

Transport ładunków i właściwości strukturalne wybranych nanokompozytów metal-dielektryk

Monografie – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska
Wydział Elektrotechniki i Informatyki
ul. Nadbystrzycka 38A
20-618 Lublin

Julia A. Fedotova
Tomasz N. Kołtunowicz
Paweł Zhukowski

Transport ładunków i właściwości strukturalne wybranych nanokompozytów metal-dielektryk

pod redakcją naukową
Pawła Zhukowskiego



Politechnika Lubelska
Lublin 2012

Recenzent:
prof. zw. dr hab. Aleksy Patryn

Skład tekstu: Tomasz N. Kołtunowicz

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2012

ISBN: 978-83-62596-80-5

Wydawca: Politechnika Lubelska
ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin
Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej
Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej
ul. Nadbystrzycka 36A, 20-618 Lublin
tel. (81) 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl
www.biblioteka.pollub.pl
Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak
www.agencjatorp.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl
Nakład: 100 egz.

Spis treści

1. Wstęp.....	7
2. Wytwarzanie, skład i struktura nanokompozytów	13
2.1. Wytwarzanie nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ oraz $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$	13
2.2. Określenie składu chemicznego ziarnistych nanokompozytów.	15
2.3. Morfologia powierzchni i struktura nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytworzonych w atmosferze czystego argonu oraz mieszanie argonu i tlenu	18
2.4. Podsumowanie rozdziału 2	28
3. Spektroskopia mössbauerowska warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$	29
3.1. Badania metodą spektroskopii mössbauerowskiej.....	29
3.2. Badania nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytworzonych w atmosferze argonu	32
3.3. Badania nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytworzonych w atmosferze argonu i tlenu	53
3.4. Podsumowanie rozdziału 3	63
4. Skład chemiczny i właściwości nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x[\text{Pb}_{81}\text{Sr}_4(\text{Na}_{50}\text{Bi}_{50})_{15}(\text{Zr}_{57,5}\text{Ti}_{42,5})\text{O}_3]_{(100-x)}$	65
4.1. Skład chemiczny warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ wytworzonych rozpylaniem kombinowaną wiązką argonu i tlenu	66
4.2. Wpływ parcjalego ciśnienia tlenu na lokalną konfigurację jonów Fe^{57}	68
4.3. Temperaturowe i polowe zależności rezystywności i magnetorezystancji nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$..	74
4.4. Właściwości typu indukcyjnego w nanokompozytach $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$	80
4.5. Podsumowanie rozdziału 4	84
5. Badania właściwości elektrycznych i magnetycznych nanostruktur $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$	87
5.1. Stanowisko badawcze do pomiarów właściwości elektrycznych przy użyciu prądu zmiennego	87
5.2. Właściwości elektryczne nanokompozytów wytworzonych w atmosferze argonu	91

5.3. Właściwości elektryczne nanokompozytów wytworzonych w atmosferze argonu i tlenu	98
5.4. Właściwości typu indukcyjnego tlenowych nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$	107
5.5. Właściwości magnetyczne nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$	115
5.6. Podsumowanie rozdziału 5	121
6. Model przenoszenia ładunków w nanostrukturach i jego weryfikacja.....	123
6.1. Model przewodności skokowej dla prądu stałego i zmiennego	123
6.2. Weryfikacja doświadczalna modelu przewodności skokowej w nanomateriałach	129
6.3. Podsumowanie rozdziału 6	145
7. Wykaz stosowanych oznaczeń i skrótów.....	147
8. Spis rysunków.....	151
9. Spis tabel	161
10. Literatura.....	163

1. Wstęp

Opracowanie, wytwarzanie i badanie nowych magnetycznych i magnetorezystywnych nanomateriałów i struktur na ich podstawie jest jednym z najbardziej ciekawych i perspektywicznych kierunków w inżynierii materiałowej do magnetoelektronicznych (w tym, spintronicznych) zastosowań [41, 86, 90]. Aktualność tego kierunku wynika stąd, że dana klasa materiałów posiada różnorodną strukturę i skład fazowy na poziomie nanowymiarowym. Materiały te mają szereg właściwości fizyczno-chemicznych, znacznie różniących się od właściwości materiałów o wymiarach mikro i milimetrowych. Na przykład, nanokompozyty wykazują niezwykle magnetyczne właściwości – niskie pole koercji [48-50], temperatura Curie i Neela [89, 126, 139]; podwyższony moment magnetyczny [10, 65]; szczególne właściwości magnetotransportowe – tunelowy magnetorezystywny efekt [57, 100]. Materiały te posiadają również wyższe wartości licznych mechanicznych właściwości, na przykład mikrotwardość oraz podwyższone właściwości trybologiczne [38, 94]. Przyczynami różnic we właściwościach nanokompozytów i masywnych materiałów jest rosnący wpływ powierzchni, to znaczy energii powierzchniowej z przejściem ziaren w nanorozmiary oraz wpływ, w szeregu przypadków, kwantowo-wymiarowych efektów.

Spśród szerokiego wachlarza zastosowań praktycznych nanomateriałów i nanostruktur szczególne miejsce zajmują magnetomiękkie ziarniste nanomateriały – nanowymiarowe struktury, w skład których wchodzi nanocząsteczki magnetycznie miękkiego stopu losowo lub w sposób uporządkowany rozmieszczone wewnątrz dielektrycznej matrycy. Podstawowe kryteria, zgodnie z którymi sztucznie stworzony materiał jest kwalifikowany jako ziarnisty nanokompozyt, podane są w pracy [147]. Są nimi: obecność jako minimum dwóch komponentów (faz), rozdzielonych granicą międzyfazową, zasadniczo różniących się składem chemicznym i właściwościami fizycznymi; duża zawartość każdej z faz, niejednorodność struktury w skali nano z zachowaniem jednorodności w makroskali; obecność właściwości, których nie posiada z osobna żaden z komponentów ziarnistego nanokompozytu. Materiałami magnetomiękkimi są takie materiały, których wartości natężenia pola koercji H_C są rzędu (5-10) A/m [41, 60].

Liczne eksperymenty wykazały, że ziarniste nanokompozyty w szeregu przypadków charakteryzują się unikalnym połączeniem elektrycznych, magneto-transportowych, magnetycznych, optycznych i innych właściwości. Na przykład, mogą one równocześnie wykazywać wysokie właściwości namagnesowania nasycenia, przenikalności magnetycznej oraz niskie wartości natężenia pola

koercji H_C . Mogą posiadać anizotropię magnetyczną, łączyć możliwość zmiany rezystywności w szerokim zakresie z wysokim współczynnikiem pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego w zakresie wysokich (do setek megaherców) i superwysokich (gigahercowych) częstotliwości, posiadać światłoczułość i inne [86, 147, 148].

Wśród właściwości elektrycznych ziarnistych nanokompozytów może występować specyficzna odpowiedź pewnych materiałów na oddziaływanie zmiennego pola elektrycznego, a mianowicie zjawisko ujemnej pojemności w pewnych zakresach częstotliwości i temperatur, co odpowiada indukcyjnej składowej impedancji [33, 34, 73, 77, 110, 112, 143].

Pozytywną cechą ziarnistych nanokompozytów ze względu na ich techniczne zastosowanie w elektronice i magnetoelektronice, są zadowalające właściwości mechaniczne i wysoka odporność na korozję [19, 38, 94].

Przedstawione wyżej spektrum fizyczno-chemicznych właściwości ziarnistych nanokompozytów otwiera pewne możliwości do ich wykorzystania przy opracowaniu różnych urządzeń elektromagnetycznych na przykład: induktorów, transformatorów, ekranów, przeznaczonych do pracy w zakresach częstotliwości do 100 GHz. Należy zaznaczyć, że do grona magnetomiękkich materiałów, potencjalnie stosowanych do opracowania wysokoczęstotliwościowych urządzeń, tradycyjnie zaliczają również ferryty i amorficzne ferromagnetyczne stopy metali na bazie metali przejściowych i ziem rzadkich. Pozytywne i negatywne cechy tych ostatnich materiałów opisano w pracy [121]. Do podstawowych negatywnych cech tych materiałów przy umieszczeniu ich w polu elektromagnetycznym o wysokiej częstotliwości należy powstawanie w nich prądów wirowych, wartości których wzrastają wraz ze wzrostem częstotliwości. Magnetycznie indukowane prądy wirowe doprowadzają do nierównomiernego rozkładu strumienia magnetycznego i prądu elektrycznego (zjawisko naskórkowości) w materiale oraz do znacznych strat energii. W ziarnistym nanomateriale o niskiej rezystywności rzędu 10^{-5} - $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ [148] zjawiska te są całkowicie wyeliminowane, natomiast charakterystyki magnetyczne pozostają na niezmiennym poziomie.

Praktyczne zastosowanie magnetomiękkich ziarnistych nanokompozytów nie ogranicza się do tradycyjnych zastosowań opisanych wyżej. Nanostruktury typu metal-dielektryk, realizowane w warstwach ziarnistego nanokompozytu oraz nanostrukturach typu ferromagnetyk-półprzewodnik [141] mogą zostać podstawą nowych typów magnetoelektronicznych urządzeń, pracujących w oparciu o efekt spinowy w transporcie ładunków przez granice rozdziału ośrodków [130]. Właściwości spin-zależnego transportu elektrycznego, na przykład, efekt ujemnej (tunelowej) magnetorezystancji otwiera perspektywy do stworzenia magnetoelektrycznych urządzeń o różnych przeznaczeniach takich jak głowice do zapisywania informacji, sensory, pamięci magnetyczne, spinowe polowe tranzystory, spinowe diody świetlne i inne.

Dotychczasowe badania pokazują, że urządzenia spintroniczne, na przykład, czujniki pola magnetycznego na bazie warstw ziarnistych nanokompozytów będą wyróżniać się wysoką niezawodnością, małym zużyciem energii i stosunkowo niską ceną produkcji [130].

Duże naukowe znaczenie mają również badania właściwości fizycznych szczególnie stanów magnetycznych oraz właściwości magnetotransportowych, takich jak superparamagnetyczna relaksacja i spin polaryzacyjny transport obserwowane w podobnych systemach.

Podstawowymi czynnikami określającymi elektryczne, magnetotransportowe i magnetyczne właściwości ziarnistych nanokompozytowych warstw są skład chemiczny nanocząsteczek i matrycy, rozmiary i morfologia metalicznych nanocząsteczek, stosunek fazy metalicznej x i niemetalicznej ($100-x$) a także stopień ich uporządkowania.

Z punktu widzenia składu binarne (dwufazowe) ziarniste nanokompozyty warunkowo przyjęto dzielić na trzy charakterystyczne zakresy – do progu perkolacji ($x < x_C$), w pobliżu progu ($x \approx x_C$) i za progiem perkolacji ($x > x_C$). Próg perkolacji x_C jest jedną z najważniejszych charakterystyk ziarnistych nanokompozytów [17, 119, 123], która krytycznie wpływa praktycznie na całe spektrum ich właściwości elektrycznych, magnetycznych, optycznych i innych. Próg perkolacji x_C definiowany jest jako zawartość fazy metalicznej, przy której zaczyna się formowanie zwartej perkolacyjnej siatki z składającej się z łączących się ze sobą cząstek metalicznych wewnątrz niemetalicznej lub źle przewodzącej matrycy. Wraz ze wzrostem zawartości fazy metalicznej zachodzi formowanie pierwszych dobrze przewodzących prąd elektryczny perkolacyjnych klastrów, z których przy $x > x_C$ stopniowo kształtuje się siatka perkolacyjna. W ten sposób, ze wzrostem x na progu perkolacji zachodzi przejście dielektryk-metal, przy którym pochodna $d\sigma/dt$ zmienia znak z dodatniej na ujemną, to znaczy z charakterystycznej dla dielektryków na charakterystyczną dla metali lub inaczej - na progu perkolacji zachodzi zmiana typu przewodności z typu dielektrycznego na typ metaliczny [57].

Do chwili obecnej przeanalizowano i dużą liczbę eksperymentalnych wyników, opisujących związek pomiędzy strukturalno-fazowym stanem oraz właściwościami magnetycznymi i transportem ładunków ziarnistych nanokompozytach o strukturze metaliczny stop ferromagnetyczny-dielektryk. W charakterze metalicznej frakcji w takim typie ziarnistych nanokompozytów bardzo często wykorzystują ferromagnetyczne metale przejściowe i stopy na ich podstawie, podczas gdy rolę matrycy pełnią dobrze znane dielektryczne tlenki Al_2O_3 lub SiO_2 [4, 26, 27, 42, 105, 114, 120, 128]. Rozszerzenie skali praktycznego wykorzystania ziarnistych nanokompozytów oraz ich potencjalne zastosowanie w spintronice spowodowało także wykorzystanie beztlenowych matryc MgF_2 , CaF_2 [4, 45, 66, 140] oraz bardziej złożonych systemów

nanoheterogenicznych materiałów takich jak Fe-Ti-O, Fe-Pb-O, Fe-Hf-O [6, 46, 55, 82].

Najbardziej rozpowszechnionymi metodami syntezy ziarnistych nanokompozytów w postaci warstw lub masywnych materiałów są magnetronowe rozpylenie, redukcja z fazy tlenku metalu, technologia zol-żel i inne [4, 26, 27, 42, 45, 105, 114, 120-128]. Dla wszystkich otrzymanych tymi metodami i zbadanych dwufazowych (binarnych) systemów wykazano zbliżone zasady zmian ich właściwości w zależności od koncentracji fazy metalicznej, które były określane głównie poprzez zawartość fazy metalicznej w stosunku do progu perkolacji. Podobieństwo zaobserwowanych zależności wskazuje na nieobecność dużej zależności licznych właściwości warstw ziarnistych nanokompozytów typu binarnego od składu chemicznego ferromagnetycznych nanocząsteczek i matrycy, a także od metod wytwarzania. To pozwoliło, z różnym sukcesem, zastosować opracowane wcześniej modele Motta [93], Shklovskiego-Efrosa [119], Shenga-Abelesa [118], Stonera-Wohlfarta [125], Herzera i Albena [2, 48-50] do opisu w binarnych warstwach ziarnistych nanokompozytów metal-dielektryk pewnych właściwości fizycznych, takich jak przewodnictwo elektryczne, magnetorezystywność, namagnesowanie i inne. Jednak większość tych właściwości, szczególnie ich wzajemne powiązania nie zawsze można opisać za pomocą wymienionych modeli [121], zwłaszcza przy zwiększeniu złożoności składu fazowego i morfologii struktury fazowej ziarnistych warstw. W szczególności, istotne trudności powstają przy próbie opisu wzajemnych powiązań pomiędzy strukturalno-fazowym i magnetycznym stanem oraz właściwościami transportowymi i magnetotransportowymi w szerokim zakresie składów, temperatur i natężeń pola magnetycznego.

W związku z powyższym powstaje pytanie o konieczności wytwarzania modelowych wielofazowych (niebinarnych) warstw ziarnistych nanokompozytów za pomocą kontrolowanego zwiększania złożoności struktury elektroprowadzących nanoziaren. Podobną modyfikacją można doprowadzić do formowania wielofazowych nanosystemów z bardziej rozwiniętą morfologią i złożoną strukturą bliskiego porządku, oraz ze znaczącym wkładem powierzchni co może wywołać istotne zmiany stanu magnetycznego oraz właściwości transportowych i magnetotransportowych [109]. Jednym z rodzajów takiej kontrolowanej modyfikacji morfologii fazowej w ziarnistych nanokompozytach może być, na przykład, powierzchniowe utlenienie metalicznych nanoziaren [86, 90]. W skład takich utlenionych nanoziaren oprócz metalicznego „jądra” mogą, na przykład, wchodzić nanowymiarowe wtrącenia w postaci „powłok”, w składzie których mogą być tlenki z mocno wyróżniającymi się typami magnetycznego uporządkowania i przewodnictwa elektrycznego. Może to w sposób istotny zmieniać odpowiednie makroskopowe właściwości ziarnistych nanokompozytów. Przy formowaniu warstw tlenków konieczne trzeba uwzględnić dodatkowy wkład powierzchniowej anizotropii

i wymiany [3, 9, 21, 67]. Wpływ tych „powłok” na przewodność elektryczną, w tym, w zewnętrznym polu magnetycznym, może być określony funkcją tlenków fazy metalicznej jako „spinowych filtrów” [7, 61], dodatkowych magnetoczułych barier tunelowych itd.. Opis właściwości ziarnistych nanokompozytów modyfikowanych w podobny sposób w ramach wspomnianych wyżej uniwersalnych modeli, charakterystycznych dla binarnych perkolacyjnych systemów o zawartościach ($x < x_C$, $x \approx x_C$ i $x > x_C$) często nie jest możliwy.

Analiza dotychczas opublikowanych eksperymentalnych rezultatów dotyczących strukturalno-fazowego składu, właściwości magnetycznych i transportu ładunków takiego rodzaju wielofazowych ziarnistych nanostruktur zawierających nie tylko stopy metali ale i tlenki metali pokazała, że wyniki te nie są na razie usystematyzowane. Badania, zazwyczaj, ograniczają się do zastosowania niewielkiej ilości metodyk, ukierunkowanych na szczegółowe badania jednej konkretnej właściwości ziarnistych nanokompozytów. Złożona morfologia i struktura bliskiego porządku w warstwach heterogenicznych, oraz ich silna zależność od parametrów technologicznych wytwarzania, takich jak temperatura podłoża, atmosfera syntezy, itp. nie pozwalają dokonać analizy systemowej wzajemnych stosunków struktura-właściwości na podstawie badań warstw wytworzonych za pomocą różnych metod. Poza tym, praktycznie nie zbadano wpływu typu matrycy dielektrycznej na prawidłowości zmiany strukturalno-fazowego składu, szczególnie bliskiego porządku w warstwach ziarnistych nanokompozytów przy zmianie zawartości fazy metalicznej w wyniku kontrolowanego utleniania metalicznych nanocząsteczek.

Niniejsza monografia powstała w wyniku współpracy pracowników Białoruskiego Państwowego Uniwersytetu w Mińsku i Politechniki Lubelskiej i jest próbą usystematyzowania i uogólnienia szczytkowych wyników badań umieszczonych w licznych publikacjach autorów.

2. Wytwarzanie, skład i struktura nanokompozytów

2.1. Wytwarzanie nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ oraz $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$

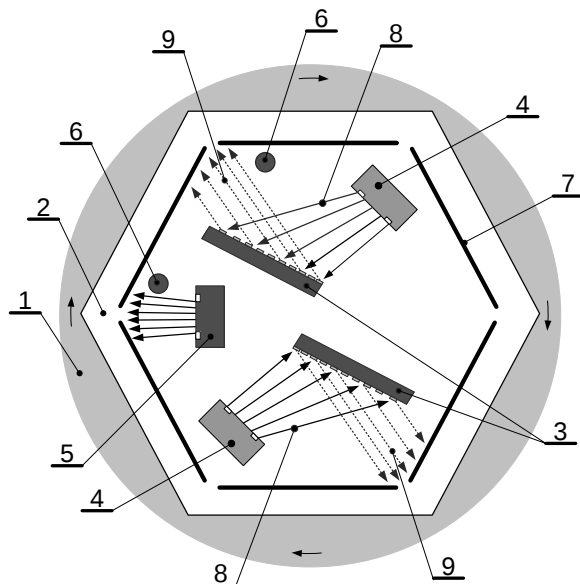
Istnieje cały szereg sposobów efektywnej syntezy nanokompozytów. Materiały te są wytwarzane metodami magnetronowego rozpylenia jonowego, redukcji z fazy tlenków metalu, metodą zol-żel i szeregu innych [4, 26, 27, 42, 45, 105, 114, 120, 128].

W odniesieniu do nanokompozytów metal-dielektryk, które są przedmiotem badań przedstawionych w niniejszej monografii, jednym z optymalnych sposobów syntezy jest jonowo-wiązkowe rozpylanie. Przewagą danej metody są możliwość jednoczesnego rozpylenia ferromagnetycznego stopu metalu oraz dielektryka i ich osadzanie na podłożu, stosunkowo szeroka skala rozpylanych materiałów (ferromagnetyczne metale i stopy, dielektryki, ferroelektryki), niewysoka temperatura podłoża przy syntezie, dobra powtarzalność składu fazowego warstw, homogeniczność i inne.

Należy zaznaczyć, że otrzymanie warstwy nanokompozytu metodą jonowo-wiązkowego rozpylania jest możliwe gdy są spełnione następujące warunki: brak trwałych związków chemicznych pomiędzy pierwiastkami wchodzącymi w skład faz metalicznej i dielektrycznej, występowanie wzajemnej nierozpuszczalności faz [47, 116, 119], oraz występuje istotna różnica w powierzchniowych energiach faz [1, 35, 36]. Jednak najbardziej istotną cechą procesu wytwarzania warstw nanokompozytów jest jak najdalej posunięta jego nierównowaga termodynamiczna. Zgodnie z wskazanymi kryteriami termodynamicznie uzasadnione jest formowanie nanocząsteczek fazy metalicznej w matrycy dielektrycznej Al_2O_3 ponieważ powierzchniowa energia przeważającej większości metali jest bardzo wysoka i leży w granicach $1500\text{--}2000\text{ mJ/m}^2$, natomiast w tlenku aluminium Al_2O_3 znajduje się ona na poziomie $500\text{--}600\text{ mJ/m}^2$ [47]. Przy rozpylaniu tarcz składających się ze stopu metalu oraz materiału dielektrycznego na podłożu jednocześnie będą trafiać atomy albo atomowe klastry obu komponentów, które na skutek procesów samoorganizacji będą formować nanoziarna. Przy tym komponent z większą wartością energii powierzchniowej (metal) będzie starał się formować ziarna o kształcie zbliżonym do kulistego, w matrycy komponentu dielektrycznego.

Schemat ideowy urządzenia, na którym są wytwarzane warstwy nanokompozytów, pokazano na rysunku 2.1. Urządzenie zostało opracowane w Woronieżskim Państwowym Technicznym Uniwersytecie (Rosja).

Przedstawia zmodernizowany układ próżniowy UWN-2M [148], w którym zachodzi jonowo-wiązkowe rozpylenie złożonej tarczy dokonywane strumieniem jonów argonu o stosunkowo wysokiej energii. Jony te powstają wewnątrz źródła jonowego. Energia jonów argonu określana jest napięciem przyspieszającym zmienianym w zakresie od 0 do +7 kV.

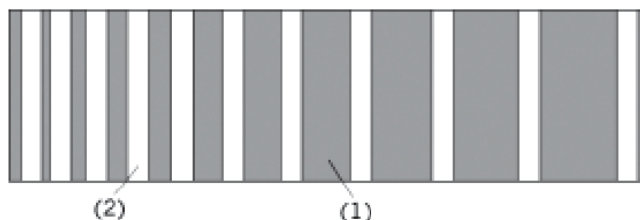


Rys. 2.1. Schemat stanowiska do wytwarzania warstw nanokompozytowych metal-dielektryk [148]: 1 – komora próżniowa, 2 – obracający się bęben do mocowania jednocześnie sześciu podłoży, 3 – rozpylane tarcze chłodzone bieżącą wodą, 4 – źródła jonowo-wiązkowego rozpylania, 5 – źródło do jonowego oczyszczania podłoży, 6 – źródła elektronów tzw. kompensatory; 7 – podłoża dielektryczne; 8 – strumienie jonów; 9 – strumienie rozpylanych atomów

Temperatura szklano-ceramicznego podłoża, na którym jest wytwarzana warstwa nanokompozytu wynosi około 373 K.

W skład stanowiska wchodzi, poza elementami próżniowymi przeznaczonymi do wytwarzania i podtrzymywania trzy źródła jonowe. Źródło jonów (3) przeznaczone jest do trawienia jonowego (oczyszczania) powierzchni podłoża, na które zostanie naniesiona warstwa nanokompozytu. Źródło to jest włączane przed rozpoczęciem podstawowego procesu, a emitowane przez nie jony oczyszczają powierzchnię podłoża. Kolejne źródła jonów (2) skierowane są na rozpylane tarcze, złożone z płytek stopu o składzie $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$, na których znajdują się przymocowane paski z materiału dielektrycznego Al_2O_3 lub PZT (rys. 2.2).

Wytwarzanie warstw nanokompozytów realizowało przy prądzie plazmy wynoszącym 170 mA i napięciu ok. 3500 V. Gazem technologicznym przy rozpyleniu tarcz były argon (próbki beztlenowe) oraz mieszanina argonu i tlenu (próbki tlenowe). Przed rozpoczęciem wytwarzania warstwy wykonywano wstępne rozpylanie tarczy w ciągu 30 minut w celu zdjęcia górnej warstwy tarczy. Następnie w celu poprawy adhezji wytwarzanej warstwy do podłoża przez 20 – 30 minut wykonywano jonowe oczyszczanie podłoża. W kolejnym etapie wykonywano rozpylanie tarczy w celu uzyskania warstwy nanokompozytu o zadanej grubości (1 – 3 μm). Proces ten trwał kilka godzin. Widok rozpylanej tarczy pokazany jest na rysunku 2.2. Zmienność szerokości płytek dielektryka i odległości między nimi pozwala w jednym cyklu technologicznym uzyskać nanokompozyty o zawartości fazy metalicznej x od 20 do 70 at.%. Nanokompozyty wytworzone rozpylaniem wiązki czystego argonu, w dalszej części pracy będą nazywane beztlenowymi. Część materiałów była wykonana przy użyciu rozpylania kombinowaną wiązką składającą się z argonu i tlenu. Takie materiały w dalszej części monografii będą nazywane materiałami tlenowymi.



Rys. 2.2. Widok tarczy wykonanej z płytki ze stopu metalu (1) oraz płytek z dielektryka (2) [148]

Do osadzania amorficznej ferromagnetycznej metalicznej fazy wykorzystano tarczę ze stopu o nominalnym składzie $\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10}$. Była ona wytworzona z metali odpowiedniego składu metodą próżniowego wytopienia z wykorzystaniem pieca indukcyjnego. Stop wykonano ze szczególnie czystego żelaza (99,9 %), szczególnie czystego kobaltu (99,98 %), cyrkonu (99,8 %) z wagową zawartością komponentów odpowiadającą składowi atomowemu stopu.

2.2. Określenie składu chemicznego ziarnistych nanokompozytów

Analizę składu chemicznego wytworzonych warstw nanokompozytów wykonywano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego SEM LEO 1455WP z przystawką do ilościowej i jakościowej rentgenowskiej mikroanalizy. Badany obszar wynosił ok. $1\ \mu\text{m}^2$. Błąd określenia składu

chemicznego nie przekraczał 1 – 1,5 at.% w zależności od zawartości mierzonego pierwiastka. Wiadomo [12], że metoda rentgenowskiej mikroanalizy nie pozwala na dokładne określenie zawartości pierwiastków lekkich, takich jak tlen. Dlatego, dla ilościowego określenia składu warstw, zawierających tlen, zastosowano podejście zakładające, że skład matrycy Al_2O_3 albo PZT jest stechiometryczny [12]. Na przykład, dla warstw z matrycą Al_2O_3 koncentrację tlenu wybierano jako koncentrację aluminium, pomnożoną przez 1,5. Następnie przeprowadzano sumowanie otrzymanych doświadczalnie atomowych koncentracji pozostałych pierwiastków chemicznych w warstwie i dodawano obliczoną koncentrację tlenu. Dane wartości sumy brano za 100 at.%. Koncentrację każdego pierwiastka określano jako stosunek zmierzonej, a w przypadku tlenu – obliczonej koncentracji danego pierwiastka do sumy koncentracji wszystkich pierwiastków, wchodzących w skład warstwy. Koncentrację fazy metalicznej x stopu we wzorach chemicznych określano sumą obliczonych w ten sposób koncentracji elementów Fe, Co i Zr, wchodzących w skład nanocząsteczek. Współzależność faz metalicznej i dielektrycznej określano na podstawie eksperymentalnych danych jako stosunek sumarycznych koncentracji metali (Fe, Co i Zr) i komponentów wchodzących w skład matrycy (Al i O).

W celu określenia składu chemicznego nanokompozytów, wytwarzanych w atmosferze czystego argonu albo w atmosferze z mieszaniny argonu i tlenu, przeprowadzono jego systematyczne badania metodą energodispersyjnej rentgenowskiej mikroanalizy (EXD). Odpowiednie rezultaty przedstawiono w Tabeli 2.1. Dane w tabeli wykazują, że koncentracja pierwiastków ogólnie odpowiada danym obliczeniowym, które są określane geometrią tarczy rozpylanej wykorzystywanej podczas syntezy.

Jak wiadomo, metoda EXD nie pozwala przeprowadzać ilościowej analizy zawartości pierwiastków lekkich, takich jak tlen, węgiel, wodór itd. W związku z tym do określenia faktycznego składu chemicznego syntetyzowanych próbek, otrzymanych w atmosferze czystego argonu albo atmosferze argonu z tlenem, przeprowadzono wybiórczą analizę pierwiastków lekkich metodą spektroskopii Rutherforda (RBS) na typowych próbkach obu serii nanokompozytów o zbliżonym składzie. Na rysunku 2.3 pokazano przykład eksperymentalnego widma i symulacyjnych profilów koncentracyjnych rozkładu elementów w próbce $(\text{FeCoZr})_{26}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{74}$, wytworzonej w czystym argonie. Przy obliczaniu rozkładu pierwiastków wzdłuż głębokości używano wartości $4,76 \text{ g/cm}^3$ dla gęstości warstwy $(\text{FeCoZr})_{26}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{74}$, ocenionej metodą rentgenowskiej reflektometrii [111]. Eksperymenty pokazały, że próbki zawierają tlen, aluminium, żelazo, kobalt, cyrkon, a także nieznaczną ilość domieszki tantalu. Obecność ostatniego pierwiastka związana jest, prawdopodobnie z zabrudzeniem używanej do rozpylenia tarczy. Z rysunku 2.3 widać, że w warstwie o grubości ok. $1 \mu\text{m}$ rozkład pierwiastków wzdłuż głębokości

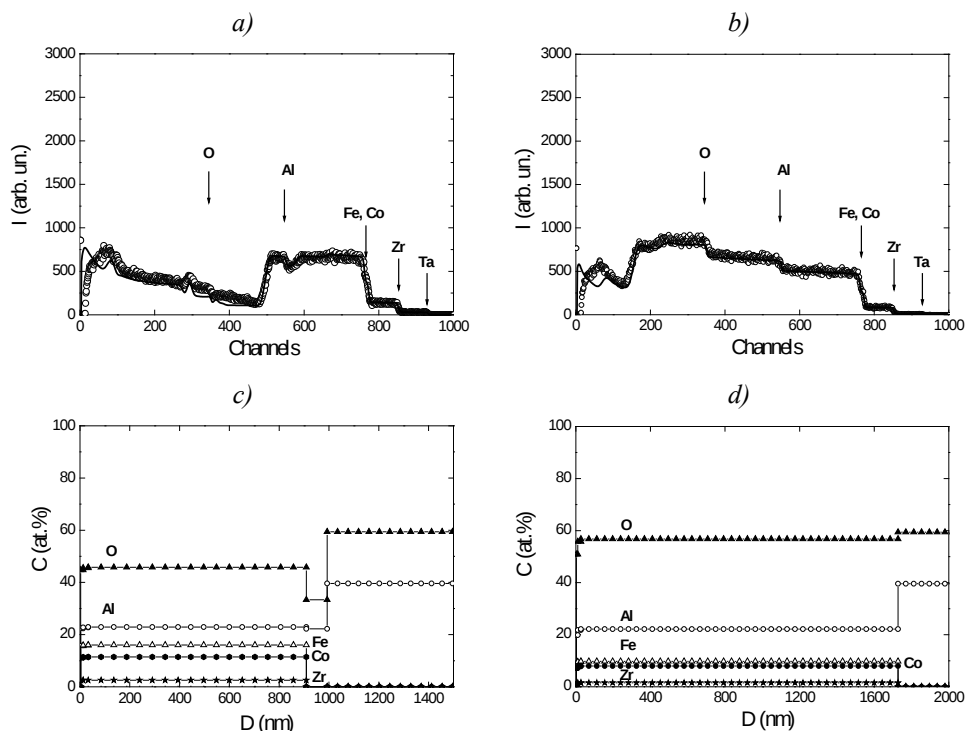
pozostawał praktycznie stały. Analiza profili koncentracyjnych wykazała, że faktyczna zawartość pierwiastków chemicznych (patrz Tabela 2.1) w warstwie beztlenowej dla $x \leq 30$ at.% odpowiada składowi $\text{Fe}_{53}\text{Co}_{38}\text{Zr}_9$. To świadczy o pewnym wzbogaceniu nanokompozytu żelazem oraz zbliżonej do oczekiwanej koncentracji cyrkonu. W warstwach beztlenowych o $x > 30$ at.% oraz tlenowych dla wszystkich zawartości fazy metalicznej x faza metaliczna jest nieco wzbogacona kobaltiem.

Tabela 2.1. Skład wybranych próbek $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytwarzanych w atmosferze czystego argonu oraz mieszaninie argonu i tlenu, określony metodą rentgenowskiej energodypersyjnej mikroanalizy (EDX)

Nominalny skład próbki	Fe, at.%	Co, at.%	Zr, at.%	Al, at.%	O, at.%	Rzeczywisty skład próbki
Warstwa metaliczna – FeCoZr						
$\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$	44,4	46,0	9,6	-	-	$\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$
Atmosfera – czysty argon ($P_{\text{Ar}} = 5,9 \cdot 10^{-2}$ Pa)						
$(\text{FeCoZr})_{21}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{79}$	7,5	6,8	1,5	17,0	67,1	$(\text{FeCoZr})_{16}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{84}$
$(\text{FeCoZr})_{26}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{74}$	13,1	12,1	2,7	23,9	48,2	$(\text{FeCoZr})_{28}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{72}$
$(\text{FeCoZr})_{30}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{70}$	15,4	14,4	3,0	22,2	45,0	$(\text{FeCoZr})_{33}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{67}$
$(\text{FeCoZr})_{37}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{63}$	19,3	19,8	3,9	19,4	37,5	$(\text{FeCoZr})_{43}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57}$
$(\text{FeCoZr})_{47}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{53}$	24,0	25,0	4,9	14,9	31,2	$(\text{FeCoZr})_{54}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{46}$
$(\text{FeCoZr})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$	25,9	26,5	4,7	13,2	29,6	$(\text{FeCoZr})_{57}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{43}$
$(\text{FeCoZr})_{53}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{47}$	26,1	27,4	4,9	12,5	29,0	$(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$
Atmosfera – mieszanina argonu i tlenu ($P_{\text{Ar}+\text{O}} = 2,9 \cdot 10^{-2}$ Pa; $P_{\text{O}} = 2,0 \cdot 10^{-3}$ Pa)						
$(\text{FeCoZr})_{31}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{69}$	10,2	10,2	1,5	31,2	46,9	$(\text{FeCoZr})_{23}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{77}$
$(\text{FeCoZr})_{34}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{66}$	11,8	12,8	1,9	29,4	44,1	$(\text{FeCoZr})_{27}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{73}$
$(\text{FeCoZr})_{41}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{59}$	16,9	17,0	2,3	25,5	38,3	$(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$
$(\text{FeCoZr})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$	22,7	24,6	3,0	19,9	29,8	$(\text{FeCoZr})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$
$(\text{FeCoZr})_{58}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{42}$	27,1	29,6	2,8	16,2	24,3	$(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$
$(\text{FeCoZr})_{64}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{36}$	27,0	29,3	3,7	16,0	24,0	$(\text{FeCoZr})_{60}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{40}$
Atmosfera – mieszanina argonu i tlenu ($P_{\text{Ar}+\text{O}} = 2,9 \cdot 10^{-2}$ Pa; $P_{\text{O}} = 2,8 \cdot 10^{-3}$ Pa)						
$(\text{FeCoZr})_{31}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{69}$	8,6	8,9	1,8	31,9	48,8	$(\text{FeCoZr})_{21}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{79}$
$(\text{FeCoZr})_{34}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{66}$	12,1	12,5	2,1	29,3	44,0	$(\text{FeCoZr})_{28}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{72}$
$(\text{FeCoZr})_{41}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{59}$	18,2	18,7	2,9	24,1	36,1	$(\text{FeCoZr})_{38}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{62}$
$(\text{FeCoZr})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$	20,2	22,3	2,8	21,9	32,8	$(\text{FeCoZr})_{46}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{54}$
$(\text{FeCoZr})_{58}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{42}$	25,2	27,2	3,8	17,5	26,3	$(\text{FeCoZr})_{56}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{44}$
$(\text{FeCoZr})_{64}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{36}$	26,6	28,0	4,4	16,4	24,6	$(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$

Tabela 2.2. Zawartości pierwiastków w warstwach $(\text{FeCoZr})_{26}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{74}$ wytwarzanych w atmosferze czystego argonu i mieszaninie argonu i tlenu, określone metodą RBS

Fe, at.%	Co, at.%	Zr, at.%	Al, at.%	O, at.%	Pozostałe pierwiastki (Ta, H), at.%
Atmosfera – czysty argon ($P_{\text{Ar}} = 6,7 \cdot 10^{-2}$ Pa)					
16,0	11,4	2,5	22,9	45,8	1,4
Atmosfera – mieszanina argonu i tlenu ($P_{\text{Ar}+\text{O}} = 9,6 \cdot 10^{-2}$ Pa, $P_{\text{O}} = 4,4 \cdot 10^{-2}$ Pa)					
9,8	8,0	1,5	22,2	56,8	1,7

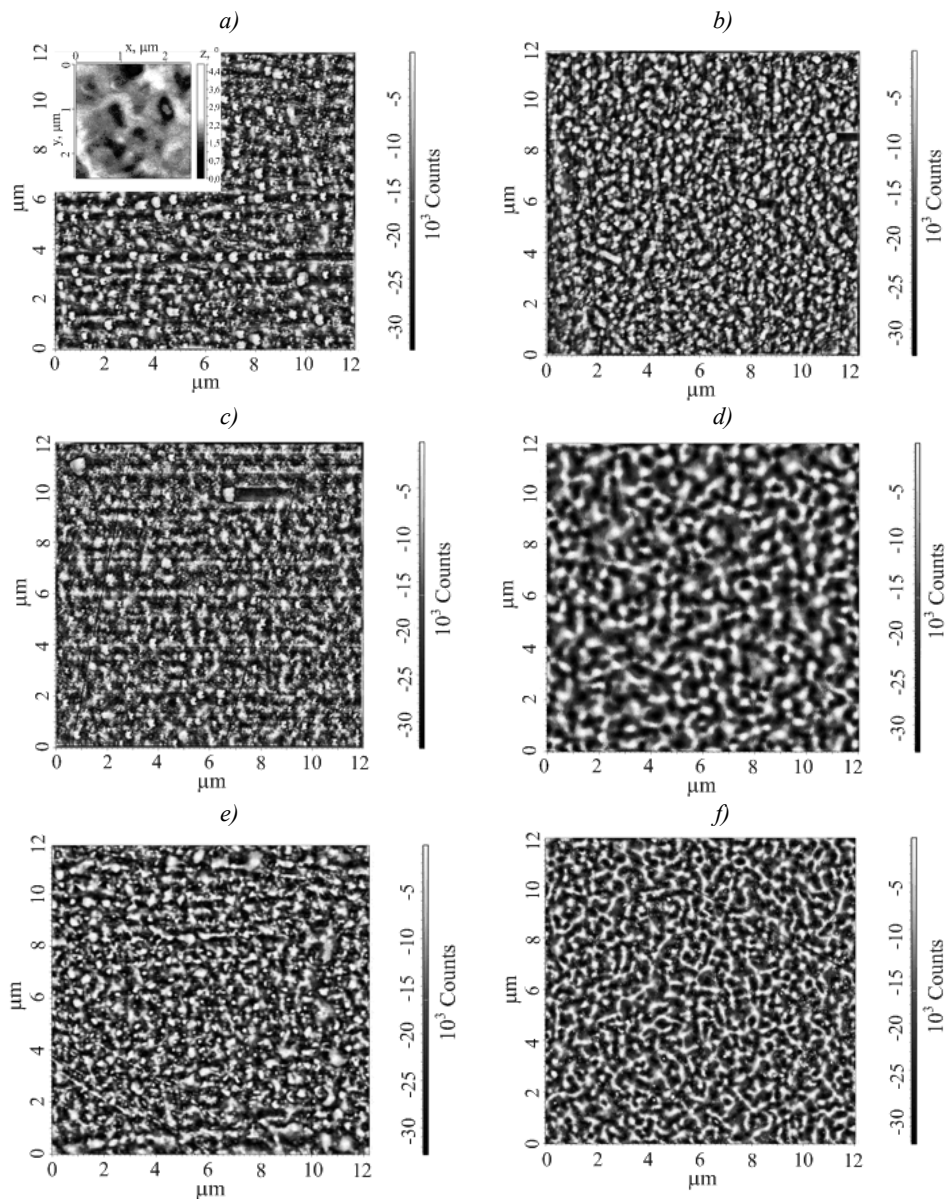


Rys. 2.3 Eksperymentalne widma (a, b) i symulacyjne profile koncentracji (c, d) rozkładu pierwiastków w próbkach $(\text{FeCoZr})_{26}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{74}$ otrzymanych odpowiednio w atmosferach beztlenowej i tlenowej

Z analizy wykonanej metodą RBS wynika, że w warstwach tlenowych zawartość tlenu przewyższa wartość stechiometryczną o około 11 at.%.

2.3. Morfologia powierzchni i struktura nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytworzonych w atmosferze czystego argonu oraz mieszaninie argonu i tlenu

Badanie morfologii i struktury ziarnistych nanokompozytowych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$, wytworzonych w atmosferze argonu i mieszaninie argonu i tlenu, jest ważne z punktu określenia wzajemnego związku morfologicznych charakterystyk struktury (formy, rozmiaru i podziału metalicznych nanoziaren czy grubości przerw izolacyjnych Al_2O_3), a także składu fazowego kształtujących się nanokompozytów z ich właściwościami magnetycznymi i elektrycznymi.

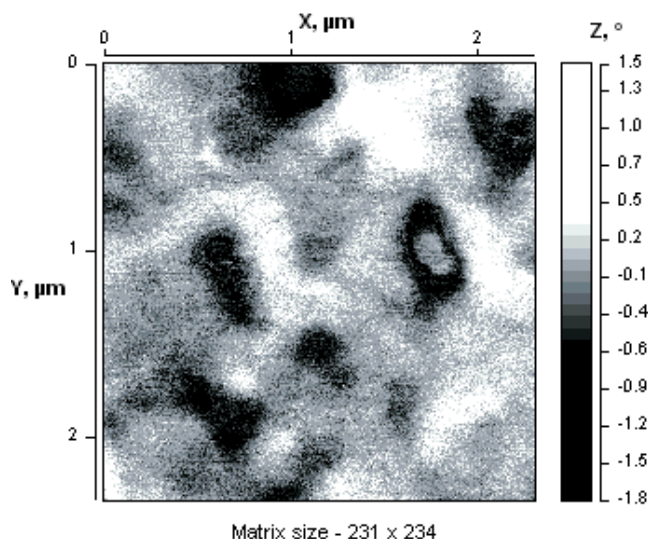


Rys. 2.4. Obrazy wykonane metodą mikroskopii sił atomowych, otrzymane dla warstw: a) $(\text{FeCoZr})_{33}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{67}$, b) $(\text{FeCoZr})_{45}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{55}$, c) $(\text{FeCoZr})_{64}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{36}$ wytworzonych w beztlenowej atmosferze oraz warstw d) $(\text{FeCoZr})_{33}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{67}$, e) $(\text{FeCoZr})_{45}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{55}$, f) $(\text{FeCoZr})_{64}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{36}$ wytworzonych w mieszaninie argonu i tlenu

Badanie morfologii warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytworzonych w beztlenowej i tlenowej atmosferze metodą mikroskopii sił atomowych

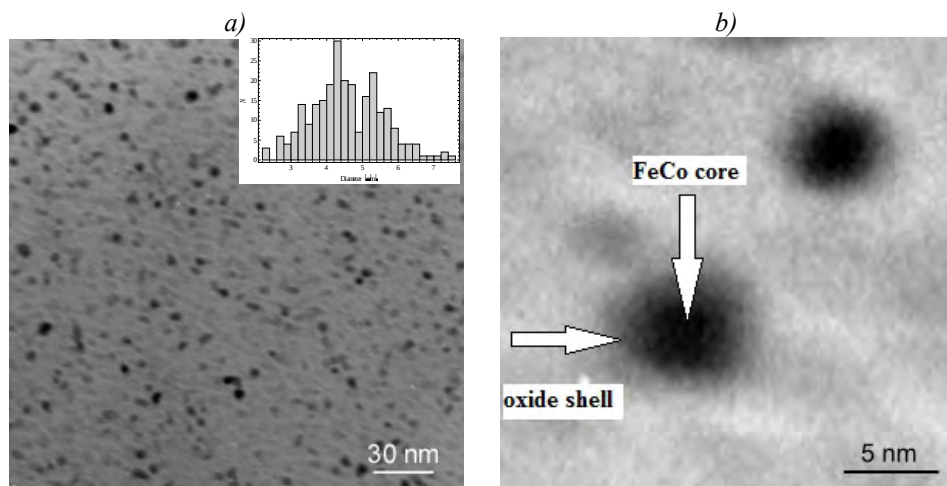
potwierdza kształtującą się ziarnistą strukturę w obu przypadkach. Odpowiednie obrazy przedstawia rysunek 2.4.

Należy zaznaczyć, że kontrast fazowy, obserwowany w postaci ciemnych obszarów, nie jest w tym przypadku związany z pojedynczymi nanocząsteczkami fazy metalicznej. Jak widać z obrazu o większej rozdzielczości, przedstawionego na rysunku 2.5, każdy ciemny obszar odpowiada aglomeracji drobniejszych cząstek – nanocząsteczek, które tworzą ziarnistą strukturę warstwy kompozytowej.



Rys. 2.5. Obraz wykonany metodą mikroskopii sił atomowych dla warstwy $(\text{FeCoZr})_{33}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{67}$ (patrz rys. 2.4a) w zwiększonej rozdzielczości

Szczegółową analizę struktury warstw, otrzymanych w atmosferze mieszaniny argonu i tlenu na przykładzie próbek $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$ i $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$ wykonano metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM i TEM wysokiej rozdzielczości (TEMWR). Na rysunku 2.6a pokazano obraz ziarnistej warstwy $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$, otrzymanej w mieszaninie argonu i tlenu. Charakterystyczną cechą tej struktury jest stosunkowo homogeniczny rozkład metalicznych nanoziaren (ciemniejsze obszary) po badanej powierzchni. Rozkład związany z rozmiarem metalicznych nanoziaren D przedstawiono na wstawce na rysunku 2.6a. Nanoziarna mają kształt bliski do kulistego i są całkowicie odizolowane w matrycy dielektrycznej oraz nie tworzą dużych aglomeracji. Średni rozmiar metalicznych nanoziaren D w warstwie o składzie $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$, określony z rozkładu (wstawka na rys. 2.6a) wynosi około 4,5 nm (dyspersja $\sigma_m = 0,23$ nm).



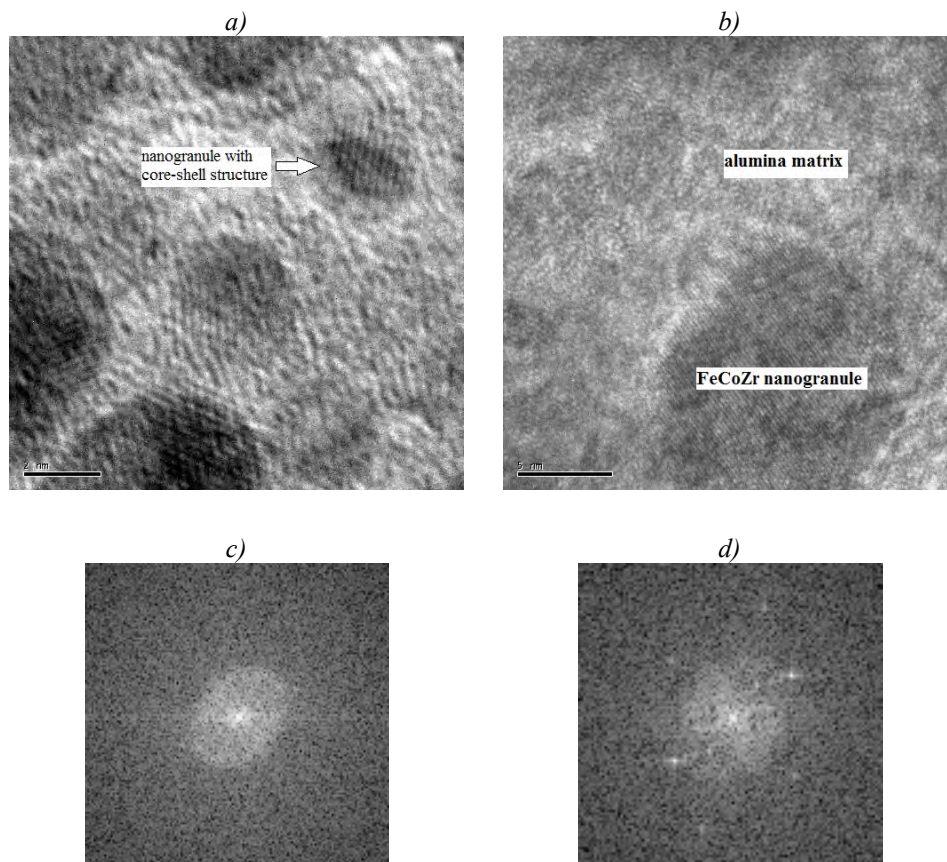
Rys. 2.6. Obrazy ziarnistej warstwy wykonane metodą TEM (a) i pojedynczej nanocząsteczki o strukturze „jądro-powłoka” (metoda TEMWR) (b) w warstwie $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$ wytworzonej w atmosferze argonu i tlenu

Na rysunku 2.6b przedstawiono typowy obraz pojedynczego ziarna w dużym powiększeniu dla warstwy o składzie $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$ wytworzonej w atmosferze argonu i tlenu. Na przedstawionej strukturze można wyodrębnić ciemniejsze jądro i jaśniejszą (szarą) powłokę znajdującą się w jasnej matrycy tlenku aluminium. Podobne obrazy nanoziaren występują w całej objętości badanej warstwy. Jednakże na próbkach widoczne są także nanoziarna nie mające kontrastu, charakterystycznego dla cząsteczek o strukturze „jądro-powłoka”. To może świadczyć o różnej orientacji subziaren jądra w stosunku do powierzchni warstwy. Nie można wykluczyć także różnic w strukturze metalicznych nanoziaren w różnych obszarach głębokościowych warstwy.

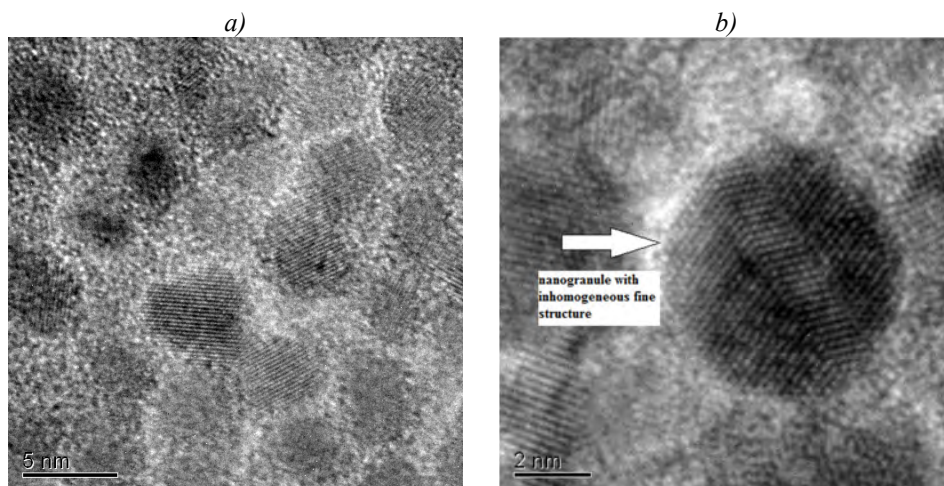
Przykład obszarów otrzymanych metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej wysokiej rozdzielczości dla próbki o składzie $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$ wytworzonej w atmosferze argonu i tlenu przedstawiono na rysunku 2.7 [32].

Mikrofotografie te potwierdzają obecność nanoziaren o strukturze „jądro-powłoka”. Na zdjęciach o dużym powiększeniu (patrz rys. 2.7b) wyraźnie widoczny jest obszar z punktowo-paskowym kontrastem, odpowiadającym uporządkowanemu rozmieszczeniu atomów w nanoziarnach i obszary z rozmytym (amorfnopodobnym) kontrastem, odpowiadające matrycy z tlenku aluminium. Podobne obrazy występowały dla ziarnistych warstw FeCo-ZrO [97]. Rekonstrukcję dyfrakcji od typowych obszarów nanoziaren i matrycy metodą analizy 2D-Fouriera przedstawiono na rysunkach 2.7c i 2.7d. Analiza 2D-Fouriera jednoznacznie potwierdza krystaliczną strukturę obszaru nanoziarna FeCoZr i amorficzną strukturę matrycy Al_2O_3 . Należy zaznaczyć, że

jak i w przypadku obszarów otrzymanych przy użyciu TEM (patrz rys. 2.6b) jak i przy użyciu TEMWR (patrz rys. 2.7a) widoczna jest różnica w kontraście dla różnych metalicznych nanoziaren co jest związane z różnicami w strukturze lub w orientacji w stosunku do powierzchni warstwy. Ciekawe jest także to, iż w niektórych nanoziarnach występują oddzielne krystaliczne obszary o różnej orientacji dyfrakcyjnych pasków (patrz rys. 2.8b) świadczące o ich polikrystaliczności.



Rys. 2.7. Zdjęcia wykonane przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej wysokiej rozdzielczości TEMWR warstwy $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$ wytworzonej w atmosferze argonu i tlenu (a), o kontraście podobnym do amorficznego (matryca Al_2O_3) i kontraście paskowym (nanocząsteczki fazy metalicznej) (b), obraz matrycy Al_2O_3 z wykorzystaniem przekształceń Furiera (Fast Fourier Transform – FFT) (c) i nanocząsteczki metaliczne FeCoZr (d) [32]



Rys. 2.8. Mikrofotografie wysokiej rozdzielczości TEMWR ziarnistej warstwy o składzie $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$ wytworzonej w atmosferze argonu i tlenu pokazujące różnorodną strukturę cienkiej warstwy i orientację nanoziaren (a) oraz pojedyncze nanoziarno z niejednorodnym rozmieszczeniem płaszczyzn (b) [32]

Identyfikacja struktury krystalicznej i składu fazowego ziarnistych nanokompozytów zawierających nanocząsteczki stopu FeCoZr rozmieszczone w amorficznej dielektrycznej matrycy, nie jest trywialnym zadaniem eksperymentalnym. Zastosowanie tradycyjnych eksperymentalnych metod rentgenowskiej albo elektronowej dyfrakcji jest skomplikowane na skutek naruszenia struktury krystalicznej w metalicznych cząsteczkach o bardzo małych rozmiarach (poniżej 20 nm). Dodatkowa niejednoznaczność w interpretacji rezultatów może powstać także na skutek złożonego składu i nieuporządkowanej struktury nanocząsteczek metalicznych (albo ich części) jak i matrycy.

Metoda rentgenowskich badań struktury (XRD) pozwala przeprowadzić wstępną ocenę struktury i składu fazowego ziarnistych nanokompozytów za pomocą określenia międzypłaszczyznowych odległości d_m i stałej sieci a , a także wymiarów obszarów koherentnego rozproszenia (rozmiaru krystalitów lub ziaren) [81]. Badania ziarnistych nanowymiarowych proszków $\text{Fe}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ ($70 \leq x \leq 96\%$) [83, 115] zawierających nanocząsteczki Fe o rozmiarze nie mniejszym niż 30 nm, wykazało stosunkowo wąskie linie dyfrakcyjne, charakteryzujące fazę $\alpha\text{-Fe}$ lub superpozycję faz $\alpha\text{-Fe}$ i $\text{Fe}_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$. Jak ustalono w pracy [54] obniżenie rozmiaru nieoddziałujących nanocząsteczek Fe, izolowanych wewnątrz niemagnetycznej matrycy Al_2O_3 , do wielkości poniżej 10 nm doprowadza do znacznego poszerzenia linii dyfrakcyjnych.

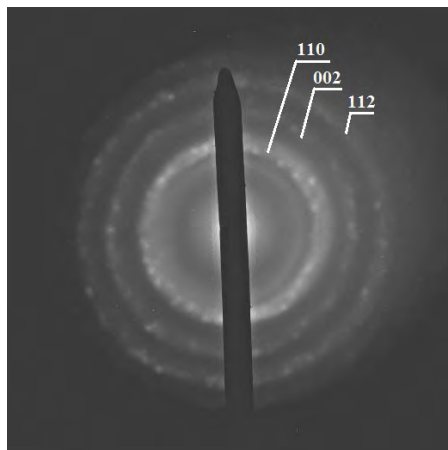
Analiza literatury także pokazuje, że przejście metalicznych cząsteczek żelaza i kobaltu w stan nanowymiarowy może doprowadzać do silnej przebudowy struktury atomowej w porównaniu z masywnymi próbkami. Na

przykład wiadomo, że przy temperaturze pokojowej żelazo w stanie równowagowym ma strukturę regularną przestrzennie centrowaną (BCC) typu α -Fe [29]. Ustalono, że w stanie nanowymiarowym w szeregu przypadków dochodzi do przejścia w regularną powierzchniowo centrowaną strukturę (FCC), zwykle kształtującą się tylko w temperaturach wyższych od 1183 K [101].

Równowagową fazą kobaltu przy pokojowej temperaturze jest faza heksagonalna o najgęstszym upakowaniu (HCP). Powyżej 695 K występuje przejście do struktury FCC. Obniżenie rozmiaru cząstek kobaltu poniżej 30 nm może doprowadzić do formowania fazy ze strukturą FCC nawet przy temperaturze pokojowej [101].

Pomimo złożoności zadania, dla wstępnej identyfikacji strukturalno-fazowego składu ziarnistych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ były zastosowane metoda dyfrakcji rentgenowskiej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM i TEMWR). Oczywiście jest, że podobna wstępna analiza jest bardzo ważna dla kolejnych interpretacji rezultatów spektroskopii mössbauerowskiej.

Identyfikację strukturalno-fazowego składu ziarnistych nanokompozytowych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wykonywano za pomocą analizy dyfrakcji elektronowej, otrzymanej w transmisyjnym mikroskopie elektronowym. W celu następnej analizy strukturalno-fazowego stanu ziarnistych nanokompozytów metodą TEM wstępnie była badana referencyjna warstwa ze stopu FeCoZr. Elektronogram warstwy FeCoZr, przedstawiony na rysunku 2.9, charakteryzuje się zwartymi pierścieniami, świadczącymi o krystalicznej strukturze BCC warstwy bez wybranej orientacji ziaren. Nieobecność dyfuzyjnych pierścieni na elektronogramie nie potwierdza przedstawionego wcześniej w pracy [157] przypuszczenia o amorficznej strukturze warstwy FeCo domieszkowanej Zr. Razem z tym, występuje pewne poszerzenie dyfrakcyjnych pierścieni, co w równej mierze świadczyć może o nanostrukturze warstwy jak i o nieuporządkowanej strukturze ziaren. Obecność oddzielnych plamek rozmieszczonych na pierścieniach dyfrakcyjnych, świadczy o odbiciu elektronów od większych ziaren warstwy o składzie FeCoZr.



Rys. 2.9. Elektronogram referencyjnej warstwy o nominalnym składzie $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$ (at.%)

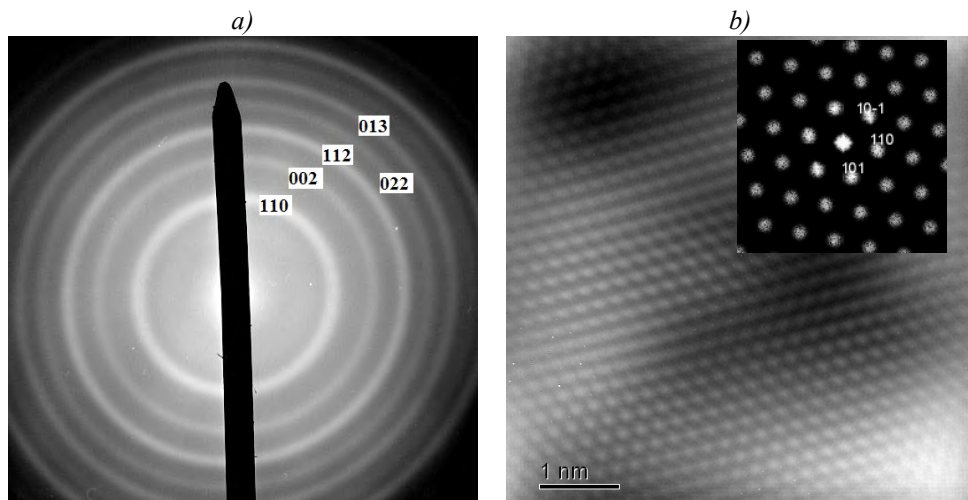
Wartości międzypłaszczyznowych odległości d_m dla płaszczyzn (110), (002), (112) w siatce BCC warstwy FeCoZr podano w Tabeli 2.3. Wartości d określono przy pomocy programu ELD [157] z uwzględnieniem kalibracji za pomocą obliczeń wzorca z monokryształu Si [001]. Jak pokazuje porównawcza analiza wielkości d badanej warstwy FeCoZr i krystalicznej fazy masywnego BCC stopu α -FeCo (patrz [159]), warstwa badana charakteryzuje się zawyżonymi wartościami d . Podobne powiększenie d prawdopodobnie odzwierciedla odchylenie od składu stechiometrycznego, właściwego fazy krystalicznej α -FeCo. Wielkość parametru siatki a , obliczona z wartości d_{110} warstwy FeCoZr ze strukturą BCC wynosi 2,9053 Å. Po dokonanej analizie otrzymanych rezultatów elektronografii z jednej strony mamy, doświadczalnie udowodnione [159] informacje, że zwiększenie zawartości Fe doprowadza do wzrostu stałej sieci α -FeCo. Jednakże maksymalne obserwowane wartości parametru a dla danej fazy przy koncentracji Fe w przedziale 49,7 – 54,96 at.% (tzn. blisko składu ekwiatomowego α -FeCo) nie przewyższają 2,8529 Å [80]. W związku z tym, w kontekście otrzymanych rezultatów, ponadstechiometryczną koncentrację Fe nie należy rozpatrywać w charakterze jedynego czynnika powiększenia parametru a . Z drugiej strony, jak omówiono w pracy [80], podobne powiększenie a może odbywać się w wyniku rozszerzenia krystalicznej siatki przy zastąpieniu części atomów żelaza i kobaltu jonami cyrkonu w szczególności, na przykładzie wartości d_{110} , określonej metodą dyfrakcji rentgenowskiej. W pracy [80] stwierdzono, że zwiększenie koncentracji Zr w stopie α -FeCo z 6,37 at.% do 15,22 at.% doprowadziło do wzrostu d_{110} odpowiednio z 2,048 Å do 2,057 Å. Wartość $d_{110} = 2,0547$ Å otrzymana z elektronogramu analizowanej warstwy nominalnego składu $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$ (w at.%), praktycznie pokrywa się z wielkością $d_{110} = 2,055$ Å dla α -FeCo(Zr)

stopu z koncentracją Zr ≈ 12 at.% [80], potwierdzając przedstawione wyżej przypuszczenie.

Należy zaznaczyć, że porównanie międzypłaszczyznowych odległości, charakteryzujących referencyjną warstwę FeCoZr i fazy α -Co (BCC) i β -Co (FCC) (patrz Tabela 2.3), pozwala wyeliminować możliwość powstawania w warstwie wtrąceń czystego kobaltu. Otrzymane elektronogramy nie pozwalają odróżnić odbicia od faz α -FeCo (BCC) i α -Fe (FCC), ponieważ wartości d_m i a dla nich są bardzo zbliżone.

Do badań struktury ziarnistych nanokompozytów wytwarzanych w atmosferze argonu i tlenu wybrano warstwy o dwóch składach, tj. $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$ i $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$, czyli najbardziej charakterystycznych dla koncentracji fazy metalicznej poniżej i powyżej progu perkolacji.

Rozpatrzmy identyfikację składu fazowego ziarnistych nanokompozytów wytworzonych w atmosferze argonu i tlenu na przykładzie warstw o składzie $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$. Odpowiednie elektronogramy pokazano na rysunku 2.10.



Rys. 2.10. Elektronogram ziarnistej tlenowej warstwy $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$ (a) i mikrografia wysokiej rozdzielczości tlenowej ziarnistej warstwy o składzie $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$ ($d_{011} = 2,0485 \text{ \AA}$, $a = 2,8970 \text{ \AA}$) (b). We wstawce pokazano indeksację odbić przy zastosowaniu szablonu struktury BCC [32]

Jak widać, elektronogram charakteryzuje się zwartymi poszerzonymi pierścieniami i nieobecnością dyfuzyjnego rozproszenia, co świadczy o kwaziuporządkowanej strukturze nanocząsteczek. Międzyplaszczynowe odległości d_m określono na podstawie elektronogramów metodą analizy ELD [80] i podano w Tabeli 2.3. Są one bliskie co do wielkości do wcześniej otrzymanych wartości d_m dla referencyjnej warstwy FeCoZr. Parametr siatki

krystalicznej a , obliczony z d_{110} wynosi 2,9437 Å. Odpowiada to również wielkości a dla referencyjnej warstwy FeCoZr ($a = 2,9053$ Å). Pozwala to wyciągnąć wniosek, iż obserwowane dyfrakcyjne pierścienie pochodzą od nanoziarnistego stopu FeCoZr o strukturze BCC.

Należy zaznaczyć, że na elektronogramie badanej ziarnistej warstwy $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$ nie występują dyfrakcyjne pierścienie od faz tlenków metali oraz od matrycy Al_2O_3 , co przemawia na korzyść ich amorficznej struktury.

Potwierdzenie obecności metalicznego jądra z BCC strukturą w tlenowych nanoziarnach otrzymano również za pomocą analizy mikrografii wysokiej rozdzielczości ziarnistej warstwy $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$, przedstawionej na rysunku 2.10b. Za pomocą analizy z wykorzystaniem programu ELD z zastosowaniem szablonu struktury BCC, przeprowadzono pomyślną identyfikację odbić zgodnie z płaszczyznami struktury BCC i określenie międzypłaszczyznowych odległości d_m za pomocą wzorca z monokrystalicznego Si [001]. Międzypłaszczyznowa odległość d_{011} wynosi 2,0485 Å, co odpowiada stałej sieci krystalicznej $a = 2,8970$ Å. Otrzymane wartości korelują z wielkościami a dla warstwy FeCoZr i tlenowych ziarnistych warstw o składzie $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$ ($a = 2,9053$ Å i 2,9437 Å, odpowiednio), jednakże przewyższają wartości a dla masywnego BCC stopu $\alpha\text{-Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ ($a = 2,8552$ Å [159]) i czystego masywnego stopu BCC $\alpha\text{-Fe}$ ($a = 2,8661$ Å [101]).

W pracach [80, 135] ustalono, że parametr sieci krystalicznej nanocząsteczek $\text{Fe}_x\text{Co}_{(100-x)}$ zmienia się w dość szerokim zakresie w zależności od stosowanej technologii syntezy i mocno zależy nie tylko od stosunku Fe/Co w stopie, ale i od średniego rozmiaru nanocząsteczek D w stopie $\text{Fe}_x\text{Co}_{(100-x)}$. Na przykład, w pracy [135], za pomocą TEM zaobserwowano obniżenie stałej sieci a , charakteryzującej nanocząsteczki FeCo, wytworzone metodą chemicznej kondensacji z fazy gazowej. Razem z tym, dla nanoziaren FeCo w kompozycji FeCo- Al_2O_3 , otrzymanym metodą syntezy zol-żel, w pracy [135] zaobserwowano przeciwną tendencję.

Najbardziej bliska zbieżność wartości a , otrzymanych w naszych eksperymentach dla warstw o składach $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$ ($a = 2,9437$ Å) i $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$ ($a = 2,8970$ Å), występuje z wartościami sieci krystalicznej dla nanoziaren FeCo, wytworzonych metodą chemicznej kondensacji z fazy gazowej ($a = 2,885$ Å [135]) i stopu FeCoZr, ($a = 2,873$ Å [91]). W pierwszym z przykładów [135] podwyższoną wartość a dla nanoziaren FeCo powiązano z częściowym ich utlenieniem. Zgodnie z [135], utlenienie, z jednej strony, doprowadza do formowania struktury typu „metaliczne jądro-powłoka tlenkowa” i powoduje naprężenia rozciągające w metalicznym jądrze na skutek niezgodności parametrów sieci krystalicznej stopu FeCo i powierzchniowej warstwy tlenków. Z drugiej strony, wzrost a związany jest z rozpuszczeniem pewnej ilości tlenu w BCC sieci. W przypadku stopu FeCoZr

zaobserwowane w pracy [79] rozszerzenie sieci krystalicznej wyjaśniono w kontekście nieznacznego rozpuszczenia atomów Zr w BCC sieci stopu FeCo.

Tabela 2.3. Eksperymentalne wartości międzypłaszczyznowych odległości d_m i parametrów sieci krystalicznej a referencyjnej warstwy FeCoZr i ziarnistej tlenowej warstwy $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$

	Referencyjna warstwa FeCoZr $a=2,9053 \text{ \AA}$	Warstwa tlenowa $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$ $a=2,9437 \text{ \AA}$	HCP-Co [160] $a=2,5031 \text{ \AA}$ $c=4,0605 \text{ \AA}$		β -Co (FCC) [101] $a=3,5520 \text{ \AA}$		α -Fe (BCC) [101] $a=2,8661 \text{ \AA}$		α -FeCo (BCC) [101] $a=2,8552 \text{ \AA}$	
	$d_m, \text{ \AA}$	$d_m, \text{ \AA}$	hkl	$d_m, \text{ \AA}$	hkl	$d_m, \text{ \AA}$	hkl	$d_m, \text{ \AA}$	hkl	$d_m, \text{ \AA}$
1.	2.0547 (110)	2.0815 (110)	100	2.165	111	2.0508	110	2.027	110	2.0186
2.	1.4828 (002)	1.4804 (002)	002	2.023	002	1.7760	002	1.433	002	1.4276
3.	1.2093 (112)	1.2100 (112)	101	1.910	022	1.2560	112	1.170	112	1.1656
4.		1.0509 (022)	102	1.480	113	1.0708	022	1.013	022	1.0095
5.		0.9392 (013)	110	1.252	222	1.0254	013	0.956	013	
6.		0.8591 (222)	103	1.149	004	0.8880	222	0.828	222	
7.		0.7986 (123)	200	1.083	133	0.8149	123	0.766	123	

2.4. Podsumowanie rozdziału 2

Analiza składu ziarnistych warstw potwierdziła bliski do obliczeniowego stosunek fazy stopu FeCoZr i tlenku Al_2O_3 w całej skali badanych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$. W warstwach wytworzonych w atmosferze mieszaniny argonu i tlenu zaobserwowano ponad stechiometryczną zawartość tlenu o ok. 11 at. %.

Metodami transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i transmisyjnej mikroskopii elektronowej wysokiej rozdzielczości (TEMWR) ustalono, że w warstwach tlenowych $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$ i $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$ nanoziarna posiadają strukturę typu „metaliczne jądro-powłoka z tlenków metali”.

Na podstawie analizy dyfrakcji elektronów i TEMWR ustalono, że metaliczne jądro nanoziaren ma strukturę BCC i charakteryzuje się podwyższonymi wartościami parametru sieci krystalicznej a , co może być spowodowane wpływem naprężeń rozciągających działających na jądro ze strony powłoki z tlenków, tak i rozpuszczaniem części atomów tlenu i cyrkonu w siatce stopu α -FeCo.

Przy użyciu metody TEM ustalono, że formowanie struktury „metaliczne jądro-powłoka z tlenków” w nanokompozytach, wytworzonych w atmosferze argonu i tlenu powoduje bardziej równomierny rozkład metalicznych nanocząsteczek w warstwie oraz zmniejszenie dyspersji ich rozmiarów.

3. Spektroskopia mössbauerowska warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$

3.1. Badania metodą spektroskopii mössbauerowskiej

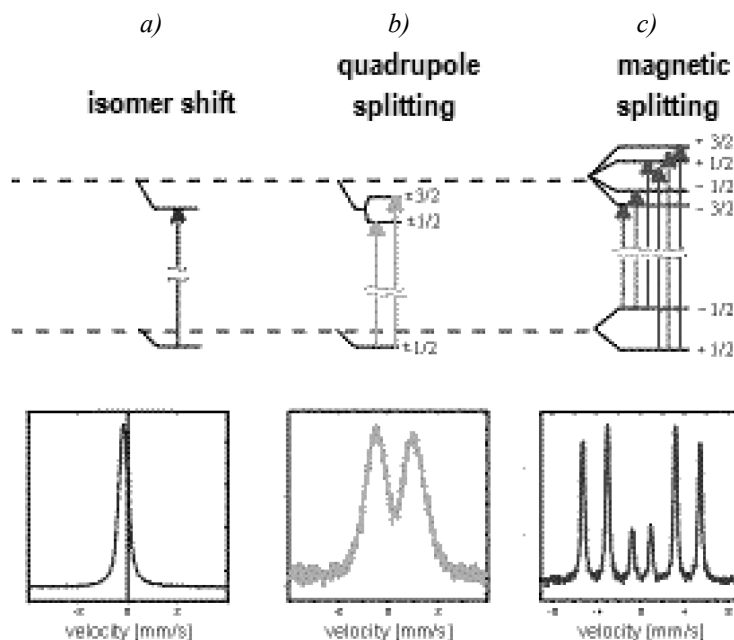
Metoda mössbauerowskiej spektroskopii jest oparta na rezonansowym pochłanianiu promieniowania gamma jądrem stabilnego atomu, znajdującego się w stanie związanym. Wskazana metoda pozwala przeprowadzać fizyczno-chemiczną diagnostykę badanych materiałów na podstawie analizy oddziaływania nadsubtelnego jądra mössbauerowskiego atomu, na przykład, ^{57}Fe z jego najbliższym otoczeniem.

Najważniejszymi typami oddziaływań jądra atomowego są elektryczne monopolowe, elektryczne kwadrupolowe i magnetyczne dipolowe, przy czym każdemu odpowiada pewny typ mössbauerowskiego widma (patrz rys. 3.1) [63, 158]. Elektryczne monopolowe oddziaływanie jest to oddziaływanie jądra z polem elektrostatycznym wytwarzanym w obszarze jądra przez otaczające je elektrony i doprowadza do powstania w widmie pochłaniania przesunięcia linii (patrz rys. 3.1a). To tak zwane przesunięcie izomeryczne oznaczane literą δ proporcjonalne do gęstości elektronów w obszarze jądra. Wielkość tego przesunięcia pozwala sądzić o jonowym i kowalencyjnym charakterze wiązania chemicznego oraz o efektywnym ładunku atomów w wiązaniach chemicznych.

Elektryczne kwadrupolowe oddziaływanie - oddziaływanie kwadrupolowego momentu jądra z niejednorodnym elektrycznym polem, które doprowadza do rozszczepienia jądrowych poziomów (ΔE). W wyniku tego w widmach pochłaniania jąder ^{57}Fe występuje nie jedna, a dwie linie (kwadrupolowy dublet, patrz rys. 3.1b). Energia pomiędzy komponentami dubletu jest proporcjonalna do iloczynu kwadrupolowego momentu jądra i gradientu pola elektrycznego w obszarze jądra. Ponieważ wartość gradientu pola elektrycznego jest charakterystyką symetrii ładunków otaczających jądro w ciele stałym, to badanie kwadrupolowego oddziaływania pozwala uzyskać informację o elektronowych konfiguracjach atomów i jonów, o szczegółach struktury ciał stałych, a także o kwadrupolowych momentach atomowych jąder.

Magnetyczne nadsubtelne dipolowe oddziaływanie zwykle występuje w magnetouporządkowanych (ferro-, antyferro-, ferrimagnetykach) substancjach, w których na jądra atomów działa silne pole magnetyczne H . Magnetyczne dipolowe oddziaływanie doprowadza do rozszczepienia podstawowego i wzbudzonego poziomów jąder, na skutek czego w widmie pochłaniania występuje szereg linii, liczba których odpowiada liczbie możliwych przejść pomiędzy magnetycznymi podpoziomami podstawowego

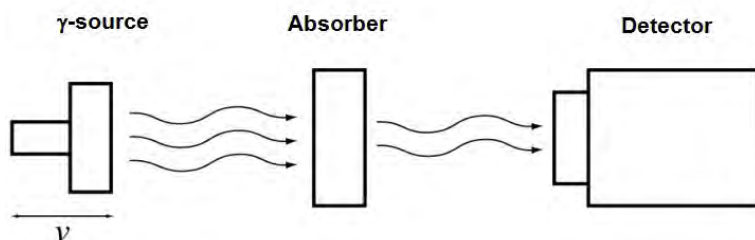
i wzbudzonego stanów. Na przykład, dla jądra ^{57}Fe liczba takich przejść wynosi 6 (patrz rys. 3.1c). Obserwowany jest wtedy magnetyczny sekstet. Na podstawie odległości pomiędzy komponentami nadsubtelnej struktury magnetycznej można określić natężenie pola magnetycznego H , działającego na jądro w ciele stałym. Natężenie tego pola jest czułe na strukturę elektronową ciała stałego oraz na skład magnetycznych materiałów. W związku z tym badania nadsubtelnej struktury magnetycznej są szeroko wykorzystywane do określenia właściwości magnetycznych kryształów.



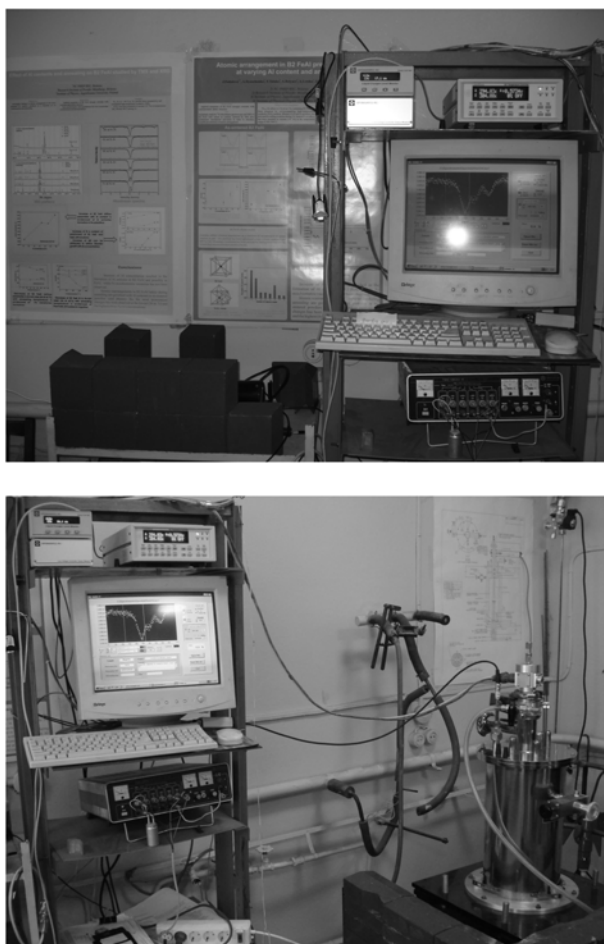
Rys. 3.1. Diagram energii nadsubtelnej oddziaływań (hyperfine splittings) dla energetycznych poziomów mössbauerowskich jąder i odpowiadające im typowe mössbauerowskie widma [158]: a – przesunięcie izomeryczne i przesunięcie linii rezonansowej (isomer shift and shift of resonance line); b – kwadrupolowe rozszczepienie i kwadrupolowy dublet (quadrupole splitting and quadrupole doublet); c – zeemanowskie rozszczepienie i sekstet magnetyczny

Rejestracja mössbauerowskiego widma polega na pomiarze szybkości pochłaniania γ -kwantów w zależności od prędkości ruchu źródła, które moduluje przy pomocy efektu Dopplera energię padającego γ -promieniowania. Schemat blokowy typowego jądrowego spektrometru gamma rezonansowego pokazano na rysunku 3.2.

Pomiary, opisane w pracy, są przeprowadzane na jądrowym spektrometrze gamma rezonansowym MS2000 z zastosowaniem pomiarów transmisyjnych (geometria przelotowa) [63] (patrz rys. 3.3).



Rys. 3.2. Schemat blokowy jądrowego spektrometru gamma rezonansowego [63]



Rys. 3.3. Wygląd stanowiska do spektroskopii mössbauerowskiej

Identyfikację składu fazowego i magnetycznych stanów żelaza w próbkach przeprowadzano przy pomocy programu MOSMOD [103, 104]. We wskazanym programie uwzględniono rozkład wartości H i Δ . Stopień zgodności

aproksymującej krzywej będącej superpozycją kilku podwidm z eksperymentalnym widmem obliczano zgodnie z metodą najmniejszych kwadratów i określano parametrem χ^2 (nie przewyższającym jedności). Za pomocą programu MOSMOD obliczano także uchyby wartości H , Δ , δ zależne od jakości otrzymywanych widm. W celu unifikacji warunków obróbki programowej przy pomocy programu MOSMOD szerokość linii, opisującej linie widmowe, była wybrana jako stała i wynosiła 0,15 mm/s dla wszystkich badanych próbek.

3.2. Badania nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytworzonych w atmosferze argonu

Jak pokazano w rozdziale 2, możliwości analizy nanoziarnistych warstw metodami rentgenowskiej albo elektronowej dyfrakcji są ograniczone i nie dają pełnej informacji o ich stanie strukturalno-fazowym. Ziarniste warstwy $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ należy rozpatrywać jak lokalnie niejednorodne systemy [106], ponieważ charakteryzują się one złożonym składem chemicznym, możliwością wielofazowości, pewnym nieuporządkowaniem struktury nanocząsteczek oraz ich nanowymiarowością. Jeśli mówić o ostatnim czynniku, obniżenie rozmiaru nanocząsteczek doprowadza do wzrostu wkładu ich powierzchni w porównaniu z masywnymi materiałami, a także obszaru interfejsu nanocząsteczka-matryca, co z reguły powoduje zniekształcenie struktury [106].

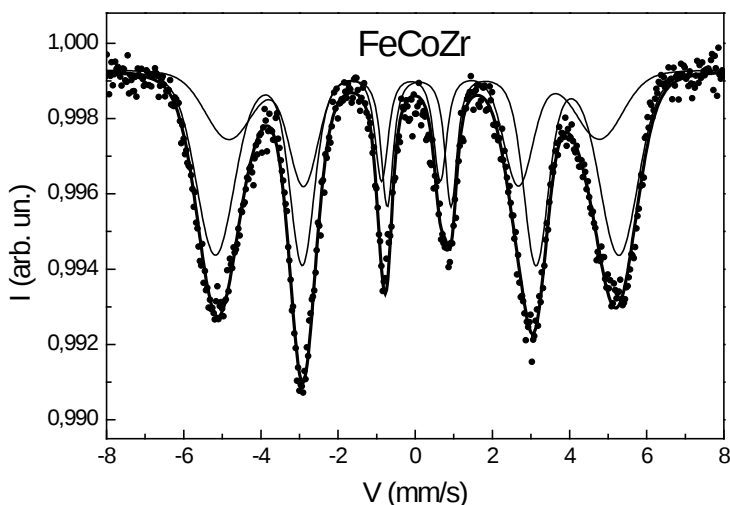
W związku z tym metoda spektroskopii mössbauerowskiej na izotopie ^{57}Fe w geometrii przelotowej na podstawie kompleksowej analizy nadsubtelnych parametrów lokalnych konfiguracji jonów żelaza daje możliwość otrzymywać jakościową i ilościową informację o składzie fazowym, a także o właściwościach symetrii krystalograficznej, strukturze elektronowej (gęstości) i magnetycznym uporządkowaniu każdej z faz [40]. Należy zaznaczyć, że interpretacja widm spektroskopii mössbauerowskiej nanowymiarowych kompozytów jest nietrywialnym zagadnieniem. Jest to uwarunkowane tym, że zagadnienie to wymaga określenia pewnego wyjściowego modelu w celu dalszej obróbki widm. Model ten powinien zawierać określenie ilości i typy podwidm, które wiarygodnie odzwierciedlają uśredniane krystalograficznie nieekwiwalentne pozycje jonów żelaza w jednej albo w różnych fazach, a także stan magnetyczny poszczególnych faz w badanych próbkach. Dobór modelu obróbki każdego konkretnego widma jest rezultatem kompromisu między istniejącymi wiadomościami o strukturze i makroskopowych właściwościach materiału, otrzymanych niezależnymi metodami analizy i obliczeniowymi możliwościami programu, używanego dla tego filtrowania.

W pierwszym etapie analizy wykonywano szczegółowe badania lokalnych konfiguracji jonów ^{57}Fe w referencyjnej warstwie FeCoZr , wytworzonej na

podłożu z Al_2O_3 . Odpowiednie widmo spektroskopii mössbauerowskiej przedstawiono na rysunku 3.4. Widmo referencyjnej warstwy FeCoZr jest magnetycznie rozszczepionym co wskazuje na magnetycznie uporządkowaną strukturę warstwy. Należy zaznaczyć, że linie sekstetu są poszerzonymi, w porównaniu z liniami wzorca $\alpha\text{-Fe}$. Może to świadczyć o pewnym nieuporządkowaniu struktury warstwy FeCoZr , tak i o jej nanostrukturze. Nie zaprzecza to результатам RBS i TEM, przedstawionym w rozdziale 2. Należy zaznaczyć, że nieobecność dodatkowych linii, oprócz poszerzonych linii sekstetu, pozwala przypuszczać, że w procesie syntezy nie wykrztałciły się jakiegokolwiek dodatkowe fazy krystaliczne w systemie Fe-Co-Zr i warstwę można uważać za jednofazowy twardy roztwór homogeniczny z punktu widzenia struktury krystalicznej. To całkowicie odpowiada rezultatom rentgenowskiej spektroskopii absorpcyjnej XAS i TEM, świadczącym o formowaniu twardego roztworu na bazie $\alpha\text{-FeCo}$ ze strukturą BCC.

W ten sposób, dla następnego wyodrębnienia podwidm przy obróbce danego widma spektroskopii mössbauerowskiej należało obliczyć dwie podstawowe cechy charakterystyczne dla badanych warstw: możliwą uporządkowaną strukturę oraz nanometrowy rozmiar ziaren.

Jako pierwszy wariant dopasowania eksperymentalnych widm spektroskopii mössbauerowskiej było wykorzystanie założenia istnienia dwóch magnetycznych podwidm – sekstetów S_1 i S_2 . Nadsuptyelne parametry odpowiednich podwidm przedstawiono w tabeli 3.1. Otrzymane wartości efektywnego pola na jądach H_{eff} wyniosły 32,5 T i 29,9 T, co było wartościami poniżej typowych dla nieuporządkowanego gruboziarnistego ekwiatomowego stopu $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ (ok. 34,5 T [127]), a także nanocząsteczek $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ o wymiarach ok. 10 nm (ok. 35,7 T [20]). Wiadomo, że tradycyjnie obserwowany wzrost wartości H_{eff} w stopach $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ przy zwiększaniu zawartości Co uwarunkowany jest zmianą rozkładu elektronów w stanach $3d\uparrow$ i $3d\downarrow$ dla Co i Fe.



Rys. 3.4. Widmo spektroskopii mössbauerowskiej referencyjnej warstwy $Fe_{45}Co_{45}Zr_{10}$

Podobne obniżenie wartości H_{eff} może być spowodowane wtrąceniem niemagnetycznych jonów Zr w strukturę BCC twardego roztworu α -FeCo, co może doprowadzić do pewnego nieuporządkowania stopu. Nie przeczy to результатам dyfrakcji elektronowej świadczącej o zwiększeniu wartości międzypłaszczyznowej odległości d_m (patrz rozdział 2). Na korzyść nieuporządkowania struktury warstwy FeCoZr przemawia poszerzenie linii widmowych obu sekstetów – półszerokość gaussowskiej linii δ dla sekstetu S_1 wynosi 0,18 mm/s, a dla sekstetu S_2 – 0,23 mm/s – w porównaniu z widmem czystego α -żelaza (ok. 0,145 mm/s [20]).

Z drugiej strony podobne obniżenie wartości H_{eff} i poszerzenie linii widmowych δ może być spowodowane nanowymiarową strukturą warstwy stopu FeCoZr. W kontekście możliwego wpływu nanowymiarowości kryształów (ziaren) w warstwie na wartość H_{eff} należy zwrócić się do pracy [28], gdzie rozpatrywana była zmiana wartości H_{eff} pod wpływem obniżenia rozmiaru (objętości) nanocząsteczek. Ustalono, że obniżenie objętości powoduje obniżenie wartości H_{eff} , ponieważ jest ona proporcjonalna do średniej wartości namagnesowania przy danej temperaturze, które zmienia się zgodnie z formułą:

$$\langle M(T) \rangle = M_0(T) \langle \cos \theta \rangle_T, \quad (3.1)$$

gdzie: $M_0(T)$ – namagnesowanie dużej cząstki przy temperaturze T ; θ – kąt pomiędzy wektorem namagnesowania nanocząsteczki i osią lekkiego namagnesowania, $\langle \cos \theta \rangle_T$ – średnia wartość $\cos \theta$ przy danej temperaturze.

Kolektywne magnetyczne wzbudzenie czyli szybkie termicznie-aktywowane fluktuacje namagnesowania dookoła kierunku osi lekkiego namagnesowania,

doprowadzają do pewnego zmniejszenia nadsubtelnego pola magnetycznego, które w większości wypadków przy wykonaniu warunku $\frac{k_B T}{2K_{\text{eff}} V} \gg 1$ może być aproksymowane równaniem [56]:

$$H_{\text{eff}}(V, T) = H_0 \left(1 - \frac{k_B T}{2K_{\text{eff}} V} \right), \quad (3.2)$$

gdzie: H_0 – wielkość nadsubtelnego pola magnetycznego przy nieobecności fluktuacji, k_B – stała Boltzmanna, K_{eff} – efektywna (uśredniona) stała anizotropii magnetycznej, V – objętość nanocząsteczki.

Jak widać z tabeli 3.1, występują dodatnie wartości przesunięcia δ dla obu sekstetów. Dla ekwiatomowych stopów $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ zwykle występują ujemne wartości rzędu -0,03 mm/s [127]. Dodatnie wartości wskazują na obniżoną gęstość elektronów w pobliżu jonów żelaza, co w danej sytuacji raczej się kojarzy z lokalnym nieuporządkowaniem w strukturze stopu FeCoZr . Wcześniejsze badania pokazały, że zwiększenie koncentracji kobaltu w twardych roztworach FeCo doprowadza do wzrostu wartości δ nawet do niewielkich wartości dodatnich, co odbywa się dzięki przenoszeniu części s-elektronów od żelaza do kobaltu [107]. Jednakże podobne przypuszczenie przeczy результатам spektroskopii RBS (patrz rozdział 2) potwierdzającym, że stosunek Fe i Co w warstwie jest bliski do obliczeniowego oraz raczej występuje pewne wzbogacenie stopu jonami żelaza.

Wielkość kwadrupolowego rozszczepienia Δ dla obu podwidm jest bliska zero, co odpowiada wysokiej lokalnej symetrii w strukturze BCC.

Tabela 3.1. Nadsubtelne parametry widma spektroskopii Mössbauerskiej warstwy FeCoZr

Podwidmo	δ , mm/s	Δ , mm/s	H_{eff} , T	A_w , at. %
sekstet S_1	0,07	0,04	29,9	37
sekstet S_2	0,08	-0,03	32,5	63

Udana obróbka metodą najmniejszych kwadratów ($\chi^2 = 1,4$) widma spektroskopii Mössbauerskiej próbki FeCoZr uzyskana przy założeniu superpozycji dwóch sekstetów magnetycznych, wskazuje na lokalną niejednorodność kształtującą się w procesie syntezy struktury. Wcześniej w pracach [129, 148] zaproponowany był a następnie rozpatrzony model obróbki widma spektroskopii Mössbauerskiej nanokrystalicznego żelaza, w którym materiał był rozdzielony na dwa strukturalne komponenty: krystaliczny, który zawiera rozmieszczone wewnątrz krystalitów (nanowymiarowych ziaren) atomy i międzyfazowy formowany z atomów rozmieszczonych na granicach nanokrystalitów. Według analogii z danym

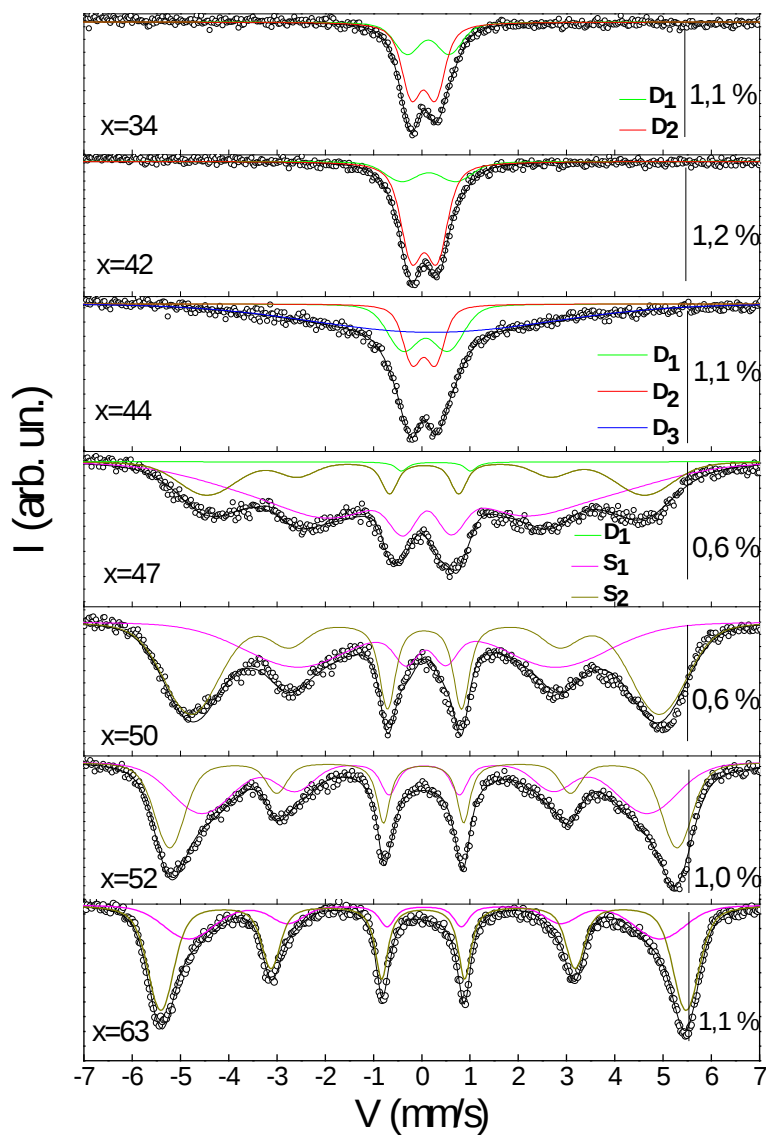
modelem uwzględniając możliwą nanostrukturę warstw FeCoZr można przypuszczać, że dwa występujące w nim podwidma charakteryzują właściwe ziarna amorficznego stopu FeCoZr oraz nieuporządkowane obszary na ich granicach. W ten sposób, w badanym stopie wartość $H_{eff} = 32,5$ T charakteryzuje ziarna stopu FeCoZr, a wartości $H_{eff} = 29,9$ T odpowiada lokalizacji jonów żelaza w nieuporządkowanych obszarach na granicach ziaren. Obniżenie wartości H_{eff} , charakteryzującej obszary przejściowe, co spowodowane jest nierównoległym ustawieniem spinów [18]. Należy zaznaczyć, że stosunek linii w sekstecie S_2 ($H_{eff} = 32,5$ T) wynosi $3,5 : 2,5 : 1$ i odpowiada namagnesowaniu w płaszczyźnie warstwy, typowemu dla podobnych obiektów. Dla sekstetu S_1 z mniejszą wartością $H_{eff} = 29,9$ T stosunek amplitud linii wynosi $1,8 : 2,0 : 1$, co odpowiada przypuszczeniu o nierównoległym ustawieniu momentów magnetycznych w pobliżu granic ziaren.

Przypuszczenie o przynależności dwóch sekstetów do obszarów wewnątrz ziaren stopu i na ich granicy nie wyklucza, że dwa sekstety w widmie odzwierciedlają istnienie lokalnej różnicy w najbliższym otoczeniu jonów żelaza. W tym przypadku podwidma S_1 i S_2 mogą odpowiadać ziarnom z jednokową siatką krystaliczną (BCC), ale o różnych stosunkach żelaza i kobaltu w pobliżu ekwatomowego składu.

Typowe przykłady widm spektroskopii mössbauerowskiej ziarnistych nanokompozytowych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ o różnym składzie fazowym, otrzymane przy temperaturze pokojowej, przedstawiono na rysunku 3.5. Z rysunku tego widać, że przy zawartościach fazy metalicznej $x \leq 44$ at.% występuje asymetryczny dublet charakterystyczny dla widma niemagnetycznego. Przy zawartościach $x \geq 47$ at.% obserwowane jest ferromagnetyczne rozszczepienie widma.

Przy wyborze modelu aproksymacji widm nanoziarnistych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wykorzystano wiadomości o ich strukturze, otrzymane metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz dyfrakcji elektronów [32].

Przy małej koncentracji metalicznych nanocząsteczek, czyli dla składów $(\text{FeCoZr})_{34}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{66}$ i $(\text{FeCoZr})_{42}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{58}$, na eksperymentalnych widmach (rysunek 3.5) występuje asymetryczny dublet. Zgodnie z rezultatami TEM, nanomateriały o podobnym składzie zawierają całkowicie odizolowane metaliczne nanocząsteczki stopu na bazie α -FeCo o średnich rozmiarach $\langle D \rangle = 4,5$ nm. W tym przypadku, przy temperaturze pokojowej, obserwowane jest niemagnetyczne widmo. Może to być interpretowane jako przejaw superparamagnetycznej relaksacji w temperaturach wyższych od temperatury blokady T_B . Według danych z pracy [56], superparamagnetyczna granica dla rozmiarów nanocząsteczek ekwatomowego stopu α -FeCo wynosi ok. 30 nm.



Rys. 3.5. Widma spektroskopii mössbauerowskiej nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytworzonych w atmosferze argonu

Tabela 3.2. Wartości parametrów nadsubtelnych widm nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytworzonych w atmosferze argonu. SP nanocząsteczki – superparamagnetyczne nanocząsteczki

Skład warstwy	Konfiguracja lokalna ^{57}Fe / faza	Podwidmo	δ , mm/s	Δ , mm/s	H_{eff} , T	A_w , at. %
$(\text{FeCoZr})_{34}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{66}$	SP nanocząsteczki $\text{Fe}^{3+}(\text{CoZr})$	dublet D_1	$0,13 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,10$	—	36
	SP nanocząsteczki $\text{Fe}^{3+}(\text{CoZr})$	dublet D_2	$0,04 \pm 0,01$	$0,49 \pm 0,02$	—	64
$(\text{FeCoZr})_{42}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{58}$	SP nanocząsteczki $\text{Fe}^{3+}(\text{CoZr})$	dublet D_1	$0,14 \pm 0,02$	$1,13 \pm 0,18$	—	23
	SP nanocząsteczki $\text{Fe}^{3+}(\text{CoZr})$	dublet D_2	$0,05 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,01$	—	77
$(\text{FeCoZr})_{44}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{56}$	Klaster magnetyczny FeCoZr	poszerzony singled	$0,23 \pm 0,03$	0	—	53
	SP nanocząsteczki $\text{Fe}^{3+}(\text{CoZr})$	dublet D_1	$0,07 \pm 0,01$	$0,9 \pm 0,15$	—	25
	SP nanocząsteczki $\text{Fe}^{3+}(\text{CoZr})$	dublet D_2	$0,05 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,01$	—	22
$(\text{FeCoZr})_{47}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{53}$	SP nanocząsteczki $\text{Fe}^{3+}(\text{CoZr})$	dublet D_1	$0,12 \pm 0,02$	$1,11 \pm 0,02$	—	9
	Klaster magnetyczny FeCoZr	sektet S_1	$0,18 \pm 0,01$	$-0,08 \pm 0,01$	$14,4 \pm 0,4$	58
	Sieć magnetyczna FeCoZr	sektet S_2	$0,16 \pm 0,01$	$-0,05 \pm 0,01$	$28,1 \pm 0,1$	33
$(\text{FeCoZr})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$	Sieć magnetyczna FeCoZr	sektet S_1	$0,09 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$15,9 \pm 0,3$	42
		sektet S_2	$0,06 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$30,4 \pm 0,5$	58
$(\text{FeCoZr})_{52}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{48}$	Sieć magnetyczna FeCoZr	sektet S_1	$0,05 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	$29,7 \pm 0,1$	43
		sektet S_2	$0,04 \pm 0,01$	0	$33,6 \pm 0,1$	57
$(\text{FeCoZr})_{64}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{37}$	Sieć magnetyczna FeCoZr	sektet S_2	$0,05 \pm 0,01$	0	$30,4 \pm 0,1$	36
		sektet S_1	$0,03 \pm 0,01$	0	$33,8 \pm 0,1$	64

Należy zaznaczyć, że obserwacja dubletu, rzadko występującego w stopach o strukturze BCC, może wskazywać na naruszenie lokalnej krystalograficznej symetrii w pobliżu jonów żelaza co może być związane z niezwykle małym rozmiarem nanocząsteczek stopu $\alpha\text{-FeCo}$. Z rysunku 3.5 widać, że szerokości linii w połowie ich wysokości dla asymetrycznego dubletu są niejednakowe. Jest to świadectwem tego, że dublet, prawdopodobnie przedstawia sobą superpozycję podwidm o różnych wartościach δ i Δ [56].

Najlepsze wyniki aproksymacji asymetrycznych superparamagnetycznych widm warstw o składach $(\text{FeCoZr})_{34}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{66}$ i $(\text{FeCoZr})_{42}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{58}$ otrzymano z założeniem występowania dwóch dubletów D_1 i D_2 , które różnią się wielkościami δ i Δ (patrz tabela 3.2).

Pomimo różnic parametrów δ i Δ oba dublety odpowiadają jonom żelaza w stanie walencyjnym Fe^{3+} [12].

Formowanie dwóch różnych lokalnych konfiguracji ^{57}Fe może mieć również inne interpretacje. Z jednej strony, według analogii z dwoma magnetycznymi

podwidmami w widmie spektroskopii Mössbauerskiej referencyjnej warstwy o $x = 100$ at.% D_1 i D_2 mogą odpowiadać jonom żelaza, rozmieszczonym odpowiednio w pobliżu powierzchni nanocząsteczki (podwidmo z większymi wartościami δ i Δ) i w głębi nanocząsteczki (podwidmo z mniejszymi wartościami δ i Δ).

Podobna interpretacja jest zgodna z rezultatami zamieszczonymi w pracach [8, 59], gdzie na przykładzie nanocząsteczek magnetytu Fe_3O_4 omawiana jest zależność grubości przypowierzchniowej uszkodzonej warstwy od rozmiarów nanocząsteczek. Dla jej oceny wykorzystana była wielkość, określona jako „parametr zdefektowania” Δr . Podaje on grubość warstwy przypowierzchniowej, wewnątrz której liczba wiązań jest dwa razy mniejsza, niż w objętości cząsteczki. Obliczenia pokazują, że dla nanocząsteczek Fe_3O_4 o średnicy $D \geq 40$ nm wartość $\Delta r \rightarrow 0$, podczas gdy dla $D = 5$ nm wielkość Δr wynosi 0,5 nm. W ten sposób możemy stwierdzić, że na skutek zmniejszenia rozmiarów nanocząsteczek zwiększa się grubość uszkodzonej (nieuporządkowanej) przypowierzchniowej warstwy. Oznacza to, że wraz ze zmniejszeniem wymiarów nanocząsteczek wzrasta ta składowa widma, która jest związana z występowaniem przypowierzchniowego nieuporządkowania, to znaczy o większych wartościach δ i Δ .

Obserwowane zmiany wartości Δ mogą być również interpretowane jako rezultat rozrzutu rozmiarów nanocząsteczek w ziarnistej warstwie. Na przykład, w pracy [28] omawiano dostrzegalne zwiększenie wartości Δ ze zmniejszeniem rozmiarów nanocząsteczek $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ z $0,44 \pm 0,03$ mm/s przy $\langle D \rangle = 18$ nm do $0,68 \pm 0,01$ mm/s przy $\langle D \rangle$ poniżej 10 nm.

W odniesieniu do zmian wartości δ wiadomo, że zwiększa się ona w wyniku zmniejszenia gęstości s-elektronów w pobliżu jądra ^{57}Fe . Podobny efekt na powierzchni nanocząsteczek może wystąpić w wyniku powstawania uszkodzeń (zerwanych wiązań i innych) doprowadzających do naruszenia symetrii w rozmieszczeniu jonów oraz ich struktury magnetycznej.

W pracy [43] zwiększenie wartości δ powiązano z różnicą w otoczeniu chemicznym jonów żelaza na powierzchni i w głębi nanocząsteczki. Przy tym zależności parametru δ nie podano.

Należy zaznaczyć, że wraz ze wzrostem zawartości fazy metalicznej, a co za tym idzie wzrostem średniej wartości $\langle D \rangle$ obserwowane jest obniżenie wkładu dubletu D_1 . Ten fakt, niezależnie od jego interpretacji, koreluje z wnioskiem o obniżeniu względnego wkładu w widma spektroskopii Mössbauerskiej tego komponentu, który charakteryzuje większe nieuporządkowanie nanocząsteczek.

W widmie dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{44}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{56}$ występuje poszerzenie w środkowej części (patrz rysunek 3.5), które może być aproksymowane sekstetem linii. Obserwacja takiego zjawiska świadczy o tym, że pewna część metalicznych nanocząsteczek (około 50%) wykazuje oddziaływanie ferromagnetyczne, to znaczy stają się superparamagnetyczne [102], lub

przewyższają rozmiar superparamagnetycznej granicy przy temperaturze pokojowej. Przy realizacji pierwszego przypadku superparamagnetyczny stan można powiązać z powiększeniem czasu relaksacji magnetycznej układu τ_r , spowodowanego aglomeracją metalicznych nanocząsteczek, co prowadzi do oddziaływania magnetycznego wektorów namagnesowania sąsiadujących nanocząsteczek. Wiadomo, że obserwacja ferromagnetycznego oddziaływania metodą ^{57}Fe spektroskopii mössbauerowskiej staje się możliwa przy częstotliwościach fluktuacji magnetycznych momentów ^{57}Fe ν_m w nanocząsteczkach, mniejszych od częstotliwości larmorowskiej ν_L , która dla spinu jądra żelaza wynosi ok. 10^7 s^{-1} [15, 28].

Widmo spektroskopii mössbauerowskiej dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{47}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{53}$ jest niezwykle złożone i przedstawia asymetryczny częściowo skolapsowany sekstet z mocno poszerzonymi, zachodzącymi na siebie liniami (większe od zera pochłanianie w obszarze od -4 do $+4 \text{ mm/s}$). Obecność sekstetu jednoznacznie wskazuje na istotny wzrost ferromagnetycznego uporządkowania oraz na zwiększenie czasu relaksacji magnetycznej τ , w porównaniu z tym, co obserwujemy dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{44}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{56}$. Przyczyną tego może być, po pierwsze powstanie większych aglomeracji nanocząsteczek, a po drugie, zwiększenie rozmiarów każdej z nanocząsteczek. Związane z tym poszerzenie linii można interpretować jako wynik wzrostu dyspersji nanocząsteczek wraz ze wzrostem rozmiarów, albo jako rezultat powiększenia odległości między nanocząsteczkami (dla przypadku stanu superparamagnetycznego).

Pomimo złożoności oraz ograniczeń w granicach rozpatrywanego wyżej modelu przy użyciu programu MOSMOD udało się pomyślnie aproksymować dane widmo jako superpozycja dwóch częściowo skolapsowanych sekstetów S_1 i S_2 oraz dubletu D_1 . Sekstet S_1 , charakteryzujący się wysoką wartością $H_{\text{eff}} = 28,0 \text{ T}$, można rozpatrywać jako wynik magnetouporządkowania sieci, sformowanej z nanocząsteczek - co jest zgodne z elektropzewodzącą metalową siecią w teorii perkolacji dla binarnych kompozytów metal-dielektryk [13]. Duża część metalicznych nanocząsteczek opisywana jest mocno skolapsowanym asymetrycznym sekstetem S_2 , który prawdopodobnie odzwierciedla superferromagnetyczne stany aglomeracji nanocząsteczek (magnetycznych klastrów), nie koniecznie formujących elektropzewodzącą sieć. W pracy [102] na przykładzie nanocząsteczek hematytu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ rozpatruje się superferromagnetyczny stan, gdzie asymetryczna forma linii sekstetu, charakteryzującego się ostrymi „zewnątrznymi” i rozmazanymi „wewnętrznymi” liniami, określana jest jako jedna z typowych oznak tego stanu.

Całkowicie skolapsowany sekstet, obserwowany w widmie warstwy o składzie $(\text{FeCoZr})_{44}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{56}$ i częściowo skolapsowany sekstet, zarejestrowany dla warstwy o składzie $(\text{FeCoZr})_{47}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{53}$, wizualnie różnią się. Natura ich formowania jest jednakowa i jest przejawem

superparamagnetycznego stanu aglomeracji metalicznych nanocząsteczek. Różnica w wyglądzie podwładów uwarunkowana jest powiększeniem rozmiarów aglomeracji i odpowiednio oddziaływania ferromagnetycznego między nanocząsteczkami wraz ze wzrostem zawartości fazy metalicznej w warstwach, a co za tym idzie, zwiększeniem czasu relaksacji magnetycznej τ_r .

Wcześniejsze przypuszczenie mówiące o tym, że częściowo skołapsowany sekstet jest uwarunkowany formowaniem dużych metalowych granulek należy wykluczyć. W tym przypadku rozmiar nanocząsteczek powinien przewyższać znaną superparamagnetyczną granicę 30 nm [56], co oczywiście, nie potwierdza się rezultatami TEM (patrz rozdział 2).

Jak widać z rysunku 3.5, dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{47}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{53}$ występuje także nieznaczny niemagnetyczny dublet D_1 o wielkich wartościach δ i Δ , co oznacza, że nawet przy tak wysokich zawartościach fazy metalicznej pewne nanocząsteczki są izolowane w matrycy Al_2O_3 .

Praktycznie całkowicie magnetycznie rozszczerzone widma spektroskopii Mössbauerskiej występują dla warstw o składach $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$, $(\text{FeCoZr})_{52}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{48}$, $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{37}$ (patrz rys. 3.5). Występowanie dwóch magnetycznych podwarstw o różnych wartościach H_{eff} można interpretować jako przejaw uformowanych siatek (aglomeracji) ferromagnetycznie oddziałujących metalicznych nanocząsteczek o różnym stopniu uporządkowania ferromagnetycznego. Podobne zachowanie się koreluje z rosnącą wraz ze wzrostem zawartości fazy metalicznej dyspersją nanocząsteczek według rozmiarów, zaobserwowaną przy analizie mikrografii warstw o odpowiednich składach (patrz rozdział 2). Razem z tym występuje stopniowy wzrost wartości H_{eff} , co odpowiada zwiększającemu się oddziaływaniu pomiędzy cząsteczkami.

Dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{37}$ wartości parametrów H_{eff} , δ i Δ praktycznie pokrywają się z odpowiednimi wartościami dla referencyjnej warstwy FeCoZr (patrz tabele 3.1 i 3.2). Świadczy to o formowaniu dużych aglomeracji nanocząsteczek na bazie stopu α -FeCo o silnym oddziaływaniu ferromagnetycznym i ewentualnym formowaniu magnetycznej siatki. Koncentracje fazy metalicznej, przy których pojawia się magnetyczna siatka i elektroprzewodząca sieć mają zbliżone wartości, a formowanie siatki magnetycznej przy oddziaływaniu ferromagnetycznym występuje przy koncentracjach metalicznych nanocząsteczek nieco mniejszych niż powstawanie sieci perkolacyjnej.

Uwzględniając wspomnianą wyżej możliwość związku pomiędzy momentem magnetycznym μ materiałów i odpowiednim magnetycznym nadsubtelnym polem na jądrze ^{57}Fe należy przeanalizować na ile podobna zależność jest słuszna dla badanych nanokompozytów FeCoZr. W tym celu ocenimy na podstawie wartości H_{eff} , otrzymanych dla magnetycznie-rozszczerzonych sekstetów, charakterystyczne dla nich wielkości μ .

Wartości H_{eff} określone metodą spektroskopii mössbauerowskiej są wektorową sumą trzech komponentów [28]:

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_C + \vec{H}_L + \vec{H}_D, \quad (3.3)$$

gdzie: $\vec{H}_C$ – pole Fiermiego, pojawiające się na skutek różnicy w ilości elektronów z przeciwnie skierowanymi spinami $3d\uparrow$ i $3d\downarrow$ (nieskomensowane $3d$ -elektrony) w powłoce atomu żelaza, $\vec{H}_L$ – pole, wytwarzane orbitalnym momentem magnetycznym, $\vec{H}_D$ – pole, wytwarzane dipolowym oddziaływaniem jądra ze spinem własnego atomu.

Dominującym składnikiem w wartości $\vec{H}_{eff}$ jest kontaktowe pole Fiermiego $\vec{H}_C$, które swoją drogą można rozpatrywać jako sumę dwóch wkładów – wkładu H_{CP} (*core polarization*) od polaryzowanych elektronów wewnętrznych ($1s$, $2s$, $3s$)-powłok i wkładu H_{CEP} (*conduction electrons polarization*) od polaryzowanych elektronów walencyjnych albo elektronów przewodnictwa ($4s$, $3d$, $4p$) [24]. Należy zaznaczyć, iż wyniki obliczeń teoretycznych Watsona i Freemana [136] pokazały, że tylko pierwszy składnik H_{CP} jest proporcjonalny do momentu magnetycznego μ uwarunkowanego elektronami $3d$ -powłoki atomu. W tym przypadku H_{eff} może być opisane wyrażeniem

$$H_{eff} \approx H_C = a_c \mu + b_c [\rho \uparrow(0) - \rho \downarrow(0)], \quad (3.4)$$

gdzie: $\rho \uparrow(0)$ i $\rho \downarrow(0)$ – gęstości elektronów ze spinem s , skierowanym do góry i na dół, odpowiednio; a_c i b_c – wartości stałe.

W ten sposób, liniową zależność pomiędzy momentem magnetycznym μ i H_{eff} należy stosować z pewnymi ograniczeniami, ponieważ składowa uwarunkowana elektronami przewodnictwa i elektronami walencyjnymi, nie zawsze okazuje się proporcjonalna do μ . Jednocześnie dla systemów charakteryzujących się mocno zlokalizowanymi momentami magnetycznymi (np.: uporządkowane ferromagnetyczne stopy typu FeCo) zależność pomiędzy μ i H_{eff} jest zbliżona do liniowej. W tym przypadku, zgodnie z [24] dopuszczalne jest wykorzystanie prostej zależności:

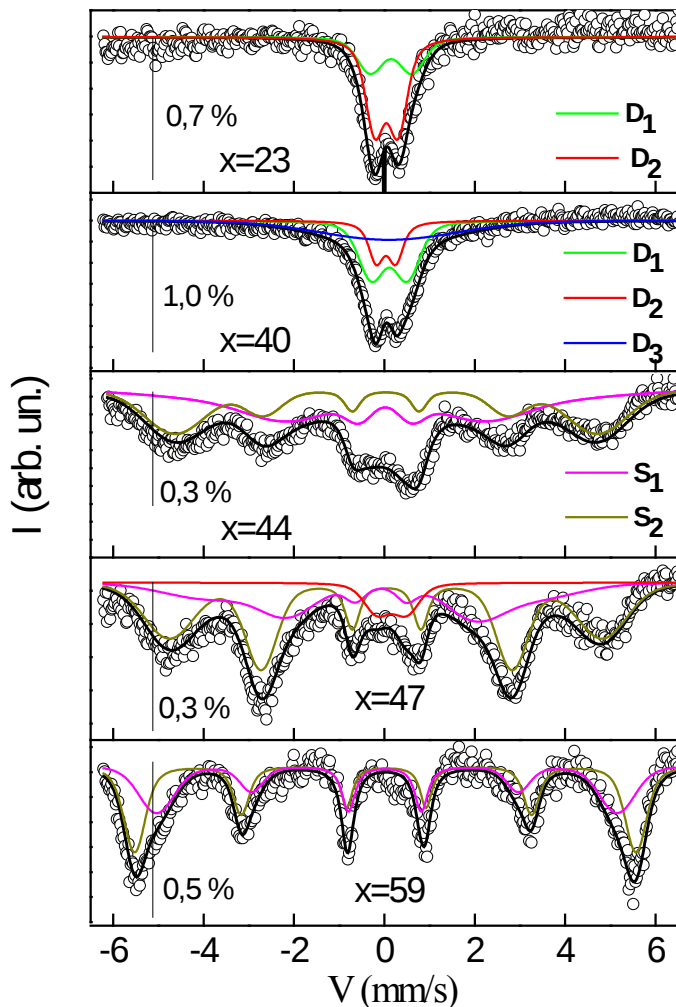
$$\mu \approx H_{eff} \cdot \frac{\mu_B}{15}, \quad (3.5)$$

Dana zależność otrzymana jest za pomocą obliczeń współczynnika proporcjonalności pomiędzy H_{eff} i μ (33,9 T przy 4 K i 2,2 μ_B , odpowiednio) dla czystego żelaza.

W ten sposób, obliczone na podstawie wartości H_{eff} z magnetycznie-rozszerzonych sekstetów dla nanokompozytów o składach $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$, $(\text{FeCoZr})_{52}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{48}$, $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{37}$ wartości momentu magnetycznego μ wynoszą $\mu \approx (2,0 - 2,2)\mu_B$. To dobrze koreluje z wielkością $\mu \approx 2,2\mu_B$ dla warstwy o składzie $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$, określonej z zależności namagnesowania [31] od natężenia pola oraz jest nieco mniejsza od $\mu = 2,4\mu_B$ dla ekwiatomowego krystalicznego stopu FeCo [122]. Dany rezultat dodatkowo potwierdza wniosek o kwazikrystalicznej strukturze nanocząsteczek stopu FeCoZr, uzyskany za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (patrz rozdział 2), ponieważ w amorficznych stopach FeCo występują odchylenia od liniowej zależności między μ i H_{eff} , nasilające się w pobliżu ekwiatomowego składu [24].

Badanie zależności lokalnych konfiguracji jonów ^{57}Fe w warstwach wytwarzanych na schładzanym wodą podłożu, wykazuje na silną zależność procesu aglomeracji nanocząsteczek od koncentracji metalicznej fazy. Zmiany kształtujących się konfiguracji mogą być realizowane także za pomocą zmian temperatury podłoża przy syntezie. Potwierdzenie danego przypuszczenia przedstawiono w pracy [133], na przykładzie ziarnistych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ różnego składu. Synteza warstw na szklanych podłożach przy temperaturze 473 K i 823 K doprowadziła do obniżenia progu perkolacji, wzrostu rozmiarów metalicznych nanoziaren, grubości dielektrycznych odstępów pomiędzy nimi, a także formowaniu heterogenicznej struktury wraz ze wzrostem temperatury podłoża.

W celu określenia wpływu temperatury podłoża podczas syntezy na kształtujące się lokalne konfiguracje jonów ^{57}Fe zarejestrowano i przeanalizowano widma spektroskopii Mössbauerskiej ziarnistych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$, osadzanych na podłoża bez schładzania wodnego przy temperaturze $T \approx 373$ K. Widma te przedstawiono na rysunku 3.6.



Rys. 3.6. Widma spektroskopii mossbauerowskiej nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytworzonych w atmosferze argonu bez chłodzenia podłoża przy temperaturze $T \approx 373 \text{ K}$

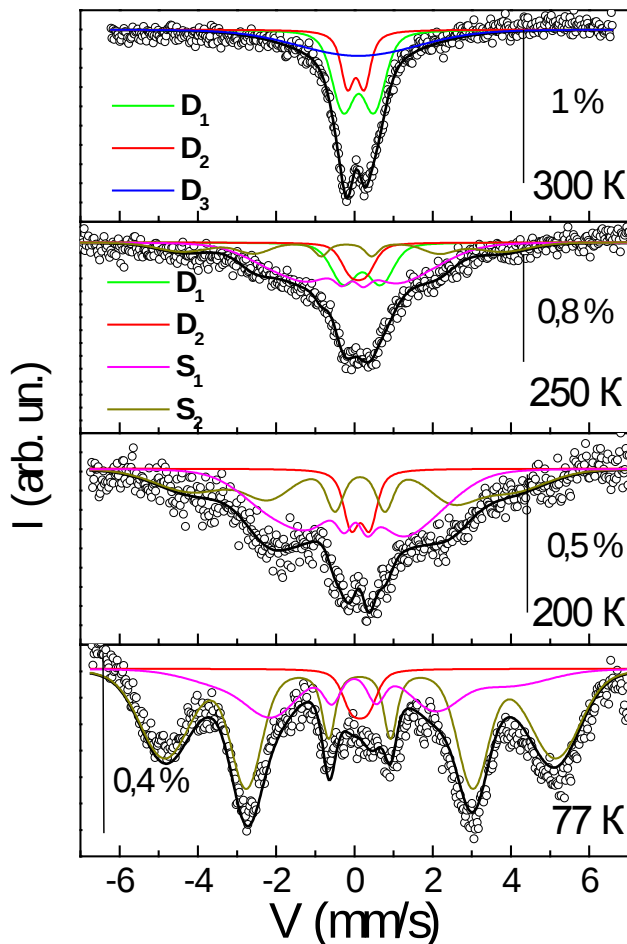
Jak widać z rysunku 3.6, dla serii warstw, wytworzonych na podłożu o temperaturze $T \approx 373 \text{ K}$ również występuje przejście od niemagnetycznego widma spektroskopii mössbauerowskiej, charakteryzującego izolowane superparamagnetyczne metaliczne nanocząsteczki, do magnetycznie-rozszczepionego widma, opisującego ferromagnetyczne oddziałujące nanocząsteczki FeCoZr. Z porównania z rysunkiem 3.5 wynika, że podwyższenie temperatury podłoża doprowadziło do obniżenia koncentracji

progowych niezbędnych do formowania magnetycznych klastrów oraz siatki ferromagnetycznie oddziaływujących nanocząsteczek. Koncentracja progowa formowania magnetycznego klastru, przy której pojawia się w widmie skolapsowany sekstet wynosi ok. 40 at.% metalicznych nanocząsteczek w porównaniu z 44 at.% w przypadku syntezy na schłodzonym wodą podłożu (patrz rys. 3.5). Progowy skład warstw, w których występuje formowanie siatki ferromagnetycznie oddziaływujących nanocząsteczek w przypadku wyższej temperatury podłoża to $(\text{FeCoZr})_{44}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{56}$, gdy dla podłoża schłodzonego wodą wynosi on $(\text{FeCoZr})_{47}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{53}$ (patrz rys. 3.5). Przy zwiększeniu temperatury podłoża występuje także podwyższenie wartości H_{eff} , charakteryzujących magnetycznie-rozszczipione widma warstw. Przedstawione rezultaty świadczą o tym, że stymulowana termicznie aglomeracja nanocząsteczek przy podwyższeniu temperatury podłoża zachodzi przy niższych zawartościach fazy metalicznej. Obniżenie progowych koncentracji formowania magnetycznych klastrów i magnetycznej siatki w warstwach, wytworzonych przy podwyższonej temperaturze podłoża odpowiada obniżeniu progu perkolacji – co zostało opisane w pracy [133].

Zaznaczmy, że synteza przy temperaturze $T \approx 375$ K nie doprowadza do przemian fazowych, wcześniej zaobserwowanych w podobnych ziarnistych warstwach przy ich wytwarzaniu przy temperaturze $T = 823$ K [133].

Przedstawiona w tabeli 3.2, a także na rysunkach 3.5 i 3.6 interpretacja widm spektroskopii mössbauerowskiej nie pozwala na jednoznaczną identyfikację składu fazowego metalicznych nanocząsteczek. Żeby to uczynić oraz sprawdzić przypuszczenie o dynamicznych zmianach magnetycznie nierozszczipionych widm wykonano warstwę o składzie $(\text{FeCoZr})_{40}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{60}$ wytworzonych przy temperaturze $T \approx 373$ K, którą następnie zbadano w temperaturach 300 K, 250 K, 200 K i 77 K. Uzyskane widma przedstawiono na rysunku 3.7. Odpowiednie parametry oddziaływania nadsubtelnego zamieszczono w Tabeli 3.3.

Obróbkę widm wykonano z uwzględnieniem omawianych wyżej przypuszczeń o formowaniu w warstwach o zawartości fazy metalicznej $x = 40$ at.% metalicznych nanocząsteczek wykazujących superparamagnetyczną relaksację przy temperaturze pokojowej. Nanocząsteczki te charakteryzują się dwoma dubletami Fe^{3+} - D_1 i D_2 . Zgodnie z przypuszczeniem o superparamagnetycznej naturze metalicznych nanocząsteczek ze zmniejszeniem temperatury występuje przejście od superparamagnetycznego stanu do ferromagnetycznego stanu, co przejawia się w postaci magnetycznie-rozszczipionego widma przy $T = 77$ K. Jednakże i przy danej temperaturze widoczny jest nieznaczny wkład superparamagnetyzmu nanocząsteczek (około 5 %).



Rys. 3.7. Widma spektroskopii mössbauerowskiej ziarnistych warstw $(\text{FeCoZr})_{40}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{60}$ w zależności od temperatury pomiarowej T

Stopniowe zwiększenie wielkości H_{eff} wraz z obniżeniem temperatury, obserwowane w widmach przy $T = 200$ K i 77 K, oczywiście, odpowiada wzrostowi namagnesowania odpowiednich magnetouporządkowanych nanocząstek. Dynamika zmiany formy widm wywołana obniżeniem temperatury charakteryzuje się brakiem wyraźnego ostrego przejścia od dubletu do magnetycznie-rozszczepionego sekstetu, co potwierdza prawidłowość wybranego modelu dla obróbki widma warstwy $(\text{FeCoZr})_{40}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{60}$. W modelu tym uwzględniono obecność przy temperaturze pokojowej co najmniej trzech nieekwiwalentnych lokalnych konfiguracji jonów żelaza charakteryzujących się różnymi wartościami τ . Wskazane lokalne konfiguracje mogą charakteryzować

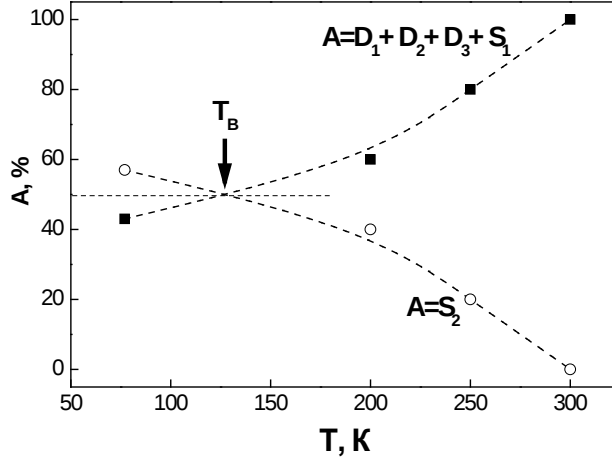
nanocząsteczki fazy metalicznej FeCoZr różniące się wymiarami lub posiadające lokalnie-niejednorodny skład chemiczny (dublety różniące się δ i Δ), oraz słabo oddziałujące nanocząsteczki (skolapsowany sekstet przy temperaturze pokojowej).

Tabela 3.3. Wartości nadsubtelnych parametrów widm spektroskopii mössbauerowskiej nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{40}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{60}$, w zależności od temperatury pomiarowej T

Temperatura pomiarowa T , K	Konfiguracja lokalna ^{57}Fe	Podwidmo	δ , mm/s	Δ , mm/s	H_{eff} , T	A_{w} , at. %	χ^2
300	SP nanocząsteczki $\text{Fe}^{3+}(\text{CoZr})$	dublet D_1	$0,12 \pm 0,02$	$0,79 \pm 0,10$	—	45 ± 1	1,16
	SP nanocząsteczki $\text{Fe}^{3+}(\text{CoZr})$	dublet D_2	$0,03 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$	—	20 ± 1	
	Klaster magnetyczny FeCoZr	Poszerzony sekstet	0,1	$0,43 \pm 0,01$	—	35 ± 5	
250	SP nanocząsteczki $\text{Fe}^{3+}(\text{CoZr})$	dublet D_1	$0,20 \pm 0,01$	$0,94 \pm 0,15$	—	20 ± 5	1,09
	SP nanocząsteczki $\text{Fe}^{3+}(\text{CoZr})$	dublet D_2	$0,10 \pm 0,01$	$0,40 \pm 0,01$	—	10 ± 5	
	Klaster magnetyczny FeCoZr	sekstet S_1	$0,18 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$	$10,1 \pm 0,4$	50 ± 5	
	Siatka magnetyczna FeCoZr	sekstet S_2	$0,20 \pm 0,01$	$-0,05 \pm 0,01$	$25,4 \pm 0,1$	20 ± 5	
200	SP nanocząsteczki $\text{Fe}^{3+}(\text{CoZr})$	dublet D_2	$0,15 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,15$	—	10 ± 5	0,78
	Klaster magnetyczny FeCoZr	sekstet S_1	$0,04 \pm 0,01$	$-0,06 \pm 0,01$	$11,0 \pm 0,3$	50 ± 5	
	Siatka magnetyczna FeCoZr	sekstet S_2	$0,02 \pm 0,01$	$-0,12 \pm 0,01$	$25,0 \pm 0,1$	40 ± 5	
77	SP nanocząsteczki $\text{Fe}^{3+}(\text{CoZr})$	dublet D_2	$0,14 \pm 0,01$	$0,41 \pm 0,01$	—	5 ± 5	1,8
	Klaster magnetyczny FeCoZr	sekstet S_1	0,19	0,2	$22,2 \pm 0,3$	27 ± 5	
	Siatka magnetyczna FeCoZr	sekstet S_2	$0,14 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	$31,0 \pm 0,1$	57 ± 1	

Na podstawie widm z pewnym przybliżeniem można ocenić temperaturę blokady, która określana jest jako temperatura, przy której wkłady magnetycznie rozszczepionych i magnetycznie nierozszczepionych podwidm są mniej więcej równe. W przypadku badanych nanokompozytów podobna ocena sprawiała kłopot z powodu rozrzutu rozmiarów nanocząsteczek. Rozszczepioną składową widma jest sekstet S_2 , charakteryzujący sformowaną magnetyczną siatkę. Magnetycznie nierozszczepioną składową widma jest suma dubletów D_1 , D_2 i sekstetu S_1 . W tym przypadku na podstawie danych z Tabeli 3.3 można wykreślić zależność sumarycznego względnego wkładu magnetycznie-nierozszczepionej frakcji (D_1 , D_2 , S_1) w widmie spektroskopii mössbauerowskiej od temperatury pomiarowej, która została przedstawiona na rysunku 3.8.

Wartość temperatury blokady $T_B = 126$ K określono dla przypadku równości wkładu S_2 i sumarycznego wkładu frakcji D_1, D_2, S_1 w widmie.



Rys. 3.8. Zależność względnych wkładów A_w magnetycznie-rozszczepionej frakcji (S_2) i sumarycznej magnetycznie-nerozszczepialnej frakcji (D_1, D_2, S_1) w widmie od temperatury pomiarowej

Czas superparamagnetycznej relaksacji τ_{SP} dla jednodomenowych lub superparamagnetycznych nanocząsteczek o jednakowych rozmiarach określany jest wzorem Neela [95]:

$$\tau_{SP} = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{K_{eff} V_n}{k_B T}\right), \quad (3.6)$$

gdzie: τ_0 – wartość zależna od temperatury, stałej giromagnetycznej, stałej anizotropii, energetycznej bariery i inne, K_{eff} – stała anizotropii magnetycznej, V_n – objętość nanocząsteczki, k_B – stała Boltzmanna, T – temperatura.

Warunkiem występowania nadsubtelnej magnetycznej struktury widm jest równość wielkości τ_{SP} i charakterystycznego czasu pomiaru dla spektroskopii mössbauerowskiej τ_M . Charakterystyczny czas τ_M jest odwrotnie proporcjonalny do częstotliwości Larmora spinu jądrowego ν_L , określanej według formuły:

$$\nu_L = \frac{\mu_I}{2\pi\hbar I} H_{eff}, \quad (3.7)$$

gdzie: $\mu_I = 0,153 \cdot 10^{-27} \frac{I}{T}$ – magnetyczny moment jądra ^{57}Fe w stanie wzbudzonym, $I = 3/2$ – spin jądrowy, $H_{eff} = 33,3$ T.

Obliczona przy pomocy tej zależności wartość częstotliwości larmorowskiej ν_L wynosi $2,6 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$, co odpowiada wielkości $\tau_M = 3,8 \cdot 10^{-8} \text{ s}$.

Wartość τ_0 określono ze wzoru:

$$f_0 = \frac{1}{\tau_0} = \frac{K_{eff} \cdot A_m}{\rho_m \cdot N_A \cdot h}, \quad (3.8)$$

gdzie $A_m = 61$ g/mol – masa molowa, $\rho_m = 8,3 \cdot 10^3$ kg/m³ – gęstość, N_A – liczba Avogadro, $K_{eff} = 10^6$ J/m³. Otrzymana wielkość τ_0 wynosi $5 \cdot 10^{-11}$ s.

Z wyrażenia (3.6) otrzymujemy wartość

$$\frac{K_{eff} \cdot V_{kr}}{k_B \cdot T_B} = \ln\left(\frac{\tau_{SP}}{\tau_0}\right) = \ln\left(\frac{3,8 \cdot 10^{-8}}{5 \cdot 10^{-11}}\right) = 6,6 \quad (3.9)$$

gdzie: V_{kr} – krytyczna objętość nanocząsteczki, dla której $\tau_{SP} = \tau_M$, T_B – temperatura blokady, określana na podstawie analizy niskotemperaturowych widm (patrz rys. 3.8).

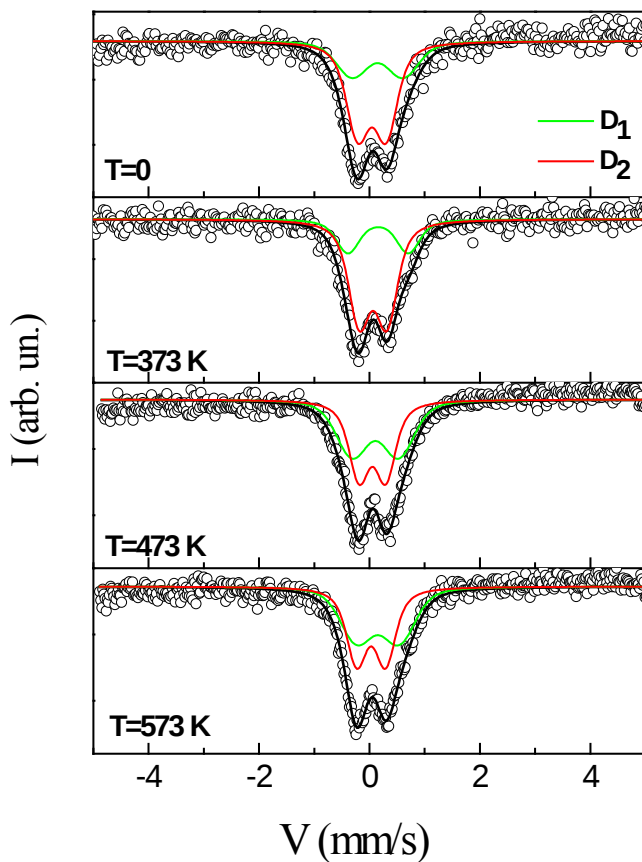
Podstawienie otrzymanej wielkości $T_B \approx 126$ K do formuły (3.9) pozwala obliczyć średni wymiar superparamagnetycznych słabooddziaływujących nanocząsteczek. Wynosi on około 3 nm.

Wykonana ocena jest przybliżoną, ponieważ badane warstwy charakteryzują się zarówno rozkładem nanocząsteczek według rozmiarów, jak i rozkładem odległości pomiędzy nanocząsteczkami wewnątrz matrycy. To może doprowadzać do zróżnicowania wartości T_B . Jak pokazano wyżej, wartość $T_B \approx 126$ K zdefiniowana została jako temperatura, przy której 50 % widma odpowiadało całkowicie magnetycznie rozszczepionemu sekstetowi S_2 . Przy danym warunku wielkość T_B można rozpatrywać jako dolną granicę skali możliwych temperatur blokady, charakteryzujących nanocząsteczki różnych rozmiarów albo ich aglomeracji.

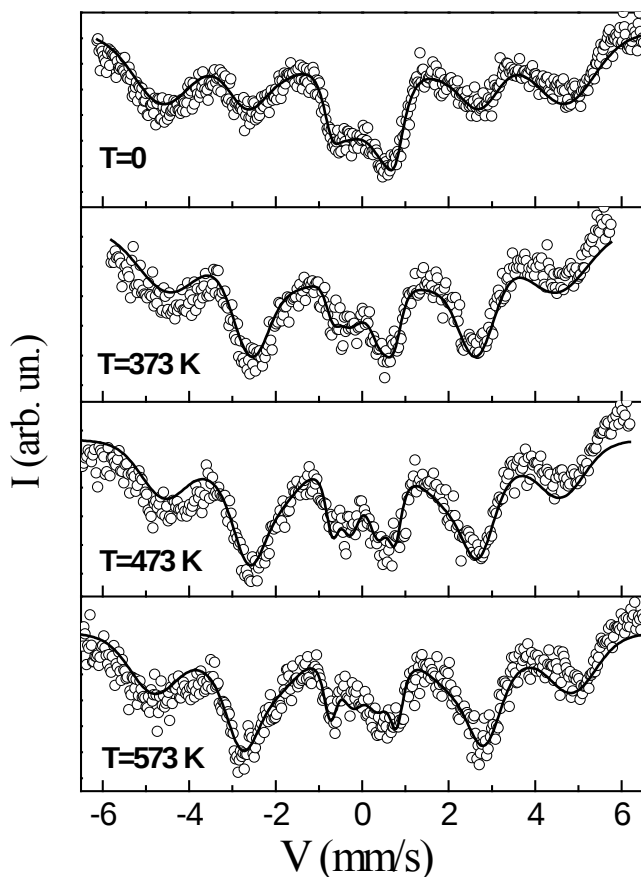
Jedną z możliwości wykazania wpływu strukturalnych właściwości nanoziaren na nadształtne parametry widm jest zastosowanie krótkotrwałego wygrzewania. Uwzględniając nierównowagową strukturę ziaren, uwarunkowaną ich wymiarowością, w tym obecnością nieuporządkowanych obszarów w pobliżu systemu nanocząsteczka-matryca oraz innymi czynnikami, wygrzewanie można rozpatrywać jako możliwość stabilizacji i uporządkowania struktury, co upraszcza jej identyfikację. W tym celu zastosowane były warstwy, wytworzone na podłożu o podwyższonej (~ 373 K) temperaturze o następujących składach: $(\text{FeCoZr})_{23}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{77}$ (do progu perkolacji), $(\text{FeCoZr})_{44}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{56}$ (w pobliżu progu perkolacji), $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$ (powyżej progu perkolacji). Warstwy wygrzewano przez 30 minut w temperaturach od 373 K do 573 K z krokiem 100 K. Widma tych warstw przedstawiono na rysunkach 3.9 - 3.11.

Dla warstwy o składzie $(\text{FeCoZr})_{23}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{77}$ (patrz rys. 3.9) wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania występuje tendencja do obniżenia obliczonych z widm wartości Δ , charakteryzujących dublet D_1 , który, jak

omawiało wcześniej, opisuje bardziej nieuporządkowane obszary nanocząsteczek. Jednocześnie, wielkość Δ , odpowiadająca dubletowi D_2 , pozostaje praktycznie stała ze wzrostem temperatury wygrzewania. Jak wynika z rysunku 3.9, wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania wpływ podwidma D_2 stopniowo zwiększa się kosztem obniżenia składowej podwidma D_1 , doprowadzając do zrównania wkładów tych podwidm przy temperaturze wygrzewania 473 K. W ten sposób wygrzewanie rzeczywiście doprowadza do oczekiwanego uporządkowania struktury nieoddziaływujących nanocząsteczek.

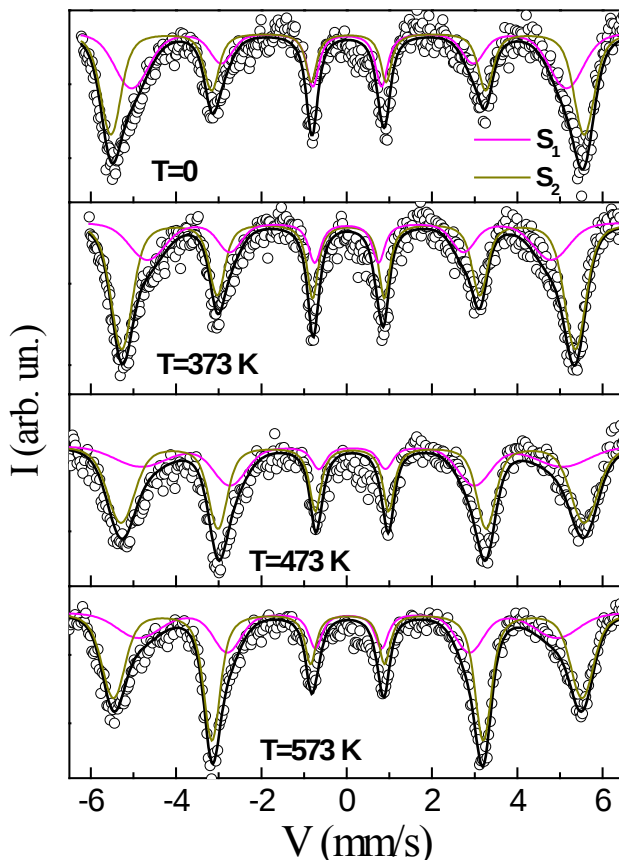


Rys. 3.9. Zmiana widm spektroskopii mössbauerowskiej nanoziarnistej warstwy $(\text{FeCoZr})_{23}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{77}$ w zależności od temperatury wygrzewania



Rys. 3.10. Zmiana widm spektroskopii mössbauerowskiej nanoziarnistej warstwy $(\text{FeCoZr})_{44}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{56}$ w zależności od temperatury wygrzewania

W przypadku warstwy o składzie $(\text{FeCoZr})_{44}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{56}$ (rys. 3.10), znajdującej się blisko progu perkolacji widmo jest magnetycznie rozszczepionym. Z analizy widma warstwy $(\text{FeCoZr})_{44}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{56}$ wynika, że wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania stopniowo zanika słabo rozszczepiona składowa w centralnej części widma co powoduje obniżenie intensywności centralnych linii. Wynika z tego, iż w warstwach, odpowiadających składowi x w pobliżu progu perkolacji, część słabo magnetycznie współoddziaływujących nanocząsteczek FeCoZr fazy metalicznej obniża się po wygrzewaniu. Można przypuszczać, że dany efekt spowodowany jest wynikiem termicznie stymulowanej koalescencji (łączenia się) izolowanych nanocząsteczek z istniejącą aglomeracją, czyli siatką magnetyczną.



Rys. 3.11. Zmiana widm spektroskopii mössbauerowskiej nanoziarnistej warstwy $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$ w zależności od temperatury wygrzewania

W szeregu niedawnych prac omawiane są zmiany struktury warstw nanokompozytów $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$ [121], Fe-SiO_2 [51, 52], $\text{Co}_{46}\text{Al}_{19}\text{O}_{35}$ [44, 97], gdzie w wyniku wygrzewania zaobserwowano nieznaczny (mniej więcej na poziomie 5-10 %) wzrost średnicy ziaren, uwarunkowany jak przypuszczają autorzy, dyfuzją atomów metalu z objętości fazy dielektrycznej do metalicznych ziaren. Zgodnie z [121] koalescencja nanoziaren w warstwie $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_{52}(\text{SiO}_2)_{48}$ występuje tylko powyżej temperatur wygrzewania 873 K. W naszym przypadku zmiany widm warstw $(\text{FeCoZr})_{44}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{56}$ wskazują na obniżenie wkładu superparamagnetycznych nanocząsteczek, czyli zjawisko koalescencji, już przy temperaturze wygrzewania równej 573 K.

Należy zaznaczyć, że po wygrzewaniu w temperaturze $T_a = 373$ K linie widma warstwy $(\text{FeCoZr})_{44}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{56}$ pozostają nieposzerzone, a aproksymacja

widma staje się więcej wiarygodna i pozwala określić wielkość H_{eff} , charakteryzującą magnetyczną siatkę. Dana wartość wynosi około 34 T i dobrze koreluje z H_{eff} dla ekwiatomowego stopu $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ – 34,5 T [127].

W przypadku warstwy o składzie $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$, widmo o sformowanej siatce magnetycznej przedstawiono na rysunku 3.11. Wyrzeczanie doprowadza tylko do nieznacznych wariacji nadsubtelnych parametrów sekstetów i odpowiednich wkładów podwidm. To może oznaczać, że sformowane z mocno oddziałujących nanocząsteczek ferromagnetyczne aglomeracje są bardziej stabilne w stosunku do wygrzewania. Ze zwiększeniem temperatury wygrzewania występuje zmiana stosunku linii widmowych. Tak, w wyjściowej warstwie stosunek linii jest bliski do charakterystycznego dla losowej orientacji momentów magnetycznych atomów żelaza w stosunku do powierzchni warstwy (3 : 2 : 1). Jednocześnie, po wygrzewaniu przy temperaturze 573 K stosunek natężenia linii zmienia się w kierunku typowym dla momentów magnetycznych, prostopadłych do padającej wiązki promieniowania gama, czyli w płaszczyźnie warstwy (3 : 4 : 1).

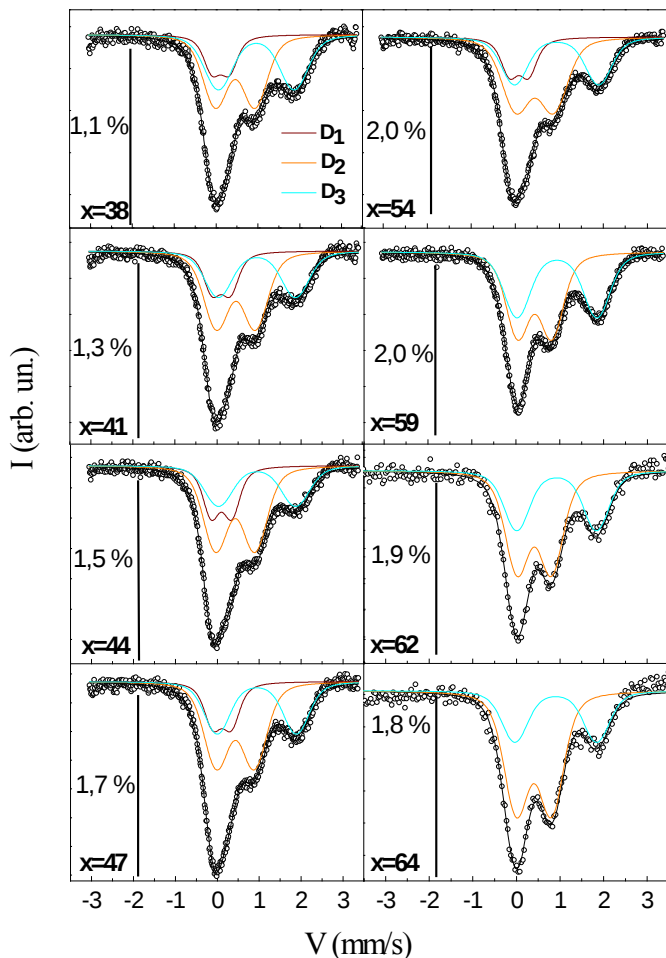
3.3. Badania nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytworzonych w atmosferze argonu i tlenu

Zastosowanie spektroskopii mössbauerowskiej do badań lokalnych stanów jonów ^{57}Fe w ziarnistych warstwach, wytworzonych w atmosferze argonu i tlenu, w której powstają nanocząsteczki ze strukturą typu „krystaliczne jądro $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$ - powłoka z tlenków” daje unikalną możliwość identyfikacji składu fazowego nanocząsteczek, a także określenia bliskiego porządku zarówno w metalowym jądrze jak i powłoce z tlenku żelaza. Pomimo tego, że identyfikacja fazowego składu ograniczona jest tylko do faz zawierających żelazo, w połączeniu z rezultatami innych badań, spektroskopia mössbauerowska pozwala szczegółowo zbadać zależności strukturalne magnetycznego stanu nanocząsteczek FeCoZr typu „jądro-powłoka” od stosunku metalicznej i dielektrycznej frakcji, rozmiaru nanocząsteczek, a także ciśnienia tlenu w atmosferze przy syntezie.

Metody spektroskopii mössbauerowskiej były wcześniej z dużym skutkiem używane do identyfikacji fazowego składu i magnetycznego stanu nanocząsteczek ze strukturą typu „jądro-powłoka” w systemach $\alpha\text{-FeCo-CoFe}_2\text{O}_4$ [37] i $\alpha\text{-Fe}$ -tlenek [37, 39, 78, 117], a także do badań ziarnistych warstw metal-dielektryk [32, 53]. Należy podkreślić, że ilość opublikowanych badań dotyczących bliskiego porządku w ziarnistych nanokompozytach zawierających nanocząsteczki ze strukturą typu „metalowe jądro-powłoka tlenkowa” nie jest duża.

Na rysunku 3.12 przedstawiono otrzymane przy temperaturze pokojowej widma spektroskopii mössbauerowskiej warstw tlenowych, czyli warstw

zawierających nanocząsteczki ze strukturą typu „jądro-powłoka”. Charakterystyczną różnicą wskazanych widm od widm warstw wytworzonych w atmosferze czystego argonu, które zostały szczegółowo przeanalizowane wcześniej, jest to, że są one nieferromagnetyczne w całym zakresie koncentracji fazy metalicznej x .



Rys. 3.12. Widma spektroskopii mössbauerowskiej tlenowych warstw nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ uzyskane przy temperaturze pokojowej i ciśnieniu tlenu $P_{\text{O}} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$

Założenia użyte przy aproksymacji obserwowanych widm, opracowywano w oparciu o analizę strukturalno-fazową składu warstw metodami rentgenowską, TEM oraz TEMWR oraz badań lokalnego otoczenia jonów żelaza i kobaltu

metodami spektroskopii w pobliżu krawędzi absorpcji XANES i spektroskopii subtelnej struktury progu absorpcji EXAFS [32]. Widmo spektroskopii mössbauerowskiej warstw tlenowych $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ analizowano wychodząc z założenia o obecności metalicznego nanowymiarowego jądra składającego się z $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$ oraz powłoki zawierającej utlenione żelazo (patrz rozdział 2).

Najlepsze wyniki aproksymacji dla widm, przedstawionych na rysunku 3.12 były uzyskane przy zastosowaniu superpozycji trzech niemagnetycznych podwidm - dubletów D_1 , D_2 i D_3 o różnych parcjalnych wkładach. Parametry nadsubtelnego oddziaływania (δ , Δ , H_{eff}) odpowiadające każdemu z dubletów, a także ich parcjalne wkłady A_w w widmo doświadczalne przedstawiono w tabeli 3.4.

Należy zaznaczyć, że obliczenie wkładów różnych podwidm w widmie spektroskopii mössbauerowskiej wykonano zakładając jednakową wartość czynnika Lemba-Mössbauera dla każdego lokalnego otoczenia ^{57}Fe .

Dublet D_1 o parametrach oddziaływania nadsubtelnego $\delta = 0,09 - 0,11$ mm/s i $\Delta = 0,41 - 0,5$ mm/s charakteryzuje metalową nieutlenioną frakcję (Fe^0), która mieści się w jądrze nanocząsteczki stopu $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$. Podane wyżej wartości parametrów i kształt danego widma są typowe dla superparamagnetycznych metalicznych nanocząsteczek o rozmiarach poniżej 10 nm [11].

Otrzymane wartości δ i Δ w granicach błędu pokrywają się z odpowiednimi parametrami oddziaływujących nanocząsteczek $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr})$ w badanych wcześniej warstwach beztlenowych. W celu uproszczenia podwidmo D_1 , charakteryzujące wkład metalicznego jądra aproksymowano tylko jednym dubletem, a nie superpozycją dwóch dubletów, jak to było wykonane wcześniej. Dane podejście jest usprawiedliwione przy aproksymacji widm złożonego heterogenicznego systemu, takiego jak warstwy nanocząsteczek typu „jądro-powłoka”.

Tabela 3.4. Wartości parametrów nadsubtelnego oddziaływania widm spektroskopii mössbauerowskiej tlenowych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ (ciśnienie tlenu $P_0 = 4,2 \cdot 10^{-3}$ Pa) uzyskane przy temperaturze pokojowej

Skład warstwy	Konfiguracja lokalna ^{57}Fe / faza	Podwidmo	δ , mm/s	Δ , mm/s	A_w , at. %
$(\text{FeCoZr})_{38}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{62}$	SP nanocząsteczki $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$	dublet D_1	$0,11 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,10$	16
	SP nanocząsteczki tlenków $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_2	$0,46 \pm 0,02$	$0,94 \pm 0,10$	45
	tlenek $\text{Fe}^{2+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_3	$0,96 \pm 0,01$	$1,81 \pm 0,02$	39
$(\text{FeCoZr})_{41}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{59}$	SP nanocząsteczki $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$	dublet D_1	$0,10 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,2$	19
	SP nanocząsteczki tlenków $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_2	$0,45 \pm 0,01$	$0,93 \pm 0,01$	49
	tlenek $\text{Fe}^{2+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_3	$0,95 \pm 0,01$	$1,84 \pm 0,01$	32
$(\text{FeCoZr})_{44}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{56}$	SP nanocząsteczki $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$	dublet D_1	$0,10 \pm 0,03$	$0,5 \pm 0,2$	21
	SP nanocząsteczki tlenków $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_2	$0,43 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,15$	51
	tlenek $\text{Fe}^{2+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_3	$0,95 \pm 0,01$	$1,8 \pm 0,1$	28
$(\text{FeCoZr})_{47}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{53}$	SP nanocząsteczki $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$	dublet D_1	$0,11 \pm 0,02$	$0,44 \pm 0,02$	18
	SP nanocząsteczki tlenków $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_2	$0,44 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,01$	50
	tlenek $\text{Fe}^{2+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_3	$0,94 \pm 0,01$	$1,89 \pm 0,01$	32
$(\text{FeCoZr})_{54}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{46}$	SP nanocząsteczki $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr},\text{O})$	dublet D_1	$0,20 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$	17
	SP nanocząsteczki tlenków $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_2	$0,55 \pm 0,01$	$0,86 \pm 0,01$	51
	tlenek $\text{Fe}^{2+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_3	$1,06 \pm 0,01$	$1,91 \pm 0,01$	32
$(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$	SP nanocząsteczki tlenków $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_2	$0,54 \pm 0,01$	$0,78 \pm 0,01$	53
	tlenek $\text{Fe}^{2+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_3	$1,06 \pm 0,01$	$1,82 \pm 0,01$	47
$(\text{FeCoZr})_{64}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{37}$	SP nanocząsteczki tlenków $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_2	$0,54 \pm 0,01$	$0,84 \pm 0,01$	71
	tlenek $\text{Fe}^{2+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_3	$1,14 \pm 0,01$	$1,82 \pm 0,01$	29

Parametry dubletu D_2 ($\delta = 0,39 - 0,46$ mm/s i $\Delta = 0,79 - 0,94$ mm/s) są charakterystyczne dla jonów żelaza w stanie walencyjnym Fe^{3+} i mogą odpowiadać różnym tlenkom żelaza albo złożonym tlenkom żelaza i kobaltu (ferryty) w superparamagnetycznym stanie [43, 124, 131, 132]. Jak widać z tabeli 3.5, zawierającej parametry oddziaływania nadsubtelnego różnych tlenków żelaza i ferrytu kobaltu o rozmiarach ziarna mniejszych od superparamagnetycznej granicy (poniżej 30 nm), dokładna identyfikacja związków, w których skład wchodzi jony Fe^{3+} jest możliw. W pracy [11], analizującej nanokompozyty $\alpha\text{-Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4$, przypuszcza się, że centralny dublet widma spektroskopii mössbauerowskiej w pokojowej temperaturze o parametrach bliskich do parametrów dubletu D_2 , charakteryzuje mieszanę superparamagnetycznych nanocząsteczek $\alpha\text{-Fe}$ i Fe_3O_4 .

Tabela 3.5. Nadształtne parametry faz w systemie Fe-Co-O i Fe-Al-O w zależności od rozmiaru ziarna d i temperatury pomiarowej T

Faza	d , nm	T , K	Podwidmo	δ , mm/s	Δ , mm/s	H_{eff} , T	Literatura
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Lita próbka	295	seksztet	0,37	-0,10	51,7	[84]
		80	seksztet	0,48	0,20	54,2	
		4,2	seksztet	0,49	0,20	54,2	
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	5	300	dublet	$0,45 \pm 0,02$	$0,67 \pm 0,02$	-	[62]
			seksztet	$0,54 \pm 0,02$	$-0,20 \pm 0,02$	$53,3 \pm 0,5$	
		4,2	seksztet	$0,59 \pm 0,02$	$0,08 \pm 0,02$	$46,4 \pm 0,5$	
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Lita próbka	300	seksztet	0,38	0,02	49,4	[113]
		80	seksztet	0,44	~ 0	52,6	[84]
		4,2	seksztet	0,44	~ 0	52,6	
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	< 10	300	dublet	0,36	0,64	-	[11, 113]
		4,2	seksztet Fe^{3+}	0,49		49,9	
Fe_3O_4	Lita próbka	295	seksztet	0,26	-0,01	49,0	[84]
			seksztet	0,67	0,00	46,0	
		4,2	5 seksztetów				
Fe_{1-x}O	Lita próbka	295	dublet	0,81	0,46	-	[84]
			dublet	0,86	0,78	-	
CoFe_2O_4	Lita próbka	300	seksztet	0,13		50,1	[5]
			seksztet	0,13		53,1	
FeAl_2O_4	< 15	300	dublet Fe^{2+}	0,9-1,0	1,8-2,0	-	[87, 114]

Przy interpretacji dubletów Fe^{3+} w widmach spektroskopii Mössbauerskiej warstw tlenowych, jak i w przypadku warstw beztlenowych o zawartościach fazy metalicznej do progu perkolacji ($x < x_C$) należy wykluczyć przejście w stan paramagnetyczny nanocząsteczek spowodowane obniżeniem temperatury Curie. Jak pokazano w pracach [88, 89], znaczne obniżenie temperatury Curie w związku z ultramałym rozmiarem nanocząsteczek, rzędu 1 nm, na przykład dla magnetytu wynosi ok. 550 K. Oznacza to, że obserwowany dublet Fe^{3+} charakteryzuje superparamagnetyczny stan nanocząsteczek tlenku żelaza przy temperaturze pokojowej.

Otrzymane przez nas wielkości kwadrupolowego rozszczepienia, odpowiadające dubletowi D_2 , przewyższają wartości charakterystyczne dla superparamagnetycznych tlenków żelaza i ferrytów. W pracy [85] analogiczny efekt skojarzono z ultramałymi rozmiarami cząstek fazy, którą charakteryzuje wskazany dublet, ponieważ występuje znaczny wkład powierzchni w odniesieniu do objętości, co powoduje duży gradient pola elektrycznego na jądrach ^{57}Fe .

Dublet D_3 ($\delta = 0,92 - 0,96$ mm/s i $\Delta = 1,81 - 1,91$ mm/s) ma parametry, odpowiadające jonom w stanie walencyjnym Fe^{2+} [124]. Jego interpretacja nie jest łatwa i powoduje pewne komplikacje. Z jednej strony, określone z aproksymacji widm parametry mogą charakteryzować niemagnetyczną fazę np.: FeAl_2O_4 [87, 99, 115], kształtującą się na granicy rozdziału metaliczna nanocząsteczka-matryca. Z drugiej strony, faza zawierająca jony Fe^{2+} , powstaje również w warstwach tlenowych $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ [64], gdzie brak jest

aluminium. W pracy [114] dublet z kwadрупolowym rozszczepieniem $\Delta = 1,75$ mm/s przypisywany jest jonom żelaza Fe^{2+} , zajmującym pozycję w sieci Al_2O_3 . W odniesieniu do widm na rysunku 3.12 podobna interpretacja jest wątpliwa, ponieważ dublet D_3 charakteryzuje jedynie warstwy tlenowe i jest nieobecny w beztlenowych warstwach o podobnym składzie. Walencyjny stan Fe^{2+} jest charakterystyczny również i dla struktury sztucznego minerału – wustytu $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ (z niem. *wüstite*), formowania którego nie można uniknąć, opierając się na rezultatach analizy rentgenowskiej warstwy tlenowej o składzie $(\text{FeCoZr})_{64}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{36}$.

Próba identyfikacji składu fazowego obserwowanych tlenków oraz ich stanu magnetycznego była wykonana za pomocą widm spektroskopii Mössbauerowskiej warstw tlenowych o składach $(\text{FeCoZr})_{37}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{63}$ i $(\text{FeCoZr})_{64}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{36}$ przy temperaturze pomiarowej $T = 78$ K [32]. Rezultaty pomiarów i aproksymacji widm pokazują, że przy przejściu od temperatury pomiarowej 300 K do 78 K słabe rozszczepienie magnetyczne zaobserwowano tylko dla warstwy o składzie $(\text{FeCoZr})_{64}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{36}$. Dla warstwy tlenowej o zawartości fazy metalicznej $x = 37$ at.% nie zaobserwowano zmian widma wraz z obniżeniem temperatury pomiarowej.

Przeanalizowaliśmy zależności względnych wkładów trzech podwidm (Fe^0 , Fe^{3+} , Fe^{2+}) w widmach spektroskopii Mössbauerowskiej od zawartości fazy metalicznej x . Jak wynika z tabeli 3.4, dla warstw z $x < 54$ at.%, wkład frakcji superparamagnetycznych metalicznych nanocząsteczek $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$ – dublet D_1 ze wzrostem x pozostaje praktycznie stały (16 - 21%) w granicach błędu metody ($\pm 5\%$). Przy $x > 54$ at.% wkład danej frakcji określony z widm staje się bardzo mały.

Podobny wniosek, na pierwszy rzut oka, przeczy результатам badań rentgenowskich, TEM oraz TEMWR [32], które potwierdzają, że nanocząsteczki warstwy o składzie $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$ także posiadają metaliczne jądro $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$. Wyjaśnić daną sprzeczność można uwzględniając rezultaty spektroskopii XANES i EXAFS, opublikowane w pracy [32]. W pracy tej udowodniono, że dla warstw z wysoką koncentracją nanocząsteczek metalicznego stopu, na przykład $(\text{FeCoZr})_{57}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{43}$, występuje silne utlenienie jonów żelaza, podczas gdy jony kobaltu są utlenione tylko częściowo. To potwierdza, że metalowe jądro występuje w warstwach o zawartościach fazy metalicznej z przedziału $54 \text{ at.\%} < x < 64 \text{ at.\%}$ i przedstawia sobą mocno wzbogacony kobalt stop $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$ o strukturze BCC. Jak podano w pracy [134], w stopie FeCo przekształcenie struktury BCC w FCC zachodzi przy zawartości żelaza poniżej 10 at.%. Podobne przypuszczenie częściowo może wyjaśnić bardzo słaby wkład dubletu Fe^0 , odnoszącego się do stopu $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$ w warstwach z $x > 54$ at.%. W ten sposób, proponowana interpretacja widm spektroskopii Mössbauerowskiej dla warstw z $54 \text{ at.\%} < x < 64 \text{ at.\%}$ całkowicie koreluje z danymi o lokalnych

konfiguracjach jonów żelaza w metalicznych nanocząsteczkach uzyskanych za pomocą spektroskopii EXAFS [32].

Dominowanie w widmach spektroskopii mössbauerowskiej frakcji mocno utlenionego żelaza (Fe^{3+} i Fe^{2+}) dodatkowo potwierdza przypuszczenie o tym, że powłoka nanocząsteczek składa się głównie z tlenków żelaza. Dane przypuszczenie całkowicie odpowiada temu, że aktywność chemiczna żelaza w stosunku do tlenu znacznie przewyższa aktywność kobaltu w stosunku do tlenu [22, 23]. Przypuszczenie o utlenieniu przeważnie żelaza w nanocząsteczkach $\text{Fe}_{50}\text{Co}_{50}$ było wypowiedziane także w [62] na podstawie analizy widm spektroskopii mössbauerowskiej nanocząsteczek utlenionych w obszarze temperatur wygrzewania 300 - 1173 K. Wysoka ruchliwość żelaza, w tym przypadku, doprowadza do formowania wzbogaconego kobaltem jądra i tlenowej powłoki z magnetytu, nie zawierającego kobaltu.

Wartości parametrów δ i Δ , charakteryzujących jądro $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$ (dublet Fe^0), są zbliżone do wartości charakterystycznych dla tlenków $\text{Fe}^{3+}(\text{Co})$ wraz ze zwiększeniem stopnia utlenienia ziaren FeCoZr oraz ze wzrostem x , potwierdzono metodami XANES i EXAFS [32]. W ten sposób, wkład dubletu D_3 dla warstw o zawartości fazy metalicznej $x > 54$ at.% można rozpatrywać jak superpozycję mocno utlenionego jądra $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$ zachowującego strukturę BCC zawierającego tlenki żelaza (ferryt kobaltu). Podobna interpretacja była przedstawione w pracy [11] dla widma spektroskopii mössbauerowskiej otrzymanego dla nanokompozytu $\alpha\text{-Fe} - \text{Fe}_3\text{O}_4$.

Najważniejszą charakterystyką widm spektroskopii mössbauerowskiej warstw zawierających nanocząsteczki o strukturze „metaliczne jądro-powłoka z tlenków”, jest ich superparamagnetyczny charakter przy temperaturze pokojowej, wykazany w niniejszych badaniach (patrz rysunek 3.12) w całej skali badanych zawartości fazy metalicznej. To jednoznacznie wskazuje na to, że formowanie powłoki z tlenków nie zależy od jej natury magnetycznej, stabilizuje rozmiar nanocząsteczek oraz formowanie ich aglomeracji, wykazujących ich magnetyczne oddziaływanie nawet przy $x > x_C$. Dana obserwacja dobrze koreluje z rezultatami TEM wysokiej rozdzielczości która potwierdza, że przy dużych wartościach x np.: $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$, metaliczne nanocząsteczki $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$ są izolowane w matrycy Al_2O_3 .

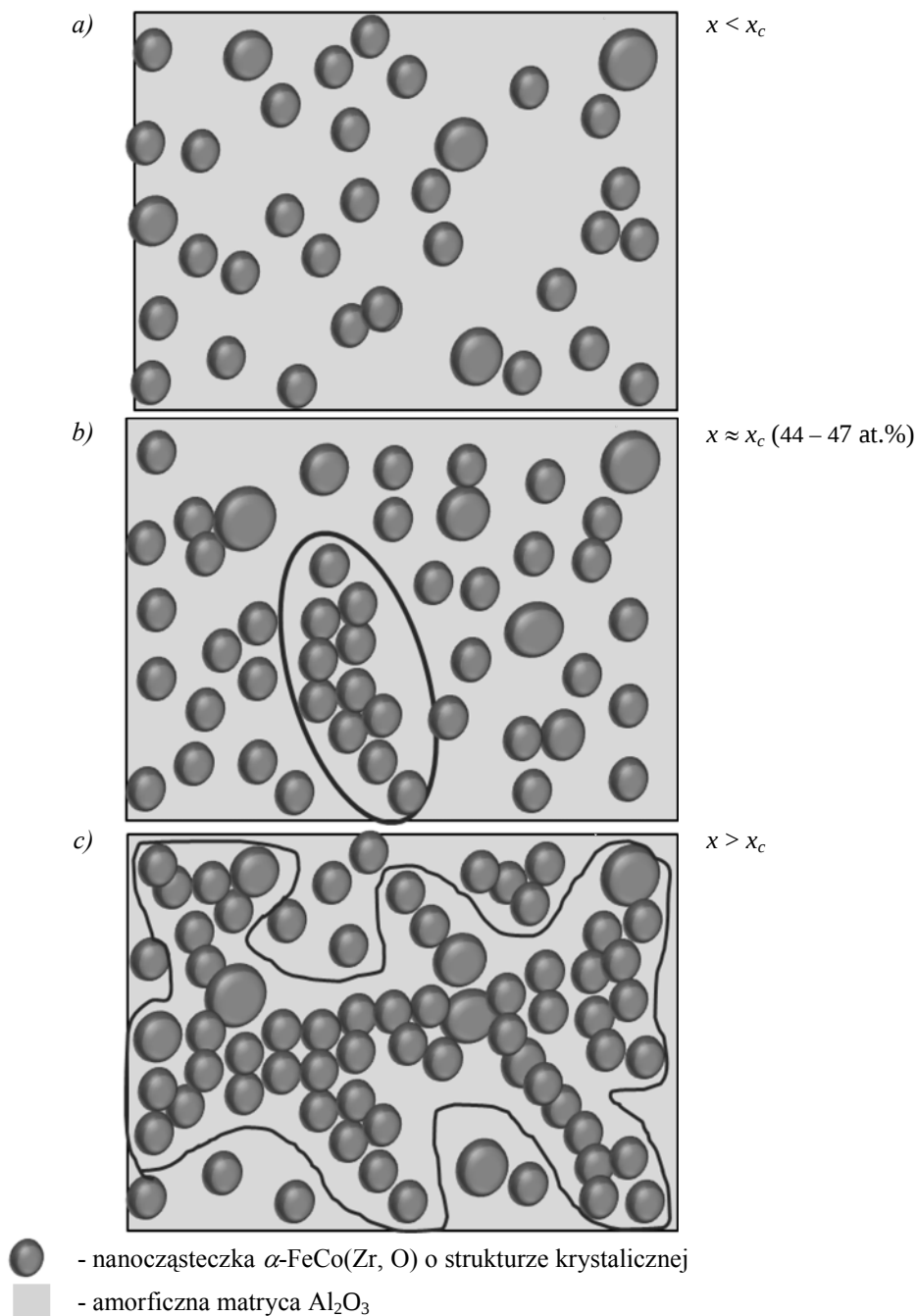
Jeśli przyjąć taką interpretację niskotemperaturowego widma warstwy tlenowej $(\text{FeCoZr})_{64}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{36}$, to w charakterze izolacyjnej przegrody pomiędzy nanocząsteczkami fazy metalicznej może występować, na przykład, niemagnetyczna frakcja, opisywana dubletem D_3 (Fe^{2+}), względny wkład A której w widmach wynosi od 28 do 47 at.% (Tabela 3.4) w zależności od koncentracji x . Dany dublet może być interpretowany jako pochodzący od wustytu $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ albo złożonego tlenku $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-\delta}\text{O}$. Wiadomo, że temperatura Neela dla antyferromagnetycznego związku $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ wynosi około 185 K [41]. Wraz z obniżeniem temperatury występuje przejście w magnetouporządkowany

stan co przejawia się w powstaniu magnetycznie-rozszczepionego wkładu w widmie spektroskopii mössbauerowskiej zarejestrowanego przy temperaturze 78 K.

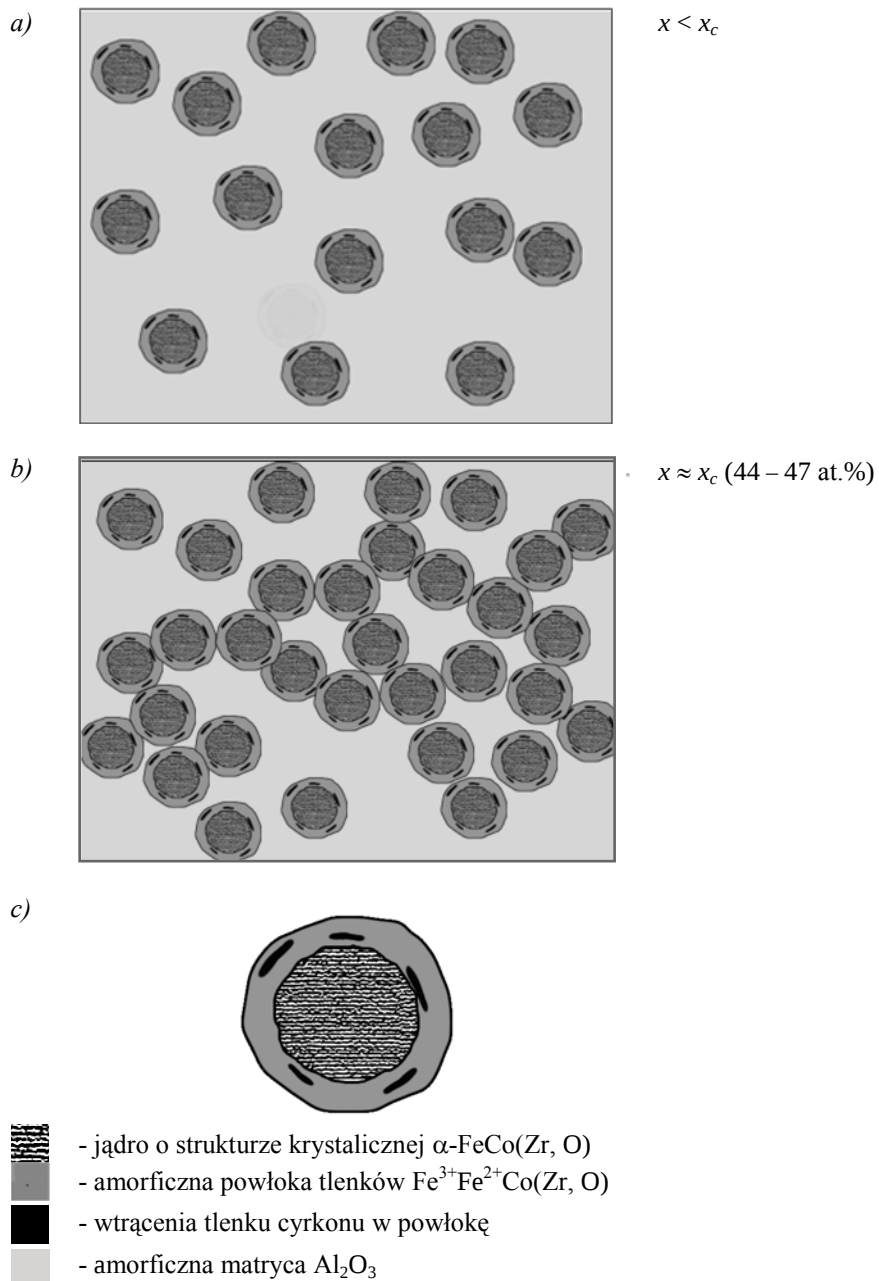
Na podstawie analizy i interpretacji widm spektroskopii mössbauerowskiej z uwzględnieniem danych o rentgenowskich widmach pochłaniania, spektroskopii XANES i EXAFS i strukturalno-fazowego stanu beztlenowych i tlenowych warstw, szczegółowo rozpatrzonych w [32] mogą być zaproponowane fenomenologiczne modele nanostruktury warstw obu typów. Są one zilustrowane na rysunkach 3.13 i 3.14.

Istota modelu nanostruktury dla beztlenowych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ polega na tym, że poniżej progu perkolacji ($x < x_c$) warstwy zawierają superparamagnetyczne nanocząsteczki $\alpha\text{-FeCo(Zr)}$ albo $\alpha\text{-FeCo(Zr, O)}$ całkowicie izolowane w matrycy Al_2O_3 (patrz rysunek 3.13a). Zwiększenie zawartości fazy metalicznej x do wartości bliskiej progu perkolacji ($x_c = 44 - 47$ at.%) prowadzi do formowania magnetycznych klastrów – superferromagnetycznych aglomeracji metalicznych nanocząsteczek wykazujących ferromagnetyczne międzycząsteczkowe oddziaływania. Schematyczne przedstawienie aglomeracji pokazano na rysunku 3.13b. Przy tym średnica każdej nanocząsteczki nie przewyższa progowej wartości, odpowiadającej superparamagnetycznej granicy 10 nm przy temperaturze pokojowej. Dalsze zwiększenie wkładu fazy metalicznej ($x > x_c$) powoduje, że ferromagnetycznie oddziałujące nanocząsteczki łączą się w siatkę pokazaną na rysunku 3.13c. Jej formowanie odbywa się w wyniku koalescenji, czyli pochłaniania superparamagnetycznych nanocząsteczek poprzez magnetyczny klaster.

Warstwy tlenowe $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ składają się z nanocząsteczek o strukturze typu „jądro $\alpha\text{-FeCo(Zr, O)}$ – powłoka tlenowa $\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}(\text{Co, Zr})\text{O}^-$ ” w całej skali wartości x . To zilustrowano na rysunku 3.14. Różnica w aktywności chemicznej żelaza i kobaltu w stosunku do tlenu doprowadza do formowania metalicznego jądra $\alpha\text{-FeCo(Zr, O)}$, wzbogaconego kobaltem, a powłoka tlenowa zawiera przeważnie tlenki żelaza typu FeO i $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Wysoka aktywność chemiczna jonów cyrkonu w stosunku do tlenu może doprowadzać do powstawania tlenku cyrkonu na granicach rozdziłu nanocząsteczka-matryca. Formowanie tlenowych powłok przeszkadza aglomeracji metalicznych jąder nanocząsteczek, co sprzyja stabilizacji ich wymiarów i zachowaniu superparamagnetycznego stanu dla $x \leq 64$ at.%. Przy dalszym zwiększeniu zawartości fazy metalicznej x zachodzi postępujące utlenienie atomów żelaza i kobaltu, co doprowadza do pełnego utlenienia nanocząsteczek przy $x \geq 64$ at.% oraz powstawania jądra złożonego z tlenku $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-\delta}\text{O}$ i powłoki zawierającej magnetyt Fe_3O_4 i/lub magnemit $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Rys. 3.13. Model strukturalno - fazowy warstw beztlenowych $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$:
 a) przed progiem perkolacji, b) na granicy progu perkolacji, c) powyżej progu perkolacji



Rys. 3.14. Model strukturalno-fazowy warstw tlenowych $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$: a) przed progiem perkolacji, b) na granicy progu perkolacji, c) struktura pojedynczej nanocząsteczki

3.4. Podsumowanie rozdziału 3

Analiza widm spektroskopii Mössbauera ziarnistych beztlenowych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ ($23 \text{ at.\%} \leq x \leq 63 \text{ at.\%}$) wskazała przejście od systemu superparamagnetycznych nanocząsteczek, izolowanych w matrycy Al_2O_3 , do superferromagnetycznych aglomeracji silnie oddziaływujących nanocząsteczek.

Analiza nadsubtelnych parametrów H_{eff} , δ i Δ , a także względnego wkładu widm wykazały, że progowa koncentracja metalicznych nanocząsteczek przy której kształtuje się magnetyczny klastery (aglomeracja słabo oddziaływujących nanocząsteczek FeCoZr) wynosi $40 - 42 \text{ at.\%}$, a progowa koncentracja formowania magnetycznej siatki – $44 - 47 \text{ at.\%}$.

Ewolucja w zakresie temperatur $77 - 300 \text{ K}$ typowego widma dla warstwy $(\text{FeCoZr})_{40}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{60}$ z małą koncentracją nanocząsteczek jednoznacznie wskazuje, że warstwy o składzie poniżej progu perkolacji posiadają izolowane superparamagnetyczne nanocząsteczki ferromagnetyczne na bazie stopu FeCo o minimalnych rozmiarach ok. 3 nm i magnetycznym momencie $\mu \approx 2\mu_B$.

Ustalono, że zwiększenie temperatury podłoża w procesie syntezy warstw doprowadza do przesunięcia progu formowania magnetycznych klastrów w kierunku mniejszych koncentracji fazy metalicznej co jest spowodowane termicznie stymulowaną aglomeracją nanocząsteczek.

Zaobserwowane zmiany w widmach spektroskopii Mössbauera, polegające na zmianach stosunku wkładów podwidm, charakteryzujących izolowane nanocząsteczki, magnetyczne klastry i magnetyczne siatki w ziarnistych warstwach o składach poniżej progu perkolacji, w pobliżu progu perkolacji, a także poza progiem spowodowane wpływem wygrzewania wskazują na homogenizację nanocząsteczek według rozmiarów, przyłączenie izolowanych nanocząsteczek do aglomeracji, a także nasilenie magnetycznego oddziaływania nanocząsteczek w aglomeracjach wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania.

W warstwach tlenowych $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ o zawarości fazy metalicznej do progu perkolacji nanocząsteczki posiadają strukturę metaliczne jądro-powłoka z tlenków. Powyżej progu perkolacji dochodzi do całkowitego utlenienia nanocząsteczek fazy metalicznej. Powstanie powłoki tlenków stabilizuje wymiary nanocząsteczek.

4. Skład chemiczny i właściwości nanokompozytów



W danym rozdziale zostaną omówione właściwości nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x[\text{Pb}_{81}\text{Sr}_4(\text{Na}_{50}\text{Bi}_{50})_{15}(\text{Zr}_{57,5}\text{Ti}_{42,5})\text{O}_3]_{(100-x)}$ gdzie 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. Zastosowany do wytwarzania nanokompozytów omawianych w niniejszym rozdziale dielektryk PZT, poza właściwościami dielektrycznymi posiada również właściwości ferroelektryczne. Oznacza to, że nanomateriały o składzie $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$, po za właściwościami charakterystycznymi dla magnetycznie miękkich ferromagnetyków oraz struktur o przewodności elektrycznej typu skokowego mogą również posiadać, poniżej progu perkolacji, właściwości ferroelektryczne.

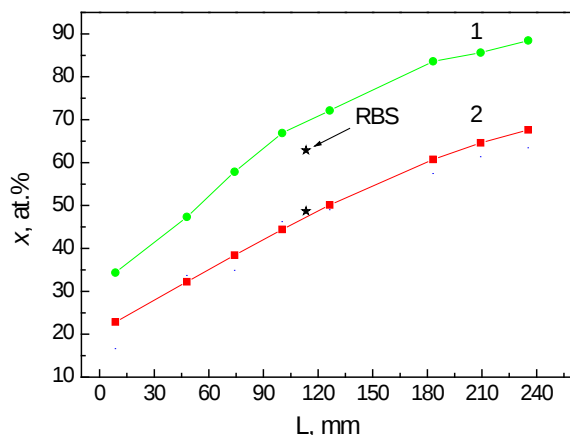
Jak pokazały eksperymenty, wykorzystanie w charakterze matrycy złożonych tlenków, takich jak $\text{Pb}_{81}\text{Sr}_4(\text{Na}_{50}\text{Bi}_{50})_{15}(\text{Zr}_{57,5}\text{Ti}_{42,5})\text{O}_3$, nie pozwala uzyskać warstwy o strukturze nanokrystalicznej przy osadzaniu w atmosferze czystego argonu. Dodawanie tlenu do atmosfery syntezy w tym przypadku jest jedyną znaną możliwością stabilizacji nanoziarnistej struktury warstw. Należy zaznaczyć, że opracowanie technologii wytwarzania nanokrystalicznych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ jest znaczącym osiągnięciem praktycznym, ponieważ używany w charakterze matrycy złożony tlenek w krystalicznym stanie przejawia właściwości ferroelektryczne. W ten sposób, warstwy $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ po pewnej obróbce termicznej mającej na celu krystalizację amorficznej matrycy mogą tworzyć materiał, którego właściwości mogą ulegając zmianom pod wpływem zarówno pola magnetycznego jak i elektrycznego.

W naszych badaniach do syntezy warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$, wybrano trzy różne wartości ciśnienia tlenu $P_{\text{O}_1} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$, $P_{\text{O}_2} = 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ oraz $P_{\text{O}_3} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$.

W odróżnieniu od nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$, które można wytwarzać rozpylaniem wiązką czystego argonu jak i kombinowaną wiązką argonu i tlenu, nanokompozyty $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ mogą powstawać jedynie przy rozpylaniu wiązką kombinowaną.

4.1. Skład chemiczny warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ wytworzonych rozpylaniem kombinowaną wiązką argonu i tlenu

Wyniki badań składu chemicznego warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ wykonane za pomocą rentgenowskiej mikroanalizy w elektronowym mikroskopie skaningowym wykazały, że przy jednakowej strukturze rozpylanych tarcz zawartości fazy metalicznej x w warstwach z matrycą PZT są o 10 do 20 % większe niż w materiałach z matrycą Al_2O_3 .



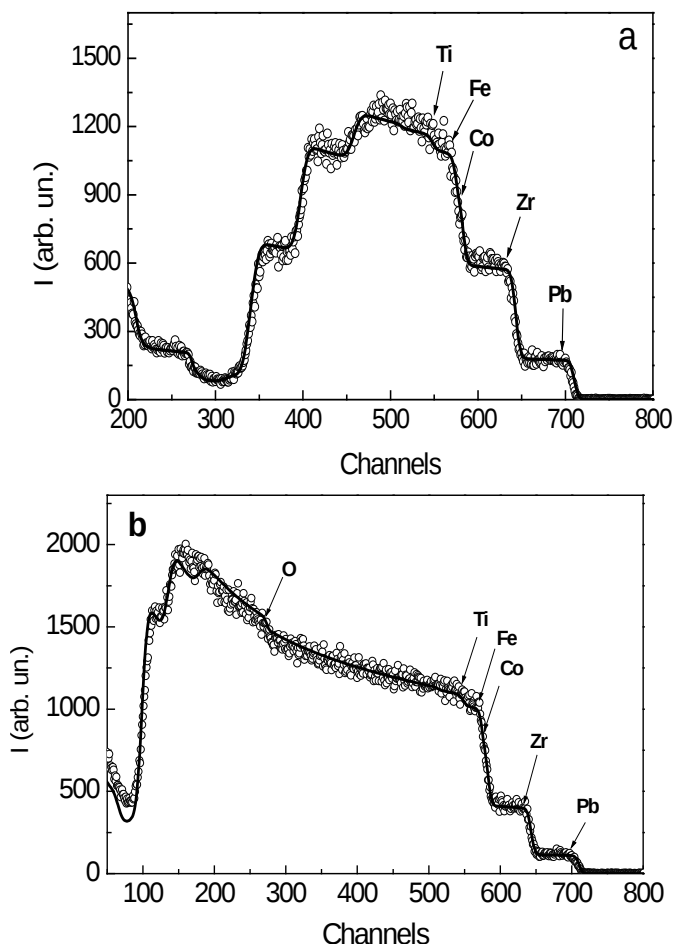
Rys. 4.1. Zależność zawartości fazy metalicznej x w warstwach $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ otrzymanych w atmosferze argonu i tlenu ($P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Pa) wzdłuż długości podłoża L : 1 - wartości doświadczalne EDRA, 2 - wartości obliczone

Otrzymany rezultat przedstawiono na rysunku 4.1, gdzie umieszczono obliczeniową i określoną doświadczalnie zawartość fazy metalicznej x wzdłuż długości podłoża. Jak widać z rysunku 4.1, różnica między tymi wartościami jest dość znaczna i wzrasta wraz ze zwiększeniem wartości x .

W celu dodatkowego sprawdzenia rezultatów otrzymanych mikrorentgenospektralną analizą były wykonane badania warstw metodą spektroskopii Ruterforda (RBS). Widma RBS warstw o zawartościach fazy metalicznej do progu perkolacji $(\text{FeCoZr})_{30}(\text{PZT})_{70}$ i w pobliżu progu perkolacji $((\text{FeCoZr})_{47}(\text{PZT})_{53})$ wytworzonych przy ciśnieniu tlenu $P_{O_2} = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Pa, przedstawiono na rysunku 4.2 [64]. Interpretacja widm okazała się skomplikowanym zadaniem na skutek wieloskładnikowego składu chemicznego warstw oraz ze względu na jednoczesną obecność w próbkach ciężkich (Pb, Fe, Co, Zr, Ti i innych) i lekkich (O) pierwiastków.

Dla obu wymienionych widm warstw o różnym składzie (patrz rysunki 4.2a i 4.2b) występuje dobra zgodność danych eksperymentalnych (punkty) i ich aproksymacji (linia ciągła). Najbardziej istotne różnice występują dla warstwy

$(\text{FeCoZr})_{61}(\text{PZT})_{39}$ w porównaniu z warstwą o $x = 46$ at.% w zakresie numerów kanałów od 300 do 500. To może być związane z nierównomiernym rozkładem pierwiastków w kierunku grubości warstwy.



Rys. 4.2. Eksperymentalne widma RBS (punkty) i ich aproksymacja (linia ciągła), charakteryzujące zawartości pierwiastków warstwy $(\text{FeCoZr})_{46}(\text{PZT})_{54}$ (a) i $(\text{FeCoZr})_{61}(\text{PZT})_{39}$ (b), otrzymanych w atmosferze argonu i tlenu ($P_0 = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Pa) [64]

Spektroskopia RBS wykazała obecność w badanych próbkach pierwiastków Fe i Co o koncentracjach bliskich do ekwiatomowej ($\text{Fe}:\text{Co} \approx 1$) przy syntezie warstw z różną koncentracją fazy metalicznej. Zaobserwowano znaczne obniżenie ilości Pb w matrycy (do 7–10 razy) w porównaniu z jego koncentracją, określaną składem chemicznym rozpylanego dielektryka

$(\text{Pb}_{81}\text{Sr}_4(\text{Na}_{50}\text{Bi}_{50})_{15}(\text{Zr}_{57,5}\text{Ti}_{42,5})\text{O}_3$ i wkładem danego pierwiastka w skład chemiczny warstwy. To może być uwarunkowane silnym utlenianiem atomów ołowiu w procesie syntezy warstw. Oprócz tego, spektroskopia RBS pokazała znikomo małą ilość domieszek Sr, Na i Bi w warstwach. Obliczono stosunek faz FeCoZr i PZT w badanych warstwach, określony na podstawie zawartości pierwiastków z uwzględnieniem stechiometrii wskazanych faz, z którego wynika, że składy szczegółowo zbadanych warstw wynoszą odpowiednio $(\text{FeCoZr})_{46}(\text{PZT})_{54}$ i $(\text{FeCoZr})_{61}(\text{PZT})_{39}$.

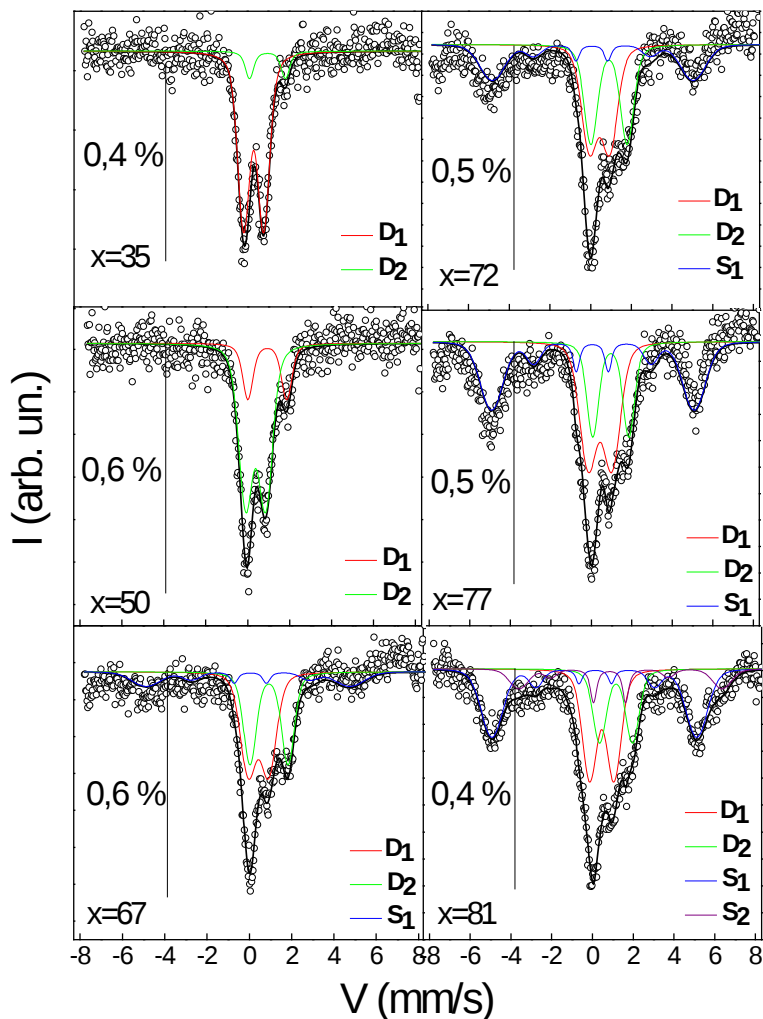
Aproksymacja widm RBS dla badanych warstw wykazała obecność w warstwach, wytworzonych wiązką argonu i tlenu nadmiarowej zawartości tlenu wynoszącej ok. 22 at.%, w porównaniu ze składem stechiometrycznym PZT . To pozwala przypuszczać, że w trakcie syntezy może dojść do utlenienia metalicznych nanocząsteczek FeCoZr tak jak to zaobserwowano dla warstw tlenowych $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ – patrz rozdział 3. Dokładne obliczenie nadmiarowej ilości tlenu jest utrudnione z powodu obecności w próbkach dużej ilości ciężkich pierwiastków, posiadających znacznie silniejszy sygnał niż lekki tlen. Maksimum pochodzące od tlenu jest wyraźne widoczne dla próbki $(\text{FeCoZr})_{61}(\text{PZT})_{39}$ (patrz rysunek 4.2b).

Widma RBS pozwalają również na określenie grubości badanych warstw $(\text{FeCoZr})_{46}(\text{PZT})_{54}$ i $(\text{FeCoZr})_{61}(\text{PZT})_{39}$, która wynosiła w naszym przypadku ok. 1 μm .

Niemetaliczne lokalne otoczenie jonów żelaza i kobaltu w większości badanych warstw z matrycą PZT wskazuje na ich duży stopień utlenienia, w porównaniu z warstwami $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ (patrz rozdział 3) nawet przy niższych ciśnieniach tlenu w procesie syntezy. Oprócz tego, dla warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ charakterystyczna jest tendencja do większego utlenienia nanocząsteczek przy małej zawartości fazy metalicznej x , w odróżnieniu od warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$, dla których utlenienie nanocząsteczek FeCoZr nasilało się wraz ze wzrostem ich koncentracji i rozmiaru.

4.2. Wpływ parcjalnego ciśnienia tlenu na lokalną konfigurację jonów Fe^{57}

Lokalne konfiguracje jonów żelaza w warstwach $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ ($35 \text{ at.\%} \leq x \leq 81 \text{ at.\%}$), wytworzonych przy ciśnieniu tlenu $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ i $3,7 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ zbadano metodą spektroskopii mössbauerowskiej przy temperaturze pokojowej [64]. Widma uzyskane dla warstw wytwarzanych przy najmniejszym ciśnieniu tlenu $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ pokazano na rysunku 4.3. W widmach widoczne jest stopniowe przejście od całkowicie niemagnetycznego widma przy $x < 67 \text{ at.\%}$ do widma, zawierającego dostrzegalny magnetycznie-rozszczepiony skład przy wzroście zawartości fazy metalicznej x .



Rys. 4.3. Eksperymentalne widma spektroskopii mössbauerowskiej (punkty), aproksymowane przy pomocy programu MOSMOD (linia ciągła) warstw tlenowych $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ ($35 \text{ at.}\% \leq x \leq 81 \text{ at.}\%$, $P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$) zmierzone przy temperaturze pokojowej

Przy dalszej interpretacji widm uwzględniono również rezultaty spektroskopii mössbauerowskiej uzyskane dla beztlenowych i tlenowych warstwach $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ szczegółowo omówione w rozdziale 3. Nadszczególne parametry widm warstw tlenowych $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ przedstawiono w tabeli 4.1.

Tabela 4.1. Parametry nadsubtelnego oddziaływania określone z widm pokazanych na rysunku 4.3

Skład warstwy	Konfiguracja lokalna ^{57}Fe /faza	Podwidmo	δ , mm/s	Δ , mm/s	H_{eff} , T	A_{w} , at. %
$(\text{FeCoZr})_{35}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{65}$	SP nanocząsteczki tlenku $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_1	$0,32 \pm 0,02$	$0,96 \pm 0,11$	-	89
	tlenek $\text{Fe}^{2+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_2	$0,97 \pm 0,01$	$1,72 \pm 0,02$	-	11
$(\text{FeCoZr})_{50}(\text{PZT})_{50}$	SP nanocząsteczki tlenku $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_1	$0,35 \pm 0,01$	$0,91 \pm 0,01$	-	80
	tlenek $\text{Fe}^{2+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_2	$0,87 \pm 0,01$	$1,72 \pm 0,01$	-	20
$(\text{FeCoZr})_{67}(\text{PZT})_{33}$	SP nanocząsteczki tlenku $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_1	$0,43 \pm 0,01$	$0,97 \pm 0,10$	-	46
	tlenek $\text{Fe}^{2+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_2	$0,93 \pm 0,01$	$1,80 \pm 0,15$	-	36
	Siatka magnetycznie oddziaływujących nanocząsteczek $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$	sekstet S_1	0	$0,05 \pm 0,01$	29,9	18
$(\text{FeCoZr})_{72}(\text{PZT})_{28}$	SP nanocząsteczki tlenku $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_1	$0,44 \pm 0,01$	$0,99 \pm 0,02$	-	39
	tlenek $\text{Fe}^{2+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_2	$0,90 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,01$	-	33
	Siatka magnetycznie oddziaływujących nanocząsteczek $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$	sekstet S_1	$0,08 \pm 0,01$	$0,02 \pm 0,01$	30,6	28
$(\text{FeCoZr})_{77}(\text{PZT})_{23}$	SP nanocząsteczki tlenku $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_1	$0,43 \pm 0,01$	$1,17 \pm 0,02$	-	40
	tlenek $\text{Fe}^{2+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_2	$0,96 \pm 0,01$	$1,78 \pm 0,01$	-	22
	Siatka magnetycznie oddziaływujących nanocząsteczek $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$	sekstet S_1	$0,06 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,01$	31,1	38
$(\text{FeCoZr})_{81}(\text{PZT})_{19}$	SP nanocząsteczki tlenku $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_1	$0,46 \pm 0,012$	$1,2 \pm 0,02$	-	28
	tlenek $\text{Fe}^{2+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_2	$1,16 \pm 0,01$	$1,62 \pm 0,01$	-	18
	Siatka magnetycznie oddziaływujących nanocząsteczek $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$	sekstet S_1	$0,12 \pm 0,01$	$-0,02 \pm 0,01$	31,2	32
		sekstet S_2	$1,1 \pm 0,01$	$0,27 \pm 0,01$	31,0	13

Ustalono, że dla koncentracji poniżej progu perkolacji $x \approx x_C$ w widmach oglądanych warstw niewidoczne są linie nieutlenionych nanocząsteczek $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$. Oprócz tego, najbliższe otoczenie jonów żelaza w warstwach z małą koncentracją x tworzą jony tlenu. Zgodnie z tym, widma warstw do i w pobliżu progu perkolacji (na przykład, $(\text{FeCoZr})_{35}(\text{PZT})_{65}$ i $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50}$) były pomyślnie aproksymowane zakładając pełne utlenienie metalicznych nanocząsteczek. W widmach wyodrębniono dwa dublety D_1 ($\delta = 0,32$ ($0,35$) mm/s, $\Delta = 0,96$ ($0,91$) mm/s) i D_2 ($\delta = 0,96$ ($0,91$) mm/s, $\Delta = 1,72$ mm/s). Parametry nadsubtelne dubletów

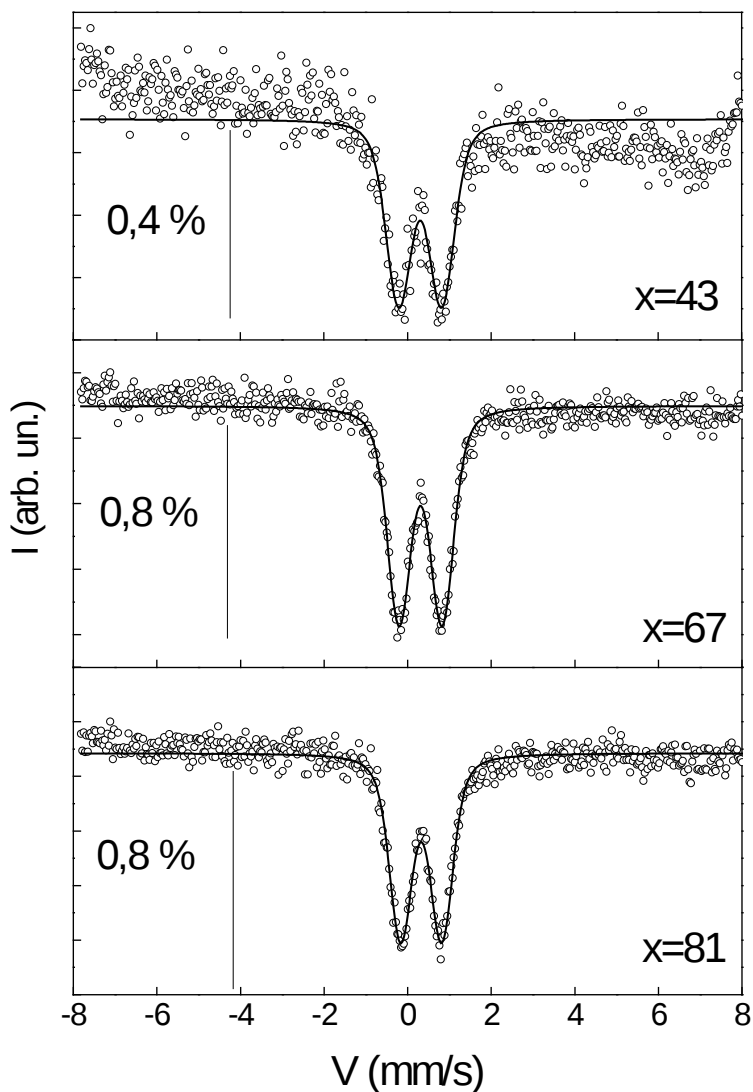
charakterystyczne są dla jonów żelaza w stanie walencyjnym Fe^{3+} i Fe^{2+} , odpowiednio. Na podstawie porównania z rezultatami otrzymanymi dla warstw tlenków $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$, dublet D_1 może być interpretowany jako wkład superparamagnetycznych nanocząsteczek tlenku żelaza (prawdopodobnie, magnemitu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ albo magnetytu Fe_3O_4). Dublet D_2 może odpowiadać jonom Fe^{2+} w fazie wurystu $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ albo złożonego tlenku $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-\delta}\text{O}$. We wskazanych widmach nie udało się aproksymować podwładów (dubletów), odpowiadających wkładowi od nieutlenionego jądra nanocząsteczek stopu $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$, jak to było wykonane dla widm warstw tlenowych $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ poniżej progu perkolacji. Jest to całkowicie zgodne z rezultatami badań rentgenowskich, w których wkład nieutlenionych albo słabo utlenionych nanocząsteczek $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$ dla warstw poniżej progu perkolacji w matrycy PZT jest znikomy.

Dla warstw o składzie $x \approx 67$ at.%, czyli za progiem perkolacji, w widmach występuje wkład magnetycznie-rozszczepionej składowej, który stopniowo zwiększa się wraz ze wzrostem x . Widmo spektroskopii mössbauerowskiej warstwy $(\text{FeCoZr})_{67}(\text{PZT})_{33}$, charakteryzuje zakres składów, w pobliżu których występuje formowanie ferromagnetycznych nanocząsteczek przy temperaturze pokojowej lub ich ferromagnetycznie oddziałujących aglomeracji (siatek). Wartości Δ , określone przy aproksymacji widm (patrz tabela 4.1), potwierdzają raczej drugie przypuszczenie. Wartości nadsubtelnego pola magnetycznego H_{eff} dla obserwowanych sekstetów mają wielkości ok. 31 T. Na podstawie analizy rezultatów spektroskopii mössbauerowskiej dla beztlenowych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ otrzymane wartości H_{eff} pozwalają interpretować sekstety jako wkład nanocząsteczek $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$, rozmiary których przewyższają progowe wartości przejścia w superparamagnetyczny stan D_{SP} przy temperaturze pokojowej, albo aglomeracji (siatki) metalicznych nanocząsteczek. Wraz ze wzrostem x w widmie pojawia się drugi sekstet ze zbliżeniem wartości H_{eff} , ale ze znacznym izometrycznym przesunięciem δ i kwadrupolowym rozszczepieniem Δ , co nie jest charakterystyczne dla metali.

W ten sposób, z rezultatów badań bliskiego porządku w warstwach tlenowych $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ wynika, że nawet przy najmniejszym ciśnieniu tlenu ($P_{\text{O}} = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Pa) w warstwach poniżej progu perkolacji ($x \approx 50$ at.%) metalowe nanocząsteczki są całkowicie utlenione. Natomiast powyżej progu perkolacji ($x \approx 62$ at.%) skład fazowy warstw przedstawia sobą mieszaninę superparamagnetycznych nanocząsteczek tlenków żelaza i dużych nanocząsteczek albo siatek ferromagnetycznie oddziałujących nanocząsteczek stopu $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$ prawdopodobnie wzbogaconego kobaltom.

Dla porównania dynamiki utlenienia warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ i $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wykonano syntezę warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ w atmosferze przy wyższym ciśnieniu tlenu $P_{\text{O}} = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Pa porównywalnym z ciśnieniem tlenu przy otrzymaniu tlenowych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$

($P_O = 4,3 \cdot 10^{-3}$ Pa) [64]. Wygląd otrzymanych widm spektroskopii mössbauerowskiej, które przedstawiono na rysunku 4.4, praktycznie nie zmienia się wraz ze wzrostem zawartości fazy metalicznej.



Rys. 4.4. Eksperymentalne widma spektroskopii mössbauerowskiej (punkty) i ich aproksymacje (linia ciągła) warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ (uzyskane przy temperaturze pokojowej i ciśnieniu tlenu $P_O = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Pa [64])

Jak wynika z tabeli 4.2, w całym zakresie zbadanych zawartości x dla próbek danej serii w widmach występują tylko niemagnetyczne dublety, parametry których ($\delta = 0,30\text{--}0,32$ mm/s; $\Delta = 0,98\text{--}1,03$ mm/s) odpowiadają jonom w stanie walencyjnym Fe^{3+} . Analiza tych nanokompozytów pozwala przypuszczać, że odpowiada im złożony tlenek lub ferryt, znajdujące się w superparamagnetycznym stanie. Należy zaznaczyć, że dla nanokompozytów o składzie $(\text{FeCoZr})_{28}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{72}$ wygląd widm i parametry lokalnych konfiguracji, charakteryzujących poszczególne podwidma, bardzo bliskie dla obu wartości ciśnienia tlenu P_O wykorzystywanych przy syntezie, tzn. praktycznie nie zależą od ciśnienia tlenu.

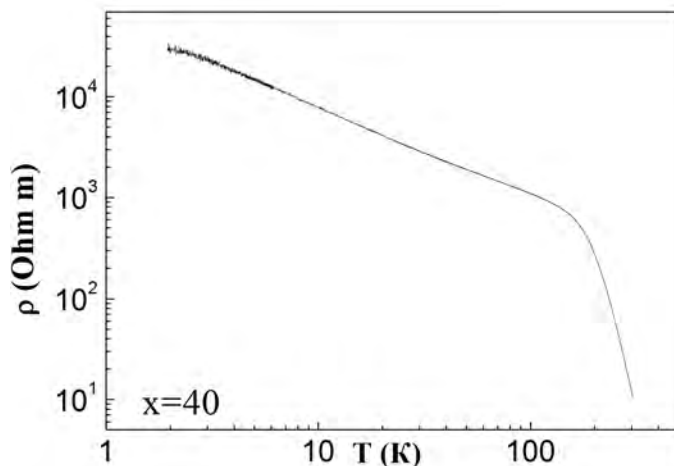
Analiza porównawcza widm dla warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$, wytworzony przy dwóch różnych ciśnieniach tlenu ($P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Pa i $3,7 \cdot 10^{-3}$ Pa), pozwala wyciągnąć ważny wniosek o przyczynach stabilizacji superparamagnetycznego stanu $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$. Wcześniej, na podstawie rezultatów analizy warstw tlenowych $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ przypuszczano, że przyczyną podobnej stabilizacji może być formowanie izolacyjnej warstwy wustytu $\text{Fe}^{2+}_{1-\delta}\text{O}$ lub tlenków $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-\delta}\text{O}$, które są paramagnetyczne przy temperaturze pokojowej [41]. To przypuszczenie dobrze potwierdza się i dla warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ wytworzonych przy najmniejszym ciśnieniu tlenu $P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Pa (patrz rysunek 4.3). Jednakże, jak wynika z rysunku 4.4, superparamagnetyczny stan nanocząsteczek tlenku $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$ w warstwach $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ otrzymanych przy większym ciśnieniu tlenu $P_O = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Pa, może zachowywać się również i dla wartości x powyżej progu perkolacji także i w nieobecności faz na bazie wustytu. To pozwala przypuścić, że stabilizacja nanostruktury warstwy $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ może być uwarunkowana także za pomocą innych faz, kształtujących się na granicy nanocząsteczka-matryca, na przykład fazą tlenku cyrkonu. Szczegółowa analiza przyczyn stabilizacji superparamagnetycznego stanu w tlenowych warstwach może być przedmiotem ich badań w dalszej perspektywie.

Tabela 4.2. Wartości parametrów nadsubtelnych oddziaływań, określonych z widm spektroskopii Mössbaurowskiej tlenowych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ wytworzonych przy ciśnieniu tlenu $P_O = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Pa

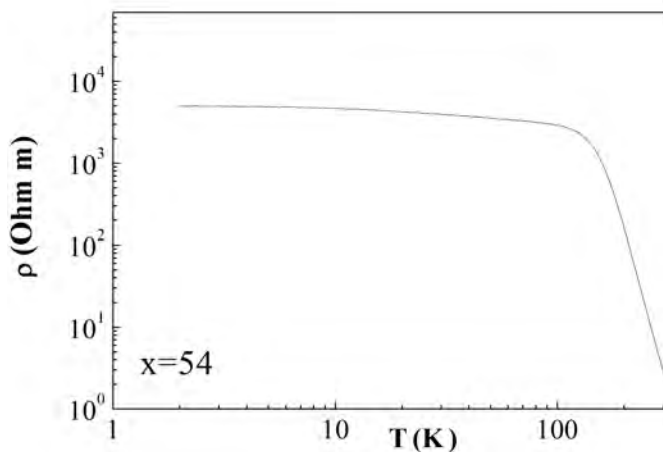
Skład warstwy	Konfiguracja lokalna ^{57}Fe /faza	Podwidmo	δ , mm/s	Δ , mm/s	A_w , at.%
$(\text{FeCoZr})_{43}(\text{PZT})_{57}$	Konfiguracja lokalna $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_1	$0,30 \pm 0,02$	$1,03 \pm 0,01$	100
$(\text{FeCoZr})_{67}(\text{PZT})_{33}$	SP nanocząsteczki tlenku $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_1	$0,31 \pm 0,01$	$1,03 \pm 0,01$	100
$(\text{FeCoZr})_{81}(\text{PZT})_{19}$	SP nanocząsteczki tlenku $\text{Fe}^{3+}\text{Co}(\text{Zr})$	dublet D_1	$0,32 \pm 0,01$	$0,98 \pm 0,01$	100

4.3. Temperaturowe i polowe zależności rezystywności i magnetorezystancji nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$

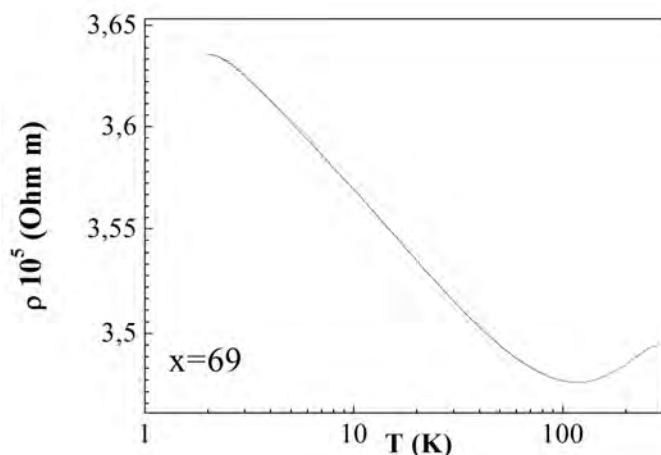
Typowe temperaturowe zależności rezystywności $\rho(T)$ tlenowych warstw nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ wytworzonych przy ciśnieniach tlenu $P_{\text{O}} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ i $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ pokazano na rysunkach 4.5 – 4.8 i 4.9 – 4.12, odpowiednio [64].



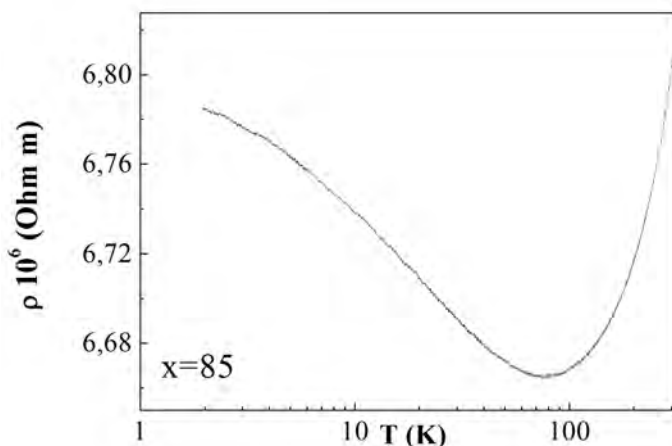
Rys. 4.5. Temperaturowa zależność rezystywności nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{40}(\text{PZT})_{60}$ wytworzonego przy ciśnieniu tlenu $P_{\text{O}} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ [64]



Rys. 4.6. Temperaturowa zależność rezystywności nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{54}(\text{PZT})_{46}$ wytworzonego przy ciśnieniu tlenu $P_{\text{O}} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ [64]

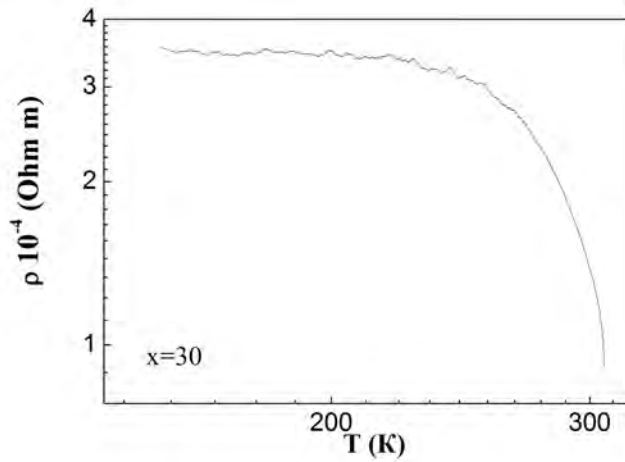


Rys. 4.7. Temperaturowa zależność rezystywności nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{69}(\text{PZT})_{31}$ wytworzonego przy ciśnieniu tlenu $P_{\text{O}} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ [64]

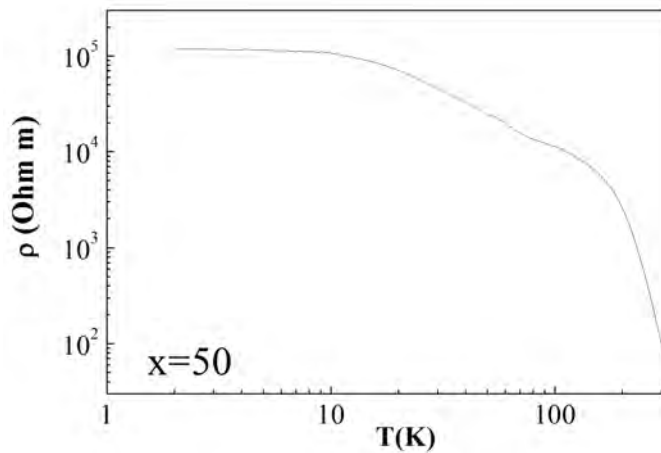


Rys. 4.8. Temperaturowa zależność rezystywności nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{85}(\text{PZT})_{15}$ wytworzonego przy ciśnieniu tlenu $P_{\text{O}} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ [64]

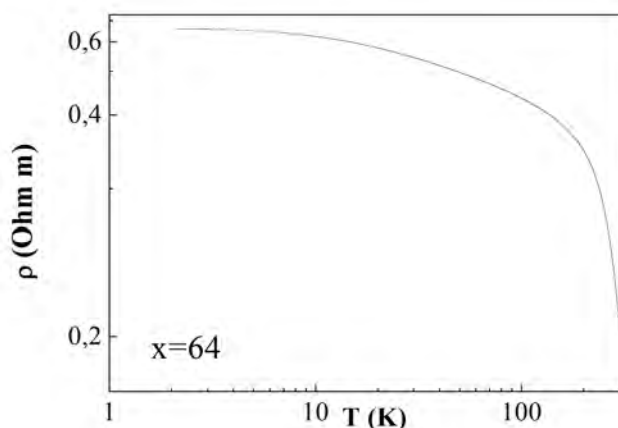
Zależności $\rho(T)$ dla warstw wytworzonych przy mniejszym ciśnieniu tlenu, charakteryzują się ujemnym temperaturowym współczynnikiem rezystancji (TWR) dla składów o zawartości fazy metalicznej x poniżej progu perkolacji. Może to wskazywać na aktywacyjny mechanizm konduktywności w badanych warstwach. Obserwowane na rysunkach 4.5 – 4.8 krzywe nie udaje się aproksymować liniową zależnością we współrzędnych Motta ($T^{0,25}$) albo Shklovskiego-Efrosa ($T^{0,5}$) co świadczy o skomplikowanym mechanizmie przenoszenia ładunków w warstwach z matrycą PZT.



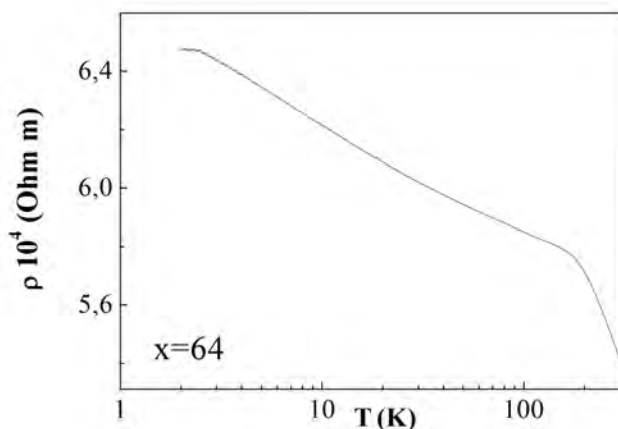
Rys. 4.9. Temperaturowa zależność rezystywności nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{30}(\text{PZT})_{70}$ wytworzonego przy ciśnieniu tlenu $P_{\text{O}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ [64]



Rys. 4.10. Temperaturowa zależność rezystywności nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{50}(\text{PZT})_{50}$ wytworzonego przy ciśnieniu tlenu $P_{\text{O}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ [64]



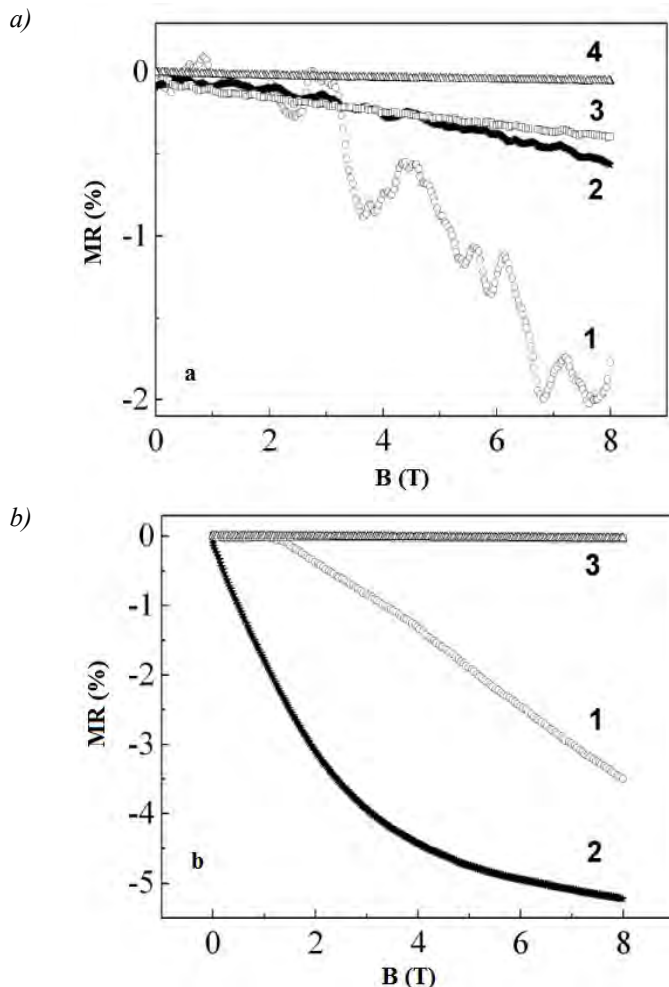
Rys. 4.11. Temperaturowa zależność rezystywności nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{64}(\text{PZT})_{36}$ wytworzonego przy ciśnieniu tlenu $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ [64]



Rys. 4.12. Temperaturowa zależność rezystywności nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{81}(\text{PZT})_{19}$ wytworzonego przy ciśnieniu tlenu $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ [64]

Na krzywych $\rho(T)$ przedstawionych na rysunkach 4.5 – 4.8 dla zawartości fazy metalicznej x powyżej progu perkolacji dla temperatur powyżej 100 K występuje przejście do dodatniego temperaturowego współczynnika rezystancji (TWR) wskazującego na obecność wkładu mechanizmu przewodnictwa, charakterystycznego dla metali. Oprócz tego, jak widać z rysunków 4.5 – 4.8, zmiana znaku TWR występuje dla warstw o $x = 69 \text{ at.}\%$ i $x = 85 \text{ at.}\%$ obniżenie rezystywności w porównaniu z warstwami o $x = 40 \text{ at.}\%$ i $x = 54 \text{ at.}\%$. To jest całkowicie zgodne z rezultatami spektroskopii mössbauerowskiej otrzymanymi dla próbek wytworzonych przy ciśnieniu tlenu $P_O = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$.

Przy zwiększeniu ciśnienia tlenu przy syntezie na temperaturowych zależnościach rezystywności $\rho(T)$ występuje ujemny TWR w całym zakresie zbadanych zawartości (patrz rysunki 4.9 – 4.12). Wzrostowi x towarzyszy obniżenie rezystywności, chociaż nie tak dostrzegalny, jak w przypadku mniej utlenionych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ przeanalizowanych wyżej (patrz rysunki 4.5 – 4.8). Podstawową przyczyną uzyskanych właściwości jest pełne utlenienie nanocząsteczek.



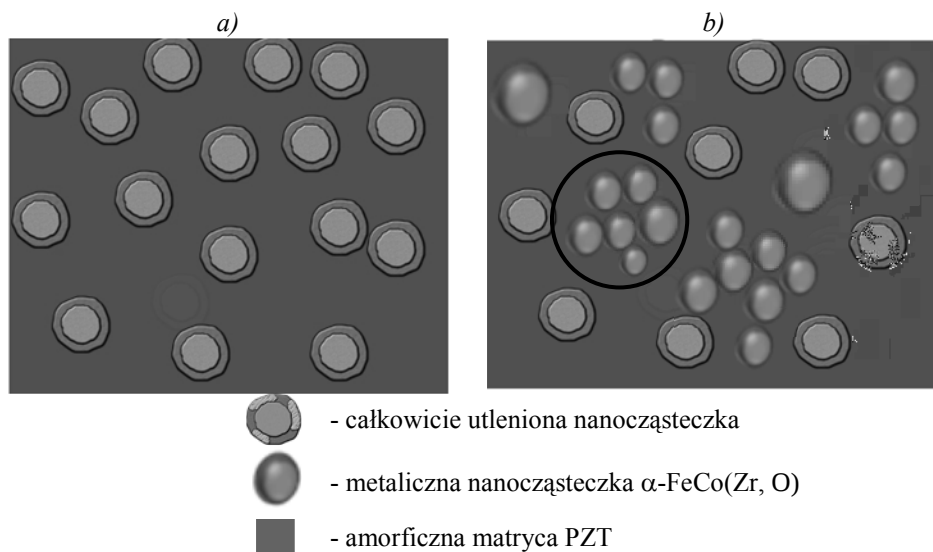
Rys. 4.13. Zależność magnetorezystancji MR przy temperaturze 300 K dla nanokompozytowych warstw wytworzonych przy ciśnieniu tlenu: a) $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ o składzie 1 – $(\text{FeCoZr})_{22}(\text{PZT})_{78}$, 2 – $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{PZT})_{64}$, 3 – $(\text{FeCoZr})_{46}(\text{PZT})_{54}$, 4 – $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{PZT})_{37}$ oraz b) $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ o składzie 1 – $(\text{FeCoZr})_{26}(\text{PZT})_{74}$, 2 – $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{PZT})_{64}$, 3 – $(\text{FeCoZr})_{63}(\text{PZT})_{37}$ [64]

Na rysunku 4.13 pokazano zależności magnetorezystancji MR warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ wytworzonych przy $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Pa i $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$ Pa od indukcji pola magnetycznego [64]. Warstwy większości składów charakteryzują się ujemnym współczynnikiem MR .

To dobrze odpowiada aktywacyjnemu mechanizmowi przewodnictwa, wynikającemu z ujemnych wartości TWR (rys. 4.5 – 4.8 i 4.9 – 4.12). W szczególności, dla mniej utlenionych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ (patrz rys. 4.13a) stopniowe zwiększenie x doprowadza do obniżenia efektu MR , ponieważ przy $x \geq 53$ at.% czyli w pobliżu zawartości, odpowiadającego krzywej 2 na rysunku 4.13a, zgodnie z rezultatami magnetometrii występuje powstawanie dużych (powyżej 5 - 30 nm) nanocząsteczek (albo ich aglomeracji) nieutlenionego stopu $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$ albo złożonych tlenków (na przykład, $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-\delta}\text{O}$, $\text{Fe}(\text{Co})_3\text{O}_4$, $\gamma\text{-Fe}(\text{Co})_2\text{O}_3$). W silnie utlenionych warstwach $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ (patrz rysunek 4.13b) największe wartości zjawiska MR występują dla zawartości o $x \approx 36$ at.%. Wynika to ze stabilizacji ziarnistej nanostruktury warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ wytworzonych przy większym ciśnieniu tlenu ($P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$ Pa).

Na podstawie kompleksowej analizy strukturalno-fazowego składu i bliskiego porządku w tlenowych warstwach $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ w połączeniu z badaniami temperaturowych zależności konduktywności i polowych magnetorezystancji, może być zaproponowany fenomenologiczny model nanostruktury warstw w zależności od stopnia utlenienia nanocząsteczek zilustrowany na rysunku 4.14.

Zgodnie z otrzymanymi rezultatami, warstwy $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ wytworzone przy ciśnieniu tlenu $P_O \leq 3,2 \cdot 10^{-3}$ Pa, o zawartości fazy metalicznej $x < 50$ at.% (patrz rysunek 4.14a) zawierają całkowicie utlenione nanocząsteczki $\text{Fe}(\text{Co})_3\text{O}_4$ albo $\gamma\text{-Fe}(\text{Co})_2\text{O}_3$ w superparamagnetycznym stanie, a także $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-\delta}\text{O}$. Oznacza to, że dla nanocząsteczek w matrycy PZT poniżej progu perkolacji nie występuje struktura typu „metalowe jądro-tlenowa powłoka”. Jądro nanocząsteczki może zawierać tlenki $\text{Fe}(\text{Co})_3\text{O}_4$ albo $\gamma\text{-Fe}(\text{Co})_2\text{O}_3$ a powłoka może składać się z $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-\delta}\text{O}$. W powłoce mogą być również tlenki nie zawierające żelaza na przykład tlenek cyrkonu. Przy zwiększeniu zawartości fazy metalicznej ($x > 50$ at.%) (rysunek 4.14b) nanostruktura warstwy przedstawia sobą połączenie superparamagnetycznych nanocząsteczek tlenków $\text{Fe}(\text{Co})_3\text{O}_4$, $\gamma\text{-Fe}(\text{Co})_2\text{O}_3$, $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-\delta}\text{O}$ i ferromagnetycznych nanocząsteczek $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$ ($d \leq 10$ nm) lub aglomeracji nanocząsteczek zaznaczonej na rysunku 4.14b. W ten sposób, matryca PZT w odróżnieniu od matrycy Al_2O_3 , nie zabezpiecza przed utlenieniem metalicznego jądra nanocząsteczek poniżej progu perkolacji.

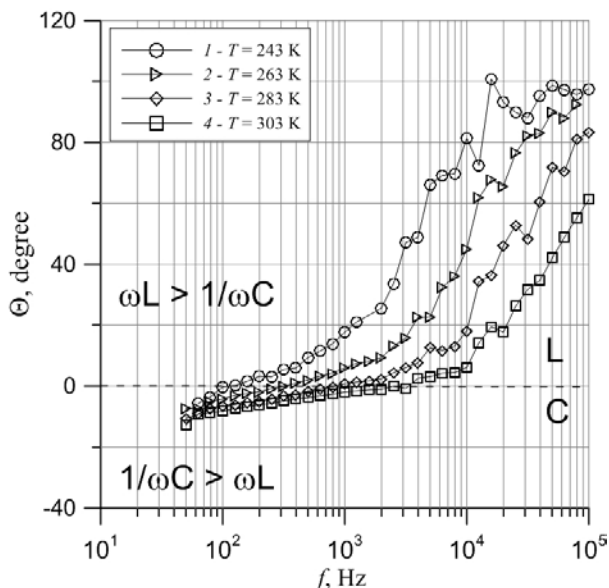


Rys. 4.14. Model strukturalno fazowego stanu nanoziarnistych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ wytworzonych w atmosferze zawierającej tlen o ciśnieniu $P_{\text{O}} \leq 3,2 \text{ Pa}$: a) izolowane utlenione nanocząsteczki zawierające $\text{Fe}(\text{Co})_3\text{O}_4$, $\gamma\text{-Fe}(\text{Co})_2\text{O}_3$, $(\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x})_{1-\delta}\text{O}$ przy $x < 50 \text{ at.}\%$, b) warstwa zawierająca utlenione i nieutlenione ferromagnetyczne nanocząsteczki $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$ przy $x > 50 \text{ at.}\%$

Warstwy $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ wytworzone przy ciśnieniu tlenu $P_{\text{O}} \leq 3,7 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ i $x < 50 \text{ at.}\%$, zawierają całkowicie utlenione superparamagnetyczne nanocząsteczki tlenków $\text{Fe}(\text{Co})_3\text{O}_4$ albo $\gamma\text{-Fe}(\text{Co})_2\text{O}_3$. Wraz ze wzrostem x powyżej 50 at.% (rysunek 4.14b) zachodzi wzrost koncentracji izolowanych nanocząsteczek ze strukturą typu „utlenione jadro-utleniona powłoka” oraz pojawiają się nieutlenione nanocząsteczki fazy metalicznej.

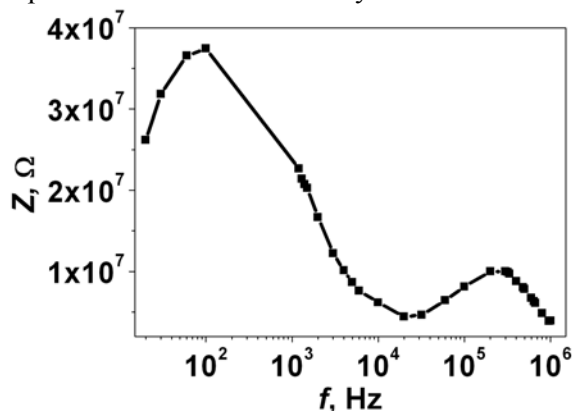
4.4. Właściwości typu indukcyjnego w nanokompozytach $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$

Badania właściwości elektrycznych przy użyciu prądu zmiennego nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ wytworzonych w atmosferze tlenowej przy ciśnieniu tlenu $P_{\text{O}} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$ wykazało występowanie w nich przesunięcia fazowego typu indukcyjnego w zakresie częstotliwości powyżej 10^3 Hz przy temperaturze pokojowej bezpośrednio po wytworzeniu próbek. Obecność składowej indukcyjnej wynikającej z dodatnich kątów przesunięcia fazowego pokazano na rysunku 4.15

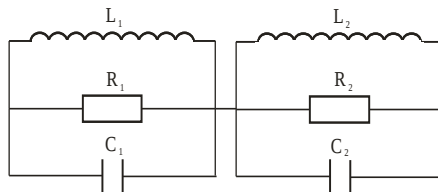


Rys. 4.15. Częstotliwościowe zależności kąta przesunięcia fazowego $\Theta(f)$ warstwy $(\text{FeCoZr})_{28}(\text{PZT})_{72}$ zmierzone przy temperaturach: 1 – 243 K, 2 – 263 K, 3 – 283 K, 4 – 303 K

Częstotliwościowa zależność impedancji $Z(f)$ (patrz rysunek 4.16) świadczy o obecności dwóch maksimów, które mogą być interpretowane na podstawie schematu zastępczego (patrz rysunek 4.17) składającego się z dwóch szeregowo połączonych obwodów RLC z dwoma charakterystycznymi częstotliwościami odpowiadającymi położeniom maksimów na rysunku 4.16.



Rys. 4.16. Częstotliwościowa zależność impedancji $Z(f)$ warstwy $(\text{FeCoZr})_{28}(\text{PZT})_{72}$ zmierzona przy temperaturze pokojowej



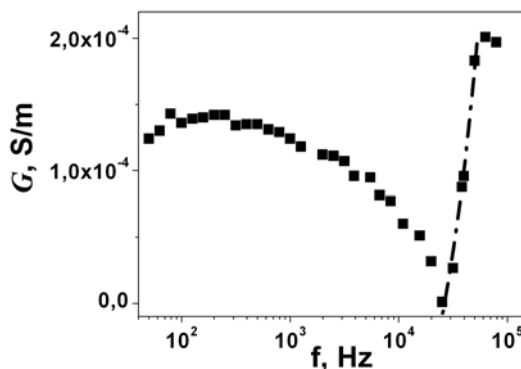
Rys. 4.17. Schemat zastępczy opisujący częstotliwościową zależność impedancji warstwy $(\text{FeCoZr})_{28}(\text{PZT})_{72}$

Częstotliwości rezonansowe f_{Ri} dla każdego z obwodów opisywane są formułą:

$$f_{Ri} = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_i C_i}}, \quad (4.1)$$

gdzie: L_i i C_i – wartości indukcyjności i pojemności dla każdego z obwodów.

Wcześniej, dla warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$, wytworzonych w atmosferze tlenowej powstanie dwóch maksimów na częstotliwościowej zależności impedancji było interpretowane jako skutek formowania tlenowych powłok dookoła metalowych nanocząsteczek (1 obwód) i obecności spolaryzowanej matrycy (2 obwód). Uwzględniając rezultaty kompleksowego badania strukturalno-fazowego składu warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$, opisanego w [64], obserwację dwóch maksimów widocznych na rysunku 4.16 także można rozpatrywać jako odzwierciedlenie obecności tlenowej powłoki nanocząsteczek i spolaryzowanej matrycy PZT. Obecność dwóch maksimów na krzywej $Z(f)$ na rysunku 4.16 doprowadza do zmiany kształtu częstotliwościowej zależności rzeczywistej składowej impedancji $G(f)$ (patrz rysunek 4.18), w porównaniu z typową S-kształtną zależnością, obserwowaną wcześniej dla warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ [151].



Rys. 4.18. Częstotliwościowa zależność rzeczywistej składowej impedancji $G(f)$ warstwy $(\text{FeCoZr})_{28}(\text{PZT})_{72}$ zmierzona przy temperaturze pokojowej. Linia przerywana odpowiada aproksymacji eksperymentalnej krzywej za pomocą formuły (4.3)

Zależności $\Theta(f, T)$ przedstawione na rysunku 4.15 mogą być wyjaśnione w ramach modelu skokowego przewodnictwa na stałym i zmiennym prądzie, rozwiniętego w pracach [74, 143, 151, 153]. Ten model uwzględnia fakt, że elektrony w nanokompozytach metal-dielektryk są zlokalizowane w potencjalnych studniach, którymi są metaliczne nanocząsteczki znajdujące się wewnątrz dielektrycznej matrycy. W wyniku przeskoku elektronu w czasie rzędu 10^{-13} s z jednej studni potencjału do drugiej powstaje dipol elektryczny, który swoją drogą spolaryzuje matrycę dookoła nanocząsteczki. Tym samym zachodzi zmiana prawdopodobieństwa następnego skoku elektronu w następną albo poprzednią metaliczną nanocząsteczkę. Czas życia τ_e , po którym zachodzi następny skok, czyli czas znajdowania się elektronu w potencjalnej studni nanocząsteczki określony jest równaniem:

$$f \leq \frac{1}{2\tau_e} \approx f_{\min} \quad (4.2)$$

W przypadku przewodności skokowej częstotliwościowa zależność rzeczywistej składowej impedancji $G(f)$ (patrz [151, 153]) może być zapisana w postaci znanej zależności Motta [92]:

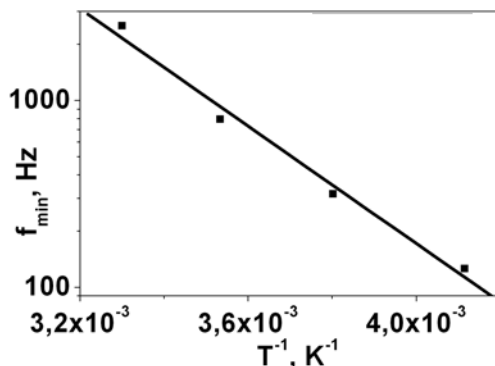
$$G(f) \approx G_0 f^\alpha, \quad (4.3)$$

gdzie: G_0 – współczynnik, α – współczynnik częstotliwościowy, który również jest funkcją częstotliwości $\alpha = F(f)$

Zgodnie z modelem przewodnictwa skokowego na prądzie zmiennym i stałym dla przewodnictwa typu dielektrycznego dla zależności $G(f)$ charakterystyczna jest S-kształtna forma [74, 151, 153] z trzema częstotliwościowymi przedziałami. W zakresie niskich i wysokich częstotliwości $G(f)$ jest wielkością stałą. W zakresie przejściowym $G(f)$ opisywana jest zależnością (4.3), co zaznaczono na rysunku 4.18 w postaci linii przerywanej.

Z wykorzystaniem eksperymentalnej zależności $G(f)$ przedstawionej na rysunku 4.18 określono wartości częstotliwościowego czynnika α oraz czasu życia τ_e dla studni potencjału (patrz (4.2)).

Analiza krzywych na rysunku 4.15 pokazuje, że położenie $f_{\min}$, przy której wartość $\Theta(f)$ zmienia znak na dodatni (pojawia się dodatnie przesunięcie fazowe), bardzo dobrze odpowiada częstotliwości f_{RI} na zależności $Z(f)$ (patrz rysunek 4.16). Na rysunku 4.19 przedstawiono zależność $f_{\min}(T)$ we współrzędnych Arrheniusa dla warstwy $(\text{FeCoZr})_{28}(\text{PZT})_{72}$. Nachylenie tej prostej, aproksymującej eksperymentalną zależność, pozwala określić wartości energii aktywacji powstania dipola, to znaczy polaryzacji dielektryka i czas życia τ_e . Uzyskane wartości wynoszą odpowiednio 300 meV i 10^{-3} - 10^{-4} s.



Rys. 4.19. Temperaturowa zależność częstotliwości f_{min} dla warstwy $(FeCoZr)_{28}(PZT)_{72}$

Wykonana analiza pokazała, że dodatnie kąty przesunięcia fazowego w warstwach $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$, można wytłumaczyć złożonością schematu zastępczego opisującego przewodnictwo spowodowane skokowym mechanizmem transportu elektrycznego. Jak wynika z przedstawionego modelu, każdy skok elektronu z neutralnej studni potencjalnej (metalicznej nanocząsteczki) w sąsiednią studnię odbywa się w czasie rzędu 10^{-13} s. Jednocześnie jego powrót w pierwszą potencjalną studnię przy załączeniu napięcia o fazie przeciwnej do poprzedniej odbywa się po czasie $\tau_e \approx 10^{-3}$ - 10^{-4} s. W ten sposób, dla częstotliwości $f > f_{min}$ opóźnienie powrotnego przeskoaku równe $2\pi f \tau_m$ może przekroczyć $3/2\pi$, co doprowadzi do dodatniego przesunięcia fazowego i doświadczalnie obserwowanej składowej typu indukcyjnego.

4.5. Podsumowanie rozdziału 4

Analiza porównawcza strukturalno-fazowego składu i bliskiego porządku oraz elektrycznych i magnetycznych właściwości wskazuje na dostrzegalne różnice w dynamice formowania nanostruktury nanoziarnistych warstw $(FeCoZr)_x(Al_2O_3)_{(100-x)}$ i $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$ przy ich syntezie w atmosferze tlenowej. Przyczyny tego należy szukać w kontekście różnic w przebiegu procesów formowania zarodków dielektrycznej fazy (Al_2O_3 albo PZT) na tlenowych defektach metalowych zarodków w procesie osadzania warstwy na podłożu w zależności od materiału matrycy, a także na skutek zawartości tlenu w atmosferze syntezy.

Na nanostrukturę warstw $(FeCoZr)_x(Al_2O_3)_{(100-x)}$ ($38 \text{ at.\%} \leq x \leq 64 \text{ at.\%}$), wytworzonych w atmosferze tlenowej składają się nanocząsteczki ze strukturą typu „jądro α -FeCo(Zr, O) – powłoka tlenowa $Fe^{3+}Fe^{2+}(Co, Zr)O$ ” praktycznie w całym zbadanym zakresie wartości x . Zachowanie nieutlenionego metalowego jądra w nanocząsteczkach związane jest z chemiczną obojętnością matrycy

Al_2O_3 , charakteryzującą się silną odpornością na utlenianie [25, 30]. Formowanie tlenowych powłok przeszkadza aglomeracji metalowych jąder (nanocząsteczek), co sprzyja stabilizacji nanostruktury warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$.

Warstwy $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ wytwarzane przy mniejszym ciśnieniu tlenu i o zawartości fazy metalicznej mniejszej od 50 at.% zawierają całkowicie utlenione nanocząsteczki w superparamagnetycznym stanie. Dla tych nanocząsteczek w matrycy PZT nie występuje struktura typu „metalowe jądro-powłoka tlenowa”. Przy zwiększeniu zawartości fazy metalicznej ($x > 50$ at.%) nanostruktura warstwy przedstawia sobą połączenie superparamagnetycznych nanocząsteczek złożonych tlenków i ferromagnetycznych nieutlenionych nanocząsteczek $\alpha\text{-FeCo}(\text{Zr}, \text{O})$ o średnicach > 10 nm. Przy wyższych ciśnieniach tlenu podczas syntezy w całym zakresie koncentracji x występują nanocząsteczki składające się z tlenków Fe, Co oraz Zr znajdujące się w matrycy PZT.

W warstwach $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ przy małych zawartościach fazy metalicznej x bezpośrednio po wytwarzaniu zaobserwowano w obszarze niskich częstotliwości ujemne kąty przesunięcia fazowego. Przy częstotliwości $f_{\min}$ występuje zerowy kąt przesunięcia fazowego, a dla $f > f_{\min}$ zaobserwowano dodatnie kąty przesunięcia fazowego. Uwzględniając mechanizm skokowej wymiany ładunków opracowano schemat zastępczy układu, zawierający szeregowe połączenie dwóch obwodów równoległych $R_1L_1C_1$ i $R_2L_2C_2$. Pierwszy z nich odpowiada powłoce nanocząsteczki, a drugi jej jądro (patrz rys. 4.8).

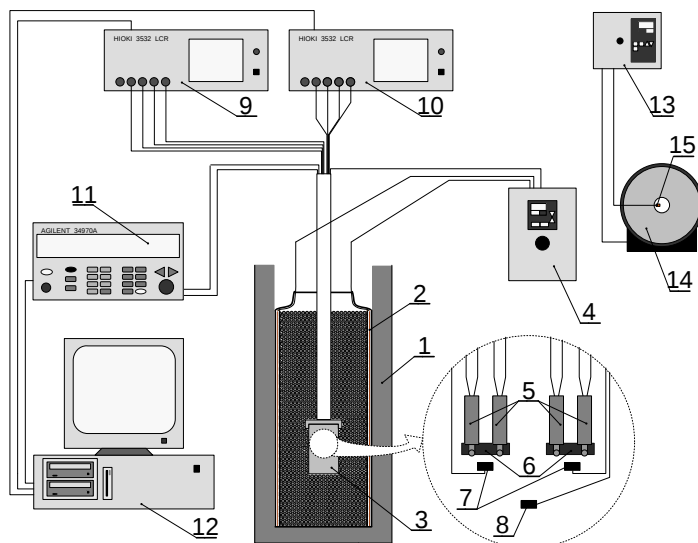
5. Badania właściwości elektrycznych i magnetycznych nanostruktur $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$

5.1. Stanowisko badawcze do pomiarów właściwości elektrycznych przy użyciu prądu zmiennego

Tradycyjnym sposobem uzyskania informacji o właściwościach elektrofizycznych materiałów są temperaturowe zależności rezystancji lub zjawiska Halla mierzone z wykorzystaniem prądu stałego. Jednakże zdecydowana większość przyrządów elektronicznych pracuje w układach prądu zmiennego. W związku z tym zdecydowano się na przeprowadzenie badań właściwości elektrycznych nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ oraz $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ przy użyciu aparatury prądu zmiennego. Przy użyciu zmiennoprądowej metody badań jest możliwe określenie wielu istotnych parametrów, takich jak tangens kąta stratności dielektrycznej czy konduktywność w funkcji częstotliwości. Pomiary właściwości elektrofizycznych przy napięciu zmiennym w szerokim zakresie częstotliwości pozwalają uzyskać dodatkowe informacje o mechanizmie przenoszenia ładunku. W przypadku zwykłego przewodnictwa w jednym z pasm dozwolonych brak jest zależności częstotliwościowej, natomiast wzrost konduktywności wraz ze wzrostem częstotliwości obserwowany jest podczas skokowego przenoszenia ładunków [92].

Pomiary wykonywane przy użyciu prądu zmiennego charakteryzują się wielokrotnie większą liczbą punktów pomiarowych w stosunku do badań wykonywanych z użyciem prądu stałego co praktycznie uniemożliwia ręczne spisywanie wyników. W związku z powyższym zostało opracowane komputerowe stanowisko do pomiaru parametrów elektrycznych w zależności od zmiany temperatury i częstotliwości. Parametrami tymi były: kąt przesunięcia fazowego Θ , tangens kąta strat $\text{tg}\delta$ oraz pojemność C_p i rezystancja R_p zmierzone w schemacie zastępczym równoległym [68, 69, 71].

Pomiary właściwości elektrycznych $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wykonywane były początkowo na stanowisku pomiarowym zaprojektowanym i zbudowanym w Katedrze Urządzeń Elektrycznych i Techniki Wysokich Napięć Politechniki Lubelskiej [68]. Po modernizacji stanowiska dodatkowo dołączono drugi mostek RLC oraz dołączono drugą parę styków, co pozwoliło na jednoczesny pomiar dwóch próbek, podwajając tym samym liczbę mierzonych jednocześnie próbek oraz redukując zużycie ciekłego azotu (rys. 5.1) [71].



Rys. 5.1. Stanowisko pomiarowe do badania właściwości elektrycznych nanokompozytów [71]: 1 – kriostat, 2 – elastyczny element grzewczy, 3 – metalowy pojemnik, 4 – regulator z mikroprocesorowym sterownikiem temperatury firmy WATLOW, 5 – styki pomiarowe, 6 – badane próbki, 7 – czujniki temperatury PT-100 połączone z miernikiem (11), 8 – czujnik temperatury PT-100 połączony z regulatorem (4), 9, 10 – mierniki impedancji typu 3532 LCR HiTESTER nr 1 i nr 2 firmy HIOKI, 11 – wielokanałowy rejestrator temperatury AGILENT 34970A, 12 – komputer PC połączony poprzez porty RS-232 z miernikami HIOKI nr 1 i nr 2 oraz AGILENT, 13 – regulator ze sterownikiem temperatury TROL 8120 firmy INTROL, 14 – piec rurowy do wygrzewania próbek, 15 – termopara mierząca temperaturę próbki podczas wygrzewania

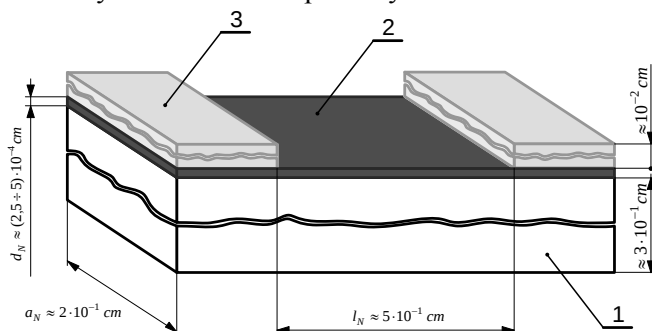
Cyfrowe mierniki impedancji (9 i 10) dokonywały pomiarów kąta przesunięcia fazowego Θ , tangensa kąta strat $\operatorname{tg} \delta$ oraz pojemności C_p i rezystancji R_p w układzie zastępczym równoległym w przedziale temperatur od 77 K (LNT) do 373 K dla 51 wybranych częstotliwości z zakresu od 42 Hz do 5 MHz. Pomiary temperatury próbek odbywały się przy użyciu czujników PT-100 (7) podłączonych do wielokanałowego rejestratora temperatury (11). Zmiany temperatury dokonywane były poprzez regulator (4) połączony z czujnikiem PT-100 (8) oraz z elastycznym elementem grzewczym (2) umieszczonym wewnątrz naczynia Dewara (1).

Wyrzwanie termiczne próbek odbywało się w piecu rurowym (14) sterowanym elektronicznie – dokładność podtrzymania temperatury wynosiła ± 2 K. Zastosowano wygrzewanie izochroniczne, czyli skokowe zwiększanie temperatury z 15-sto minutowym wygrzewaniem w określonych temperaturach T_a [70, 142]. Wykonano wygrzewanie każdej zbadanej próbki dla 20 temperatur w zakresie od 398 K do 873 K z krokiem co 25 K.

Po każdym wygrzewaniu ponownie mierzono parametry C_p , R_p , Θ , oraz $\operatorname{tg} \delta$ wyznaczając ich częstotliwościowe i temperaturowe charakterystyki.

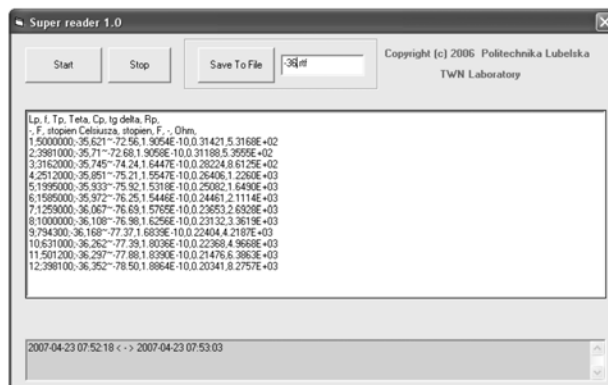
W celu wyeliminowania styku punktowego, niekorzystnie wpływającego na pomiary, na oba końce badanych próbek naniesione zostały styki z pasty srebrnej o znikomo małej rezystancji – nie mającej wpływu na wyniki końcowe (rys. 5.2).

W celu wykonania pomiarów właściwości elektrycznych nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ badane próbki (rys. 5.2) umieszczane były między stykami (5) (powiększenie na rysunku 5.1) znajdującymi się w pojemniku (3), zamykanym nakrętką z uszczelką teflonową. Taki hermetyczny pojemnik stanowił zabezpieczenie przed parą wodną mogącą skraplać się na próbce w otoczeniu 273 K. Następnie pojemnik umieszczany był w naczyniu Dewara (1), w którym dokonywano zmian temperatury w zakresie 77 K do 373 K.



Rys. 5.2. Przekrój badanych próbek nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$: 1 – podłoże izolacyjne szklano-ceramiczne, 2 – warstwa kompozytu metal-dielektryk, 3 – styki srebrne

W związku z tym, iż układ pomiarowy składał się z dwóch mierników impedancji HIOKI oraz miernika temperatury Agilent w środowisku Visual Basic został napisany komputerowy program sprzęgający i sterujący całym stanowiskiem pomiarowym (rys. 5.3).



Rys. 5.3. Wygląd panelu sterującego programem komputerowym sterującym stanowiskiem pomiarowym [68]

Parametrem inicjującym pomiar była częstotliwość prądu zmiennego nastawiana i zmieniana za pomocą programu komputerowego (można ustawić dowolną wartość częstotliwości z przedziału od 42 Hz do 5 MHz). Przy użyciu tego programu dokonywany jest pomiar temperatury każdorazowo przy zmianie częstotliwości. Oprócz wspomnianej już częstotliwości f i temperatury pomiarowej t_p parametrami mierzonymi są: kąt przesunięcia fazowego Θ , tangens kąta strat $\operatorname{tg} \delta$ oraz pojemność C_p i rezystancja R_p w schemacie zastępczym równoległym. Wyniki pomiarów zmierzonych wartości są zapisywane do pliku o rozszerzeniu *.xls (plik programu Microsoft Excel). Fragment arkusza z danymi przedstawiono w tabeli 5.1.

Tabela 5.1. Fragment arkusza z danymi pomiarowymi (MS Excel)

Lp.	f , Hz	t_p , °C	Θ , stopnie	C_p , F	$\operatorname{tg} \delta$ -	R_p , Ω
1.	5000000	24,214	-78,3	2,69E-10	0,20709	5,72E+02
2.	3981000	24,172	-79,53	2,72E-10	0,18473	7,95E+02
3.	3162000	24,133	-80,04	2,57E-10	0,17561	1,12E+03
4.	2512000	24,102	-80,96	2,51E-10	0,15918	1,59E+03
5.	1995000	24,075	-81,77	2,49E-10	0,14463	2,21E+03
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.
51.	50	23,534	-19,88	1,59E-09	2,76602	7,25E+05

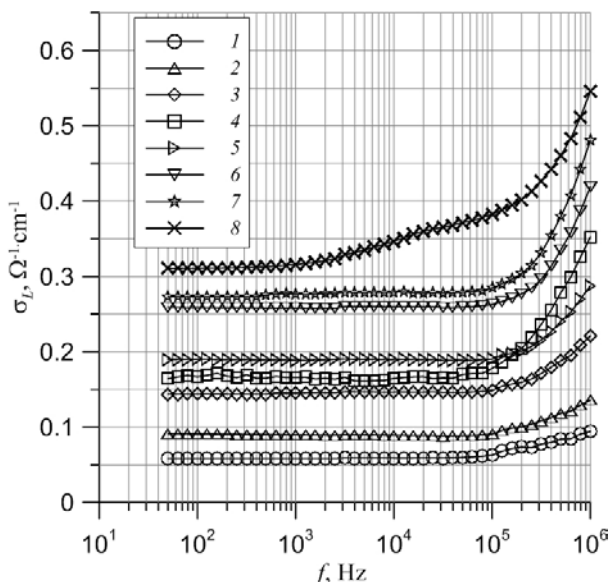
Wykorzystując możliwości programów MS Excel i Grapher wyznaczone zostały przy użyciu znanych zależności kolejne parametry elektryczne takie jak: konduktywność σ , rezystywność ρ , temperatura pomiarowa w Kelwinach T_p , temperatura odwrotna $1000/T_p$ i inne. Każdorazowo po przeprowadzeniu obliczeń wyznaczane były graficzne zależności tych parametrów w funkcji częstotliwości i temperatury oraz tzw. wykresy Arrheniusa. Fragment arkusza z danymi doświadczalnymi oraz obliczonymi przedstawia tabela 5.2.

Tabela 5.2. Fragment arkusza z wynikami doświadczalnymi oraz obliczonymi (MS Excel)

Lp.	f , Hz	t_p , °C	Θ , stopnie	C_p , F	$\operatorname{tg} \delta$ -	R_p , Ω	σ , $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	ρ , Ωcm	T_p , K	$1000/T_p$, K^{-1}	α , -
1.	5000000	4535	-76,18	2,49E-10	0,245	5,20E+02	2,064E-05	484E+04	277,5	3,603149	1,3581
2.	3981000	4565	-77,41	2,53E-10	0,223	7,09E+02	1,515E-05	660E+04	277,6	3,60276	1,4837
3.	3162000	4598	-78,07	2,39E-10	0,211	9,97E+02	1,076E-05	929E+04	277,6	3,602331	1,4837
4.	2512000	4633	-79,08	2,34E-10	0,192	1,40E+03	7,651E-06	1,31E+05	277,6	3,601877	1,3655
5.	1995000	4665	-79,93	2,34E-10	0,177	1,92E+03	5,585E-06	1,79E+05	277,7	3,601462	1,4245
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
51.	50	6282	-39,3	8,43E-10	1,221	2,45E+06	4,379E-09	2,28E+08	279,3	3,58061	0,3434

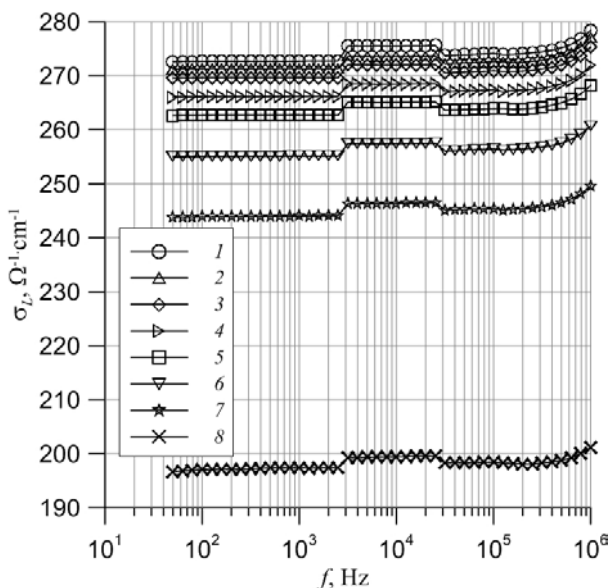
5.2. Właściwości elektryczne nanokompozytów wytworzonych w atmosferze argonu

Na rysunkach 5.4, 5.5 i 5.6 przedstawiono wybrane częstotliwościowe zależności konduktywności nanokompozytów o zawartości fazy metalicznej $x = 31,2$ at.% (rys. 5.4), $x = 64,1$ at.% (rys. 5.5) oraz $x = 100$ at.% (rys. 5.6) zmierzone przy temperaturach od 77 K do 273 K. Jak widać z rysunków 5.5 i 5.6 obserwowane zmiany temperaturowe konduktywności są charakterystyczne dla metali – konduktywność obniża się wraz ze wzrostem temperatury.

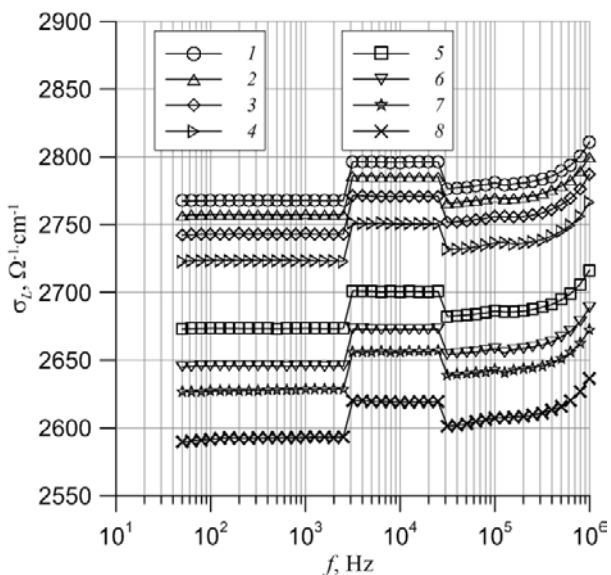


Rys. 5.4. Częstotliwościowe zależności konduktywności σ_L nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ o zawartości fazy metalicznej $x = 31,2$ at.% zaraz po wytworzeniu określone przy temperaturach pomiarowych T_p : 1 – 80 K; 2 – 108 K; 3 – 138 K; 4 – 168 K; 5 – 198 K; 6 – 228 K; 7 – 258 K; 8 – 288 K

Podobne wyniki uzyskano również dla próbki o zawartości fazy metalicznej $x = 53,2$ at.%. Takie zmiany σ są charakterystyczne dla przewodzenia typu metalicznego. Niewielkie skoki konduktywności przy częstotliwościach ok. $3 \cdot 10^3$ Hz i $3 \cdot 10^4$ Hz widoczne na rysunkach 5.5 i 5.6 związane są ze zmianami zakresów miernika. W próbce o zawartości fazy metalicznej $x_1 = 31,2$ at.% (rys. 5.4) zmiany konduktywności mają przeciwny kierunek, to znaczy zachodzi jej wzrost wraz ze wzrostem temperatury i występuje przewodzenie typu „dielektrycznego”.

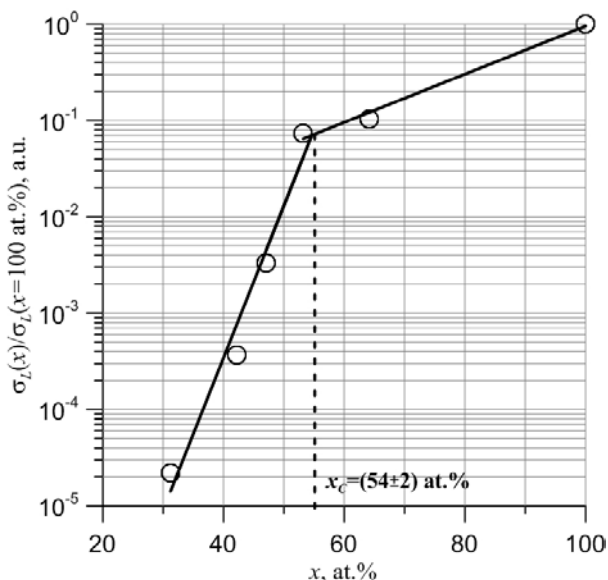


Rys. 5.5. Częstotliwościowe zależności konduktywności σ_L nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ o zawartości fazy metalicznej $x = 64,1$ at.% zaraz po wytworzeniu określone przy temperaturach pomiarowych T_p : 1 – 80 K; 2 – 108 K; 3 – 138 K; 4 – 168 K; 5 – 198 K; 6 – 228 K; 7 – 258 K; 8 – 288 K



Rys. 5.6. Częstotliwościowe zależności konduktywności σ_L nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ o zawartości fazy metalicznej $x = 100$ at.% zaraz po wytworzeniu określone przy temperaturach pomiarowych T_p : 1 – 80 K; 2 – 108 K; 3 – 138 K; 4 – 168 K; 5 – 198 K; 6 – 228 K; 7 – 258 K; 8 – 288 K

Próbki o zawartościach $x = 42,2$ at.% oraz $x = 47,0$ at.% również wykazują temperaturowe zależności rezystywności typu dielektrycznego – ich konduktywność wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono zależność konduktywności σ_L przy częstotliwości 100 Hz i temperaturze LNT w funkcji zawartości fazy metalicznej x , która została przedstawiona na rysunku 5.7 w postaci $\frac{\sigma_L(x)}{\sigma_L(x=100 \text{ at.}\%)}$.



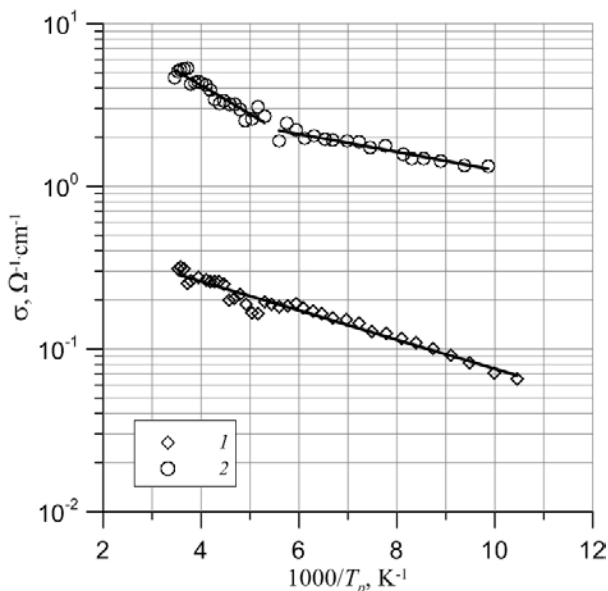
Rys. 5.7. Zależność konduktywności σ_L od zawartości fazy metalicznej x dla temperatury pomiarowej LNT przy częstotliwości pomiarowej 100 Hz [75]

Jak widać z rysunku 5.7, cały zbadany zakres zawartości x należy podzielić na dwa obszary, dla których przebiegi $\sigma(x)$ różnią się w sposób zasadniczy. W obszarze niskich zawartości x występują niższe wartości konduktywności, jej zmiany wraz ze wzrostem x są bardzo gwałtowne a zmierzone temperaturowe zależności konduktywności są typu dielektrycznego. Przy koncentracjach $x \geq 54$ at.% przebieg zależności $\sigma(x)$ jest znacznie łagodniejszy a temperaturowe zależności konduktywności są charakterystyczne dla metali. Na rysunku 5.7 liniami ciągłymi przedstawiono aproksymację przebiegów dla obszarów niskich i wysokich zawartości x . Przecięcie tych linii, to znaczy przejście od jednego typu zależności do drugiego występuje przy $x \approx 54$ at.%. W klasycznej teorii perkolacji należy przyjąć tę wartość za próg perkolacji $x_c \approx (54 \pm 2)$ at.%. Po przekroczeniu wartości x_c zachodzi zmiana mechanizmu przewodzenia z dielektrycznego ze stosunkowo silną zależnością temperaturową konduktywności σ (patrz rys. 5.4) na metaliczny (patrz rys. 5.5 i 5.6).

Takie przejście można wytłumaczyć w sposób następujący. W metalicznych nanocząsteczkach jest skończona liczba stanów w paśmie przewodzenia rzędu liczby atomów w cząsteczce. Odległość między sąsiednimi stanami ΔE wynosi, w zależności od wymiaru cząsteczki, od ok. 10 meV dla cząsteczki o średnicy $D = 3$ nm, ok. 1 meV dla średnicy $D = 6$ nm oraz ok. 50 μeV dla $D = 10$ nm. W słabym polu elektrycznym klasyczne pasmowe przewodzenie prądu w takich cząsteczkach nie powinno występować. Jak zaznacza Y. Imry [58, 156] dla niskowymiarowych (nanowymiarowych) systemów przy stosunkowo niskich temperaturach powinna występować zależność typu dielektrycznego z $\frac{d\sigma}{dT_p} > 0$.

W makroskopowych systemach metalicznych występuje zależność $\frac{d\sigma}{dT_p} < 0$.

Analizując rysunki 5.4 i 5.7, na których przedstawiono zależności $\sigma_L(f)$ oraz $\sigma_L(x)$ dla $T_p = 77$ K, należy uznać, że nanostruktury metal-dielektryk $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ przy $x < 54$ at.% wykazują właściwości dielektryczne.



Rys. 5.8. Zależność konduktywności od temperatury odwrotnej dla zawartości fazy metalicznej x : 1 – 31,2 at.%; 2 – 42,2 at.%. Częstotliwość pomiarowa 100 Hz [75]

Na rysunku 5.8 przedstawiono zależność konduktywności zmierzonej przy częstotliwości 100 Hz od temperatury odwrotnej dla próbek o zawartości $x = 31,2$ at.% oraz 42,2 at.%. W próbkach tych występuje przewodzenie typu

dielektrycznego $\frac{d\sigma}{dT_p} > 0$. Energia aktywacji konduktywności obliczona

z przebiegów przedstawionych na rysunku 5.8 wynosi ok. (0,01 – 0,03) eV. Biorąc pod uwagę liniową zależność konduktywności od temperatury odwrotnej (rys. 5.8) należy przyjąć, że przenoszenie ładunków po stronie dielektrycznej ($x < x_C$) odbywa się na drodze skokowej wymiany pomiędzy stanami sąsiednich nanocząsteczek lokalizowanymi w pobliżu poziomu Fermiego. Łatwo to zrozumieć, biorąc pod uwagę, że cząsteczki fazy metalicznej rozdzielone są warstwą materiału izolacyjnego, a podczas przepływu prądu nośniki muszą pokonywać bariery izolacyjne oddzielające od siebie nanocząsteczki fazy metalicznej. W tym przypadku konduktywność można opisać wzorem (patrz [92]):

$$\sigma \sim \exp\left(-2 \cdot \alpha_H \cdot d - \frac{\Delta E}{kT}\right), \quad (5.1)$$

gdzie: d – średnia odległość na którą przeskakuje elektron, α_H – stała określająca szybkość spadku funkcji falowej elektronu podawaną wzorem $\exp(-2 \cdot \alpha_H \cdot d)$.

Ponieważ na rysunku 5.7 przedstawiono dane dla $T_p = \text{const} = 77 \text{ K}$, powyższy wzór można przedstawić w postaci:

$$\sigma \sim \exp(-2 \cdot \alpha_H \cdot d). \quad (5.2)$$

W celu wyznaczenia wartości α_H na podstawie wzoru (5.2) należy obliczyć średnią odległość d , na którą przeskakuje elektron. Odległość d jest funkcją zawartości fazy metalicznej x i średnicy nanocząsteczek D .

Z badań metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej wynika, że wymiary średnicy nanocząsteczek fazy metalicznej x znajdują się w zakresie od 3 nm do 10 nm, a ich kształt zbliżony jest do kulistego [69, 108]. Przestrzeń pomiędzy nimi wypełnia faza dielektryczna. W celu obliczenia odległości pomiędzy nanocząsteczkami zakładamy, że mają one kształt kul o średnicy D i są rozmieszczone w przestrzeni dielektryka w sposób losowy. Przy zawartości fazy metalicznej x i zawartości atomów metali w jednostce objętości $N_M = 8,5 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [14] liczba atomów metalu w objętości x wynosi $N_M \cdot x$. Zawartość cząsteczek Al_2O_3 w nanokompozycie, przypadających na $N_M \cdot x$ atomów metalu wynosi $N_M \cdot (1-x)$. Ponieważ w jednostce objętości fazy Al_2O_3 znajduje się $N_D = 2,34 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ cząsteczek Al_2O_3 [14], objętość fazy dielektrycznej wynosi:

$$V_D = \frac{N_M}{N_D}(1-x), \quad (5.3)$$

a całkowita objętość nanokompozytu wyrażona jest wzorem:

$$V_N = x + V_D = x + \frac{N_M}{N_D}(1-x). \quad (5.4)$$

Objętość fazy metalicznej w jednostce objętości cm^3 wynosi:

$$V_M = \frac{x}{V_N} = \frac{x}{x + \frac{N_M}{N_D}(1-x)}. \quad (5.5)$$

Liczba nanocząsteczek o średnicy D i objętości $V_n = \frac{\pi}{6} \cdot D^3$ w jednostce objętości nanokompozytu wynosi:

$$n_N = \frac{V_M}{V_n} = \frac{6x}{\pi \cdot D^3 \left[x + \frac{N_M}{N_D}(1-x) \right]}. \quad (5.6)$$

Średnia odległość pomiędzy środkami nanocząsteczek o kształcie kul rozmieszczonych losowo wynosi:

$$r \approx \frac{1}{\sqrt[3]{n_N}} = D \cdot \sqrt[3]{\frac{\pi \left[x + \frac{N_M}{N_D}(1-x) \right]}{6x}}. \quad (5.7)$$

Najkrótsza droga przeskoku, którą pokonuje elektron przy tunelowaniu jest równa grubości dielektryka rozdzielającego dwie sąsiednie kulki.

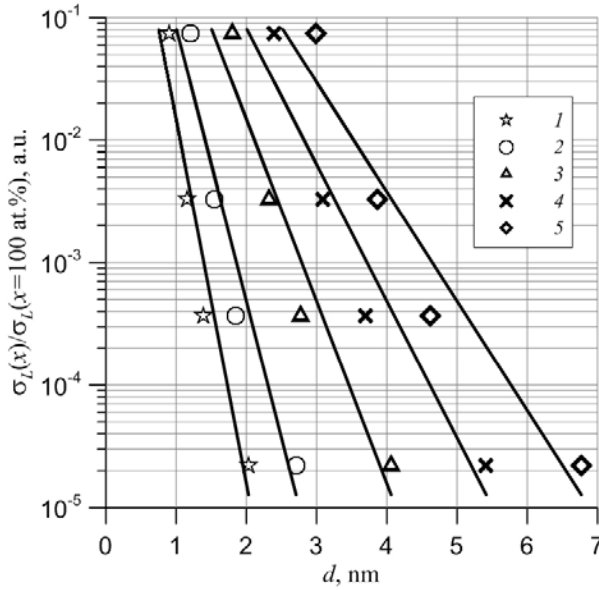
Minimalna grubość warstwy dielektrycznej d pomiędzy sąsiednimi nanocząsteczkami rozmieszczonymi na odległości r wynosi:

$$d = r - D = D \cdot \left[\sqrt[3]{\frac{\pi \left[x + \frac{N_M}{N_D}(1-x) \right]}{6x}} - 1 \right]. \quad (5.8)$$

Dla zbadanych przez nas nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ o zawartości x z przedziału od 31,2 at.% do 53,2 at.%, to znaczy po stronie „dielektrycznej”, na podstawie powyższego wzoru (5.8) obliczone zostały wartości d dla różnych średnic nanocząsteczek D z przedziału 3 nm - 10 nm, odpowiadających wymiarom określonym metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 5.3.

Tabela 5.3. Średnie drogi przeskoku elektronu d dla nanocząsteczek o średnicy D dla różnych zawartości fazy metalicznej x dla próbek beztlenowych

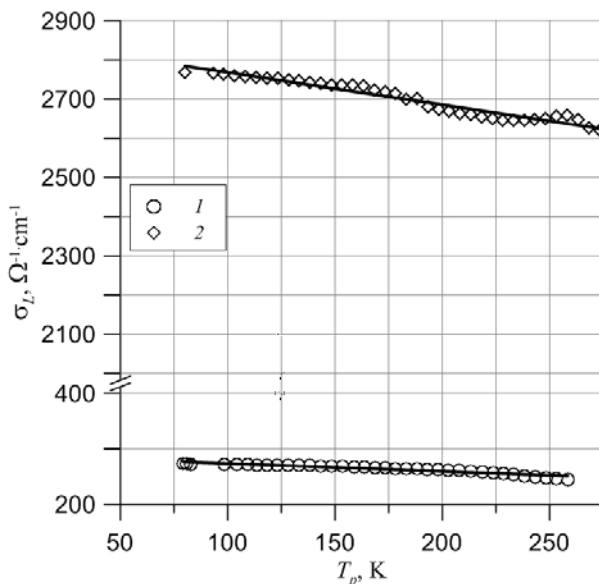
x , at. %	d , nm				
	$D = 3$ nm	$D = 4$ nm	$D = 6$ nm	$D = 8$ nm	$D = 10$ nm
31,2	2,03	2,71	4,06	5,42	6,77
42,2	1,39	1,85	2,77	3,70	4,62
47,0	0,90	1,55	2,32	3,09	3,87
53,2	0,50	1,20	1,80	2,40	3,00



Rys 5.9. Zależności konduktywności względnej $\frac{\sigma_L(x)}{\sigma_L(x=100 \text{ at.}\%)}$ zmierzone przy częstotliwości $f = 100$ Hz w temperaturze $T_p = 77$ K dla próbek beztlenowych od średniej drogi przeskoku d . Średnice nanocząsteczek D : 1 – 3 nm; 2 – 4 nm; 3 – 6 nm; 4 – 8 nm; 5 – 10 nm

Na rysunku 5.9 przedstawiono zależność konduktywności po stronie „dielektrycznej” to znaczy przy $x < x_C$, zmierzonej przy $T = 77$ K od wartości odległości przeskoku elektronu d , dla różnych zawartości fazy metalicznej x (tabela 5.3). Jak widać z rysunku 5.9, zależność $\sigma(d)$ można aproksymować funkcją (5.2). Z przedstawionych na rysunku 5.9 danych wynika, że wartość α_H dla wartości średnicy nanocząsteczek z zakresu od 3 nm do 10 nm wynosi $\alpha_H \approx (1,65 \pm 0,3) \text{ nm}^{-1}$. Zakładając, że promień lokalizacji elektronów zlokalizowanych na granicy fazy metalicznej i dielektrycznej r_H wynosi około α_H^{-1} , uzyskamy $r_H \approx (0,61 \pm 0,23) \text{ nm}$.

O niewątpliwie skokowym mechanizmie przenoszenia ładunków poniżej progu perkolacji $x_C \approx 54$ at.% świadczą również zaobserwowane przez nas zależności częstotliwościowe konduktywności (rys. 5.4). Jak wiadomo [92, 149, 151-153], nieliniowy wzrost konduktywności wraz ze wzrostem częstotliwości występuje jedynie w przypadku przewodzenia skokowego. W przypadku przewodzenia pasmowego zależność $\sigma(f) \approx \text{const}$.



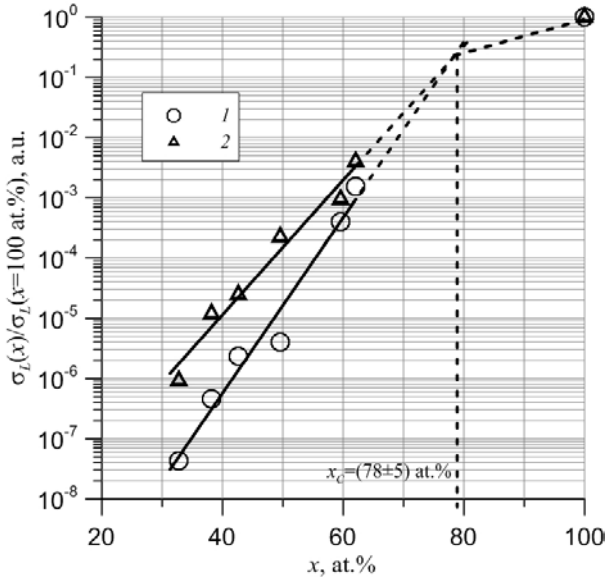
Rys. 5.10. Zależność konduktywności od temperatury dla zawartości fazy metalicznej x : 1 – 64,1 at.%; 2 – 100 at.%. Częstotliwość pomiarowa 100 Hz

Na rysunku 5.10 przedstawiono temperaturowe zależności konduktywności dla $x > x_C$ to znaczy po stronie przewodzenia typu metalicznego. Jak widać z tego rysunku, wzrost zawartości fazy metalicznej z $x = 64,1$ at.% do 100 at.% powoduje wzrost konduktywności o ok. 10 razy. Na podstawie danych doświadczalnych $R_p(T_p)$ obliczono temperaturowe współczynniki rezystywności, które wynoszą $4,0 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ dla $x = 64,1$ at.% oraz $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ dla $x = 100$ at.%. Wartości te są wartościami typowymi dla metali [16].

5.3. Właściwości elektryczne nanokompozytów wytworzonych w atmosferze argonu i tlenu

Na rysunku 5.11 przedstawiono wartości doświadczalne $\sigma(x)$ dla nanokompozytów wytworzonych rozpylaniem wiązką argonu i tlenu zmierzone w temperaturach 77 K i 273 K dla częstotliwości pomiarowej $f = 100$ Hz. Aproksymację wyników doświadczalnych uzyskano za pomocą formuły:

$$\sigma \sim a \exp(-b \cdot x). \quad (5.9)$$



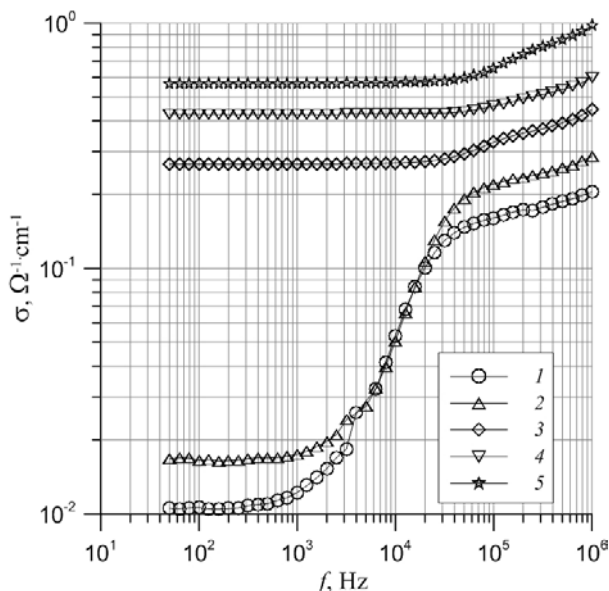
Rys. 5.11. Zależności konduktywności względnej $\frac{\sigma_L(x)}{\sigma_L(x=100 \text{ at.}\%)}$ zmierzone przy częstotliwości $f = 100 \text{ Hz}$ w temperaturach T_p : 1 – 77 K; 2 – 273 K

Jak widać z rysunku 5.11, w zbadanym obszarze koncentracji $30 \text{ at.}\% < x < 65 \text{ at.}\%$ występuje przewodzenie typu dielektrycznego z $\frac{d\sigma}{dT_p} > 0$.

Ekstrapolacje linii prostych w obszar większych koncentracji pokazują, że zanik zależności $\frac{d\sigma}{dT_p} > 0$ i przejście do przewodnictwa typu metalicznego powinno

nastąpić przy $x_c \approx (78 \pm 5) \text{ at.}\%$. Daną wartość możemy przyjąć za próg perkolacji w nanokompozytach wytworzonych rozpylaniem kombinowaną wiązką jonów $\text{Ar}^+ \text{-O}_2^-$. Wartość progu perkolacji dla nanomateriałów o podobnym składzie wytwarzanych rozpylaniem jonami czystego Ar^+ jest znacznie mniejsza i wynosi $(54 \pm 2) \text{ at.}\%$. Jest to związane z tym, że podczas rozpylania wiązką kombinowaną jonów $\text{Ar}^+ \text{-O}_2^-$ nanokompozyt zawiera, jak ustalono w rozdziale 2.2, o około 11 at.% tlenu powyżej składu stechiometrycznego matrycy Al_2O_3 . Zakładając, że nadmiar tlenu powoduje utlenianie powierzchni nanocząsteczek fazy metalicznej oraz biorąc pod uwagę, że ich średnice mieszczą się w granicach $3 \text{ nm} \leq D \leq 10 \text{ nm}$ [69, 155], grubość

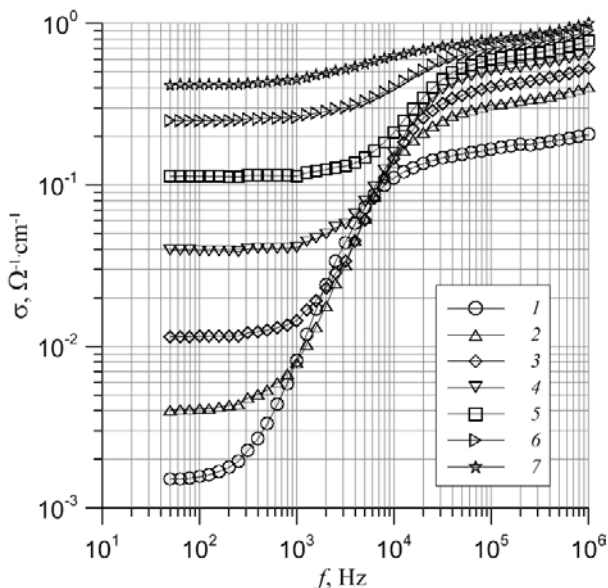
warstwy tlenków wynosi około (0,2 – 0,3) nm. Oznacza to, że w przypadku kombinowanej wiązki $\text{Ar}^+ \text{-O}_2^-$ obecność warstwy tlenków na powierzchni cząsteczek fazy metalicznej dodatkowo izoluje ich miejsce styczności i przesuwa próg perkolacji w obszar większych x w porównaniu z materiałem wytworzonym wiązką czystego Ar^+ .



Rys. 5.12. Częstotliwościowe zależności konduktywności σ nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{49,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50,5}$ zaraz po wytworzeniu dla temperatur pomiarowych T_p : 1 – 77 K; 2 – 108 K; 3 – 138 K; 4 – 178 K; 5 – 273 K

Na rysunku 5.12 przedstawiono wybrane zależności częstotliwościowe $\sigma(f)$, zmierzone w temperaturach od LNT do RT bezpośrednio po wytworzeniu nanostruktury o zawartości fazy metalicznej $x = 49,5$ at.%. Jak widać z rysunku 5.12, przebiegi $\sigma(f)$ w obszarze niskich ($f_L \leq 1$ kHz) oraz wysokich ($f_H > 50$ kHz) częstotliwości praktycznie nie zależą od f to znaczy $\sigma(f) \approx \text{const}$. W obszarze częstotliwości pośrednich występuje wzrost $\sigma(f)$ wraz ze wzrostem częstotliwości.

Wyrzeczanie znacznie rozszerza zakres częstotliwościowych zmian konduktywności $\sigma(f)$ (porównaj rys. 5.12 i rys. 5.13). W związku z powyższym w dalszej części pracy analizowane będą próbki poddane wygrzewaniu.



Rys. 5.13. Częstotliwościowe zależności konduktywności σ nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{49.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50.5}$ poddanego wygrzewaniu w temperaturze $T_a = 548 \text{ K}$ dla temperatur pomiarowych T_p : 1 – 77 K; 2 – 128 K; 3 – 158 K; 4 – 188 K; 5 – 218 K; 6 – 248 K; 7 – 273 K

Ze względu na to, że studnie potencjału w nanokompozycie są nanocząsteczkami fazy metalicznej, należy zakładać, że skoki elektronów zachodzą jedynie pomiędzy najbliższymi sąsiadami. Skoki ze zmienną długością w tym materiale nie są możliwe ze względu na to, że cząsteczki fazy metalicznej nie są przezroczyste dla elektronów. Elektron, który wyskoczył z nanocząsteczki nie może przelecieć przez drugą nie zatrzymując się w niej. W tym przypadku konduktywność można opisać, w ślad za Mottem [92], formułą:

$$\sigma \sim \exp\left(-2 \cdot \alpha_H \cdot d - \frac{\Delta E}{k \cdot T}\right), \quad (5.10)$$

gdzie: α_H – stała określająca szybkość spadku funkcji falowej elektronu podawaną wzorem $\exp(-2 \cdot \alpha_H \cdot d)$; d – średnia droga przeskoku elektronu; ΔE – energia aktywacji.

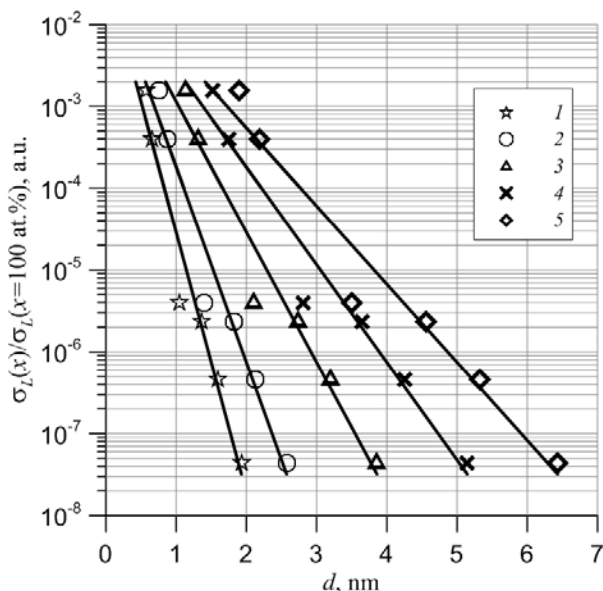
W tabeli 5.4 znajdują się obliczone na podstawie wzoru (5.8) wartości d dla losowo rozmieszczonych w nanokompozycie cząsteczek o średnicach 3 nm, 4 nm, 6 nm, 8 nm oraz 10 nm dla wartości x zbadanych próbek.

Jak wynika ze wzoru (5.10) dla temperatury pomiarowej $T_p = \text{const}$:

$$\log \sigma = C - 2 \cdot \alpha_H \cdot d. \quad (5.11)$$

Tabela 5.4. Średnie drogi przeskoku elektronu d dla nanocząsteczek o średnicy D dla różnych zawartości fazy metalicznej x dla próbek tlenowych

x , at. %	d , nm				
	$D = 3$ nm	$D = 4$ nm	$D = 6$ nm	$D = 8$ nm	$D = 10$ nm
32,7	1,93	2,57	3,86	5,14	6,43
38,2	1,60	2,13	3,19	4,26	5,32
42,6	1,37	1,82	2,73	3,65	4,56
49,5	1,05	1,40	2,10	2,80	3,50
59,6	0,66	0,88	1,31	1,75	2,19
62,1	0,57	0,76	1,14	1,52	1,90

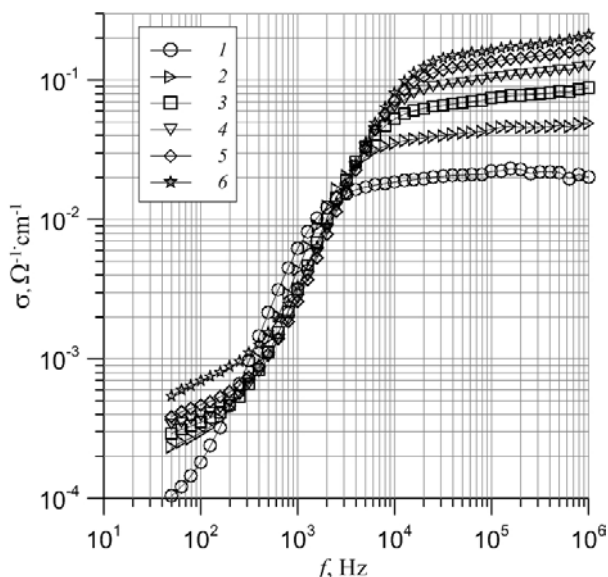


Rys. 5.14. Zależności konduktywności względnej $\frac{\sigma_L(x)}{\sigma_L(x=100 \text{ at.}\%)}$ zmierzone przy częstotliwości $f = 100$ Hz w temperaturze $T_p = 77$ K dla próbek tlenowych od średniej drogi przeskoku d . Średnice nanocząsteczek D : 1 – 3 nm; 2 – 4 nm; 3 – 6 nm; 4 – 8 nm; 5 – 10 nm

Na rysunku 5.14 przedstawiono wartości konduktywności $\sigma_L(x)$ zmierzonych w obszarze niskich częstotliwości (100 Hz) przy temperaturze LNT w funkcji średniej drogi przeskoku d , przedstawionej w tabeli 5.4. Jak widać z rysunku 5.14 przebiegi $\log\sigma(d)$ są liniami prostymi, z nachylenia których oszacowano wartość $\alpha_H \approx (1,76 \pm 0,4) \text{ nm}^{-1}$. Zakładając, że promień lokalizacji elektronu r_H jest zbliżony do α_H^{-1} uzyskamy $r_H \approx (0,57 \pm 0,2) \text{ nm}$. Porównując wartości r_H dla nanokompozytu wytworzonego wiązką czystego argonu (rozdział 5.2) – $(0,61 \pm 0,23) \text{ nm}$ oraz wiązką argonu i tlenu $(0,57 \pm 0,2) \text{ nm}$ można zauważyć, że warstwa tlenków metali na powierzchni nanocząsteczek praktycznie nie zmienia promienia lokalizacji elektronów. Jest to związane,

prawdopodobnie z tym, że skaczące elektrony zlokalizowane są na poziomach w pobliżu poziomu Fermiego w nanocząsteczce fazy metalicznej.

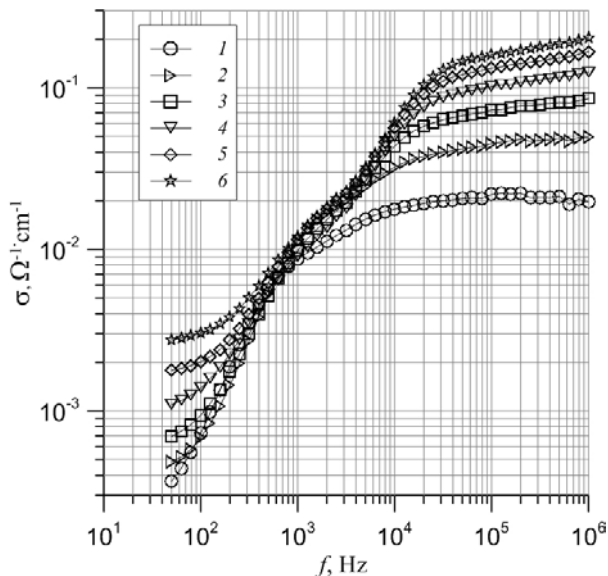
Warstwa tlenków na jej powierzchni jedynie dodatkowo izoluje cząsteczki, podwyższając próg perkolacji.



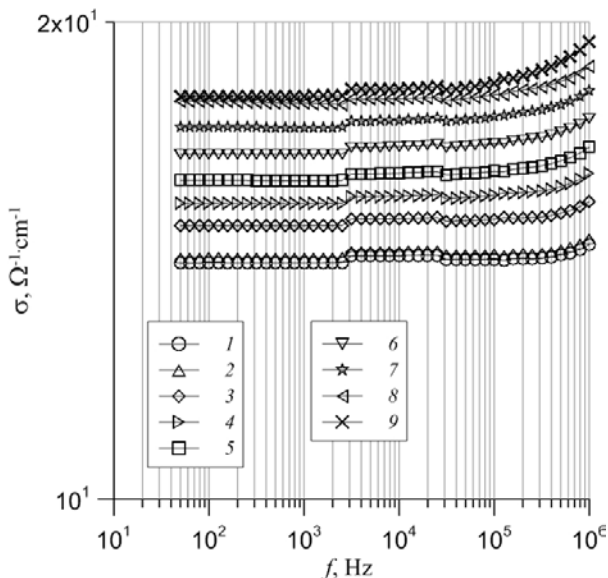
Rys. 5.15. Częstotliwościowe zależności konduktywności σ nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ poddanego wygrzewaniu w temperaturze $T_a = 448 \text{ K}$ dla temperatur pomiarowych T_p : 1 – 103 K; 2 – 138 K; 3 – 178 K; 4 – 218 K; 5 – 258 K; 6 – 293 K

Na rysunkach 5.15 i 5.16 przedstawiono częstotliwościowe zależności konduktywności dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ o zawartości fazy metalicznej $x = 42,6 \text{ at.}\%$ poddanego wygrzewaniu w temperaturach $T_a = 448 \text{ K}$ oraz 523 K .

W nanokompozytach o stosunkowo niskich zawartościach fazy metalicznej x (np. $42,6 \text{ at.}\%$) po wygrzewaniu w temperaturach $T_a = 523 \text{ K}$ i wyższych na wykresach $\sigma(f)$ widoczne są dwa przedziały (rys. 5.16), w których obserwowany jest wzrost konduktywności. Może to być związane, prawdopodobnie z tym, że pod wpływem temperatury wygrzewania zachodzi dodatkowe utlenianie powierzchni fazy metalicznej, a szybkość tego procesu oraz grubość warstwy tlenków zależy od średnicy cząstek. W związku z powyższym w nanokompozycie powstają dwa rodzaje cząstek różniących się szerokością bariery potencjału (grubością warstwy tlenków metali).



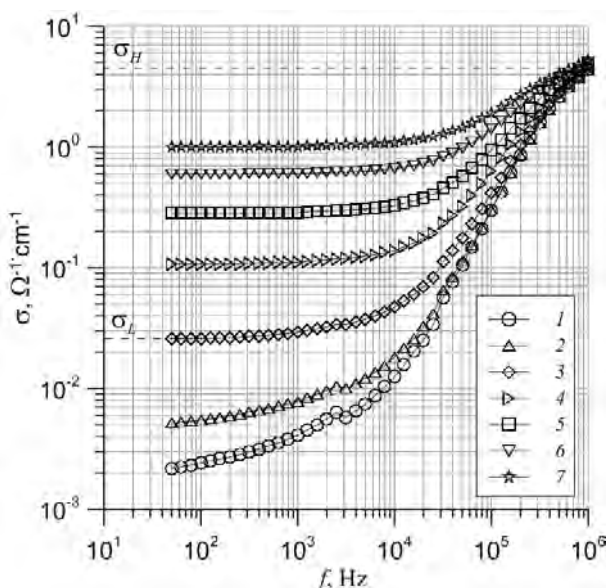
Rys. 5.16. Częstotliwościowe zależności konduktywności σ nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ poddanego wygrzewaniu w temperaturze $T_a = 523 \text{ K}$ dla temperatur pomiarowych T_p : 1 – 103 K; 2 – 138 K; 3 – 178 K; 4 – 218 K; 5 – 258 K; 6 – 293 K



Rys. 5.17. Częstotliwościowe zależności konduktywności σ nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{62,1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{37,9}$ poddanego wygrzewaniu w temperaturze $T_a = 673 \text{ K}$ dla temperatur pomiarowych T_p : 1 – 77 K; 2 – 93 K; 3 – 113 K; 4 – 133 K; 5 – 153 K; 6 – 173 K; 7 – 193 K; 8 – 223 K; 9 – 273 K

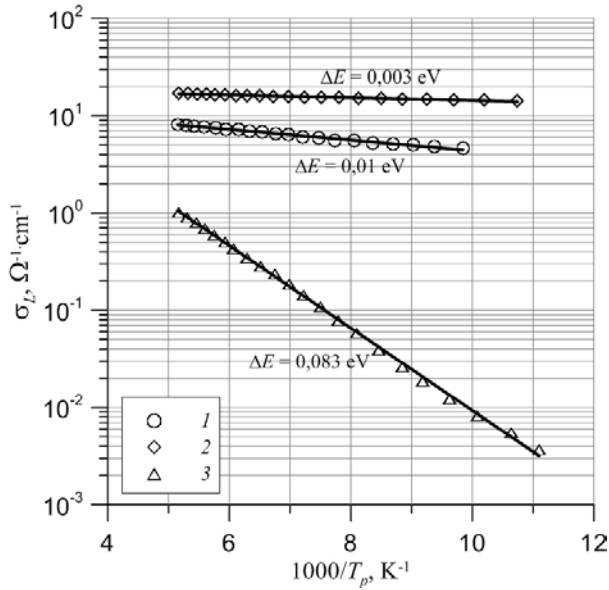
Na rysunkach 5.17 i 5.18 przedstawiono, jako przykładowe, częstotliwościowe zależności konduktywności dla wybranych temperatur pomiarowych T_p nanokompozytu wytworzonego rozpylaniem jonami $\text{Ar}^+ \text{-O}_2^-$ o największej ze zbadanych zawartości fazy metalicznej $x = 62,1$ at.% $(\text{FeCoZr})_{62,1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{37,9}$ wygrzanego w temperaturze 673 K (rys. 5.17) oraz w temperaturze 723 K (rys. 5.18).

Jak widać z rysunku 5.17 do temperatur wygrzewania 673 K konduktywność σ prawie nie zależy od częstotliwości. W tym zakresie temperatur wygrzewania występuje również bardzo słaba temperaturowa zależność konduktywności z energiami aktywacji ok. 0,01 eV i mniejszymi (rys. 5.19).

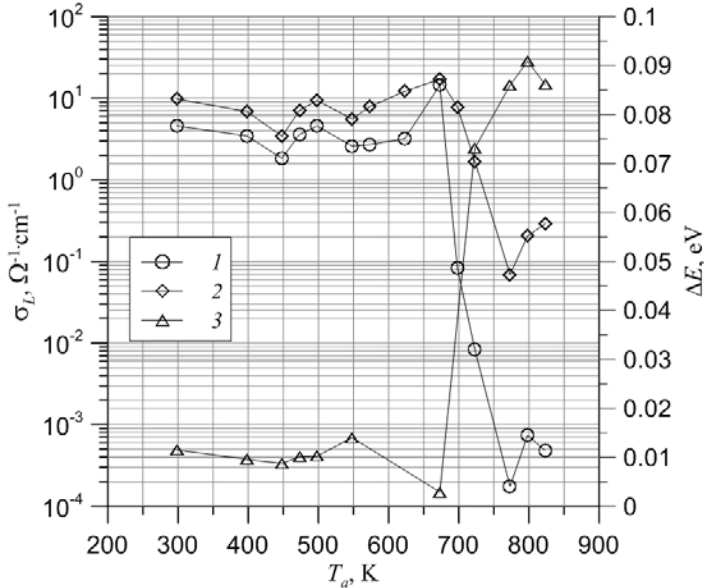


Rys. 5.18. Częstotliwościowe zależności konduktywności σ nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{62,1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{37,9}$ poddanego wygrzewaniu w temperaturze $T_a = 723$ K dla temperatur pomiarowych T_p : 1 – 77 K; 2 – 93 K; 3 – 113 K; 4 – 133 K; 5 – 153 K; 6 – 173 K; 7 – 193 K

Przy wygrzewaniu w temperaturach 698 K i wyższych następuje bardzo istotna zmiana przebiegów częstotliwościowych konduktywności, zwłaszcza przy niskich temperaturach pomiarowych (rys. 5.18). Obserwowana jest silna zależność częstotliwościowa występująca w zakresie częstotliwości od ok. $5 \cdot 10^3$ Hz do ok. $5 \cdot 10^5$ Hz. W obszarach częstotliwości $f_L \leq 5 \cdot 10^3$ Hz oraz $f_H \geq 5 \cdot 10^5$ Hz konduktywność prawie nie zależy od częstotliwości. Takie wygrzewanie powoduje w obszarze niskich częstotliwości i temperatur obniżenie konduktywności o kilka rzędów (rys. 5.18 i 5.20) oraz wzrost energii aktywacji termicznej z ok. 0,003 eV do ok. 0,08 eV (rys. 5.19 i 5.20).



Rys. 5.19. Temperaturowe zależności konduktywności σ_L nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{62,1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{37,9}$ zmierzone dla $f = 100$ Hz próbek: 1 – niewygrzanej, 2 – wygrzanej w temperaturze $T_a = 673$ K, 3 – wygrzanej w temperaturze $T_a = 723$ K. Linie proste ciągłe – aproksymacja

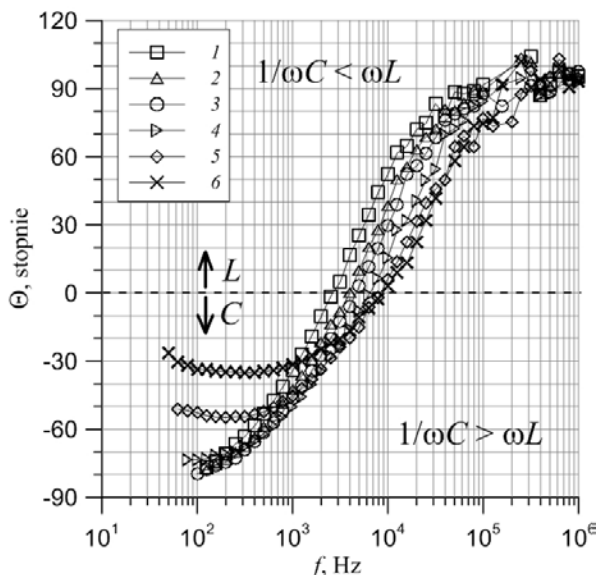


Rys. 5.20. Zależności konduktywności σ_L i energii aktywacji konduktywności ΔE od temperatury wygrzewania T_a dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{62,1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{37,9}$ zmierzone przy częstotliwości 100 Hz w temperaturach pomiarowych T_p : 1 – 98 K, 2 – 248 K. Energia aktywacji konduktywności ΔE – 3

Przy wygrzewaniu w temperaturach 698 K i wyższych w nanokompozycie $(\text{FeCoZr})_{62,1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{37,9}$ zachodzą zmiany strukturalne, na skutek których nasila się skokowe przenoszenie ładunków. Wygrzewanie w temperaturach 698 K i wyższych powoduje, że atmosferyczny tlen dyfunduje do granic fazy metalicznej i dodatkowo utlenia powierzchnię ziaren. W taki sposób rozszerza się warstwa tlenków o rezystancji wielokrotnie wyższej niż styczość metaliczna, co przejawia się w obniżeniu σ_L . Powstanie warstwy tlenków na powierzchni zwiększa wysokość bariery potencjałów, co doprowadza do wzrostu energii aktywacji ΔE .

5.4. Właściwości typu indukcyjnego tlenowych nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$

W materiałach o zawartości fazy metalicznej x od 38,2 at.% do 49,5 at.% wytworzonych rozpylaniem kombinowaną wiązką jonów $\text{Ar}^+ - \text{O}_2^-$ i wygrzewanych w temperaturach powyżej 373 K w ciągu 15 minut zaobserwowano, że kąt przesunięcia fazowego w obszarze niskich częstotliwości ma wartość ujemną $-90^\circ < \Theta < 0^\circ$. W obszarze częstotliwości wysokich kąt przesunięcia fazowego Θ staje się dodatni $0^\circ < \Theta < +90^\circ$.



Rys. 5.21. Zależności kąta przesunięcia fazowego Θ od częstotliwości f dla próbki $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ z $x = 38,2$ at.% wygrzanej w temperaturze $T_a = 823$ K. Temperatury pomiarowe T_p : 1 – 133 K; 2 – 153 K; 3 – 178 K; 4 – 218 K; 5 – 258 K; 6 – 293 K

Analiza przebiegów $\Theta(f)$, przedstawionych na rysunku 5.21 wykazała, że podobne zmiany kąta przesunięcia fazowego Θ z częstotliwością występują w konwencjonalnych obwodach z szeregowo połączonymi dyskretnymi elementami RLC , a mianowicie, w obszarach niskich częstotliwości dla takich obwodów $-90^\circ < \Theta_L < 0^\circ$, w obszarze wysokich częstotliwości $0^\circ < \Theta_H < +90^\circ$ a przy częstotliwości rezonansowej

$$f_R = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (5.12)$$

kąt przesunięcia fazowego $\Theta_R = 0^\circ$.

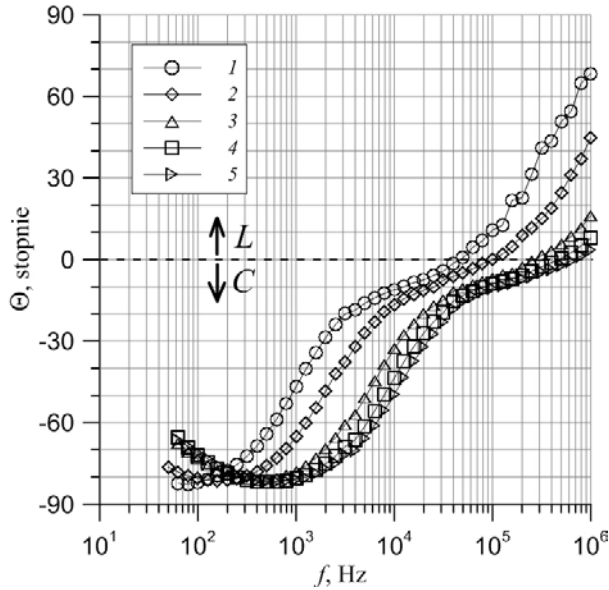
Wydaje się, że podobieństwo przebiegów $\Theta(f)$, zarejestrowanych podczas badań dla materiałów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytwarzanych rozpylaniem wiązką jonów $\text{Ar}^+ - \text{O}_2^-$ oraz szeregowego obwodu RLC jest jedynie jakościowe. W zbadanych przez nas przypadkach występuje wiele cech, które różnią warstwy nanokompozytów oraz obwód szeregowy RLC .

Pierwsza i najbardziej istotna różnica polega na tym, że warstwa nanomateriału nie posiada uzwojeń, charakterystycznych dla tradycyjnej indukcyjności L .

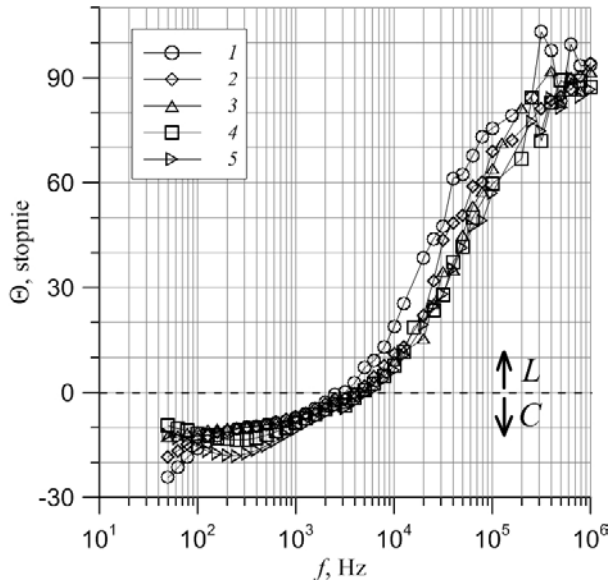
Po drugie, jak wynika z rysunków 5.21, 5.22 i 5.23, w obszarze niskich częstotliwości widać wyraźne minimum $\Theta(f)$, czego nie powinno być w przypadku obwodu LC .

Po trzecie w niektórych przypadkach wzrost temperatury pomiarowej (rys. 5.24) całkowicie eliminuje przesunięcie fazowe typu indukcyjnego z $\Theta > 0^\circ$, zastępując je przesunięciem fazowym typu pojemnościowego z $-90^\circ < \Theta_L < 0^\circ$.

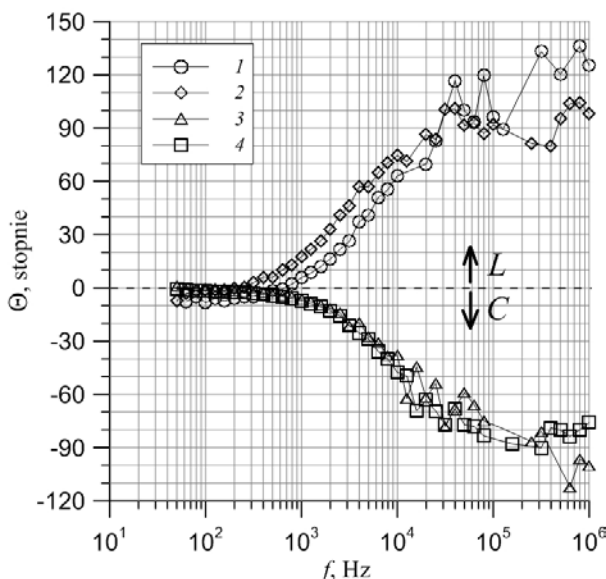
Po czwarte częstotliwość rezonansowa f_R zmienia się wraz z temperaturą pomiarową T_p (rys. 5.22) co oznacza, że jeden lub obydwa „elementy” obwodu L oraz C (wzór (5.12)) zmieniają wraz z temperaturą swoje wartości. Ponieważ f_R wzrasta wraz z temperaturą, to, jak wynika ze wzoru (5.12) indukcyjność lub pojemność lub jedna i druga powinny obniżyć swoje wartości wraz ze wzrostem temperatury pomiarowej T_p .



Rys. 5.22. Zależności kąta przesunięcia fazowego Θ od częstotliwości f dla próbki $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ z $x = 42,6$ at.% wygrzanej w temperaturze $T_a = 448$ K. Temperatury pomiarowe T_p : 1 – 77 K; 2 – 123 K; 3 – 173 K; 4 – 233 K; 5 – 273 K



Rys. 5.23. Zależności kąta przesunięcia fazowego Θ od częstotliwości f dla próbki $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ z $x = 49,5$ at.% wygrzanej w temperaturze $T_a = 848$ K. Temperatury pomiarowe T_p : 1 – 93 K; 2 – 158 K; 3 – 203 K; 4 – 233 K; 5 – 243 K



Rys. 5.24. Zależności kąta przesunięcia fazowego Θ od częstotliwości f dla próbki $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ z $x = 49,5$ at.% wygrzanej w temperaturze $T_a = 873$ K. Temperatury pomiarowe T_p : 1 – 233 K; 2 – 248 K; 3 – 328 K; 4 – 368 K

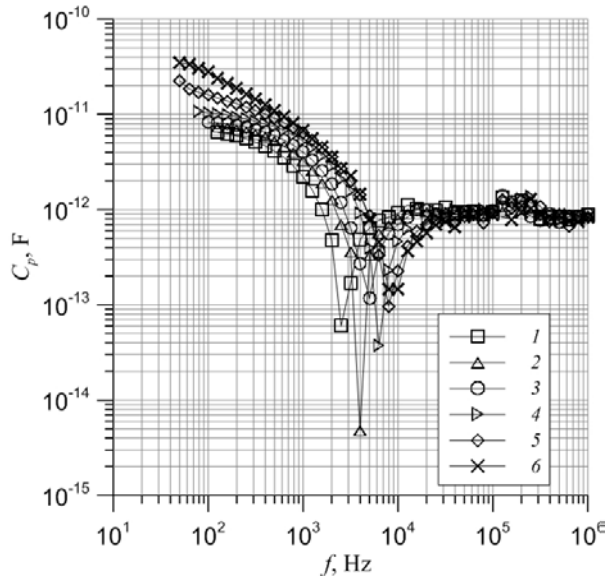
Na rysunku 5.25 przedstawiono częstotliwościową zależność pojemności C_p dla próbki o zawartości $x = 38,2$ at.% wygrzanej w temperaturze $T_a = 823$ K natomiast kąt przesunięcia fazowego dla tej próbki przedstawiono na rysunku 5.21.

Jak widać z rysunku 5.25, w obszarze niskich częstotliwości $C_p(f)$ bardzo szybko obniża się, uzyskując wartość minimalną przy częstotliwości $f_{\min}$, która jest funkcją temperatury pomiarowej T_p . Przy dalszym wzroście częstotliwości obserwowany jest słaby wzrost pojemności.

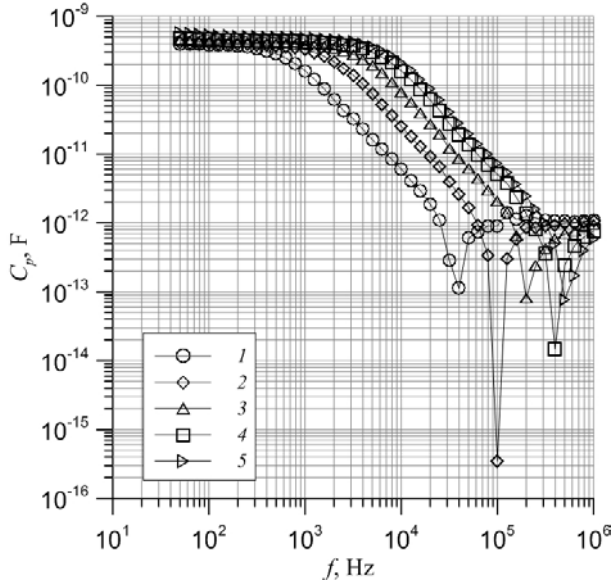
Jak ustalono w pracy [155], w przypadku skokowej wymiany ładunków pomiędzy neutralnymi studniami potencjału powstaje dodatkowa termicznie aktywowana przenikalność dielektryczna. Elektron przeskakuje z jednej neutralnej studni do drugiej, co powoduje powstawanie dipola. Po czasie τ elektron powraca do pierwszej studni a dipol zanika. W taki sposób zakres częstotliwości, w którym występuje dodatkowa polaryzacja, określony jest czasem τ :

$$f \leq \frac{1}{2\tau} \quad (5.13)$$

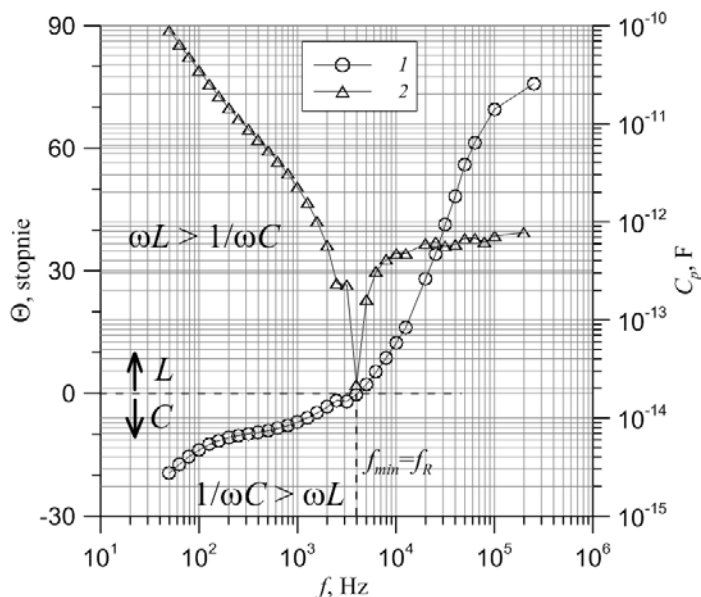
Analiza rysunku 5.25 wykazuje, że położenie $f_{\min}$ dokładnie odpowiada częstotliwości rezonansowej f_R dla której wartość kąta Θ przechodzi przez zero (patrz rys. 5.21). Podobne wyniki uzyskano dla próbki o $x = 42,6$ at.% wygrzanej w temperaturze $T_a = 448$ K (patrz rys. 5.26).



Rys. 5.25. Zależność częstotliwościowa pojemności C_p dla próbki $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ z $x = 38,2$ at.% wygrzanej w temperaturze $T_a = 823$ K. Temperatury pomiarowe T_p : 1 – 133 K; 2 – 153 K; 3 – 178 K; 4 – 218 K; 5 – 258 K; 6 – 293 K



Rys. 5.26. Zależność częstotliwościowa pojemności C_p dla próbki $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ z $x = 42,6$ at.% wygrzanej w temperaturze $T_a = 448$ K. Temperatury pomiarowe T_p : 1 – 77 K; 2 – 123 K; 3 – 173 K; 4 – 233 K; 5 – 273 K



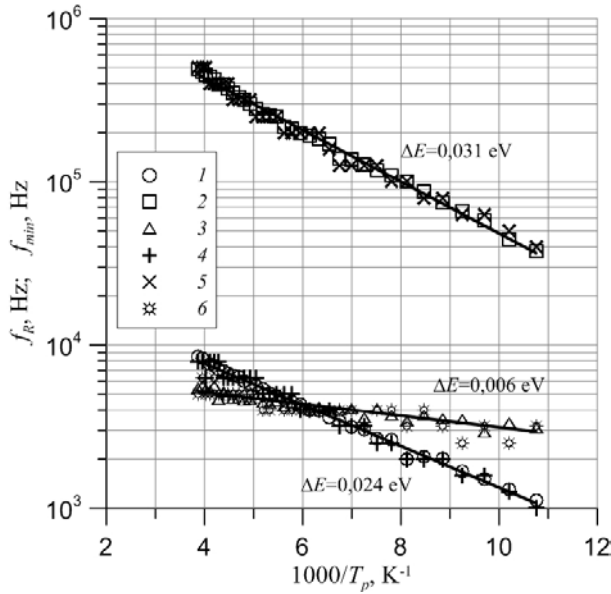
Rys. 5.27. Porównanie częstotliwościowych zależności kąta przesunięcia fazowego Θ (1) i pojemności C_p (2) dla próbki $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ z $x = 42,6$ at.% wygrzanej w temperaturze $T_a = 848$ K i zmierzonej przy temperaturze $T_p = 143$ K

W celu udowodnienia tej prawidłowości na rysunku 5.27 przedstawiono zależności $\Theta(f)$ oraz $C_p(f)$ dla próbki o zawartości $x = 42,6$ at.% wygrzanej w temperaturze $T_a = 848$ K.

Wykresy Arrheniusa $f_R \left(\frac{1000}{T_p} \right)$ oraz $f_{\min} \left(\frac{1000}{T_p} \right)$ dla próbki o zawartości

fazy metalicznej $x = 38,2$ at.% wygrzanej w temperaturze $T_a = 823$ K, próbki o $x = 42,6$ at.% wygrzanej w $T_a = 448$ K oraz próbki o $x = 49,5$ at.% wygrzanej w $T_a = 848$ K przedstawiono na rysunku 5.28. Jak widać z tego rysunku, częstotliwości f_R oraz $f_{\min}$ pokrywają się w całym zakresie zbadanych temperatur pomiarowych T_p . Z nachyleń tych zależności określono energie aktywacji, które wynoszą około 0,024 eV; 0,031 eV oraz 0,006 eV odpowiednio dla próbek o zawartości fazy metalicznej $x = 38,2$ at.%; $x = 42,6$ at.% i $x = 49,5$ at.%.

Niskie wartości energii aktywacji świadczą o tym, że powstawanie bezuzwojeniowej indukcyjności związane jest ze skokami powrotnymi elektronów ze studni potencjału o ładunku ujemnym do studni o ładunku dodatnim, określonymi przez czas τ , dla których charakterystyczne są niskie wartości energii aktywacji.



Rys. 5.28. Zależności częstotliwości f_R i f_{min} od temperatury odwrotnej. Częstotliwość f_R dla x : 1 – 38,2 at.%; 2 – 42,6 at.%; 3 – 45,9 at.%. Częstotliwość f_{min} dla x : 4 – 38,2 at.%; 5 – 42,6 at.%; 6 – 45,9 at.%

Zaobserwowane w badanych próbkach nanokompozytu dodatnie wartości kąta przesunięcia fazowego, które występują również w szeregowych konwencjonalnych obwodach RLC, związane są z mechanizmem skokowego przenoszenia ładunków. Przeskok elektronu z jednej neutralnej studni potencjału do drugiej odbywa się w czasie rzędu 10^{-13} s a powrót odbywa się po czasie τ rzędu $10^{-3} - 10^{-6}$ s (patrz rys. 5.28). Przy częstotliwościach

$$f > \frac{1}{2\tau} \quad (5.14)$$

opóźnienie fazowe $\omega\tau$ może wynosić więcej niż $\frac{3}{4}\pi$, co stwarza możliwość występowania dodatnich kątów przesunięcia fazowego.

Na podstawie analizy wyników doświadczalnych uzyskanych w tym rozdziale można stwierdzić, że w materiałach $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ dla x z zakresu od 38,2 at.% do 49,5 at.% wytworzonych rozpylaniem wiązką jonów $\text{Ar}^+ - \text{O}_2^-$ kombinowanej tarczy stop metaliczny-dielektryk, poddanych 15 minutowemu wygrzewaniu izochronicznemu w temperaturach powyżej 373 K, w obszarze częstotliwości poniżej f_R na prądzie zmiennym występuje przesunięcie fazowe $-90^\circ < \Theta_L < 0^\circ$, w obszarze częstotliwości wysokich $f > f_R$ przesunięcie fazowe $0^\circ < \Theta_H < +90^\circ$, a dla częstotliwości f_R $\Theta_R = 0^\circ$.

Zaobserwowane przebiegi kąta przesunięcia fazowego są jakościowo podobne do przebiegów w konwencjonalnym szeregowym obwodzie RLC .

Częstotliwość „rezonansowa” f_R , dla której $\Theta_R = 0^\circ$ zależy od zawartości fazy metalicznej x , temperatury wygrzewania T_a oraz temperatury pomiarowej T_p .

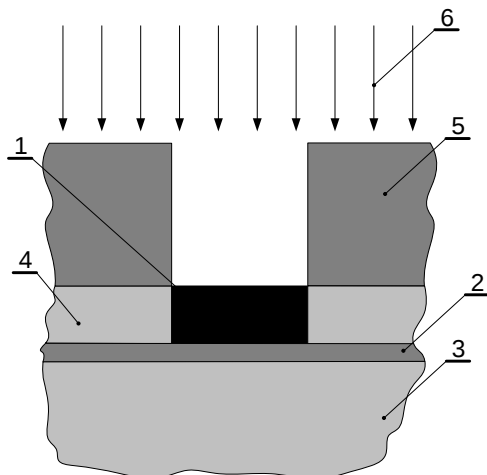
Zależność $f_R = F\left(\frac{1000}{T_p}\right)$ jest zależnością Arrheniusa z energią aktywacji około

(0,006 – 0,031) eV dla próbek o różnej zawartości x .

Wymiernym efektem przeprowadzonych badań nad właściwościami typu indukcyjnego tlenowych nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ było opracowanie dwóch zgłoszeń patentowych dotyczących wytwarzania obszarów bezuzwojeniowych indukcyjności [144] oraz układu szeregowego pojemność-indukcyjność [145] przydatnych do wykorzystania w układach mikroelektronicznych.

Na rysunku 5.29 przedstawiono sposób wytwarzania obszarów bezuzwojeniowych indukcyjności oraz układu szeregowego pojemność-indukcyjność w nanokompozycie $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$.

Istotą sposobu wytwarzania bezuzwojenowej indukcyjności do układów mikroelektronicznych jest to, że wykonuje się naniesienie rozpylaniem jonowym warstwy ferromagnetycznej o składzie $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ dla $x = 38,2$ at.% przy temperaturze pokojowej w atmosferze argonu i tlenu o ciśnieniu odpowiednio $5,19 \cdot 10^{-2}$ Pa i $4,41 \cdot 10^{-2}$ Pa. Kolejną czynnością jest wykonanie wygrzewania stabilizującego w temperaturze 848 K, w czasie 15 minut.



Rys. 5.29. Sposób wytwarzania bezuzwojeniowych indukcyjności oraz układu szeregowego pojemność-indukcyjność w nanokompozycie $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$: 1 – naparowana warstwa nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$, 2 – warstwa izolacyjna 3 – płytka podłożowa z krzemu, 4 – warstwa metalizacji, 5 – maska do fotolitografii, 6 – strumień rozpylonych atomów

W zgłoszeniu patentowym [145] wykonano naniesienie przy użyciu rozpylania jonowego warstwy materiału ferromagnetycznego o składzie $(\text{FeCoZr})_{38,2}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{61,8}$ w atmosferze argonu i tlenu o ciśnieniu odpowiednio $5,19 \cdot 10^{-2}$ Pa i $4,41 \cdot 10^{-2}$ Pa na płytkę podłożową z krzemu, poddaną wcześniej wszystkim operacjom technologicznym wymagany do wykonania układu mikroelektronicznego, i następnie przeprowadzeniu 15 minutowego wygrzewania stabilizującego w temperaturze 823 K, co pozwala na wytworzenie szeregowego obwodu pojemność-indukcyjność do układów mikroelektronicznych.

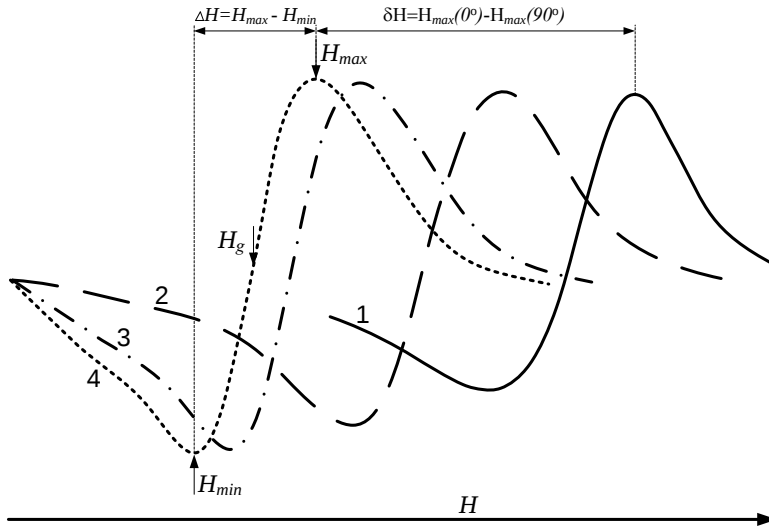
5.5. Właściwości magnetyczne nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$

Badania wykonane metodą elektronowego rezonansu parametrycznego (EPR) wykazały, że w nanokompozytach wytworzonych rozpylaniem w atmosferze mieszanej argonu i tlenu widoczna jest szeroka pojedyncza linia EPR (rys. 5.30). Na zarejestrowanej linii EPR widoczne są trzy charakterystyczne punkty $H_{\min}$, $H_{\max}$ oraz punkt przejścia przez zero – H_g . Na podstawie wartości H_g wyliczany jest jeden z istotniejszych parametrów widma EPR tzw. czynnik g [137]:

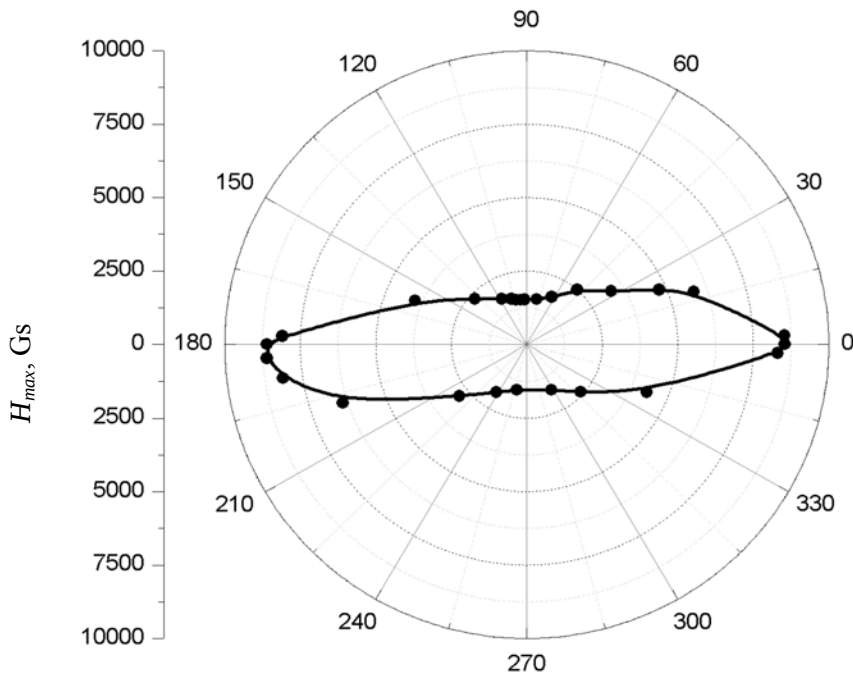
$$g = \frac{h\nu}{\beta H_g} \quad (5.15)$$

gdzie: h – stała Plancka, ν – częstotliwość fali elektromagnetycznej, β – magneton Bohra, H_g – pole magnetyczne, przy którym widmo EPR przechodzi przez zero.

Parametry tej linii – $H_{\min}$, $H_{\max}$ oraz H_g wykazują silną zależność kątową (rys. 5.31). Największe wartości tych parametrów występują przy prostopadłym ustawieniu powierzchni warstwy w stosunku do pola magnetycznego (kąt $\Theta = 0^\circ$) a najmniejsze przy ustawieniu równoległym (kąt $\Theta = 90^\circ$).



Rys. 5.30. Widmo EPR próbki tlenowej o zawartości $x = 34,1\%$ dla kątów θ : 1 – 0° , 2 – 30° , 3 – 60° , 4 – 90°



Rys. 5.31 Zależność kątowa $H_{\max}$ dla nanokompozytu o zawartości fazy metalicznej $x = 41,8\%$

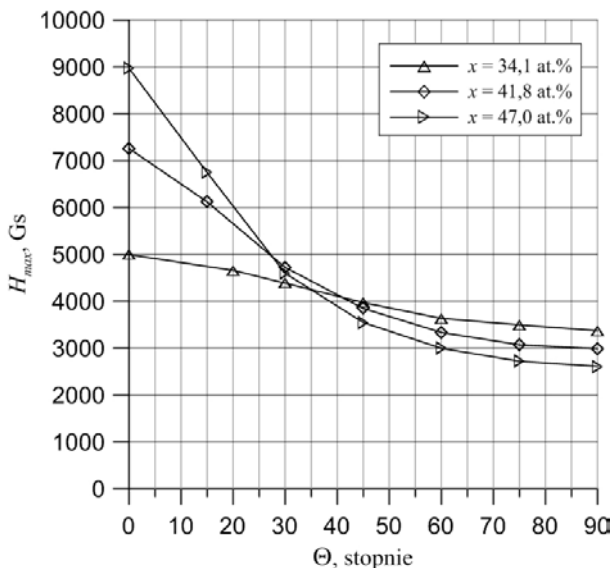
Podobne zależności uzyskano dla próbek o innych zawartościach fazy metalicznej x , zarówno tlenowych jak i beztlenowych (patrz rys. 5.32).

Celem tych badań było określenie widm EPR próbek tlenowych i beztlenowych i porównanie na tej podstawie ich właściwości magnetycznych. Jak wykazały nasze badania silne kątowe zależności wartości H_{min} , H_{max} oraz H_g widoczne są również w widmach EPR próbek beztlenowych.

Jak wykazano w pracy [146] kątowe zależności $H_{min}(\Theta)$, $H_{max}(\Theta)$ oraz $H_g(\Theta)$ są związane z występowaniem w nieskończonej cienkiej warstwie czynnika rozmagnesowującego $N(\Theta)$, którego działanie powoduje obniżenie wartości pola magnetycznego wewnątrz próbki [138]:

$$H = H_e - 4\pi N(\Theta)J \quad (5.16)$$

gdzie: H – natężenie pola wewnątrz próbki, H_e – natężenie pola zewnętrznego, $N(\Theta)$ – czynnik rozmagnesowujący, J – namagnesowanie próbki.



Rys. 5.32. Zależności kątowe $H_{max}(\Theta)$ dla próbek tlenowych bezpośrednio po wytworzeniu

Zbadane przez nas warstwy odpowiadają warunkowi nieskończonej cienkiej warstwy, ponieważ ich grubość ($1 - 2$) μm jest o wiele mniejsza niż długość (10 mm) oraz szerokość (2 mm).

W przypadku prostopadłego ustawienia cienkiej próbki w stosunku do pola czynnik rozmagnesowujący jest równy jedności – $N(\Theta = 0^\circ) = 1$, a w przypadku równoległego – zeru – $N(\Theta = 90^\circ) = 0$. Oznacza to, że wykonując pomiary położenia charakterystycznych punktów widma EPR (H_{min} , H_{max} lub H_g) przy

ustawieniach próbki $\Theta = 0^\circ$ oraz $\Theta = 90^\circ$ i zapisując równanie (5.16) dla tych ustawień:

$$\begin{cases} H(\Theta = 0^\circ) = H_e - 4\pi N(\Theta = 0^\circ)J \\ H(\Theta = 90^\circ) = H_e \end{cases} \quad (5.17)$$

możemy określić wektor namagnesowania J :

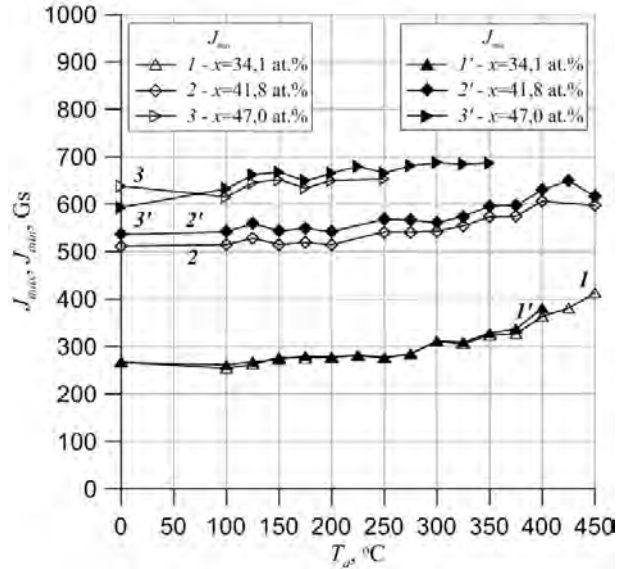
$$J = \frac{H(\Theta = 90^\circ) - H(\Theta = 0^\circ)}{4\pi}. \quad (5.18)$$

Na rysunkach 5.33 i 5.34 przedstawiono zależności wektora namagnesowania J dla próbek beztlenowych (rys. 5.33) oraz tlenowych (rys. 5.34) w funkcji temperatury wygrzewania. Wartości J obliczono ze wzoru (5.18) na podstawie zależności kątowych $H_{min}(\Theta)$ oraz $H_{max}(\Theta)$. Jak widać z rysunków 5.33 i 5.34 przebiegi obliczone z $H_{min}(\Theta)$ oraz $H_{max}(\Theta)$ są zbliżone do siebie.

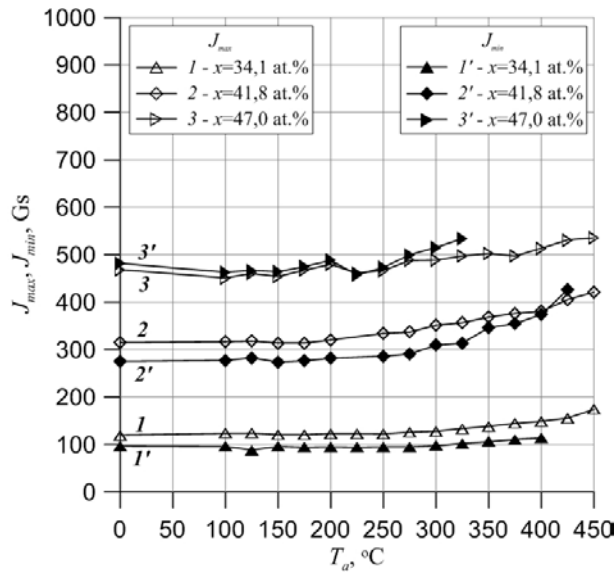
Wartość J ze wzoru (5.18) można określić z pomiarów zarówno $H_{min}(\Theta)$ jak i $H_{max}(\Theta)$. Na rysunku 5.33 przedstawiono wartości J określone z H_{min} oraz H_{max} dla próbek beztlenowych, a na rysunku 5.34 – dla próbek tlenowych, dla temperatur 15-minutowego wygrzewania T_a z zakresu od 100°C do 450°C z krokiem 25°C . Porównując wyniki uzyskane dla próbek beztlenowych i tlenowych o jednakowych zawartościach fazy metalicznej x możemy stwierdzić:

- namagnesowanie J próbek beztlenowych jest większe, niż próbek tlenowych o jednakowej zawartości x ;
- wraz ze wzrostem zawartości x w obydwu przypadkach namagnesowanie rośnie;
- wraz ze wzrostem temperatury wygrzewania T_a namagnesowanie J każdej próbki wzrasta.

Należy zaznaczyć, że w próbkach tlenowych wartość wektora namagnesowania jest mniejsza niż w próbkach beztlenowych. Może to być związane z tym, że część atomów ferromagnetycznych została utleniona i znajduje się w stanie niemagnetycznym. Wygrzewanie przy temperaturze $T_a > 200^\circ\text{C}$ powoduje wzrost wartości wektora J , co jest związane naszym zdaniem z migracją pojedynczych atomów ferromagnetycznych z obszaru matrycy dielektrycznej i ich dołączeniem do nanocząsteczek fazy metalicznej. Dla próbek beztlenowych liczba tych atomów wynosi ok. 5 at.%, a dla próbek tlenowych jest nieco mniejsza.



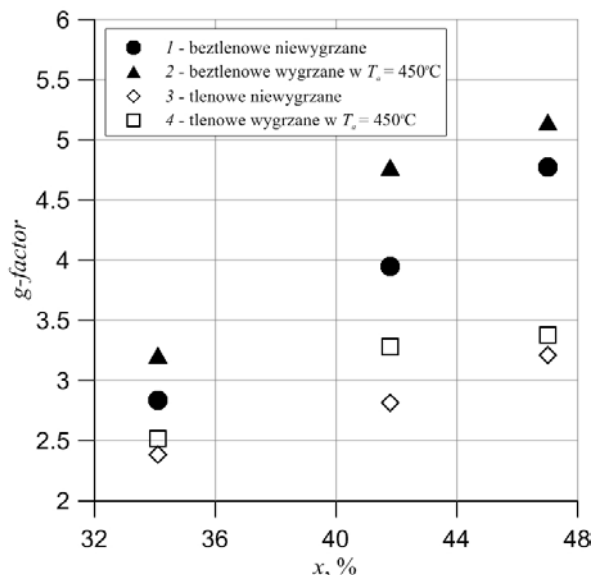
Rys. 5.33. Zależność namagnesowania J w funkcji temperatury wygrzewania T_a dla nanokompozytów wytwarzanych w atmosferze czystego argonu: 1, 2, 3 – wyznaczone z zależności $H_{\max}$; 1', 2', 3' – wyznaczone z zależności $H_{\min}$



Rys. 5.34. Zależność namagnesowania J w funkcji temperatury wygrzewania T_a dla nanokompozytów wytwarzanych w atmosferze argonu i tlenu: 1, 2, 3 – wyznaczone z zależności $H_{\max}$; 1', 2', 3' – wyznaczone z zależności $H_{\min}$

Na rysunku 5.35 pokazano porównanie właściwej wartości czynnika g określonej dla $\Theta = 90^\circ$ od zawartości fazy metalicznej x dla próbek beztlenowych i tlenowych niewygrzanych oraz wygrzanych w temperaturze 450°C . Jak widać z tego rysunku wartości czynnika g dla próbek beztlenowych są większe oraz rosną znacznie szybciej wraz ze wzrostem wartości x niż dla tlenowych.

Wartość czynnika g (rys. 5.35) wzrasta po wygrzewaniu. Oznacza to, że po wytworzeniu próbek część atomów metali pozostaje w matrycy dielektrycznej, gdzie znajduje się w stanie nie paramagnetycznym. W trakcie wygrzewania atomy te dyfundują z matrycy i dołączają do nanocząsteczek fazy metalicznej. Zjawisko to występuje zarówno w próbkach beztlenowych jak i tlenowych. Jednak w próbkach tlenowych jest ono zdecydowanie słabsze. To oraz znacznie mniejsze wartości czynnika g w próbkach tlenowych może oznaczać, że część atomów metali znajduje się w postaci nie paramagnetycznych tlenków na powierzchni nanocząsteczek fazy metalicznej. Szacunkowo może to wynosić $\Delta x \approx 8 \text{ at.}\%$. Obecność bariery tlenków również utrudnia przedostawanie się atomów metali z matrycy dielektrycznej do nanocząsteczek.



Rys. 5.35. Zależność czynnika g od zawartości fazy metalicznej x dla nanokompozytów beztlenowych – 1 i 2 oraz tlenowych 3 i 4, niewygrzanych 1 i 3 oraz wygrzanych w temperaturach $T_a = 450^\circ\text{C}$ – 2 i 4

Z przeprowadzonych badań wynika również, że zbadane nanokompozyty beztlenowe charakteryzują się dużą indukcją magnetyczną, która zmienia się w zależności od zawartości fazy metalicznej x od 0,15 T dla $x = 34,1 \text{ at.}\%$ do 0,8 T dla $x = 47,0 \text{ at.}\%$. Indukcja magnetyczna próbek tlenowych jest nieco mniejsza.

5.6. Podsumowanie rozdziału 5

Badania konduktywności nanokompozytów wytwarzanych rozpylaniem wiązką czystego argonu wykazały, że w obszarze zawartości fazy metalicznej $x < 54$ at.% występuje przewodnictwo typu dielektrycznego z $\frac{d\sigma}{dT_p} > 0$ oraz z bardzo silną zależnością $\sigma(x)$ przy niskich temperaturach. Przy $x \geq 54$ at.% obserwowane jest przewodzenie typu metalicznego z $\frac{d\sigma}{dT_p} < 0$ o słabej zależności $\sigma(x)$. Ustalono, że próg perkolacji (zawartość fazy metalicznej x , przy której zachodzi przejście od przewodzenia typu dielektrycznego do metalicznego) dla tych nanokompozytów wynosi $x_C \approx (54 \pm 2)$ at.%.

Badania zależności $\sigma(x)$ nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytworzonych kombinowaną wiązką jonów $\text{Ar}^+ \text{-O}_2^-$ pozwoliły określić próg perkolacji jako $x_C \approx (78 \pm 5)$ at.%. Wzrost progu perkolacji w tych nanomateriałach o ok. 24 at.% w porównaniu do nanokompozytów wytworzonych rozpylaniem wiązką czystego Ar^+ spowodowany jest tym, że dodatkowy tlen z wiązki jonowej utlenia powierzchnie cząsteczek fazy metalicznej izolując tym samym miejsca ich styczności.

Nanokompozyty o zawartości fazy metalicznej $x < x_C$ wytwarzane rozpylaniem wiązką czystego argonu wykazują słaby wzrost konduktywności dla częstotliwości pomiarowych powyżej 10^4 Hz. Wygrzewanie nasila zależności $\sigma(f)$. W obszarach niskich f_L i wysokich f_H częstotliwości występują prawie stałe wartości konduktywności $\sigma_L \approx \text{const}$, $\sigma_H \approx \text{const}$ a w obszarze częstotliwości pośrednich wraz z jej wzrostem obserwowany jest wzrost konduktywności, który można opisać zależnością potęgową $\sigma_M \sim f^\alpha$, gdzie α – współczynnik częstotliwościowy.

Podobne zależności zaobserwowano również w nanomateriałach $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytwarzanych kombinowaną wiązką jonów $\text{Ar}^+ \text{-O}_2^-$.

Nieliniowy wzrost konduktywności wraz ze wzrostem częstotliwości oznacza, że przewodnictwo w badanych nanokompozytach odbywa się na drodze skokowego przenoszenia ładunków.

W nanomateriałach $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ dla x od 38,2 at.% do 49,5 at.% wytworzonych rozpylaniem kombinowaną wiązką jonów $\text{Ar}^+ \text{-O}_2^-$, wygrzanych w temperaturach powyżej 373 K zaobserwowano, że w obszarze niskich częstotliwości kąt przesunięcia fazowego ma wartość ujemną ($-90^\circ < \Theta < 0^\circ$) a w obszarze częstotliwości wysokich – dodatnią ($0^\circ < \Theta < +90^\circ$). Przebiegi $\Theta(f)$ są jakościowo podobne do przebiegów występujących w obwodach z szeregowo połączonymi dyskretnymi elementami LC z tym, że warstwa nanomateriału nie posiada uzwojeń, charakterystycznych dla tradycyjnej indukcyjności (cewki).

Na podstawie przeprowadzonych badań częstotliwościowych zależności kąta przesunięcia fazowego w nanokompozytach $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytworzonych rozpylaniem kombinowaną wiązką jonów $\text{Ar}^+ - \text{O}_2^-$ opracowano:

- a) sposób wytwarzania bezuzwojeniowych indukcyjności polegający na naparowaniu pomiędzy stykami metalicznymi warstwy nanokompozytu o $x = 38,2$ at.%, a następnie poddaniu tej warstwy wygrzewaniu stabilizującemu w temperaturze 848 K w czasie 15 minut;
- b) sposób wytwarzania szeregowego obwodu pojemność-indukcyjność, który różni się od poprzedniego temperaturą wygrzewania, która wynosi 823 K.

Bezuzwojeniowa indukcyjność L oraz szeregowy obwód LC wytworzone według zaproponowanych sposobów mogą być zastosowane w urządzeniach mikroelektronicznych.

Metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) zbadano właściwości magnetyczne cienkich warstw nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytworzonych rozpylaniem jonowym w atmosferze czystego argonu (próbki beztlenowe) oraz argonu i tlenu (próbki tlenowe).

Ustalono, że zarówno w próbkach tlenowych jak i beztlenowych występuje silna zależność kątowa charakterystycznych punktów widma EPR – położenia minimum linii $H_{\min}$, maksimum $H_{\max}$ i punktu przejścia przez zero – H_g . Zależności kątowe są związane z występowaniem w materiałach magnetycznych o kształcie niezamkniętym czynnika rozmagnesowującego N , który dla nieskończonej cienkiej płytki zmienia się od jedności przy prostym ustawieniu płaszczyzny w stosunku do pola magnetycznego do zera przy ustawieniu równoległym.

Namagnesowanie nanomateriałów rośnie wraz ze wzrostem zawartości fazy metalicznej x , pozostając cały czas większym dla próbek beztlenowych. Oznacza to, że tlen powoduje powstawanie niemagnetycznych związków metal-tlen, prawdopodobnie na powierzchni nanocząsteczek, a tym samym obniża wartość wektora namagnesowania w porównaniu do próbek beztlenowych o takiej samej zawartości fazy metalicznej.

Wygrzewanie przy temperaturach do 450°C powoduje wzrost czynnika g w obydwu typach próbek. Jest to związane z tym, że w trakcie osadzania warstw część z atomów metali zostaje uwięzionych w matrycy dielektrycznej i nie bierze udziału w namagnesowaniu próbek. W trakcie wygrzewania atomy te dyfundują i dołączają się do nanocząsteczek fazy metalicznej zwiększając, tym samym, namagnesowanie nanokompozytu.

6. Model przenoszenia ładunków w nanostrukturach i jego weryfikacja

6.1. Model przewodności skokowej dla prądu stałego i zmiennego

Na podstawie analizy wyników badań przedstawionych w rozdziale poprzednim zaproponowano model przewodności skokowej dla prądu stałego i zmiennego [154], który zakłada, że:

- w materiale istnieją dostatecznie blisko siebie położone obojętne studnie potencjalne, w których zlokalizowane są elektrony (rys. 6.1a);
- studniami potencjalnymi mogą być domieszki płytkie w półprzewodnikach przy temperaturach helowych [119] (klasyczna przewodność skokowa), studnie potencjału domieszek lub defektów, wnoszące głębokie poziomy do pasma zabronionego półprzewodników (wysokotemperaturowa przewodność skokowa w półprzewodnikach) [149], nanocząsteczki fazy metalicznej w matrycy dielektryka (między innymi przewodność skokowa w nanokompozytach $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$) [150];
- zewnętrzne zmienne lub stałe pole elektryczne wymuszające prąd jest słabe i nie zmienia prawdopodobieństwa przeskoków elektronów $P(T)$ (patrz na przykład [92]) z jednej obojętnej studni potencjału do drugiej a jedynie doprowadza do asymetrii przeskoków, to znaczy do pojawienia się przepływu prądu stałego lub zmiennego o niskiej częstotliwości, zgodnego fazowo z wymuszającym polem elektrycznym.

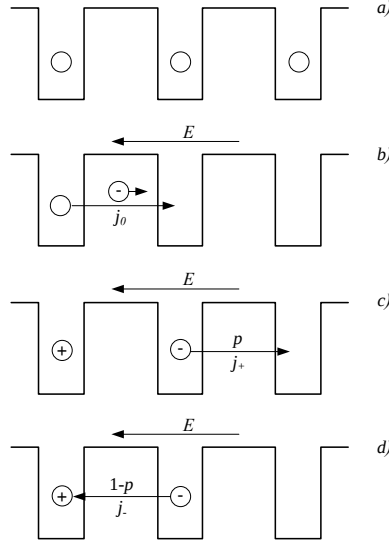
Wartość wspomnianego powyżej słabego zmiennego pola elektrycznego można określić jako:

$$E = E_0 \sin \omega t \quad (6.1)$$

Pod wpływem tego pola nie zmienia się wartość prawdopodobieństwa przeskoków elektronów, a jedynie dochodzi do asymetrii tych przeskoków w kierunku zgodnym i przeciwnym do pola w wyniku czego powstaje przewodność skokowa. Powoduje to powstawanie prądu o gęstości (rys. 6.1b):

$$j_0 = \sigma E = \sigma E_0 \sin \omega t . \quad (6.2)$$

Po przeskoku elektronu z jednej neutralnej studni do drugiej neutralnej pozostaje on w niej przez czas τ a następnie możliwe są dwa warianty dalszych skoków.



Rys. 6.1. Studnie potencjału przed i po przeskoku elektronu

W pierwszym z nich, elektron przeskakuje do następnej studni w kierunku określonym zewnętrznym polem elektrycznym (rys. 6.1c). Prawdopodobieństwo takiego przeskoku oznaczamy jako p . Druga składowa gęstości prądu spowodowana takim przeskakiem wynosi:

$$j_+ = \sigma E_0 p \sin[\omega(t - \tau)]. \quad (6.3)$$

W drugim wariancie, elektron po czasie τ powraca ze studni drugiej do studni pierwszej (rys. 6.1d) z prawdopodobieństwem przeskoku $(1 - p)$, co doprowadza do pojawienia się trzeciej składowej gęstości prądu, która wynosi:

$$j_- = -\sigma E_0 (1 - p) \sin[\omega(t - \tau)]. \quad (6.4)$$

Wypadkowa gęstość prądu j będzie opisana za pomocą formuły:

$$j = j_0 + j_+ + j_- = \sigma E_0 \{ \sin \omega t + p \sin[\omega(t - \tau)] - (1 - p) \sin[\omega(t - \tau)] \}. \quad (6.5)$$

Składowe j_+ i j_- są przesunięte fazowo w stosunku do j_0 , w związku z czym wypadkowa gęstość prądu ma zarówno składowe rzeczywistą jak i urojoną. Dla równoległego schematu zastępczego, w którym mierzono konduktywność w rozdziale 5 rzeczywista składowa gęstości prądu wynosi:

$$j_r = \sigma E_0 \sin[\omega t (1 - \cos \omega \tau + 2p \cos \omega \tau)]. \quad (6.6)$$

Analiza wzoru (6.6) wykazała, że w obszarze niskich częstotliwości gęstość prądu nie zależy od częstotliwości f a jej wartość wynosi:

$$j_r = j_L = 2p\sigma E_0 \sin \omega t. \quad (6.7)$$

W obszarze wysokich częstotliwości gęstość prądu również nie zależy od częstotliwości f :

$$j_r = j_H \cong \sigma E_0 \sin \omega t. \quad (6.8)$$

W obszarze przejściowym dla $f\tau < 1$ występuje częstotliwościowa zależność gęstości prądu, którą można opisać, w ślad za Mottem formułą [74]:

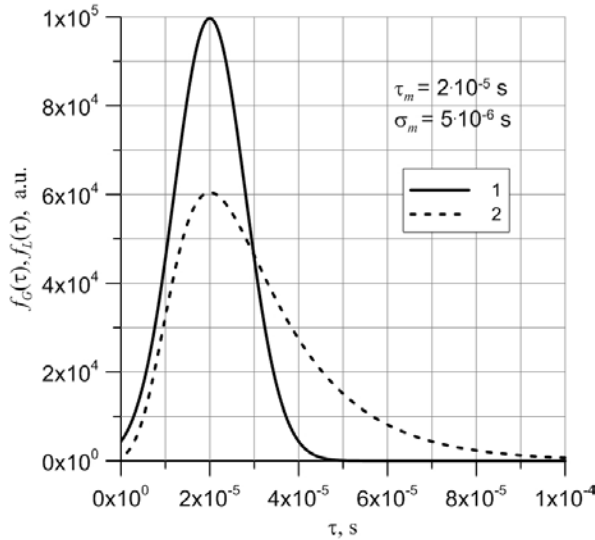
$$j_r \sim f^\alpha, \quad (6.9)$$

gdzie: $\alpha = \alpha(f)$ - współczynnik częstotliwościowy, który jest funkcją częstotliwości.

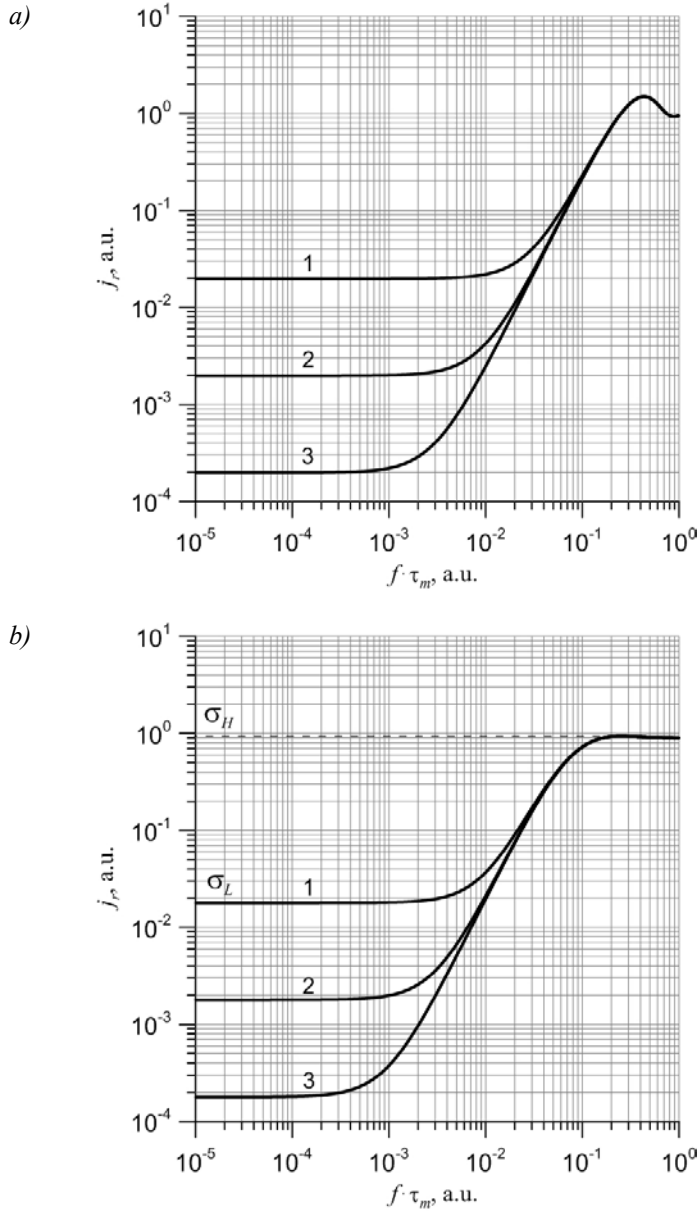
Należy zaznaczyć, że powyższe rozważania są sprawiedliwe jedynie dla obszaru temperatur $T < 500$ K, gdy wartości $P(T) \cdot \tau \ll 1$, co oznacza, że jedynie niewielka część studni potencjału znajduje się w stanie naładowanym.

W pracy [156] zostało pokazane, że w układach studni oddziaływujących między sobą, czas τ nie jest wartością jednakową dla wszystkich studni. Jego wartość powinna zależeć od odległości pomiędzy studniami. Autorzy przyjęli, iż rozkład czasów τ może być normalny, lub zbliżony do niego. Na rysunku 6.2 (krzywa 1) pokazany jest graficznie rozkład Gaussa, określony z zależności:

$$f_G(\tau) = \frac{1}{\sigma_m \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\tau - \tau_m}{2\sigma_m^2}\right). \quad (6.10)$$



Rys. 6.2. Przebiegi gęstości prawdopodobieństwa w funkcji czasów τ dla: 1 – rozkładu normalnego, 2 – rozkładu Landaua (linia przerywana)



Rys. 6.3. Zależności rzeczywistej składowej gęstości prądu j_r w funkcji iloczynu wartości częstotliwości f i czasu τ_m . Symulacja komputerowa dla: a) rozkładu normalnego Gaussa, b) rozkładu Landaua. 1 – $p=0,01$; 2 – $p=0,001$; 3 – $p=0,0001$

W przebiegach rzeczywistej składowej gęstości prądu j_r uzyskanych za pomocą symulacji komputerowej na podstawie formuły (6.6) dla rozkładu Gaussa (formuła (6.10)) powstaje pozorne maksimum w postaci garbu w obszarze od 0,3 do 0,8 dla iloczynu częstotliwości i czasu $f\tau$ (rys. 6.3a). Jest to związane, naszym zdaniem, z występowaniem w rozkładzie Gaussa (6.10) ujemnych oraz bardzo małych wartości τ . Ujemne wartości czasów oznaczają, że elektron powraca ze studni drugiej do pierwszej jeszcze przed skokiem z pierwszej, co jest niemożliwe. W związku z powyższym dla tego rodzaju przebiegu konieczne było odrzucenie ujemnych wartości dla czasów τ .

Ze względów fizycznych rozkład prawdopodobieństwa dla czasów τ , powinien być określony dla dodatnich wartości τ , czemu odpowiada między innymi rozkład Landaua w przybliżeniu Moyala [96]. Rozkład ten przedstawia rysunek 6.2 (krzywa 2), a opisuje zależność:

$$f_L(\tau) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\tau - \tau_m}{2\sigma} - \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{\tau - \tau_m}{\sigma}\right)\right). \quad (6.11)$$

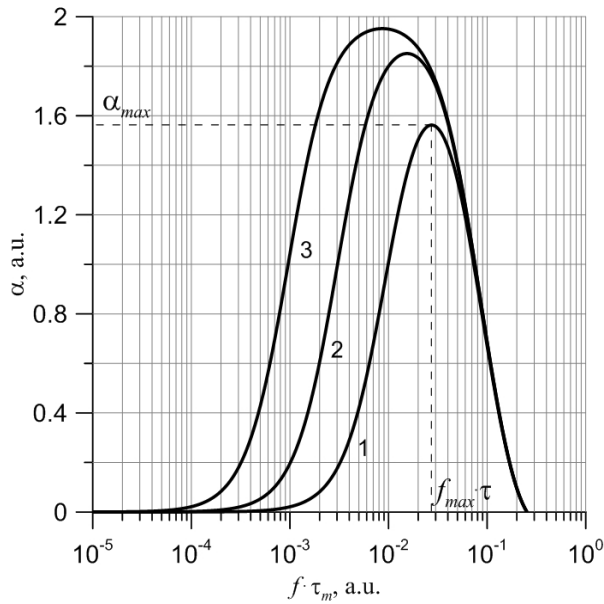
Zastosowanie tego rozkładu eliminuje maksimum pozorne (rys. 6.3b) w przebiegu gęstości prądu uzyskanym na drodze obliczeń numerycznych z wykorzystaniem formuł (6.6) oraz (6.11).

W związku z tym, w dalszych rozważaniach teoretycznych i symulacjach komputerowych wykorzystywany będzie rozkład Landaua. Do obliczeń składowej rzeczywistej gęstości prądu j_r – według wzoru (6.6) zastosowano metody numeryczne.

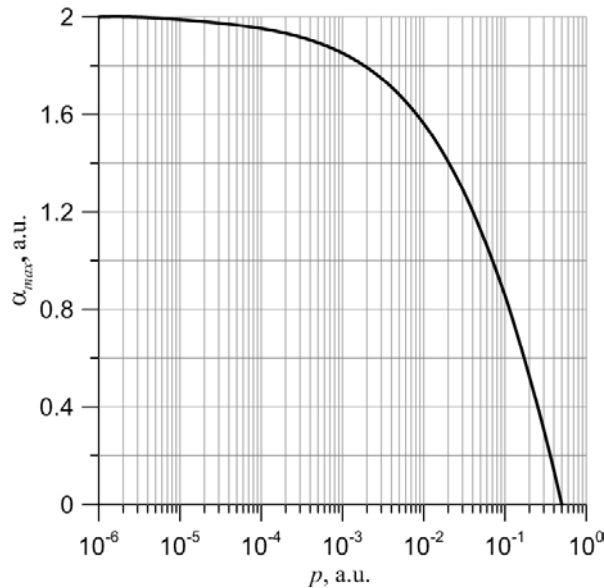
W tym celu opracowano program komputerowy, który oblicza wartości rozkładu Gaussa lub Landaua (rys. 6.2 krzywe 1 i 2 odpowiednio) dla zadanych wartości oczekiwanej czasu przeskoku τ_m i standardowego odchylenia σ_m . Następnie program oblicza zależność składowej rzeczywistej gęstości prądu j_r od iloczynu częstotliwości f i czasu τ_m dla rozkładu Gaussa (rys. 6.3a) z formuły (6.10) lub rozkładu Landaua (rys. 6.3b) z formuły (6.11) dla wybranych wartości prawdopodobieństwa p .

Dla tych samych wartości prawdopodobieństwa p wyznaczono zależności częstotliwościowego współczynnika α ze wzoru (6.9) w funkcji iloczynu wartości częstotliwości f i czasu τ_m . Przykładowe zależności wartości α dla prawdopodobieństwa przeskoku elektronu $p = 0,01$; $0,001$ oraz $0,0001$ przedstawiono na rysunku 6.4.

Korzystając z zależności $\alpha(f\tau_m)$ dla różnych wartości prawdopodobieństwa p określono maksymalne wartości częstotliwościowego współczynnika α_{max} dla różnych wartości p . Następnie wyznaczono zależność wartości maksymalnej współczynnika częstotliwościowego α_{max} od wartości prawdopodobieństwa p dla rozkładu Landaua, która została przedstawiona na rysunku 6.5.



Rys. 6.4. Zależność częstotliwościowego współczynnika α w funkcji iloczynu wartości częstotliwości f i czasu τ_m . Symulacja komputerowa dla rozkładu Landaua: 1 – $p=0,01$; 2 – $p=0,001$; 3 – $p=0,0001$ (przerwane)



Rys. 6.5. Zależność maksymalnej wartości częstotliwościowego współczynnika α_{max} od prawdopodobieństwa p dla rozkładu Landaua

Jak widać z rysunku 6.5 dla małych wartości prawdopodobieństwa p występują wartości współczynnika częstotliwościowego α_{max} zbliżone do 2. Odpowiada to sytuacji, gdy przeskok odbywa się pomiędzy studniami o ładunku obojętnym. W wyniku takiego przeskoku studnie uzyskują przeciwne ładunki (powstaje dipol elektryczny), a pole elektryczne dipola zmusza ładunek ruchomy do powrotu do studni pierwszej. Niskie wartości α odpowiadają dużym wartościom prawdopodobieństwa przeskoku p . Gdy wartość prawdopodobieństwa wzrośnie do $p = 0,5$ wtedy gęstość prądu przestaje zależeć od częstotliwości prądu zmiennego i wartość α jest równa 0. Sytuacja taka może występować przy wymianie ładunków pomiędzy studnią obojętną a naładowaną.

Wartości p wchodzące w skład wzoru (6.6) można określić z przebiegu doświadczalnego $\sigma(f)$, pokazanego na przykład na rysunku 6.6. Z analizy wzoru (6.6) wynika, że p jest ilorzędem wartości konduktywności w obszarze niskich σ_L oraz wysokich σ_H częstotliwości:

$$p = \frac{\sigma_L}{2\sigma_H}. \quad (6.12)$$

Z porównania przebiegów doświadczalnych konduktywności σ (rys. 6.6) i częstotliwościowego współczynnika α (rys. 6.6) z wynikami symulacji komputerowej przedstawiającymi rozkład gęstości prądów j_r (rys. 6.3) i α (rys. 6.4) dla rozkładu Landaua widać, iż zaproponowany model oddaje prawidłowo przebiegi doświadczalne $\sigma(f)$ i $\alpha(f)$.

Zaproponowany model skokowej wymiany ładunków można łatwo rozszerzyć na inne znane już modele przewodności skokowej dla prądu stałego, w których określono wartość σ_L . W tym celu wystarczy uzupełnić modele opracowane dla prądu stałego o wartości p oraz τ wchodzące do wzoru (6.6).

6.2. Weryfikacja doświadczalna modelu przewodności skokowej w nanomateriałach

Analiza wzoru (6.6) opisującego częstotliwościową zależność gęstości prądu (konduktywności) wykazała, że gęstość prądu (konduktywność) nie zależy od częstotliwości w obszarze niskich częstotliwości f_L a jej wartość wynosi:

$$\sigma_L = \sigma(f = 0) = \sigma \cdot 2p \quad (6.13)$$

W obszarze wysokich częstotliwości f_H gęstość prądu (konduktywność) również nie zależy od częstotliwości:

$$\sigma_H = \sigma(f = \infty) = \sigma \quad (6.14)$$

W obszarze przejściowym f_M występuje zależność częstotliwościowa gęstości prądu (konduktywności), czyli wraz ze wzrostem częstotliwości konduktywność zwiększa się w sposób:

$$\sigma_M \sim f^\alpha \quad (6.15)$$

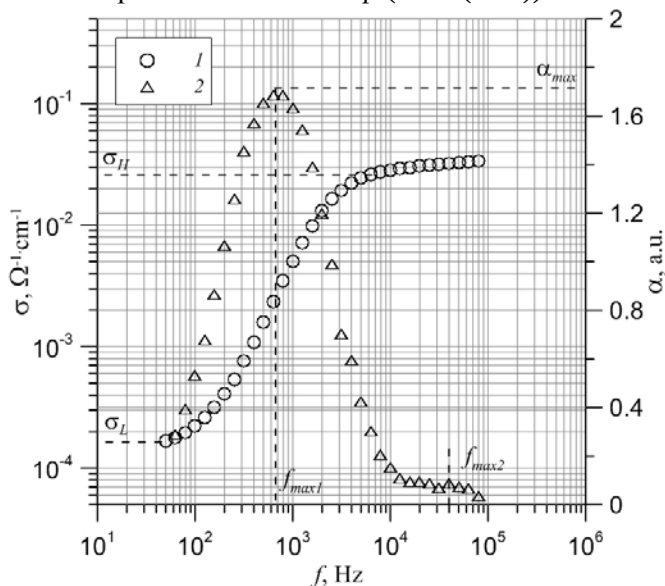
Opisany powyżej mechanizm przewodności skokowej zaobserwowaliśmy w nanokompozytach $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ [152] będących tematem niniejszej monografii, a także w krzemie i arsenku galu naświetlanych jonami [153].

W danym rozdziale przedstawiono weryfikację modelu na podstawie porównania danych doświadczalnych i obliczeń numerycznych zależności $\sigma(f)$, $\alpha(f)$ oraz $\alpha_{\max}(p)$.

W celu uzyskania przebiegów teoretycznych $\sigma(f)$ i $\alpha(f)$ został opracowany program komputerowy do obliczeń metodami numerycznymi.

Najpierw przeanalizowano przypadek przedstawiony na rysunku 6.6 pomijając drugie mało wyraźne maksimum przy $f_{\max 2}$. Określić wartość p można w następujący sposób. Gdy odcinkowi wzrostu $\sigma(f)$ w obszarach niskich f_L i wysokich f_H częstotliwości towarzyszą przedziały $\sigma(f) \approx \text{const}$ to ze wzorów (6.13) i (6.14) wynika, że p opisywane jest wzorem (6.12).

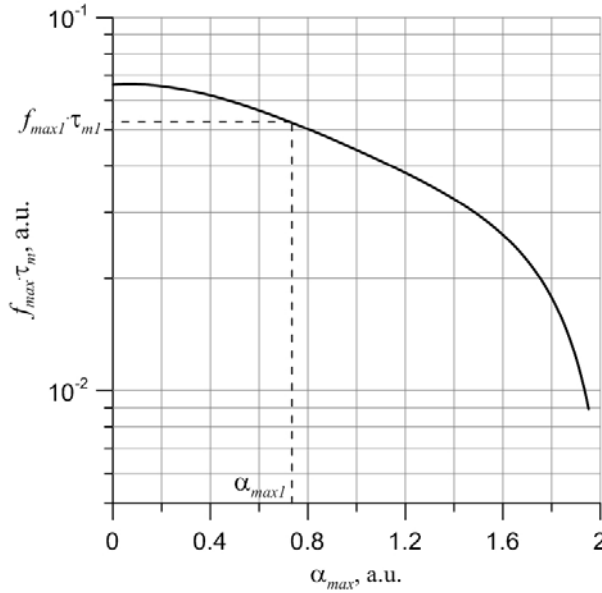
Na rysunku 6.6 przedstawione zostały przykładowe doświadczalne zależności konduktywności σ (krzywa 1) oraz częstotliwościowego współczynnika α (krzywa 2) w funkcji częstotliwości f . Z krzywej przedstawiającej częstotliwościową zależność konduktywności określone zostało prawdopodobieństwo przeskoaku elektronu p (wzór (6.12)).



Rys. 6.6. Wartości doświadczalne konduktywności σ (1) i częstotliwościowego współczynnika α (2) w funkcji częstotliwości f zmierzone przy temperaturze $T_p = 123$ K dla próbki $(\text{FeCoZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzanej w temperaturze $T_a = 448$ K. Zaznaczono wartości doświadczalne σ_L , σ_H , $f_{\max}$ oraz $\alpha_{\max}$

W celu określenia maksymalnych wartości częstotliwościowego współczynnika α dla wszystkich pomiarów określono częstotliwościowe zależności $\alpha(f)$. Przykładowy kształt tej zależności przedstawia krzywa 2 na rysunku 6.6, na której zaznaczono wartość maksymalną α_{max} .

Wartość $(f_{max} \cdot \tau_m)$ odczytujemy z zależności teoretycznej $f_{max} \cdot \tau_m = F(\alpha_{max})$ uzyskanej symulacją komputerową i przedstawionej na rysunku 6.7.



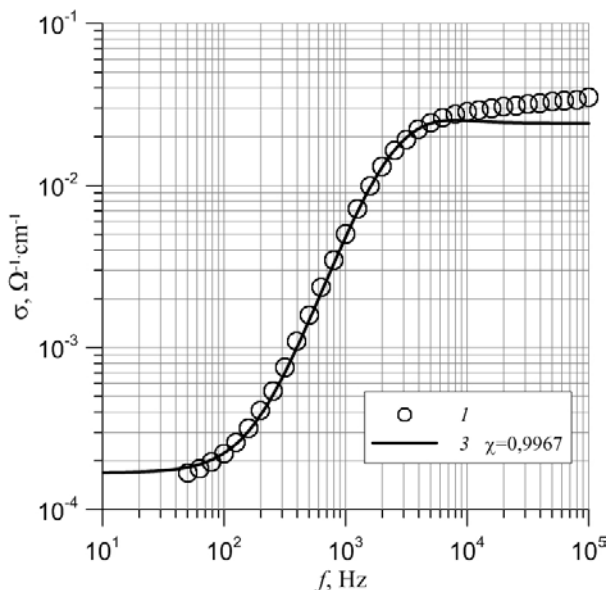
Rys. 6.7. Zależność iloczynu wartości częstotliwości f_{max} i czasu τ_m w funkcji maksymalnej wartości częstotliwościowego współczynnika α_{max} uzyskana na drodze symulacji komputerowej [72]

W tym celu z wykresu $\alpha(f)$ odczytujemy wartości f_{max} i α_{max} , a następnie z rysunku 6.7 określamy $f_{max} \cdot \tau_m$ odpowiadającą wartości α_{max} , a ze wzoru poniżej (6.16) obliczamy wartość τ_m :

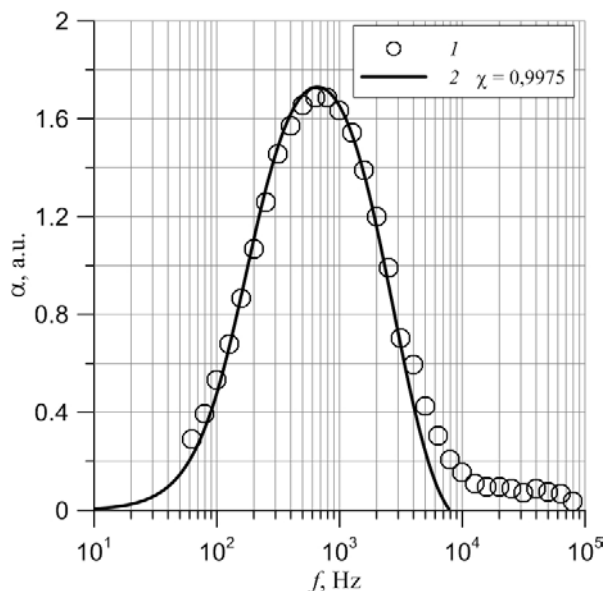
$$\tau_m = \frac{(f_{max} \cdot \tau_m)}{f_{max}} \quad (6.16)$$

Zależności $\sigma(f, T_p)$, uzyskane przy różnych temperaturach wygrzewania wskazują, że w nanokompozycie występują co najmniej trzy rodzaje studni potencjału, różniących się parametrami p oraz τ .

Z rysunków 6.8 i 6.9 wynika, że po wygrzewaniu nanokompozytu z zawartością fazy metalicznej $x = 42,6$ at.% w temperaturze $T_a = 448$ K w materiale istnieją dwa rodzaje studni, z których dominująca występuje przy $f_{max1} \approx 7 \cdot 10^3$ Hz a słabo widoczna przy $f_{max2} \approx 4 \cdot 10^4$ Hz.



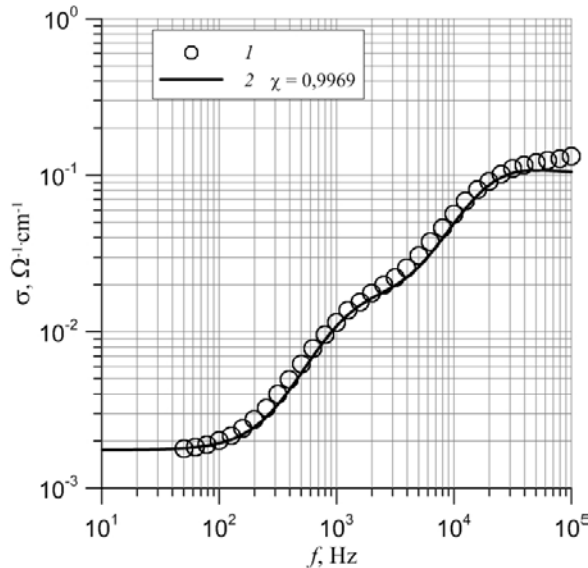
Rys. 6.8. Częstotliwościowa zależność konduktywności σ dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzanego w temperaturze $T_a=448$ K i zmierzonego przy temperaturze $T_p=123$ K: 1 – dane doświadczalne, 2 – symulacja komputerowa [76]



Rys. 6.9. Częstotliwościowa zależność współczynnika częstotliwościowego α dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzanego w temperaturze $T_a=448$ K i zmierzonego przy temperaturze $T_p=123$ K: 1 – dane doświadczalne, 2 – symulacja komputerowa [76]

Podstawiając do programu komputerowego uzyskane z doświadczalnych przebiegów $\sigma(f)$ i $\alpha(f)$ wartości p oraz τ_m uzyskano przebiegi teoretyczne $\sigma(f)$ oraz $\alpha(f)$ o dużej zgodności z przebiegami doświadczalnymi (pomijając obszar częstotliwości powyżej 10^4 Hz, gdzie występuje drugie słabe maksimum). Świadczą o tym wartości współczynnika korelacji χ pomiędzy danymi doświadczalnymi (punkty na rysunkach 6.8 i 6.9) a przebiegami teoretycznymi (linie ciągłe na rysunkach 6.8 i 6.9). Dla danych przedstawionych na rysunku 6.8 współczynnik korelacji χ wynosi 0,9967, a dla rysunku 6.9 $\chi = 0,9975$, to znaczy, że są bardzo bliskie do jedności, którą można uzyskać przy zerowych odchyleniach punktów doświadczalnych od przebiegu teoretycznego.

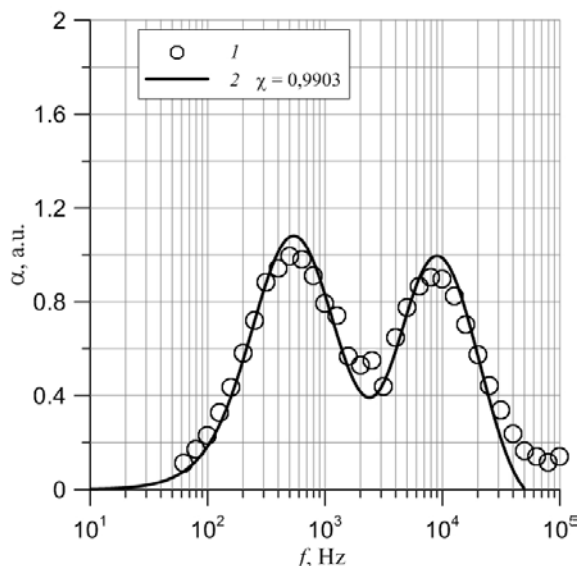
Na rysunkach 6.10 i 6.11 przedstawiono zależności, z których widać, że po wygrzewaniu w temperaturze $T_a = 523$ K tego samego materiału co i na rysunkach 6.8 i 6.9 pojawia się jeszcze jedno maksimum, co oznacza, że w materiale są trzy rodzaje studni potencjału występujące przy $f_{max1} \approx 5 \cdot 10^2$ Hz, $f_{max2} \approx 7 \cdot 10^4$ Hz oraz najslabsza przy $f_{max3} \approx 3 \cdot 10^5$ Hz.



Rys. 6.10. Częstotliwościowa zależność konduktywności σ dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzanego w temperaturze $T_a = 523$ K i zmierzonego przy temperaturze $T_p = 258$ K: 1 – dane doświadczalne, 2 – symulacja komputerowa [76]

Przy obecności dwóch równorzędnych maksimów (rys. 6.11) uzyskane na podstawie danych doświadczalnych wartości p_1 , p_2 , τ_{m1} oraz τ_{m2} są obarczone większymi, niż dla jednego maksimum błędami. Wymaga to pewnej liczby iteracji, w trakcie których wprowadzane są korekty wartości p_i oraz τ_{mi} . Jednak i w tym przypadku symulacja komputerowa na podstawie zaproponowanego

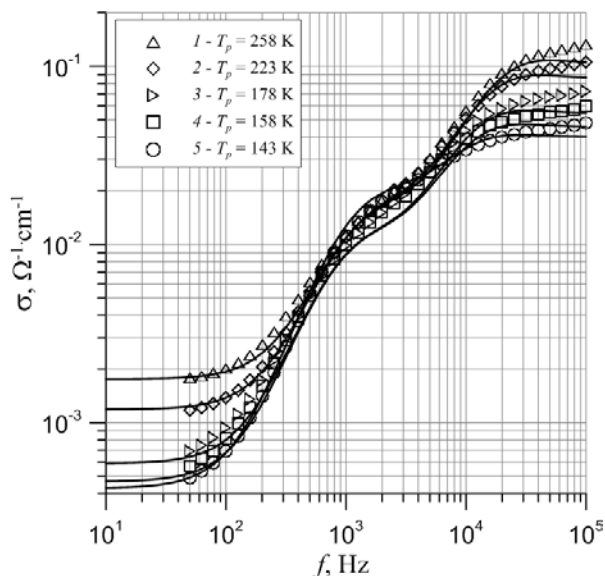
modelu pozwala na uzyskanie dużej zgodności z danymi doświadczalnymi (rys. 6.10 i 6.11 – linie ciągłe). Również w tym przypadku współczynniki korelacji są bardzo zbliżone do jedności, a mianowicie dla krzywej na rysunku 6.10 $\chi = 0,9969$, a dla krzywej na rysunku 6.11 $\chi = 0,9903$.



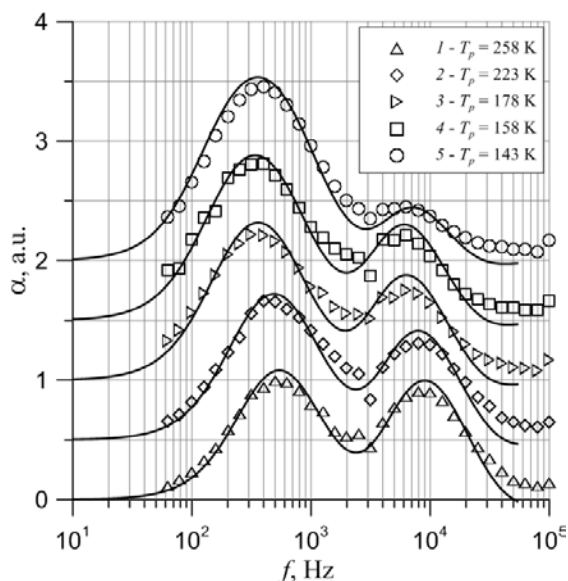
Rys. 6.11. Częstotliwościowa zależność współczynnika częstotliwościowego α dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzanego w temperaturze $T_a=523$ K i zmierzonego przy temperaturze $T_p=258$ K: 1 – dane doświadczalne, 2 – symulacja komputerowa [76]

Na rysunku 6.12 zaprezentowano wyniki symulacji przebiegów $\sigma(f)$ nanokompozytu o zawartości fazy metalicznej $x = 42,6$ at.%, wygrzanego w temperaturze 523 K dla różnych temperatur pomiarowych. Natomiast na rysunku 6.13 przedstawiono wartości $\alpha(f)$ dla tych samych temperatur pomiarowych. Na tym rysunku każdą kolejną krzywą przesunięto wzdłuż osi rzędnych (OY) o 0,5 względem poprzedniej.

Jak widać, i w tym przypadku symulacje komputerowe wykonane na podstawie zaproponowanego modelu przewodności skokowej pozostają w dużej zgodności z wynikami doświadczalnymi.

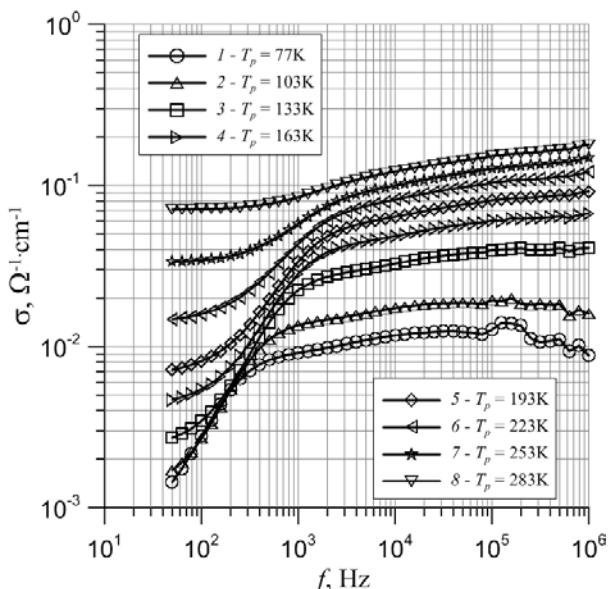


Rys. 6.12. Częstotliwościowe zależności konduktywności σ dla nanokompozytu $(\text{CoFeZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzanego w temperaturze $T_a = 523 \text{ K}$ i zmierzone przy T_p : 1 – 258 K, 2 – 223 K, 3 – 178 K, 4 – 158 K, 5 – 143 K. Krzywe ciągłe – symulacja komputerowa [72]



Rys. 6.13. Częstotliwościowe zależności częstotliwościowego współczynnika α dla nanokompozytu $(\text{CoFeZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzanego w temperaturze $T_a = 523 \text{ K}$ i zmierzone przy T_p : 1 – 258 K, 2 – 223 K, 3 – 178 K, 4 – 158 K, 5 – 143 K. Krzywe ciągłe – symulacja komputerowa. Każda kolejna krzywa jest przesunięta względem poprzedniej o 0,5 [72]

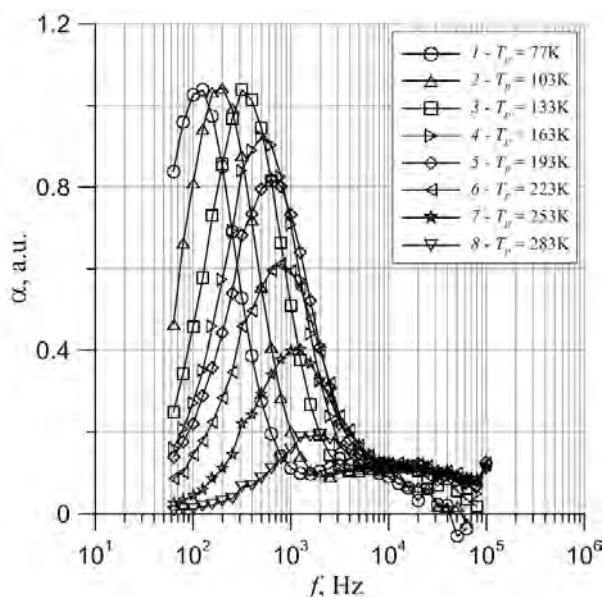
Ze względu na ograniczony zakres częstotliwościowy zastosowanych mierników impedancji (42 Hz - 5 MHz) może wystąpić sytuacja braku osiągnięcia ustalonych wartości konduktywności w obszarach niskich (σ_L) lub wysokich (σ_H) częstotliwości, co uniemożliwia określenie wartości prawdopodobieństwa p ze wzoru (6.12). Sytuację braku wartości σ_L ilustrują rysunki 6.14 i 6.15.



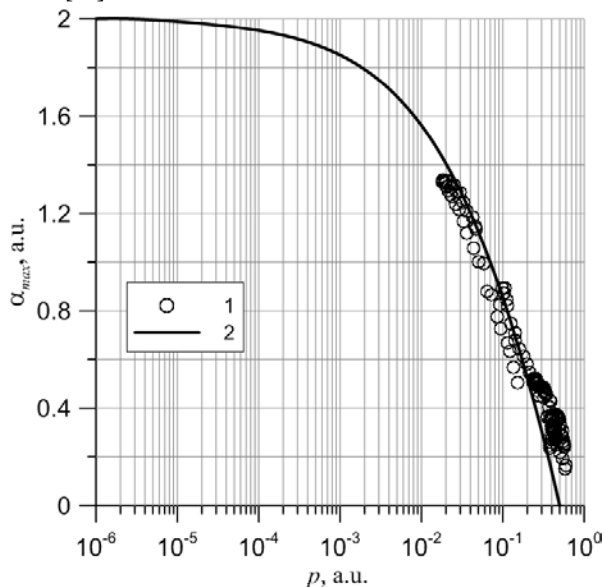
Rys. 6.14. Częstotliwościowe zależności konduktywności σ dla nanokompozytu $(\text{CoFeZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzanego w temperaturze $T_a = 623 \text{ K}$ i zmierzone przy T_p : 1 – 77 K, 2 – 103 K, 3 – 133 K, 4 – 163 K, 5 – 193 K, 6 – 223 K, 7 – 253 K, 8 – 283 K [72]

W takim przypadku z zależności na rysunku 6.15 określamy maksymalną wartość częstotliwościowego współczynnika $\alpha_{\max}$, a następnie z uzyskanej metodami numerycznymi teoretycznej zależności $\alpha_{\max}(p)$ - patrz rysunek 6.5 na podstawie doświadczalnej wartości $\alpha_{\max}$ określamy wartość p .

Ponieważ uzyskana w ten sposób wartość p obarczona jest większym błędem, niż bezpośrednio obliczona z przebiegu $\sigma(f)$ na podstawie wzoru (6.12), symulacja komputerowa przebiegów $\sigma(f)$ oraz $\alpha(f)$ będzie wymagała większej liczby iteracji.



Rys. 6.15. Częstotliwościowe zależności częstotliwościowego współczynnika α dla nanokompozytu $(\text{CoFeZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzanego w temperaturze $T_a = 623 \text{ K}$ i zmierzone przy T_p : 1 – 77 K, 2 – 103 K, 3 – 133 K, 4 – 163 K, 5 – 193 K, 6 – 223 K, 7 – 253 K, 8 – 283 K [72]

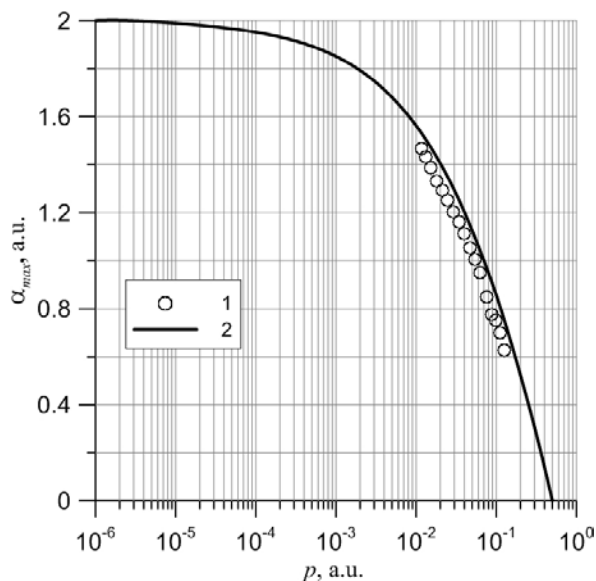


Rys. 6.16. Zależność maksymalnej wartości współczynnika częstotliwościowego $\alpha_{\max}$ od wartości prawdopodobieństwa przeskoku p uzyskane przy różnych temperaturach pomiarowych i wygrzewania dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$: 1 – wyniki doświadczalne, 2 – symulacja komputerowa

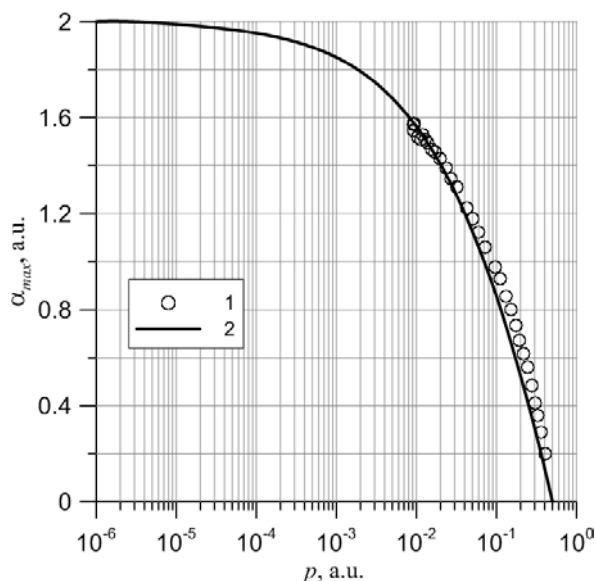
Podobne operacje określenia wartości $\alpha_{max}(p)$ zostały wykonane dla pozostałych wyników $\alpha(f)$ uzyskanych przy różnych temperaturach wygrzewania T_a i pomiarowych T_p przez co zbiór wyników doświadczalnych tworzy zależność $\alpha_{max}(p)$, którą dla nanokompozytu o składzie $(\text{FeCoZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ przedstawiono na rysunku 6.16

Na rysunku 6.16 przedstawiono wartości α_{max} uzyskane doświadczalnie w funkcji prawdopodobieństwa przeskoku p dla różnych temperatur wygrzewania i pomiarowych (krążki) jak również krzywą zależności $\alpha_{max}(p)$ uzyskaną przy użyciu symulacji komputerowej wykorzystując rozkład Landaua (formuła (6.11)). Jak widać wyniki doświadczalne i uzyskane na drodze symulacji są zgodne [152].

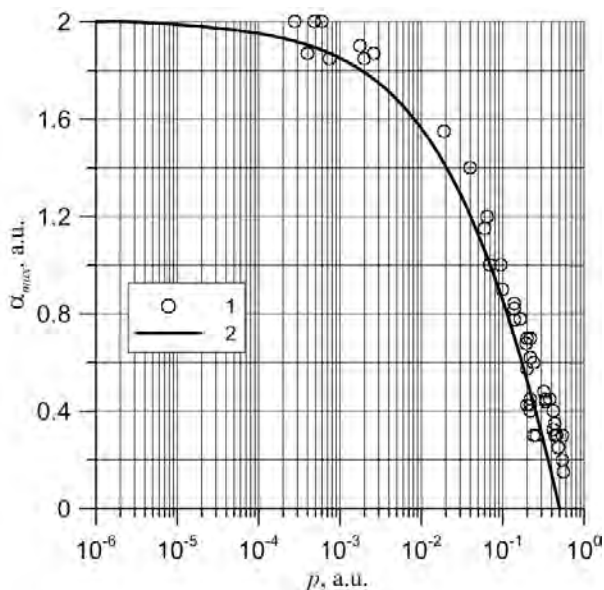
Poniżej na rysunkach od 6.17 do 6.19 przedstawiono zależności wartości maksymalnej częstotliwościowego współczynnika α_{max} w funkcji prawdopodobieństwa przeskoku p dla nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ o zawartości fazy metalicznej $x = 38,2$ at.% (rys. 6.17), $x = 49,5$ at.% (rys. 6.18) oraz $x = 30$ at.% – po 30 minutowym wygrzewaniu z krokiem 50 K (rys. 6.19).



Rys. 6.17. Zależność maksymalnej wartości współczynnika częstotliwościowego α_{max} od wartości prawdopodobieństwa przeskoku p dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{38,2}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{61,8}$ wygrzanego w temperaturze $T_a = 548$ K i zmierzonego dla temperatur T_p od 77 K do 293 K: 1 – wyniki doświadczalne, 2 – symulacja komputerowa



Rys. 6.18. Zależność maksymalnej wartości współczynnika częstotliwościowego $\alpha_{\max}$ od wartości prawdopodobieństwa przeskoku p dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{49.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50.5}$ wygrzanego w temperaturze $T_a = 548 \text{ K}$ i zmierzonego dla temperatur T_p od 77 K do 293 K : 1 – wyniki doświadczalne, 2 – symulacja komputerowa

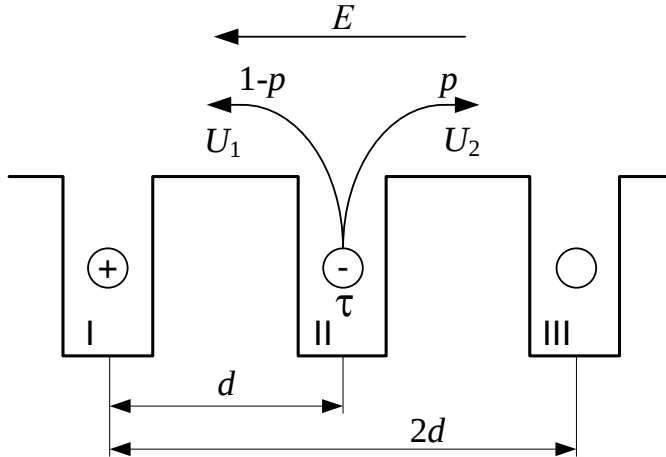


Rys. 6.19. Zależność maksymalnej wartości współczynnika częstotliwościowego $\alpha_{\max}$ od wartości prawdopodobieństwa przeskoku p uzyskane przy różnych temperaturach pomiarowych i wygrzewania dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{30}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{70}$: 1 – wyniki doświadczalne, 2 – symulacja komputerowa. Czasy wygrzewania 30 minut z krokiem 50 K

Jak widać i w tych przypadkach uzyskano pełną zgodność wyników doświadczalnych z wynikami symulacji komputerowej na podstawie zaproponowanego modelu przewodności skokowej.

Porównanie przebiegów doświadczalnych $\sigma(f)$, $\alpha(f)$ oraz $\alpha_{max}(p)$ z przebiegami uzyskanymi na drodze symulacji komputerowych na podstawie zaproponowanego modelu przewodności skokowej wykazują dużą ich zgodność zarówno jakościową jak i ilościową.

W przypadku badanych nanokompozytów przeskok elektronu z jednej neutralnej nanocząsteczki do drugiej może odbywać się jednym z dwóch sposobów. Po pierwsze tunelowaniem, po drugie poprzez przeskok nad barierą potencjału stworzoną przez warstwę tlenków. W obydwu przypadkach po przeskoku powstaje para dodatnio i ujemnie naładowanych nanocząsteczek (dipol elektryczny).



Rys. 6.20. Model studni potencjału

Sytuację tą ilustruje rysunek 6.20. Energia potencjalna pary ładunków (dipola) znajdujących się w pierwszej i drugiej studni, mierzona w eV wynosi:

$$U_1 = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d} \quad (6.17)$$

gdzie: $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C – ładunek elektryczny elektronu;
 $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m – przenikalność dielektryczna próżni; $\epsilon_r = 10$ – przenikalność dielektryczna względna materiału matrycy dielektrycznej z Al_2O_3 ; d – średnia długość przeskoku elektronu, nm.

Prawdopodobieństwo przeskoku elektronu po czasie τ ze studni drugiej do studni pierwszej:

$$(1 - p) = B \exp\left(\frac{U_1}{kT}\right), \quad (6.18)$$

gdzie B – współczynnik liczbowy.

Gdy elektron ze studni drugiej przeskakuje do studni trzeciej, prawdopodobieństwo p wynosi:

$$p = B \exp\left(-\frac{U_2}{kT}\right), \quad (6.19)$$

gdzie:

$$U_2 = \frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r 2d} = \frac{U_1}{2}, \quad (6.20)$$

stąd:

$$\begin{aligned} p &= \frac{p}{(1 - p) + p} = \\ &= \frac{B \exp\left(-\frac{U_1}{2kT}\right)}{B \exp\left(\frac{U_1}{kT}\right) + B \exp\left(-\frac{U_1}{2kT}\right)} = \frac{\exp\left(-\frac{U_1}{2kT}\right)}{\exp\left(\frac{U_1}{kT}\right) + \exp\left(-\frac{U_1}{2kT}\right)}, \end{aligned} \quad (6.21)$$

a po przekształceniach mamy wzór w postaci:

$$p \approx \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{U_1}{kT}\right). \quad (6.22)$$

Energia aktywacji termicznej dla prawdopodobieństwa p wznosi:

$$\Delta E = \frac{3}{2} U_1, \quad (6.23)$$

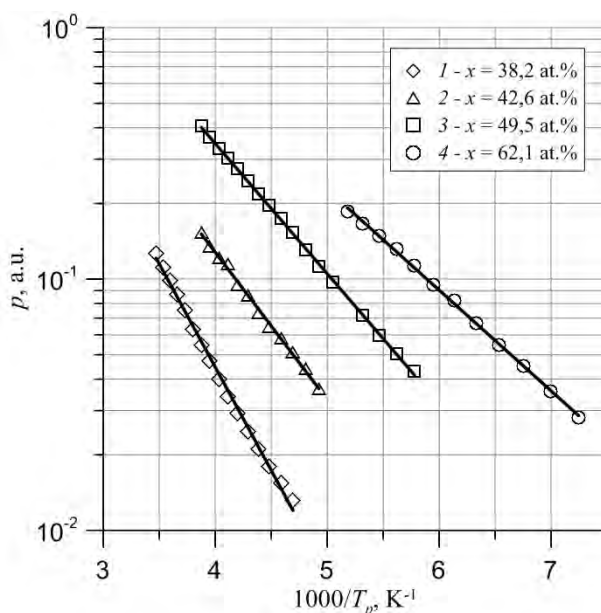
więc wartość prawdopodobieństwa p można zapisać jako:

$$p \sim \exp\left(-\frac{\Delta E_p}{kT}\right). \quad (6.24)$$

Ze wzoru (6.24) wynika, że na wykresie Arrheniusa zależność $\lg p = f\left(\frac{1000}{T_p}\right)$ powinna być przedstawiona linią prostą, z której możemy określić energię aktywacji prawdopodobieństwa przeskoku ΔE .

Na rysunku 6.21 przedstawiono wykres Arrheniusa dla wartości prawdopodobieństwa p , określonych doświadczalnie z przebiegów $\sigma(f)$ zmierzonych dla nanokompozytów o zawartościach fazy metalicznej $x_1 = 38,2$ at.%; $x_2 = 42,6$ at.%; $x_3 = 49,5$ at.% oraz $x_4 = 62,1$ at.%.

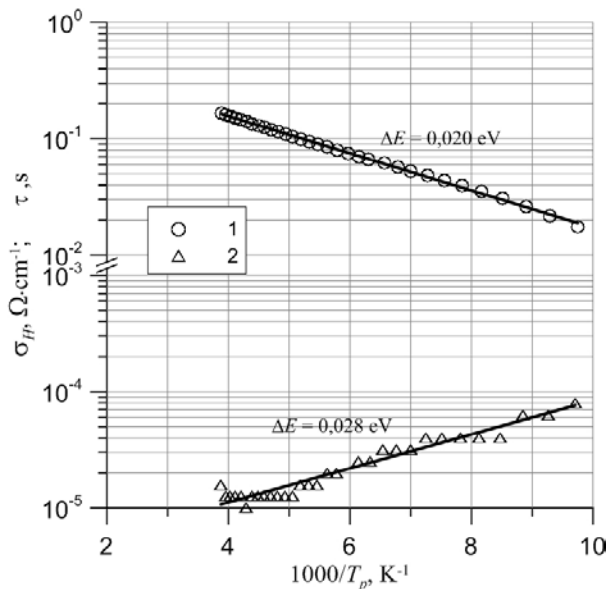
Jak widać z rysunku 6.21, zależności te są liniami prostymi o energiach aktywacji 1 – 0,161 eV, 2 – 0,117 eV, 3 – 0,104 eV oraz 4 – 0,078 eV, odpowiednio, co jest zgodne ze wzorem (6.24). Oznacza to, że doświadczalnie zostało potwierdzone kolejne założenie zaproponowanego modelu skokowej wymiany elektronów pomiędzy studniami potencjału w nanokompozytach metal-dielektryk, a mianowicie termicznie aktywowany wzrost prawdopodobieństwa przeskoku p .



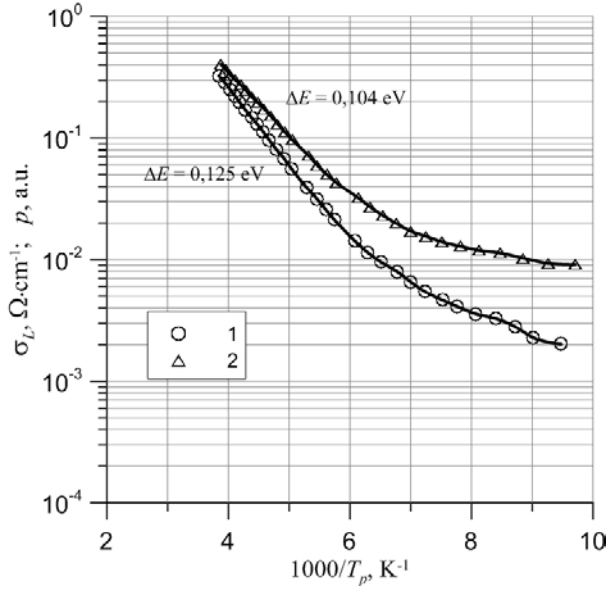
Rys. 6.21. Temperaturowa zależność (wykres Arrheniusa) prawdopodobieństwa przeskoku elektronu p dla nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ o zawartości fazy metalicznej x : 1 – 38,2 at.%; 2 – 42,6 at.%; 3 – 49,5 at.%; 4 – 62,1 at.%. Częstotliwość pomiarowa $f = 100$ Hz

Jak wynika ze wzoru (6.18) po czasie τ elektron z prawdopodobieństwem $(1-p) \approx 1$ powróci do studni, z której wykonał pierwszy skok. Takie skoki określają konduktywność σ_H na wysokich częstotliwościach. Ponieważ elektron pokonuje w tym przypadku pewną barierę potencjału, to wraz ze wzrostem temperatury czas τ powinien zmniejszać się. Powoduje to wzrost konduktywności, a energie aktywacji zarówno τ jak i σ_H powinny być zbliżone

do siebie. Jak widać z rysunku 6.22, wyniki doświadczalne dla $\sigma_H \left(\frac{1000}{T_p} \right)$ oraz $\tau \left(\frac{1000}{T_p} \right)$ opisywane są zbliżonymi do siebie energiami aktywacji odpowiednio $(0,02 \pm 0,005)$ eV i $(0,028 \pm 0,005)$ eV.



Rys. 6.22. Zależność konduktywności σ_H (1) zmierzonej przy częstotliwości $f = 1$ MHz i czasu τ (2) od temperatury odwrotnej. Nanokompozyt $(FeCoZr)_{42,6}(Al_2O_3)_{57,4}$ wygrzany w temperaturze $T_a = 548$ K



Rys. 6.23. Zależność konduktywności σ_L (1) zmierzonej przy częstotliwości $f = 100$ Hz i prawdopodobieństwa przeskoku p (2) od temperatury odwrotnej. Nanokompozyt $(\text{FeCoZr})_{49,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50,5}$ wygrzany w temperaturze $T_a = 548$ K

Przewodzenie na prądzie stałym lub na niskich częstotliwościach f_L prądu zmiennego odbywa się poprzez przeskok elektronu z drugiej do trzeciej studni z prawdopodobieństwem $p \ll 1$. Jest to związane z pokonaniem dodatkowej bariery potencjałów wytworzonej przez dipol elektryczny, powstały po przeskoku elektronu z jednej neutralnej studni potencjału do drugiej, również neutralnej studni (rys. 6.20). W tym przypadku zarówno zależności $\sigma_L \left(\frac{1000}{T_p} \right)$

jak i $p \left(\frac{1000}{T_p} \right)$ powinny posiadać znacznie większe energie aktywacji niż zależności $\sigma_H \left(\frac{1000}{T_p} \right)$ oraz $\tau \left(\frac{1000}{T_p} \right)$.

Na rysunku 6.23 przedstawiono zależności σ_L i p od temperatury odwrotnej. Obliczone z odcinków maksymalnego nachylenia wartości energii aktywacji wynoszą dla σ_L $(0,125 \pm 0,02)$ eV a dla p $(0,104 \pm 0,02)$ eV. Jak widać, wartości te są znacznie większe niż dla σ_H i τ w obszarze wysokich częstotliwości.

6.3. Podsumowanie rozdziału 6

Na podstawie analizy wyników badań dotyczących zależności konduktywności nanokompozytów od częstotliwości pomiarowej zaproponowano model przewodności skokowej dla prądu stałego i zmiennego, który zakłada, że wymiana ładunków odbywa się pomiędzy studniami potencjału, którymi są nanocząsteczki fazy metalicznej. Po przeskoku elektronu z jednej obojętnej nanocząsteczki do drugiej powstaje dipol, a następnie po czasie τ elektron z prawdopodobieństwem p może przeskoczyć do studni trzeciej lub powrócić do studni pierwszej z prawdopodobieństwem $(1 - p)$. Uzyskano równanie na składową rzeczywistą gęstości prądu zmiennego (konduktywności), analiza którego wykazała, że konduktywności w obszarze niskich częstotliwości σ_L oraz wysokich σ_H nie zależą od częstotliwości, a prawdopodobieństwo przeskoku wynosi $p = \frac{\sigma_L}{2\sigma_H}$. W obszarze częstotliwości przejściowych model

przewiduje zależność typu $\sigma_m \sim f^\alpha$.

Prawdopodobieństwo przeskoku p jest funkcją energii potencjalnej dipola powstałego po przeskoku elektronu z jednej obojętnej nanocząsteczki do drugiej

a na podstawie zależności $p\left(\frac{1000}{T_p}\right)$ model pozwala określić energię aktywacji prawdopodobieństwa przeskoku p .

Wykonano symulacje komputerowe równania na składową rzeczywistą gęstości prądu dla wartości prawdopodobieństwa p z zakresu od 10^{-6} do 0,5 i uzyskano na tej podstawie przebiegi teoretyczne $\sigma(p, f)$, $\alpha(p, f)$ oraz $\alpha_{max}(p)$. Porównanie przebiegów teoretycznych z danymi doświadczalnymi uzyskanymi dla nanokompozytów wykazało dużą ich zgodność zarówno jakościową jak i ilościową.

Na podstawie badań wyznaczono zależności $p\left(\frac{1000}{T_p}\right)$ dla nanokompozytów

o zawartości fazy metalicznej $x_1 = 38,2$ at.%, $x_2 = 42,6$ at.%, $x_3 = 49,5$ at.% oraz $x_4 = 62,1$ at.%, z których ustalono, że występuje termicznie aktywowany wzrost prawdopodobieństwa przeskoku elektronu p co jest zgodne z zaproponowanym modelem.

7. Wykaz stosowanych oznaczeń i skrótów

AFM	– mikroskopia sił atomowych (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
BCC	– struktura regularna przestrzennie centrowana
EPR	– elektronowy rezonans parametryczny (<i>Electron Paramagnetic Resonance</i>)
EXAFS	– spektroskopia subtelnej struktury progu absorpcji (<i>Extended X-ray Absorption Fine Structure</i>)
EXD	– energodispersyjna rentgenowska mikroanaliza (<i>Energodispersive X-ray Microanalysis</i>)
FCC	– struktura regularna powierzchniowo centrowana
HCP	– faza heksagonalna o najgęstszym upakowaniu
LTN	– temperatura ciekłego azotu (<i>Liquid Nitrogen Temperature</i>)
MR	– magnetorezystancja
RBS	– spektroskopia Rutherforda (<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>)
RT	– temperatura pokojowa (<i>Room Temperature</i>)
SEM	– skaningowa mikroskopia elektronowa (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TEM	– transmisyjna mikroskopia elektronowa (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
TWR	– temperaturowy współczynnik rezystancji
TEMWR	– transmisyjna mikroskopia elektronowa wysokiej rozdzielczości
XAS	– rentgenowska spektroskopia absorpcyjna (<i>X-ray Absorption Spectroscopy</i>)
XANES	– spektroskopia promieniowania X w pobliżu krawędzi absorpcji - w zakresie od 10 eV poniżej do 30 eV powyżej krawędzi absorpcji (<i>X-ray Absorption Near Edge Structure</i>)
A	– nieznana stała zależna od koncentracji dipoli
A_m	– masa molowa
A_w	– parcialne wkłady widm
a	– stała sieci
a_c	– wartość stała
a_N	– szerokość warstwy nanomateriału (próbki), cm
B	– współczynnik liczbowy
b_c	– wartość stała
L	– indukcyjność, H
C	– pojemność, F
C_p	– pojemność w układzie zastępczym równoległym, F
d_m	– międzypłaszczyznowa odległość

d	– średnia odległość, na którą przeskakuje elektron, nm
d_N	– grubość warstwy nanomateriału (próbki), cm
D	– średnica nanocząsteczki, nm
D_1, D_1	– dublet
D_{SP}	– progowy rozmiar nanocząsteczki dla przejścia w stan superparamagnetyczny
e	– ładunek elektryczny elektronu – $1,6 \cdot 10^{-19}$ C
E	– wartość chwilowa natężenia pola elektrycznego, V/m
E_0	– amplituda natężenia pola elektrycznego, V/m
$\exp(-2 \cdot \alpha_H \cdot d)$	– szybkość spadku funkcji falowej elektronu
f	– częstotliwość, Hz
f_H	– obszar wysokich częstotliwości, Hz
f_L	– obszar niskich częstotliwości, Hz
f_M	– obszar przejściowych częstotliwości f_M ($f_L < f_M < f_H$), Hz
f_{max}	– częstotliwość przy maksymalnej wartości częstotliwościowego współczynnika α_{max} , Hz
f_{min}	– częstotliwość przy minimalnej wartości C_p , Hz
f_R	– częstotliwość rezonansowa, Hz
$f_L(\tau)$	– rozkład Landaua
G	– rzeczywista składowa impedancji (konduktancja)
G_0	– wartość stała
g	– czynnik g (g -factor) bezwymiarowy moment magnetyczny
h	– stała Plancka
H	– natężenie pola wewnątrz próbki
H_C	– natężenie pola koercji
H_{CEP}	– składowa pola Fermiego $\vec{H}_C$ (<i>conduction electrons polarization</i>) pochodząca od polaryzowanych elektronów walencyjnych albo elektronów przewodnictwa (4s, 3d, 4p)
H_{CP}	– składowa pola Fermiego $\vec{H}_C$ (<i>core polarization</i>) pochodząca od polaryzowanych elektronów wewnętrznych (1s, 2s, 3s)-powłok
H_e	– natężenie pola zewnętrznego
H_{eff}	– efektywnego pola na jądрах
H_{min}	– natężenie pola magnetycznego w minimum widma EPR
H_{max}	– natężenie pola magnetycznego w maksimum widma EPR
H_g	– pole magnetyczne, przy którym widmo EPR przechodzi przez zero
H_0	– wielkość nadsubtelnego pola magnetycznego
$\vec{H}_C$	– pole Fiermiego, pojawiające się na skutek różnicy w ilości elektronów z przeciwnie skierowanymi spinami $3d\uparrow$ i $3d\downarrow$ (nieskomentowane 3d-elektrony) w powłoce atomu żelaza
$\vec{H}_D$	– pole, wytwarzane dipolowym oddziaływaniem jądra ze spinem własnego atomu
$\vec{H}_L$	– pole, wytwarzane orbitalnym momentem magnetycznym
i	– numer punktu pomiarowego

Wykaz stosowanych oznaczeń i skrótów

I	– spin jądrowy
J	– namagnesowanie próbki
j_0, j_+, j_-	– składowe gęstości prądu, A/m ²
j_r	– rzeczywista składowa gęstości prądu, A/m ²
k_B	– stała Boltzmanna – 8,617·10 ⁻⁵ eV/K
K_{eff}	– stała anizotropii magnetycznej
L	– długość podłoża
l_N	– długość warstwy nanomateriału (próbki) odległość pomiędzy okładzinami z pasty srebrnej, cm
$M_\theta(T)$	– namagnesowanie dużej cząstki przy temperaturze T
n	– ilość prób pomiaru
N	– czynnik rozmagnesowujący
N_A	– liczba Awogadro
N_D	– zawartość atomów fazy dielektrycznej Al ₂ O ₃ w jednostce objętości, cm ⁻³
n_N	– liczba nanocząsteczek o średnicy D
N_M	– zawartość atomów metalu w jednostce objętości, cm ⁻³
p	– prawdopodobieństwo przeskoku elektronu
$P(T)$	– częstotliwość skoków przy temperaturze T , s ⁻¹
$r_H \approx a_H^{-1}$	– promień lokalizacji elektronu, nm
R_p	– rezystancja w układzie zastępczym równoległym, Ω
S_1, S_2	– sekstet
T	– temperatura, K
T_a	– temperatura wygrzewania, K
T_B	– temperatura blokady - określana na podstawie analizy niskotemperaturowych widm, K
T_p	– temperatura pomiarowa, K
t_p	– temperatura pomiarowa, °C
$tg\delta$	– tangens kąta strat dielektrycznych
U_1	– energia potencjalna dipola (pary ładunków), eV
V_D	– objętość fazy dielektrycznej Al ₂ O ₃ , cm ³
V_{kr}	– krytyczna objętość nanocząsteczki, dla której $\tau_{SP} = \tau_M$
V_n	– objętość nanocząsteczki fazy metalicznej, cm ³
V_N	– całkowita objętość nanokompozytu, cm ³
V_M	– objętość fazy metalicznej, cm ³
x	– zawartość fazy metalicznej, at. %
x_C	– próg perkolacji, at. %
Z	– impedancja, Ω
α	– częstotliwościowy współczynnik konduktywności
α_H	– stała określająca szybkość spadku funkcji falowej elektronu, nm ⁻¹
α_{max}	– maksymalna wartość częstotliwościowego współczynnika konduktywności α
β	– magneton Bohra
δ	– przesunięcie izomeryczne
Δ	– kwadrupolowe rozszczepienie

ΔE	– energia aktywacji, eV
Δr	– „parametr zdefektowania”
ε_0	– przenikalność elektryczna próżni – $8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m
ε_r	– przenikalność dielektryczna względna Al_2O_3 – 10
μ	– moment magnetyczny
μ_I	– magnetyczny moment jądra ^{57}Fe w stanie wzbudzonym – $0,153 \cdot 10^{-27} \frac{I}{T}$
θ	– kąt pomiędzy wektorem namagnesowania nanocząsteczki i osią lekkiego namagnesowania
Θ	– kąt przesunięcia fazowego, ° lub rad
Θ_H	– kąt przesunięcia fazowego w obszarze wysokich częstotliwości, ° (stopień)
Θ_L	– kąt przesunięcia fazowego w obszarze niskich częstotliwości, ° (stopień)
Θ_R	– zerowa wartość kąta przesunięcia fazowego, ° (stopień)
ρ	– rezystywność, $\Omega \cdot \text{cm}$
ρ_m	– gęstość fazy metalicznej – $8,3 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$
$\rho^{\uparrow}(0), \rho^{\downarrow}(0)$	– gęstości elektronów ze spinem s , skierowanym do góry i na dół, odpowiednio
σ	– konduktywność, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
σ_H	– konduktywność w obszarze wysokich częstotliwości, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
σ_L	– konduktywność w obszarze niskich częstotliwości, $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
σ_m	– standardowe odchylenie
σ_M	– konduktywność w obszarze częstotliwości przejściowych
τ	– czas pozostania elektronu w studni potencjału, s
τ_r	– czas relaksacji magnetycznej
τ_M	– czas pomiaru dla spektroskopii mössbauerowskiej
τ_m	– wartość oczekiwana
τ_{SP}	– czas superparamagnetycznej relaksacji
τ_θ	– wartość zależna od temperatury, stałej giromagnetycznej, stałej anizotropii, energetycznej bariery i inne,
ν	– częstotliwość fali elektromagnetycznej
ν_L	– częstotliwości Larmora spinu jądrowego
ν_m	– fluktuacja magnetycznych momentów ^{57}Fe
$\omega = 2\pi f$	– pulsacja, s^{-1}
χ	– współczynnik korelacji
$\langle \cos \theta \rangle_T$	– średnia wartość $\cos \theta$ przy danej temperaturze
$\langle D \rangle$	– średnia wartość rozmiaru nanocząsteczki (wartość średnia średnicy)

8. Spis rysunków

Rys. 2.1.	Schemat stanowiska do wytwarzania warstw nanokompozytowych metal-dielektryk [148]: 1 – komora próżniowa, 2 – obracający się bęben do mocowania jednocześnie sześciu podłoży, 3 – rozpylane tarcze chłodzone bieżącą wodą, 4 – źródła jonowo-wiązkowego rozpylania, 5 – źródło do jonowego oczyszczania podłoży, 6 – źródła elektronów tzw. kompensatory; 7 – podłoża dielektryczne; 8 – strumienie jonów; 9 – strumienie rozpylanych atomów.....	14
Rys. 2.2.	Widok tarczy wykonanej z płytki ze stopu metalu (1) oraz płytek z dielektryka (2) [148].....	15
Rys. 2.3	Eksperymentalne widma (a, b) i symulacyjne profile koncentracji (c, d) rozkładu pierwiastków w próbkach $(\text{FeCoZr})_{26}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{74}$ otrzymanych odpowiednio w atmosferach beztlenowej i tlenowej	18
Rys. 2.4.	Obrazy wykonane metodą mikroskopii sił atomowych otrzymane dla warstw: a) $(\text{FeCoZr})_{33}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{67}$, b) $(\text{FeCoZr})_{45}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{55}$, c) $(\text{FeCoZr})_{64}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{36}$ wytworzonych w beztlenowej atmosferze oraz warstw d) $(\text{FeCoZr})_{33}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{67}$, e) $(\text{FeCoZr})_{45}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{55}$, f) $(\text{FeCoZr})_{64}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{36}$ wytworzonych w mieszaninie argonu i tlenu.....	19
Rys. 2.5.	Obraz wykonany metodą mikroskopii sił atomowych dla warstwy $(\text{FeCoZr})_{33}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{67}$ (patrz rys. 2.4a) w zwiększonej rozdzielczości	20
Rys. 2.6.	Obrazy ziarnistej warstwy wykonane metodą TEM (a) i pojedynczej nanocząsteczki o strukturze „jądro-powłoka” (metoda TEMWR) (b) w warstwie $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$ wytworzonej w atmosferze argonu i tlenu.....	21
Rys. 2.7.	Zdjęcie wykonane przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej wysokiej rozdzielczości TEMWR warstwy $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$ wytworzonej w atmosferze argonu i tlenu (a), o kontraście podobnym do amorficznego (matryca Al_2O_3) i kontraście paskowym (nanocząsteczki fazy metalicznej) (b), obraz matrycy Al_2O_3 z wykorzystaniem przekształceń Furiera (Fast Fourier Transform - FFT) (c) i nanocząsteczki metaliczne FeCoZr (d) [32]	22
Rys. 2.8.	Mikrofotografie wysokiej rozdzielczości TEMWR ziarnistej warstwy o składzie $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$ wytworzonej w atmosferze argonu i tlenu pokazujące różnorodną strukturę cienkiej warstwy i orientację nanoziaren (a) oraz pojedyncze nanoziarno z niejednorodnym rozmieszczeniem płaszczyzn (b) [32]	23
Rys. 2.9.	Elektronogram referencyjnej warstwy o nominalnym składzie $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$ (at.%).....	25
Rys. 2.10.	Elektronogram ziarnistej tlenowej warstwy $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$ (a) i mikrofotografia wysokiej rozdzielczości tlenowej ziarnistej warstwy o składzie $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$ ($d_{011} = 2,0485 \text{ \AA}$, $a = 2,8970 \text{ \AA}$) (b).	

	We wstawce pokazano indeksację odbić przy zastosowaniu szablonu struktury BCC [32].....	26
Rys. 3.1.	Diagram energii nadsubtelnej oddziaływań (hyperfine splittings) dla energetycznych poziomów mössbauerowskich jąder i odpowiadające im typowe mössbauerowskie widma [158]: <i>a</i> – przesunięcie izomeryczne i przesunięcie linii rezonansowej (isomer shift and shift of resonance line); <i>b</i> – kwadrupolowe rozszczepienie i kwadrupolowy dublet (quadrupole splitting and quadrupole doublet); <i>c</i> – zeemanowskie magnetyczne rozszczepienie i sektet magnetyczny	30
Rys. 3.2.	Schemat blokowy jądrowego spektrometru gama-rezonansu [63].....	31
Rys. 3.3.	Wygląd stanowiska do spektroskopii mössbauerowskiej.....	31
Rys. 3.4.	Widmo spektroskopii mössbauerowskiej referencyjnej warstwy $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$	34
Rys. 3.5.	Widma spektroskopii mössbauerowskiej nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytworzonych w atmosferze argonu	37
Rys. 3.6.	Widma spektroskopii mössbauerowskiej nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytworzonych w atmosferze argonu bez chłodzenia podłoża przy temperaturze $T \approx 373 \text{ K}$	44
Rys. 3.7.	Widma spektroskopii mössbauerowskiej ziarnistych warstw $(\text{FeCoZr})_{40}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{60}$ w zależności od temperatury pomiarowej T	46
Rys. 3.8.	Zależność względnych wkładów A_w magnetycznie-rozszczepionej frakcji (S_2) i sumarycznej magnetycznie-nierozszczepialnej frakcji (D_1, D_2, S_1) w widmie od temperatury pomiarowej.....	48
Rys. 3.9.	Zmiana widm spektroskopii mössbauerowskiej nanoziarnistej warstwy $(\text{FeCoZr})_{23}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{77}$ w zależności od temperatury wygrzewania	50
Rys. 3.10.	Zmiana widm spektroskopii mössbauerowskiej nanoziarnistej warstwy $(\text{FeCoZr})_{44}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{56}$ w zależności od temperatury wygrzewania	51
Rys. 3.11.	Zmiana widm spektroskopii mössbauerowskiej nanoziarnistej warstwy $(\text{FeCoZr})_{59}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{41}$ w zależności od temperatury wygrzewania	52
Rys. 3.12.	Widma spektroskopii mössbauerowskiej tlenowych warstw nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ uzyskane przy temperaturze pokojowej i ciśnieniu tlenu $P_O = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$	54
Rys. 3.13.	Model strukturalno-fazowy warstw beztlenowych $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$: <i>a</i>) przed progiem perkolacji, <i>b</i>) na granicy progu perkolacji, <i>c</i>) powyżej progu perkolacji.....	61
Rys. 3.14.	Model strukturalno-fazowy warstw tlenowych $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$: <i>a</i>) przed progiem perkolacji, <i>b</i>) na granicy progu perkolacji, <i>c</i>) struktura pojedynczej nanocząsteczki	62
Rys. 4.1.	Zależność zawartości fazy metalicznej x w warstwach $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ otrzymanych w atmosferze argonu i tlenu ($P_O = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$) wzdłuż długości podłoża L : 1 – wartości doświadczalne EDRA, 2 – wartości obliczone.....	66
Rys. 4.2.	Eksperymentalne widma RBS (punkty) i ich aproksymacja (linia ciągła), charakteryzujące zawartości pierwiastków warstwy	

	(FeCoZr) ₄₆ (PZT) ₅₄ (a) i (FeCoZr) ₆₁ (PZT) ₃₉ (b), otrzymanych w atmosferze argonu i tlenu ($P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Pa) [64]	67
Rys. 4.3.	Eksperymentalne widma spektroskopii mössbauerowskiej (punkty), aproksymowane przy pomocy programu MOSMOD (linia ciągła) warstw tlenowych (FeCoZr) _x (PZT) _(100-x) ($35 \text{ at.\%} \leq x \leq 81 \text{ at.\%}$, $P_O = 2,4 \cdot 10^{-3}$ Pa) zmierzone przy temperaturze pokojowej.....	69
Rys. 4.4.	Eksperymentalne widma spektroskopii mössbauerowskiej (punkty) i ich aproksymacje (linia ciągła) warstw (FeCoZr) _x (PZT) _(100-x) uzyskane przy temperaturze pokojowej i ciśnieniu tlenu $P_O = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Pa [64]	72
Rys. 4.5.	Temperaturowa zależność rezystywności nanokompozytu (FeCoZr) ₄₀ (PZT) ₆₀ wytworzonego przy ciśnieniu tlenu $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Pa [64]	74
Rys. 4.6.	Temperaturowa zależność rezystywności nanokompozytu (FeCoZr) ₅₄ (PZT) ₄₆ wytworzonego przy ciśnieniu tlenu $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Pa [64]	74
Rys. 4.7.	Temperaturowa zależność rezystywności nanokompozytu (FeCoZr) ₆₉ (PZT) ₃₁ wytworzonego przy ciśnieniu tlenu $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Pa [64]	75
Rys. 4.8.	Temperaturowa zależność rezystywności nanokompozytu (FeCoZr) ₈₅ (PZT) ₁₅ wytworzonego przy ciśnieniu tlenu $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Pa [64]	75
Rys. 4.9.	Temperaturowa zależność rezystywności nanokompozytu (FeCoZr) ₃₀ (PZT) ₇₀ wytworzonego przy ciśnieniu tlenu $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$ Pa [64]	76
Rys. 4.10.	Temperaturowa zależność rezystywności nanokompozytu (FeCoZr) ₅₀ (PZT) ₅₀ wytworzonego przy ciśnieniu tlenu $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$ Pa [64]	76
Rys. 4.11.	Temperaturowa zależność rezystywności nanokompozytu (FeCoZr) ₆₄ (PZT) ₃₆ wytworzonego przy ciśnieniu tlenu $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$ Pa [64]	77
Rys. 4.12.	Temperaturowa zależność rezystywności nanokompozytu (FeCoZr) ₈₁ (PZT) ₁₉ wytworzonego przy ciśnieniu tlenu $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$ Pa [64]	77
Rys. 4.13.	Zależność magnetorezystancji MR przy temperaturze 300 K dla nanokompozytowych warstw wytworzonych przy ciśnieniu tlenu: a) $P_O = 3,2 \cdot 10^{-3}$ Pa o składzie 1 – (FeCoZr) ₂₂ (PZT) ₇₈ , 2 – (FeCoZr) ₃₆ (PZT) ₆₄ , 3 – (FeCoZr) ₄₆ (PZT) ₅₄ , 4 – (FeCoZr) ₆₃ (PZT) ₃₇ oraz b) $P_O = 5,0 \cdot 10^{-3}$ Pa o składzie 1 – (FeCoZr) ₂₆ (PZT) ₇₄ , 2 – (FeCoZr) ₃₆ (PZT) ₆₄ , 3 – (FeCoZr) ₆₃ (PZT) ₃₇ [64]	78
Rys. 4.14.	Model strukturalno fazowego stanu nanoziarnistych warstw (FeCoZr) _x (PZT) _(100-x) wytworzonych w atmosferze zawierającej tlen o ciśnieniu $P_O \leq 3,2$ Pa: a) izolowane utlenione nanocząsteczki zawierające Fe(Co) ₃ O ₄ , γ -Fe(Co) ₂ O ₃ , (Fe _x Co _{1-x}) ₁₋₆ O przy $x < 50 \text{ at.\%}$, b) warstwa zawierająca utlenione i nieutlenione ferromagnetyczne nanocząsteczki α -FeCo(Zr, O) przy $x > 50 \text{ at.\%}$	80

Rys. 4.15.	Częstotliwościowe zależności kąta przesunięcia fazowego $\Theta(f)$ warstwy $(\text{FeCoZr})_{28}(\text{PZT})_{72}$ zmierzone przy temperaturach: 1 – 243 K, 2 – 263 K, 3 – 283 K, 4 – 303 K.....	81
Rys. 4.16.	Częstotliwościowa zależność impedancji $Z(f)$ warstwy $(\text{FeCoZr})_{28}(\text{PZT})_{72}$ zmierzona przy temperaturze pokojowej.....	81
Rys. 4.17.	Schemat zastępczy opisujący częstotliwościową zależność impedancji warstwy $(\text{FeCoZr})_{28}(\text{PZT})_{72}$	82
Rys. 4.18.	Częstotliwościowa zależność rzeczywistej składowej impedancji $G(f)$ warstwy $(\text{FeCoZr})_{28}(\text{PZT})_{72}$ zmierzona przy temperaturze pokojowej. Linia przerywana odpowiada aproksymacji eksperymentalnej krzywej za pomocą formuły (4.3)	82
Rys. 4.19.	Temperaturowa zależność częstotliwości $f_{\min}$ dla warstwy $(\text{FeCoZr})_{28}(\text{PZT})_{72}$	84
Rys. 5.1.	Stanowisko pomiarowe do badania właściwości elektrycznych nanokompozytów [71]: 1 – kriostat, 2 – elastyczny element grzejny, 3 – metalowy pojemnik, 4 – regulator z mikroprocesorowym sterownikiem temperatury firmy WATLOW, 5 – styki pomiarowe, 6 – badane próbki, 7 – czujniki temperatury PT-100 połączone z miernikiem (11), 8 – czujnik temperatury PT-100 połączony z regulatorem (4), 9, 10 – mierniki impedancji typu 3532 LCR HiTESTER nr 1 i nr 2 firmy HIOKI, 11 – wielokanałowy rejestrator temperatury AGILENT 34970A, 12 – komputer PC połączony poprzez porty RS-232 z miernikami HIOKI nr 1 i nr 2 oraz AGILENT, 13 – regulator ze sterownikiem temperatury TROL 8120 firmy INTROL, 14 – piec rurowy do wygrzewania próbek, 15 – termopara mierząca temperaturę próbki podczas wygrzewania	88
Rys. 5.2.	Przekrój badanych próbek nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$: 1 – podłoże izolacyjne szklano-ceramiczne, 2 – warstwa kompozytu metal-dielektryk, 3 – styki srebrne.....	89
Rys. 5.3.	Wygląd panelu sterującego programu komputerowego sterującego stanowiskiem pomiarowym [68]	89
Rys. 5.4.	Częstotliwościowe zależności konduktywności σ_L nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ o zawartości fazy metalicznej $x = 31,2$ at.% zaraz po wytworzeniu określone przy temperaturach pomiarowych T_p : 1 – 80 K; 2 – 108 K; 3 – 138 K; 4 – 168 K; 5 – 198 K; 6 – 228 K; 7 – 258 K; 8 – 288 K.....	91
Rys. 5.5.	Częstotliwościowe zależności konduktywności σ_L nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ o zawartości fazy metalicznej $x = 64,1$ at.% zaraz po wytworzeniu określone przy temperaturach pomiarowych T_p : 1 – 80 K; 2 – 108 K; 3 – 138 K; 4 – 168 K; 5 – 198 K; 6 – 228 K; 7 – 258 K; 8 – 288 K.....	92
Rys. 5.6.	Częstotliwościowe zależności konduktywności σ_L nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ o zawartości fazy metalicznej $x = 100$ at.% zaraz po wytworzeniu określone przy temperaturach pomiarowych T_p : 1 – 80 K; 2 – 108 K; 3 – 138 K; 4 – 168 K; 5 – 198 K; 6 – 228 K; 7 – 258 K; 8 – 288 K.....	92

Rys. 5.7.	Zależność konduktywności σ_L od zawartości fazy metalicznej x dla temperatury pomiarowej LNT przy częstotliwości pomiarowej 100 Hz [75].....	93
Rys. 5.8.	Zależność konduktywności od temperatury odwrotnej dla zawartości fazy metalicznej x : 1 – 31,2 at.%; 2 – 42,2 at.%. Częstotliwość pomiarowa 100 Hz [75].....	94
Rys 5.9.	Zależności konduktywności względnej $\frac{\sigma_L(x)}{\sigma_L(x=100 \text{ at.}\%)}$ zmierzone przy częstotliwości $f = 100$ Hz w temperaturze $T_p = 77$ K dla próbek beztlenowych od średniej drogi przeskoku d . Średnice nanocząsteczek D : 1 – 3 nm; 2 – 4 nm; 3 – 6 nm; 4 – 8 nm; 5 – 10 nm	97
Rys. 5.10.	Zależność konduktywności od temperatury dla zawartości fazy metalicznej x : 1 – 64,1 at.%; 2 – 100 at.%. Częstotliwość pomiarowa 100 Hz.....	98
Rys. 5.11.	Zależności konduktywności względnej $\frac{\sigma_L(x)}{\sigma_L(x=100 \text{ at.}\%)}$ zmierzone przy częstotliwości $f = 100$ Hz w temperaturach T_p : 1 – 77 K; 2 – 273 K.....	99
Rys. 5.12.	Częstotliwościowe zależności konduktywności σ nanokompozytu (FeCoZr) _{49,5} (Al ₂ O ₃) _{50,5} zaraz po wytworzeniu dla temperatur pomiarowych T_p : 1 – 77 K; 2 – 108 K; 3 – 138 K; 4 – 178 K; 5 – 273 K.....	100
Rys. 5.13.	Częstotliwościowe zależności konduktywności σ nanokompozytu (FeCoZr) _{49,5} (Al ₂ O ₃) _{50,5} poddanego wygrzewaniu w temperaturze $T_a = 548$ K dla temperatur pomiarowych T_p : 1 – 77 K; 2 – 128 K; 3 – 158 K; 4 – 188 K; 5 – 218 K; 6 – 248 K; 7 – 273 K	101
Rys. 5.14.	Zależności konduktywności względnej $\frac{\sigma_L(x)}{\sigma_L(x=100 \text{ at.}\%)}$ zmierzone przy częstotliwości $f = 100$ Hz w temperaturze $T_p = 77$ K dla próbek tlenowych od średniej drogi przeskoku d . Średnice nanocząsteczek D : 1 – 3 nm; 2 – 4 nm; 3 – 6 nm; 4 – 8 nm; 5 – 10 nm	102
Rys. 5.15.	Częstotliwościowe zależności konduktywności σ nanokompozytu (FeCoZr) _{42,6} (Al ₂ O ₃) _{57,4} poddanego wygrzewaniu w temperaturze $T_a = 448$ K dla temperatur pomiarowych T_p : 1 – 103 K; 2 – 138 K; 3 – 178 K; 4 – 218 K; 5 – 258 K; 6 – 293 K	103
Rys. 5.16.	Częstotliwościowe zależności konduktywności σ nanokompozytu (FeCoZr) _{42,6} (Al ₂ O ₃) _{57,4} poddanego wygrzewaniu w temperaturze $T_a = 523$ K dla temperatur pomiarowych T_p : 1 – 103 K; 2 – 138 K; 3 – 178 K; 4 – 218 K; 5 – 258 K; 6 – 293 K	104
Rys. 5.17.	Częstotliwościowe zależności konduktywności σ nanokompozytu (FeCoZr) _{62,1} (Al ₂ O ₃) _{37,9} poddanego wygrzewaniu w temperaturze $T_a = 673$ K dla temperatur pomiarowych T_p : 1 – 77 K; 2 – 93 K; 3 – 113 K; 4 – 133 K; 5 – 153 K; 6 – 173 K; 7 – 193 K; 8 – 223 K; 9 – 273 K.....	104

Rys. 5.18.	Częstotliwościowe zależności konduktywności σ nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{62,1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{37,9}$ poddanego wygrzewaniu w temperaturze $T_a = 723 \text{ K}$ dla temperatur pomiarowych T_p : 1 – 77 K; 2 – 93 K; 3 – 113 K; 4 – 133 K; 5 – 153 K; 6 – 173 K; 7 – 193 K	105
Rys. 5.19.	Temperaturowe zależności konduktywności σ_L nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{62,1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{37,9}$ zmierzone dla $f = 100 \text{ Hz}$ próbek: 1 – niewygrzanej, 2 – wygrzanej w temperaturze $T_a = 673 \text{ K}$, 3 – wygrzanej w temperaturze $T_a = 723 \text{ K}$. Linie proste ciągłe – aproksymacja.....	106
Rys. 5.20.	Zależności konduktywności σ_L i energii aktywacji konduktywności ΔE od temperatury wygrzewania T_a dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{62,1}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{37,9}$ zmierzone przy częstotliwości 100 Hz w temperaturach pomiarowych T_p : 1 – 98 K, 2 – 248 K. Energia aktywacji konduktywności $\Delta E - 3$	106
Rys. 5.21.	Zależności kąta przesunięcia fazowego Θ od częstotliwości f dla próbki $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ z $x = 38,2 \text{ at.}\%$ wygrzanej w temperaturze $T_a = 823 \text{ K}$. Temperatury pomiarowe T_p : 1 – 133 K; 2 – 153 K; 3 – 178 K; 4 – 218 K; 5 – 258 K; 6 – 293 K	107
Rys. 5.22.	Zależności kąta przesunięcia fazowego Θ od częstotliwości f dla próbki $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ z $x = 42,6 \text{ at.}\%$ wygrzanej w temperaturze $T_a = 448 \text{ K}$. Temperatury pomiarowe T_p : 1 – 77 K; 2 – 123 K; 3 – 173 K; 4 – 233 K; 5 – 273 K	109
Rys. 5.23.	Zależności kąta przesunięcia fazowego Θ od częstotliwości f dla próbki $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ z $x = 49,5 \text{ at.}\%$ wygrzanej w temperaturze $T_a = 848 \text{ K}$. Temperatury pomiarowe T_p : 1 – 93 K; 2 – 158 K; 3 – 203 K; 4 – 233 K; 5 – 243 K	109
Rys. 5.24.	Zależności kąta przesunięcia fazowego Θ od częstotliwości f dla próbki $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ z $x = 49,5 \text{ at.}\%$ wygrzanej w temperaturze $T_a = 873 \text{ K}$. Temperatury pomiarowe T_p : 1 – 233 K; 2 – 248 K; 3 – 328 K; 4 – 368 K	110
Rys. 5.25.	Zależność częstotliwościowa pojemności C_p dla próbki $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ z $x = 38,2 \text{ at.}\%$ wygrzanej w temperaturze $T_a = 823 \text{ K}$. Temperatury pomiarowe T_p : 1 – 133 K; 2 – 153 K; 3 – 178 K; 4 – 218 K; 5 – 258 K; 6 – 293 K	111
Rys. 5.26.	Zależność częstotliwościowa pojemności C_p dla próbki $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ z $x = 42,6 \text{ at.}\%$ wygrzanej w temperaturze $T_a = 448 \text{ K}$. Temperatury pomiarowe T_p : 1 – 77 K; 2 – 123 K; 3 – 173 K; 4 – 233 K; 5 – 273 K	111
Rys. 5.27.	Porównanie częstotliwościowych zależności kąta przesunięcia fazowego Θ (1) i pojemności C_p (2) dla próbki $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ z $x = 42,6 \text{ at.}\%$ wygrzanej w temperaturze $T_a = 848 \text{ K}$ i zmierzonej przy temperaturze $T_p = 143 \text{ K}$	112
Rys. 5.28.	Zależności częstotliwości f_R i f_{min} od temperatury odwrotnej. Częstotliwość f_R dla x : 1 – 38,2 at.%; 2 – 42,6 at.%; 3 – 45,9 at.%. Częstotliwość f_{min} dla x : 4 – 38,2 at.%; 5 – 42,6 at.%; 6 – 45,9 at.%	113
Rys. 5.29.	Sposób wytwarzania bezuzwojeniowych indukcyjności oraz układu szeregowego pojemność-indukcyjność w nanokompozycie	

	(FeCoZr) _x (Al ₂ O ₃) _(100-x) : 1 – naparowana warstwa nanokompozytu (FeCoZr) _x (Al ₂ O ₃) _(100-x) , 2 – warstwa izolacyjna 3 – płytka podłożowa z krzemu, 4 – warstwa metalizacji, 5 – maska do fotolitografii, 6 – strumień rozpylonych atomów.....	114
Rys. 5.30.	Widmo EPR próbki tlenowej o zawartości $x = 34,1\%$ dla kątów Θ : 1 – 0°, 2 – 30°, 3 – 60°, 4 – 90°.....	116
Rys. 5.31	Zależność kątowa H_{max} dla nanokompozytu o zawartości fazy metalicznej $x = 41,8\%$	116
Rys. 5.32.	Zależności kątowe $H_{max}(\Theta)$ dla próbek tlenowych bezpośrednio po wytworzeniu.....	117
Rys. 5.33.	Zależność namagnesowania J w funkcji temperatury wygrzewania T_a dla nanokompozytów wytwarzanych w atmosferze czystego argonu: 1, 2, 3 – wyznaczone z zależności H_{max} ; 1', 2', 3' – wyznaczone z zależności H_{min}	119
Rys. 5.34.	Zależność namagnesowania J w funkcji temperatury wygrzewania T_a dla nanokompozytów wytwarzanych w atmosferze argonu i tlenu: 1, 2, 3 – wyznaczone z zależności H_{max} ; 1', 2', 3' – wyznaczone z zależności H_{min}	119
Rys. 5.35.	Zależność czynnika g od zawartości fazy metalicznej x dla nanokompozytów beztlenowych – 1 i 2 oraz tlenowych 3 i 4, niewygrzanych 1 i 3 oraz wygrzanych w temperaturach $T_a = 450^\circ\text{C}$ – 2 i 4.....	120
Rys. 6.1.	Studnie potencjału przed i po przeskoku elektronu.....	124
Rys. 6.2.	Przebiegi gęstości prawdopodobieństwa w funkcji czasów τ dla: 1 – rozkładu normalnego, 2 – rozkładu Landaua (linia przerywana).....	125
Rys. 6.3.	Zależności rzeczywistej składowej gęstości prądu j_r w funkcji iloczynu wartości częstotliwości f i czasu τ_m . Symulacja komputerowa dla: a) rozkładu normalnego Gaussa, b) rozkładu Landaua. 1 – $p=0,01$; 2 – $p=0,001$; 3 – $p=0,0001$	126
Rys. 6.4.	Zależność częstotliwościowego współczynnika α w funkcji iloczynu wartości częstotliwości f i czasu τ_m . Symulacja komputerowa dla rozkładu Landaua: 1 – $p=0,01$; 2 – $p=0,001$; 3 – $p=0,0001$ (przerywane).....	128
Rys. 6.5.	Zależność maksymalnej wartości częstotliwościowego współczynnika α_{max} od prawdopodobieństwa p dla rozkładu Landaua.....	128
Rys. 6.6.	Wartości doświadczalne konduktywności σ (1) i częstotliwościowego współczynnika α (2) w funkcji częstotliwości f zmierzone przy temperaturze $T_p = 123\text{ K}$ dla próbki (FeCoZr) _{42,6} (Al ₂ O ₃) _{57,4} wygrzanej w temperaturze $T_a = 448\text{ K}$. Zaznaczono wartości doświadczalne σ_L , σ_H , f_{max} oraz α_{max}	130
Rys. 6.7.	Zależność iloczynu wartości częstotliwości f_{max} i czasu τ_m w funkcji maksymalnej wartości częstotliwościowego współczynnika α_{max} uzyskana na drodze symulacji komputerowej [72].....	131
Rys. 6.8.	Częstotliwościowa zależność konduktywności σ dla nanokompozytu (FeCoZr) _{42,6} (Al ₂ O ₃) _{57,4} wygrzanego w temperaturze $T_a=448\text{ K}$ i zmierzonego przy temperaturze $T_p=123\text{ K}$: 1 – dane doświadczalne, 2 – symulacja komputerowa [76].....	132

Rys. 6.9.	Częstotliwościowa zależność współczynnika częstotliwościowego α dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzanego w temperaturze $T_a=448$ K i zmierzonego przy temperaturze $T_p=123$ K: 1 – dane doświadczalne, 2 – symulacja komputerowa [76]	132
Rys. 6.10.	Częstotliwościowa zależność konduktywności σ dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzanego w temperaturze $T_a=523$ K i zmierzonego przy temperaturze $T_p=258$ K: 1 – dane doświadczalne, 2 – symulacja komputerowa [76]	133
Rys. 6.11.	Częstotliwościowa zależność współczynnika częstotliwościowego α dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzanego w temperaturze $T_a=523$ K i zmierzonego przy temperaturze $T_p=258$ K: 1 – dane doświadczalne, 2 – symulacja komputerowa [76]	134
Rys. 6.12.	Częstotliwościowe zależności konduktywności σ dla nanokompozytu $(\text{CoFeZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzanego w temperaturze $T_a = 523$ K i zmierzone przy T_p : 1 – 258 K, 2 – 223 K, 3 – 178 K, 4 – 158 K, 5 – 143 K. Krzywe ciągle – symulacja komputerowa [72]	135
Rys. 6.13.	Częstotliwościowe zależności częstotliwościowego współczynnika α dla nanokompozytu $(\text{CoFeZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzanego w temperaturze $T_a = 523$ K i zmierzone przy T_p : 1 – 258 K, 2 – 223 K, 3 – 178 K, 4 – 158 K, 5 – 143 K. Krzywe ciągle – symulacja komputerowa. Każda kolejna krzywa jest przesunięta względem poprzedniej o 0,5 [72]	135
Rys. 6.14.	Częstotliwościowe zależności konduktywności σ dla nanokompozytu $(\text{CoFeZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzanego w temperaturze $T_a = 623$ K i zmierzone przy T_p : 1 – 77 K, 2 – 103 K, 3 – 133 K, 4 – 163 K, 5 – 193 K, 6 – 223 K, 7 – 253 K, 8 – 283 K [72]	136
Rys. 6.15.	Częstotliwościowe zależności częstotliwościowego współczynnika α dla nanokompozytu $(\text{CoFeZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzanego w temperaturze $T_a = 623$ K i zmierzone przy T_p : 1 – 77 K, 2 – 103 K, 3 – 133 K, 4 – 163 K, 5 – 193 K, 6 – 223 K, 7 – 253 K, 8 – 283 K [72]..	137
Rys. 6.16.	Zależność maksymalnej wartości współczynnika częstotliwościowego α_{max} od wartości prawdopodobieństwa przeskoku p uzyskane przy różnych temperaturach pomiarowych i wygrzewania dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$: 1 – wyniki doświadczalne, 2 – symulacja komputerowa	137
Rys. 6.17.	Zależność maksymalnej wartości współczynnika częstotliwościowego α_{max} od wartości prawdopodobieństwa przeskoku p dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{38,2}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{61,8}$ wygrzanego w temperaturze $T_a = 548$ K i zmierzonego dla temperatur T_p od 77 K do 293 K: 1 – wyniki doświadczalne, 2 – symulacja komputerowa	138
Rys. 6.18.	Zależność maksymalnej wartości współczynnika częstotliwościowego α_{max} od wartości prawdopodobieństwa przeskoku p dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{49,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50,5}$ wygrzanego w temperaturze $T_a = 548$ K i zmierzonego dla temperatur T_p od 77 K do 293 K: 1 – wyniki doświadczalne, 2 – symulacja komputerowa	139
Rys. 6.19.	Zależność maksymalnej wartości współczynnika częstotliwościowego α_{max} od wartości prawdopodobieństwa przeskoku p uzyskane przy	

	różnych temperaturach pomiarowych i wygrzewania dla nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{30}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{70}$: 1 – wyniki doświadczalne, 2 – symulacja komputerowa. Czasy wygrzewania 30 minut z krokiem 50 K.....	139
Rys. 6.20.	Model studni potencjału	140
Rys. 6.21.	Temperaturowa zależność (wykres Arrheniusa) prawdopodobieństwa przeskoku elektronu p dla nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ o zawartości fazy metalicznej x : 1 – 38,2 at.%; 2 – 42,6 at.%; 3 – 49,5 at.%; 4 – 62,1 at.%. Częstotliwość pomiarowa $f = 100 \text{ Hz}$	142
Rys. 6.22.	Zależność konduktywności σ_H (1) zmierzonej przy częstotliwości $f = 1 \text{ MHz}$ i czasu τ (2) od temperatury odwrotnej. Nanokompozyt $(\text{FeCoZr})_{42,6}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{57,4}$ wygrzany w temperaturze $T_a = 548 \text{ K}$	143
Rys. 6.23.	Zależność konduktywności σ_L (1) zmierzonej przy częstotliwości $f = 100 \text{ Hz}$ i prawdopodobieństwa przeskoku p (2) od temperatury odwrotnej. Nanokompozyt $(\text{FeCoZr})_{49,5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{50,5}$ wygrzany w temperaturze $T_a = 548 \text{ K}$	144

9. Spis tabel

Tabela 2.1. Skład wybranych próbek $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytwarzanych w atmosferze czystego argonu oraz mieszaninie argonu i tlenu, określony metodą rentgenowskiej energodispersyjnej mikroanalizy (EDX).....	17
Tabela 2.2. Zawartości pierwiastków w warstwach $(\text{FeCoZr})_{26}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{74}$, wytwarzanych w atmosferze czystego argonu i mieszaninie argonu i tlenu, określone metodą RBS	17
Tabela 2.3. Eksperymentalne wartości międzypłaszczyznowych odległości d_m i parametrów sieci krystalicznej a referencyjnej warstwy FeCoZr i ziarnistej tlenowej warstwy $(\text{FeCoZr})_{36}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{64}$	28
Tabela 3.1. Nadsubtelne parametry widma spektroskopii mössbauerowskiej warstwy FeCoZr	35
Tabela 3.2. Wartości parametrów nadsubtelnych widm nanokompozytów $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ wytworzonych w atmosferze argonu. SP nanocząsteczki - superparamagnetyczne nanocząsteczki	38
Tabela 3.3. Wartości nadsubtelnych parametrów widm spektroskopii mössbauerowskiej nanokompozytu $(\text{FeCoZr})_{40}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{60}$, w zależności od temperatury pomiarowej T	47
Tabela 3.4. Wartości parametrów nadsubtelnego oddziaływania widm spektroskopii mössbauerowskiej tlenowych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$ (ciśnienie tlenu $P_O = 4,2 \cdot 10^{-3}$ Pa) uzyskane przy temperaturze pokojowej	56
Tabela 3.5. Nadsubtelne parametry faz w systemie Fe-Co-O i Fe-Al-O w zależności od rozmiaru ziarna d i temperatury pomiarowej T	57
Tabela 4.1. Parametry nadsubtelnego oddziaływania określone z widm pokazanych na rysunku 4.3	70
Tabela 4.2. Wartości parametrów nadsubtelnych oddziaływań, określonych z widm spektroskopii mössbauerowskiej tlenowych warstw $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$ wytworzonych przy ciśnieniu tlenu $P_O = 3,7 \cdot 10^{-3}$ Pa.....	73
Tabela 5.1. Fragment arkusza z danymi pomiarowymi (MS Excel).....	90
Tabela 5.2. Fragment arkusza z wynikami doświadczalnymi oraz obliczonymi (MS Excel)	90
Tabela 5.3. Średnie drogi przeskoku elektronu d dla nanocząsteczek o średnicy D dla różnych zawartości fazy metalicznej x dla próbek beztlenowych	97
Tabela 5.4. Średnie drogi przeskoku elektronu d dla nanocząsteczek o średnicy D dla różnych zawartości fazy metalicznej x dla próbek tlenowych.....	102

10. Literatura

1. Abeles B., Sheng P., Coutts M.D., Arie Y.: *Structural and electrical properties of granular metal films*, ADVANCES IN PHYSICS, vol. 24, n. 3, (1975), p. 407-461
2. Alben R., Becker J.J., Chi M.C.: *Random Anisotropy in Amorphous Ferromagnets*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol.49, n. 3, (1978), p. 1653-1658
3. Altbir D., Castro J., Vargas P.: *Magnetic coupling in metallic granular systems*, PHYSICAL REVIEW B, vol. 54, n. 10, (1996), p. R6823-R6826
4. Ambrose T., Gravin A., Chien C.L.: *Formation and magnetic properties of nanocomposite Fe-Al₂O₃ using high-energy ball milling*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 116, (1992), p. L311-L314
5. Arelaro A.D, Rossi L.M, Rechenberg H.R.: *In-field Mössbauer characterization of MFe₂O₄ (M = Fe, Co, Ni) nanoparticles*, JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES, vol. 217, (2010), 012126
6. Avdeev S.F., *Electrical and magnetotransport properties of Co-CaF, Co-AlO, Co-SiO grain nanocomposites*, Ph.D. Thesis, VORONEZH STATE UNIVERSITY, VORONEZH, (2007), 138 p.
7. Barnás J, Fert A.: *Effects of spin accumulation on single-electron tunneling in a double ferromagnetic microjunction*, EUROPHYSICS LETTERS, vol. 44, n. 1, (1998), p. 85-90
8. Battle X., Labarta A.: *Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties*, JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS, vol. 35, n. 6, (2002), p. R15-R42
9. Berkowitz A.E., Takan K.: *Exchange anisotropy - a review*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 200, (1999), p. 552-570
10. Billas I.M.L., Becker I.A., Chatelain A., de Heer W.A.: *Magnetic moments of iron clusters with 25 to 700 atoms and their dependence on temperature*, PHYSICAL REVIEW LETTERS, vol. 71, n. 24, (1993), p. 4067-4070
11. Brahma P., Banerjee S., Das D., Mukhopadhyay P.K., Chatterjee S., Nigam A.K., Chakravorty D.: *Properties of nanocomposites of α -Fe and Fe₃O₄*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 246, n. 1-2, (2002), p. 162-168
12. Brandon D., Kaplan W.: *Microstructural characterization of materials*, WILEY & SONS (1999) 384 p.
13. Broadbent S.R., Hammersley J.M.: *Percolation processes. I. Crystals and mazes*, PROCEEDINGS OF THE CAMBRIDGE PHILOSOPHICAL SOCIETY, vol. 53, (1957), p. 629-641
14. Burenkow A.F., Komarov F.F., Kumakhov M.A., Temkin M.M.: *Tables of Ion Implantation Spatial Distribution*, GORDON AND BREACH SCI. PUBL., NEW YORK/LONDON/PARIS, 1986, 462 p.
15. Casas Ll., Roig A., Molins E., Grenèche J.M., Asenjo J., Tejada J.: *Iron oxide nanoparticles hosted in silica aerogels*, APPLIED PHYSICS A: MATERIALS SCIENCE & PROCESSING, vol. 74, n. 5, (2002), p. 591-597

16. Celiński Z.: *Materiałoznawstwo elektrotechniczne*, OFICyna WYDAWNICZA POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ, 2005, 342 s.
17. Clerc J.P., Giraund G., Laugier J.M.: *The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models*, ADVANCES IN PHYSICS, vol. 39, n. 3, (1990), p. 191-309
18. Coey J.M.D.: *Noncollinear Spin Arrangement in Ultrafine Ferrimagnetic Crystallites*, PHYSICAL REVIEW LETTERS, vol. 27, n. 17, (1971), p. 1140-1142
19. Collier K.N., Jones N.J., Miller K.J., Qin Y.L., Laughlin D.E., McHenry M.E.: *Controlled oxidation of FeCo magnetic nanoparticles to produce faceted FeCo/ferrite nanocomposites for rf heating application*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 105, (2009), 07A328
20. Concas G., Congiu F., Ennas G., Piccaluga G., Spano G.: *Investigation of cobalt-iron alloy nanoparticles in silica matrix by X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy*, JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, vol. 330, n.1-3, (2003), p. 234-241
21. Del Bianco L., Fiorani D., Testa A.M., Bonetti E., Savini L., Signoretti S.: *Magnetothermal behavior of a nanoscale Fe/Fe oxide granular systems*, PHYSICAL REVIEW B, vol. 66, n. 17, (2002), p. 17448-17458
22. Dong X.L., Zang Z.D., Jin S.R., Zhao X.G., Sun W.M., Chuang Y.C.: *The preparation and characterization of ultrafine Fe-Ni particles*, JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH, vol. 14, (1999), p. 398-406
23. Dong X.L., Zang Z.D., Jin S.R., Zhao X.G., Sun W.M., Chuang Y.C.: *Surface characterizations of ultrafine Ni particles*, NANOSTRUCTURED MATERIALS, vol. 10, n. 4, (1998), p. 585-592
24. Dubiel S.M.: *Relationship between the magnetic hyperfine field and the magnetic moment*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 488, n. 1, (2009), p. 18-22
25. Dubois S., Fedotova J., Nechaj J., Gauthier-Brunet V., Jay F., Kavaliouva S., Mosunov E., Akimov A.: *Mössbauer characterization of as-prepared and oxidized Al-coated and Al₂O₃-coated iron particles*, Proc. Int. Conf. Mössbauer spectroscopy in materials science (June 16-20, 2008, Hlohovec, Czech Republic), AIP CONFERENCE PROCEEDINGS, vol. 1070, (2008), p. 77-83
26. Ennas G., Marongiu G., Marras S., Piccaluga G.: *Mechanochemical route for the synthesis of cobalt ferrite-silica and iron-cobalt alloy-silica nanocomposites*, JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH, vol. 6, n. 1, (2004), p. 99-105
27. Estournés C., Lutz T., Happich J., Quaranta T., Wissler P., Guille J.L.: *Nickel nanoparticles in silica gel: Preparation and magnetic properties*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 173, (1997), p. 83-92
28. Fabrichnyj P.B., Pocholok K.V.: *Mössbauer spectroscopy and its application for chemical diagnostics of inorganic materials*, MOSCOW STATE UNIVERSITY, (2008), 142 p.
29. Fedotov A.K.: *Physical Material Science*, Part 1, High school ed, PHYSICS OF THE SOLID STATE, MINSK, (2010), 400 p.
30. Fedotova J., Bonnet G., Pedraza F., Balmain J., Dubois S., Gauthier V., Denanot M.F., Ouabadi N., Letsko A., Illyuschenko A., Akimov A.: *Effect of lamellar microstructure on oxidation kinetics of Fe₃Al sintered by high isostatic pressing*, CORROSION SCIENCE, vol. 50, n. 6, (2008), p. 1693-1700

31. Fedotova J., Kasiuk J., Przewoznik J., Kapusta Cz., Svito I., Kalinin Yu., Sitnikov A.: *Effect of oxide shells on the magnetic and magnetotransport characteristics of oxidized FeCoZr nanogranules in Al₂O₃*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 509 (2011), p. 9869-9875
32. Fedotova J., Przewoznik J., Kapusta C., Milosavljević M., Kasiuk J.V., Zukrowski J., Sikora M., Maximenko A.A., Szepietowska D., Homewood K.P.: *Magnetoresistance in FeCoZr-Al₂O₃ nanocomposite films containing "metal core-oxide shell" nanogranules*, JOURNAL PHYSICS D - APPLIED PHYSICS, vol. 44, n. 49, (2011), p. 495001-1-12
33. Fedotova J., Saad A., Larkin A., Fedotova V., Ilyashuk Y., Fedotov A., Kalinin Y., Sitnikov A.: *Influence of oxygen and nitrogen on impedance and magnetoimpedance of soft magnetic CoFeZr nanoparticles embedded in alumina matrix*, 9th IEEE Conference on Nanotechnology IEEE NANO 2009, 26-30 July 2009, Genoa, p. 651
34. Fedotova J.A., Larkin A., Fedotov A., Kalaev V.A., Kalinin Yu.E., Sitnikov A., Andrievski B.V., Patryn A.A.: *Influence of oxygen on magnetoimpedance of nanocomposites (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)_x(Al₂O₃)_{100-x}*, in: Borisenko V.E., Gaponenko S.V., Gurin V.S. (Eds.), PHYSICS, CHEMISTRY AND APPLICATION OF NANOSTRUCTURES: REVIEWS AND SHORT NOTES TO NANOMEETING-2007, World Scientific Publishing Company PTE LTD, Singapore, 2007), p. 62-65
35. Fujimori H., Mitani S., Ohnuma S.: *Tunnel-type GMR in metal-nonmetal granular alloy thin films*, MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, vol. 31, (1995), p. 219-223
36. Gan'shina E.A., Granovskii A. B., Dieny B., Kumaritova R.Yu., Yurasov A.N.: *Specific features of magneto-optical spectra of Co/SiO₂ hybrid multilayers*, PHYSICS OF THE SOLID STATE, vol. 42, (2000), p. 1911-1913 – in Russian
37. Gandopadhyay S., Yang Y., Hadjipanayis G.C., Papaefthymiou V., Soresen C.M., Klabunde K.J.: *Magnetic and structural properties of vapor-deposited Fe-Co alloy particles*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 76, n. 10, (1994), p. 6319-6321
38. Gavrin A., Chien C.L.: *Fabrication and magnetic properties of granular alloys*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 67, 1990, p. 983-987
39. Giri S., Ganguli S., Bhattacharya M.: *Surface oxidation of iron nanoparticles*, APPLIED SURFACE SCIENCE, vol. 182, n. 3-4, (2001), p. 345-349
40. Gol'danskii V.I., Herber R.H.: *Chemical applications of Mössbauer spectroscopy*, ACADEMIC PRESS, NEW YORK, (1968) 701 p.
41. Gubin S.P., Koksharov Yu.A., Khomutov G.B., Yurkov G.Yu.: *Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties*, RUSSIAN CHEMICAL REVIEWS, vol. 74, n. 6, (2005), p. 489-520
42. Guglielmi M., Principi G.: *Gel-glass transformation in the SiO₂-Fe₂O₃ system*, JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, vol. 48, n. 1, (1982), p. 161-175
43. Guo L., Wu Z., Liu T., Yang S.: *The effect of surface modification on the microstructure and properties of γ-Fe₂O₃ nanoparticles*, PHYSICA E, vol. 8, n. 2, (2000), p. 199-203
44. Ha J.G., Mitani S., Takanashi K., Ohnuma M., Hono K., Fujimori H.: *Annealing effect of tunnel-type GMR in Co-Al-O granular thin films*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 198-199, (1999), p. 21-23

45. Hackenbroich B., Zare-Kolsaraki H., Micklitz H.: *Tunneling magnetoresistance of Co clusters in MgF₂*, APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 81, n. 3, p. 514-516
46. Hayakawa Y., Hasegawa N., Makino A., Mitani S., Fujimori H.: *Microstructure and magnetoresistance of Fe-Hf-O films with high electrical resistivity*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 154, n. 2 (1996), p. 175-182
47. Helman J.S., Abeles B.: *Tunneling of Spin-Polarized Electrons and Magnetoresistance in Granular Ni Films*, PHYSICAL REVIEW LETTERS, vol. 37, n. 21, (1976), p. 1429-1433
48. Herzer G.: *Anisotropies in soft magnetic nanocrystalline alloys*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 294, n. 2, (2005), p. 99-106
49. Herzer G.: *Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets*, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, vol. 26, n. 5, (1990), p. 1397-1402
50. Herzer G.: *Soft magnetic nanocrystalline materials*, SCRIPTA METALLURGICA ET MATERIALIA, vol. 33, n. 10-11, (1995), p. 1741-1756
51. Honda S., Okada T., Nawate M.: *Tunneling giant magnetoresistance in Fe-SiO₂ multilayered and alloyed films*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 165, n. 1-3, (1997), p. 153-156
52. Honda S., Okada T., Nawate M., Tokumoto M.: *Tunneling giant magnetoresistance in heterogeneous Fe-SiO₂ granular films*, PHYSICAL REVIEW B, vol. 56, n.22, (1997), p. 14566-14573
53. Hsu J.-H., Huang Y.H., Tseng P.K., Chen D.E.: *Mossbauer studies of Fe-Pb-O granular films with enhanced tunneling magnetoresistance effect*, IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, vol. 34, n. 4, (1998), p. 909-911
54. Hsu J.H., Huang Y.H.: *Size effect of magnetic properties in Fe-Al₂O₃ granular solids*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 140, (1995), p. 406-406
55. Huang Y.-H., Hsu J.H., Chen J.W., Chang C.R.: *Granular Fe-Pb-O films with large tunneling magnetoresistance*, APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 72, (1998), p. 2171-2173
56. Hütten A., Sudfeld D., Ennen I., Reiss G., Wojczykowski K., Jutz P.: *Ferromagnetic FeCo nanoparticles for biotechnology*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 293, n.1, (2005), p. 93-101
57. Imry Y.: in *Nanostructures and Mesoscopic Systems*, edited by Kirk WP and Reed MA. ACADEMIC, NEW YORK, 1992, p. 11
58. Imry Y.: *Introduction to Mesoscopic Physics*, OXFORD UNIVERSITY PRESS, 1997, 2nd edition, 2002
59. Jacobs I.S., Bean C.P., In: *Magnetism*, Vol. 3 Spin Arrangements and Crystal Structure, Domains, Eds. Rado G.T., Suhl H., ACADEMIC PRESS, NEW YORK, (1963), p. 27
60. Jiles D.C.: *Recent advances and future directions in magnetic materials*, ACTA MATERIALIA, vol. 51, (2003), p. 5907-5939
61. Johnson M., Silsbee R.H.: *Interfacial charge-spin coupling: Injection and detection of spin magnetization in metals*, PHYSICAL REVIEW LETTERS, vol. 55, n. 17, (1985), p. 1790-1793

62. Jones N.J., McNerny K.L., Wise A.T., Sorescu M., McHenry M.E., Laughlin D.E., *Observations of oxidation mechanisms and kinetics in faceted FeCo magnetic nanoparticles*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 107, n. 9, (2010), 09A304
63. Kagan Y.M., Lyubutin I.S.: *Applications of the Mössbauer effect*, MATERIAL SCIENCE, vol. 4, (Gordon and Breach, New York) (1985)
64. Kasyuk Yu.V., Fedotova Yu.A., Marszalek M., Karczmarska A., Mitura-Nowak M., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V.: *Effect of oxygen pressure on phase composition and magnetic structure of FeCoZr–Pb(ZrTi)O₃ nanocomposites*, PHYSICS OF THE SOLID STATE, vol. 54, n. 1, (2012), 178-184
65. Kimura K.: *Magnetic properties of iron: from clusters to bulk*, PHYSICS LETTERS A, vol. 158, (1991), p. 85-88
66. Kobayashi N., Ohnuma S., Masumoto T., Fujimori H.: *(Fe-Co)-(Mg-fluoride) insulating nanogranular system with enhanced tunnel-type giant magnetoresistance*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 90, n. 8, (2001), p. 4159-4162
67. Kodama R.H.: *Magnetic nanoparticles*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 200, (1999), p. 359-372
68. Kołtunowicz T., *Stanowisko do badania temperaturowych i częstotliwościowych zależności właściwości elektrofizycznych implantowanych półprzewodników*, ELEKTRONIKA - KONSTRUKCJE, TECHNOLOGIE, ZASTOSOWANIA, vol. 48, n. 11, (2007), p. 37-40
69. Kołtunowicz T.: *Pomiary właściwości elektrycznych nanokompozytów (CoFeZr)_x + (Al₂O₃)_{1-x}*, POMIARY AUTOMATYKA KONTROLA, vol. 53, n. 11, 2007, s. 44-46
70. Kołtunowicz T.N.: *Wpływ wygrzewania na konduktywność nanokompozytów (CoFeZr)_x + (Al₂O₃)_{1-x} wytwarzanych rozpylaniem magnetronowym w atmosferze argonu*, ELEKTRONIKA – KONSTRUKCJE, TECHNOLOGIE, ZASTOSOWANIA, vol. 50, n. 9, (2009), s. 95-97
71. Kołtunowicz T.N.: *Stanowisko do badania właściwości elektrycznych nanokompozytów – określenie budżetu niepewności pomiaru*, POMIARY AUTOMATYKA KONTROLA, vol. 57, (2011), p. 694-696
72. Kołtunowicz T.N., Zhukowski P.: *Symulacja komputerowa właściwości elektrycznych nanokompozytów (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)_x(Al₂O₃)_{100-x} wytwarzanych rozpylaniem jonowym*, ELEKTRONIKA – KONSTRUKCJE, TECHNOLOGIE, ZASTOSOWANIA, vol. 52, n. 11, 2011, s. 28-31
73. Kołtunowicz T.N., Zhukowski P., Fedotova J.A., Larkin A.V.: *Inductive-Type Properties of (Co₄₅Fe₄₅Zr₁₀)_x(Al₂O₃)_{100-x} nanocomposites Produced by the Ion-Beam Sputtering in the Argon and Oxygen Ambient*, JOURNAL OF NANO- AND ELECTRONIC PHYSICS, vol. 4, n. 1, (2012), p. 01002-1-4
74. Kołtunowicz T.N., Zhukowski P., Fedotova V.V., Saad A.M., Fedotov A.K.: *Hopping Conductance in Nanocomposites (Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_x(Al₂O₃)_(1-x) Manufactured by Ion-Beam Sputtering of Complex Target in Ar+O₂ Ambient*, ACTA PHYSICA POLONICA A, vol. 120, n. 1, (2011), s. 39-42
75. Kołtunowicz T.N., Zhukowski P., Fedotova V.V., Saad A.M., Larkin A.V., Fedotov A.K.: *The features of real part of admittance in the nanocomposites (Fe₄₅Co₄₅Zr₁₀)_x(Al₂O₃)_(100-x) manufactured by Ion-Beam Sputtering Technique with Ar Ions*, ACTA PHYSICA POLONICA, vol. 120, n. 1, 2011, s. 35-38

76. Kołtunowicz T., Żukowski P., Fedotova Y.A., Larkin A.V.: *Experimental verification of a model of hopping conductivity at alternating current in nanocomposites produced by ion-beam sputtering*, International Conference Radiation Interaction with Material and Its Use in Technologies 2008, 24-27 September, 2008, Kaunas, Lithuania, (2008), p. 274-278
77. Kołtunowicz T.N., Zhukowski P., Węgierek P., Fedotov A., Fedotova J., Larkin A.: *Formation of coilless induction in $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_{49.5}(Al_2O_3)_{50.5}$ nanocomposites*, International Conference Radiation Interaction with Material and Its Use in Technologies 2010, 20-23 September, (2010), Kaunas, Lithuania
78. Lee H.M., Uhm Y.R., Rhee C.K.: *Phase control and characterization of Fe and Fe-oxide nanocrystals synthesized by pulsed wire evaporation method*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 461, n. 1-2, (2008), p. 604-607
79. Li H.B., Xu S.C., Liu M., Feng M., Yin J.Z.: *Structure and Magnetic Properties of $FeCo/Al_2O_3$ Nanocomposites*, CHEMICAL RESEARCH IN CHINESE UNIVERSITIES, vol. 26, n. 3, (2010), p. 344-347
80. Li Sh., Yuan Z., Duh J.-G.: *High-frequency ferromagnetic properties of as-deposited $FeCoZr$ films with uniaxial magnetic anisotropy*, JOURNAL OF PHYSICS D - APPLIED PHYSICS, vol. 41, n. 5, (2008), 055004
81. Lipson H., Steeple H.: *Interpretation of X-Ray Powder Diffraction Patterns*, ST. MARTIN'S, NEW YORK, (1970), p. 256
82. Liu H., Mi W.B., Li Z.Q., Zhang D.X., Wang Y.X., Bai H.L., Zheng R.K., Ringer S.P.: *Antiferromagnetic-coupling-induced magnetoresistance enhancement in $Fe_x(TiO_2)_{1-x}$ film*, APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 88, (2006), p. 232502-1-3
83. Liu W., Zhong W., Jiang H., Tang N., Wu X., Du Y.: *Highly stable alumina-coated iron nanocomposites synthesized by wet chemistry method*, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, vol. 200, n. 16-17, (2006), p. 5170-5174
84. MacLaren J.M., Gonis A., Schadler G.: *1st-principles calculation of stacking-fault energies in substitutionally disordered alloys*, PHYSICAL REVIEW B, 45, n. 24, (1992), p. 14392-14395
85. Malini K.A. Anantharaman M.R., Gupta A.: *Low temperature Mössbauer studies on magnetic nanocomposites*, BULLETIN OF MATERIALS SCIENCE, vol. 27 n. 4, (2004), p. 361-366
86. Mazaleyrat F., Varga L.K.: *Ferromagnetic nanocomposites*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 215-216, (2000), p. 253-259
87. Mazeika K., Reklaitis J., Jagminas A., Baltrunas D.: *Studies of oxidation of iron nanowires encased in porous aluminium oxide template*, 7th International Symposium on the Industrial Applications of the Mossbauer Effect (ISIAME 2008), Budapest, Hungary, 17-22 August 2008, p. 137-142
88. Mazo-Zuluaga J., Restrepo J., Mejía-López J.: *Magnetic behavior and stoichiometry on magnetite nanoparticles*. REVISTA COLOMBIANA DE FÍSICA, vol. 41, n. 2, (2009), p. 301-303
89. Mazo-Zuluaga J., Restrepo J., Mejía-López J.: *Surface anisotropy of a Fe_3O_4 nanoparticle: A simulation approach*, PHYSICA B: CONDENSED MATTER, vol. 398, n. 2, (2007), p. 187-190
90. McHenry M.E., Willard M.A., Laughlin D.E.: *Amorphous and nanocrystalline materials for applications as soft magnets*, PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE, vol. 44, (1999), p. 291-433

91. Mohaidat Q.I., Al-Omari I.A., Mahmood S.H.: *Structural and Mossbauer studies of Fe_{0.9-x}CoxZr_{0.1} alloys*, PHYSICA B - CONDENSED MATTER, vol. 321, n. 1-4, (2002), p. 149153
92. Mott N.F., Davis E.A.: *Electron process in non-crystalline materials*, CLAREDON PRESS, OXFORD, 1979
93. Mott N.F.: *Introductory talk; Conduction in non-crystalline materials*, JOURNAL OF NON-CRYSTALLINE SOLIDS, vol. 1, (1968), p. 1-18
94. Nagaev E.L.: *Phase separation in high-temperature superconductors and related magnetic materials*, PHYSICS-USPEKHI (ADVANCES IN PHYSICAL SCIENCES), vol.38, (1995), p. 497-520
95. Neel L.: *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances del Academie des Sciences*, vol. 5, (1949), 99
96. Nowak R.: *Statystyka dla fizyków*, PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE, WARSZAWA, 2002, 664 s.
97. Ohnuma M., Hono K., Onodera H.et al.: *Microstructure change in Co₄₆Al₁₉O₃₅ granular thin films by annealing*, NANOSTRUCTURED MATERIALS, vol. 12, n. 1-4, (1999), p. 573-576
98. Ohnuma S., Fujimori H., Masumoto T.: *FeCo-Zr-O nanogranular soft-magnetic thin films with a high magnetic flux density*, APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 82, n. 6, (2003), p. 946-948
99. Osso D., Le Caer G., Begin-Colin S., Mocellin A., Mamazzi P., *Synthesis of alumina-metal nanocomposites by mechanical alloying*, JOURNAL DE PHYSIQUE IV, vol. 3, n. C7, (1993), 1407-1412
100. Parkin S.S.P.: *Giant Magnetoresistance and Oscillatory Interlayer Coupling in Polycrystalline Transition Metal Multilayers*, in: *Ultrathin Magnetic Structures II*, ed. by Heinrich B., Bland J.A.C., BERLIN HEIDELBERG: SPRINGER-VERLAG, (1994), 156 p.
101. Pearson W.B.: *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals*, vol 2., PERGAMON PRESS, Oxford, (1967)
102. Polikarpov M., Cherepanov V., Chuev M., Shishkov S., Yakimov S.: *Mössbauer spectra of hematite and magnetite nanoparticles in polymer composites*, JOURNAL OF PHYSICS: CONFERENCE SERIES, vol. 217, (2010), 012114
103. Rancourt D.G., Ping J.Y.: *Voigt-based methods for arbitrary-shape static hyperfine parameter distributions in Mossbauer spectroscopy*, NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS IN PHYSICS RESEARCH, vol. B58, (1991), p. 85-97
104. Rancourt D.G.: *Accurate site populations from Mossbauer spectroscopy*, NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS IN PHYSICS RESEARCH, vol. B44, (1989), p. 199-210
105. Roy R.A., Roy R.: *Diphasic xerogels: I. Ceramic-metal composites*, MATERIALS RESEARCH BULLETIN, vol. 19, n. 2, (1984), p. 169-177
106. Rusakov V.S., Kadyrzhanov K.K.: *Mössbauer spectroscopy of locally inhomogeneous systems*, RADIOELECTRONICS. NANOSYSTEMS. INFORMATION TECHNOLOGIES, vol. 1, n. 1-2, (2009), 109-120
107. Ryan D.H., Cadogan J.M.: *Magnetic properties of transition-metal-doped a-Fe₉₀Zr₁₀*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 213, n. 1-2, (2000), p. 111-116

108. Saad A., Fedotov A.K., Svito I.A., Mazanik A.V., Andrievski B.V., Patryn A.A., Kalinin Y.E., Sitnikov A.V.: *AC conductance of $(Co_{0.45}Fe_{0.45}Zr_{0.10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$ nanocomposites*, PROGRESS IN SOLID STATE CHEMISTRY, vol. 14, 2006, p. 139-146
109. Saad A.M., Fedotov A.K., Fedotova J.A., Svito I.A., Andrievsky B.V., Kalinin Yu.E., Fedotova V.V., Malyutina-Bronskaya V., Patryn A.A., Mazanik A.V., Sitnikov A.V.: *Characterization of $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$ nanocomposite films applicable as spintronic materials*, PHYSICAL STATUS SOLIDI C, vol. 3, n. 5, (2006), p. 1283-1290
110. Saad A., Fedotov A.K., Svito I.A., Fedotova J.A., Andrievsky B.V., Kalinin Yu.E., Malyutina-Bronskaya V., Patryn A.A., Mazanik A.V., Sitnikov A.: *Impedance and magnetization of CoFeZr nanoclusters embedded into alumina matrix*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUND, vol. 423, n. 1-2, (2006) p. 176-180
111. Saad A., Fedotova J., Nechaj J., Szilagyi E., Marszalek M.: *Tuning of magnetic properties and structure of granular FeCoZr-Al(2)O(3) nanocomposites by oxygen incorporation*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 471, n. 1-2, (2009), p. 357-363
112. Saad A.M., Mazanik A.V., Kalinin Yu.E., Fedotova J.A., Fedotov A.K., Wrotek S., Sitnikov A.V., Svito I.A.: *Structure and electrical properties of CoFeZr-aluminium oxide nanocomposite films*, REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE, vol. 8, (2004), p. 152-157
113. Sadeh B., Doi M., Shimizu T., Matsui M.J.: *Dependence of the Curie temperature on the diameter of Fe₃O₄ ultra-fine particles*, JOURNAL OF THE MAGNETICS SOCIETY OF JAPAN, vol. 24, n. 4-2, (2000), p. 511-514
114. Santos A., Ardisson J.D., Tambourgi E., Macedo W.A.A.: *Synthesis of granular Fe-Al₂O₃ by the sol-gel method*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 177-181, (1998), p. 247-248
115. Santos A., Ardisson J.D., Viegas A.D.C., Schmidt J.E., Persiano A.I.C., Macedo W.A.A.: *Structure and magnetism of granular Fe-Al₂O₃*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 226, (2001), p. 1861-1863
116. Sato H., Kobayashi Y., Hashimoto K., Aoki Y., Sugawara H., Mitani S., Fujimori H., Ohnuma S.: *Thermoelectric power and Hall effect in Co-Al-O granular films*, JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN, vol. 67, n. 7, (1998), p. 2193-2196
117. Shafranovsky E.A., Petrov Yu.I.: *Aerosol Fe nanoparticles with the passivating oxide shell*, JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH, vol. 6, n. 1, (2004), p. 71-90
118. Sheng P., Abeles B., Arie Y.: *Hopping conductivity in granular metals*, PHYSICAL REVIEW LETTERS, vol. 31, n. 1, (1973), p. 44-47
119. Shklovski B.I., Efros A.I.: *Electronic Properties in Doped Semiconductors*, SPRINGER VERLAG, Berlin, Heidelberg, NewYork, Tokyo (1984)
120. Shull R.D., Ritter J.J., Shapiro A.J., Schwartzendruber L.J., Bennet L.H.: *Iron magnetic moments in iron/silica gel nanocomposites*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 67, (1990), p. 4490-4492
121. Sitnikov A.V.: *Electric and magnetic properties of nanoheterostructures metal-dielectric*, Habilitation Thesis, VORONEZH STATE UNIVERSITY, VORONEZH, (2009), 280 p.
122. Sourmail T.: *Near equiatomic FeCo alloys: Constitution, mechanical and magnetic properties*, PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE, vol. 50, n. 7, (2005), p. 816-880

123. Stauffer D., Aharony A.: *Introduction to Percolation Theory*, TAYLOR AND FRANCIS, London (1992)
124. Mørup S., Hansen M.F.: *Superparamagnetic Particles. Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*, JOHN WILEY & SONS, (2007)
125. Stoner E.C., E.P. Wohlfarth: *A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys*, PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS OF THE ROYAL SOCIETY A: MATHEMATICAL, PHYSICAL AND ENGINEERING SCIENCES, vol. 240, n. 826, (1948), p. 599-642
126. Sun C.Q., Zhong W.H., Li S., Tay B.K., Bai H.L., Jiang E.Y.: *Coordination imperfection suppressed phase stability of ferromagnetic ferroelectric, and superconductive nanosolids*, THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B, vol. 108, n. 3, (2004), p. 1080-1084
127. Szumiata T., Gzik-Szumiata M., Brzozka K., Gawronski M., Gorka B., Kollar P., Oleksakova D., Polanski K., Szmaja W.: *Influence of milling and compaction process on magnetic properties of FeCo powder*, ACTA PHYSICA POLONICA A, vol. 115, n. 1, (2009), p. 403-405
128. Teixeira S.R., Boff M.A.S., Flores W.H., Schmidt J.E., Alves M.C.M., Tolentino H.C.N.: *Structural and magnetic properties of Fe-Al₂O₃ films* JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 233, (2001), p. 96-99
129. Tokura T., Urushibara U., Moritomo Y., Asamitsu A., Tomioka Y., Arima T., Kido G.: *Giant magnetotransport and magnetostructural phenomena in hole-doped manganese oxides*, MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, vol. 31, n. 1-2, (1995), p. 187-191
130. Tsymbal E.Y., Mryasov O.N., LeClair P.R.: *Interface effects in spin-dependent tunnelling*, JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER, vol. 15, n. 4, (2003), R109-R142
131. Varanda L.C., Jafelicci M.Jr., Goya G.F.: *Magnetic properties of spindle-type iron fine particles obtained from hematite*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 226, (2001), p. 1933-1935
132. Vasquez-Mansilla M., Zysler R.D., Arciprete C., Dimitrijewits M.I., Saragovi C., Greneche J.M.: *Magnetic interaction evidence in α -Fe₂O₃ nanoparticles by magnetization and Mössbauer measurements*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 204, n. 1-2, (1999), 29-35
133. Wang Ch., Xiao X., Rong Y., Hsu T.Y.: *The effect of substrate temperature on the microstructure and tunneling magnetoresistance of FeCo-Al₂O₃ nanogranular films*, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 41, n. 12, (2006), p. 3873-3879
134. Wang Q., Yang H.: *Morphology and magnetic properties of Fe_xCo_{12x}/Co_yFe_{32y}O₄ nanocomposites prepared by surfactants-assisted-hydrothermal process*, JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH, vol. 11, n. 5, (2009), p. 1043-1051
135. Wang Z.H., Choi C.J., Kim J.C., Kim B.K., Zhang Z.D.: *Characterization of Fe-Co alloyed nanoparticles synthesized by chemical vapor condensation*, MATERIALS LETTERS, vol. 57, n. 22-23, (2003), p. 3560-3564
136. Watson R.E., Freeman A.J.: *Origin of effective fields in magnetic materials*, PHYSICAL REVIEW, vol. 123, n. 6, (1961), p. 2027-2047
137. Wert Ch.A., Thomson R.M.: *Fizyka ciała stałego*, PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE, WARSZAWA, 1974, 532 s.
138. Wonsowskij S.W.: *Magnetism*, Moscow, 1971

139. Yang C.C., Jiang Q.: *Size and interface effects on critical temperatures of ferromagnetic, ferroelectric and superconductive nanocrystals*, ACTA MATERIALIA, vol. 53, (2005), p. 3305-3311
140. Yao D., Gea S., Zhang B., Zuo H., Zhou X.: *Fabrication and magnetism of $Fe_{65}Co_{35}MgF_2$ granular films for high frequency application*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, vol. 103, n. 11, (2008), p. 113901-113903
141. Zakharchenya B.P., Korenev V.L.: *Integrating magnetism into semiconductor electronics*, PHYSICS-USPEKHI (ADVANCES IN PHYSICAL SCIENCES), vol. 48, (2005), p. 603-608
142. Zhukowski P., Kołtunowicz T.N., Fedotova J.A., Larkin A.V.: *An effect of annealing on electric properties of nanocomposites $(CoFeZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$ produced by magnetron sputtering in the atmosphere of argon and oxygen beyond the percolation threshold*, PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, vol. 86, n. 7, 2010, s. 157-159
143. Zhukowski P., Kołtunowicz T.N., Węgierek P., Fedotova J.A., Fedotov A.K., Larkin A.V.: *Formation of Noncoil-like Inductance in Nanocomposites $(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_x(Al_2O_3)_{(1-x)}$ Manufactured by Ion-Beam Sputtering of Complex Targets in $Ar+O_2$ Atmosphere*, ACTA PHYSICA POLONICA A, vol. 120, n. 1, (2011), s. 43-45
144. Zhukowski P., Kołtunowicz T.N., Węgierek P., Fedotov A., Fedotova J., Larkin A.: *Sposób wytwarzania bezuzwojeniowych indukcyjności do układów mikroelektronicznych*, Zgłoszenie patentowe nr P 390789, 22.03.2010, BIULETYN URZĘDU PATENTOWEGO, n. 20 (985), 2011, s. 35
145. Zhukowski P., Kołtunowicz T.N., Węgierek P., Fedotov A., Fedotova J., Larkin A.: *Sposób wytwarzania szeregowego układu pojemność-indukcyjność do układów mikroelektronicznych*, Zgłoszenie patentowe nr P 391039, 22.04.2010, BIULETYN URZĘDU PATENTOWEGO, n. 22 (987), 2011, s. 29-30
146. Zhukowski P., Sidorenko J., Kołtunowicz T.N., Fedotova J.A., Larkin A.V.: *Magnetic properties of nanocomposites $(CoFeZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$* , PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, vol. 86 n. 7, 2010, p. 296-298
147. Zolotukhin I.V., Stogniy O.V.: *Physics of nanosystems and granular nanocomposites*, VORONEZH STATE UNIVERSITY, VORONEZH, vol. 20, 226 p.
148. Zolotukhin I.V., Kalinin Yu.E., Stognei O.V.: *Novel Directions in Physical Materials Science*, VORONEZH STATE UNIVERSITY, VORONEZH, (2000), 360 p.
149. Żukowski P.: *Półprzewodniki ze skokowym mechanizmem przenoszenia ładunków*, WYDAWNICTWO UCZELNIANE POLITECHNIKI LUBELSKIEJ, LUBLIN, 1999, 151 s.
150. Żukowski P., Kołtunowicz T., Partyka J., Fedotova Yu.A., Larkin A.V.: *Electrical properties of nano-structures $(CoFeZr)_x+(Al_2O_3)_{1-x}$ with use of alternating current*, VACUUM, vol. 83, Supplement 1, 2009, p. S275-S279
151. Żukowski P., Kołtunowicz T., Partyka J., Fedotova Yu.A., Larkin A.V.: *Hopping conductivity of metal-dielectric nanocomposites produced by means of magnetron sputtering with the application of oxygen and argon ions*, VACUUM, vol. 83, Supplement 1, 2009, p. S280-S283
152. Żukowski P., Kołtunowicz T., Partyka J., Węgierek P., Fedotova J.A., Fedotov A.K., Larkin A.V.: *Wpływ wygrzewania na właściwości elektryczne nanokompozytów $(CoFeZr)_x+(Al_2O_3)_{1-x}$* , PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, vol. 84, n. 3, 2008, s. 244-246

153. Żukowski P., Kołtunowicz T., Partyka J., Węgierek P., Kolasik M., Larkin A.V., Fedotova J.A., Fedotov A.K., Komarov F.F., Vlasukova L.A.: *Model przewodności skokowej i jego weryfikacja dla nanostruktur wytwarzanych technikami jonowymi*, PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, vol. 84, n. 3, 2008, s. 247-249
154. Żukowski P., Kołtunowicz T., Partyka J., Węgierek P., Komarov F.F., Mironov A.M., Butkiewith N., Freik D.: *Dielectric properties and model of hopping conductivity of GaAs irradiated by H^+ ions*, VACUUM, vol. 81 n. 10, 2007, p. 1137-1140
155. Żukowski P., Partyka J., Węgierek P.: *Effect of ion implantation and annealing on the dielectric properties of silicon*, PHYSICA STATUS SOLIDI A, vol. 159, 1997, p. 509-515
156. Żukowski P., Partyka J., Węgierek P., Szostak J., Sidorenko J., Rodzik A.: *Dielectric Properties of $Cd_{1-x}Fe_xSe$ Compounds*, SEMICONDUCTORS, vol. 34, 2000, p. 1124-1127
157. <http://www.gatan.com>
158. <http://iacgu32.chemie.uni-mainz.de/moessbauer.php>
159. FeCo: JCPDS data cards, 49-1567, International Centre for Diffraction Data, (1999)
160. JCPDS data cards, 05-0727, International Centre for Diffraction Data, (1999)