

Структура и электрические свойства тонкопленочных композитов $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$

© А.В. Ситников, В.А. Макагонов, Ю.Е. Калинин, С.Б. Куцев, В.А. Фошин

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия
e-mail: vlad_makagonov@mail.ru

Поступило в Редакцию 29 мая 2023 г.

В окончательной редакции 7 июля 2023 г.

Принято к публикации 11 сентября 2023 г.

Исследованы электрические свойства тонких пленок композитов $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$, полученных методом ионно-лучевого распыления составной мишени в атмосфере аргона и смешанной атмосфере аргона и кислорода (98% Ar + 2% O₂). Установлено, что при введении в распылительную камеру кислорода положение порога протекания смещается в сторону меньших концентраций металлической фазы, что связывается с особой морфологией пленок, когда малые металлические наночастицы Co расположены по границам более крупных частиц CoO, а также уменьшением размера включений металлической фазы. Исследования температурных зависимостей удельного электрического сопротивления синтезированных пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ показали, что при содержании металлической фазы до порога протекания в области температур 80–140 К доминирующим механизмом переноса заряда является прыжковый механизм проводимости по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми с переменной длиной прыжка, сменяемый в области температур 140–300 К прыжками по ближайшим соседям. Для тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$, расположенных за порогом протекания, проводимость определяется сеткой металлических гранул и характеризуется положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления.

Ключевые слова: электропроводность, нанокompозиты, порог протекания, прыжковая проводимость.

DOI: 10.61011/JTF.2023.11.56499.137-23

Введение

Гранулированные нанокompозиты, состоящие из металлических наночастиц, встроенных в диэлектрические (SiO₂, Al₂O₃, MgO, ZrO₂) или полупроводниковые (In₂O₃, TiO₂, C, ZnO, LiNbO₃, SnO₂) матрицы, продолжают вызывать интерес исследователей как с фундаментальной точки зрения, так и в плане практических применений [1–3]. Особый интерес в этом плане представляют композиты кобальта в диэлектрической матрице [4,5]. В частности, сообщается, что наногранулированные пленки Co-ZrO₂, благодаря своим магнитомягким характеристикам, являются перспективными для практического применения в качестве диэлектрической прослойки для уменьшения вихревых токов в высокочастотных преобразователях, рассчитанных на большие токи и низкие напряжения [6]. Большинство физико-химических свойств этих нанокompозитов сильно зависят от способа получения, размера частиц, их концентрации и наличием химической связи между атомами, находящимися на интерфейсе между наночастицами Co и матрицей CoO [7]. Для синтеза гранулированных наноматериалов широко используются как химические методы — золь-гель метод, электрохимическое осаждение, микроэмульсионный метод [8,9], так и физические методы: магнетронное распыление, импульсное лазерное осаждение, ионная имплантация

и др. [5,10,11]. Однако поиск новых способов создания гибридных тонкопленочных нанокompозитов с наперед заданными свойствами остается на сегодняшний день актуальной задачей.

Несмотря на сложную структуру наногранулированных композитов, технология их получения при распылении составной мишени и осаждении из газовой фазы достаточно проста и хорошо изучена. Основной проблемой получения таких сред является процесс самоорганизации двух фаз при условии их взаимной нерастворимости, отсутствии в таких системах химических соединений и различии поверхностных энергий [12]. Получение же гетерогенной структуры в системе Co-CoO из составной мишени не является очевидным. Обычно при получении нанокompозитов металл-диэлектрик методами самоорганизации в качестве материалов матрицы и гранул выбираются материалы, химически не взаимодействующие друг с другом, обладающие ограниченной растворимостью друг в друге или отсутствием таковой. В рассмотренной системе ни один из описанных выше критериев не выполняется.

Настоящая работа посвящена синтезу и установлению закономерностей изменения электрических свойств наногранулированных композитов ферромагнитного кобальта в матрице оксида кобальта, полученных ионно-лучевым распылением составной мишени.

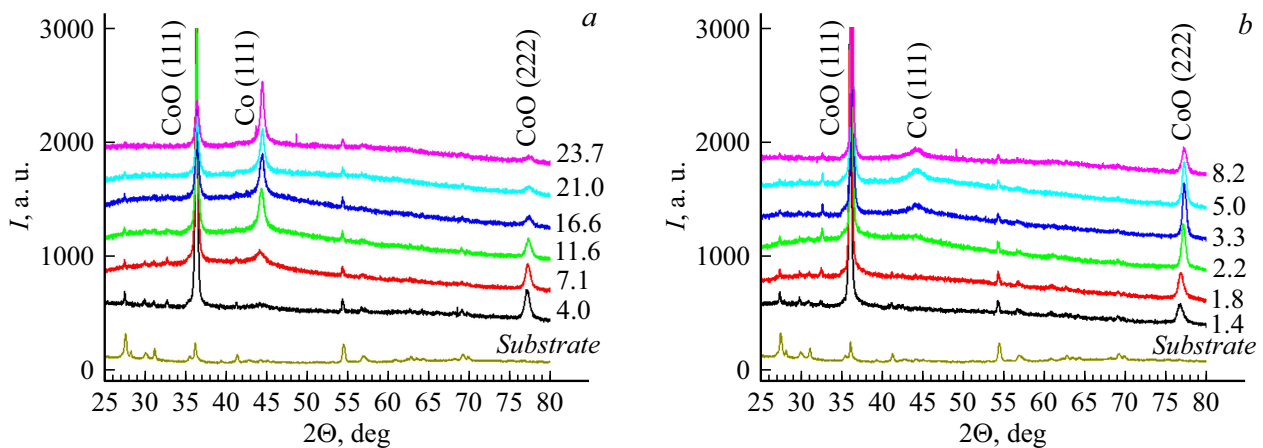


Рис. 1. Картины рентгеновской дифракции от тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$, полученных при напылении на ситалловую подложку СТ-50 в атмосфере аргона (а) и смешанной атмосфере $\text{Ag} + \text{O}_2$ (b). Цифрами у кривых показано содержание металлического кобальта в ат.%.

1. Образцы и методики исследований

Для получения экспериментальных образцов использовался метод ионно-лучевого напыления, реализованный на базе вакуумного поста УВН-2М, устройство которого подробно описано в [12]. Для получения тонких пленок с различным содержанием кобальта была использована составная водоохлаждаемая мишень из кобальта и неравномерно установленных на ней навесок CoO , что позволило в одном технологическом цикле получить образцы с разным соотношением Co и CoO . Синтез тонких пленок композитов осуществляли как в атмосфере аргона, так и в смешанной атмосфере аргон-кислород (98% $\text{Ar} + 2\% \text{O}_2$). В качестве подложек использовались керамические пластины ситалла марки СТ-50, NaCl . Толщина полученных пленок была измерена на интерферометре МИИ-4 и составляла $\sim 2 \mu\text{m}$. Содержание металлического кобальта в образцах, определяемое методом рентгеновского фазового анализа, изменялось в пределах от 2 до 24 ат.%.

Структура полученных тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$, где n — содержание металлического Co в ат.%, была исследована методами дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре Bruker D2 Phaser ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54 \text{ \AA}$) с применением программного обеспечения DIFFRAC.EVA 3.0 с базой данных ICDD PDF Release 2012 и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронных микроскопах Libra 120 и ЭМВ-100БР. Для проведения исследований структуры композитов методом ПЭМ были использованы тонкие пленки, напыленные на подложку NaCl .

Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления при комнатной температуре и температурные зависимости в диапазоне 77–300 К были измерены по двухзондовой методике.

2. Структура тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$

На рис. 1 представлены картины дифракции рентгеновских лучей от тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$, полученных при напылении в атмосфере аргона (рис. 1, а) и смешанной атмосфере $\text{Ag} + \text{O}_2$ ($P_{\text{O}_2} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ Torr}$) (рис. 1, б). Конфигурация мишени и значения мощности на ионных источниках при этом не менялись. Анализ приведенных дифрактограмм показал, что полученные пленки являются двухфазными и состоят из текстурированных кубических фаз оксида кобальта CoO (пространственная группа $Fm-3m$) и металлического кобальта (пространственная группа $Fm-3m$). Полуколичественный анализ содержания металлической фазы кобальта проводился с использованием корундовых чисел, приводимых в карточках базы данных ICDD PDF Release 2012 (PDF 01-071-1178 для CoO и PDF 01-071-4651 для Co). Полученные оценки массового содержания металлического Co для удобства последующего анализа переводились в атомные и составили от 2 до 24 ат.% металлического Co . Присутствие кубической модификации фазы Co , которая является нестабильной при комнатной температуре, может быть связано как с фазовым размерным эффектом, так и с примесной природой наблюдаемой аномальной фазы [13].

Из оценок среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР), проведенных по формуле Шеррера [14] и приведенных на рис. 2, следует, что с ростом содержания фазы металлического кобальта размер зерен CoO уменьшается, а Co — растет. При этом добавление кислорода при напылении приводит к уменьшению размеров зерен Co и росту зерен CoO . Рентгеноструктурный анализ показал, что средние размеры ОКР CoO для пленки $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ изменяются в пределах от 15 до 80 nm, а для Co не превышают 20 nm для образцов,

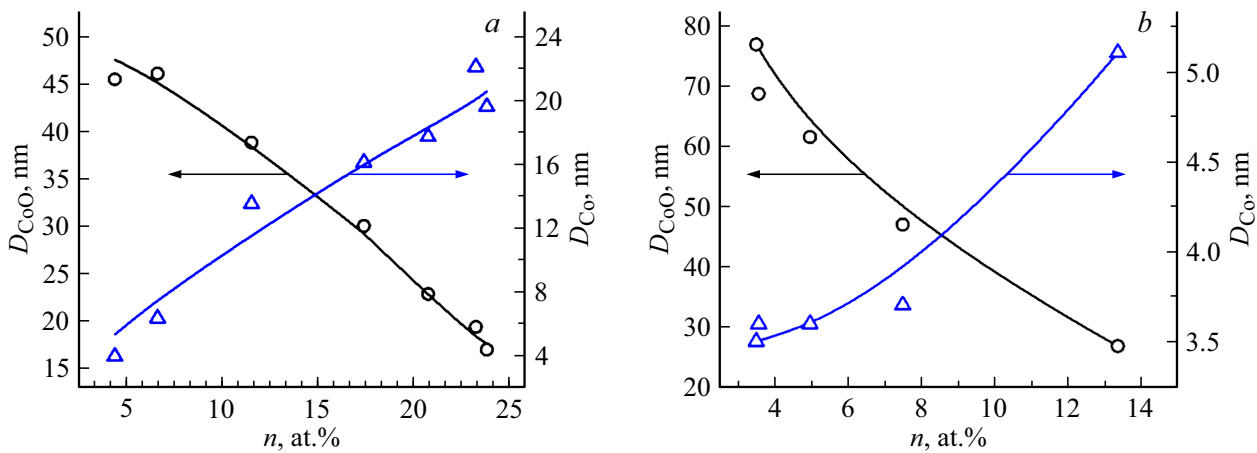


Рис. 2. Средний размер ОКР Co и CoO для тонких пленок $Co_n(CoO)_{100-n}$, полученных при напылении в атмосфере аргона (a) и смешанной атмосфере Ar + O₂ (b).

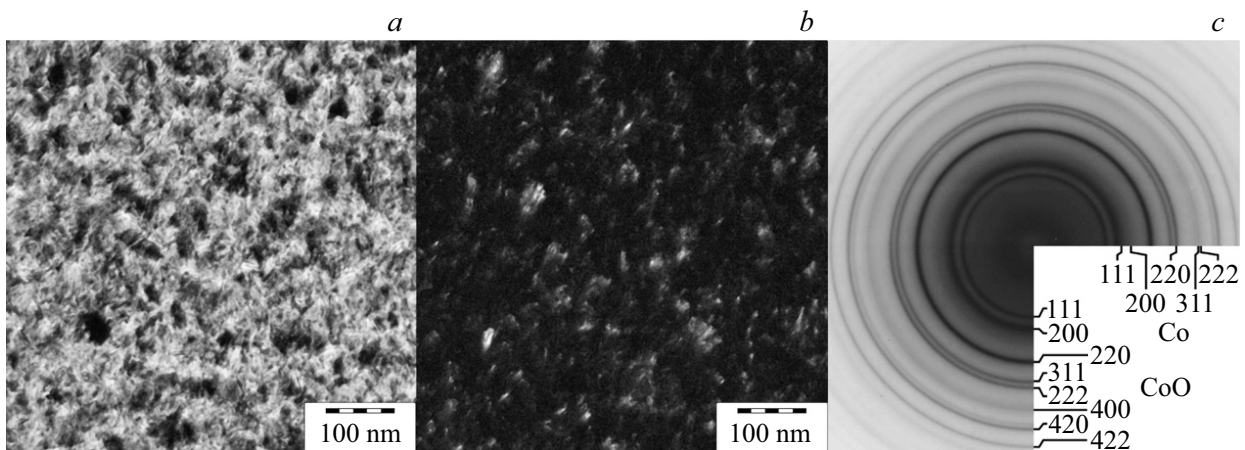


Рис. 3. Светлопольное (a) и темнопольное в отражении 111 CoO (b) ПЭМ изображения, а также фрагмент картины электронной дифракции от тонкой пленки $Co_{14}(CoO)_{86}$ (c), сконденсированной на подложке NaCl в атмосфере аргона.

напыленных в атмосфере аргона, и 5.5 nm для образцов, напыленных в атмосфере Ar + O₂.

Для изучения структуры методами ПЭМ были получены пленки толщиной ~ 60 nm. На рис. 3 представлены результаты ПЭМ исследований тонкой пленки $Co_{14}(CoO)_{86}$, полученной при распылении и осаждении в атмосфере аргона на подложку NaCl. Исследования методами ПЭМ подтвердили выводы о наличии двух фаз (металлического Co и CoO) (рис. 3).

Темнопольный анализ структуры в отражении 111 CoO (рис. 3, b) показал, что размер зерен матрицы в пленке данного состава изменяется в диапазоне от 3 до 15 nm. Как видно из электронограммы (рис. 3, c), для фазы CoO наблюдается ярковыраженная текстура $\langle 111 \rangle$, о чем свидетельствует очень интенсивный кольцевой рефлекс 220. Рефлексы, принадлежащие металлической фазе, очень слабые и сильно размыты, что свидетельствует о малом количестве и размере данных включений.

3. Электрические свойства тонких пленок $Co_n(CoO)_{100-n}$

3.1. Зависимость удельного электрического сопротивления и термоэдс от содержания фазы металлического кобальта

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления пленок $Co_n(CoO)_{100-n}$, измеренные при комнатной температуре для образцов, полученных в инертной среде и с добавлением кислорода. Для пленок, полученных в атмосфере аргона, при увеличении концентрации металлической фазы электрическое сопротивление немонотонно уменьшается примерно на 7 порядков величины (кривая 1 на рис. 4).

Полученная зависимость характерна для многих гетерогенных систем металл-диэлектрик [15], а значительное уменьшение удельного электрического сопротивления

композиатов при увеличении концентрации металлической фазы связывается с переходом от неметаллического типа проводимости к металлическому.

Для определения положения порога протекания были проведены отжиги гетерогенных систем $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ при температуре $T = 520 \text{ K}$, не приводящей к существенному изменению морфологии данных гетерогенных систем. Из рис. 4 видно, что в области малых концентраций металлической фазы отжиг приводит к повышению удельного электрического сопротивления композиатов $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$, а при высоких значениях n сопротивление понижается относительно образцов в исходном состоянии. Если предположить, что электроперенос композиатов до порога протекания определяется диэлектрической матрицей, то очевидно, что уменьшение концентрации дефектов в CoO в процессе термообработки должно приводить к увеличению электрического сопротивления образцов, что и наблюдается в эксперименте. С другой стороны, для образцов за порогом протекания проводимость осуществляется по сетке соприкасающихся металлических гранул. Тогда уменьшение дефектности межкристаллических пространств между металлическими наночастицами в процессе термообработки должно приводить к уменьшению электрического сопротивления проводящей сетки металлической фазы. В этом случае порог протекания в композиатах $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ можно оценить по точке пересечения концентрационных зависимостей электрического сопротивления структур в исходном состоянии и термообработанных. Оценки показали, что порог протекания приходится на 12.2 at.% металлического Co для образцов, полученных в атмосфере аргона (PT_1 на рис. 4) и на 8.3 at.% металлического Co

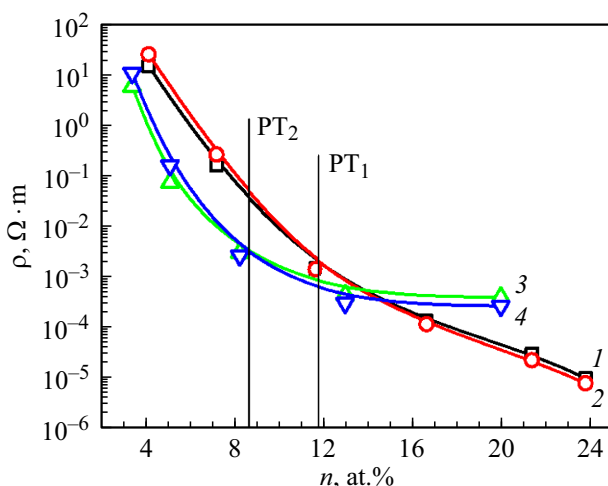


Рис. 4. Зависимости удельного электрического сопротивления от содержания металлического кобальта n , измеренные для тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$, полученных при напылении в атмосфере аргона (1, 2) и смешанной атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$ (3, 4). 1, 3 — образцы в исходном состоянии; 2, 4 — образцы после термической обработки в вакууме $P_{\text{res}} = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ Торр}$ при $T = 520 \text{ K}$.

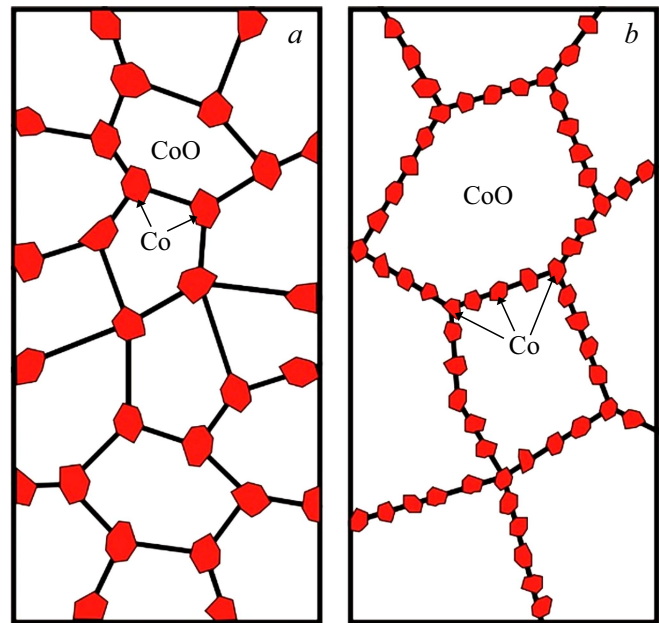


Рис. 5. Модели структуры композиатов $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ синтезированных в атмосфере аргона (a) и смешанной атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$ (b).

для пленок, полученных с добавлением кислорода (PT_2 на рис. 4).

Анализ полученных зависимостей выявил несколько не характерных для нанокomпозитов особенностей. Во-первых, низкое по сравнению с другими нанокomпозитами металл-диэлектрик [16] значение концентрации металлической фазы ($\sim 12 \text{ at.}\%$), соответствующей порогу протекания. Во-вторых, добавление кислорода приводит к сдвигу порога протекания в область меньшей концентрации металлической фазы и уменьшению удельного электрического сопротивления композиатов $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ для составов, находящихся до порога протекания. В то же время удельное электрическое сопротивление в композиатах за порогом протекания, полученных в смешанной атмосфере, значительно выше, чем в пленках, синтезированных в атмосфере аргона.

Чтобы объяснить установленные закономерности изменения удельного электрического сопротивления, вернемся к морфологии синтезированных композиатов. Исходя из большого различия размеров кристаллитов диэлектрической и металлической фаз, можно сделать предположение о неравномерном распределении их в композите. Так, мелкие металлические гранулы Co должны быть в основном сконцентрированы по границам кристаллитов CoO . Схематически подобная структура представлена на рис. 5.

Добавление кислорода в процессе синтеза композиата $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ приводит к существенному уменьшению размеров кристаллитов Co (рис. 2). Очевидно, что уменьшение размера частиц, расположенных на границах раздела кристаллитов CoO , приводит к уменьшению

среднего расстояния между металлическими частицами, и, следовательно, увеличивает вероятность туннельного тока между ними. В нашем случае можно считать, что электроперенос полученных композитов определяется не всем объемом гетерогенной структуры, а только межкристаллитными областями по границам раздела CoO . Следовательно, проводящая металлическая сетка образуется в ограниченном объеме, для чего требуется не очень высокая концентрация металлической фазы относительно всего объема образца. Это объясняет низкое значение концентрации металлической фазы ~ 12 at.%, соответствующей порогу протекания. Как уже отмечалось выше, при добавлении кислорода размер частиц Co уменьшается. Следовательно, при таком же содержании металлической фазы, как и для образцов, полученных в атмосфере аргона, увеличивается их количество, что приводит к более равномерному их распределению по границам зерен CoO и уменьшению туннельных зазоров между ними. Как следствие, требуется меньше металлической фазы для образования сплошной проводящей металлической сетки, т.е. при уменьшении размера частиц порог протекания сдвинется в сторону меньшей концентрации металлической фазы n в композите $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$. При формировании проводящей сетки ее электрическое сопротивление будет зависеть от размеров частиц металлического кобальта, однородности их случайного распределения по поверхности интерфейса, площади и качества контакта между ними. Большие металлические частицы создают сетку с меньшим удельным электрическим сопротивлением. Этим объясняются меньшие значения электрического сопротивления композита $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$, полученного в инертной атмосфере, в сравнении с образцами, полученными в смешанной среде, после порога протекания.

На рис. 6 представлены концентрационные зависимости термоэдс синтезированных композитов $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$. Все измеренные значения термоэдс отрицательны и по абсолютному значению меньше термоэдс объемного кобальта при указанных температурах (около $\sim 27 \mu\text{V/K}$ [17]). Из анализа полученных зависимостей следует, что для композитов, напыленных в атмосфере аргона, термоэдс характеризуется минимумом (по модулю) вблизи порога протекания, и при введении кислорода в атмосферу напыления форма зависимостей в целом сохраняется. Наличие кислорода в атмосфере напыления приводит к общему уменьшению термоэдс по абсолютному значению и сдвигу минимума в сторону меньших концентраций металлической фазы.

Для композитов до порога протекания термоэдс определяется, с одной стороны, процессами непосредственного туннелирования электронов из одной металлической гранулы в другую, а с другой стороны, — прыжковым электропереносом по локализованным состояниям матрицы CoO [18]. В первом случае уменьшение туннельных зазоров между частицами металлического Co должно приводить к росту туннельной термоэдс. Тогда с ростом доли металлической фазы термоэдс

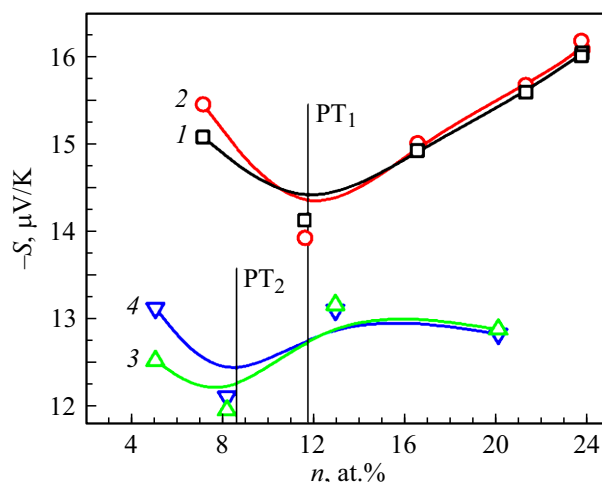


Рис. 6. Зависимости термоэдс от содержания металлического кобальта n , измеренные для тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$, полученных при напылении в атмосфере аргона (1, 2) и смешанной атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$ (3, 4). 1, 3 — образцы в исходном состоянии; 2, 4 — образцы после термической обработки в вакууме $P_{\text{res}} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ Torr при $T = 520$ K.

должна увеличиваться для образцов $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ до порога протекания. Более того, термоэдс для образцов, полученных в смешанной атмосфере аргон-кислород, должна быть выше, чем для образцов, полученных в среде аргона. Как видно из рис. 6, такие зависимости в нашем эксперименте не наблюдаются, что позволяет предположить, что термоэдс композитов $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ до порога протекания носит прыжковый характер.

В композитах за порогом протекания, где термоэдс имеет диффузионный характер, окисление гранул металлического кобальта приводит к уменьшению поверхности их контакта друг с другом, что может препятствовать транспорту электронов и соответственно приводит к понижению термоэдс. Следовательно, введение кислорода в атмосферу напыления может заметно повысить туннельную термоэдс в композитах до порога протекания и диффузионную термоэдс в композитах за порогом протекания.

Таким образом, из совместного анализа зависимостей удельного электрического сопротивления и термоэдс тонких пленок, полученных при напылении в атмосфере аргона и смешанной атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$, следует, что добавление кислорода в камеру в процессе напыления приводит главным образом к изменению электрических свойств за счет топологических изменений структуры композита $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$.

3.2. Температурные зависимости электрического сопротивления композитов $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$

Для установления особенностей электропереноса тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ были изучены зависимости

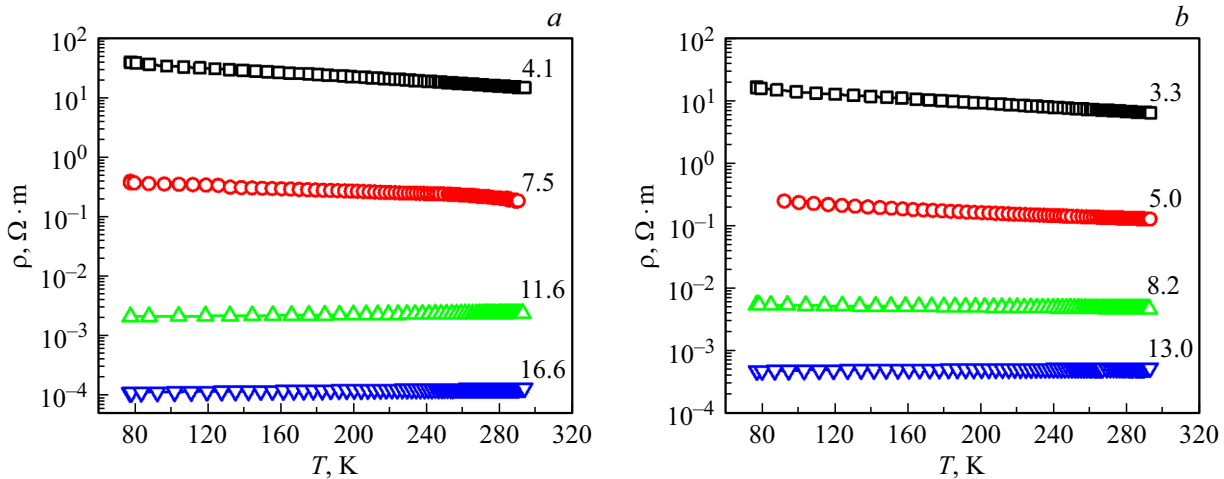


Рис. 7. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ в исходном состоянии, полученных при напылении в атмосфере аргона (а) и смешанной атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$ (б).

Таблица 1. Параметры тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$, рассчитанные согласно модели прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми

Атмосфера при напылении	n , at.%	$B^{1/4}$, $\text{K}^{1/4}$	B , К	$g(E_F)$, $\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$	R_M при 120 К, нм	W_M , meV ($T = 120$ К)	$B^{1/4}$, $\text{K}^{1/4}$	B , К	$g(E_F)$, $\text{eV}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$	R_M при 120 К, нм	W_M , meV ($T = 120$ К)
		Исходное состояние						Термообработка в вакууме $P_{\text{res}} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ Торр при $T = 520$ К			
Ar	4.1	6.78	2113	$9.2 \cdot 10^{20}$	3.8	5.3	—	—	—	—	—
	7.1	4.35	357	$5.5 \cdot 10^{21}$	2.5	3.4	8.47	5147	$3.8 \cdot 10^{20}$	4.8	6.6
	7.5	3.79	206	$9.5 \cdot 10^{21}$	2.1	3.0	—	—	—	—	—
Ar + O ₂	3.3	4.96	606	$3.2 \cdot 10^{21}$	2.8	3.9	8.15	4412	$4.4 \cdot 10^{20}$	4.6	6.4
	5	4.16	299	$6.5 \cdot 10^{21}$	2.4	3.3	5.86	1179	$1.7 \cdot 10^{21}$	3.3	4.6
	8.2	3.35	127	$1.5 \cdot 10^{22}$	1.9	2.6	5.65	1019	$1.9 \cdot 10^{21}$	3.2	4.4

удельного электрического сопротивления от температуры, которые представлены на рис. 7 для тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$, полученных в атмосфере аргона и аргона + кислорода.

Результаты исследований показали, что для тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$, расположенных на пороге протекания и за порогом протекания, электрическое сопротивление растет с температурой, что свидетельствует о металлическом механизме проводимости по сетке, образованной металлическими включениями Co. Для установления влияния термообработки на электрические свойства полученных пленок также были изучены температурные зависимости удельного электрического сопротивления для тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$, подвергнутых термообработке в вакууме при 520 К в течение 30 min (рис. 8).

Для составов, расположенных до порога протекания, электрическое сопротивление с ростом темпера-

туры понижается. При этом установлено, что удельное электрическое сопротивление подчиняется „закону $1/4^{\text{е}}$ “ ($\ln \rho \propto T^{-1/4}$) в интервале 80–140 К (рис. 9, 10), а в диапазоне температур 140–300 К — аррениусовской зависимости ($\ln \rho \propto 1/T$) (рис. 11, 12).

Если интерпретировать выполнение „закона $1/4^{\text{е}}$ “, как проявление прыжковой проводимости по локализованным состояниям в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми (проводимость Мотта), то выражение для проводимости имеет следующий вид [19]:

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

где

$$B = \frac{16}{a^3 \cdot k_B \cdot g(E_F)}, \quad (2)$$

e — заряд электрона, R — расстояние прыжка, ν_{ph} — фактор спектра фононов взаимодействия, T — абсолютная температура, $g(E_F)$ — плотность состояний

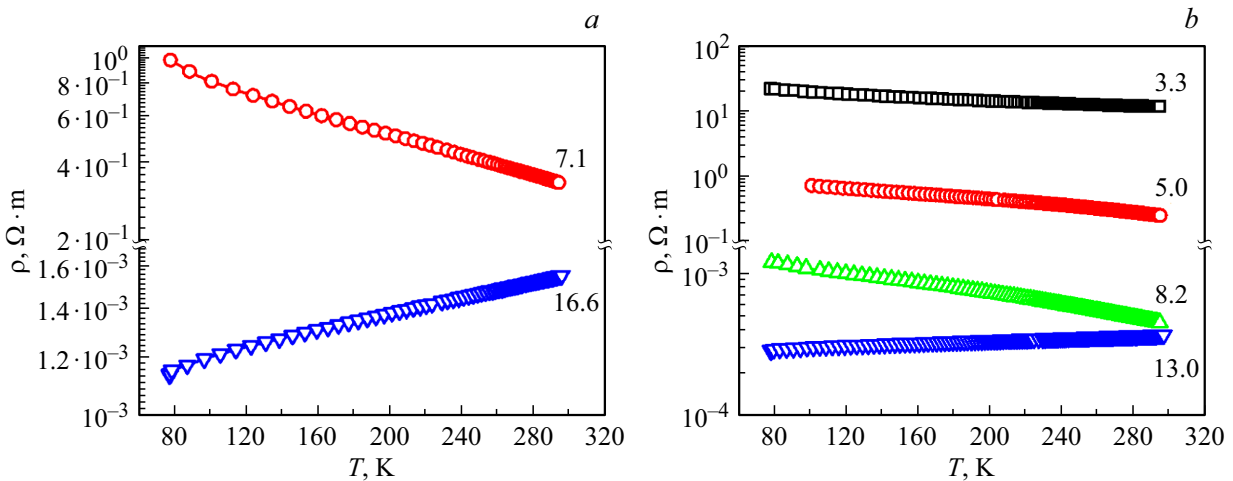


Рис. 8. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ после термообработки в вакууме при 520 К в течение 30 min, полученных при напылении в атмосфере аргона (а) и смешанной атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$ (б).

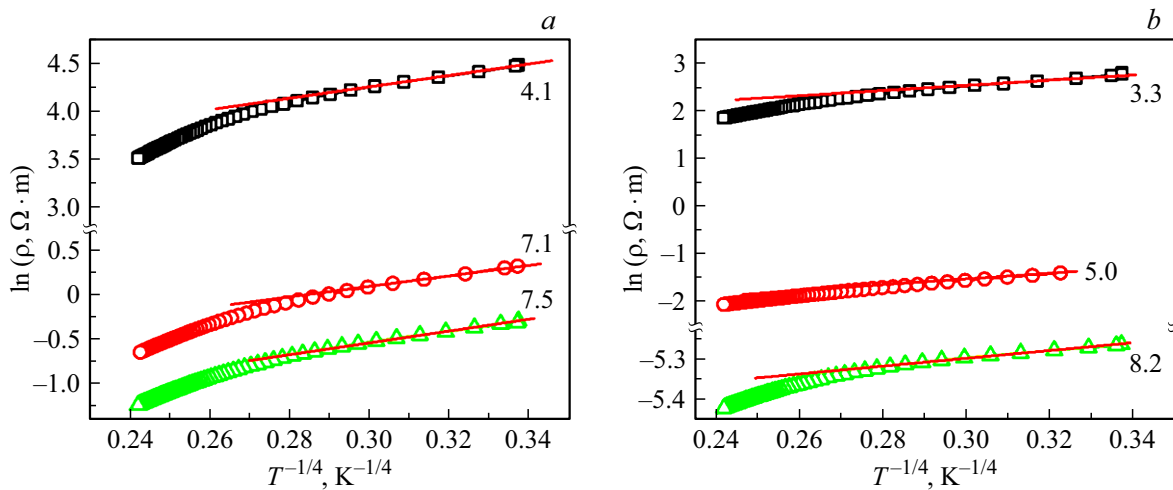


Рис. 9. Температурные зависимости электрического сопротивления, представленные в координатах $\ln \rho \propto T^{-1/4}$ для тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ в исходном состоянии, полученных при напылении в атмосфере аргона (а) и смешанной атмосфере $\text{Ar} + \text{O}_2$ (б).

на уровне Ферми, a — радиус локализации волновой функции электрона, k_B — постоянная Больцмана.

Из рис. 9 и 10 были определены значения величин B для исследованных составов пленок. Зная B и предполагая, что процесс переноса носителей заряда лимитируется прыжками между нанокристаллитами Co , для оценки плотности локализованных состояний принимаем радиус локализации $a \sim 5$ nm (средний размер кристаллитов Co). Полученные значения плотности состояний на уровне Ферми для разных составов тонких пленок представлены в табл. 1.

Проведем также оценку средней энергии прыжка, которая в случае прыжков с переменной длиной прыжка должна быть равна:

$$W_M = \frac{1}{4} k_B T \left(\frac{T_{OM}}{T} \right)^{1/4}. \quad (3)$$

По формуле

$$R_M = \frac{3}{8} a \left(\frac{T_{OM}}{T} \right)^{1/4} \quad (4)$$

была сделана оценка средней длины прыжков носителей заряда при температуре ~ 120 К (табл. 1).

Из оценок параметров прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка, приводимых в табл. 1, следует, что увеличение концентрации металлической фазы Co приводит к увеличению плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми и уменьшению средней длины прыжка. Термообработка в вакууме при 520 К в течение 30 min приводит к уменьшению плотности локализованных состояний вблизи уровня Ферми и увеличению средней длины прыжка, что связано с уменьшением степени дефектности матрицы CoO исследованных композитов между включениями металлического Co . Пред-

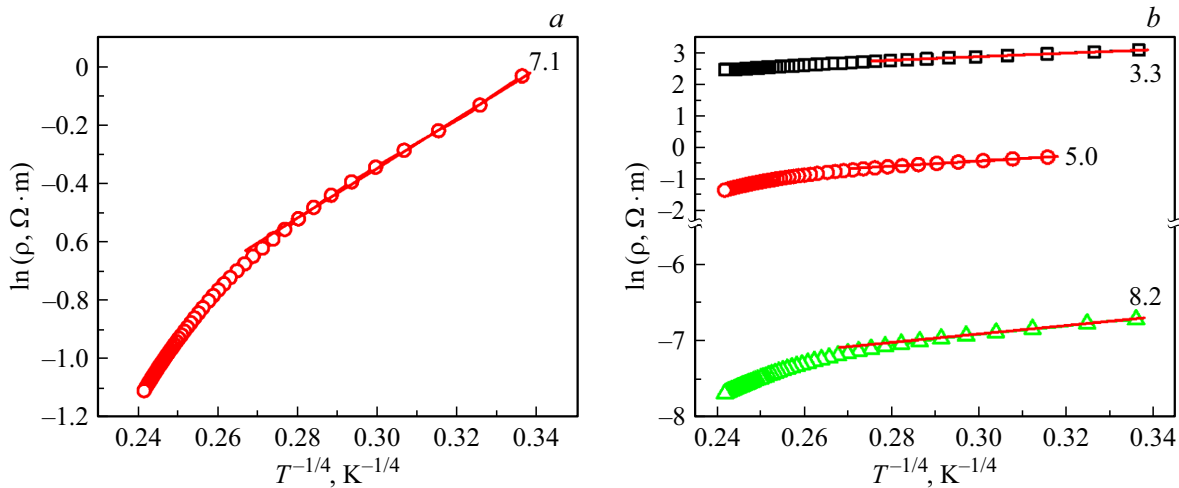


Рис. 10. Температурные зависимости электрического сопротивления, представленные в координатах $\ln \rho \propto T^{-1/4}$ для тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ после термообработки в вакууме при 520 К в течение 30 min, полученных при напылении в атмосфере аргона (a) и смешанной атмосфере Ag + O₂ (b).

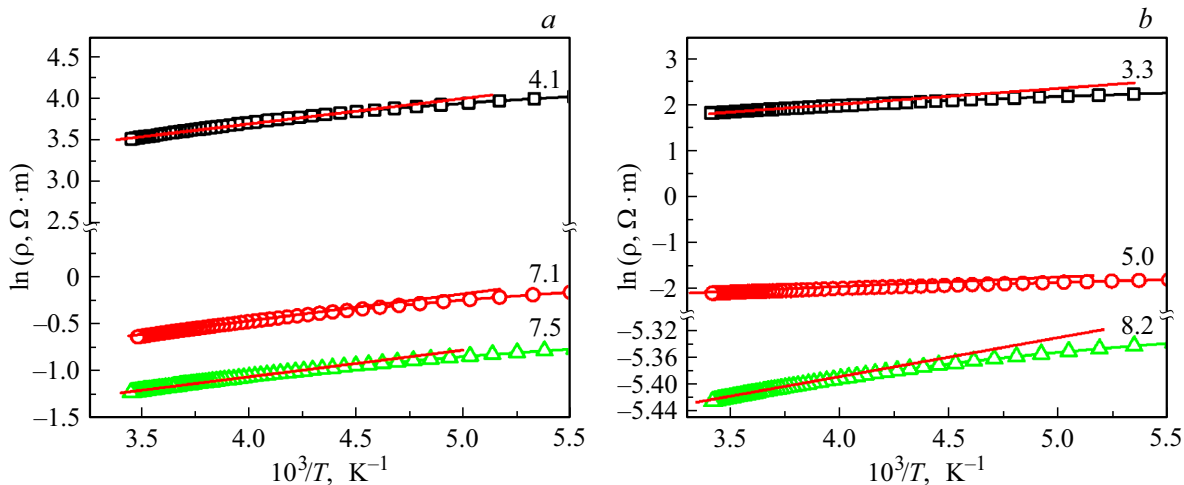


Рис. 11. Температурные зависимости электрического сопротивления, представленные в координатах $\ln \rho \propto 1/T$ для тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ в исходном состоянии, полученных при напылении в атмосфере аргона (a) и смешанной атмосфере Ag + O₂ (b).

положительно, указанные выше состояния образованы матрицей CoO на границе раздела фаз металлического Co и зерен CoO.

Как отмечалось выше, температурные зависимости удельного электрического сопротивления исследованных тонких пленок в диапазоне температур 140–300 К подчиняются аррениусовской зависимости ($\ln \rho \propto 1/T$) (рис. 11, 12).

Если рассматривать обозначенный температурный интервал как область реализации прыжковой проводимости по ближайшим соседям, то, согласно [19], для проводимости должно быть справедливо равенство

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp\left(\frac{W_{NNH}}{k_B T}\right), \tag{5}$$

где W_{NNH} — энергия активации прыжка, задаваемая для прыжков по ближайшим соседям выражением

$$W_{NNH} = \frac{3}{4\pi R_0^3 g(E_F)}, \tag{6}$$

где R_0 — среднее расстояние между ближайшими соседями, $g(E_F)$ — плотность состояний на уровне Ферми.

Используя формулы (5) и (6), из рис. 11 и 12 оценим значения энергии активации прыжка. Результаты приведены в табл. 2.

Из сравнения данных табл. 1 и 2 видно, что при переходе от прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка к прыжкам по ближайшим соседям энергия активации прыжка уменьшается.

Поскольку проводимость с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям на уровне Ферми,

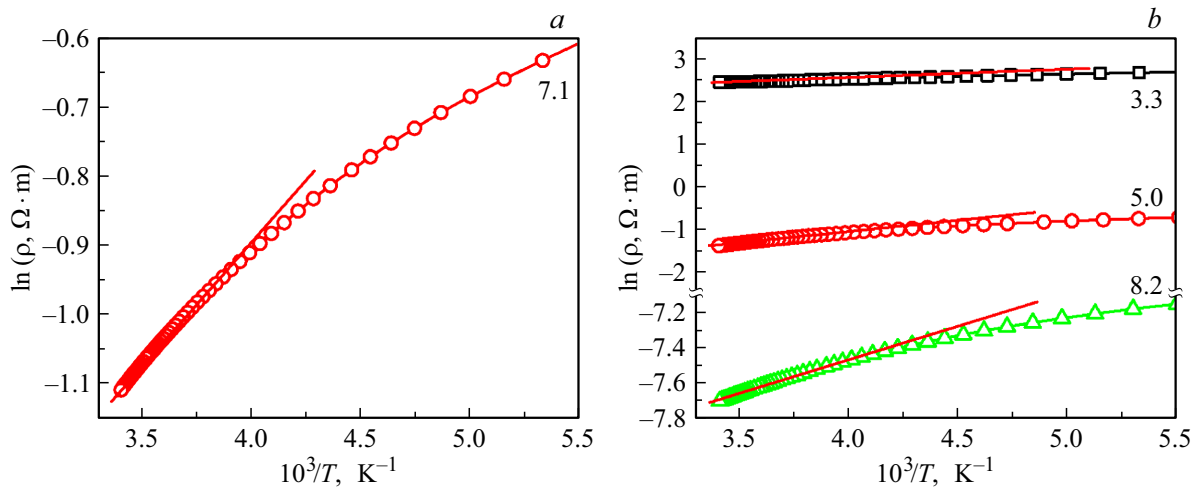


Рис. 12. Температурные зависимости электрического сопротивления, представленные в координатах $\ln \rho \propto 1/T$ для тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ после термообработки в вакууме при 520 К в течение 30 min, полученных при напылении в атмосфере аргона (a) и смешанной атмосфере $\text{Ag} + \text{O}_2$ (b).

Таблица 2. Параметры тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$, рассчитанные согласно модели прыжковой проводимости по ближайшим соседям

Атмосфера при напылении	n , at.%	W_{NNH} , eV ($T = 140$ К)	R_0 , nm	W_{NNH} , eV ($T = 140$ К)	R_0 , nm
		Исходное состояние		Термообработка в вакууме в вакууме $P_{res} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ Торг при $T = 520$ К	
Ar	4.1	0.058	2.7	—	—
	7.1	0.055	0.3	0.026	0.026
	7.5	0.032	0.1	—	—
Ar + O ₂	3.3	0.046	2.5	0.022	8.2
	5.0	0.029	2.2	0.012	5.6
	8.2	0.010	0.1	0.007	3.9

установленная ранее, и проводимость по ближайшим соседям должны проходить внутри одной и той же узкой полосы энергий, и если считать, что плотность локализованных состояний слабо зависит от температуры, то из данных табл. 1 и формулы (6) можно произвести оценку среднего расстояния между ближайшими соседями R_0 (табл. 2).

Сравнение данных табл. 1 и 2 приводит к следующим выводам:

1. Средняя длина прыжка при прыжковой проводимости с переменной длиной согласуется с расстоянием между ближайшими соседями, рассчитанным для прыжковой проводимости по ближайшим соседям.

2. Значения энергий активации прыжка уменьшаются при переходе от прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка к прыжкам по ближайшим соседям.

Кроме того, если считать, что при прыжках по ближайшим соседям ширина зоны локализованных состояний, лежащих около уровня Ферми, приблизительно равна удвоенной энергии активации прыжка, то из табл. 2 следует, что с увеличением содержания Co ширина этой зоны уменьшается.

Таким образом, анализ температурных зависимостей удельного электрического сопротивления тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$ в исходном состоянии и после термообработки показал отсутствие качественного изменения в механизмах электропереноса. Влияние термообработки сводится к количественным изменениям характерных параметров соответствующих механизмов.

Заключение

1. Методом ионно-лучевого распыления составной мишени в атмосфере аргона и смешанной атмосфере

аргона и кислорода были синтезированы гетерогенные тонкие пленки $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$. На основании анализа концентрационных зависимостей удельного электрического сопротивления и термоэдс установлено, что полученная система является перколяционной. Показано, что введение в распылительную камеру кислорода смещает положение порога протекания в сторону меньших концентраций металлической фазы, что связывается с особенностями морфологии пленок, когда малые металлические наночастицы Co расположены на границах крупных частиц CoO , а также уменьшением размера включений металлической фазы.

2. Экспериментально исследованы температурные зависимости удельного электрического сопротивления синтезированных тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$. Установлено, что при содержании металлической фазы до порога протекания в области температур 80–140 К доминирующим механизмом переноса заряда является прыжковый механизм проводимости по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми с переменной длиной прыжка, сменяемый в области температур 140–300 К прыжками по ближайшим соседям. Для тонких пленок $\text{Co}_n(\text{CoO})_{100-n}$, расположенных за порогом протекания, проводимость определяется сеткой металлических гранул и характеризуется положительным температурным коэффициентом электрического сопротивления.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект №FZGM-2023-0006) и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках проекта по соглашению №075-15-2021-709, уникальный идентификатор проекта RF-2296.61321X0037 (проведение контрольных измерений).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Wen, K.M. Krishnan. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **44** (39), 393001 (2011). DOI: 10.1088/0022-3727/44/39/393001
- [2] V. Baltz, A. Manchon, M. Tsoi, T. Moriyama, T. Ono, Y. Tserkovnyak. *Rev. Mod. Phys.*, **90** (1), 015005 (2018). DOI: 10.1103/RevModPhys.90.015005
- [3] Q. Wu, L. Yang, X. Wang, Z. Hu. *Adv. Mater.*, **32** (27), 1904177 (2019). DOI: 10.1002/adma.201904177
- [4] Yu. Sun, C.R. Sullivan, W. Li, D. Kopp, F. Johnson, S.T. Taylor. *IEEE Trans. Magn.*, **43** (12), 4060 (2007). DOI: 10.1109/TMAG.2007.907503
- [5] Л.В. Спивак, А.В. Сосунов, Н.Е. Щепина. Письма в ЖТФ, **48** (16), 30 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.16.53204.19258 [L.V. Spivak, A.V. Sosunov, N.E. Shchepina. *Tech. Phys. Lett.*, **48** (8), 66 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.08.55066.19258]
- [6] D. Yao, C.G. Levey, R. Tian, C.R. Sullivan. *IEEE Trans. Power Electron.*, **28** (9), 4384 (2013). DOI: 10.1109/TPEL.2012.2233760
- [7] Z. Ma, F. Jing, Y. Fan, J. Li, Y. Zhao, G. Shao. *J. Alloys Compd.*, **789**, 71 (2019). DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2019.03.035
- [8] M. Baikousi, O. Kostoula, I. Panagiotopoulos, T. Bakas, A.P. Douvalis, I. Koutselas, A.B. Bourlinos, M.A. Karakassides. *Thin Solid Films*, **520** (1), 159 (2011). DOI: 10.1016/j.tsf.2011.06.110
- [9] H.I. Blythe, V.M. Fedosyuk, O.I. Kasyutich. *Mater. Lett.*, **26** (1–2), 69 (1996). DOI: 10.1016/0167-577X(95)00207-3
- [10] D.A. Petrov, I.S. Edelman, R.D. Ivantsov. *Solid State Phenom.*, **215**, 214 (2014). DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.215.214
- [11] V.G. Myagkov, L.E. Bykova, O.A. Bayukov, V.S. Zhigalov, I.A. Tambasov, S.M. Zharkov, A.A. Matsynin, G.N. Bondarenko. *J. Alloys Compd.*, **636**, 223 (2015). DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.02.012
- [12] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. *Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах* (Бином, Лаборатория знаний, М., 2012)
- [13] Н.Т. Гладких, С.В. Дукаров, А.П. Крышталь, В.И. Ларин, В.Н. Сухов, С.И. Богатыренко. *Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках*, под ред. Н.Т. Гладких (Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004), с. 276.
- [14] P. Scherer. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, Mathematisch-Physikalische Klasse*, **2**, 98 (1918)
- [15] Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. *Транспортные свойства нанокompозитов металл-диэлектрик* (Вестник ВГУ, 2007), т. 3 (11), с. 6–17.
- [16] И.В. Золотухин, Ю.Е. Калинин, О.В. Стогней. *Новые направления физического материаловедения: Учебное пособие* (Изд-во Воронежского гос. ун-та, Воронеж, 2000)
- [17] А.П. Бабичев, Н.А. Бабушкина, А.М. Братковский, М.Е. Бродов, М.В. Быстров, Б.В. Виноградов, Л.И. Винокурова, Э.Б. Гельман, А.П. Геппе, И.С. Григорьев, К.Г. Гуртовой, В.С. Егоров, А.В. Елецкий, Л.К. Зарембо, В.Ю. Иванов. *Физические величины: Справочник*, под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова (Энергоатомиздат, М., 1991)
- [18] В.А. Белоусов, А.Б. Грановский, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников. *ФТТ*, **49** (10), 1762 (2007). [V.A. Belousov, Yu.E. Kalinin, A.V. Sitnikov. *Phys. Solid State*, **49** (10), 1848 (2007) DOI: 10.1134/S1063783407100071]
- [19] N.F. Mott, E.A. Davies. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials* (Clarendon, Oxford, 1979)