek 8.

4. Wnioski

W niniejszej pracy przedstawiono i omówiono wyniki otrzymane podczas badania nanokompozytu o strukturze metal-dielektryk $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ o zawartości fazy metalicznej $x = 81,8$ at.%, który był wytworzony rozpyleniem jonowym w atmosferze mieszanej argonu i tlenu.

Za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) próbek potwierdzono rozdział faz i obecność metalicznych ziaren losowo rozmieszczonych w izolacyjnej matrycy CaF_2 . Nanocząsteczki w warstwach nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ mają strukturę „jądro metaliczne – powłoka z tlenków”.

Przedstawiono porównanie uzyskanych wyników dla próbek nanokompozytu przed i po wysokotemperaturowym wygrzewaniu w piecu rurowym. Po przeprowadzeniu wygrzewania próbki nanokompozytu widoczne są na częstotliwościowych zależnościach konduktywności dwa odcinki jej wzrostu, a na częstotliwościowych zależnościach częstotliwościowego współczynnika α pojawiają się dwa garby. Oznacza to, że w materiale występują dwa rodzaje studni potencjału różniące się czasami relaksacji. Dalsze wygrzewanie w wyższych temperaturach powoduje całkowite utlenienie próbki i zanik maksimum (garbów) na $\alpha(f)$ oraz ustalenie się wartości konduktywności na charakterystyce na $\sigma(f)$.

5. Podziękowania

Praca powstała w ramach projektu *PL-NTU Transgraniczna wymiana doświadczeń* PBU.03.01.00-06-386/11-00 współfinansowanego w ramach Programu Współpracy Transgranicznej Polska – Białoruś – Ukraina 2007–2013 finansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Instrumentu Sąsiedztwa i Partnerstwa.

Niniejsza publikacja została stworzona przy pomocy Unii Europejskiej. Wyłączną odpowiedzialność za zawartość niniejszej publikacji ponoszą Vitalii Bondariiev i Tomasz Norbert Koltunowicz oraz w żaden sposób nie może być ona postrzegana jako odzwierciedlenie poglądów Unii Europejskiej.

Badania są finansowane z projektu badawczego Nr IP2012 026572 w ramach konkursu Iuventus Plus Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego pt: „*Właściwości strukturalne, elektryczne i magnetyczne nanokompozytów stop ferromagnetyczny-matryca dielektryczna oraz określenie możliwości ich zastosowania*”.

Tomasz N. Koltunowicz jest uczestnikiem projektu „*Kwalifikacje dla rynku pracy – Politechnika Lubelska przyjazna pracodawcy*”, współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Społecznego.

Literatura || Література

- [1] Billas I. M. L., Chatelain A., de Heer W. A.: Magnetism of Fe, Co and Ni clusters in molecular beams. *J. Magn. Magn. Mater.* 168/1997, 64–84.
- [2] Czarnacka K., Boiko O., Bondariiev V., Kierczyński K.: Voltage Resonance Phenomena in Nanocomposite $\text{Cu}_{27.27}(\text{SiO}_2)_{72.73}$ Produced by Sputtering with Ar^+ Ion Beam. 5th International Conference Radiation Interaction With Materials: Fundamentals and Applications 2014, 12-15 May/2014, 358–362.
- [3] Hubyn S. P., Koksharov Yu. A., Khomutov H. B., Yurkov H. Yu.: Mahnytnye nanochastytsy: metody poluchenyya, stroenyya y svoystva. *Uspekhy khymyy* 74(6)/2005, 539–574 (in Ukrainian).
- [4] Judy J. H.: Advancements in PMR thin-film media. *J. Magn. Magn. Mater.* 287/2005, 16–26.
- [5] Kalinin Yu. E., Ponomarenko A. T., Sitnikov A. V., Stogney O. V.: Granular metal-insulator nanocomposites with amorphous structure. *Physics and Chemistry of Materials Treatment* 5/2001, 14–20.

Подальше відпалювання зразків при температурі $T_a = 698$ K спричинило дифузю кисню з повітря, що призвело до повного окислювання поверхні наночастинок металевої фази. Свідченням цього є плоска характеристика $\sigma(f)$, як показано на мал. 7 і зникнення піків на кривій $\alpha(f)$ – мал. 8.

4. Висновок

В даній роботі показані та обговорені результати, отримані в ході досліджень нанокomпозиту, який має структуру метал-діелектрик $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ з вмістом металевої фази $x = 81,8$ ат.%, який був створений іонним розпиленням в атмосфері суміші аргону і кисню.

За допомогою просвічуваної електронної мікроскопії (ПЕМ) зразків підтверджено наявність фазового розділення і присутність металевих зерен випадковим чином розміщених в діелектричній матриці CaF_2 . Наночастки в шарах нанокomпозиту $(\text{FeCoZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$ мають структуру "металева ядро – оболонка з оксиду".

Показано порівняння результатів зразків нанокomпозиту до і після високотемпературного відпалювання в трубчастій печі. Після відпалювання зразків нанокomпозиту на частотних залежностях провідності видно дві частини його зростання, а на частотних залежностях частотного коефіцієнта α , утворюються два горби. Це означає, що в матеріалі існує два види потенційних ям з різними часами релаксації. Подальше відпалювання при більш високих температурах призводить до повного окислення зразка і зникнення піків (горбів) на $\alpha(f)$ і стабілізація значення провідності на характеристичного $\sigma(f)$.

5. Завдяки

Робота створена в рамках проекту PL-NTU Прикордонного обміну досвідом PBU.03.01.00-06-386/11-00, фінансованих в рамках Програми Транскордонного Співробітництва Польща – Білорусь – Україна 2007–2013 фінансується Європейським Союзом в рамках Європейського Інструменту Суспільства та Партнерства.

Ця публікація була створена за допомогою Європейського Союзу. Відповідальність за зміст цієї публікації лежить на Віталію Бондареві і Томашеві Норбертові Колтуновичу, і жодним чином не може розглядатися як відображення поглядів Європейського Союзу.

Дослідження фінансуються з науково-дослідного проекту Nr IP2012 026572 в межах конкурсу Iuventus Plus Міністерства освіти та науки під назвою "*Структурні властивості, електричні і магнітні нанокomпозитів на рівні ферромагніт-діелектрична матриця і визначення можливості їх використання*".

Томаш Н. Колтунович є учасником проекту "*Кваліфікації для ринку праці – Люблінська Політехніка дружня для роботодавця*", що співфінансується Європейським Союзом в рамках Європейського соціального фонду.

- [6] Koltunowicz T. N., Fedotova J. A., Zhukowski P., Saad A., Fedotov A., Kasiuk J. V., Larkin A. V.: Negative capacitance in (FeCoZr) -PZT nanocomposite films. *Journal of Physics D: Applied Physics* 46(12)/2013, 125304.
- [7] Larkin A. V., Fedotov A. K., Fedotova J. A., Koltunowicz T. N., Zhukowski P.: Temperature and frequency dependences of impedance real part in the FeCoZr-doped PZT nanogranular composites. *Materials Science-Poland* 30(2)/ 2012, 75–81.
- [8] Mott N. F., Davis E. A.: *Electron Process in Non-Crystalline Materials*. Clarendon Press, Oxford, 1979.
- [9] Svito I., Fedotova J. A., Milosavljević M., Zhukowski P., Koltunowicz T. N., Saad A., Kierczyński K., Fedotov A. K.: Influence of sputtering atmosphere on hopping conductance in granular nanocomposite $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ films. *Journal of Alloys and Compounds* 615(1)/2014, 344–347.

- [10] Svitlo I., Fedotov A. K., Koltunowicz T. N., Zhukowski P., Kalinin Y., Sitnikov A., Czarnacka K., Saad A.: Hopping of electron transport in granular $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ nanocomposite films deposited by ion-beam sputtering. *Journal of Alloys and Compounds* 615(1)/2014, 371–374.
- [11] Yvanov V. E.: Smeshannyi mahnytoopticheskyi kontrast, vyzvannyi neodnorodnym mahnytnym polem v plenkakh s ploskostnoy anizotropiyei. *Pys'ma v ZHTF* 35(9)/2009, 100–110 (in Ukrainian).
- [12] Zhukowski P., Koltunowicz T. N., Węgierek P., Fedotova J. A., Fedotov A. K., Larkin A. V.: Formation of Noncoil-Like Inductance in Nanocomposites $(\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.45}\text{Zr}_{0.10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ Manufactured by Ion-Beam Sputtering of Complex Targets in Ar+O₂ Atmosphere. *Acta Physica Polonica A* 120(1)/2011, 43–45.
- [13] Zolotukhin I. V., Kalinin Yu. E., Ponomarenko A. T., Shevchenko V. G., Sitnikov A. V., Stognei O. V., Figovsky O.: Metal-dielectric nanocomposites with amorphous structure. *Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites* 2/2006, 23–34.

Mgr inż. Vitalii Bondariev

e-mail: vitalii.bondariev@pollub.edu.pl

Urodzony w 1989 roku w mieście Sumy, Ukraina. Ukończył studia inżynierskie w Sumskim Państwowym Uniwersytecie, po czym rozpoczął naukę na Politechnice Lubelskiej gdzie w 2012 r. otrzymał tytuł magistra inżyniera na kierunku elektrotechnika, specjalność: Projektowanie urządzeń elektrycznych. Obecnie doktorant w Katedrze Urządzeń Elektrycznych i Techniki Wysokich Napięć Politechniki Lubelskiej. Zajmuje się badaniami wpływu procesów technologicznych na zmiennoprądowe właściwości elektryczne nanokompozytów o strukturze metal-dielektryk.

**Магістр інж. Віталій Бондарєв**

e-mail: vitalii.bondariev@pollub.edu.pl

Народився в 1989 році в місті Суми, Україна. Отримав ступінь інженера в Сумському державному університеті, після чого він вступив до Люблінської Політехніки, де в 2012 році отримав ступінь магістра в галузі електротехніки, за спеціальністю проектування електричних приладів. В даний час є аспірантом кафедри електричних приладів і техніки високої напруги в Люблінській Політехніці. Займається дослідженнями в області дії технологічних процесів на властивості змінного електричного струму нанокomпозитів зі структурою метал-діелектрик.

Dr inż. Tomasz Norbert Koltunowicz

e-mail: t.koltunowicz@pollub.pl

Urodził się w 1979 roku. W Katedrze Urządzeń Elektrycznych i Techniki Wysokich Napięć Wydziału Elektrotechniki i Informatyki Politechniki Lubelskiej pracuje od października 2004 roku początkowo na stanowisku asystenta, a od marca 2011 roku adiunkta. W swojej pracy naukowej zajmuje się badaniami wpływu procesów technologicznych na właściwości elektryczne nanokompozytów i półprzewodników wytwarzanych technikami jonowymi.

**К.т.н. інж. Томаш Норберт Колтунович**

e-mail: t.koltunowicz@pollub.pl

Народився в 1979 році. На кафедрі електричних приладів і технологій високої напруги факультету електротехніки та інформатики Люблінської Політехніки працює з жовтня 2004 року спочатку, як асистент, а з березня 2011 року на посаді адюнкта. У своїй науково-дослідній роботі займається вивченням впливу технологічних процесів на електричні властивості нанокomпозитів і напівпровідників утворених методами іонізації.