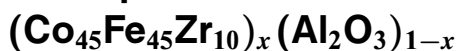


# Электрические свойства аморфных нанокompозитов



© Ю.Е. Калинин, А.Н. Ремизов, А.В. Ситников

Воронежский государственный технический университет,  
394026 Воронеж, Россия

E-mail: kalinin@ns1.vstu.ac.ru

(Поступила в Редакцию 15 марта 2004 г.)

Исследованы электрические свойства гранулированных нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ . Концентрационные зависимости электрического сопротивления имеют S-образный вид (согласно модели перколяционной теории проводимости) с порогом в области концентраций  $\sim 41$  at.% металлического компонента. Анализ температурных зависимостей в интервале температур 300–973 К показал, что в процессе структурной релаксации и кристаллизации аморфной фазы наблюдаются снижение электрического сопротивления в композитах после порога протекания и увеличение электрического сопротивления до порога протекания. Установлено, что при содержании металлической фазы  $x < 41$  at.% в области низких температур (77–180 К) доминирующим механизмом переноса заряда является прыжковый механизм проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Дальнейшее повышение температуры сопровождается сменой механизма проводимости: от закона Мотта  $\ln(\sigma) \propto (1/T)^{1/4}$  к зависимости  $\ln(\sigma) \propto (1/T)^{1/2}$ . С помощью модели неупругого резонансного туннелирования через цепочку локализованных состояний диэлектрической матрицы найдено среднее число локализованных состояний между металлическими гранулами, участвующих в процессе переноса заряда.

Работа выполнена за счет средств Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 03-02-96486) и МО РФ на поддержку ведущих научно-педагогических коллективов.

## 1. Введение

В настоящее время большие усилия исследователей направлены на изучение композиционных материалов с включениями металлических наночастиц в диэлектрической матрице. Интерес к таким материалам обусловлен как перспективами их практического применения в электронной технике, так и возможностью решения фундаментальных задач физики твердого тела. В частности, гранулированные композиты из ферромагнитных наночастиц в диэлектрической матрице обладают рядом уникальных физических свойств: гигантским магнитосопротивлением [1–3], значительным магниторефрактивным эффектом [4], высокими величинами магнитооптических характеристик [5], хорошей поглощающей способностью электромагнитного излучения в ВЧ- и СВЧ-диапазонах [6], широким диапазоном изменения величины удельного электрического сопротивления и др. [7–10].

Научный интерес к наноразмерным композиционным материалам связан с возможностью исследования различных квантовых механизмов электропроводности, намагничивания и других свойств в широком диапазоне составов как до порога протекания, так и после. Так, у композитов за порогом протекания из металлических гранул формируется своеобразная „сетка“, вдоль которой реализуется металлическая проводимость, величина которой определяется фрактальной структурой проводящих каналов металлической фазы. Для композитов с малой концентрацией металлической фазы гранулы электрически изолированы друг от друга в объеме мат-

рицы, и поэтому электрическая проводимость в таких композитах в основном определяется диэлектрической компонентой, а вопрос о формировании температурной зависимости в этом случае остается открытым. Экспериментальная зависимость электрической проводимости для этого диапазона концентраций в области низких температур в большинстве случаев подчиняется „закону  $1/2$ “ [11]

$$\sigma \propto \exp(-T^{-1/2}), \quad (1)$$

который связывают с различными механизмами. В модели активированного туннелирования (модель Шенга–Абелеса) предполагается, что перенос заряда осуществляется за счет туннелирования электронов непосредственно из одной гранулы в другую через диэлектрические барьеры [12,13], а закон (1) трактуется как проявление кулоновской щели в плотности состояний электронов на гранулах [14]. В модели термоактивируемой прыжковой проводимости предполагается, что „закон  $1/2$ “ является следствием широкого разброса размеров гранул, присущего реальным композитам [15]. Для объяснения экспериментальных зависимостей Луцев привлекает теоретическую модель неупругого туннелирования [16,17], связывая „закон  $1/2$ “ с резонансным туннелированием через цепочку локализованных состояний в аморфной диэлектрической прослойке между гранулами [18,19]. При таком механизме проводимости в диапазоне более низких температур следует ожидать прыжковую проводимость с переменной длиной прыжка [20], которая и наблюдается для некоторых композитов [21,22].

Целью настоящей работы является исследование механизмов проводимости аморфных нанокompозитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  в широких диапазонах концентраций металлической фазы и температур.

## 2. Образцы и методика эксперимента

Гранулированные аморфные нанокластеры сплава  $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$ , хаотично распределенные в изолирующей аморфной матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , были получены методом ионно-лучевого напыления [23]. Выбор металлических гранул сложного состава  $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$  обусловлен необходимостью стабилизации аморфной структуры ферромагнетика, устойчивой при комнатной температуре. С этой целью к ферромагнитным атомам железа и кобальта добавлено 10 at.% аморфизатора — циркония. Кроме того, аморфный сплав  $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$  имеет сравнительно высокое значение магнитострикции насыщения ( $\lambda_s \approx 28 \cdot 10^{-6}$ ), что важно для дальнейших исследований магнитосопротивления и магнитооптических свойств композитов. Не случаен выбор и материала матрицы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ): он термически стабилен в широкой области температур.

Для напыления нанокompозитов металл-диэлектрик использовалась составная мишень, которая представляла собой литую основу металлического сплава соответствующего состава размером  $270 \times 80 \times 20$  mm с закрепленными на ее поверхности двенадцатью пластинами оксида алюминия толщиной  $\sim 2$  mm и шириной  $\sim 9$  mm. Расстояние между пластинами плавно изменялось от 4 mm на одном краю мишени до 44 mm на другом. Такая составная мишень позволяла в одном технологическом цикле получать композиты в широком диапазоне концентраций металлической и диэлектрической компоненты в зависимости от ее положения относительно подложек в напылительной камере. В качестве подложек были использованы пять ситалловых пластин размером  $60 \times 48$  mm.

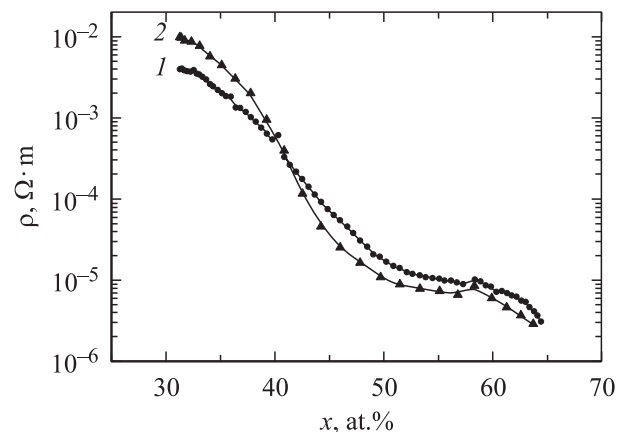
Состав композитов определялся электронно-зондовым рентгеновским микроанализом по пяти измерениям на различных участках подложек с последующей полиномиальной экстраполяцией состава по длине подложки. Образцы, полученные в результате напыления, представляли собой пленки толщиной 5–10  $\mu\text{m}$ . Толщина пленок измерялась на интерферометре МИИ-4. Для измерения температурной зависимости электрического сопротивления использовались напыленные на ситалловую подложку образцы шириной 2 mm и длиной 9 mm.

Измерения удельного электрического сопротивления проводились с помощью двухзондового потенциометрического метода. Для исследования свойств композитов в интервале температур 77–300 K использовался криостат. Абсолютная погрешность измерения температуры составляла  $\pm 1$  K, а относительная погрешность измерения электрического сопротивления 0.5%.

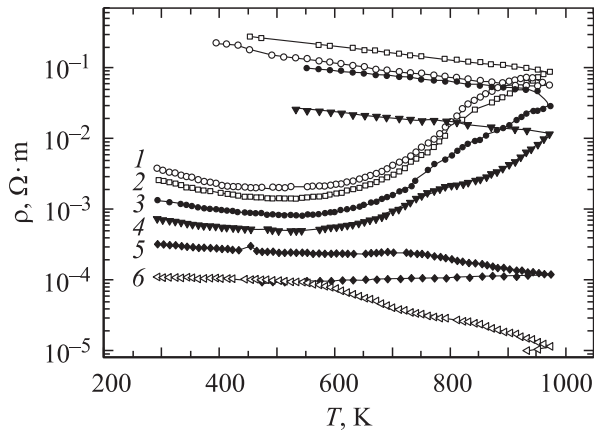
## 3. Результаты эксперимента и их обсуждение

Зависимости удельного электрического сопротивления от концентрации металлического компонента композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  при комнатной температуре в исходном состоянии и после термической обработки при  $T = 400^\circ\text{C}$  в течение 30 min представлены на рис. 1. В исходном состоянии при увеличении  $x$  от 28 до 65 at.% электрическая проводимость исследуемых систем изменяется более чем на три порядка (кривая 1). После термообработки (кривая 2) наблюдается заметное различие поведения электрической проводимости выше и ниже  $x \approx 41$  at.%, т.е. можно выделить диэлектрическую и металлическую области, что характерно для перколяционных систем. При этом термообработка композитов приводит к увеличению электрического сопротивления для составов, находящихся до порога протекания, и к его уменьшению для составов за порогом протекания. Удельное электрическое сопротивление композитов в области порога перколяции определяется фрактальной структурой проводящих каналов из металлических гранул и составляет  $\rho \sim 3 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ . Обратную величину этого электрического сопротивления  $\sigma_{\text{min}} \sim 33.3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  можно рассматривать как минимальную металлическую проводимость при переходе металл-диэлектрик (переход Андерсена) для этой системы.

Для изучения термической устойчивости аморфного состояния нанокompозитов были измерены температурные зависимости удельного электрического сопротивления (рис. 2). В одной группе композитов (с содержанием металлической фазы до порога протекания) в интервале температур от комнатных до 750 K удельное электрическое сопротивление слабо изменяется, а в области более высоких температур наблюдается его заметный рост до температуры  $T \approx 923$  K с последующим неболь-



**Рис. 1.** Зависимости удельного электрического сопротивления гранулированных композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  от концентрации металлической фазы  $x$ . 1 — в исходном состоянии, 2 — после отжига при  $T = 400^\circ\text{C}$  в течение 30 min.



**Рис. 2.** Температурные зависимости удельного электрического сопротивления гранулированных композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  при различных концентрациях металлической фазы.  $x$ , at.‰: 1 — 31,7, 2 — 34, 3 — 36,3, 4 — 38,7, 5 — 40,8, 6 — 43,7.

шим понижением. В кристаллическом состоянии такие композиты также имеют отрицательный температурный коэффициент электрического сопротивления.

В другой группе композитов, когда содержание металла превышает 41 at.%, удельное электрическое сопротивление незначительно понижается во всем диапазоне температур с более резким спадом в области температур кристаллизации. В этой группе перенос заряда осуществляется по аморфной металлической фазе, образующей непрерывную сетку включений в диэлектрической матрице. Величина удельного электрического сопротивления композита в этом случае определяется концентрацией и структурой металлической фазы, а также морфологией композита в целом. Повышение температуры приводит к снижению величины удельного электрического сопротивления таких композитов в результате структурной релаксации и последующей кристаллизации неупорядоченной структуры, что характерно для аморфных металлических сплавов.

Для определения механизмов электрической проводимости в композитах  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  ниже порога протекания были исследованы температурные зависимости удельного электрического сопротивления в интервале температур 78–300 К и проведен анализ в координатах  $\ln(\sigma/\sigma_0) - (1/T)^{1/4}$  и  $\ln(\sigma/\sigma_0) - (1/T)^{1/2}$ , где  $\sigma_0$  — величина электрической проводимости при комнатной температуре. Результаты низкотемпературных исследований показали, что для всех изученных составов как на зависимостях  $\ln(\sigma/\sigma_0) \propto (1/T)^{1/4}$ , так и на  $\ln(\sigma/\sigma_0) \propto (1/T)^{1/2}$  при температуре  $180 \pm 10$  К наблюдается заметный излом, свидетельствующий о смене механизма электрической проводимости. При этом установлено, что электрическая проводимость в низкотемпературном интервале подчиняется „закону 1/4“, а в интервале температур 180–300 К — „закону 1/2“, как показано на рис. 3.

Справедливость закона Мотта в интервале температур 80–180 К свидетельствует о том, что в исследуемых композитах доминирует перенос заряда путем прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми, а выражение для проводимости имеет следующий вид [20]:

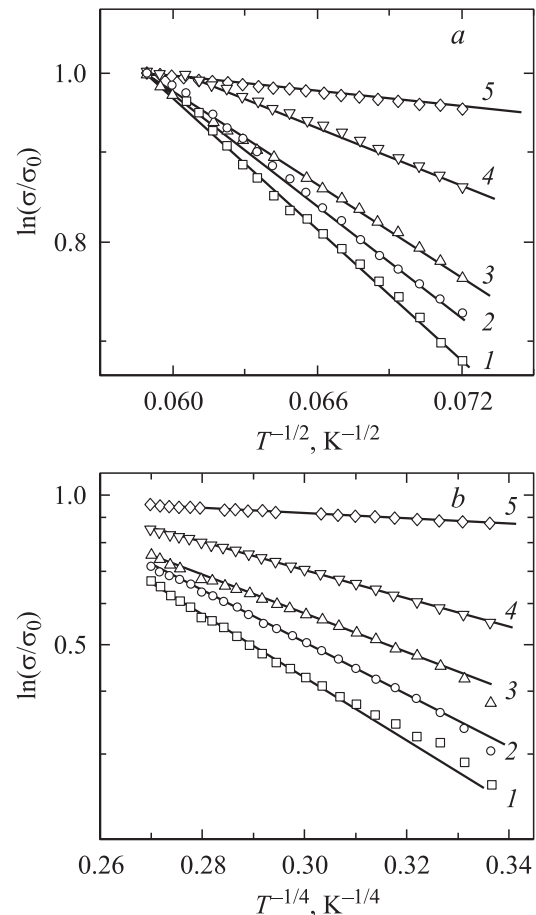
$$\sigma = e^2 R^2 \nu_{\text{ph}} g \exp\left(-\frac{B}{T}\right)^{1/4}, \quad (2)$$

где

$$B = \frac{1.66}{a^3 k g(E_F)}, \quad (3)$$

$e$  — заряд электрона,  $R$  — длина прыжка,  $\nu_{\text{ph}}$  — фактор спектра фононов взаимодействия,  $T$  — абсолютная температура,  $g(E_F)$  — плотность состояний на уровне Ферми,  $a$  — радиус локализации волновой функции электрона,  $k$  — постоянная Больцмана.

С помощью рис. 3,  $b$  определены значения величин  $B$  для четырех составов композитов, которые меняются



**Рис. 3.** Температурные зависимости логарифма электрической проводимости в координатах  $\ln(\sigma/\sigma_0) - (1/T)^{1/2}$  (a) и  $\ln(\sigma/\sigma_0) - (1/T)^{1/4}$  (b) для композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  в интервалах температур 180–290 К (a) и 80–180 К (b) при различных концентрациях металлической фазы.  $x$ , at.‰: 1 — 31,7, 2 — 34, 3 — 36,3, 4 — 37,3, 5 — 38,7.

Параметры композитов  $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(Al_2O_3)_{1-x}$ , рассчитанные по температурным зависимостям электрической проводимости

$x$ , at. %	$B$ , К (см. формулу (2))	$g(E_F)$ , $eV^{-1} \cdot cm^{-3}$	$R$ , nm ( $T = 100$ К)
31.7	14.65 <sup>4</sup>	$8.2 \cdot 10^{20}$	1.4
34	12.2 <sup>4</sup>	$1.7 \cdot 10^{21}$	1.16
36.3	9.03 <sup>4</sup>	$5.7 \cdot 10^{21}$	0.85
37.3	6.45 <sup>4</sup>	$2.2 \cdot 10^{22}$	0.61

от 6.45<sup>4</sup> до 14.65<sup>4</sup> К (см. таблицу). Зная  $B$  и принимая радиус локализации  $a \approx 0.8$  nm, получим значения плотности состояний на уровне Ферми от  $g(E_F) \sim 8.2 \cdot 10^{20}$  до  $\sim 2.2 \cdot 10^{22} eV^{-1} \cdot cm^{-3}$  для разных составов композитов. Полученные оценки плотности состояний очень высоки вследствие того, что источниками локализованных состояний могут быть не только дефекты структуры диэлектрической матрицы, но и границы раздела матрица–гранула. Причем с увеличением концентрации металлической фазы и приближением к порогу перколяции плотность состояний приближается к значениям, характерным для аморфных металлических сплавов. В частности, в аморфных сплавах переходных металлов с цирконием уровень Ферми может приходиться на максимум плотности состояний валентной зоны (главным образом  $d$ -состояний), а величина плотности состояний может содержать несколько единиц state/eV · at. [24]. При увеличении концентрации диэлектрической фазы наблюдается снижение плотности состояний на уровне Ферми, величина которой приближается к типичным значениям, характерным для аморфных полупроводников, полученных распылением из газовой фазы [25].

По формуле [20]

$$R(T) = \frac{3}{8} aB^{1/4} T^{-1/4} \quad (4)$$

была оценена длина прыжков носителей заряда при температуре  $\sim 100$  К (см. таблицу).

Средняя длина прыжков имеет значение около 1 nm и с повышением концентрации металлической фазы снижается. Такая тенденция коррелирует с уменьшением расстояния между гранулами.

Наличие локализованных состояний в диэлектрической матрице должно оказывать влияние на механизм проводимости и в более высокотемпературном интервале, где выполняется закон  $\ln(\sigma) \propto (1/T)^{1/2}$ , когда энергия фононов начинает оказывать доминирующее влияние на перенос заряда. Поэтому для описания температурных зависимостей электрической проводимости в указанном температурном интервале была использована модель неупругого резонансного туннелирования [16,17], когда перенос осуществляется по конечному числу каналов со средним значением локализованных состояний  $\langle n \rangle$ , число которых было определено по

методике, разработанной в работах [18,19]. Согласно этой модели, температурная зависимость проводимости в канале, содержащем  $n$  локализованных состояний, имеет степенной вид

$$\sigma_n = P \left( \frac{\Lambda^2}{dc^5} \right)^{(n-1)/(n+1)} \frac{(ga^2n^2l)^n T^{\gamma_n} E^{\beta_n} \exp \left[ \frac{-2l}{a(n+1)} \right]}{al} \quad (5)$$

где  $a$  — радиус локализованного состояния,  $l$  — среднее расстояние между гранулами,  $\gamma_n = n - 2/(n+1)$ ,  $\beta_n = 2n/(n+1)$ ,  $P$  — коэффициент,  $\Lambda$  — константа деформационного потенциала,  $d$  — плотность вещества матрицы,  $c$  — скорость звука,  $g$  — плотность локализованных состояний,  $E$  — глубина залегания локализованного состояния в области барьера. Средняя электрическая проводимость между гранулами определяется суммой проводимости по нескольким каналам

$$\sigma^{(gr)} = \sum_n \sigma_n. \quad (6)$$

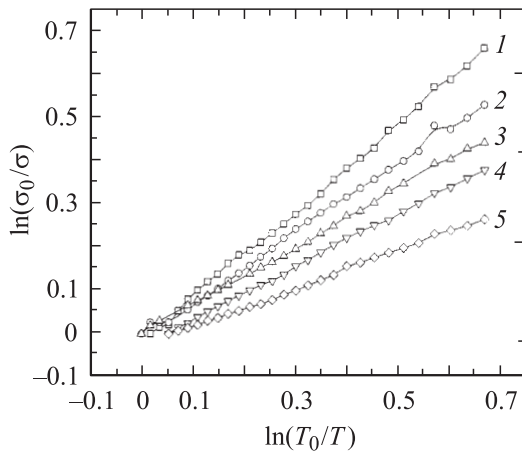
В гранулированной структуре ниже перколяционного порога общая проводимость структуры  $\sigma$  определяется туннельной проводимостью между гранулами  $\sigma^{(gr)}$  или (если гранулы образуют ограниченные проводящие кластеры) проводимостью кластеров и проводимостью между кластерами. Поскольку проводимость кластеров значительно выше туннельной проводимости, в первом приближении полагают, что наибольший вклад в общую  $\sigma$  гранулированной структуры (6) в температурном интервале  $[T_n, T_{n+1}]$  вносит одно слагаемое ( $\sigma_n$ ). При этом  $\sigma$  будет иметь степенную зависимость от температуры, которая определяется  $\sigma^{(gr)}$  с  $n = \langle n \rangle$  — усредненным по всей структуре числом локализованных состояний в туннельных каналах между гранулами, а температурная зависимость электрической проводимости описывается формулой

$$\ln \sigma \propto - \left[ \frac{2l}{\alpha} \ln \left( \frac{1}{g\alpha l^2 T} \right) \right]^{1/2}. \quad (7)$$

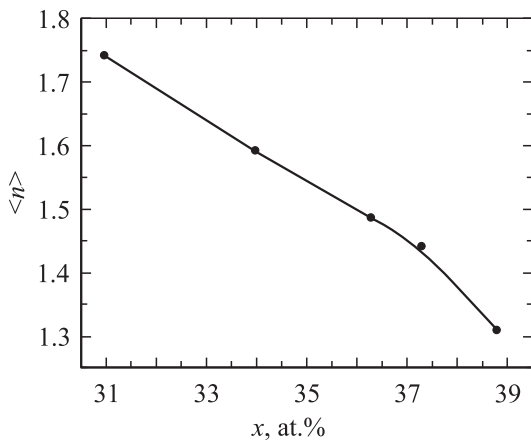
Аппроксимируя полученные экспериментальные кривые  $\sigma(T)$  степенными зависимостями с показателем степени  $\gamma$  и учитывая (1), удалось определить среднее число локализованных состояний  $\langle n \rangle$  между гранулами, принимающих участие в электронном транспорте через гранулированную структуру при данной температуре, как [18,19]

$$\langle n \rangle = \frac{1}{2} [\gamma - 1 + (\gamma^2 + 2\gamma + 9)^{1/2}]. \quad (8)$$

С учетом (5) для выявления степенного закона результаты измерений  $\sigma(T)$  были представлены в координатах  $\ln(\sigma_0/\sigma) - [\ln(T_0/T)]$  (где  $T_0 = 300$  К) (рис. 4). Анализ полученных экспериментальных зависимостей показал, что в довольно широком интервале температур (там, где выполняется закон  $\ln(\sigma) \propto (1/T)^{1/2}$ ) эти зависимости



**Рис. 4.** Относительные температурные зависимости проводимости образцов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  в исходном состоянии при различных концентрациях металлической фазы,  $x$ , at.%. 1 — 31.7, 2 — 34, 3 — 36.3, 4 — 37.3, 5 — 38.7.



**Рис. 5.** Зависимости среднего числа локализованных состояний от концентрации металлического компонента для композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  в исходном состоянии.

удовлетворяют степенному закону. Это позволило определить величину степени  $\gamma$  температурных зависимостей проводимости и рассчитать среднее число локализованных состояний  $\langle n \rangle$  в туннельных каналах между изолированными проводящими кластерами гранул по формуле (8).

Результаты расчета показали, что с увеличением доли металла в составе композита среднее число локализованных состояний между гранулами уменьшается, причем эта зависимость практически линейная (рис. 5). При этом в области высоких концентраций диэлектрического компонента для композитов с матрицей из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  значения  $\langle n \rangle$  почти не отличаются от таковых для композитов с матрицей из  $\text{SiO}_2$  [26]. Температурная зависимость, удовлетворяющая „закону  $1/2$ “, при рассматриваемом механизме проводимости справедлива при  $T$  выше тем-

пературы  $T^*$ , задаваемой соотношением [19]

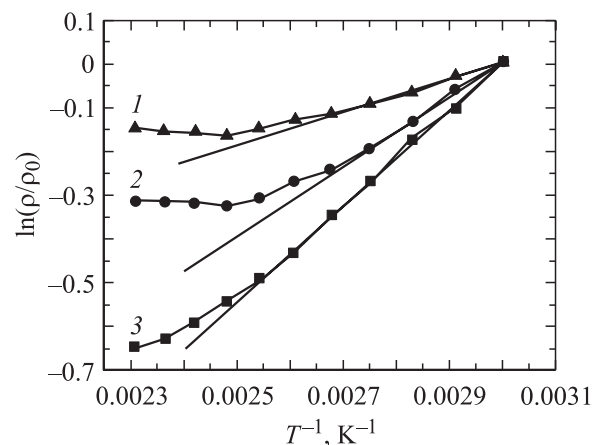
$$\ln(T^* g a l^2) \approx -\left(\frac{l}{a}\right)^{1/3}, \quad (9)$$

поэтому, принимая за  $T^*$  температуру  $\approx 180$  К (т.е. температуру смены механизма проводимости: от закона  $\ln(\sigma) \propto (1/T)^{1/4}$  к зависимости  $\ln(\sigma) \propto (1/T)^{1/2}$ ),  $a \approx 0.8$  nm,  $l \approx 2$  nm, можно оценить плотность локализованных состояний, которая оказалась равной  $g \approx 1.3 \cdot 10^{22}$  eV $^{-1} \cdot$  cm $^{-3}$ , что по порядку величины совпадает с данными, рассчитанными по формуле (2).

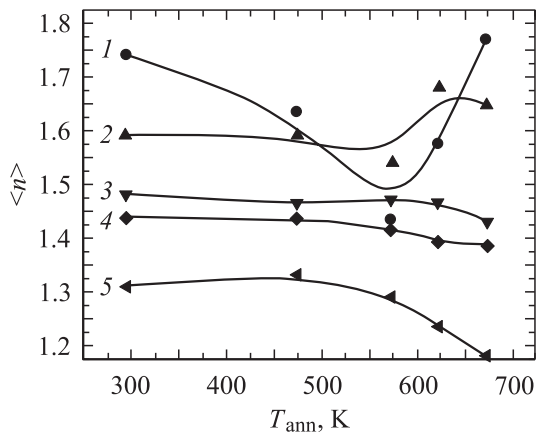
Анализ температурных зависимостей удельного электрического сопротивления доперколяционных композитов, представленных на рис. 1, показал, что при температурах выше комнатной наблюдается отклонение от „закона  $1/2$ “. Это отклонение в некотором интервале температур спрямляется в координатах  $\ln(\rho/\rho_0) - T^{-1}$ , где  $\rho_0$  — удельное электрическое сопротивление при  $T = 333$  К (рис. 6). Если применить для описания температурных зависимостей формулу для термоактивированной прыжковой проводимости

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{w}{kT}\right) \quad (10)$$

(где  $w$  — энергия активации прыжка, величина которой порядка ширины зоны локализованных состояний), то из наклона температурных зависимостей для исследованных композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  (рис. 6), можно получить  $w = 0.030 \pm 0.005$ ,  $0.066 \pm 0.007$  и  $0.09 \pm 0.01$  eV для  $x = 34$ , 28 и 23 at.% соответственно. Для этого интервала температур также можно применять модель неупругого резонансного туннелирования, а отклонение от „закона  $1/2$ “ объяснять включением дополнительных каналов туннелирования, что и приводит к росту электрической проводимости.



**Рис. 6.** Температурные зависимости логарифма электрического сопротивления в координатах  $\ln(\rho/\rho_0) - T^{-1}$  для композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  в интервале температур 330–600 К при различных концентрациях металлической фазы,  $x$ , at.%. 1 — 34, 2 — 28, 3 — 23.



**Рис. 7.** Зависимость среднего числа локализованных состояний композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  от температуры изотермического отжига при различных концентрациях металлической фазы,  $x$ , at.%. 1 — 31.7, 2 — 34, 3 — 36.3, 4 — 37.3, 5 — 38.7.

Поэтому для окончательного вывода о механизме проводимости в этом интервале температур необходимы дополнительные исследования.

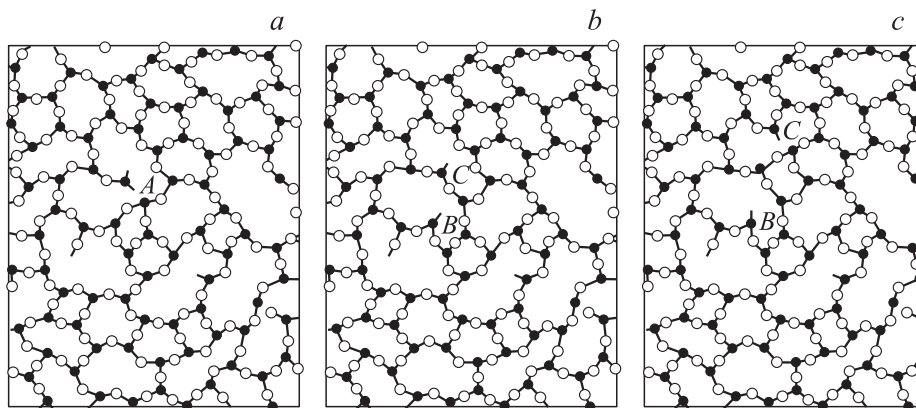
При дальнейшем повышении температуры имеет место отклонение от линейной зависимости в координатах  $\ln(\rho/\rho_0) - T^{-1}$  (рис. 6), а при  $T > 600$  К наблюдается небольшой рост  $\rho$  (рис. 2). Данное обстоятельство свидетельствует о том, что на перенос заряда начинают оказывать влияние металлические гранулы. При этом величина проводимости в матрице приобретает тот же порядок, что и в гранулах, а в указанном интервале температур доминируют процессы рассеяния электронов на фонах. При температурах  $T > 700$  К в аморфной структуре композитов начинаются процессы структурной релаксации и последующей кристаллизации, приводящие к необратимым изменениям морфологии, что сопровождается резким увеличением удельного электрического сопротивления.

Таким образом, в области низких и умеренных температур в доперколяционных композитах

$(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  доминирующее влияние на перенос заряда оказывает диэлектрическая матрица, а основными механизмами проводимости можно считать прыжковый механизм с переменной длиной прыжка и неупругое резонансное туннелирование по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми. Обнаруженные высокие значения плотности локализованных состояний обусловлены технологией получения нанокompозитов. В процессе получения образцов происходит частичное окисление металлических гранул, что приводит к недостатку атомарного кислорода в диэлектрической матрице и преобладанию соединения  $\text{Al}_2\text{O}_y$ , где  $y$  может принимать значения меньше трех. Следовательно, в такой матрице имеется огромное количество дефектов, на которых может быть локализован электрон при низких температурах.

Если причиной образования локализованных состояний являются дефекты структуры аморфной диэлектрической матрицы, то термическая обработка должна снизить их число. Для подтверждения этой гипотезы была проведена серия изотермических отжигов в вакууме  $\sim 10^{-4}$  Торг в течение 30 мин при температурах  $T = 293 - 893$  К и по формуле (8) рассчитано среднее число локализованных состояний  $\langle n \rangle$  в туннельных каналах между изолированными проводящими кластерами в зависимости от температуры отжига.

Зависимости среднего числа локализованных состояний  $\langle n \rangle$  от температуры изотермических отжигов композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ , определенные для разных составов, представлены на рис. 7. Для всех концентраций металлической фазы термообработка при температурах до 550 К приводит к снижению среднего числа локализованных состояний между гранулами. Однако для композитов с концентрацией металлической фазы  $x < 37$  at.% при повышении температуры отжига наблюдается рост  $\langle n \rangle$ . Такое поведение на зависимостях  $\langle n \rangle \sim T_{\text{ann}}$  указывает на присутствие двух релаксационных процессов. Один из них ведет к уменьшению среднего числа локализованных состояний  $\langle n \rangle$ , а второй — к возрастанию  $\langle n \rangle$ . Можно



**Рис. 8.** Схема, поясняющая распад дефекта аморфной структуры A (a) на простейшие B и C (b) и миграцию дефекта C к границе раздела гранула-матрица (c).

предположить, что процесс уменьшения  $\langle n \rangle$  связан с отжигом дефектов аморфной матрицы, ответственной за локализованные состояния.

В ковалентно-связанных структурах за простейший дефект принимается ненасыщенная связь [27]. Причем точечные дефекты аморфной структуры оказываются более разнообразными, чем в кристаллической решетке. Они могут быть простыми (типа единичных ненасыщенных связей) и более сложными, включающими несколько ненасыщенных связей. Отжиг дефектов аморфной структуры при низких температурах термообработки может осуществляться путем распада сложных на простейшие и их последующей миграции к границе раздела гранула-матрица, как показано на схеме (рис. 8). Для исследуемых композитов при низких температурах миграция дефектов к границам раздела является доминирующим механизмом, что ведет к незначительному уменьшению среднего числа локализованных состояний  $\langle n \rangle$ . При увеличении температуры отжига выше 700 К процессы структурной релаксации и последующей кристаллизации приводят к необратимым изменениям морфологии структуры и некоторому росту среднего числа локализованных состояний  $\langle n \rangle$  для композитов, имеющих высокую концентрацию диэлектрической фазы.

#### 4. Заключение

Экспериментально исследованы концентрационные и температурные зависимости электрической проводимости композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  и определена концентрация компонентов, соответствующая порогу протекания:  $xc \approx 41$  at.%. Установлено, что при содержании металлической фазы  $x < 41$  at.% в области низких температур (77–180 К) доминирующим механизмом переноса заряда является прыжковый механизм проводимости по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми с переменной длиной прыжка. Дальнейшее повышение температуры сопровождается сменой механизма проводимости: от закона Мотта  $\ln(\sigma) \propto (1/T)^{1/4}$  к зависимости  $\ln(\sigma) \propto (1/T)^{1/2}$ . С помощью модели неупругого резонансного туннелирования электронов для композитов  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  найдены среднее число локализованных состояний в диэлектрической матрице между металлическими гранулами, участвующих в электронном транспорте, и их зависимость от температуры изотермических отжигов. Установлено, что с увеличением температуры термообработки происходит снижение среднего числа локализованных состояний в диэлектрической матрице.

Исследования высокотемпературных зависимостей  $\rho$  показали, что для доперколяционных композитов задолго до температуры кристаллизации наблюдается сильный рост удельного электрического сопротивления, связанный с объединением металлических гранул, увеличением диэлектрической прослойки между ними и снижением среднего числа локализованных состояний между гранулами. Для композитов за порогом перколяции электрическое сопротивление уменьшается с

ростом температуры за счет образования дополнительных проводящих металлических каналов и вследствие релаксации аморфной структуры металлической фазы.

Авторы выражают благодарность Л.В. Луцеву за полезные дискуссии и замечания.

#### Список литературы

- [1] S. Honda. *J. Magn. Magn. Mater.* **165**, 153 (1997).
- [2] K. Yakushiji, S. Mitani, K. Takanashi. *J. Magn. Magn. Mater.* **212**, 75 (2000).
- [3] N. Kobayashi, S. Ohnuma, T. Masumoto, H. Fujimori. *J. Appl. Phys.* **90**, 8, 4159 (2001).
- [4] И.В. Быков, Е.А. Ганьшина, А.Б. Грановский, В.С. Гушин. *ФТТ* **42**, 3, 487 (2000).
- [5] А.В. Кимель, Р.В. Писарев, А.А. Ржевский, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней, F. Bentivegna, Th. Rasing. *ФТТ* **45**, 2, 269 (2003).
- [6] Н.Е. Казанцева, А.Т. Пономаренко, В.Г. Шевченко, И.А. Чмутин, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников. *Физика и химия обраб. материалов* **1**, 5 (2002).
- [7] О.В. Стогней, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, И.В. Золотухин, А.В. Слюсарев. *ФММ* **91**, 1, 24 (2001).
- [8] Б.А. Аронзон, А.Е. Варфоломеев, А.А. Ликальтер, В.В. Рыльков, М.В. Седова. *ФТТ* **41**, 6, 944 (1999).
- [9] Yu.E. Kalinin, A.V. Sitnikov, O.V. Stognei, I.V. Zolotukhin, P.V. Neretin. *Mat. Sci. Eng. A* **304–306**, 941 (2001).
- [10] H.R. Khan, A. Granovsky, F. Brouers, E. Ganshina, J.P. Clerc, M. Kurmichev. *J. Magn. Magn. Mater.* **183**, 127 (1998).
- [11] J.C. Denardin, A.V. Pakhomov, M. Knobel, H. Liu, X.X. Zhang. *J. Phys.: Cond. Mater.* **12**, 3397 (2000).
- [12] B. Abeles, R.W. Cohen, G.W. Cullen. *Phys. Rev. Lett.* **17**, 632 (1966).
- [13] P. Sheng, B. Abeles, Y. Arie. *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1, 44 (1973).
- [14] E. Cuevas, M. Ortuño, J. Ruiz. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 12, 1871 (1993).
- [15] Е.З. Мейлихов. *ЖЭТФ* **115**, 4, 1484 (1999).
- [16] Л.И. Глазман, К.А. Матвеев. *ЖЭТФ* **94**, 6, 332 (1988).
- [17] Л.И. Глазман, Р.И. Шехтер. *ЖЭТФ* **94**, 1, 292 (1988).
- [18] Л.В. Луцев, Т.К. Звонарева, В.М. Лебедев. *Письма в ЖТФ* **27**, 15, 84 (2001).
- [19] Л.В. Луцев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. *ФТТ* **44**, 10, 1802 (2002).
- [20] Н.Мотт, Э. Девис. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. Мир, М. (1974). 472 с.
- [21] S. Weng, S. Moehlecke, M. Strongin. *Phys. Rev. Lett.* **50**, 22, 1795 (1983).
- [22] M.A.S. Boff, J. Geshev, J.E. Schmidt, W.H. Flores, A.V. Antunes, M.A. Gusmao, S.R. Teixeira. *J. Appl. Phys.* **91**, 12, 9909 (2002).
- [23] И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, П.В. Неретин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. *Альтернатив. энергетика и экология* **2**, 7 (2002).
- [24] П. Ольхафен. *Металлические стекла*. Мир, М. (1986). Ч. II. С. 328–378.
- [25] В. Хейванг, У. Биркхольц, Р. Айнцингер, Л. Ханке, К. Кемптер, А. Шнеллер. *Аморфные и полукристаллические полупроводники*. Мир, М. (1987). С. 23.
- [26] Ю.Е. Калинин, А.Н. Ремизов, А.В. Ситников, Н.П. Самцова. *Перспектив. материалы* **3**, 62 (2003).
- [27] Ю.Р. Закис. *Дефекты в стеклообразном состоянии вещества*. Зинатне, Рига (1984). 202 с.