

УДК 539.216.2

Ю.В. КАСЮК, А.В. ЛАРЬКИН

ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ, ТРАНСПОРТНЫХ И МАГНИТОТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИТОВ $\text{FeCoZr-Al}_2\text{O}_3$ В ОБЛАСТИ ПОРОГА ПЕРКОЛЯЦИИ

Percolation threshold position in nanostructured thin films $\text{FeCoZr-Al}_2\text{O}_3$ was determined and correspondent electroconductivity mechanisms metallic granules concentration has been defined. Transformation of structural (FeCoZr particle size) and magnetic (magnetization, magnetic susceptibility) properties with variation of films composition within the percolation threshold region has been analyzed. Crossover of predominate conductivity mechanism in samples from spin-dependent (tunneling, variable range hopping) to metallic one has been established with FeCoZr concentration increase.

В настоящее время значительное внимание специалистов в области материаловедения уделяется синтезу и исследованию материалов, обычно называемых гранулированными наноккомпозитами. Среди них наибольший интерес представляют композиты, в которых гранулы ферромагнитных сплавов размером в несколько нанометров случайным образом распределены внутри диэлектрической матрицы. Интерес к такого рода системам связан не только с фундаментальными аспектами исследования, но и с широкими возможностями их практического применения [1]. Подобные наноккомпозиты характеризуются необычными магнитными, электрическими, оптическими и магнитооптическими свойствами [2], такими как гигантское магнитосопротивление, изменение удельного электросопротивления в широких пределах, чувствительность к световому воздействию, высокая степень поглощения электромагнитного излучения в ВЧ- и СВЧ-диапазонах и др.

В последние годы активно исследуются аморфные магнитомягкие сплавы на основе железа и кобальта, которые обладают малой коэрцитивностью при низких частотах. Однако в высокочастотной области их применение затруднено вследствие возрастающих потерь на вихревые токи. Для уменьшения этих потерь необходимо увеличивать удельное электрическое сопротивление такого рода магнитных сплавов за счет использования наноккомпозитов металл – диэлектрик. В этом случае наночастицы FeCo -содержащих магнитомягких сплавов внедряются в диэлектрические матрицы типа SiO_2 , Al_2O_3 и др.

В наноккомпозитах, характеризующихся хаотическим распределением высокопроводящих металлических частиц в диэлектрической матрице, рост ряда важных с практической точки зрения физических параметров системы (ее эффективной электропроводности, коэрцитивной силы, отрицательного магнитосопротивления) наблюдается при увеличении концентрации металлической фазы до значения $x \approx x_c$, определяемого теорией протекания [3] как порог перколяции. При $x = x_c$ в композите из проводящего электрический ток компонента образуется так называемый бесконечный кластер, пронизывающий систему от электрода до электрода, т. е. фактически осуществляется фазовый переход типа диэлектрик – металл.

В связи с этим целью данной работы являлось определение механизмов электропереноса в области перехода металл – диэлектрик (ПМД) в гранулированных композитах, состоящих из наночастиц аморфного ферромагнитного сплава FeCoZr в аморфной матрице из оксида алюминия, а также выявление корреляции механизмов электротранспорта носителей с магнитными свойствами изучаемого материала.

Методика эксперимента

В качестве объектов эксперимента были использованы пленочные образцы гранулированных наноккомпозитов $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, $30 \leq x \leq 65$ ат. %, полученные методом ионно-лучевого распыления [4]. В металлической фазе к ферромагнитным атомам железа и кобальта добавлено 10 ат. % циркония, который выполнял роль аморфизатора. Выбор оксида алюминия в качестве диэлектрической матрицы обусловлен его термической стабильностью и химической инертностью к компонентам сплава в широкой области температур.

Исследуемые образцы представляли собой пленки толщиной $3 \div 6$ мкм, напыленные на подложки из ситалла. Для напыления пленочных наноконкомпозитов использовалась составная мишень из пластины сплава $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$ и закрепленных на ее поверхности чередующихся пластинок алюминоксида, расстояние между которыми изменялось от 3 мм на одном краю мишени до 24 мм на другом. Это позволяло получать в одном технологическом цикле целый набор образцов разного состава в диапазоне концентраций металлической фазы $30 \leq x \leq 65$ ат. % на одной подложке. Осаждение пленок производилось в атмосфере аргона при давлении 0,80 мПа в случае охлаждения мишени проточной водой.

Концентрация химических элементов, входящих в состав композитов, измерялась с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализатора в составе растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP с точностью ~ 1 ат. %. Структурно-фазовый состав железосодержащих фаз определялся методом ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии в просвечивающей геометрии при комнатной температуре с помощью спектрометра MS 2000 с источником $^{57}\text{Fe}/\text{Rh}$ и кристаллическим детектором на основе $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ [5]. Магнитное состояние металлической фракции композитов характеризовалось методами ЯГР-спектроскопии и вибрационной магнитометрии, осуществляемой в магнитном поле до 8,9 Тл, параллельном плоскости пленок.

Механизмы электропереноса в образцах композитов в окрестности порога перколяции исследовались посредством анализа температурно-частотных зависимостей мнимой части проводимости на переменном токе (адмиттанса) [6]. Температурные зависимости адмиттанса изучались с помощью 2-зондового метода в проточном криостате, позволявшем проводить измерения в интервале температур $100 \div 340$ К. Измерительная установка включала прецизионный мост переменного тока НР-4284А и компьютерную систему управления температурой и частотой, что давало возможность определять амплитуды и фазы тока в исследуемых образцах в диапазоне частот $10^2 \div 10^6$ Гц, на основании которых и рассчитывались действительная и мнимая части проводимости.

Результаты и их обсуждение

Исследования концентрационных зависимостей проводимости на постоянном токе для наноконпозиционных пленок $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$, $30 \leq x \leq 65$ ат. %, а также изучение их ЯГР-спектров позволили установить положение порога перколяции x_C в указанных композитах, который наблюдался при $x = 45 \div 47$ ат. % [7]. В области данных концентраций происходит смена типа проводимости материала с активационного на металлический, а ЯГР-спектры образцов трансформируются от дублетов, описывающих суперпарамагнитные частицы ($x < x_C$), к секстетам, характеризующим их магнитно-взаимодействующие агломерации ($x > x_C$) [7].

Для определения изменения магнитного состояния частиц металлического сплава в образцах, а также оценки размеров частиц FeCoZr производился анализ кривых намагниченности образцов различного состава ($40 \leq x \leq 50$ ат. %) и их аппроксимация функцией Ланжевена. Следует отметить, что данная аппроксимация применима только в том случае, когда металлические частицы в образце находятся в суперпарамагнитном состоянии. Поэтому оценка размеров частиц данным методом проводилась для образцов $(\text{FeCoZr})_{42}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{58}$ и $(\text{FeCoZr})_{47}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{53}$. Для состава $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$ за порогом перколяции такая оценка неприменима.

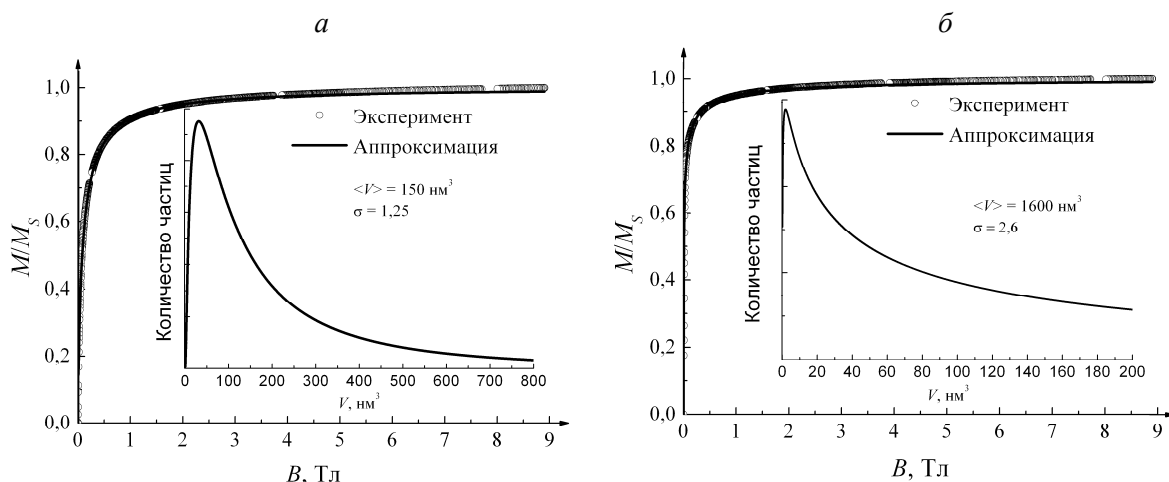


Рис. 1. Аппроксимация $M(B)/M_S$ функцией Ланжевена образцов: а – $(\text{FeCoZr})_{42}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{58}$ и б – $(\text{FeCoZr})_{47}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{53}$ при $T = 300$ К

На рис. 1 представлены результаты аппроксимации полевых зависимостей намагниченности функцией Ланжевена с учетом логарифмически-нормального распределения частиц по размерам. На вставках приведены распределения частиц по размерам для обоих образцов. Рост концентрации металлических частиц в образцах приводит к увеличению намагниченности нанокомпозитов FeCoZr-Al₂O₃, измеренной при максимальном поле $B = 8,9$ Тл ($M_{\text{макс}} = 5,73 \cdot 10^5$ А/м для (FeCoZr)₄₂(Al₂O₃)₅₈ и $M_{\text{макс}} = 6,56 \cdot 10^5$ А/м для (FeCoZr)₅₀(Al₂O₃)₅₀). Магнитная восприимчивость образцов также существенно возрастает с концентрацией FeCoZr. Такие изменения, по всей видимости, происходят вследствие усиления ферромагнитного взаимодействия между наночастицами FeCoZr, а также увеличения их размеров и структурного упорядочения. Эти изменения хорошо согласуются с результатами ЯГР-спектроскопии, которая фиксирует переход от изолированных суперпарамагнитных гранул FeCoZr к сети ферромагнитно-взаимодействующих наночастиц [7].

Аппроксимация показала, что с ростом концентрации FeCoZr до 47 ат. % средние размеры металлических частиц увеличиваются более чем в два раза (6,6 нм → 14,5 нм), кроме того, существенно расширяется распределение частиц по размерам в сторону большего объема. Так, если в образце (FeCoZr)₄₂(Al₂O₃)₅₈ содержится менее 10 % частиц размером свыше 11 нм, то в образце (FeCoZr)₄₇(Al₂O₃)₅₃, как минимум, 10 % частиц превышает 45 нм.

Характер температурных зависимостей удельной проводимости на постоянном токе позволил сделать заключение о преобладании на диэлектрической стороне ПМД у исследованных нанокомпозитов прыжкового механизма миграции электронов в электрическом поле [7]. Данный вывод подтверждается анализом зависимости сопротивления нанокомпозитов FeCoZr-Al₂O₃ различного состава от индукции прикладываемого магнитного поля. На рис. 2 представлены соответствующие зависимости для образцов (FeCoZr)₄₂(Al₂O₃)₅₈ и (FeCoZr)₄₇(Al₂O₃)₅₃ в сравнении с полевыми зависимостями квадрата приведенной к максимальному значению намагниченности для композитов тех же составов. Величина и характер зависимости электрического сопротивления от прикладываемого магнитного поля $\Delta\rho(B)/\rho_0$ (где $\Delta\rho(B) = \rho(B) - \rho_0$, ρ_0 – сопротивление образца в нулевом магнитном поле, $\rho(B)$ – сопротивление образца в магнитном поле B) связаны с механизмами транспорта носителей заряда в нанокомпозите. В случае изолированных металлических гранул транспорт электронов между ними осуществляется посредством туннелирования или прыжковой проводимости (активационный тип проводимости). В этом случае магнитосопротивление принимает отрицательные значения и достигает величины 3÷10 % (рис. 2 а), причем характер зависимости $\Delta\rho(B)/\rho_0$ совпадает с полевой зависимостью квадрата приведенной к максимальному значению намагниченности $-(M/M_S)^2$. Когда частицы объединяются в проводящие кластеры (при увеличении доли металлических частиц), ток течет по сформировавшейся сети. Отрицательное магнитосопротивление существенно уменьшается по абсолютной величине.

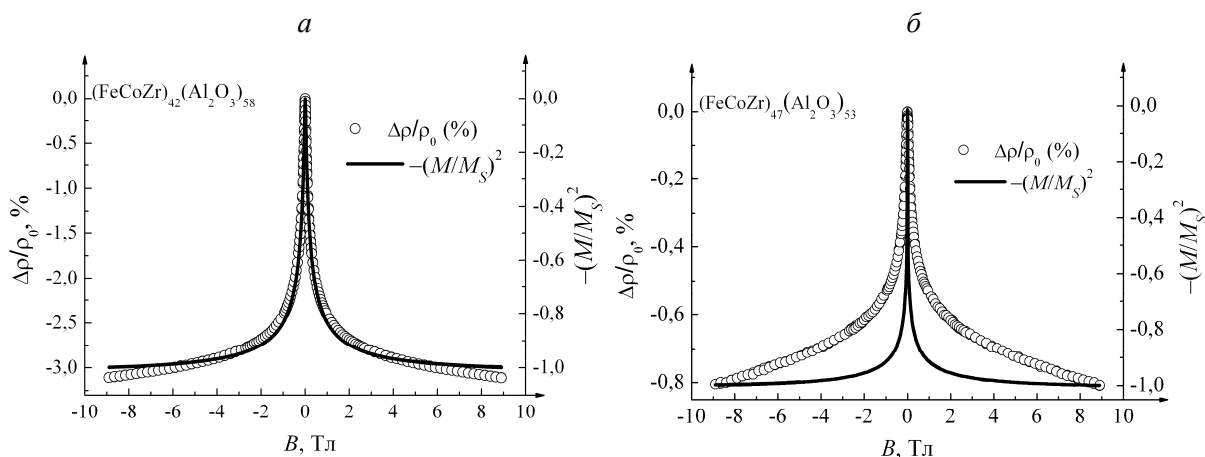


Рис. 2. Зависимости $\Delta\rho(B)/\rho_0$ и $-(M/M_S)^2(B)$ композитов (FeCoZr)_x(Al₂O₃)_{100-x} образцов: а – (FeCoZr)₄₂(Al₂O₃)₅₈ и б – (FeCoZr)₄₇(Al₂O₃)₅₃ при $T = 300$ К

При увеличении концентрации FeCoZr до 47 ат. % (порог перколяции) и выше расхождение между зависимостями $\Delta\rho(B)/\rho_0$ и $-(M/M_S)^2(B)$ становится весьма значительным (см. рис. 2), что свидетельствует о снижении вклада спин-зависимого транспорта в общей проводимости композита [8].

С целью дополнительного изучения особенностей электропереноса в образцах проведен анализ температурных и частотных зависимостей удельной мнимой части проводимости на переменном токе

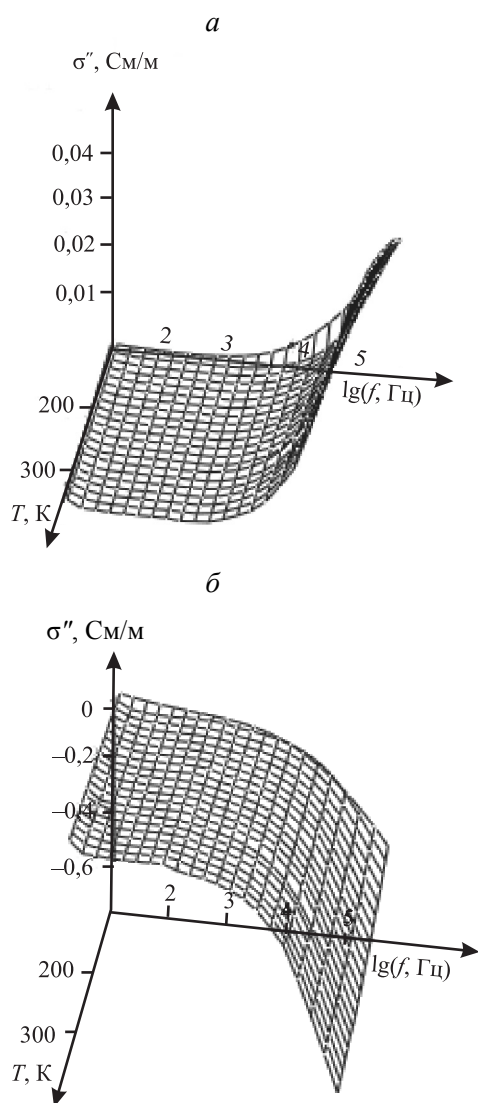


Рис. 3. Температурно-частотные зависимости удельной мнимой части адмиттанса для композитов $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ при $x = 43$ ат. % (а) и $x = 48$ ат. % (б)

было проведено также исследование частотных зависимостей удельных значений мнимой части адмиттанса образцов при различных температурах, которые на металлической стороне ПМД в области высоких частот обнаруживают резкое возрастание σ'' при увеличении частоты переменного тока, что также подтверждает предыдущий вывод о металлическом типе проводимости в образцах за порогом перколяции.

* * *

Проведенные исследования подтвердили, что в пленочных образцах гранулированных нанокompозитов $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ порог перколяции лежит в области концентраций металлической фазы $x_C = 45 \div 47$ ат. %. Методом магнитометрии зафиксирован рост размеров металлических частиц в образцах при увеличении концентрации FeCoZr до значения x_C . Характер полевой зависимости магнитосопротивления, а также полученные результаты исследования транспортных свойств в нанокompозитах (возрастание удельных значений мнимой части адмиттанса образцов на металлической стороне перехода металл – диэлектрик и изменение вида температурных зависимостей удельной мнимой части адмиттанса при прохождении порога перколяции) указывают на то, что до порога перколяции преобладает активационный тип проводимости, в то время как при $x > x_C$ наблюдается металлический тип проводимости.

1. Skomski R. // Condensed Matter. 2003. Vol. 15. P. 841.
2. Jiles D. C. // Acta Materialia. 2003. Vol. 51. P. 172.

(адмиттанса) в диапазоне частот $10^1 \div 10^6$ Гц. Вид трехмерных поверхностей, характеризующих температурно-частотные зависимости удельной мнимой части проводимости образцов $\sigma''(f, T)$, представлен на рис. 3.

Согласно рис. 3 характер температурно-частотных зависимостей удельной мнимой части проводимости образцов изменяется при переходе концентрации металлической фазы от $x = 43$ ат. % к $x = 48$ ат. %. Данная особенность поведения температурно-частотных зависимостей удельной мнимой части адмиттанса композитов $\text{FeCoZr-Al}_2\text{O}_3$ свидетельствует о том, что порог перколяции в них лежит в диапазоне концентраций металлической фазы $x_C = 43 \div 48$ ат. %.

Этот вывод коррелирует как с исследованием положения порога перколяции в образцах методом анализа температурных и частотных зависимостей их удельной действительной части проводимости [7], так и с приведенными ранее результатами магнитометрии.

Следует отметить, что для композитов при $x < x_C$ наблюдается рост удельных значений мнимой части адмиттанса при увеличении температуры, что указывает на преобладание активационного типа проводимости для этой области концентраций металлической фазы x .

После прохождения порога перколяции ($x > x_C$) обнаружено уменьшение значений $\sigma''(T)$ при возрастании температуры, что свидетельствует о преобладании металлического типа проводимости. Последнее, скорее всего, связано с формированием сплошной токопроводящей сети из системы электрически контактирующих металлических наночастиц.

Для подтверждения сказанного относительно характера проводимости в нанокompозитах $\text{FeCoZr-Al}_2\text{O}_3$

3. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. London, 1992.
4. Калинин Ю.Е., Пономаренко А.Т., Ситников А.В., Стогней О.В. // Физика и химия обработки материалов. 2001. № 5. С. 14.
5. Fedotova J., Kalinin Yu., Fedotov A. et al. // Нур. Int. 2005. Vol. 165. P. 127.
6. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И. Основы импедансной спектроскопии композитов: Курс лекций. Мн., 2004.
7. Ларькин А.В., Свито И.А., Федотова Ю.А., Федотов А.К. // Вестн. БГУ. Сер. 1. 2009. № 1. С. 26.
8. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения: Учеб. пособие. Воронеж, 2000.

Поступила в редакцию 22.12.09.

Юлия Владимировна Касюк – аспирант кафедры энергофизики. Научный руководитель – кандидат физико-математических наук Ю.А. Федотова.

Андрей Викторович Ларькин – аспирант кафедры энергофизики. Научный руководитель – доктор физико-математических наук, профессор А.К. Федотов.