



DOI: 10.5604/20830157.1166557

## POMIARY WŁAŚCIWOŚCI ELEKTRYCZNYCH NANOKOMPOZYTÓW O STRUKTURZE STOP METALICZNY FeCoZr W MATRYCY DIELEKTRYCZNEJ PbZrTiO<sub>3</sub>

Oleksandr Boiko<sup>1,2</sup>, Tomasz N. Kotunowicz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Politechnika Lubelska, Katedra Urządzeń Elektrycznych i Techniki Wysokich Napięć, <sup>2</sup>Sumski Państwowy Uniwersytet, Katedra Fizyki Stosowanej

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono wyniki pomiarów zmiennoprądowych właściwości elektrycznych ziarnistych nanokompozytów o strukturze (FeCoZr)<sub>x</sub>(PZT)<sub>(100-x)</sub>. Praca zawiera wstępną analizę parametrów elektrycznych (pojemność C<sub>p</sub>, tangens kąta strat dielektrycznych tgδ, rezystancja R<sub>p</sub> oraz kąta przesunięcia fazowego θ) dla próbek nanokompozytów o różnych zawartościach fazy metalicznej x zbadanych w zakresie częstotliwości 50 Hz – 5 MHz oraz zakresie temperatur pomiarowych 15 K – 375 K. Ustalono, że w nanokompozytach występują zjawiska charakterystyczne dla konwencjonalnych układów RLC.

**Słowa kluczowe:** nanokompozyty, rozpylanie jonowe, układy RLC, pomiary częstotliwościowe

## ВИМІРЮВАННЯ ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОКОМПОЗИТІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ МЕТАЛЕВОГО СПЛАВУ FeCoZr В ДІЕЛЕКТРИЧНІЙ МАТРИЦІ PbZrTiO<sub>3</sub>

**Аноатація.** У роботі представлені результати вимірювань електричних властивостей зернистих наноконкомпозитів зі структурою (FeCoZr)<sub>x</sub>(PZT)<sub>(100-x)</sub> на змінному струмі. Робота включає в себе попередній аналіз електричних параметрів (ємність C<sub>p</sub>, тангенс кута діелектричних втрат tgδ, опір R<sub>p</sub> і кут зсуву фаз θ) для зразків наноконкомпозитів з різним вмістом металевої фази x досліджених в діапазоні частот 50 Гц – 5 МГц і в діапазоні температур від 15 К – 375 К. Було виявлено, що в наноконкомпозитах спостерігаються явища характерні для звичайних RLC ланцюгів.

**Ключові слова:** наноконкомпозити, іонне розпилення, RLC ланцюги, частотні вимірювання

## MEASUREMENTS OF ELECTRICAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE CONTAINING METALLIC ALLOY FeCoZr IN A PbZrTiO<sub>3</sub> DIELECTRIC MATRIX

**Abstract.** Here, the AC electrical properties measurements of (FeCoZr)<sub>x</sub>(PZT)<sub>(100-x)</sub> granular nanocomposites are studied. The work contains a preliminary analysis of the electrical parameters (capacitance C<sub>p</sub>, loss coefficient tgδ, resistance R<sub>p</sub> and phase angle θ) for nanocomposite samples with different metallic phase content x studied in the frequency range 50 Hz – 5 MHz and temperature range 15 K – 375 K. It was established that the AC phenomena are typical for the conventional RLC circuits.

**Keywords:** nanocomposites, ion beam sputtering, RLC circuits, frequency measurements

### Wstęp

Obecnie, jednym z nowoczesnych kierunków rozwoju nauki i techniki jest nanotechnologia. Znane nam z makro skali właściwości materiałów konstrukcyjnych zmieniają się, gdy zaczynają funkcjonować w nanostrukturach. Zmieniają się ich właściwości chemiczne, mechaniczne, magnetyczne, optyczne i inne [5], w szczególności sposób zaczynają one zależeć od wielkości i kształtu cząsteczek. Z jednej strony z racji wielkości podlegają one już nie tylko prawom fizyki klasycznej, ale są dla nich właściwe także zachowania opisywane przez fizykę kwantową. Dualizm charakteru nanocząstek stanowi jedną z największych zalet tego rodzaju obiektów. Dodatkowo nanocząstki posiadają rozmiary, które pozwalają im na między innymi przenikanie przez większość barier, również tych na poziomie bioorganicznym.

Z pośród badań materiałów nanorozmiarowych wyróżniają się badania właściwości fizyko-chemicznych struktur, które zawierają metaliczne nanocząsteczki losowo rozmieszczone w objętości dielektryka, tzw. nanokompozyty typu metal-dielektryk [2, 4, 8, 7]. Wykazują one bardzo interesujące zjawiska elektryczne (ujemna pojemność, bezuzwojeniowa indukcyjność, zjawiska perkolacyjne) [2, 4, 8, 7], mechaniczne (wytrzymałość, odporność na korozję) [5, 6] oraz magnetyczne (przenikalność magnetyczna, namagnesowanie, anizotropia magnetyczna) [9] i mogą być powszechnie wykorzystywane w elektronice i elektrotechnice.

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów zmiennoprądowych właściwości elektrycznych ziarnistych nanokompozytów, w których fazę metaliczną tworzy ferromagnetyk FeCoZr a materiał dielektryczny to piezoelektryk PbZrTiO<sub>3</sub>, w skrócie PZT, który jest powszechnie znany w elektrotechnice jako ceramiczny perowskit.

artykuł recenzowany/ revised paper

### Вступ

В даний час одним з напрямків розвитку сучасної науки і техніки є нанотехнологія. Відомі нам з макрорівнів властивості структурних матеріалів змінюються, коли починають функціонувати в nanostrukturach. Змінюються їх хімічні, механічні, магнітні, оптичні та інші властивості [5], а точніше, вони починають залежати від розміру і форми частинок. Беручи до уваги їх розмірність, вони підлягають не тільки законам класичної фізики, але й квантової фізики. Дуалізм природи наночастинок є одним з найбільших переваг цього типу об'єктів. Крім того, наночастинок мають розмір, який дозволяє їм проникати через більшість бар'єрів, у тому числі на біоорганічному рівні.

Серед досліджень нанорозмірних матеріалів виділяються дослідження фізико-хімічних властивостей структур, які містять металеві наночастинок розміщені випадковим чином в об'ємі діелектрика, так звані, наноконкомпозити метал-діелектрик [2, 4, 8, 7]. Вони демонструють незвичайні електричні властивості (відємна ємність, індуктивність при відсутності обмотки, перколяційні явища) [2, 4, 8, 7], механічні (міцність, стійкість до корозії) [5, 6] та магнітні (магнітна проникність, намагніченість, магнітна анізотропія) [9], і можуть широко застосовуватися в електроніці та електротехніці.

У роботі представлені результати вимірювань електричних властивостей гранульованих наноконкомпозитів на змінному струмі, в яких металеву фазу створює феромагніт FeCoZr, а в якості діелектричного матеріалу використаний пізоелектрик PbZrTiO<sub>3</sub>, (скорочено PZT), який широко відомий в електротехніці, як керамічний перовскіт.

Dielektryk  $[\text{Pb}_{81}\text{Sr}_4(\text{Na}_{50}\text{Bi}_{50})_{15}(\text{Zr}_{57,5}\text{Ti}_{42,5})\text{O}_3]$  nazywany jest skrótowo PZT od pierwszych liter nazw łacińskich trzech głównych pierwiastków wchodzących w skład dielektryka – ołów Pb, cyrkon Zr oraz tytan Ti. Dzięki szerokiemu izomorfizmowi możliwości doboru procentowej zawartości składników Pb, Zr i Ti, rodzaju stosowanych domieszek oraz w zależności od stosowanej technologii i postaci wytworzonej ceramiki PZT (np.: objętościowe lub cienkowarstwowe elementy) piezoelektryk jest obiektem intensywnych badań podstawowych i aplikacyjnych [1].

## 1. Eksperyment

### 1.1. Otrzymanie nanokompozytów

Metody wytwarzania nanomateriałów można podzielić na dwie grupy: metody polegające na budowaniu struktury nanometrycznej z pojedynczych atomów lub cząstek – „oddołne” (bottom-up) i te polegające na rozdrabnianiu mikrometrycznej struktury do skali nanometrycznej – „odgórne” (top-down). W przypadku nanokompozytów typu metal-dielektryk dominującą metodą do wytwarzania z pośród metod bottom-up jest fizyczne osadzenie z fazy gazowej (PVD).

Nanokompozyty  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  gdzie  $x$  – zawartość fazy metalicznej [at.%], wytworzono według metody opisanej w pracach [3, 10]. W wyniku rozpylania otrzymano 2 zestawy próbek nanokompozytu  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  o zawartościach fazy metalicznej z przedziału 39,9 – 88,4 at.% (atmosfera argonu z małą zawartością tlenu) oraz 29 – 90 at.% (atmosfera argonu z dużą zawartością tlenu).

Do rozpylania zastosowano wiązki jonów argonu i tlenu o parcjalnych ciśnieniach  $P_{\text{Ar}} = 6,6$  mPa i  $P_{\text{O}_2} = 4,3$  mPa (zestaw 1) oraz  $P_{\text{Ar}} = 7,4$  mPa i  $P_{\text{O}_2} = 5,1$  mPa (zestaw 2). Współzależność faz metalicznej i dielektrycznej określano na podstawie eksperymentalnych danych jako stosunek sumarycznych koncentracji metali (Fe, Co i Zr) oraz komponentów wchodzących w skład matrycy dielektrycznej (Pb, Zr, Ti).

Nanokompozyty o podobnym składzie fazowym o strukturze ferromagnetyka  $\text{FeCoZr}$  w matrycach dielektrycznych  $\text{CaF}_2$  [4],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [8, 9] oraz Cu w matrycy z tlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  [7], w porównaniu do złożonej matrycy, takiej jak  $[\text{Pb}_{81}\text{Sr}_4(\text{Na}_{50}\text{Bi}_{50})_{15}(\text{Zr}_{57,5}\text{Ti}_{42,5})\text{O}_3]$  mogą być wytworzone za pomocą rozpylania jonów czystego argonu i zachowują stabilność struktury. W celu uzyskania stabilnej nanoziarnistej struktury warstwy nanokompozytu  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  dodawanie tlenu do atmosfery syntezy jest niezbędnym.

### 1.2. Pomiar parametrów elektrycznych nanokompozytów

Pomiary zmiennoprądowych właściwości elektrycznych ziarnistych nanokompozytów o strukturze  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  przeprowadzono na stanowisku zaprojektowanym w Katedrze Urządzeń Elektrycznych i Techniki Wysokich Napięć Politechniki Lubelskiej. Schemat blokowy stanowiska przedstawiono na rysunku 1.

Parametry elektryczne były mierzone w układzie zastępczym równoległym za pomocą zmiennoprądowych mostków impedancji MI1 oraz MI2 typu HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER. Określono właściwości z zakresu częstotliwości z przedziału 50 Hz – 5 MHz. Próbkę nanokompozytu  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  są zamontowane w komorze próżniowej kriostatu helowego KSH. Pomiar temperatury próbki odbywał się przy użyciu diody silikonowej typu DT-670 w zakresie 15 K – 375 K podłączonej do kontrolera temperatury KT typu LakeShore 335 Temperature Controller. Schładzanie układu pomiarowego odbywa się za pomocą kompresora helowego KPH firmy Advanced Research Systems. W celu uzyskania próżni w komorze próżniowej o ciśnieniu  $8 \cdot 10^{-5}$  Pa stosowana jest pompa próżniowa PP amerykańskiej firmy Kurt J. Lesker.

Dielektryk  $[\text{Pb}_{81}\text{Sr}_4(\text{Na}_{50}\text{Bi}_{50})_{15}(\text{Zr}_{57,5}\text{Ti}_{42,5})\text{O}_3]$  otrzymał nazwę PZT od pierwszych liter łacińskich nazw trzech jego głównych elementów - ołów (Pb), cyrkon (Zr) i tytan (Ti). Zавдяки широкому ізоморфізму можливостей підбору відсоткового складу компонентів Pb, Zr і Ti, типу використовуваних домішок, застосованого технологічного процесу і форм виробленої кераміки PZT (наприклад об'ємні або тонкошарові елементи), п'єзоелектрик став предметом інтенсивних наукових досліджень та широкого застосування [1].

## 1. Експеримент

### 1.1. Отримання наноконкомпозитів

Способи отримання наноматеріалів можуть бути розділені на дві групи: методи які полягають на створенні нанорозмірної структури окремих атомів або частинок - "знизу-вгору" (bottom-up) і ті, які полягають на подрібненні мікрметричної структури до нанометричної - "зверху-вниз" (top-down). У випадку наноконкомпозитів типу метал-діелектрик домінуючим методом отримання, з посеред методів bottom-up, є фізичне наплення з парової фази (PVD).

Наноконкомпозити  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ , де  $x$  – вміст металічної фази [at.%], отриманий методом, описаним в роботах [3, 10]. В результаті розпилення, отримано 2 серії зразків наноконкомпозиту  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  в яких вміст металічної фази в межах 39,9 – 88,4 ат. % (в атмосфері аргону з низьким вмістом кисню) і 29 – 90 ат. % (в атмосфері аргону з високим вмістом кисню).

Для розпилення використано іонні пучки аргону і кисню з парціальним тиском  $P_{\text{Ar}} = 6,6$  мПа і  $P_{\text{O}_2} = 4,3$  мПа (серія 1),  $P_{\text{Ar}} = 7,4$  мПа і  $P_{\text{O}_2} = 5,1$  мПа (серія 2). Взаємозалежність діелектричної і металічної фаз визначається на основі експериментальних даних, як співвідношення концентрації металів (Fe, Co і Zr) і компонентів, які входять до складу діелектричної матриці (Pb, Zr, Ti).

Наноконкомпозити з аналогічним фазовим складом, які мають структуру феромагнетика  $\text{FeCoZr}$  в діелектричній матриці типу  $\text{CaF}_2$  [4],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [8, 9], і Cu в матриці з оксиду кремнію  $\text{SiO}_2$  [7], в порівнянні з комплексною матрицею, такою як  $[\text{Pb}_{81}\text{Sr}_4(\text{Na}_{50}\text{Bi}_{50})_{15}(\text{Zr}_{57,5}\text{Ti}_{42,5})\text{O}_3]$ , можуть бути отримані за допомогою розпилення іонів чистого аргону і зберігають стабільну структуру. Для того, щоб отримати стабільну нано-зернисту структуру шарів наноконкомпозиту  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  є необхідним додавання кисню до атмосфери синтезу.

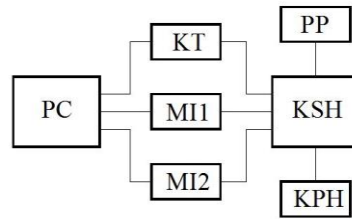
### 1.2. Вимірювання електричних параметрів наноконкомпозитів

Вимірювання електричних властивостей зернистих наноконкомпозитів зі структурою  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  на змінному струмі відбувалися на установці, запроєктованій на кафедрі електричних приладів та технологій високої напруги Люблінської Політехніки. Блок-схема вимірювальної установки показана на рис. 1.

Параметри були виміряні в паралельній схемі заміщення, з використанням вимірювальних приладів змінного струму (імпеданційних) MI1 і MI2 типу HIOKI 3532-50 LCR HiTESTER. Досліджено властивості в діапазоні частот від 50 Гц – 5 МГц. Зразки наноконкомпозитів  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  були розміщені в вакуумній камері гелієвого криостату KSH. Вимірювання температури зразка відбувалося з використанням кремнієвих діодів DT-670 в діапазоні 15 K – 375 K підключених до регулятора температури KT типу LakeShore 335 Temperature Controller. Охолодження вимірювальної системи здійснюється за допомогою гелієвого компресора KPH фірми Advanced Research Systems. Для того щоб отримати вакуум у вакуумній камері з тиском  $8 \cdot 10^{-5}$  Па використовується вакуумний насос PP американської фірми Kurt J. Lesker.

Próbki nanokompozytów  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  były wygrzewane w piecu rurowym w temperaturach z zakresu 298 K – 573 K z krokiem 25 K w celu uzyskania zmian struktury oraz określenia ich właściwości elektrycznych.

Zrązki nanokompozytów  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  були відпалені в резистанційній печі в температурах з інтервалу 298 K – 573 K з кроком 25 K з метою отримання змін у структурі досліджуваного матеріалу та визначення його електричних властивостей.



Rys. 1. Schemat blokowy stanowiska do pomiarów właściwości elektrycznych nanokompozytów  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$

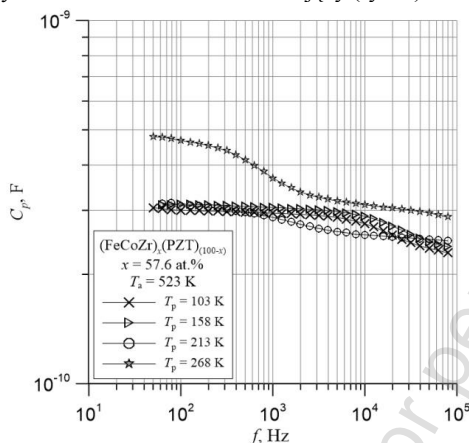
Рис. 1. Блок-схема установки до вимірювання електричних властивостей наноконкомпозитів  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$

## 2. Wyniki i dyskusja

### 2.1. Nanokompozyty wytworzone w atmosferze argonu z małą zawartością tlenu

Na rysunkach 2 – 5 przedstawiono wybrane częstotliwościowe zależności parametrów elektrycznych nanokompozytów  $(\text{CoFeZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 57,6$  at.% wytworzonych w atmosferze argonu z małą zawartością tlenu, zmierzone przy temperaturach z przedziału 15 K – 375 K. Nanokompozyt poddany został izochronicznemu 15 minutowemu wygrzewaniu w temperaturze  $T_a = 523$  K.

Z rysunku 2 widać, że pojemność nanokompozytu wykazuje słabe zależności częstotliwościowe i oscyluje na poziomie  $5 \cdot 10^{-9}$  F. Lekki spadek pojemności jest obserwowany przy częstotliwościach powyżej  $10^4$  Hz. Rezystancja nanokompozytu w układzie równoległym wykazuje temperaturowe zależności o czym świadczy przesunięcie przebiegów. W obszarze niskich częstotliwości rezystancja nie zależy od częstotliwości. Po przekroczeniu  $f = 10^3$  Hz rezystancja zmienia się prawie o 2 rzędy wielkości i ma charakter malejący (rys. 3).



Rys. 2. Częstotliwościowa zależność pojemności  $C_p$  dla wybranych temperatur pomiarowych nanokompozytu  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 57,6$  at.% wygrzanego w temperaturze  $T_a = 523$  K

Рис. 2. Частотна залежність ємності  $C_p$  для вибраних температур вимірювання наноконкомпозиту  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  із вмістом металічної фази  $x = 57,6$  ат.% відпаленого в температурі  $T_a = 523$  K

Częstotliwościowa zależność kąta przesunięcia fazowego  $\theta$  badanego nanokompozytu w całym zakresie częstotliwości posiada wartości ujemne (rys. 4) co świadczy o pojemnościowym charakterze przewodnictwa elektrycznego. W obszarze niskich częstotliwości jest obserwowany gwałtowny spadek kąta przesunięcia fazowego do wartości bliskich  $\theta = -90^\circ$  z ustabilizowaniem wartości po przekroczeniu częstotliwości  $10^4$  Hz.

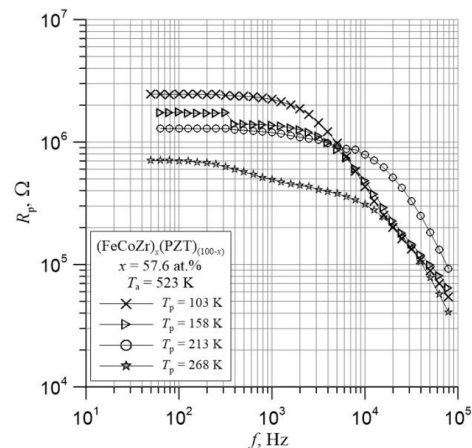
Na rysunku 5 przedstawiono częstotliwościową zależność współczynnika stratności dielektrycznych  $\text{tg}\delta$ , kształt której jest podobny do kształtu częstotliwościowej zależności kąta przesunięcia fazowego  $\theta$ . Widać, iż wartości współczynnika stratności dielektrycznych  $\text{tg}\delta$  maleją w obszarze częstotliwości 50 Hz –  $10^4$  Hz, a po przekroczeniu tej granicy następuje ustabilizowanie wartości na poziomie ok. 0,1.

## 2. Результати та обговорення

### 2.1. Наноконкомпозити отримані в атмосфері аргону з низьким вмістом кисню

На рис. 2 – 5 відображені вибрані частотні залежності електричних параметрів наноконкомпозитів  $(\text{CoFeZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ , які мають вміст металічної фази  $x = 57,6$  ат.%, створені в атмосфері аргону з низьким вмістом кисню, виміряні в температурах від 15 K – 375 K. Наноконкомпозит був відпалений протягом 15 хвилин в температурі  $T_a = 523$  K.

З рис. 2 можна зауважити, що ємність наноконкомпозиту проявляє слабку частотну залежність і коливається на рівні  $5 \cdot 10^{-9}$  F. Незначне зниження ємності спостерігається при частотах вищих за  $10^4$  Гц. Опір наноконкомпозиту, вимірний в паралельній схемі заміщення, демонструє температурну залежність, про що свідчать зсуви залежностей. В діапазоні низьких частот опір не залежить від частоти. При досягненні значень частоти, більших за  $f = 10^3$  Гц опір змінюється майже на 2 порядки і має тенденцію до зменшення (рис. 3).

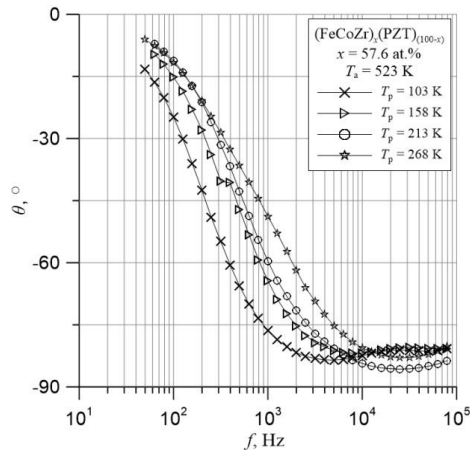


Rys. 3. Częstotliwościowa zależność rezystancji  $R_p$  dla wybranych temperatur pomiarowych nanokompozytu  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 57,6$  at.% wygrzanego w temperaturze  $T_a = 523$  K

Рис. 3. Частотна залежність резистанції  $R_p$  для вибраних температур вимірювання наноконкомпозиту  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  із вмістом металічної фази  $x = 57,6$  ат.% відпаленого в температурі  $T_a = 523$  K

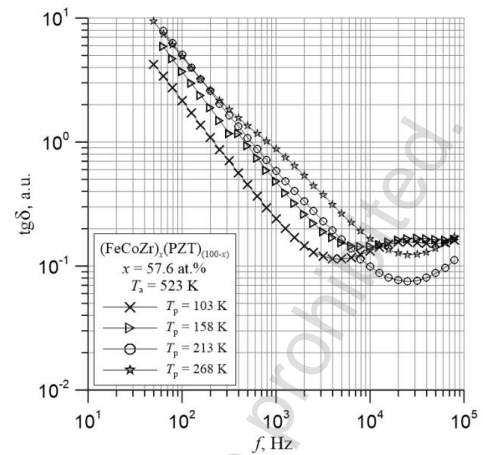
Частотна залежність кута зсуву фаз  $\theta$  досліджуваного наноконкомпозиту у всьому діапазоні частот має від'ємне значення (рис. 4), що вказує на ємнісний характер електричної провідності. В діапазоні низьких частот спостерігається різке зменшення кута зсуву фаз, близько до значення  $\theta = -90^\circ$  з подальшою стабілізацією після досягнення значення частоти  $10^4$  Гц.

На рис. 5 представлена частотна залежність коефіцієнту діелектричних втрат  $\text{tg}\delta$ , форма якої схожа на форму частотної залежності кута зсуву фаз  $\theta$ . Можна зауважити, що значення коефіцієнту діелектричних втрат  $\text{tg}\delta$ , зменшуються в діапазоні частот 50 Гц –  $10^4$  Гц, а після перевищення граничного значення наступає стабілізація залежності приблизно  $\text{tg}\delta = 0,1$ .



Rys. 4 Częstotliwościowa zależność kąta przesunięcia fazowego  $\theta$  dla wybranych temperatur pomiarowych nanokompozytu  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 57,6$  at.% wygrzanego w temperaturze  $T_a = 523$  K

Рис. 4 Частотна залежність фазового кута зсуву  $\theta$  для вибраних температур вимірювання наноконкомпозиту  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  із вмістом металічної фази  $x = 57,6$  ат. % відпаленого в температурі  $T_a = 523$  K



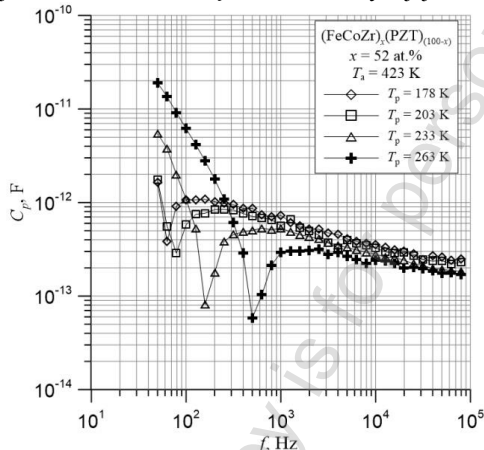
Rys. 5 Częstotliwościowa zależność tangensa kąta strat dielektrycznych  $\text{tg} \delta$  dla wybranych temperatur pomiarowych nanokompozytu  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 57,6$  at.% wygrzanego w temperaturze  $T_a = 523$  K

Рис. 5 Частотна залежність тангенса кута діелектричних втрат  $\text{tg} \delta$  для вибраних температур вимірювання наноконкомпозиту  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  із вмістом металічної фази  $x = 57,6$  ат. % відпаленого в температурі  $T_a = 523$  K

## 2.2. Nanokompozyty wytworzone w atmosferze argonu z dużą zawartością tlenu

Na rysunkach 6, 7, 8 i 9 przedstawiono wybrane częstotliwościowe zależności parametrów elektrycznych nanokompozytów  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 52$  at.% wytworzonych w atmosferze argonu z dużą zawartością tlenu, zmierzone przy temperaturach z przedziału 15 K – 375 K. Nanokompozyt poddany został izochronicznemu 15 minutowemu wygrzewaniu w temperaturze  $T_a = 423$  K.

Na częstotliwościowej zależności pojemności  $C_p$  (rys. 6) w obszarze niskich częstotliwości zaobserwowano ostre minima dla każdego z przebiegów. Związane jest to z występowaniem zjawiska rezonansu napięć, które jest powszechnie obserwowane w konwencjonalnych układach  $RLC$ . Częstotliwości, przy których widoczne są minima pokrywają się z częstotliwościami przy których przebiegi kąta przesunięcia fazowego (rys. 8) przechodzą przez  $\theta = -90^\circ$ , co kolejny raz potwierdza obecność zjawiska rezonansu napięć. Po przekroczeniu częstotliwości  $10^3$  Hz widoczne jest ustabilizowanie się wartości z małym jej obniżeniem.



Rys. 6 Częstotliwościowa zależność pojemności  $C_p$  dla wybranych temperatur pomiarowych nanokompozytu  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 52$  at.% wygrzanego w temperaturze  $T_a = 423$  K

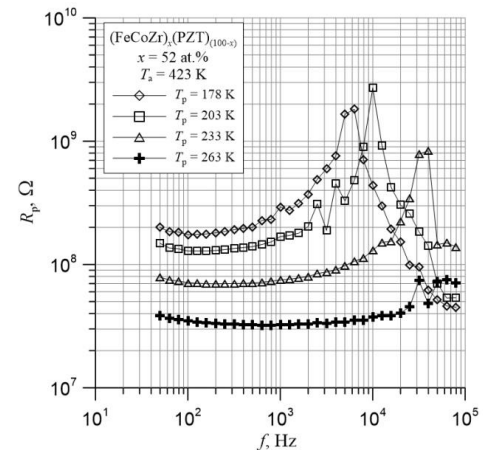
Рис. 6 Частотна залежність ємності  $C_p$  для вибраних температур вимірювання наноконкомпозиту  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  із вмістом металічної фази  $x = 52$  ат. % відпаленого в температурі  $T_a = 523$  K

Na rysunku 7 przedstawiono częstotliwościowe zależności rezystancji  $R_p$  nanokompozytu. Z przebiegów widać, że posiadają one ostre maksima w obszarze wyższych częstotliwości. Jest to związane z występowaniem zjawiska rezonansu prądów w nanokompozycie. O tym zjawisku świadczy również przejście przebiegów kąta przesunięcia fazowego  $\theta$  przez wartość  $+90^\circ$ , widoczne na rysunku 8. Częstotliwości, przy których występują te przejścia odpowiadają częstotliwościom dla maksimum rezystancji

## 2.2. Наноконкомпозити отримані в атмосфері аргону з високим вмістом кисню

Na рис. 6, 7, 8 i 9 показані обернені частотні залежності електричних параметрів наноконкомпозитів  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ , із вмістом металічної фази  $x = 52$  ат. % утворені в атмосфері аргону з високим вмістом кисню, отримані при температурах з діапазону 15 K - 375 K. Наноконкомпозит був підданий ізохронічному 15-хвилинному відпалу при температурі  $T_a = 423$  K.

На частотній залежності ємності  $C_p$  (рис. 6) при низьких частотах спостерігаються різкі мінімуми для кожної з залежностей. Це можна пояснити виникненням резонансу напруги, який зазвичай спостерігається у звичайних  $RLC$  ланцюгах. Частоти, при яких спостерігаються мінімуми збігаються з частотами, залежностей кута зсуву фаз (рис. 8), які проходять через  $\theta = -90^\circ$ , що ще раз підтверджує наявність резонансу напруги. Після досягнення значення частоти, більшого за  $10^3$  Гц, спостерігається стабілізація значень з невеликим її зниженням.



Rys. 7 Częstotliwościowa zależność rezystancji  $R_p$  dla wybranych temperatur pomiarowych nanokompozytu  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 52$  at.% wygrzanego w temperaturze  $T_a = 423$  K

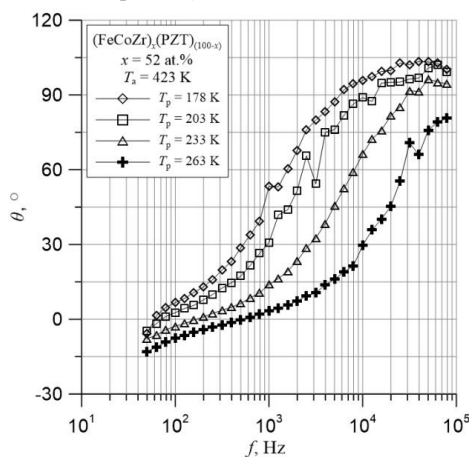
Рис. 7 Частотна залежність опору  $R_p$  для вибраних температур вимірювання наноконкомпозиту  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  із вмістом металічної фази  $x = 52$  ат. % відпаленого в температурі  $T_a = 423$  K

Рис. 7 показує частотну залежність опору  $R_p$  наноконкомпозиту. З графіків можна побачити, що вони мають гострі максимума при більш високих частотах. Це пов'язано з виникненням резонансних струмів в наноконкомпозиті. Про це вище також свідчать залежності кута зсуву фаз при  $\theta = +90^\circ$ , як показано на рис. 8. Частоти, при яких мають місце ці переходи відповідають частотам для максимумів опору на рис. 7.

stancji na rysunku 7.

Na rysunkach 8 i 9 przedstawione są zależności współczynnika stratności dielektrycznych  $tg\delta$  oraz kąta przesunięcia fazowego  $\theta$  w funkcji częstotliwości  $f$ . Na tych przebiegach widzimy silne temperaturowe i częstotliwościowe zależności mierzonej wielkości. Kąt przesunięcia fazowego w obszarze niskich częstotliwości dla niektórych temperatur pomiarowych posiada ujemne wartości, natomiast wraz ze wzrostem częstotliwości jego wartości wzrastają i stabilizują się przy wartości ok.  $+90^\circ$ . W nanokompozycie  $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 52$  at.% obserwujemy występowanie indukcyjnej składowej przewodności elektrycznej.

Na rysunku 9 przedstawiono częstotliwościową zależność  $tg\delta$ . Widoczne minima w obszarze wyższych częstotliwości świadczą o wyżej wspomnianych zjawiskach. W obszarze niskich częstotliwości ( $10^2$  Hz –  $10^3$  Hz) widzimy wzrastanie przebiegu tangensa kąta strat dielektrycznych  $tg\delta$ . Przy występowaniu zjawiska rezonansu napięć teoretyczna wartość  $tg\delta$  dąży do nieskończoności. W tym przypadku pomiary  $tg\delta$  są ograniczone przez zakres pomiarowy mostka impedancji HIOKI, maksymalna wartość którego wynosi 10 a.u. W obszarze wyższych częstotliwości są obserwowane minima, które mają wartości bliskie do  $tg\delta = 0$  a.u. (zjawisko rezonansu prądów).



Rys. 8. Częstotliwościowa zależność kąta przesunięcia fazowego  $\theta$  dla wybranych temperatur pomiarowych nanokompozytu  $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 52$  at.% wygrzanego w temperaturze  $T_a = 423$  K

Rys. 8. Частотна залежність фазового кута зсуву  $\theta$  для вибраних температур вимірювання нанокomпозиту  $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$  із вмістом металічної фази  $x = 52$  at.% відпаленого в температурі  $T_a = 423$  K

### 3. Podsumowanie

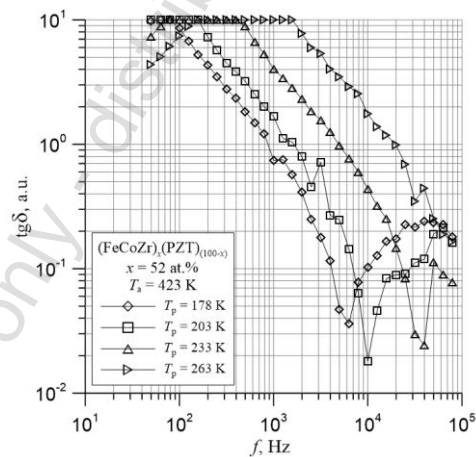
W pracy zbadano zmiennoprądowe właściwości elektryczne (pojemność  $C_p$ , tangens kąta strat dielektrycznych  $tg\delta$ , rezystancja  $R_p$  oraz kąta przesunięcia fazowego  $\theta$ ) nanokompozytów typu metal-dielektryk o strukturze  $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$  wytworzonych za pomocą jonowo-wiązkowego rozpylania. Nanokompozyty o zawartościach faz metalicznych  $x = 57,6$  at.% wytworzone w atmosferze argonu z małą zawartością tlenu i  $x = 52$  at.% w atmosferze argonu z dużą zawartością tlenu zostały poddane izochronicznemu wygrzewaniu w temperaturach  $T_a = 523$  K oraz  $T_a = 423$  K odpowiednio.

Ustalono że próbka nanokompozytu  $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$  o zawartościach fazy metalicznych  $x = 57,6$  at.% posiada słabe temperaturowe i częstotliwościowe zależności. Charakter przewodnictwa elektrycznego jest określony jako pojemnościowy, ponieważ wartości kąta przesunięcia fazowego  $\theta$  wykazują wartości ujemne.

W przypadku próbki nanokompozytu  $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 57,6$  at.% obserwujemy zjawiska rezonansów prądów i napięć, które również występują w konwencjonalnych układach RLC. O tym świadczą przebiegi częstotliwościowe pojemności  $C_p$ , rezystancji  $R_p$  oraz tangensa kąta strat dielektrycznych  $tg\delta$ , na których są widoczne minima lub maksima przy częstotliwościach, przy których kąt przesunięcia fazowego  $\theta$  przechodzi przez wartości  $\theta = 0^\circ$  oraz  $\theta = +90^\circ$ .

Na rys. 8 i 9 pokazane są zależności współczynnika stratności dielektrycznych  $tg\delta$  i kąta zsuwu faz  $\theta$  jako funkcji częstotliwości  $f$ . Na krzywych obserwują się silne temperaturowe i częstotliwościowe zależności mierzonych wielkości. Kąt zsuwu faz w obszarze niskich częstotliwości dla niektórych temperatur pomiarowych posiada ujemne wartości, natomiast wraz ze wzrostem częstotliwości jego wartości wzrastają i stabilizują się przy wartości ok.  $+90^\circ$ . W nanokompozycie  $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 52$  at.% obserwujemy występowanie indukcyjnej składowej przewodności elektrycznej.

Na rys. 9 pokazano częstotliwościową zależność  $tg\delta$ . Widoczne minima w obszarze wyższych częstotliwości świadczą o wyżej wspomnianych zjawiskach. W obszarze niskich częstotliwości ( $10^2$  Hz –  $10^3$  Hz) widzimy wzrastanie przebiegu tangensa kąta strat dielektrycznych  $tg\delta$ . Przy występowaniu zjawiska rezonansu napięć teoretyczna wartość  $tg\delta$  dąży do nieskończoności. W tym przypadku pomiary  $tg\delta$  są ograniczone przez zakres pomiarowy mostka impedancji HIOKI, maksymalna wartość którego wynosi 10 a.u. W obszarze wyższych częstotliwości są obserwowane minima, które mają wartości bliskie do  $tg\delta = 0$  a.u. (zjawisko rezonansu prądów).



Rys. 9. Częstotliwościowa zależność tangensa kąta strat dielektrycznych  $tg\delta$  dla wybranych temperatur pomiarowych nanokompozytu  $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 52$  at.% wygrzanego w temperaturze  $T_a = 523$  K

Rys. 9. Частотна залежність тангенса кута діелектричних втрат  $tg\delta$  для вибраних температур вимірювання нанокomпозиту  $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$  із вмістом металічної фази  $x = 52$  at.% відпаленого в температурі  $T_a = 523$  K

### 3. Висновок

В роботі досліджувалися електричні властивості (ємність  $C_p$ , тангенс кута діелектричних втрат  $tg\delta$ , опір  $R_p$  і кут зсуву фаз  $\theta$ ) на змінному струмі нанокomпозитів типу метал-діелекрик зі структурою  $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$  отриманих за допомогою іонного-пучкового розпилення. Нанокomпозити з вмістом металічної фази  $x = 57,6$  at.% отримані в атмосфері аргону з низьким вмістом кисню а також  $x = 52$  at.% в атмосфері аргону з високим вмістом кисню були відпалені в температурах  $T_a = 423$  K і  $T_a = 523$  K.

Було виявлено, що зразок нанокomпозиту  $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$  з вмістом металічної фази  $x = 57,6$  at.% має слабку температурну і частотну залежність. Характер електропровідності визначається, як ємнісний, тому значення кута зсуву фаз  $\theta$  має від'ємні значення.

Для зразка нанокomпозиту  $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$ , з вмістом металічної фази  $x = 57,6$  at.% спостерігаються явища резонансу струмів і напруг, які характерні в конвенціональних ланцюгах RLC. Підтвердженням цього є частотні залежності ємності  $C_p$ , опору  $R_p$  і тангенсу кута діелектричних втрат  $tg\delta$ , на яких наявні мінімуми або максимуми при частотах, для яких кут  $\theta$  проходить через значення  $\theta = 0^\circ$  і  $\theta = +90^\circ$ .



Badania właściwości elektrycznych nanokompozytów o strukturze  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  otwierają perspektywy do stosowania tych materiałów w elektrotechnice jako materiały magnetorezystywne o różnych przeznaczeniach oraz w elektronice do zastępowania rzeczywistych elementów elektronicznych RLC.

## 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 Ścisłości i Partnerstwa.

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

## Literatura || Література

- [1] Bochenek D.: Wytwarzanie i badanie ceramiki 54/46 PZT domieszkowanej barem I niobem, *Materiały Ceramiczne/Ceramic materials*, 62(1), 2010, 32-36.
- [2] Boiko O., Czarnaćka K., Bondariev V., Kierczyński K., Protosenko S., An effect of annealing on electric properties of nanocomposites  $(\text{Co}_45\text{Fe}_45\text{Zr}_{10})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ , 5th International Conference on Radiation Interaction with Materials: Fundamentals and Applications, Kaunas, Lithuania, May 12-15, 2014, 336–341.
- [3] 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.
- [4] Kołtunowicz T. N., Zhukowski P., Bondariev V., Fedotova J. A., Fedotov A. K.: Annealing of  $(\text{CoFeZr})_x(\text{CaF}_2)_{(100-x)}$  nanocomposites produced by the ion-beam sputtering in the Ar and  $\text{O}_2$  ambient. *Acta Physica Polonica A* 123(5), 2013, 932–934.
- [5] Pogrebniak A. D., Beresnev V. M.: *Nanocoatings nanosystems nanotechnologies*. Nanocoatings Nanosystems Nanotechnologies, Bentham Books, 2012.
- [6] Pogrebniak A. D., Kravchenko Yu. A., Kisliysyn S. B., Ruzimov Sh. M., Noli F., Misaelides P., Hatzidimitriou A.:  $\text{TiN/Cr/Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiN/Al}_2\text{O}_3$  hybrid coatings

Дослідження електричних властивостей наноконкомпозитів зі структурою  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  відкривають перспективи для використання їх в електротехніці як магніторезистивні матеріали з різним призначенням, та в електроніці, для заміщення елементів RLC ланцюгів.

## Подяка

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 Сусідства та Партнерства.

Ця публікація була створена за допомогою Європейського Союзу. Відповідальність за зміст цієї публікації лежить на Олександрові Бойко і Томашу Норберту Колтунівичу, і жодним чином не може розглядатися як відображення поглядів Європейського Союзу.

structure features and properties resulting from combined treatment. *Surface and Coatings Technology*, 201(6), 2006, 2621–2632.

- [7] Svitlo I., Fedotov A. K., Kołtunowicz T. N., Zhukowski P., Kalinin Yu., Sitnikov A., Czarnaćka 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.
- [8] Svitlo I., Fedotova J. A., Milosavljević M., Zhukowski P., Kołtunowicz 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.
- [9] Zhukowski P., Sidorenko J., Kołtunowicz T. N., Fedotova J. A., Larkin A. V.: Magnetic properties of nanocomposites  $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ . *Przegląd Elektrotechniczny*, 86(7), 2010, 296–298.
- [10] Zolotukhin I. V., Kalinin Yu. E., Ponomarenko A. T., Shevchenko V. G., Sitnikov A. V., Stogney O. V., Figovsky O.: Metal-dielectric nanocomposites with amorphous structure. *Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites*, 2, 2006, 23–34.

### Mgr inż. Aleksandr Boiko

e-mail: oleksandr.boiko@pollub.edu.pl

Urodzony w Sumskim obwodzie na Ukrainie w 1991 roku. Ukończył studia inżynierskie w Sumskim Państwowym Uniwersytecie na kierunku „Elektrotechnika” w 2012 r. po czym rozpoczął naukę na Politechnice Lubelskiej gdzie w 2013 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 właściwości elektrycznych nanokompozytów o strukturze metal-dielektryk.



### Магістр інж. Олександр Бойко

e-mail: oleksandr.boiko@pollub.edu.pl

Народився в Сумській області на Україні в 1991 році. Отримав ступінь інженера в Сумському державному університеті за напрямком "Електротехніка" в 2012 році, після чого вступив до Люблінської Політехніки, де в 2013 році отримав ступінь магістра в галузі "Електротехніка", за спеціальністю проектування електричних приладів. В даний час є аспірантом кафедри електричних приладів і техніки високої напруги в Люблінській Політехніці. Займається дослідженнями електричних властивостей наноконкомпозитів зі структурою метал-діелектрик.

### Dr inż. Tomasz N. Kołtunowicz

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 Колтунівіч

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 наноконкомпозитів і напівпровідників утворених методами іонізації.

otrzymano/отримано/received: 11.03.2015

przyjęto do druku/прійнято до друку/accepted: 05.07.2015