

## Tomasz KOŁTUNOWICZ

POLITECHNIKA LUBELSKA, WYDZIAŁ ELEKTROTECHNIKI I INFORMATYKI,  
KATEDRA URZĄDZEŃ ELEKTRYCZNYCH I TECHNIKI WYSOKICH NAPIĘĆ

# Pomiary właściwości elektrycznych nanokompozytów (CoFeZr)<sub>x</sub> + (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub>

Mgr inż. Tomasz KOŁTUNOWICZ

Od 2004 roku jest zatrudniony na stanowisku asystenta w Katedrze Urządzeń Elektrycznych i TWN Wydziału Elektrotechniki i Informatyki Politechniki Lubelskiej. W swojej pracy naukowej zajmuje się badaniami wpływu procesów technologicznych na właściwości elektryczne półprzewodników i nanostruktur wytwarzanych technikami jonowymi.



e-mail: t.koltunowicz@pollub.pl

### Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki pomiarów właściwości elektrycznych nanokompozytów (CoFeZr)<sub>x</sub> + (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> w oparciu o prąd przemienny o częstotliwości z zakresu od 50 Hz do 1 MHz. Pomiary wykonano w zakresie temperatur od 77 K do 373 K. Przeprowadzono analizę uzyskanych wyników i zaproponowano sposób przenoszenia ładunków elektrycznych pomiędzy studniami kwantowymi.

**Słowa kluczowe:** nanokompozyty, przewodność skokowa, studnie kwantowe, rezystancja.

## The measurements of the electrical properties of (CoFeZr)<sub>x</sub> + (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> nanocomposites

### Abstract

The paper presents the results of the measurements of the electrical properties of (CoFeZr)<sub>x</sub> + (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> nanocomposites performed on the alternating current in the frequency range from 50 Hz to 1 MHz. The measurements were done in the temperature range from 77 K to 373 K. The analysis of the results were performed and the mechanism of the carrying electric charges between quantum wells was proposed.

**Keywords:** nanocomposites, hopping recharging, quantum wells, resistance.

## 1. Wstęp

Wytwarzaniem materiałów, których składowe strukturalne są zbliżone do wymiarów nanometrowych (nanomateriały) oraz badaniem ich właściwości elektrycznych, magnetycznych, mechanicznych i innych zajmują się zespoły badawcze w większości państw wysokorozwiniętych. Jednym z najbardziej perspektywicznych kierunków badań są materiały, w których nanocząsteczki metali znajdują się w matrycy z materiału izolacyjnego. Takie materiały, od strony naukowej, są prawie idealnymi układami do modelowania zjawisk perkolacji, co jest istotne przy weryfikacji założeń teoretycznych. Jednocześnie nanomateriały o strukturze metal – dielektryk mogą znaleźć szerokie zastosowanie w technice. Materiały o takiej budowie wykazują właściwości półprzewodnikowe [1], a jednocześnie są znacznie tańsze. Materiały te wykazują ciekawe właściwości optyczne i magnetoptyczne [2], dużą magnetorezystywność [3], możliwość sterowania rezystywnością w bardzo szerokim zakresie [4, 5], światłoczułość oraz wysokie współczynniki pochłaniania mikrofal elektromagnetycznych [6].

Wykorzystanie do budowy nanomateriałów metali o właściwościach ferromagnetycznych pozwala na uzyskanie materiałów przydatnych do zapisywania informacji [7, 8, 9]. Wskazuje to również na możliwości ich zastosowania w mikroelektronice oraz do budowy różnego rodzaju czujników. Poza tym szereg nanoma-

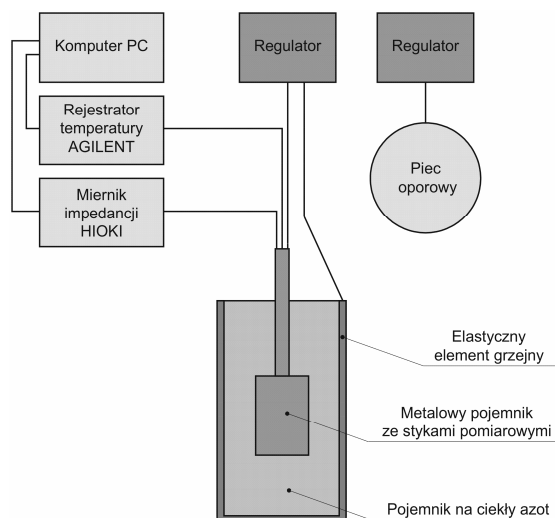
teriałów posiada wysokie właściwości mechaniczne i podwyższoną odporność na korozję.

## 2. Stanowisko pomiarowe

Pomiary właściwości elektrycznych nanokompozytów (CoFeZr)<sub>0,3</sub> + (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0,7</sub> wykonywane były na komputerowym stanowisku pomiarowym zaprojektowanym i wykonanym w Katedrze Urządzeń Elektrycznych i Techniki Wysokich Napięć, którego schemat blokowy przedstawia rysunek 1. Do głównych elementów tego stanowiska należą: miernik impedancji typu 3532 LCR HiTESTER firmy HIOKI, rejestrator temperatury AGILENT 34970A, mikroprocesorowy regulator temperatury z elastycznym elementem grzejnym. Pomiarami i zbiorem danych steruje program komputerowy napisany w środowisku Visual Basic [10]. Ponadto w skład stanowiska wchodził piec rurowy z regulatorem temperatury. Układ ten służył do wygrzewania próbek.

Pomiar temperatury próbki odbywał się przy użyciu czujnika PT-100 podłączonego do rejestratora temperatury.

Zmiany temperatury pomiarowej dokonywane były poprzez regulator z mikroprocesorowym sterownikiem temperatury połączonym z elastycznym elementem grzejnym oraz czujnikiem PT-100. Badana próbka umieszczana była w uchwycie pomiarowym znajdującym się w metalowym pojemniku wypełnionym ciekłym azotem.

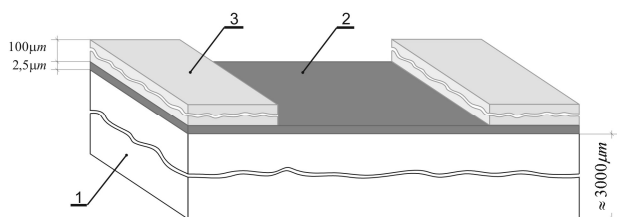


Rys. 1. Schemat blokowy stanowiska pomiarowego  
Fig. 1. Flow chart of measurement station

## 3. Badany obiekt

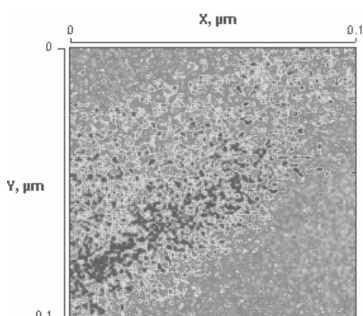
Do badań użyte zostały próbki (rys. 2), wytworzone metodą rozpylania jonowego, składające się z nanocząsteczek stopu Co<sub>0,45</sub>Fe<sub>0,45</sub>Zr<sub>0,10</sub> rozmieszczonych losowo w matrycy dielektrycznej Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. W zależności od potrzeb, grubość warstwy stopu zawierała się od 1,5 do 10 μm. Wybór stopu metalicznego o podanym powyżej składzie pozwolił za pomocą amorfizującego dodatku Zr na stabilizację amorficznej struktury materiału ferromagnetycznego CoFe. Matryca Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wybrana została ze względu na jej wysoką stabilność w szerokim zakresie temperatur. Zakres zawartości metalu w badanych próbkach w zależności od potrzeb wynosił od 5 do 60%. Jako przykładowe przedstawione zostaną pomiary

ry wykonane dla stopu o 30% zawartości metalu w nanokompozycie. Rozpylanie jonowe wykonane zostało w atmosferze Ar przy ciśnieniu ok.  $10^{-3}$  Pa.



Rys. 2. Obraz badanej próbki  $(\text{CoFeZr})_{0.3} + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.7}$ : 1 – podłoże izolacyjne ceramiczne, 2 – warstwa  $(\text{CoFeZr})_{0.3} + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.7}$ , 3 – styki srebrne  
Fig. 2. Picture of the tested  $(\text{CoFeZr})_{0.3} + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.7}$  sample: 1 – ceramic insulating base, 2 – layer of  $(\text{CoFeZr})_{0.3} + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.7}$ , 3 – silver contacts

Przeprowadzone badania warstw za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazały, że faza metaliczna znajduje się w matrycy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w postaci nanocząstek, o kształcie zbliżonym do kulistego, o wymiarach od 6 do 10 nm (rys. 3).



Rys. 3. Obraz kropek kwantowych w cienkiej warstwie  $(\text{CoFeZr})_{0.3} + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.7}$  wykonany za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej  
Fig. 3. Picture of quantum dots in the thin layer of  $(\text{CoFeZr})_{0.3} + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.7}$  obtained by the Transmission Electron Microscopy

#### 4. Sposób wykonywania pomiarów

Na początku w celu wyeliminowania styku punktowego, na badaną próbkę po obu jej końcach naniesione zostały warstwy z pasty srebrnej o niskiej rezystancji. Następnie tak przygotowaną próbkę poddano obróbce termicznej w zakresie temperatur od ok. 300 K (próbka niewygrzewana) do 623 K z krokiem co 50 K. Wyrzwanie przeprowadzane było w piecu rurowym sterowanym elektronicznie, dokładność podtrzymania temperatury wynosiła  $\pm 2$  K. Zastosowano wygrzewanie izochroniczne, czyli skokowe zwiększanie temperatury z 30 minutowym wygrzewaniem w określonych temperaturach  $T_a = 423$  K, 453 K, 523 K, 573 K, 623 K.

Każdorazowo po przeprowadzonym wygrzewaniu dokonywane były pomiary właściwości elektrycznych badanych próbek w zakresie temperatur od 77 K (temperatura ciekłego azotu) do 373 K z krokiem co 5 K dla wybranych częstotliwości z przedziału od 50 Hz do 1 MHz.

Zmierzone zostały następujące wielkości: kąt przesunięcia fazowego  $\theta$ , pojemność  $C_p$ , tangens kąta strat  $\text{tg} \delta$  oraz rezystancja  $R_p$  w schemacie zastępczym równoległym, a także temperatura pomiarowa  $T_p$ . Za pomocą zależności matematycznych wyznaczone były kolejne parametry tj: konduktywność  $\sigma$ , rezystywność  $\rho$ , przenikalność dielektryczna  $\epsilon$  oraz współczynnik częstotliwościowy  $\alpha$ .

#### 5. Wyniki pomiarów

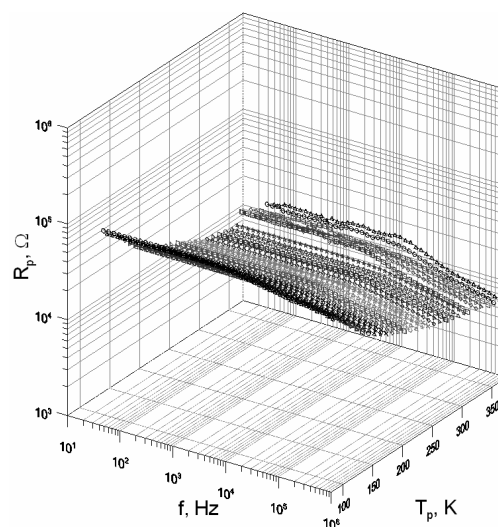
Analiza charakterystyk częstotliwościowych i temperaturowych oraz obliczeń współczynnika  $\alpha$  wykonanych przy użyciu prądu

przemienneego pozwala na uzyskanie dodatkowych informacji o mechanizmach przenoszenia ładunków w nanomateriałach. W przypadku skokowego przewodnictwa ładunków w nanostrukturach obserwujemy zmniejszanie się rezystancji  $R_p$  wraz ze wzrostem częstotliwości  $f$ . W przypadku zwykłego przewodnictwa w jednym z pasm dozwolonych obserwowany jest brak zależności częstotliwościowej [11].

W tym przypadku widać, iż wraz ze wzrostem częstotliwości zmniejszeniu ulega wartość rezystancji. Zależność częstotliwościowa, wyrażona będzie wykładnikiem potęgi  $-\alpha$  we wzorze:

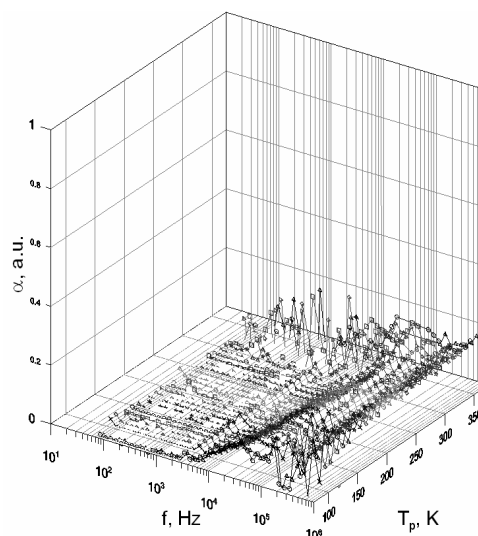
$$R_p \sim f^{-\alpha}, \quad (1)$$

Wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania  $T_a$  wpływ częstotliwości na wartość rezystancji zwiększa się, co można zauważyć porównując rysunki 4 i 6.



Rys. 4. Zależność rezystancji  $R_p$  od częstotliwości  $f$  i temperatury pomiarowej  $T_p$  dla niewygrzewanej próbki  $(\text{CoFeZr})_{0.3} + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.7}$ . Zaznaczono co drugą krzywą

Fig. 4. Interrelation between the resistance  $R_p$  and frequency  $f$  and measurement temperature  $T_p$  for the nonannealed  $(\text{CoFeZr})_{0.3} + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.7}$  sample. Every second curve was marked

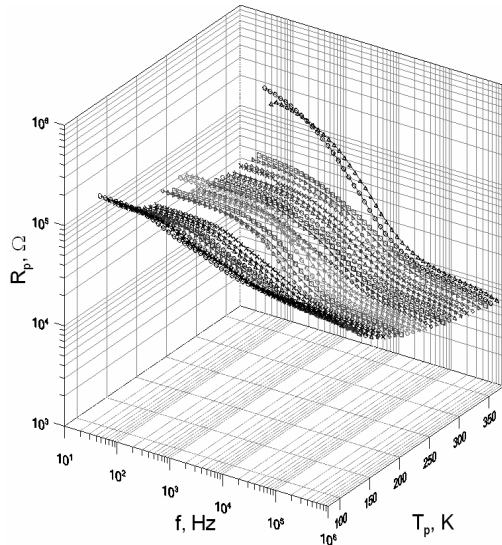


Rys. 5. Zależność współczynnika częstotliwościowego  $\alpha$  od częstotliwości  $f$  i temperatury pomiarowej  $T_p$  dla niewygrzewanej próbki  $(\text{CoFeZr})_{0.3} + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.7}$ . Zaznaczono co drugą krzywą

Fig. 5. Interrelation between the frequency coefficient  $\alpha$  and frequency  $f$  and measurement temperature  $T_p$  for the nonannealed  $(\text{CoFeZr})_{0.3} + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.7}$  sample. Every second curve was marked

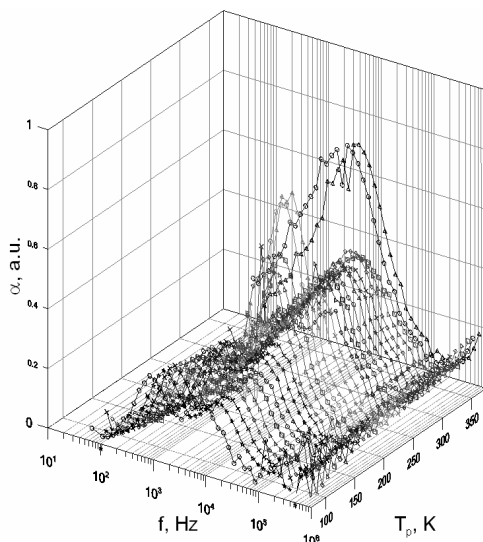
Analiza częstotliwościowego współczynnika  $\alpha$  (rys. 5 i rys. 7) dla przewodnictwa skokowego pozwala wyróżnić obecność jednego lub kilku rodzajów studni kwantowych o różnych właściwościach [12].

Dla próbki nie poddawanej wcześniejszemu wygrzewaniu obserwujemy w całym zakresie częstotliwości i temperatury pomiarowej jedno maksimum współczynnika  $\alpha_{max}$ .



Rys. 6. Zależność rezystancji  $R_p$  od częstotliwości  $f$  i temperatury pomiarowej  $T_p$  dla próbki  $(\text{CoFeZr})_{0,3} + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,7}$  wygrzanej w temperaturze  $T_a=573$  K. Zaznaczono co drugą krzywą

Fig. 6. Interrelation between the resistance  $R_p$  and frequency  $f$  and measuring temperature  $T_p$  for the  $(\text{CoFeZr})_{0,3} + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,7}$  sample annealed at the temperature  $T_a=573$  K. Every second curve was marked



Rys. 7. Zależność współczynnika częstotliwościowego  $\alpha$  od częstotliwości  $f$  i temperatury pomiarowej  $T_p$  dla próbki  $(\text{CoFeZr})_{0,3} + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,7}$  wygrzanej w temperaturze  $T_a=573$  K. Zaznaczono co drugą krzywą

Fig. 7. Interrelation between the frequency coefficient  $\alpha$  and frequency  $f$  and measuring temperature  $T_p$  for the  $(\text{CoFeZr})_{0,3} + (\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,7}$  sample annealed at the temperature  $T_a=573$  K. Every second curve was marked

Po przeprowadzeniu izochronicznego wygrzewania w temperaturze 573 K można zaobserwować zmianę zachowania się współczynnika  $\alpha$ . Dla temperatur pomiarowych w przedziale od 77 K do 300 K widoczne są dwa maksima, co świadczy o obecności w nanokompozycie dwóch rodzajów studni kwantowych. Uwi-

adacznia się to na wykresie  $\alpha(f)$  w postaci od jednego do kilku maksimum (rys. 7). W studni, dla której maksimum  $\alpha$  znajduje się w obszarze ok.  $10^4$  Hz elektron pomiędzy przeskokami pozostaje przez czas ok.  $10^{-6}$  s, a w drugiej z maksimum  $\alpha$  w obszarze ok. 500 Hz przebywa w czasie ok.  $10^{-3}$  s.

## 6. Wnioski

Wygrzewanie termiczne powoduje istotne zmiany struktury nanomateriałów, polegające prawdopodobnie na dyfuzji tych atomów metali, które znajdowały się w matrycy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do nanocząsteczek, to znaczy do oczyszczenia matrycy od domieszek (Co, Fe, Zr). Powoduje to nasilenie częstotliwościowych i temperaturowych zależności rezystancji materiałów i rozszerzenie zakresu temperatur, w których występują zależności częstotliwościowe rezystancji od ok. 150 K dla próbki niewygrzewanej do ok. 400 K po izochronicznym 30 minutowym wygrzewaniu w temperaturze 573 K.

## 7. Literatura

- [1] G. Wastlbauer, J.A.C. Bland: Structural and magnetic properties of ultrathin epitaxial Fe films on GaAs(001) and related semiconductor substrates, *Advances in Physics*, v. 54, N.2, 2005, s. 137 – 219
- [2] Y.H. Tang, X.M. Chen, Y.J. Li, X.H. Zheng: Dielectric and magneto-electric characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_0.55\text{Sr}_0.25\text{Ca}_0.2\text{Nb}_2\text{O}_6$  composites, *Materials Science and Engineering B*, v. 116., 2005, s. 150 – 155
- [3] C. Tannous, J. Gierlatowski: Giant magneto-impedance and its applications, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 15., 2004, s. 125 – 133
- [4] Q. Wan, T.H. Wang, C.L. Lin: Third-order optical nonlinearity and negative photoconductivity of Ge nanocrystals in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dielectric, *Nanotechnology*, v. 14, 2003, s. 15 – 17
- [5] G.B. Parravicini, A. Stella, M.C. Ungureanu, R. Kofman: Low-frequency capacitance effect in systems of metallic nanoparticles embedded in dielectric matrix, *Applied Physics Letters*, v. 85, N. 2., 2004, s. 302 – 305
- [6] Sh. Sen, R.N.P. Choudhary: Impedance studies of Sr modified  $\text{BaZr}_0.05\text{Ti}_0.95\text{O}_3$  ceramics, *Materials Chemistry and Physics*, v. 87, 2004, s. 256 – 263
- [7] R. Skomski: Nanomagnetism, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, 2003, s. 841 – 896
- [8] S.D. Bader: Magnetism in low dimensionality, *Surface Science*, v. 500, 2002, s. 172 – 188
- [9] J.C.A. Huang, C.Y. Hsu: Complex capacitance spectroscopy as a probe for oxidation process of  $\text{AlOx}$  – based magnetic tunnel junctions, *Applied Physics Letters*, v. 85, N. 24, 2004, s.5947 – 5949
- [10] T. Kołtunowicz: Stanowisko do badania temperaturowych i częstotliwościowych właściwości elektrofizycznych implantowanych półprzewodników. *Elektronika*, 10/2007
- [11] N.F. Mott, E.A. Davis: *Electron Process In non-crystalline materials*, Clarendon Press, Oxford, 1979
- [12] P. Żukowski, T. Kołtunowicz, J. Partyka, P. Węgierek, M. Kolasik, A. Wdowiak, A.V. Larkin, J.A. Fedotova, A.K. Fedotov, F.F. Komarov, L.A. Vlasukova: A Model of Hopping Recharging at Alternating and Direct Currents and Its Experimental Verification, NEET 2007 - New Electrical and Electronic Technologies and Their Industrial Implementation, 5th International Conference, Zakopane, Poland, 2007, s.141 - 143