

ПРОВОДИМОСТЬ НА ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ ПЛЕНОЧНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛ – ДИЭЛЕКТРИК

DC and AC (100 Hz÷1 MHz) conductance of $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{Zr}_{0,10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ amorphous granular nanocomposite films, deposited by target sputtering in pure argon atmosphere, has been investigated in the temperature region of 100÷340 K. It was established that in the neighbourhood of the percolation threshold the concentration dependences of conductance follow the known relations for 3D percolation models with the values of critical indices $t \approx 1,6$, $q \approx 0,9$ and $s = 0,62$. It has been also shown that, while samples with percentage x of 0,30÷0,43 possess hopping carrier transport of Mott type, in the samples with x of 0,45÷0,65 metallic type of conductance predominates and frequency dependences of admittance obey Drude law. According to the results of investigated DC and AC conductance temperature dependences for the films where Mott law carrier transport is applied the evaluation of density of localized states at Fermi level $N(E_F)$ and electron localization radius a in dielectric matrix and at metall-dielectric interface for the studied samples was made. These estimations have shown the values of $N(E_F)$ between $3 \cdot 10^{18}$ and $4 \cdot 10^{20} \text{ eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$ and $a \approx (9 \pm 2) \text{ nm}$.

В настоящее время наблюдается повышенное внимание материаловедов к синтезу и исследованию материалов, обычно называемых гранулированными нанокompозитами. Большой интерес представляют композиты, в которых гранулы мягких ферромагнитных сплавов с размерами в несколько нанометров случайным образом распределены внутри диэлектрической матрицы. Интерес к такого рода системам обусловлен в первую очередь широкими возможностями их практического применения, в частности, наногранулированные материалы перспективны в качестве магнитных головок для записи и воспроизведения информации [1], при разработке защитных экранов от электромагнитного излучения [2], использовании в высокоомных резисторах и для других целей. Тот факт, что некоторые композиты обладают свойствами полупроводников [3], но зачастую существенно дешевле в изготовлении, определяет возможность их практического применения в качестве активных и реактивных элементов электрических цепей и в сенсорики. Кроме того, некоторые композиты (в особенности при использовании диэлектрической матрицы из оксида алюминия) одновременно обладают высокой механической прочностью, жаро- и коррозионной стойкостью, что способствует повышению надежности и долговечности перечисленных изделий. В то же время подобного рода нанокompозиты характеризуются необычным сочетанием магнитных, электрических, оптических и магнитооптических свойств [4–11], таких 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 хорошими магнитными свойствами при низких частотах. Однако в высокочастотной области их применение затруднено из-за возрастающих потерь вследствие вихревых токов. Для уменьшения этих потерь необходимо увеличивать удельное электрическое сопротивление такого рода магнитных сплавов, что возможно за счет перехода к нанокompозитам металл – диэлектрик,

когда наночастицы FeCo-содержащих магнитомягких сплавов внедряются в диэлектрические наполнители (матрицы) типа SiO_2 , Al_2O_3 и др.

Следует отметить, что бинарные композиты металл – диэлектрик являются интересными модельными системами для изучения таких важных фундаментальных эффектов, как перколяция, прыжковый электроперенос, слабая локализация и др. [12]. Конкретный вклад каждого из этих механизмов транспорта носителей заряда, реализуемых в бинарных композитах, в значительной мере будет зависеть от соотношения объемов, занимаемых металлической и диэлектрической фазой. В результате при увеличении концентрации металлической фракции x бинарный композит металл – диэлектрик согласно теории перколяции [13, 14] будет переходить из плохо проводящего (диэлектрического) состояния в высокопроводящее (металлическое) при достижении некоторой критической концентрации металлической фазы x_c , когда из контактирующих металлических частиц формируется сплошной токопроводящий (перколяционный) кластер. Указанная критическая концентрация x_c называется порогом перколяции. В этом случае при $x < x_c$ (до порога перколяции) композит будет находиться на диэлектрической стороне перехода металл – диэлектрик (ПМД), а при $x > x_c$ (за порогом перколяции) – на металлической стороне ПМД.

При использовании достаточно сложных металлических сплавов и матриц и (или) формировании композита из частиц нанометровых размеров механизмы электропереноса в них будут определяться не только концентрацией металлической фазы (как это рассматривается в моделях перколяционного токопереноса у бинарных смесей), но и рядом других факторов. К числу последних относятся фазовый состав металлических и диэлектрической наночастиц, их атомно-структурное состояние (кристаллическое или аморфное), магнитное состояние (ферро-, пара-, суперпарамагнитное, одно- или многодоменное), состояние интерфейса металл – диэлектрик, разброс частиц по размерам и др.

Целью данной работы являлось изучение механизмов электропереноса в окрестности перехода металл – диэлектрик (ПМД) в гранулированных композитах, состоящих из наночастиц аморфного ферромагнитного сплава $\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{Zr}_{0,10}$ с низкой коэрцитивностью, которые случайным образом распределены в аморфной матрице из оксида алюминия.

Методика эксперимента

В качестве объектов эксперимента были использованы пленочные образцы гранулированных нанокompозитов $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{Zr}_{0,10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, полученные методом ионно-лучевого распыления [15]. В металлической фазе к ферромагнитным атомам железа и кобальта было добавлено 10 ат. % циркония, который выполнял роль аморфизатора. Выбор оксида алюминия в качестве диэлектрической матрицы обусловлен его термической стабильностью и химической инертностью к используемым компонентам сплава в широкой области температур.

Исследуемые образцы представляли собой пленки толщиной 3÷6 мкм, напыленные на подложки из ситалла (для электрических и магнитных измерений) и из алюминия (для мессбауэровской спектроскопии). Для напыления пленочных нанокompозитов использовалась составная мишень длиной 25 см. Она состояла из пластины сплава $\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{Zr}_{0,10}$, выплавленного в вакуумной индукционной печи, и закрепленных на ее поверхности чередующихся пластинок из алюмооксида, расстояние между которыми изменялось от 3 мм на одном краю мишени до 24 мм на другом. Это позволяло получать в одном технологическом цикле и на одной подложке целый набор образцов разного состава в диапазоне концентраций металлической фазы $0,30 < x < 0,65$. Осаждение пленок производилось в атмосфере чистого аргона при давлении $8,0 \cdot 10^{-4}$ Па при охлаждении мишени проточной водой.

Концентрация химических элементов, входящих в состав композитов, измерялась с помощью электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализатора, входящего в состав растрового электронного микроскопа LEO 1455 VP, с точностью ~ 1 ат. % [15]. Структура композитов после напыления была исследована методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Для изучения фазового состава композитов и оценки размеров частиц металлической фазы использовался также метод атомно-силовой микроскопии в режиме фазового контраста, когда фиксировались сдвиги частоты и фазы на резонансной частоте 341 кГц. Измерения велись на микроскопе Nanotop-204M с использованием стандартных коммерческих V -образных кантеливеров типа NSC11 с жесткостью 48 Н/м и радиусом закругления 10 нм.

Фазовый состав железосодержащих фаз определялся также методом мессбауэровской спектроскопии в просвечивающей геометрии при различных температурах с помощью спектрометра MS2000 с источником $^{57}\text{Fe}/\text{Rh}$ и кристаллическим детектором на основе $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$ [16].

Магнитное состояние металлической фракции композитов характеризовалось методами мессбауэровской спектроскопии и магнитосиловой микроскопии, а также по кривым намагничивания.

Распределение магнитного контраста вблизи поверхности пленок изучалось при комнатной температуре на силовом микроскопе SolverPro в режиме AC MFM с использованием кантеливеров, покрытых слоем сплава CoCr толщиной 40 нм.

Намагниченность образцов исследовалась методом вибрационной магнитометрии (Quantum Design, VSM-PPMS) в диапазоне температур $4\div 300$ К в магнитных полях H до 9 Тл. Внешнее магнитное поле прикладывалось параллельно плоскости образцов. Зависимость намагниченности от температуры измерений T исследовалась в режимах охлаждения во внешнем магнитном поле (FC) и при нулевом магнитном поле (ZFC). Величина H в данном эксперименте составляла 5 мТл.

Механизмы электропереноса в образцах композитов изучались путем анализа концентрационных и температурных зависимостей проводимости на постоянном токе σ_{dc} и действительной части проводимости на переменном токе (адмиттанса) σ_{ac} . В этих измерениях использовались образцы шириной 2 мм и длиной 10 мм с нанесенными по краям с помощью ультразвуковой пайки омическими контактами из индия. Проводимость на постоянном токе исследовалась с помощью 4-зондового метода в интервале температур $10\div 300$ К на автоматизированном лабораторном комплексе CFHF Cryogenics Ltd на базе рефрижератора замкнутого цикла. Адмиттанс изучался с помощью 2-зондового метода в интервале температур $100\div 340$ К на измерительной установке, которая включала прецизионный мост переменного тока HP-4284A и компьютерную систему управления температурой и частотой, что позволяло проводить измерения 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 адмиттанса.

Толщина пленок измерялась на сколах образцов с помощью растрового электронного микроскопа с точностью не хуже $3\div 4$ %, что позволяло получать относительную погрешность измерения проводимости и адмиттанса не более 5 %.

Структура и магнитное состояние нанокомпозитов

Проведенный анализ концентрационных зависимостей электрических и магниторезистивных свойств, а также мессбауэровских спектров позволил определить положение порога перколяции в указанных композитах, равное $x_c \approx 0,45\div 0,47$ [15, 16]. Это коррелирует с результатами, полученными при изучении намагниченности нанокомпозитов, но несколько больше величины 0,41, приведенной в работе [17].

Исследование нанокомпозитов, находящихся на диэлектрической стороне ПМД в окрестности порога перколяции, методом ПЭМ выявило у них наличие в диэлектрической матрице частиц металлического сплава размером $6\div 10$ нм [18]. Подтверждением существования в исследованных композитах нанометровых частиц, а также более крупных их агломератов являются показанные на рис. 1 результаты атомно-силовой микроскопии, полученные в режиме фазового контраста. Как видно, распределение фазового контраста у пленок,

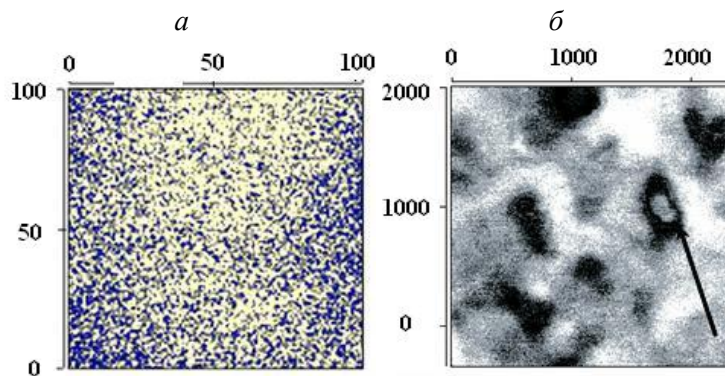


Рис. 1. АСМ-изображения в режиме фазового контраста поверхности пленки с $x = 0,33$ для площадей сканирования 100×100 нм² (а) и 2200×2200 нм² (б).

Черный цвет соответствует металлу, белый – диэлектрику.
Стрелка указывает на скопление металлических наночастиц

находящихся на диэлектрической стороне ПМД, свидетельствует о существовании крупных агломератов («облаков») металлических наночастиц (черные пятна размером $200\div 600$ нм на рис. 1 б), между которыми находятся мелкие темные (см. рис. 1 б) или черные (рис. 1 а) пятна размером $4\div 10$ нм, что коррелирует с данными ПЭМ.

Важной особенностью исследованных нанокомпозитов является то, что при комнатной температуре в образцах с атомной долей

металлической фазы $x < x_c$ частицы аморфного металлического сплава $\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{Zr}_{0,10}$ находятся в суперпарамагнитном, а при $x > x_c$ – в ферромагнитном состоянии. Это следует из анализа мессбауэровских спектров на рис. 2: установлено отсутствие секстета в спектрах при $x < 0,45$ и его появление при $x > 0,47$ [16]. Такой вид спектров подтверждает наличие нанометровых металлических частиц в композитах до порога перколяции.

Еще одним подтверждением этого являются результаты измерения намагниченности, представленные на рис. 3. Как видно из рис. 3 *а*, кривые намагниченности $M(H)$ не выходят на насыщение при температурах 100 и 300 К даже в образцах с $x > x_c$, что указывает на присутствие некоторого количества частиц металлической фазы в суперпарамагнитном состоянии за порогом перколяции. Форма и наклон кривых $M(H)$ свидетельствуют о постепенном снижении количества суперпарамагнитных наночастиц с ростом значений x . Вместе с тем вид кривых зависимости магнитного момента от температуры измерений, полученных в режимах FC и ZFC, для составов до порога перколяции ($x = 0,42$), вблизи него ($x = 0,47$) и непосредственно за порогом ($x = 0,50$) указывает на значительную дисперсию размеров наночастиц. Об этом свидетельствует различие значений температур $T_{\text{макс}}$, соответствующих максимуму кривых ZFC, и температур $T_{\text{макс1}}$, соответствующих началу совпадения кривых FC и ZFC. В приближении слабого магнитного взаимодействия между наночастицами для указанных выше составов значения диаметров суперпарамагнитных наночастиц, рассчитанных из величин $T_{\text{макс}}$, составили 3, 3,5 и 4 нм соответственно.

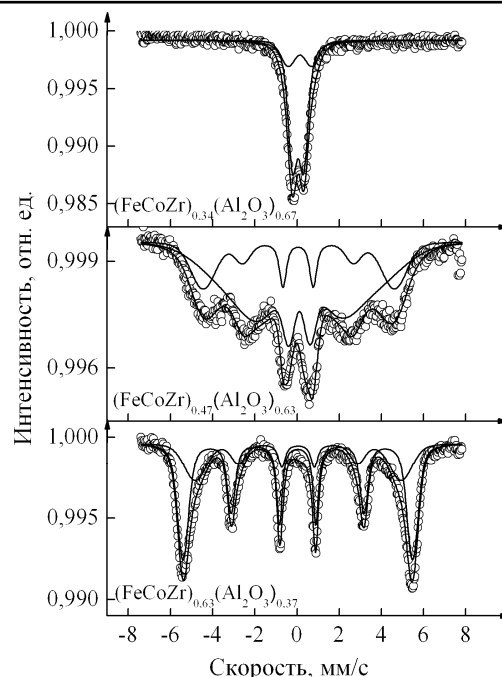


Рис. 2. Мессбауэровские спектры в нанокompозитах $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{Zr}_{0,10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, полученные в чистом аргоне

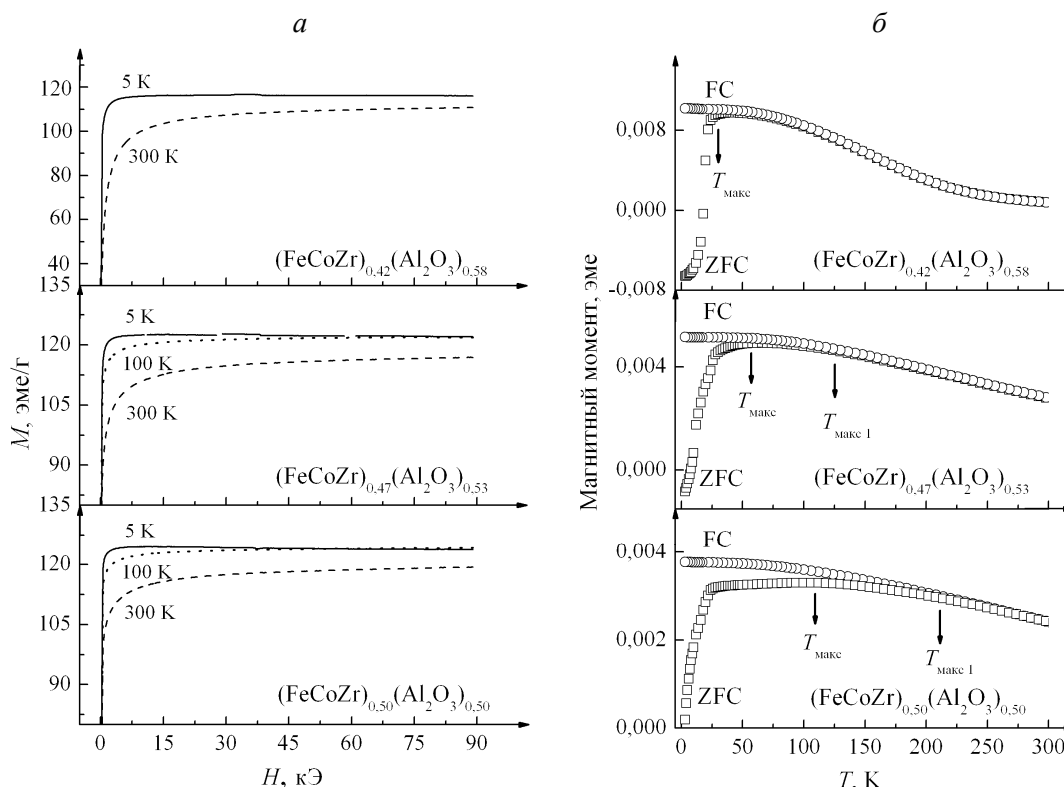


Рис. 3. Кривые намагниченности (*а*) и зависимости магнитного момента от температуры измерения (*б*) нанокompозитов

Весьма важное изменение магнитного состояния нанокompозитов при увеличении в них доли ферромагнитной фазы было зафиксировано методом магнитосиловой спектроскопии [19]. Как видно из рис. 4 *а*, до порога перколяции распределение магнитной фазы в диэлектрической матрице действительно имеет случайный характер. При этом, однако, часть металлических наночастиц, по-видимому, объединяется в более крупные агломераты, свидетельствующие о ферромагнитном взаимодействии

наночастиц друг с другом. На пороге перколяции композита магнитная фаза приобретает так называемую лабиринтную структуру (рис. 4 б), характерную для бинарных композитов металл – диэлектрик. За порогом же перколяции характерно «полосчатое» распределение магнитной фазы (рис. 4 в), что свидетельствует о существовании сильного магнитного взаимодействия между металлическими наночастицами, а также, возможно, о неоднородном характере магнитной фазы в композите. Из сказанного следует, что за порогом перколяции из металлических наночастиц формируется не только сплошной токопроводящий (перколяционный) кластер, но и непрерывный магнитный кластер.

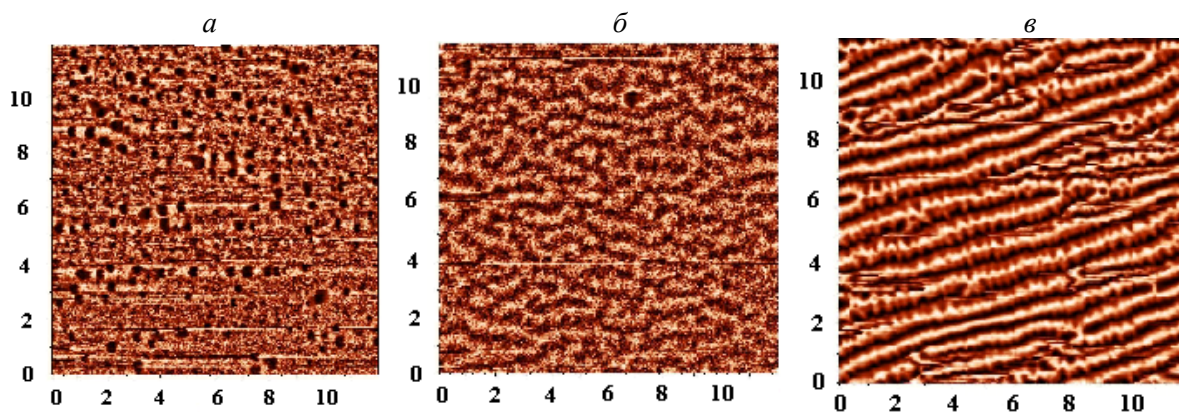


Рис. 4. Распределение магнитного контраста на поверхности нанокompозитов при концентрациях металлической фазы x : 0,33 (а), 0,45 (б) и 0,63 (в). Масштаб – в мкм

Электроперенос в нанокompозитах

1. Проводимость на постоянном токе. Результаты измерения зависимости удельной проводимости исследованных образцов на постоянном токе σ_{dc} при комнатной температуре от атомной доли металлической фазы x представлены на рис. 5. Как видно из рис. 5 а, удельная электрическая проводимость пленок возрастает примерно на три порядка с увеличением содержания металлической фазы в исследованном диапазоне концентраций.

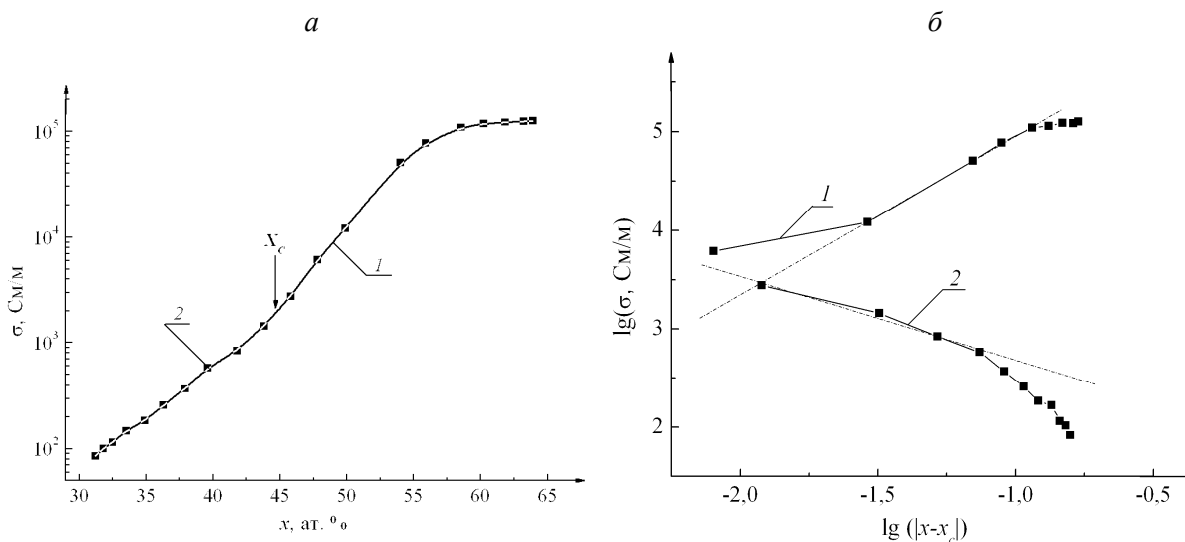


Рис. 5. Зависимость удельной проводимости σ_{dc} при 395 К от концентрации металлической фазы x при $x > x_c$ (1) и $x < x_c$ (2) для полулогарифмической (а) и двойной логарифмической (б) систем координат.

Прямые аппроксимаций формулой (1) для 1 и формулой (3) для 2 на рис. 5 б обозначены штрихпунктирными линиями; стрелкой на рис. 5 а отмечено рассчитанное положение порога перколяции $x_c \approx 0,45$

Для проверки возможности применения к исследованным нанокompозитам известных моделей теории перколяции был проведен более детальный анализ поведения кривых $\sigma_{dc}(x)$ вблизи порога перколяции x_c . С этой целью на рис. 5 зависимости $\sigma(x)$ исследованных образцов представлены также в координатах $\lg \sigma_{dc} - \lg |x - x_c|$, где $x_c = 0,45$. Согласно перколяционным моделям [20, 21] в бинарной смеси, состоящей из случайно распределенных частиц с бесконечно большим сопротивлением

(идеальный диэлектрик) и высокопроводящих частиц (металл), при определенном соотношении занятых ими объемов, равном x_C (на пороге перколяции), последние начинают образовывать непрерывные каналы протекания электрического тока. В этом случае при $x < x_C$ (до порога перколяции) эффективная проводимость $\sigma_{dc}(x) = 0$, а при $x > x_C$ (за порогом перколяции) она должна увеличиваться в зависимости от x по закону

$$\sigma(x) = \sigma_m \cdot (x - x_C)^t, \quad (1)$$

где σ_m – проводимость материала при $x = 1$, а t – критический индекс [21]. Для трехмерного случая разные модели перколяции дают значения $t \approx 1,6 \div 1,9$ [20, 21]. При образовании перколяционной сетки по аналогии с теорией фазовых переходов предполагается, что величина проводимости композита на пороге перколяции $\sigma(x = x_C)$ должна быть связана с проводимостями металлической σ_m и диэлектрической σ_d фаз соотношением [20, 21]

$$\sigma(x_C) = \sigma_m \cdot \left(\frac{\sigma_d}{\sigma_m} \right)^s. \quad (2)$$

Для бинарных смесей металл – диэлектрик с равномерно-случайным распределением обоих компонентов теория предсказывает величину критического индекса $s \approx 0,5 \div 0,62$ [20, 21].

Согласно перколяционной модели, если $\sigma(x_C) \gg \sigma_d$, ход кривой $\sigma(x)$ до порога перколяции должен подчиняться закону

$$\sigma(x) = \sigma_d \cdot (x_C - x)^{-q}, \quad (3)$$

где критический индекс q согласно теории близок к единице [20, 21].

Из приведенных на рис. 5 б аппроксимационных прямых следует, что при подходе к порогу перколяции с металлической (1) и диэлектрической (2) сторон экспериментальная кривая $\sigma(x)$ практически следует соотношениям (1) и (3) соответственно при значениях параметров аппроксимации $t \approx 1,6$, $\sigma_m \approx 3,16 \cdot 10^6$ См/м, $q \approx 0,9$ и $\sigma_d \approx 63,9$ См/м. Используя значение критического индекса $s = 0,62$ и экспериментально определенные величины σ_d и σ_m , легко рассчитать с помощью соотношения (2), что проводимость на пороге перколяции $\sigma(x_C)$ приблизительно равна $3,9 \cdot 10^3$ См/м. На рис. 5 а это соответствует положению стрелки $x_C \approx 0,45$, что близко к значениям x_C , ранее определенным в работах [16–19].

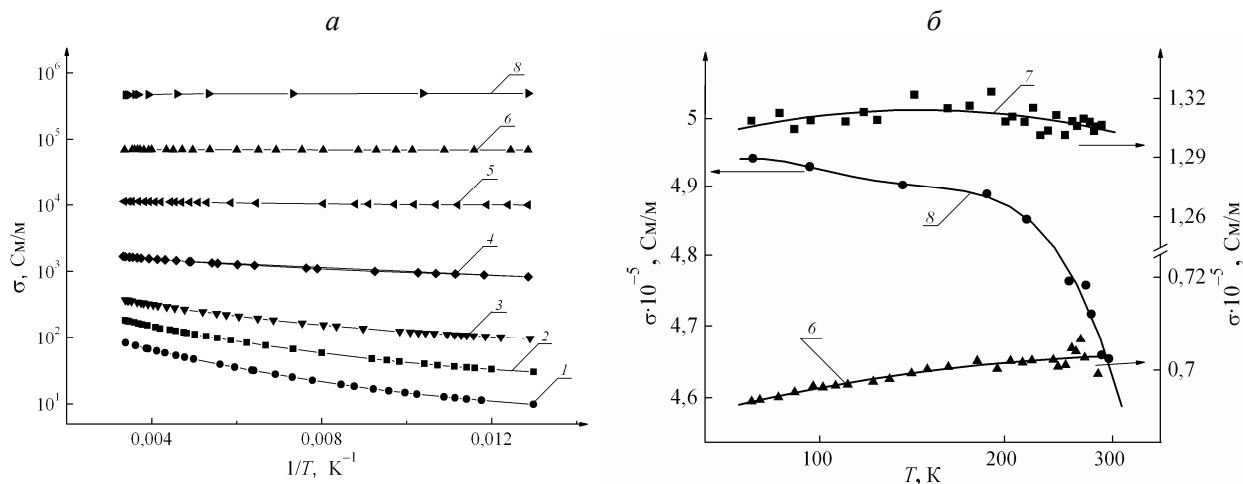


Рис. 6. Температурные зависимости удельной проводимости $\sigma_{dc}(T)$ в аррениусовых (а) и двойных логарифмических (б) координатах при x : $\approx 0,31$ (1); 0,35 (2); 0,38 (3); 0,43 (4); 0,50 (5); 0,56 (6); 0,63 (7); 1,0 (8)

Для изучения механизмов электропереноса в композитах различного состава были детально исследованы температурные зависимости проводимости $\sigma_{dc}(T)$ на постоянном токе, показанные на рис. 6. Как следует из кривых 1–10, для подавляющего большинства составов кривые $\sigma_{dc}(T)$ имеют экспоненциальный вид типа

$$\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^n\right), \quad (4)$$

что характерно для прыжкового механизма проводимости. Здесь σ_0 – равновесная проводимость при $T \rightarrow \infty$, T_0 – параметр, связанный с энергией активации проводимости, n – показатель, характеризующий механизм проводимости.

Сохранение экспоненциального вида кривых $\sigma(T)$ с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (ТКС) и очень малой энергией активации в образцах далеко за порогом перколяции ($x > x_c$) подтверждает, что наночастицы сплава $\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{Zr}_{0,10}$, формирующие за порогом перколяции сплошную токопроводящую сетку, сильно разупорядочены из-за присутствия аморфизатора – циркония.

Как видно из рис. 6 а, лишь при самой большой концентрации металлической фазы $x \approx 0,63$ зависимость $\sigma_{dc}(T)$ имеет смешанный степенно-экспоненциальный характер (кривая 7 на рис. 6 б), который переходит в степенную зависимость с положительным ТКС (кривая 8) для пленки сплава $\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{Zr}_{0,10}$, напыленного на ситалловую подложку в отсутствие диэлектрика при тех же условиях, что и композитные пленки [22].

Для определения доминирующего механизма прыжковой проводимости на диэлектрической стороне ПМД в исследованных пленочных композитах представленные на рис. 6 а кривые были аппроксимированы соотношениями типа (4) со значениями n , равными 0,25 и 0,5. Согласно имеющимся литературным данным, в трехмерных объектах значение показателя $n = 0,25$ обычно приписывается моттовскому механизму термически стимулированной прыжковой проводимости по локализованным состояниям [23, 24], а $n = 0,5$ – механизму Шкловского – Эфроса при наличии кулоновской щели в плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми E_F [23].

Построение экспериментальных зависимостей $\sigma(T)$ в координатах $\ln(\sigma_{dc,ac}) - (T_0^M/T)^{-0,25}$ и $\ln(\sigma_{dc,ac}) - (T_0^{SE}/T)^{-0,5}$ показало, что с наименьшей ошибкой они аппроксимируются законом Мотта, записанным в форме, предложенной Киркпатриком [25]:

$$\sigma = 0,0217 \left(\frac{C}{a} \right) \cdot \left(\frac{T_0}{T} \right)^{0,35} \cdot \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{0,25} \right] = \sigma_{(dc,ac)}^0 \cdot \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{0,25} \right], \quad (5)$$

где предэкспоненциальный множитель $\sigma_{(dc,ac)}^0$ для проводимости на постоянном либо переменном токе слабо зависит от температуры и определяется соотношением

$$\sigma_{(dc,ac)}^0 = \sigma_0 \left(\frac{T_0}{T} \right)^{0,35} \quad (\text{См/см}), \quad (6)$$

а

$$C = \left(\frac{E_1^2}{\pi^4 \cdot d \cdot v^5 \cdot \hbar^4} \right) \cdot \left(\frac{2 \cdot e^3}{3 \cdot 4 \cdot \pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot a} \right)^2 \quad (\text{см}), \quad (7)$$

где E_1 – деформационный потенциал, d – плотность Al_2O_3 , v – скорость звука, ε – относительная диэлектрическая проницаемость, ε_0 – электрическая постоянная, e – модуль заряда электрона, $\hbar$ – постоянная Планка.

Согласно [26] в соотношениях (5) и (6)

$$\sigma_0 = \frac{6,95 \cdot 10^{-15}}{a^3} \quad (\text{См/см}), \quad (8)$$

$$T_0 = \frac{8,65 \cdot 10^{-4}}{N(E_F) \cdot a^3} \quad (\text{К}). \quad (9)$$

В соотношениях (7) – (9) параметр σ_0 – константа, характеризующая образец, a – радиус локализации волновой функции электронов (см), $N(E_F)$ – энергетическая плотность локализованных состояний на уровне Ферми в диэлектрической матрице ($\text{эВ}^{-1}\text{см}^{-3}$).

Как показала проведенная аппроксимация, температурный ход $\sigma_{dc}(T)$ в изученных композитах не может быть описан соотношением (5) с одним набором параметров T_0 и σ_0 во всем исследованном интервале температур. Концентрационные зависимости параметров T_0 и σ_0 , рассчитанных для двух интервалов температур ($77 \div 105$ К и $105 \div 300$ К) с использованием соотношений (5) – (7), для образцов на диэлектрической стороне ПМД (т. е. при $x < x_c$) представлены в таблице (σ_{dc}). Как видно, величи-

ны T_0 и σ_0 , определенные для обоих диапазонов температур, у образцов с наименьшими концентрациями металлических наночастиц сильно различаются (примерно в 2–4 раза), постепенно сближаясь с ростом x при подходе к порогу перколяции. Последнее, по-видимому, и указывает на формирование сплошной проводящей сетки за порогом перколяции.

Зависимость параметра T_0 , равновесной проводимости σ_0 , радиуса локализации электронов a и энергетической плотности локализованных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ от содержания металлической фазы x

x , ат. доля	Температура, К	$T_0 \cdot 10^{-3}$, К		$\sigma_0 \cdot 10^{-3}$, См/м		a , нм		$N(E_F) \cdot 10^{-18}$, эВ $^{-1}$ см $^{-3}$	
		σ_{dc}	σ_{ac}	σ_{dc}	σ_{ac}	σ_{dc}	σ_{ac}	σ_{dc}	σ_{ac}
0,31	77÷105	279	—	547	—	12	—	3	—
	105÷300	638	630	105	59	8	11	6	3
0,32	77÷105	256	—	612	—	12	—	4	—
	105÷300	601	—	115	—	7	—	8	—
0,33	77÷105	246	—	681	—	11	—	5	—
	105÷300	601	590	119	70	7	10	8	4
0,35	77÷105	159	—	527	—	11	—	9	—
	105÷300	380	—	116	—	7	—	12	—
0,38	77÷105	59	—	340	—	11	—	25	—
	105÷300	162	—	83	—	8	—	26	—
0,40	105÷300	—	94	—	49	—	11	—	18
0,43	77÷105	16	—	250	—	7	—	291	—
	105÷300	16	30	178	61	6	10	407	69

Обнаруженное различие значений параметров T_0 и σ_0 для двух интервалов температур можно связать с формированием в образцах двух различных типов путей протекания для носителей заряда вследствие образования в исследованных нанокомпозитах наночастиц двух разных средних размеров. Одним из возможных подтверждений такого объяснения могут служить результаты мессбауэровской спектроскопии. Согласно [16] сопоставление сверхтонких параметров подспектров, на которые можно разложить мессбауэровские спектры (см. рис. 2) композитов, позволило зафиксировать наличие металлических частиц с двумя разными наборами сверхтонких параметров. Вторым подтверждением разноразмерности частиц металлической фазы могут являться описанные в предыдущем разделе температурные зависимости намагниченности. И наконец, третьим подтверждением существования в исследованных композитах, кроме частиц нанометровых размеров, также более крупных их агломератов выступают приведенные на рис. 1 результаты атомно-силовой микроскопии в режиме фазового контраста.

В контексте сказанного наличие двух типов частиц с разными размерами должно соответствовать двум разным средним по толщине диэлектрическим прослойкам между ними. Последнее и может, на наш взгляд, обеспечивать два разных типа траекторий, по которым осуществляется прыжковый перенос электронов в постоянном электрическом поле и каждый из которых преобладает в своем интервале температур.

2. Проводимость на переменном токе. С целью более детального изучения механизмов электропереноса в исследованных нанокомпозитах на диэлектрической и металлической сторонах ПМД в данной работе был также проведен дополнительный анализ температурных зависимостей действительной части адмиттанса $\sigma_{ac}(T)$ в диапазоне низких частот ($f < 1000$ Гц), где $\sigma_{ac} \approx \sigma_{dc}$. Примеры температурных зависимостей удельной действительной части адмиттанса при различных частотах для образцов композитов, находящихся до порога перколяции, в окрестности ПМД (при $x \sim x_C$) и на металлической стороне ПМД (за порогом перколяции) показаны на рис. 7. На рис. 8 представлены частотные зависимости удельной действительной части адмиттанса, измеренные при различных температурах в композитах тех же составов.

Как следует из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 7 а, при $x < x_C$ ход $\sigma_{ac}(T)$ качественно близок к описанному для температурных зависимостей проводимости на постоянном токе $\sigma_{dc}(T)$. По аналогии с поведением кривых $\sigma_{dc}(T)$ отрицательный знак ТКС указывает на преобладание экспоненциального (активационного) характера зависимостей $\sigma_{ac}(T)$ для этой области составов x .

Смена знака ТКС на положительный за порогом перколяции (кривые 1 и 2 на рис. 7 б) свидетельствует о формировании сплошной токопроводящей сети из системы электрически контактирующих металлических наночастиц. Преобладание металлического характера проводимости в этом случае подтверждается также видом зависимостей (см. рис. 8) в высокочастотной части адмиттанса $\sigma_{ac}(f)$ за

порогом перколяции. Как следует из рис. 8 а, σ_{ac} практически не зависит от частоты до достижения порога перколяции, тогда как за ним наблюдается сильное падение $\sigma_{ac}(f)$ при частотах $f > 10$ кГц (рис. 8 б), что качественно согласуется с частотной зависимостью действительной части адмиттанса для металлов.

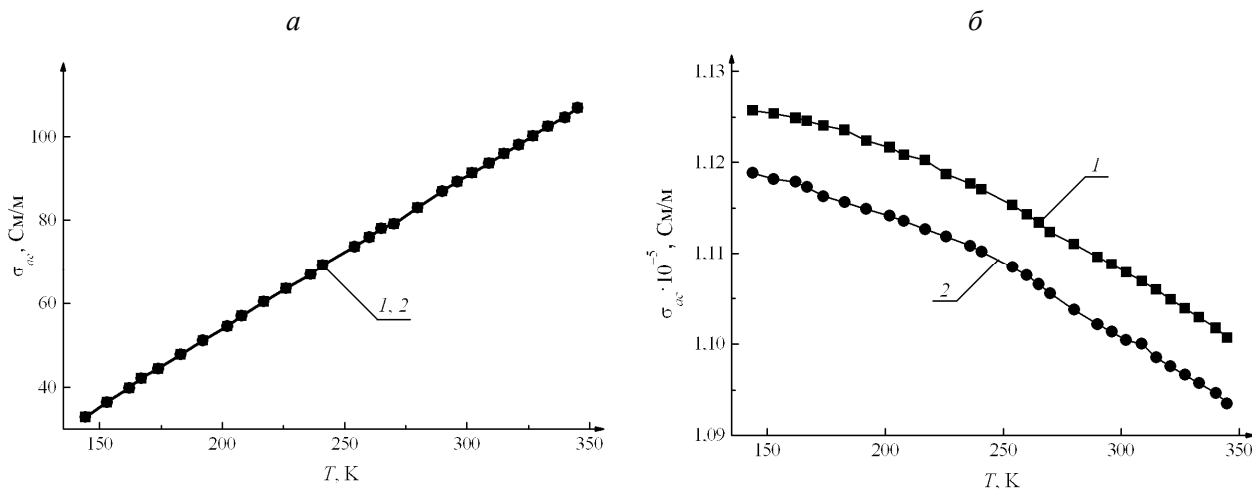


Рис. 7. Температурные зависимости удельной действительной части адмиттанса $\sigma_{ac}(T)$ при различных частотах для композитов с $x = 0,31 \div 0,43$ (а) и $0,60 \div 0,64$ (б): 1 – 1,5 кГц; 2 – 100 кГц

Следует отметить, что смена знака ТКС с отрицательного на положительный на зависимостях $\sigma_{ac}(f)$ сразу за порогом перколяции (в отличие от $\sigma_{dc}(T)$, где смена знака ТКС наблюдалась лишь при $x > 0,60$ [22]) указывает на то, что для электронов, движущихся в аморфизованных частицах металлической фазы в переменном электрическом поле, барьеры оказываются прозрачными, возможно, вследствие частичного шунтирования емкостью диэлектрических прослоек, разделяющих металлические наночастицы.

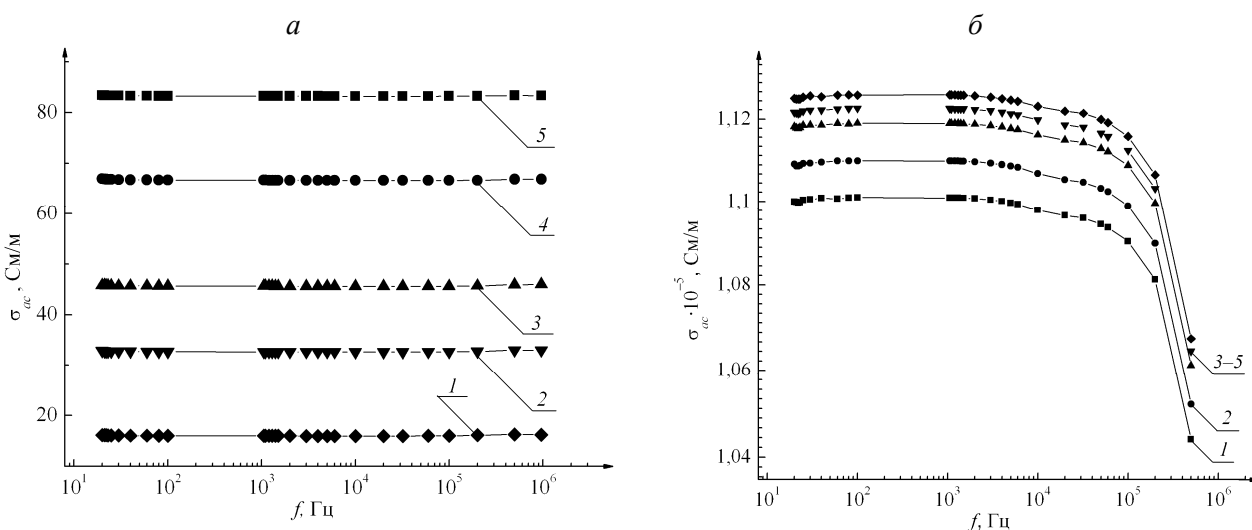


Рис. 8. Частотные зависимости удельной действительной части адмиттанса при различных температурах для композитов для различных x : $0,31 \div 0,43$ (а) и $0,60 \div 0,64$ (б) при T , К: 1 – 107; 2 – 160; 3 – 202; 4 – 270; 5 – 325

Наблюдаемые до порога перколяции температурные зависимости удельной действительной части адмиттанса $\sigma_{ac}(T)$, как и для проводимости на постоянном токе $\sigma_{dc}(T)$, естественно приписать термически стимулированным прыжкам электронов по локализованным состояниям в окрестности уровня Ферми диэлектрической матрицы. С целью более точного определения типа прыжкового транспорта электронов в нанокompозитах до порога перколяции была проведена аппроксимация температурных зависимостей их удельного адмиттанса согласно (5). Как видно из рис. 9, в области составов $x < 0,45$, т. е. до порога перколяции, измеренные на частоте $f = 1,5$ кГц экспериментальные кривые $\sigma_{ac}(T)$ линейризуются в координатах, соответствующих закону Мотта: $\ln(\sigma_{ac}) \propto (T_0/T)^{-0,25}$. Заметим, что такой же характер зависимости $\sigma_{ac}(T)$ наблюдается для всей исследованной области частот $10^2 \div 10^6$ Гц.

Таким образом, проведенные расчеты показали, что, как и в случае температурных зависимостей проводимости на постоянном токе, на диэлектрической стороне ПМД в переменном электрическом поле также доминирует прыжковый перенос электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям в диэлектрической матрице, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми.

Значения параметров σ_0 и T_0 для случая переменного тока также приведены в таблице (σ_{ac}).

Как видно из сопоставления данных таблицы, в случае переменного тока для всего исследованного диапазона температур наблюдается лишь один набор значений аппроксимационных параметров σ_0 и T_0 . Последнее может указывать на то, что в переменном электрическом поле в образцах до порога перколяции реализуется лишь один из видов токопроводящих путей, которые имеют место на постоянном токе.

3. Параметры электропереноса. Как следует из таблицы, рассчитанные из зависимостей $\sigma_{dc}(T)$ и $\sigma_{ac}(T)$ величины T_0 падают, а значения σ_0 увеличиваются с ростом x при приближении к порогу перколяции, что естественно связать с уменьшением средней толщины прослоек из Al_2O_3 , которые необходимо преодолевать электронам, осуществляющим термически стимулированные прыжки по локализованным состояниям вследствие уменьшения среднего расстояния между металлическими наночастицами с увеличением x . Однако, поскольку определенные на основе (5) и (6) параметры σ_0 и T_0 взаимосвязаны, для более точного анализа особенностей прыжкового электропереноса в исследованных нанокompозитах корректнее использовать зависимости $N(E_F)$ и a от состава. Эффективные значения $N(E_F)$ и a , определяющие вероятность прыжков, на диэлектрической стороне ПМД были оценены с помощью соотношений (8) и (9). При вычислении $N(E_F)$ и a в соотношении (7) для расчета коэффициента C в формулах (8) и (9) использовались следующие значения параметров для Al_2O_3 , взятые из [26]: $E_1 = 10$ эВ, $d = 3,97$ г/см³, $v = 4 \cdot 10^3$ см/с, $\varepsilon = 10$.

Оценки величин $N(E_F)$ и a по данным $\sigma_{ac}(T)$ производились для области низких частот $100 \text{ Гц} < f < 1000 \text{ Гц}$, где температурные зависимости действительной части адмиттанса не зависели от частоты и практически совпадали с $\sigma_{dc}(T)$.

Как следует из данных таблицы, при концентрации металлической фазы от 0,31 до 0,43 (т. е. до порога перколяции, который, как уже отмечалось, для изученной серии образцов лежит в диапазоне $0,45 \div 0,47$) радиус локализации электронов a в диэлектрической матрице равен (9 ± 2) нм, что существенно выше величины (0,8 нм), которая использована в работе [17]. Увеличение $N(E_F)$ (как и σ_0) с ростом x почти в 1000 раз можно объяснить тем, что по мере приближения к порогу перколяции растет площадь поверхности границ раздела между металлическими наночастицами и диэлектрической матрицей, что также может увеличивать общее число локализованных состояний в нанокompозите.

Согласно модели Друде, в металлах и сильно легированных полупроводниках изменение действительной части адмиттанса с частотой характеризуется следующим соотношением [27]:

$$\sigma_{ac} = \sigma_{dc} \frac{1}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (10)$$

где $\omega = 2\pi f$ – угловая частота, τ – время релаксации квазиимпульса электрона, а σ_{dc} – удельная проводимость на постоянном токе. Если формулу Друде (10) прологарифмировать:

$$\lg \left(\frac{\sigma_{dc} - \sigma_{ac}}{\sigma_{ac}} \right) = \lg(\omega^2) + 2 \lg(\tau), \quad (11)$$

то она может быть линеаризована в соответствующих координатах.

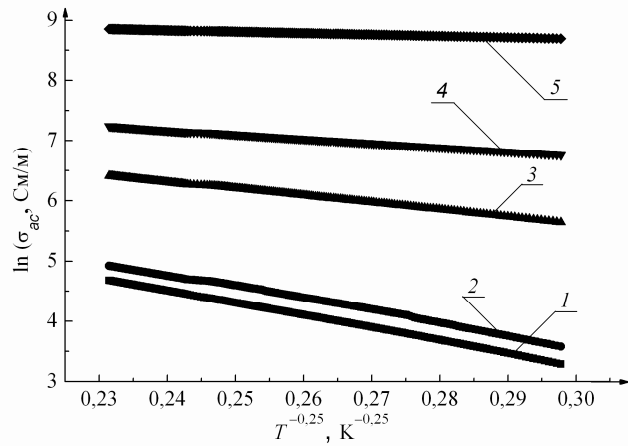


Рис. 9. Температурные зависимости удельной действительной части адмиттанса нанокompозитов в координатах Мотта для x : 1 – 0,31; 2 – 0,33; 3 – 0,40; 4 – 0,43; 5 – 0,48 при частоте измерения $f = 1,5$ кГц

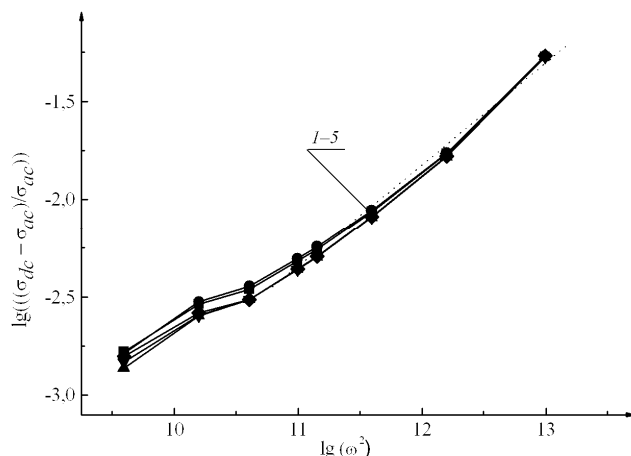


Рис. 10. Частотные зависимости удельной действительной части адмиттанса σ_{ac} от угловой частоты ω при различных температурах для композита с $x = 0,64$ при T , К: 1 – 107; 2 – 160; 3 – 202; 4 – 270; 5 – 325. Сплошной линией показана аппроксимация полученных экспериментальных зависимостей в области высоких частот

Как видно из рис. 10, экспериментальные зависимости $\sigma_{ac}(\omega)$ действительно могут быть описаны соотношением (11) в области частот $0,01 \div 1$ МГц. В данных расчетах в качестве σ_{dc} использовались значения σ_{ac} , соответствующие наименьшим частотам измерения, поскольку, как было показано в работе [28, 29], вплоть до частот 5 кГц величины σ_{ac} действительно совпадают со значениями проводимости на постоянном токе во всем диапазоне концентраций металлической фазы. Аппроксимация зависимостей $\sigma_{ac}(\omega)$ соотношением (11) дала значение времени релаксации квазиимпульса электрона $\tau \approx 150$ нс.

* * *

Экспериментально исследована проводимость на постоянном и переменном токе в области температур $10 \div 340$ К в плен-

ках аморфных гранулированных нанокомпозитов $(\text{Fe}_{0,45}\text{Co}_{0,45}\text{Zr}_{0,10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$, полученных ионно-лучевым распылением составной мишени в атмосфере аргона в диапазоне концентраций металлической фазы $0,30 \div 0,65$. Установлено, что в окрестности порога перколяции зависимости проводимости от атомной доли металлической фазы x следуют известным соотношениям трехмерной модели перколяции с критическими индексами $t \approx 1,6$, $q \approx 0,9$ и $s = 0,62$.

Показано, что в изученном диапазоне температур у образцов с концентрацией x металлической фазы в области $0,30 \div 0,43$ (до порога перколяции) электроперенос осуществляется путем прыжковой проводимости моттовского типа, обусловленным термически стимулированным туннелированием по локализованным состояниям в диэлектрической матрице. При концентрации $0,45 \div 0,65$ (за порогом перколяции) в изученном интервале температур, как показано, преобладает металлическая проводимость, частотная зависимость которой в диапазоне $0,01 \div 1$ МГц подчиняется закону Друде.

По результатам исследованных температурных зависимостей действительной части адмиттанса, где выполняется закон Мотта, сделана оценка плотности локализованных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ и радиуса локализации электронов a в диэлектрической матрице. Показано, что с ростом концентрации металлической фазы в области $0,30 < x < 0,48$ значение $N(E_F)$ увеличивается от $\sim 3 \cdot 10^{18}$ до $\sim 4 \cdot 10^{20}$ эВ $^{-1}$ ·см $^{-3}$, а a лежит в диапазоне (9 ± 2) нм.

Проведенная для образцов, находящихся за порогом перколяции, оценка значения времени релаксации квазиимпульса электронов, исходя из модели Друде для частотной зависимости действительной части адмиттанса, дала величину ~ 150 нс.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы VISBY (Швеция), БРФФИ (гранты Ф06Р-128 и Ф05К- 015) и ГКПНИ «Нанотех» (задание 3.07).

1. Кимель А.В., Писарев Р.В., Ржевский А.А. и др. // Физика твердого тела. 2003. Т. 45. Вып. 2. С. 269.
2. Huang J. C. A., Hsu C. Y. // Applied physics letters. 2004. Vol. 85. № 24. P. 5947.
3. Parravicini G. B., Stella A., Ungureanu M. C., Kofman R. // Ibid. P. 302.
4. Tang Y. H., Chen X. M., Li Y. J., Zheng X. H. // Materials science and engineering B. 2005. Vol. 116. P. 150.
5. Tannous C., Gierlatowski J. // J. of materials science: Materials in electronics. 2004. Vol. 15. P. 125.
6. Lee J., Gao W., Li Z. et al. // Applied physics A. 2005. Vol. 80. P. 1641.
7. Wan Q., Wang T. H., Lin C. L. // Nanotechnology. 2004. Vol. 14. P. 15.
8. Sen Sh., Choudhary R. N. P. // Materials chemistry and physics. 2004. Vol. 87. P. 256.
9. Skomski R. // Condensed matter. 2003. Vol. 15. P. 841.
10. Bader S. D. // Surface science. 2002. Vol. 500. P. 172.
11. Jiles D. C. // Acta materialia. 2003. Vol. 51. P. 5907.
12. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. // Новые направления физического материаловедения: Учеб. пособие. Воронеж, 2000. С. 360.
13. Эфрос А.Л., Шкловский Б.И. // УФН. 1974. Т. 117. № 3. С. 2.
14. Shevchenko V. G., Ponomarenko A. T., Enikolopov N. S. // J. of Applied Electromagnetics in Materials. 1994. Vol. 5. P. 267.

15. Saad A., Fedotov A.K., Svito I.A. et al. // Progress in solid state chemistry. 2006. Vol. 34. P. 139.
16. Fedotova J., Kalinin J., Fedotov A. et al. // Hyperfine Interaction. 2005. Vol. 165. P. 127.
17. Калинин Ю.Е., Ремизов А.Н., Ситников А.В. // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 11. С. 2076.
18. Калинин Ю.Е., Ремизов А.Н., Ситников А.В. // Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та: Материаловедение. 2003. № 1.13. С. 43.
19. Fedotova J., Larkin A., Fedotov A. et al. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. Reviews and Short Notes to NANOMEETING-2007 (Minsk, Belarus, May 22–25, 2007; Eds. V.E. Borisenko et al.). Minsk, 2007. P. 62.
20. Grimmet G. Percolation. Berlin, 1999.
21. Stauffer D., Aharony A. Introduction to Percolation Theory (Taylor and Francis). London, 1992.
22. Федотов А.К., Андриевский Б.В., Калинин Ю.Е. и др. // Актуальные проблемы физики твердого тела: Сб. докл. междунар. науч. конф., Минск, 2005 г. Мн., 2005. Т. 1. С. 342.
23. Efros A.L., Shklovski B.I. // Phys. Stat. Solid. B. 1976. № 76. P. 475.
24. Mott N.F., Devis E.A. Electron processes in noncrystalline materials. Oxford, 1979.
25. Yasuda K., Yoshida A., Arizumi T. // Phys. Stat. Sol. (a). 1977. Vol. 41. P. k181.
26. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справ. / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М., 1991.
27. Поклонский Н.А., Вырко С.А., Поденок С.Л. Статистическая физика полупроводников: Курс лекций. М., 2005.
28. Saad A.M., Fedotov A.K., Fedotova J.A. et al. // Physics state solid (c). 2006. Vol. 3. P. 1283.
29. Saad A.M., Fedotov A.K., Svito I.A. et al. // J. of Alloys and Compounds. 2006. Vol. 423. P. 176.

Поступила в редакцию 13.10.08.

Андрей Викторович Ларькин – аспирант кафедры энергофизики. Научный руководитель – А.К. Федотов.

Иван Антонович Свито – младший научный сотрудник кафедры энергофизики.

Юлия Александровна Федотова – кандидат физико-математических наук, научный секретарь НЦФЧВЭ БГУ.

Александр Кириллович Федотов – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой энергофизики.