

**POLITECHNIKA LUBELSKA**

**Wydział Elektrotechniki i Informatyki**

**Katedra Urządzeń Elektrycznych  
i Techniki Wysokich Napięć**



**mgr inż. Karolina Czarnacka**

**AUTOREFERAT ROZPRAWY DOKTORSKIEJ**

**Wpływ procesów technologicznych na właściwości elektryczne wybranych  
nanokompozytów**

**Promotor: dr hab. inż. Tomasz N. Koltunowicz**

Lublin 2022

## Spis treści

1. Teza, cel i zakres pracy.....	3
2. Otrzymywanie, struktura i właściwości ziarnistych nanokompozytów .....	4
3. Metody badawcze zastosowane w pracach nad rozprawą .....	6
3.1. Wytwarzanie nanokompozytów przez jonowo-wiązkowe rozpylanie.....	6
3.2. Implantacja jonów.....	7
3.3. Metody badań składu chemicznego i struktury.....	7
3.4. Stanowisko do badań właściwości zmiennoprądowych nanokompozytów .....	8
4. Właściwości nanokompozytów $Cu_x(SiO_2)_{(100-x)}$ wytwarzanych metodą jonowo-wiązkowego rozpylania .....	9
4.1. Skład chemiczny i struktura nanokompozytów $Cu_x(SiO_2)_{(100-x)}$ .....	9
4.2. Zmiennoprądowe właściwości nanokompozytów $Cu_x(SiO_2)_{(100-x)}$ .....	11
4.3. Właściwości typu indukcyjnego nanokompozytów $Cu_x(SiO_2)_{(100-x)}$ .....	16
4.3. Nowy sposób wytwarzania bezuzwojeniowej indukcyjności .....	18
5. Właściwości nanokompozytów Zn-SiO <sub>2</sub> oraz InSb-SiO <sub>2</sub> .....	19
5.1 Struktura nanokompozytów Zn-SiO <sub>2</sub> oraz InSb-SiO <sub>2</sub> .....	19
5.2. Zmiennoprądowe właściwości elektryczne nanokompozytów Zn-SiO <sub>2</sub> oraz InSb-SiO <sub>2</sub> ..	24
5.3. Wpływ wygrzewania na właściwości elektryczne nanokompozytów InSb-SiO <sub>2</sub> otrzymanych za pomocą implantacji jonów.....	27
5.4. Wpływ wygrzewania na właściwości elektryczne nanokompozytów Zn-SiO <sub>2</sub> .....	29
6. Wnioski końcowe .....	32
7. Spis literatury.....	35

# 1. Teza, cel i zakres pracy

Autorka niniejszej pracy bazując na aktualnym stanie wiedzy, badaniach własnych oraz doświadczeniu technologicznym z zakresu otrzymywania nanokompozytów ziarnistych postawiła następującą tezę rozprawy doktorskiej:

**Nanokompozyty  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  wytwarzane rozpylaniem jonowo-wiązkowym oraz  $\text{Zn-SiO}_2$  i  $\text{InSb-SiO}_2$  wytwarzane implantacją jonów poddane odpowiednim obróbkom termicznym mogą być zastosowane jako obwody bezuzwojeniowe, w których występuje rezonans napięć oraz pojemność o wysokiej przenikalności dielektrycznej.**

Aby dowieść słuszności postawionej tezy został określony cel pracy:

**Celem pracy było wytwarzanie nanokompozytów, w których matrycami są tlenki krzemu ( $\text{SiO}_2$ ), a wypełniaczami nanocząstki fazy metalicznej (Cu lub Zn) lub półprzewodnikowej (InSb) z zastosowaniem metod jonowo-wiązkowego rozpylania oraz implantacji jonów, wykonanie badań składu chemicznego i struktury nanokompozytów, wyznaczenie zmiennoprądowych właściwości elektrycznych bezpośrednio po wytworzeniu oraz ich zmian pod wpływem wygrzewania wysokotemperaturowego, analiza mechanizmów przenoszenia ładunków elektrycznych warunkujących występowanie indukcyjności i pojemności oraz analiza możliwości ich zastosowania w elementach elektrotechnicznych i elektronicznych.**

Uwzględniając cel oraz tezę pracy został ustalony następujący jej zakres:

1. Analiza literatury naukowej i technicznej związanej z metodami wytwarzania, badaniami składu chemicznego, struktury, właściwości oraz zastosowaniami nanokompozytów ziarnistych typu metal (półprzewodnik)-dielektryk.
2. Wytworzenie nanokompozytów  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  metodą rozpylania jonowo-wiązkowego na podłożu szklano-ceramicznym oraz nanokompozytów  $\text{Zn-SiO}_2$  i  $\text{InSb-SiO}_2$  metodą implantacji jonów na podłożu krzemowym.
3. Określenie składu chemicznego oraz struktury nanokompozytów  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  metodami analizy dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (EDS) oraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM).
4. Określenie składu chemicznego oraz struktury nanokompozytów  $\text{Zn-SiO}_2$  i  $\text{InSb-SiO}_2$  za pomocą skaningowej (SEM), transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) oraz spektroskopii rozproszenia wstecznego jonów, tzw. rozproszenia Rutherforda (RBS).
5. Wykonanie badań fotoluminescencji nanokompozytów  $\text{Zn-SiO}_2$
6. Badania zależności kąta przesunięcia fazowego  $\theta$ , tangensa kąta strat dielektrycznych  $\text{tg}\delta$ , rezystancji  $R_p$  oraz pojemności  $C_p$  w zakresie temperatur pomiarowych od 77 K do 373 K i częstotliwości pomiarowych od 50 Hz do 1 MHz nanokompozytów  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  otrzymanych rozpylaniem jonowo-wiązkowym.
7. Wygrzewanie nanokompozytów  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  w temperaturze 398 K.
8. Pomiary zmiennoprądowych właściwości elektrycznych nanokompozytów  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  poddanych wygrzewaniu.
9. Badania zależności kąta przesunięcia fazowego  $\theta$ , tangensa kąta strat dielektrycznych  $\text{tg}\delta$ , rezystancji  $R_p$  oraz pojemności  $C_p$  w zakresie temperatur pomiarowych od 15 K do 373 K i częstotliwości pomiarowych od 50 Hz do 1 MHz nanokompozytów  $\text{Zn-SiO}_2$  i  $\text{InSb-SiO}_2$  otrzymanych metodą implantacji jonów.
10. Wygrzewanie nanokompozytów  $\text{Zn-SiO}_2$  i  $\text{InSb-SiO}_2$  w zakresie temperatur od 773 K do 1373 K.

11. Pomiary zmiennoprądowych właściwości elektrycznych nanokompozytów Zn-SiO<sub>2</sub> i InSb-SiO<sub>2</sub> po wygrzewaniu.
12. Obróbka graficzna i numeryczna uzyskanych wyników oraz ich analiza.
13. Określenie wpływu procesów technologicznych, takich jak proces produkcyjny czy wygrzewanie, na strukturę oraz właściwości elektryczne badanych materiałów nanokompozytowych.

## 2. Otrzymywanie, struktura i właściwości ziarnistych nanokompozytów

Kluczowymi zagadnieniami dotyczącymi postępu w rozwoju nanokompozytów ziarnistych są zagadnienia dotyczące technologii wytwarzania nanostruktur, kontrola ich składu, wielkości, granic rozdziału między składnikami, a także poznanie zjawisk fizycznych, które rządzą ich właściwościami. Metody stosowane do wytwarzania nanokompozytów, od mechanicznych i chemicznych po fizyczne metody osadzania z fazy gazowej, dobierane są w zależności od rodzaju zastosowanej matrycy oraz docelowej budowy strukturalnej.

Struktura i morfologia nanoziarnistych kompozytów typu metal-dielektryk determinują ich niezwykle właściwości elektryczne, których badania pozwalają poszerzyć wiedzę na temat mechanizmów transportu nośników w niejednorodnym w nanoskali ośrodku. Z praktycznego punktu widzenia, istotnym jest zbadanie ich właściwości w zakresie przewodnictwa w różnych temperaturach. Aby opisać właściwości elektryczne nanokompozytów, zaproponowano kilka mechanizmów przewodzenia, które są realizowane w różnych zakresach temperatur i zależą od materiału nanocząstek oraz od obecności dodatkowych powłok wokół nanocząstek fazy metalicznej [1–3].

Implantacja jonów jest jedną z najbardziej elastycznych metod wytwarzania nanokompozytów z nanocząstkami metalicznymi i półprzewodnikowymi w matrycy SiO<sub>2</sub> z powodu wysokiej czystości procesu, dobrej kontroli dawki implantowanych pierwiastków, ich położenia przestrzennego, głębokości implantacji itp. [4–6]. Jednak główną zaletą tej metody jest pełna kompatybilność z nowoczesną mikroelektroniką krzemową. Przy wysokich dawkach implantacji stężenie zaimplantowanych domieszek w matrycy znacznie przekracza granicę rozpuszczalności i następuje tworzenie się nanocząstek. Późniejsza obróbka termiczna powoduje wzrost, przemieszczanie się czy utlenianie nanocząstek i naprawę poimplantacyjnych uszkodzeń sieci krystalicznej.

Kolejną metodą stosowaną w celu otrzymywania nanokompozytów ziarnistych typu metal-dielektryk jest rozpylanie jonowo-wiązkowe. W tej metodzie możliwe jest jednoczesne osadzanie na podłożu zarówno materiału metalicznego oraz dielektryka, które pod wpływem procesów samoorganizacji tworzą strukturę ziarnistą o dużym spektrum ich koncentracji. Właściwości elektryczne nanokompozytów ziarnistych typu metal-dielektryk otrzymanych rozpylaniem jonowo-wiązkowym w znacznym stopniu zależą od ich składu, a dokładniej od zawartości fazy metalicznej  $x$  w matrycy dielektrycznej  $(100-x)$ . Szczególnie ważnym parametrem jest określenie progu perkolacji  $x_c$ , czyli takiej zawartości fazy metalicznej, przy której następuje zmiana właściwości nanokompozytu, a dokładniej zmienia się mechanizm przenoszenia ładunku elektrycznego. W przypadku nanokompozytów ziarnistych, dobrym sposobem na określenie zawartości poszczególnych faz jest wyrażenie ich w procentach atomowych. W przeciwieństwie do kompozytów w skali makro, dla nanokompozytów trudno jest określić stosunek objętości jednego składnika do objętości całego kompozytu. Związane jest to ze znacznym stosunkiem atomów przypowierzchniowych do liczby atomów fazy metalicznej [7, 8].

Jedną z metod badawczych nanokompozytów jest spektroskopia dielektryczna lub spektroskopia impedancyjna. Stosowana jest do badania odpowiedzi materiału, poddanego

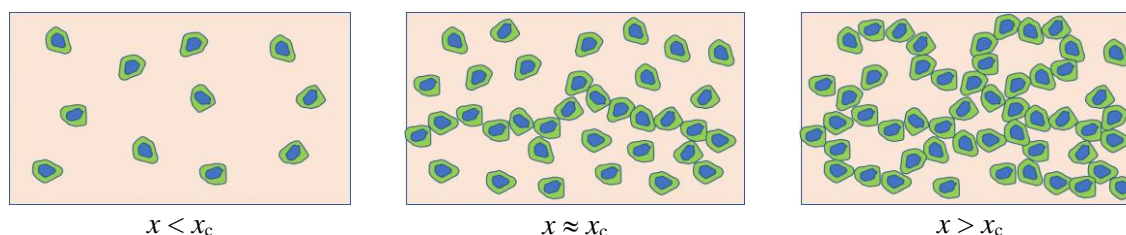
działaniu pola elektrycznego o stałej lub zmiennej częstotliwości [9–11]. Spektroskopia dielektryczna jest uniwersalnym narzędziem do badania materiałów, którego zasada polega głównie na określeniu zależnej od częstotliwości zespolonej przenikalności dielektrycznej. Dostarcza również informacji o dynamice molekularnej, a także o ważnych parametrach materiałowych, takich jak statyczna przenikalność elektryczna, zmiennoprądowa przewodność elektryczna, czy relaksacja dielektryczna [12–14]. Spektroskopia dielektryczna zajmuje się prądem i napięciem (amplitudą i fazą prądu przemiennego), a także służy do oceny właściwości dielektrycznych, takich jak przenikalność dielektryczna ( $\epsilon$ ), straty dielektryczne ( $\text{tg}\delta$ ) itp. [15–17]. Spektroskopia impedancyjna umożliwia pomiar pojemności, strat lub przewodnictwa w różnych temperaturach w szerokim zakresie częstotliwości od  $\mu\text{Hz}$  do THz [16].

Badania elektryczne są wykonywane głównie z dwóch następujących powodów. Po pierwsze, pozyskane dane dostarczają szczegółowych informacji o właściwościach elektrycznych próbek. Daje to dużo informacji teoretycznych, a także ma praktyczne zastosowanie w przemyśle elektronicznym, w szczególności przy opracowywaniu przyrządów półprzewodnikowych, a także przy charakteryzowaniu materiałów izolacyjnych. Po drugie, technika ta służy jako narzędzie analityczne, dzięki któremu uzyskane dane dielektryczne można powiązać z innymi właściwościami, takimi jak zmiany w morfologii kryształów.

Ze względu na to, że ziarniste nanokompozyty typu metal-dielektryk są mieszaninami przewodzących i izolacyjnych lub słabo przewodzących nanocząstek, są szeroko omawiane w literaturze naukowej w ramach tak zwanych modeli perkolacyjnych [18–22]. Modele te opisują właściwości układów ziarnistych w funkcji stosunku zawartości przewodzących nanocząstek  $x$  do całkowitej objętości układu, co pokazano na rysunku 2.1.

W związku z tym nanokompozyty ziarniste typu metal-dielektryk w zależności od zawartości fazy metalicznej  $x$  można podzielić na trzy grupy [23–25]:

1. Charakteryzujące się zachowaniem dielektrycznym poniżej progu perkolacji, gdy  $x < x_c$ , a mechanizm przenoszenia ładunków elektrycznych polega na kwantowo-mechanicznym zjawisku tunelowania elektronów pomiędzy nanocząstkami metalicznymi osadzonymi w matrycy dielektrycznej.
2. Materiały na przejściu typu metal-izolator (MIT, *ang. Metal-Insulator Transition*), czyli w pobliżu progu perkolacji, gdy  $x \approx x_c$ , gdzie nanocząstki metaliczne są coraz bliżej siebie i zaczynają się tworzyć dobrze przewodzące ścieżki.
3. Charakteryzujące się przewodnictwem metalicznym powyżej progu perkolacji, gdy  $x > x_c$ .



$x < x_c$

$x \approx x_c$

$x > x_c$

Rys. 2.1. Schemat budowy nanokompozytu ziarnistego typu metal-dielektryk w zależności od zawartości fazy metalicznej

Tak więc kluczowym elementem w badaniu nanokompozytów ziarnistych typu metal-dielektryk jest określenie wartości progu perkolacji  $x_c$ . Niestety, istniejące teoretyczne modele perkolacji pozwalają jedynie na przybliżone obliczenia  $x_c$  rzeczywistych systemów perkolacyjnych. Modele te nie uwzględniają struktury i interakcji cząstek, a także efektów skalowania o skończonej wielkości.

W zależności od zawartości fazy metalicznej  $x$  w matrycy dielektryka istnieją trzy obszary przewodnictwa elektrycznego w nanokompozytach ziarnistych. W niskich temperaturach

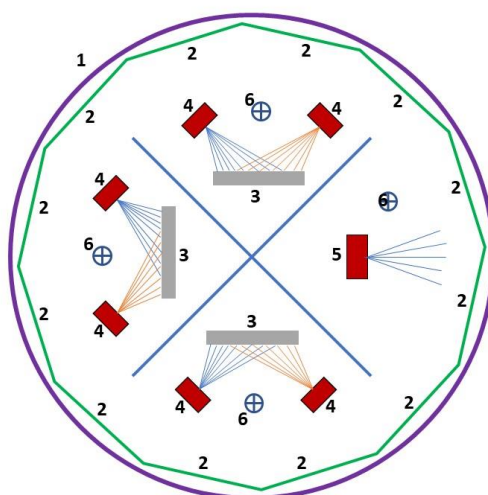
materiały z czystymi nanodrobinami metalicznymi wykazują zmienno-zasięgowy mechanizm skokowy wg. modelu Motta [26–30]. Kompozyty z nanodrobinami typu rdzeń-powłoka w niskich temperaturach wykazują również mechanizm zmienno-zasięgowy, ale wg modelu Shklovsky-Efros [31–33]. W temperaturach wyższych niż kriogeniczne stosowany jest model zmiennoprądowy, który uwzględnia, że badany materiał zawiera neutralne studnie potencjału, które znajdują się dostatecznie blisko siebie [1, 34–39]. Studniami tymi są nanocząstki fazy metalicznej oddzielone matrycą dielektryczną.

### 3. Metody badawcze zastosowane w pracach nad rozprawą

#### 3.1. Wytwarzanie nanokompozytów przez jonowo-wiązkowe rozpylanie

Nanokompozyt  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  będące obiektem badań rozprawy otrzymano metodą rozpylania jonowo-wiązkowego [2, 40, 41]. Na rysunku 3.1 przedstawiono schemat stanowiska użytego do procesu produkcji nanokompozytów  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$ .

Podłoża szklano-ceramiczne rozmieszczone są na ściankach obrotowego bębna. Rozpylanie złożonych tarcz zachodzi przy użyciu wiązki zjonizowanego argonu Ar wychodzącej ze źródła i ustawionej w kierunku tarczy. W trakcie napyłania dielektryka, pojawiający się na jego powierzchni ładunek dodatni neutralizowany jest przy użyciu kompensatorów. Całość znajduje się w komorze próżniowej.

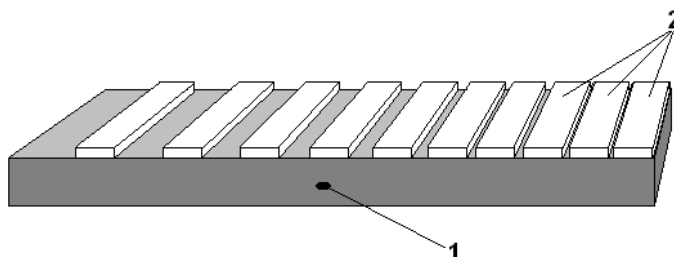


Rys. 3.1. Stanowisko do rozpylania jonowo-wiązkowego nanokompozytów ziarnistych [2, 40, 41]: 1 – komora próżniowa, 2 – podłoża przymocowane do obrotowego bębna, 3 – rozpylane tarcze, 4 – źródło jonów rozpylających, 5 – źródło do jonowego trawienia podłoży, 6 – kompensatory

Przed procesem osadzania nanokompozytu  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  w komorze rozpylania otrzymano próżnię na poziomie  $10^{-4}$  Pa, a następnie została wypełniona czystym argonem o ciśnieniu  $9,6 \cdot 10^{-2}$  Pa. Dalej, zarówno podłoża, jak i tarczę poddano trawieniu wiązką jonów argonu przez 30 minut. Proces rozpylania prowadzono przy optymalnym prądzie plazmy wynoszącym  $170 \mu\text{A}$ , przy napięciu 3500 V.

Nanokompozyt  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  otrzymano poprzez rozpylanie tarcz składających się z miedzianej płytki o wymiarach  $280 \times 80 \times 14 \text{ mm}^3$ , na której przymocowano paski dielektryka  $\text{SiO}_2$ , co schematycznie pokazano na rysunku 3.2. Paski dielektryka o wymiarach  $80 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$  zostały rozmieszczone wzdłuż dłuższego boku miedzianej płytki. Odległość między płytkami dielektrycznymi zmieniała się od 3 mm przy jednym końcu tarczy, do 24 mm na przeciwnym jej końcu. Cięcie podłoża z osadzonym nanokompozytem w kierunku normalnym do gradientu

koncentracji miedzi pozwoliło uzyskać serię próbek o różnych stosunkach zawartości fazy metalicznej do dielektrycznej przygotowanych w jednym cyklu technologicznym.



Rys. 3.2. Schemat rozpylanej tarczy składającej się z płytki miedzianej (1) oraz pasków dielektryka SiO<sub>2</sub> (2) [40]

### 3.2. Implantacja jonów

Trzy serie nanokompozytów Zn-SiO<sub>2</sub> wytworzono przy użyciu implantacji jonów Zn w utlenione termicznie płytki krzemu typu p. Do każdej serii zastosowano różne parametry technologiczne. Dla serii pierwszej została przeprowadzona implantacja jonów cynku o energii  $E_{impl}=130$  keV i dawce  $D_{impl}=5 \cdot 10^{16}$  jon/cm<sup>2</sup> w temperaturze pokojowej. Seria druga została otrzymana przez implantację w temperaturze pokojowej jonami Zn o energii  $E_{impl}=130$  keV i dawce  $D_{impl}=1 \cdot 10^{17}$  jon/cm<sup>2</sup>. Serię trzecią nanokompozytów Zn-SiO<sub>2</sub> otrzymano implantując jony Zn o energii  $E_{impl}=150$  keV i dawce  $D_{impl}=7,5 \cdot 10^{16}$  jon/cm<sup>2</sup>. Temperatura podłoża wynosiła  $T_{impl} = 773$  K, czyli były to tzw. „gorące” warunki implantacji. Dla każdej serii wycięto próbki o wymiarach 2×2 cm<sup>2</sup>. Grubość utlenionej warstwy SiO<sub>2</sub> stanowiącą matrycę nanokompozytu, zmierzona za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (Hitachi H-800) w przekroju poprzecznym wynosiła 600 nm. Część próbek serii pierwszej i drugiej została poddana wygrzewaniu w temperaturze  $T_a=973$  K w powietrzu przez  $t=60$  minut. Próbki serii trzeciej również zostały wygrzane w powietrzu w czasie  $t=60$  oraz  $t=120$  minut w temperaturze  $T_a=973$  K.

Nanokompozyty InSb-SiO<sub>2</sub> otrzymano w wyniku wieloetapowego procesu. Przeprowadzona została implantacja jonów indy In<sup>+</sup> i antymonu Sb<sup>+</sup> o energii  $E_{impl}=200$  keV i dawce  $D_{impl}=8 \cdot 10^{15}$  jon/cm<sup>2</sup> w warstwę SiO<sub>2</sub> o grubości 280 nm, otrzymanej na podłożu krzemowym typu p o orientacji (100) przez mokre utlenianie w temperaturze 1373 K. Zastosowane parametry implantacji jonów pozwoliły na uzyskanie profili rozmieszczenia atomów In oraz Sb podobnych do rozkładu Gaussa z maksymalnymi stężeniami ok.  $1,2 \cdot 10^{21}$  atom/cm<sup>3</sup> na głębokości około 110 nm od powierzchni SiO<sub>2</sub>. Następnie, jony H<sub>2</sub><sup>+</sup> o energii  $E_{impl}=140$  keV przy dawce  $D_{impl}=2 \cdot 10^{16}$  jon/cm<sup>2</sup> zostały zaimplantowane do innego podłoża krzemowego przez ochronną warstwę tlenkową. Kolejnym krokiem było połączenie obu podłoży w komorze próżniowej stronami zaimplantowanymi, jednocześnie oddzielając warstwę krzemu ponad częścią zaimplantowaną jonami wodoru. W ten sposób otrzymano strukturę krzemu na izolatorze (SOI, ang. *Silicon On Insulator*) zaimplantowaną jonami antymonu i indy.

Tak przygotowane materiały oczyszczono i pocięto na kawałki o wymiarach 1×0,5 cm<sup>2</sup>, które poddano wygrzewaniu w temperaturach z zakresu 773 K do 1373 K przez 30 minut w atmosferze azotu. Dodatkowo, z niektórych z nich usunięto górną warstwę krzemu przez wytrawianie 25 % roztworem amoniaku w temperaturze 313 K. W ten sposób otrzymano dwie serie próbek: pierwsza seria to nanokompozyt Si/InSb-SiO<sub>2</sub>/Si, czyli struktura SOI oraz druga seria to nanokompozyt InSb-SiO<sub>2</sub>/Si.

### 3.3. Metody badań składu chemicznego i struktury

W celu określenia składu chemicznego nanokompozytów Cu<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>(100-x)</sub> otrzymanych metodą jonowo-wiązkowego rozpylania zastosowano analizę dyspersji energii promieniowania

rentgenowskiego (EDX). Pomiaru wykonano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego LEO 1455VP wyposażonego w mikroanalizator rentgenowski Rontec.

Nanokompozyty  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  bezpośrednio po wytworzeniu poddano badaniom strukturalnym za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego, dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i spektroskopii Ramana (RS). Zdjęcia mikroskopowe oraz pomiary grubości otrzymanych nanokompozytów wykonano przy użyciu mikroskopu elektronowego LEO 1455VP. Do analizy XRD zastosowano dyfraktometr proszkowy D8 Advanced Bruker AXS, monochromator grafitowy i licznik scyntylicyjny z dyskryminatorem (analizatorem) wysokości impulsu. Zaś pomiary przeprowadzono w geometrii Bragga-Brentano, przy użyciu lampy  $\text{Cu K}\alpha$  (długość fali 0,15418 nm). Dyfraktogramy uzyskano w szerokim zakresie kątów  $2\theta$  od  $5^\circ$  do  $80^\circ$ . Widma ramanowskie wykonano w temperaturze pokojowej przy użyciu zestawu z mikroskopem konfokalnym Nanofinder High End o rozdzielczości spektralnej około 0,1 nm.

Profile rozkładu zaimplantowanego cynku Zn w powierzchnię matrycy  $\text{SiO}_2$ , przed i po wygrzewaniu próbek, zbadano za pomocą spektroskopii rozproszenia wstecznego Rutherforda (RBS) przy użyciu jonów  $\text{He}^+$  o energii 1,4 MeV. Następnie, na podstawie eksperymentalnych widm RBS, opracowano profile za pomocą programu SIMNRA [42] i porównano z profilami uzyskanymi w wyniku symulacji za pomocą programu SRIM-2013. Transformacje strukturalne po wygrzewaniu próbek badano za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej TEM mikroskopem Hitachi H-800, transmisyjnej mikroskopii elektronowej o wysokiej rozdzielczości (HRTEM), stosując mikroskop JEOL JEM 2100 LaB<sub>6</sub> działający przy 200 keV oraz przy użyciu metody dyfrakcji elektronów. Widma fotoluminescencyjne próbek przed i po wygrzewaniu zarejestrowano w temperaturze pokojowej w zakresie spektralnym 350–800 nm, przy wzbudzeniu za pomocą lasera He-Cd (3,8 eV).

Rozkład osadzonych atomów In oraz Sb w matrycy  $\text{SiO}_2$  określono na podstawie badań metodą spektroskopii rozproszenia wstecznego Rutherforda (RBS) jonów  $\text{He}^+$  o energii 1,7 MeV. Strukturę otrzymanych nanokompozytów zbadano za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) w trybie przekroju poprzecznego oraz w trybie wysokiej rozdzielczości (HRTEM). W tym celu zastosowano mikroskop JEM-2200FS pracujący przy napięciu przyspieszającym 200 keV i rozdzielczości 0,19 nm.

### 3.4. Stanowisko do badań właściwości zmiennoprądowych nanokompozytów

Pomiary elektryczne nanokompozytów  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  przeprowadzono na pierwszej wersji stanowiska zbudowanego w Katedrze Urządzeń Elektrycznych i Techniki Wysokich Napięć Politechniki Lubelskiej [43, 44]. Stanowisko umożliwiało jednoczesny pomiar dwóch próbek nanokompozytu w zakresie temperatur od ciekłego azotu 77 K do temperatury 373 K.

Pomiar prowadzony był cyfrowymi miernikami impedancji typu 3532 LCR HiTESTER firmy HIOKI, które generują częstotliwość pomiarową w zakresie od 50 Hz do 5 MHz. Ze względu na występowanie dużych błędów pomiarowych mierników powyżej 1 MHz, pomiary ograniczono do zakresu częstotliwości pomiarowych od 50 Hz do 1 MHz [44, 45]. Mierniki podawały takie wartości, jak rezystancja  $R_p$ , pojemność  $C_p$ , kąt przesunięcia fazowego  $\theta$  oraz tangens kąta strat  $\text{tg}\delta$  w równoległym schemacie zastępczym. Temperatura pomiarowa  $T_p$  odczytywana była za pomocą rejestratora temperatury AGILENT 34970A pracującego z czujnikiem PT-100. Uzyskane pomiary zapisywane były na dysku twardym komputera w postaci plików programu MS Excel (\*.xls). Ze względu na to, że stanowisko pomiarowe składało się z dwóch mierników impedancji HIOKI oraz rejestratora temperatury Agilent napisano program komputerowy w środowisku Visual Basic, który sprzęgał i sterował całym stanowiskiem.

Pomiary wielkości elektrycznych nanokompozytów InSb- $\text{SiO}_2$  oraz Zn- $\text{SiO}_2$  prowadzone były przy użyciu stanowiska poddanego kolejnym modernizacjom przeprowadzonym w 2015 roku [45]. Chłodzenie ciekłym azotem zastąpiono kriostatem helowym CS 204AE-FMX-1AL firmy



Advanced Research Systems. Umożliwiło to prowadzenie badań w szerszym zakresie temperatur pomiarowych od 10 K do 450 K z możliwością regulacji temperatury z dokładnością rzędu 0,002 K. Pomiar prowadzony był w próżni na poziomie 0,2 atm., osiąganey za pomocą pompy próżniowej. Próbki były schładzane przy użyciu kompresora helowego pracującego w obiegu zamkniętym. Regulacja temperatury w komorze prowadzona była wykorzystując krzemowy czujnik, regulator temperatury LakeShore 335, a także grzałkę znajdującą się w głowicy kriostatu.

Pomiar wielkości elektrycznych prowadzony był przy użyciu mierników impedancji HIOKI z poprzedniej wersji stanowiska. Parametrami pomiarowymi była rezystancja  $R_p$ , pojemność  $C_p$ , kąt przesunięcia fazowego  $\theta$  oraz tangens kąta strat  $\text{tg}\delta$  w funkcji częstotliwości z zakresu 50 Hz do 1 MHz. Każdy pomiar był wykonywany z krokiem co 1 K w zakresie od 10 K do 20 K, co 2 K w zakresie 20–40 K, co 3 K w zakresie 40–151 K oraz co 7 K w zakresie 151–375 K. Stanowisko sterowane jest przy użyciu komputera, do którego podłączone są mierniki oraz regulator temperatury. Wyniki pomiarów zapisywane były na dysku twardym komputera w formacie MS Excel.

Sterowanie stanowiskiem i zapis wyników umożliwiały dwa programy komputerowe napisane w środowisku C++. Pierwszy program służył do obsługi parametrów mierników. Oprogramowanie dawało możliwość wprowadzenia czterech parametrów elektrycznych, które były jednocześnie mierzone oraz umożliwiał ustawienie konkretnych wartości napięcia pomiarowego, a także zakresu częstotliwości. Drugi program służył do sterowania regulatorem temperatury LakeShore. Regulacja wykorzystywała algorytm proporcjonalno-całkująco-różniczkujący PID.

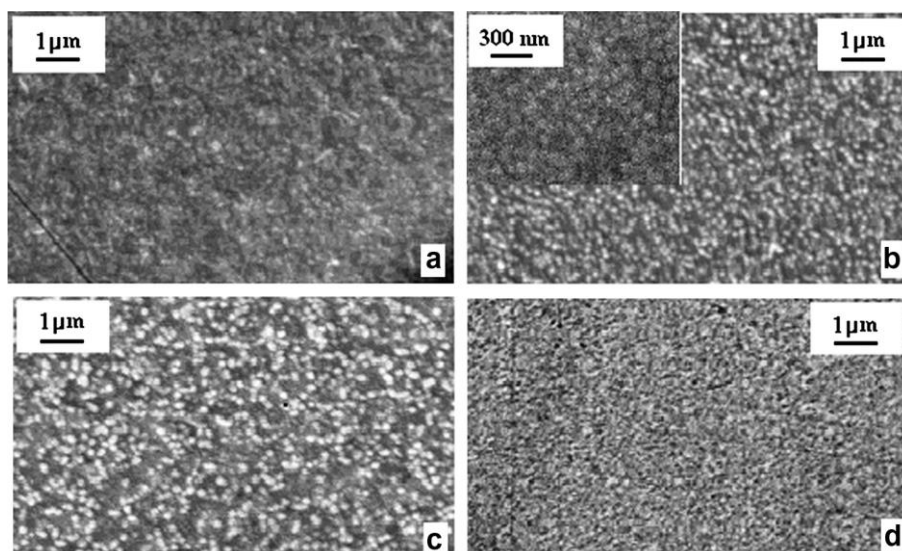
Na badane próbki nanokompozytów naniesiono cienką warstwę pasty srebrnej w celu uniknięcia negatywnego wpływu styku punktowego w czasie pomiarów. Pomiar elektryczne nanokompozytów  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  prowadzono wzdłuż próbki, zaś nanokompozytów Zn-SiO<sub>2</sub> oraz InSb-SiO<sub>2</sub> prowadzone były na wskroś (w układzie kondensatorowym).

Pierwszy pomiar wielkości elektrycznych nanokompozytów  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  wykonano bezpośrednio po wytworzeniu. Następnie, próbki wygrzano w temperaturze  $T_a = 398$  K, w czasie 15 minut w powietrzu atmosferycznym przy użyciu pieca rurowego. W przypadku nanokompozytów Zn-SiO<sub>2</sub> oraz InSb-SiO<sub>2</sub> przeprowadzono pomiary elektryczne bezpośrednio po procesie otrzymywania oraz po wygrzewaniu. Trzy serie nanokompozytów Zn-SiO<sub>2</sub> poddano wygrzewaniu w powietrzu w temperaturze  $T_a = 973$  K w czasie 60 minut. Nanokompozyty InSb-SiO<sub>2</sub> wygrzano w atmosferze azotu w zakresie temperatur od 773 K do 1373 K w czasie 30 minut.

## **4. Właściwości nanokompozytów $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$ wytwarzanych metodą jonowo-wiązkowego rozpylania**

### **4.1. Skład chemiczny i struktura nanokompozytów $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$**

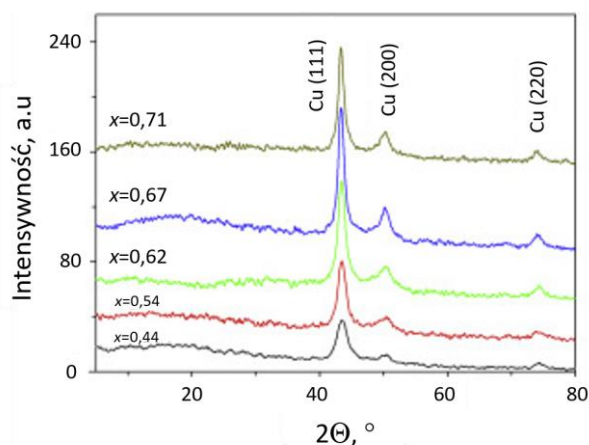
Analizując zdjęcia mikroskopii elektronowej badanych nanokompozytów  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  dla kilku zawartości fazy metalicznej  $x$  przedstawionych na rysunku 4.1 zaobserwowano ewolucję struktury od praktycznie jednorodnej do struktury ziarnistej wraz ze wzrostem zawartości  $x$ . Jasne obszary odpowiadają tu fazie metalicznej, czyli bardziej przewodzącej.



Rys. 4.1. Obrazy SEM powierzchni nanokompozytów  $Cu_x(SiO_2)_{(100-x)}$  dla  $x \approx 32$  at. % (a),  $x \approx 48$  at. % (b),  $x \approx 58$  at. % (c) i  $x \approx 69$  at. % (d) [46]

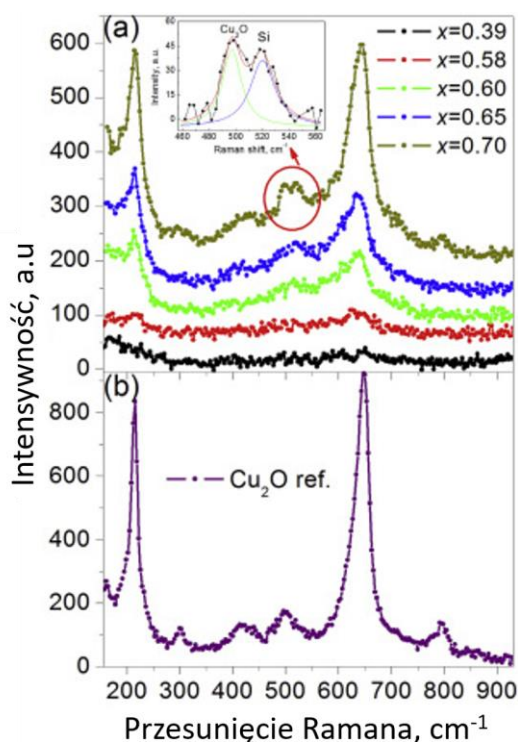
Można zauważyć, że na rysunku 4.1a jasnych obszarów jest bardzo mało. Im więcej fazy metalicznej w dielektrycznej, jasnych pól jest coraz więcej (rys. 4.1b i 4.1c). Są to ziarna miedzi o wielkościach 100–200 nm osadzone w matrycy  $SiO_2$ . Na rysunku 4.1d przedstawiono nanokompozyt o zawartości fazy metalicznej ok. 69 at.%. Jasnych pól jest tak dużo, że zaczynają się ze sobą łączyć, co może być związane z przekroczeniem krytycznej zawartości fazy metalicznej, przy której zaczynają się tworzyć dobrze przewodzące ścieżki.

Widma XRD osadzonych nanokompozytów  $Cu_x(SiO_2)_{(100-x)}$  przedstawione na rysunku 4.2 pokazują trzy charakterystyczne piki: przy  $2\theta=43,35^\circ$ , przy  $2\theta=50,30^\circ$  oraz przy  $2\theta=74,11^\circ$  odpowiadające dyfrakcji z płaszczyzn (111), (200) i (220) miedzi o budowie sieci krystalicznej regularnej ściennie centrowanej. Szeroki pik o niskiej intensywności w zakresie kątów  $15^\circ \leq 2\theta \leq 25^\circ$  może być związany z amorficzną matrycą nanokompozytu, czyli fazą dielektryczną. Równanie Scherrera ujawnia stopniowy wzrost wielkości ziaren fazy metalicznej z 5 do 9 nm wraz ze wzrostem zawartości fazy metalicznej  $x$  od ok. 39 at.% do ok. 71 at.%. Co więcej, widma XRD nie wykazują cech obecności tlenków na bazie Cu w badanych nanokompozytach  $Cu_x(SiO_2)_{(100-x)}$ .



Rys. 4.2. Widma XRD nanokompozytów  $Cu_x(SiO_2)_{(100-x)}$  dla kilku wybranych zawartości fazy metalicznej  $x$  [47]

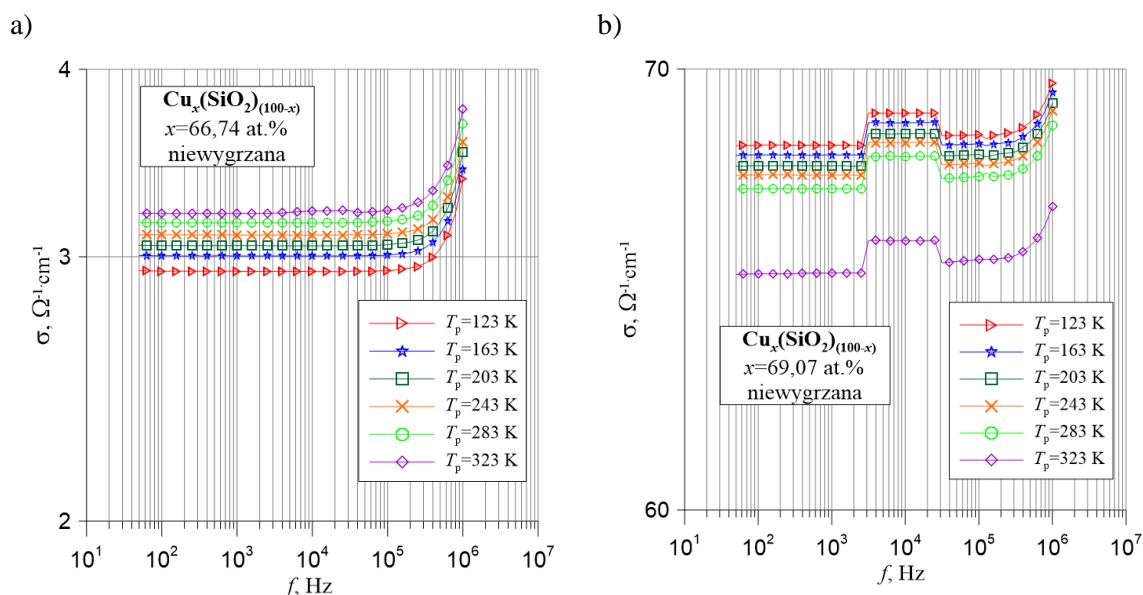
Na rysunku 4.3 przedstawiono widma Ramanowskie nanokompozytów  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  dla kilku zawartości fazy metalicznej  $x$  oraz elektrolitycznej powłoki odniesienia  $\text{Cu}_2\text{O}$  w temperaturze pokojowej. Piki przy  $215\text{ cm}^{-1}$ ,  $425\text{ cm}^{-1}$ ,  $500\text{ cm}^{-1}$  i  $642\text{ cm}^{-1}$  odpowiadają rozproszeniu na fononach optycznych w fazie  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Intensywność tych pików rośnie wraz ze wzrostem zawartości fazy metalicznej  $x$ . Ich duża szerokość spektralna ( $\text{FWHM} \approx 25\text{ cm}^{-1}$  dla piku przy przesunięciu wynoszącym  $215\text{ cm}^{-1}$ ) i raczej niska intensywność wskazują na wysoki stopień zaburzenia fazy  $\text{Cu}_2\text{O}$ , co odpowiada brakiem refleksów od fazy  $\text{Cu}_2\text{O}$  na widmach XRD (rys. 4.2). Dla nanokompozytu o najwyższej zawartości Cu ( $x \approx 70\text{ at.}\%$ ) refleks w zakresie przesunięć ramanowskich z  $480\text{ cm}^{-1}$  do  $540\text{ cm}^{-1}$  jest wyraźnie podzielony na dwa piki z maksimami przy  $497\text{ cm}^{-1}$  i  $520\text{ cm}^{-1}$ . Pierwszy pik odpowiada  $\text{Cu}_2\text{O}$ , a drugi można przypisać pierwiastkowi Si [48]. Biorąc pod uwagę dużą skłonność miedzi do utleniania, można założyć, że nanocząstki miedzi w badanych nanokompozytach otoczone są powłokami tlenkowymi utworzonymi właśnie przez fazę  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Pojawienie się piku odpowiadającego krzemowi wskazuje na zubożenie matrycy tlenkowej przez tlen.



Rys. 4.3. Widma ramanowskie nanokompozytów  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  dla kilku wybranych zawartości fazy metalicznej  $x$  (a) i referencyjnej warstwy  $\text{Cu}_2\text{O}$  (b) [47]

## 4.2. Zmiennoprądowe właściwości nanokompozytów $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$

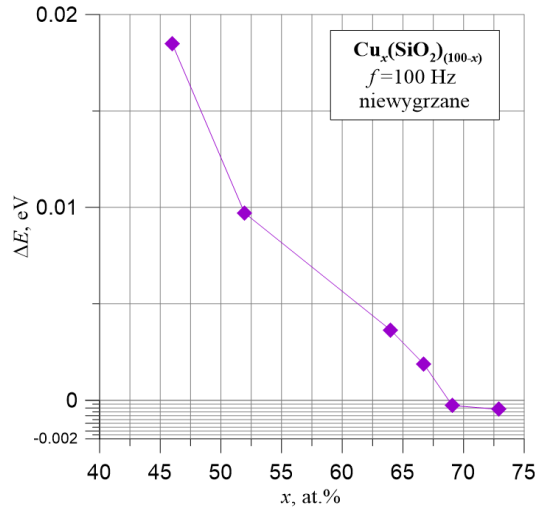
Na rysunku 4.4a przedstawiono temperaturowo-częstotliwościową zależność kondukcyjności  $\sigma$  nanokompozytu  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 66,74\text{ at.}\%$  zmierzoną bezpośrednio po procesie otrzymywania. Kondukcyjność nieznacznie rośnie wraz ze wzrostem temperatury, co świadczy o przewodzeniu typu „dielektrycznego” w badanym materiale. W takim przypadku pochodna kondukcyjności po temperaturze  $d\sigma/dT$  ma wartości dodatnie [49].



Rys. 4.4 Temperaturowo-częstotliwościowa zależność konduktywności  $\sigma(f, T_p)$  nanokompozytu a)  $Cu_{66,74}(SiO_2)_{33,26}$  b)  $Cu_{69,07}(SiO_2)_{30,93}$  dla kilku wybranych temperatur pomiarowych

Na rysunku 4.4b pokazano częstotliwościową zależność konduktywności dla kilku wybranych temperatur pomiarowych nanokompozytu  $Cu_x(SiO_2)_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 69,07$  at.% bezpośrednio po wytworzeniu. Można zauważyć, że konduktywność maleje wraz z temperaturą pomiarową w całym zakresie częstotliwości. Oznacza to, że nanokompozyt wykazuje cechy przewodnictwa typu metalicznego. Zaś gwałtowne skoki na zależności  $\sigma(T_p, f)$  w zakresie częstotliwości od ok.  $3 \cdot 10^3$  Hz do ok.  $3 \cdot 10^4$  Hz są związane ze zmianą zakresu pomiarowego mostka.

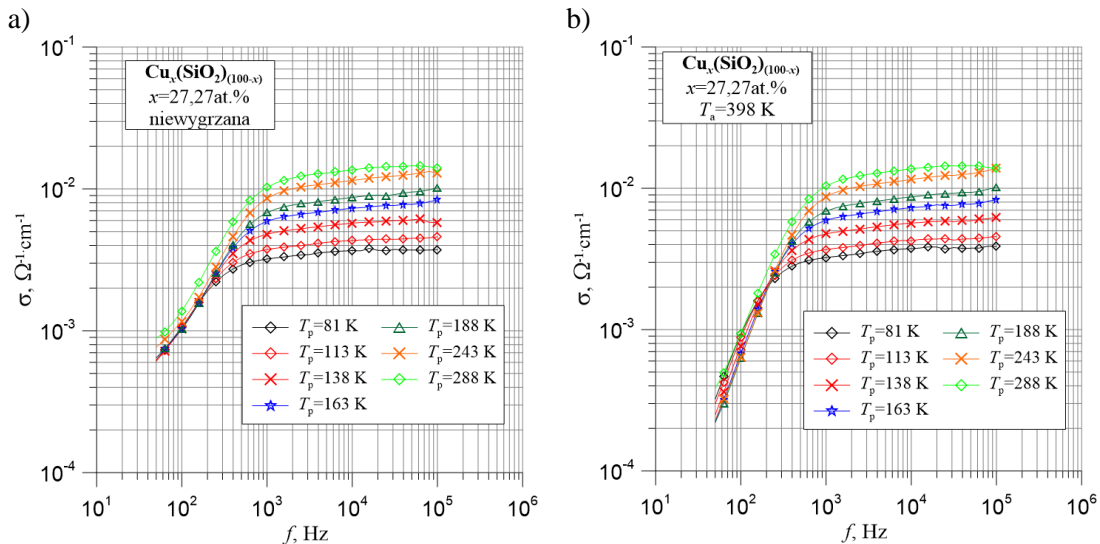
Na podstawie przeprowadzonych pomiarów konduktywności próbek nanokompozytu  $Cu_x(SiO_2)_{(100-x)}$  obliczono energie aktywacji konduktywności. Dla kilku znajdujących się w pobliżu progu perkolacji opracowano wykres zależności  $\Delta E$  od zawartości fazy metalicznej, który przedstawiono na rysunku 4.5. Na wykresie widać, że wraz ze wzrostem zawartości fazy metalicznej energia aktywacji maleje. Jest to spowodowane faktem, że elektrony potrzebują co raz mniej energii, aby przemieścić się z jednej cząstki miedzi do drugiej – im więcej fazy metalicznej, tym te nanocząstki są rozmieszczone bliżej siebie. Przy pewnej wartości  $x = x_c$  tworzą się dobrze przewodzące ścieżki – nanocząstki stykają się jedna z drugą tworząc dobry kontakt elektryczny, więc w czasie przewodzenia energia jest oddawana z układu. Dlatego,  $\Delta E$  przyjmuje ujemny znak. Opierając się na tym, można stwierdzić, że wartość progu perkolacji jest na poziomie  $x_c \approx (67,9 \pm 1,2)$  at.% [45, 47, 50].



Rys. 4.5. Wykres zależności energii aktywacji elektronów  $\Delta E$  od zawartości fazy metalicznej  $x$  nanokompozytów  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  bezpośrednio po wytworzeniu

W celu analizy mechanizmu transportu ładunków w nanokompozytach ziarnistych typu  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  poniżej progu perkolacji przedstawiono wyniki pomiarów próbki nanokompozytu o zawartości fazy metalicznej  $x = 27,27 \text{ at.}\%$ .

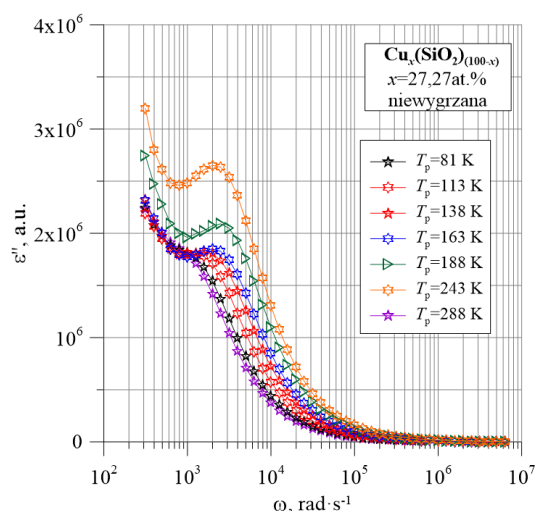
Na rysunku 4.6 przedstawiono wybrane zależności temperaturowo-częstotliwościowe konduktywności uzyskane dla nowo wytworzonej próbki nanokompozytu  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 27,27 \text{ at.}\%$  oraz poddanej wygrzewaniu w temperaturze  $T_a = 398 \text{ K}$ . W obu przypadkach wzrost częstotliwości powoduje początkowy wzrost konduktywności, a następnie prawie jej ustabilizowanie. Wygrzewanie w tak niskiej temperaturze nie zmieniło praktycznie wartości konduktywności. Model skokowej wymiany ładunków dla prądu stałego i przemiennego zaproponowany w pracach [51, 52] i rozwinięty w [53, 54] zastosowano do analizy poniższych zależności.



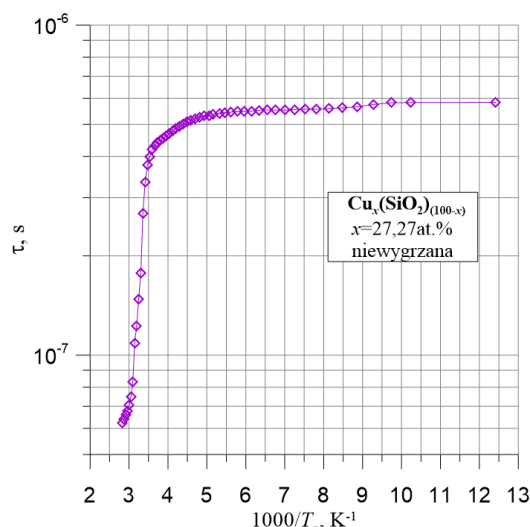
Rys. 4.6. Temperaturowo-częstotliwościowe zależności konduktywności  $\sigma(f, T_p)$  nanokompozytu  $\text{Cu}_{27,27}(\text{SiO}_2)_{72,73}$  dla kilku wybranych temperatur pomiarowych a) przed wygrzewaniem [55] i b) wygrzanej w  $T_a = 398 \text{ K}$

Zgodnie z modelem, skokowa wymiana ładunków zachodzi między nanocząstkami fazy metalicznej osadzonymi w matrycy. Przeskok elektronu z jednej neutralnej cząstki na drugą powoduje powstanie dipola (dodatkowa polaryzacja materiału). W miarę upływu czasu życia

dipola  $\tau$  następuje kolejny przeskok elektronu w kierunku przeciwnym do pola elektrycznego (prąd stały). Takie przeskoki występują z raczej niskim prawdopodobieństwem  $p$ . Po upływie czasu  $\tau$  pozostałe elektrony pod wpływem dipolowego lokalnego pola elektrycznego powracają do cząstek, skąd zaczęły swój ruch. Powoduje to przepływ prądu o wysokiej częstotliwości i zanik dipoli.



Rys. 4.7. Zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej  $\epsilon''$  od częstości kołowej  $\omega$  nanokompozytu  $\text{Cu}_{27,27}(\text{SiO}_2)_{72,73}$  dla kilku wybranych temperatur pomiarowych [55]



Rys. 4.8. Wykres Arrheniusa czasu życia dipoli  $\tau(1000/T_p)$  nanokompozytu  $\text{Cu}_{27,27}(\text{SiO}_2)_{72,73}$  bezpośrednio po wytworzeniu [55]

Określając położenie maksimum na charakterystyce  $\epsilon''(\omega)$ , która jest pokazana na rysunku 4.7, można wyznaczyć wartości czasu życia dipola  $\tau$  (czas relaksacji dielektrycznej). Na rysunku 4.8 przedstawiono zależność Arrheniusa czasu życia dipola  $\tau$ . W obszarze niskiej temperatury występuje słaba zależność temperaturowa czasu, co odpowiada niskiej wartości energii aktywacji  $\Delta E_{1\tau} \approx 0,0003$  eV.

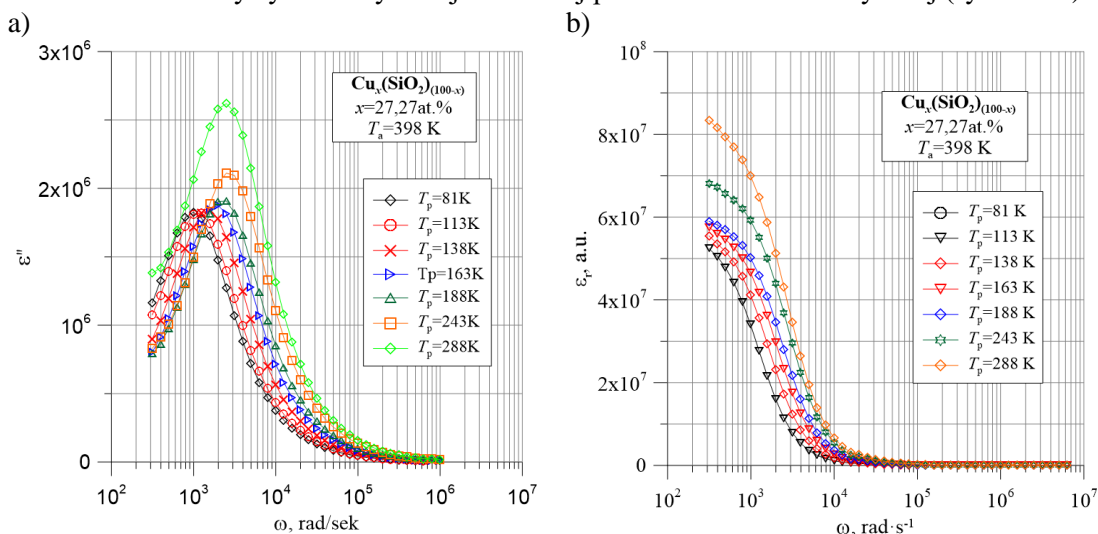
Elektrony przechodzące przez barierę dielektryczną z jednej metalicznej nanocząstki do drugiej zaczynają skok z najwyższego obsadzonego poziomu na najniższy nieobsadzony poziom. Te poziomy są zbliżone do poziomu Fermiego. Nanocząstki fazy metalicznej mają kształt zbliżony do kulistego, a ich średnie wymiary wynoszą ok. 6 nm. Taka cząstka zawiera około 10 000 atomów i tyle samo poziomów znajduje się w paśmie przewodnictwa. Ponieważ szerokość pasma przewodzenia metali wynosi kilka eV, odległość między poziomami powinna wynosić kilka dziesięciotysięcznych elektronowoltów, co jest zgodne z wartością energii aktywacji  $\Delta E_{1\tau} \approx 0,0003$  eV otrzymaną z wykresu Arrheniusa.

W obszarze wyższych temperatur pomiarowych energia aktywacji jest wielokrotnie wyższa i wynosi  $\Delta E_{2\tau} \approx 0,336$  eV. Jest to związane z faktem, że w badanym nanokompozycie występują dwa rodzaje nanocząstek. Pierwsze z nich to cząstki czystej fazy metalicznej. Ze względu na to, że w paśmie przewodzenia metalu występują zarówno elektrony (poniżej poziomu Fermiego), jak i stany nieobsadzone (powyżej tego poziomu), tunelowanie między takimi nanocząstkami odbywa się przy niskiej energii aktywacji. Cząstki drugiego typu są pokryte warstwą tlenku, która tworzy barierę o wysokim potencjale. Skaczący elektron musi pokonać barierę potencjału, dlatego przeskakiwanie z nieutlenionych cząstek na utlenione, jak również z utlenionych na utlenione lub nieutlenione wymaga dużej energii aktywacji.

Identyczną analizę przeprowadzono dla nanokompozytu  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 27,27$  at.% wygrzanej w temperaturze  $T_p = 398$  K. Jak można zauważyć porównując urojoną składową przenikalności przed (rys. 4.7) i po wygrzewaniu (rys. 4.9a) to ich

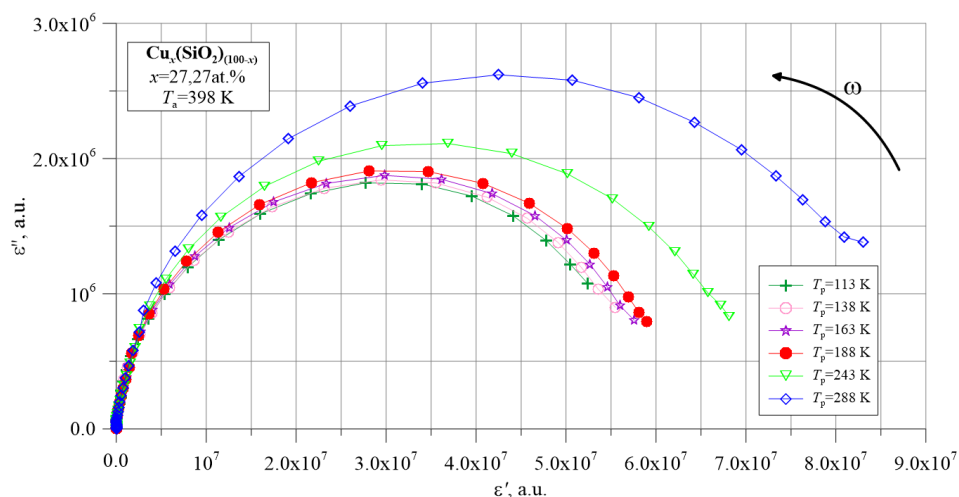


maksima występują na praktycznie tych samych częstotliwościach, więc i czasy relaksacji dipoli są bardzo zbliżone. Dla próbki wygrzanej zachodzi jedna zauważalna różnica – maksima te są bardzo wyraźne i charakterystyczne dla relaksacji dipolowej [56–58]. W związku z tym, opracowano charakterystyki rzeczywistej składowej przenikalności dielektrycznej (rys. 4.14b).



Rys. 4.9. Zależność urojonej  $\varepsilon''$  a) oraz rzeczywistej  $\varepsilon_r$  b) składowej przenikalności dielektrycznej od częstości kołowej  $\omega$  w nanokompozytu  $\text{Cu}_{27.27}(\text{SiO}_2)_{72.73}$  po wygrzewaniu dla kilku wybranych temperatur pomiarowych

Analizując oba wykresy z rysunku 4.9 i mając na uwadze model relaksacji dipolowej Cole-Cole można zauważyć, że maksimum charakterystyki  $\varepsilon''(\omega)$  występuje dla tej samej częstości pomiarowej, jak punkt przegięcia charakterystyki  $\varepsilon_r(\omega)$ . Na tej podstawie wykonano wykres zależności  $\varepsilon''(\varepsilon_r)$ , czyli tzw. wykres Cole-Cole dla kilku temperatur pomiarowych (rys. 4.10). Zauważyć można, że kształt tej charakterystyki jest łukiem. Oznacza to, że w materiale występuje rozkład czasów relaksacji dookoła wartości oczekiwanej, wyznaczonej na rysunku 4.8. Wyniki, przedstawione na rysunku 4.10 świadczą o tym, że w materiale występuje relaksacja dipolowa [59]. Jest to kolejny dowód słuszności opisu przenoszenia ładunków w nanokompozytach ziarnistych o budowie  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  za pomocą modelu skokowego przenoszenia ładunków.

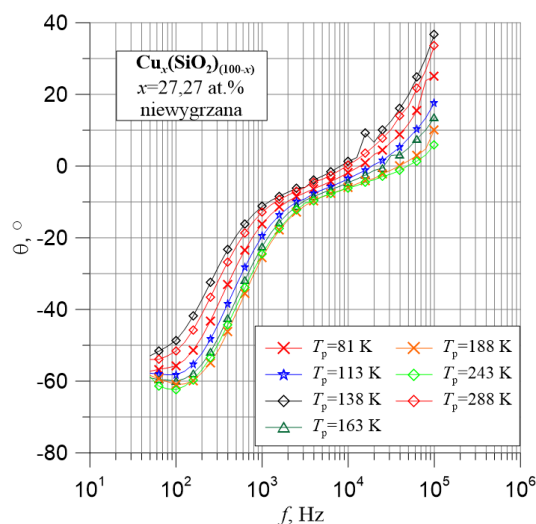


Rys. 4.10. Wykres zależności  $\varepsilon''(\varepsilon_r)$ , czyli tzw. wykres Cole-Cole nanokompozytu  $\text{Cu}_{27.27}(\text{SiO}_2)_{72.73}$  po wygrzewaniu w temperaturze  $T_a = 398 \text{ K}$  dla kilku temperatur pomiarowych

### 4.3. Właściwości typu indukcyjnego nanokompozytów $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$

Jednym z efektów, występującym w nanokompozytach metal-dielektryk, jest tzw. ujemna pojemność. Efekt ten jest związany z przewyższającym udziałem indukcyjnym nad pojemnościowym w admitancji. Zjawisko to zaobserwowano w niejednorodnych strukturach półprzewodnikowych [60–62] oraz nanokompozytach ziarnistych z nanocząstkami CoFeZr w matrycach  $\text{Al}_2\text{O}_3$  lub PZT [63, 64]. W pracach [28, 29, 63, 65] obecność ujemnej pojemności w warstwach  $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$  przypisywano niejednorodnemu rozkładowi dróg elektronowych ze względu na mechanizm transportu nośników poniżej progu perkolacji  $x_c$ . Spowodowało to powstanie cewek prądowych w badanych próbkach, wnoszących wkład indukcyjny do admitancji. Takie zachowanie umożliwiło rozważenie nanokompozytu jako układu nanocewek osadzonych w matrycy dielektrycznej. Największy wkład indukcyjny do admitancji zaobserwowano w przypadku nanokompozytów  $(\text{CoFeZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{(100-x)}$  i  $(\text{CoFeZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$  wygrzanych w atmosferze zawierającej tlen tworząc strukturę „metaliczny rdzeń – powłoka tlenkowa”. W takim przypadku znaczny efekt „ujemnej pojemności” (inaczej nazywanej bezuzwojeniową indukcyjnością) można przypisać przeskakiwaniu elektronów w słabym polu elektrycznym prądu przemiennego między nanocząstkami na bazie CoFeZr [64, 66, 67].

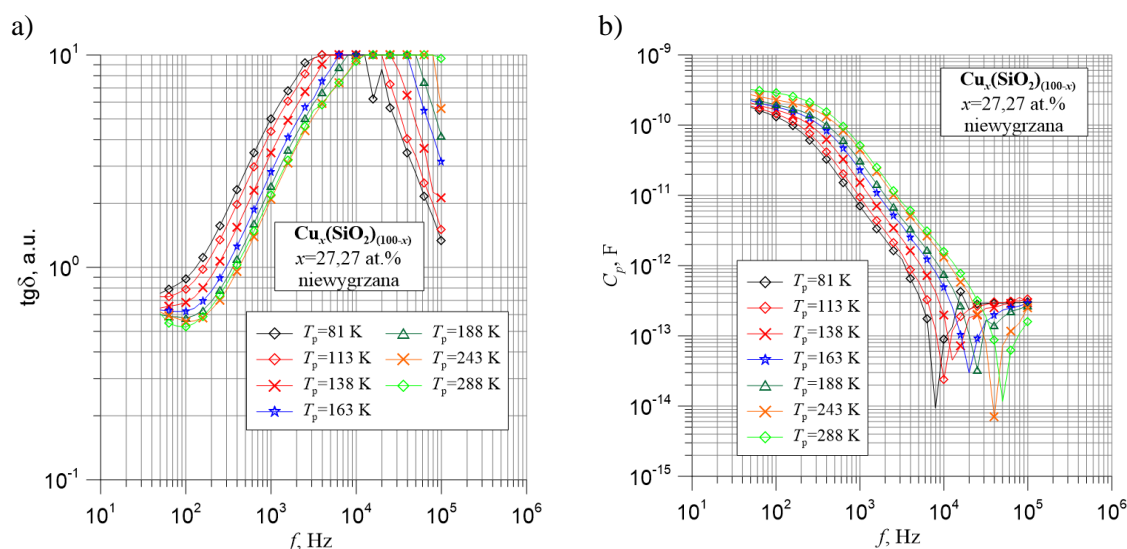
Na rysunku 4.11 przedstawiono zależność kąta przesunięcia fazowego  $\theta$  w funkcji częstotliwości próbki nanokompozytu  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 27,27$  at.% dla kilku wybranych temperatur pomiarowych. W obszarze niskich częstotliwości widoczne są ujemne wartości kąta przesunięcia fazowego ( $\theta < 0^\circ$ ). Rosnąca częstotliwość powoduje, że wartość kąta przesunięcia fazowego stopniowo zbliża się do zera. Przy określonej częstotliwości oznaczonej jako  $f_R$ , zależnej od temperatury pomiarowej, wartość kąta przesunięcia fazowego osiąga zero. Dalszy wzrost częstotliwości prowadzi do przejścia kąta przesunięcia fazowego w obszar wartości dodatnich ( $\theta > 0^\circ$ ). To przesunięcie fazowe w funkcji częstotliwości przypomina zależność charakterystyczną dla konwencjonalnego obwodu szeregowego RLC złożonego z elementów dyskretnych: rezystora  $R$ , kondensatora  $C$  i cewki  $L$ . W obwodzie tym występuje zjawisko rezonansu napięć przy częstotliwości rezonansowej  $f_R$  [64, 67]. Oznacza to, że przy wartościach częstotliwości przekraczających częstotliwość rezonansową ( $f > f_R$ ) w badanym nanokompozycie występuje zmiennoprądowe przewodnictwo typu indukcyjnego. W badanej warstwie nanokompozytu  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  nie ma zwojów charakterystycznych dla cewki, a zjawisko indukcyjności jest wytwarzane przez skokowy mechanizm przewodzenia prądu [1]. W związku z tym, można mówić o zjawisku bezuzwojeniowej indukcyjności.



Rys.4.11. Temperaturowo-częstotliwościowa zależność kąta przesunięcia fazowego  $\theta(f, T_p)$  nanokompozytu  $\text{Cu}_{27,27}(\text{SiO}_2)_{72,73}$  dla kilku wybranych temperatur pomiarowych [55]



Wystąpieniu rezonansu napięć towarzyszą omówione poniżej zjawiska. Po pierwsze, przy częstotliwościach zbliżonych do  $f_R$  zachodzi kompensacja napięcia na pojemności  $U_C$  (kąąt przesunięcia fazowego  $\theta_C = -90^\circ$  w stosunku do napięcia wzbudzenia) i na indukcyjności  $U_L$  (kąąt przesunięcia fazowego  $\theta_L = +90^\circ$  w stosunku do napięcia wzbudzenia). W ten sposób urojona część napięcia maleje i przy częstotliwości  $f_R$  spada do zera. Przedstawiono to na rysunku 4.12a, gdzie widoczne są wartości tangensa kąta strat  $\text{tg}\delta$  w funkcji temperatury i częstotliwości. Przy częstotliwościach zbliżonych do  $f_R$  wartość  $\text{tg}\delta > 10$ , co oznacza, że wartości urojonej składowej napięcia są pomijalne. W obwodach  $RLC$  występuje rzeczywista składowa napięcia  $U_R$  i jej dwie części urojone – pojemnościowa ( $U_C$ ) i indukcyjna ( $U_L$ ). Mierniki impedancji  $RLC$  jednoznacznie określają rzeczywistą składową napięcia i związaną z nią rezystancję obwodu  $R$ , natomiast na pomiary składowej pojemnościowej  $U_C$  wpływa występująca jednocześnie składowa indukcyjna  $U_L$ . Oznacza to, że miernik impedancji może mierzyć wartość pojemności obwodu szeregowego  $RLC$  tylko przy niskich częstotliwościach pomiarowych, tj. daleko od częstotliwości rezonansowej ( $f \ll f_R$ ), gdzie przesunięcie fazowe dąży do  $-90^\circ$ .



Rys. 4.12. Temperaturowo-częstotliwościowa zależność a) tangensa kąta strat  $\text{tg}\delta(f, T_p)$  i b) pojemności  $C_p(f, T_p)$  nanokompozytu  $\text{Cu}_{27.27}(\text{SiO}_2)_{72.73}$  dla kilku wybranych temperatur pomiarowych [55]

Na rysunku 4.12b przedstawiono wybrane temperaturowo-częstotliwościowe zależności pojemności  $C_p$  zmierzone dla nowo wytworzonej próbki nanokompozytu  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  o zawartości fazy metalicznej  $x = 27,27$  at.%. W obszarze niskich częstotliwości ( $f < 10^2$  Hz) wartość pojemności jest prawie stała. Dalszy wzrost częstotliwości powoduje gwałtowny spadek pojemności, aż do osiągnięcia ostrego lokalnego minimum, którego częstotliwość zależy od temperatury pomiarowej. Analiza porównawcza wykresów kąta przesunięcia fazowego (rys. 4.11) i pojemności (rys. 4.12b) wskazuje, że minimum lokalne na charakterystyce  $C_p(f)$  występuje przy tej samej częstotliwości, co przejście kąta przesunięcia fazowego przez wartość zero. Następuje to przy częstotliwości rezonansowej  $f_R$ , gdzie kompensowane są urojone składowe napięcia, tj. napięcia pojemnościowego  $U_C$  i napięcia indukcyjnego  $U_L$ . Przy dalszym wzroście częstotliwości składowa indukcyjna rośnie w stosunku do pojemnościowej i przesunięcie fazowe wchodzi w obszar wartości dodatnich.

W szeregu publikacji przedstawiono wyniki badań nanokompozytów zawierających nanocząstki fazy metalicznej w postaci stopu ferromagnetycznego  $\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10}$ , osadzonych w matrycach dielektrycznych, takich jak  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [68],  $\text{CaF}_2$  [66, 69, 70] oraz ferroelektrycznych PZT [1, 67]. W tych nanokompozytach, podobnie jak w przypadku omawianego w tej rozprawie nanokompozytu  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$ , w obszarze niskich częstotliwości występują ujemne wartości

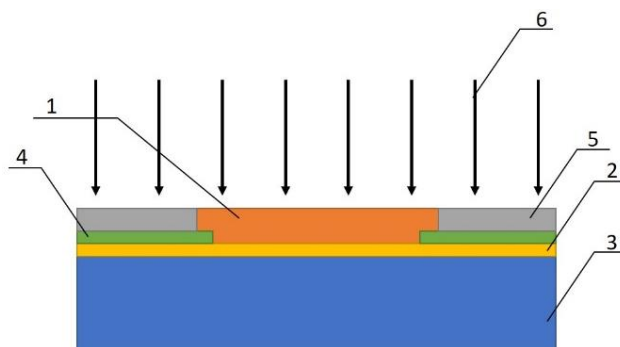
kąta przesunięcia fazowego. Wzrost częstotliwości prowadzi do wystąpienia zjawiska rezonansu napięciowego, po którym następuje przejście w obszar wartości dodatnich, tj. wystąpienie zjawiska bezuzwojeniowej indukcyjności. Do tej pory uważano, że na występowanie bezuzwojeniowej indukcyjności w tych materiałach ma wpływ ferromagnetyzm nanocząstek. Badania nanokompozytu  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  wykazały, że wspomniane zjawisko występuje również w materiałach niezawierających żadnego stopu ferromagnetycznego. Oznacza to, że omawiane w tym rozdziale zjawiska zachodzące w nanokompozycie  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$ , są związane jedynie ze skokowym mechanizmem przenoszenia ładunków pomiędzy nanocząstkami fazy metalicznej.

Występowanie opisanych wyżej zjawisk jest związane ze skokowym mechanizmem przenoszenia ładunku. Dokładniej rzecz ujmując ma to związek z rozmieszczeniem nanocząstek fazy metalicznej w matrycy dielektryka oraz występowaniem powłoki tlenkowej na ich powierzchni. W przypadku  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$ , powłokę tlenkową tworzy  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Ze względu na duże powinowactwo miedzi w stosunku do tlenu, nie było konieczne wygrzewanie nanokompozytu w wysokich temperaturach aby powstały powłoki tlenkowe, czyli struktury typu rdzeń-powłoka. Proces ten mógł zajść w czasie rozpylania jonowego. Przyczyną opisanej zmiany charakteru materiału, z pojemnościowego na indukcyjny, może być fakt, że przeskok elektronów odbywa się z powłoki cząstki pierwszej przez matrycę dielektryczną na powłokę cząsteczki drugiej i dopiero do rdzenia cząstki, co powoduje powstawanie dipolu oraz polaryzację nanokompozytu. W podobny sposób odbywa się powrót elektronu, powodujący zanik dipola oraz przepływ prądu zmiennego.

### 4.3. Nowy sposób wytwarzania bezuzwojeniowej indukcyjności

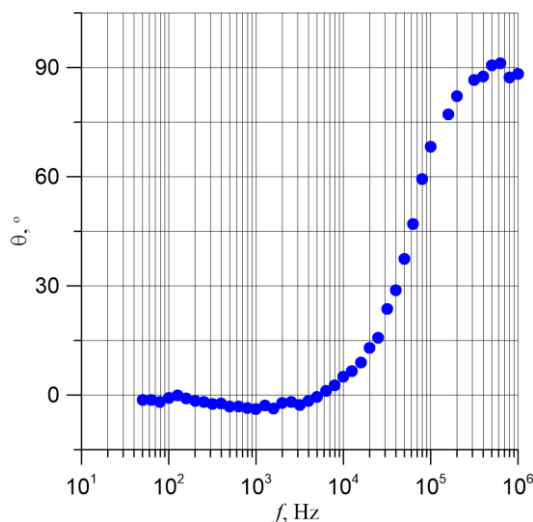
Na podstawie przeprowadzonych badań właściwości indukcyjnych nanokompozytów  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  oraz wniosków wyciągniętych na ich podstawie uzyskano patent [71]. Przedmiotem opatentowanego wynalazku jest sposób wytwarzania bezuzwojeniowej indukcyjności do zastosowań w układach mikroelektronicznych. Podstawą była próbka nanokompozytu  $\text{Cu}_{35,63}(\text{SiO}_2)_{64,37}$  wykazująca dodatnie wartości kąta przesunięcia fazowego.

Wynalazek umożliwia produkcję bezuzwojeniowej indukcyjności o indukcji na poziomie  $20 \mu\text{H}/\mu\text{m}^3$ . Pozwala to zmniejszyć powierzchnię struktury półprzewodnikowej zwiększając stopień integracji. Korzystnym aspektem wynalazku jest to, że nie jest konieczny proces wygrzewania. Sposób wytwarzania bezuzwojeniowej indukcyjności według wynalazku został opisany na rysunku 4.13. Pokazano przekrój poprzeczny podłoża krzemowego z naniesionym obszarem bezuzwojeniowej indukcyjności. Na rysunku 4.14 przedstawiono zależność kąta przesunięcia fazowego w funkcji częstotliwości dla wytworzonej bezuzwojeniowej indukcyjności. Przy częstotliwościach powyżej 500 kHz występuje kąt przesunięcia fazowego o wartości  $+90^\circ$  charakterystyczny dla indukcyjności.



Rys. 4.13. Sposób wytwarzania bezuzwojeniowej indukcyjności: 1 – napyłona warstwa nanokompozytu  $\text{Cu}_{35,63}(\text{SiO}_2)_{64,37}$ , 2 – warstwa izolacyjna z dwutlenku lub azotku krzemu, 3 – podłoże krzemowe, 4 – metalizacja, 5 – maska do fotolitografii, 6 – strumień napylnych atomów

Podłoże krzemowe (3) o rezystywności  $10 \Omega \cdot \text{cm}$  pokryto warstwą izolacyjną z dwutlenku krzemu o grubości  $0,5 \mu\text{m}$  (2). Następnie przeprowadzono proces rozpylania jonowego (6) w atmosferze argonu o ciśnieniu  $4 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  nanosząc nanokompozyt  $\text{Cu}_{35,63}(\text{SiO}_2)_{63,37}$  przez otwór w masce do fotolitografii (5) uzyskując grubość  $1 \mu\text{m}$ . Tak dobrane parametry nanoszenia pozwalają na wytworzenie obszaru o bezuzwojeniowej indukcyjności ( $I$ ) o rezystywności  $10^9 \Omega \cdot \text{m}$  w zakresie częstotliwości powyżej  $500 \text{ kHz}$ .

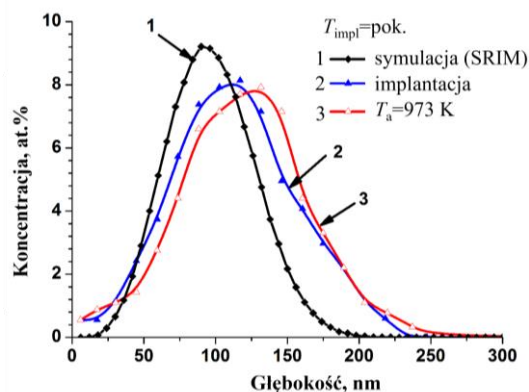


Rys. 4.14. Częstotliwościowa zależność kąta przesunięcia fazowego nanokompozytu  $\text{Cu}_{35,63}(\text{SiO}_2)_{63,37}$

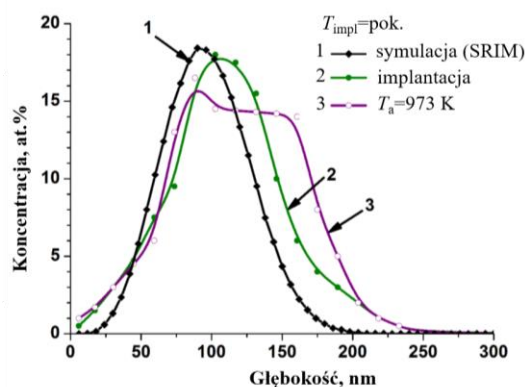
## 5. Właściwości nanokompozytów Zn-SiO<sub>2</sub> oraz InSb-SiO<sub>2</sub>

### 5.1 Struktura nanokompozytów Zn-SiO<sub>2</sub> oraz InSb-SiO<sub>2</sub>

Na rysunkach 5.1 oraz 5.2 przedstawiono symulowane i eksperymentalne profile stężenia Zn w SiO<sub>2</sub> dla serii pierwszej (implantacja dawką  $D_{\text{impl}}=5 \cdot 10^{16} \text{ jon/cm}^2$ , o energii  $E_{\text{impl}}=130 \text{ keV}$ ) oraz drugiej (implantacja dawką  $1 \cdot 10^{17} \text{ jon/cm}^2$ , o energii  $E_{\text{impl}}=130 \text{ keV}$ ) próbek implantowanych w temperaturze pokojowej. Symulacja komputerowa w obu przypadkach dała Gaussowski profil stężenia Zn, zaś maksymalne stężenie dla serii pierwszej wynosi około 9 at.% na głębokości ok. 100 nm. Dla serii drugiej około 19 at.% na głębokości również ok. 100 nm. W tym przypadku, kształty eksperymentalnego profilu rozkładu cynku w warstwie SiO<sub>2</sub> i profil symulowany są podobne. Widoczne jest przesunięcie maksimum profili eksperymentalnych w głąb warstwy tlenku. Wygrzewanie próbek zaimplantowanych dawką  $D_{\text{impl}}=5 \cdot 10^{16} \text{ jon/cm}^2$  powoduje nieznaczną redystrybucję atomów cynku w zakresie maksimum zaimplantowanych jonów. Wygrzewanie próbek implantowanych wyższą dawką jonów ( $D_{\text{impl}}=1 \cdot 10^{17} \text{ jon/cm}^2$ ) powoduje wyraźne zmiany w kształcie profili stężeń. Widoczny jest "ogon" dyfuzji w głąb próbki jak również pojawia się płaski obszar przebiegu krzywej (tzw. pletau) ukształtowany w obszarze maksymalnego stężenia cynku.

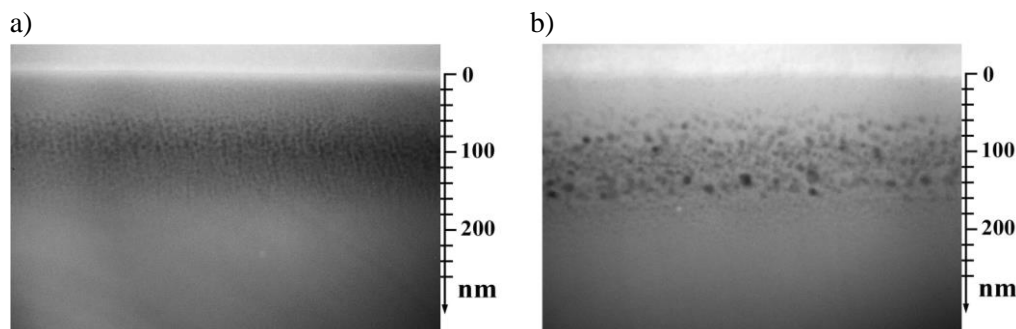


Rys. 5.1. Symulowane i eksperymentalne profile rozkładu Zn w podłożu SiO<sub>2</sub> po implantacji ( $D_{impl}=130\text{ keV}$ ,  $E_{impl}=5\cdot 10^{16}\text{ jon/cm}^2$ ) i wygrzewaniu ( $T_a=973\text{ K}$ ,  $t=60\text{ min}$ )

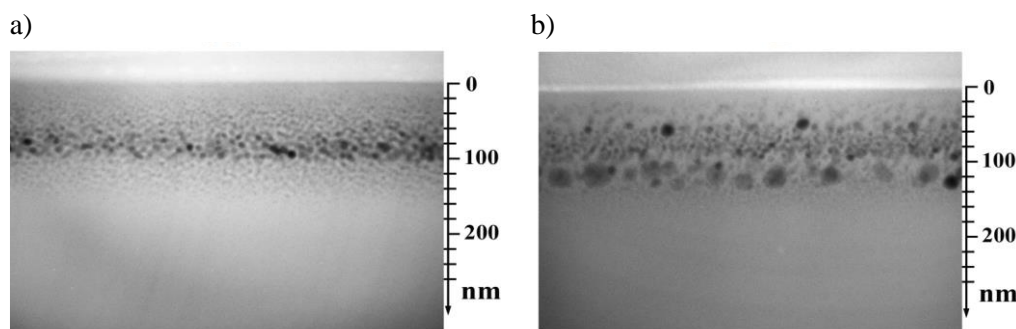


Rys. 5.2. Symulowane i eksperymentalne profile rozkładu Zn w podłożu SiO<sub>2</sub> po implantacji ( $E_{impl}=130\text{ keV}$ ,  $D_{impl}=1\cdot 10^{17}\text{ jon/cm}^2$ ) i wygrzewaniu ( $T_a=973\text{ K}$ ,  $t=60\text{ min}$ ) [72]

Na rysunku 5.3 i 5.4 przedstawiono obrazy TEM w przekroju poprzecznym warstw Zn-SiO<sub>2</sub> serii pierwszej oraz drugiej bezpośrednio po procesie implantacji, a także po wygrzewaniu. Należy zauważyć, że w przypadku implantacji w temperaturze pokojowej rozszerzona warstwa wyraźnych klastrów Zn tworzy się tuż po procesie implantacji. W tym przypadku obserwuje się rozkład gradientu wielkości klastrów w zakresie rzutowanym. W regionie zasięgu rzutowanego zlokalizowane są największe klastry o wielkości 3–6 nm. Mniejsze klastry (wielkości 1–3 nm) są obserwowane bliżej powierzchni oraz w głębszych obszarach SiO<sub>2</sub>. Po wygrzewaniu próbek serii drugiej widać cienki obszar SiO<sub>2</sub> o zmniejszonym stężeniu klastrów Zn oraz widoczny jest region z dużymi kryształitami Zn o wielkości 12–18 nm na głębokości 100 oraz 110 nm.

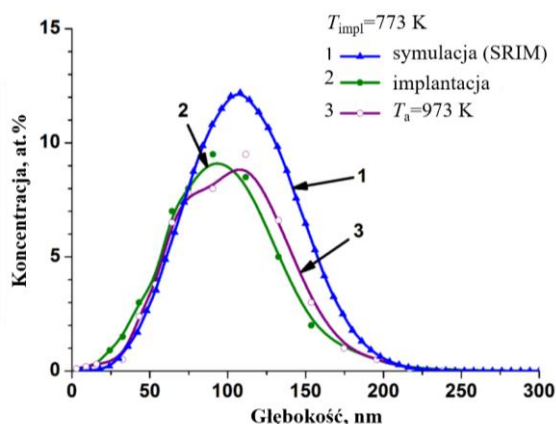


Rys. 5.3. Obrazy TEM przekroju struktury Zn-SiO<sub>2</sub> serii pierwszej bezpośrednio po implantacji (a) ( $E_{impl}=130\text{ keV}$ ,  $D_{impl}=5\cdot 10^{16}\text{ jon/cm}^2$ ) i po wygrzewaniu w  $T_a=973\text{ K}$  przez  $t=60\text{ min}$  (b)



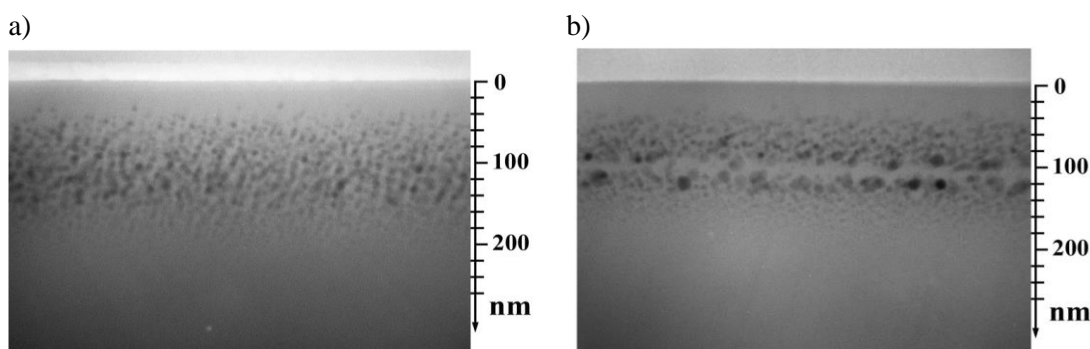
Rys. 5.4. Obrazy TEM przekroju struktury Zn-SiO<sub>2</sub> serii drugiej bezpośrednio po implantacji (a) ( $E_{impl}=130\text{ keV}$ ,  $D_{impl}=1\cdot 10^{17}\text{ jon/cm}^2$ ) i po wygrzewaniu w  $T_a=973\text{ K}$  przez  $t=60\text{ min}$  (b) [72]

Na rysunku 5.5 pokazano profile stężeń Zn w SiO<sub>2</sub> dla tzw. „gorących” warunków implantacji, czyli dla procesu prowadzonego w temperaturze  $T_{impl}=773$  K. Jest to seria trzecia badanych próbek. Implantacja w „gorących” warunkach prowadzi do zmniejszenia maksymalnego stężenia cynku o prawie 1/3 w porównaniu z danymi symulacji komputerowej. Wyrzwanie ( $T_a=973$  K,  $t=60$  min) powoduje nieznaczny dyfuzję klastrow Zn w głąb próbki.



Rys. 5.5. Symulowane i eksperymentalne profile rozkładu Zn w podłożu SiO<sub>2</sub> po implantacji ( $E_{impl}=150$  keV,  $D_{impl}=7,5 \cdot 10^{16}$  jon/cm<sup>2</sup>,  $T_{impl}=773$  K) i wygrzewaniu ( $T_a=973$  K,  $t=60$  min)

Zgodnie z rysunkiem 5.6, przeprowadzenie implantacji w temperaturze  $T_{impl}=773$  K prowadzi do tworzenia małych klastrow na bazie cynku od razu po przeprowadzeniu procesu. Kształt tworzonych klastrow (zaokrąglony, fasetowany) pozwala zakładać ich krystaliczną strukturę. Wymiary tych klastrow można oszacować w zakresie kilku nanometrów, największe z nich nie przekraczają średnicy 5–6 nm. Lokalizacja położenia skupisk Zn w warstwie SiO<sub>2</sub> jest zgodna z eksperymentalnymi profilami stężeń Zn określonymi na podstawie widm RBS. Wyrzwanie warstw Zn-SiO<sub>2</sub> serii trzeciej powoduje wzrost wielkości klastrow metalicznych, a także redystrybucję zaimplantowanych jonów w implantowanym dielektryku. Grubość warstwy zawierającej wydzielienia nie wzrasta. Należy zwrócić uwagę na obszar bez jakichkolwiek skupisk na głębokości 100–110 nm. Region ten otoczony jest największymi klastrami cynku, których średnica osiąga 10–12 nm. Brak występowania jakichkolwiek klastrow w strefie przypowierzchniowej warstw Zn-SiO<sub>2</sub> świadczy o niewielkiej dyfuzji atomów cynku w kierunku powierzchni podczas wygrzewania w temperaturach do 973 K.

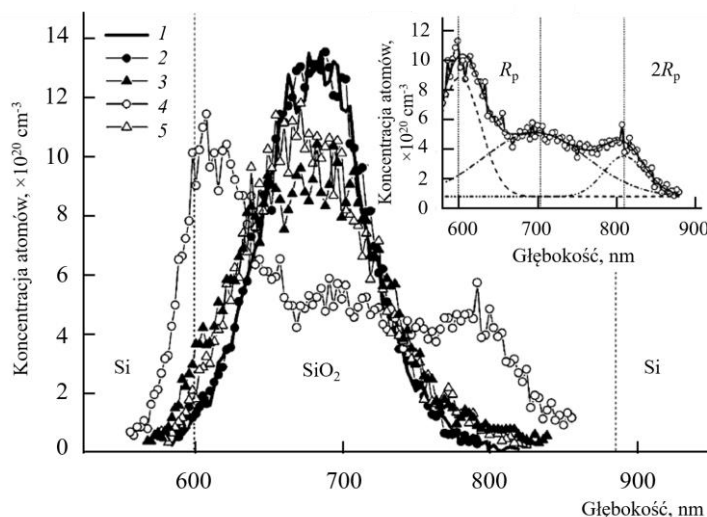


Rys. 5.6. Obrazy TEM przekroju struktury Zn-SiO<sub>2</sub> serii trzeciej bezpośrednio po implantacji (a) ( $E_{impl}=150$  keV,  $D_{impl}=7,5 \cdot 10^{16}$  jon/cm<sup>2</sup>,  $T_{impl}=773$  K) i po wygrzewaniu w  $T_a=973$  K przez  $t=60$  min (b)

Na rysunku 5.7 przedstawiono profile rozkładów atomów In i Sb zaimplantowanych w SiO<sub>2</sub>. Rozkłady obliczono z odpowiednich losowych widm RBS. Na rysunku 5.7 można zobaczyć, że w rzeczywistości nie zachodzi żadna zauważalna redystrybucja zaimplantowanych atomów

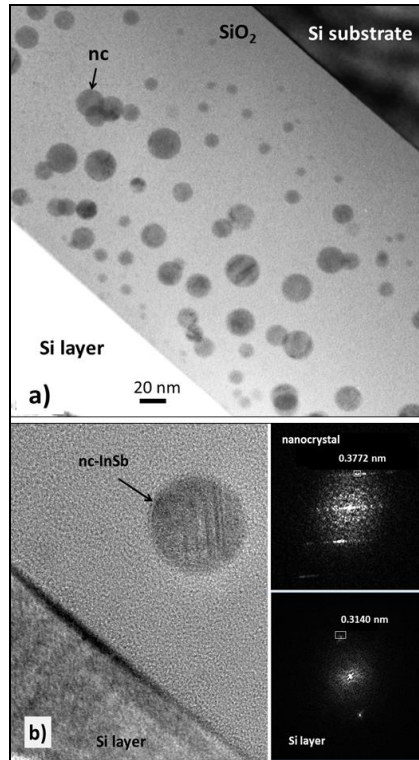


w warstwie SiO<sub>2</sub> po wygrzewaniu do temperatury  $T_a=973$  K. Wzrost temperatury wygrzewania do 1023 K powoduje zmniejszenie stężenia w maksimum profilu o ok. 20–25% i ich redystrybucję z przesunięciem w kierunku górnej granicy faz Si/SiO<sub>2</sub>. Po wygrzaniu w 1073 K tworzy się trójmodalny profil stężenia, z pikami w zakresie rzutowanym, na interfejsie pomiędzy dołączoną warstwą Si a SiO<sub>2</sub> i na pośredniej głębokości warstwy SiO<sub>2</sub>. Wygrzewanie w  $T_a=1373$  K zatrzymuje dalszą penetrację zaimplantowanych atomów w głąb próbki. Profil zachowuje swój kształt podobny do Gaussa z niewielką asymetrią po stronie bliższej granicy faz Si/SiO<sub>2</sub> (rys. 5.7, krzywa 5).



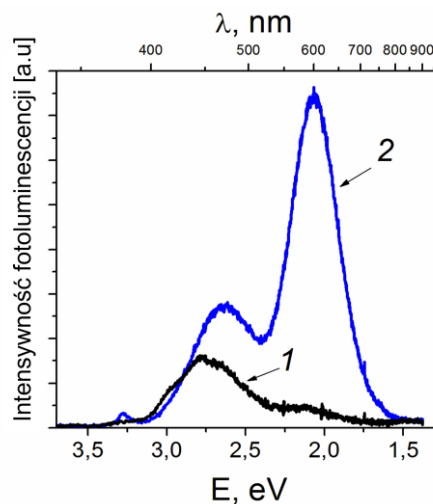
Rys. 5.7. Profile rozkładów głębokości atomów In i Sb w SiO<sub>2</sub> określone na podstawie widm RBS zarejestrowanych przed (1) i po wygrzewaniu (2–5) w temperaturach  $T_a$ : 873 K (2), 1073 K (3), 1173 K (4) i 1373 K (5). Wstawka przedstawia rozkład profilu uzyskanego po wygrzewaniu w 1173 K

Na rysunku 5.8a przedstawiono obraz TEM przekroju poprzecznego próbki Si/InSb-SiO<sub>2</sub>/Si wygrzanej w temperaturze 1273 K. Wyraźnie widać rozmieszczenie nanocząstek w warstwie SiO<sub>2</sub>. Nanocząstki mają kulisty kształt, a ich rozkład jest zbliżony do profili uzyskanych metodą RBS. Rozkład wielkości nanocząstek w funkcji głębokości nie jest jednolity. Największe nanocząstki o średnich średnicach około 20–25 nm znajdują się w pobliżu zakresu rzutowania jonów. W pobliżu granicy faz Si/SiO<sub>2</sub> i za obszarem projekcji jonów znajdują się nanocząstki o średnicach 5–10 nm. Taki układ można wytłumaczyć wyższym stężeniem atomów In i Sb oraz ich wzmocnioną dyfuzją do jądra nanokrystalicznego stymulowaną przez nadmiar defektów generowanych w górnej warstwie SiO<sub>2</sub> podczas implantacji jonów. Pojedynczą nanocząstkę w pobliżu interfejsu Si/SiO<sub>2</sub> uchwyconą w trybie wysokiej rozdzielczości TEM pokazano na rysunku 5.8b. Widma dyfrakcyjne otrzymane z transformacji Fouriera odpowiednich obszarów nanocząstki i górnej warstwy Si pokazano na rysunkach 5.8c oraz 5.8d. W transformacji Fouriera górnej warstwy Si widoczne są odbicia wzdłuż kierunku (111) krzemu. Widmo dyfrakcji nanocząstek ma również dobrze zdefiniowane krystaliczne piki. Szacowany parametr sieci krystalicznej w tym przypadku wynosi 0,3772 nm i jest równy parametrowi sieci krystalicznej związku InSb.



Rys. 5.8. Obraz TEM przekroju poprzecznego próbki SOI z warstwą SiO<sub>2</sub> zaimplantowaną jonami In<sup>+</sup> i Sb<sup>+</sup> po wygrzewaniu w T<sub>a</sub>=1273 K przez 30 minut (a), obraz HRTEM pojedynczej nanocząstki osadzonej w warstwie SiO<sub>2</sub> (b) oraz wzory dyfrakcyjne nanokryształu (c) i górnej warstwy Si (d) [73]

Rysunek 5.9 przedstawia widma fotoluminescencyjne zbadane w temperaturze pokojowej próbki nanokompozytu Zn-SiO<sub>2</sub>/Si po zaimplantowaniu i wygrzaniu w T<sub>a</sub>=1023 K przez t=120 min. Próbką bezpośrednio po implantacji wykazuje słabą widzialną emisję z maksimum w niebieskim zakresie widmowym (~2,8 eV). Wygrzewanie powoduje wzrost intensywności widma. Widmo wygrzanej próbki można rozłożyć za pomocą trzech pasm Gaussa. Dominujące pasmo emisji znajduje się przy 2,07 eV (600 nm) w obszarze pomarańczowym. Drugie intensywne niebieskie pasmo znajduje się przy 2,64 eV (470 nm), a trzecie słabe pasmo emisji zachodzi przy 3,28 eV (378 nm).



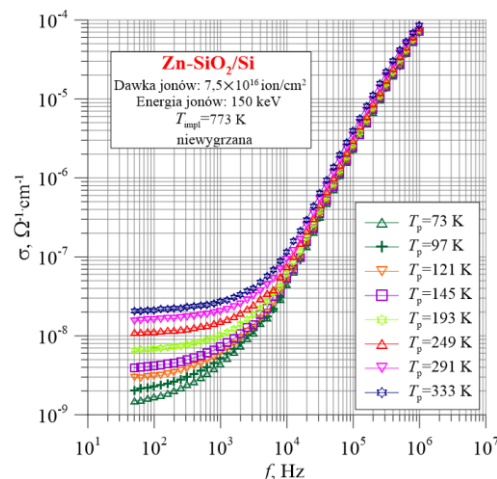
Rys. 5.9. Widma fotoluminescencyjne nanokompozytu Zn-SiO<sub>2</sub>/Si bezpośrednio po implantacji (1) oraz po wygrzewaniu w T<sub>a</sub>=1023 K w czasie t=120 min (2) [74]

Przypuszczano, że słabą emisję próbki po implantacji można przypisać rekombinacji radiacyjnej poprzez defekty w matrycy SiO<sub>2</sub> wprowadzone podczas implantacji (na przykład przez centra niedoboru tlenu związane z Zn) [75]. Wzrost intensywności widm spowodowany wygrzewaniem można wytłumaczyć powstawaniem fazy ZnO. Mianowicie, słabe pasmo UV można przypisać bliskiej krawędzi pasma emisji nanostruktur ZnO odpowiadającej rekombinacji wolnych ekscytonów [76, 77]. Słabe natężenie emisji bliskiej krawędzi pasma można wyjaśnić obecnością defektów w powstałych klastrach. Z drugiej strony, silna emisja w niebieskim i pomarańczowym zakresie spektralnym może być powiązana z emisją na głębokim poziomie wynikającą z natywnych defektów ZnO. Pasma niebieskie może powstać w wyniku przejścia elektronu z rozszerzonych stanów międzywęzłowego Zn do pasma walencyjnego [77]. Pomarańczowe pasmo można przypisać zaburzeniom powierzchniowym nanostruktur ZnO i lukom cynkowym i/lub tlenowi międzywęzłowemu w ZnO [76–78].

Właściwości optyczne nanokompozytów Zn-SiO<sub>2</sub>/Si mogą być zastosowane w elementach optoelektroniki. Ich opracowanie wymaga jednak prowadzenia dalszych badań, w które muszą być zaangażowane konstruktorzy oraz producenci elementów optoelektronicznych.

## 5.2. Zmiennoprądowe właściwości elektryczne nanokompozytów Zn-SiO<sub>2</sub> oraz InSb-SiO<sub>2</sub>

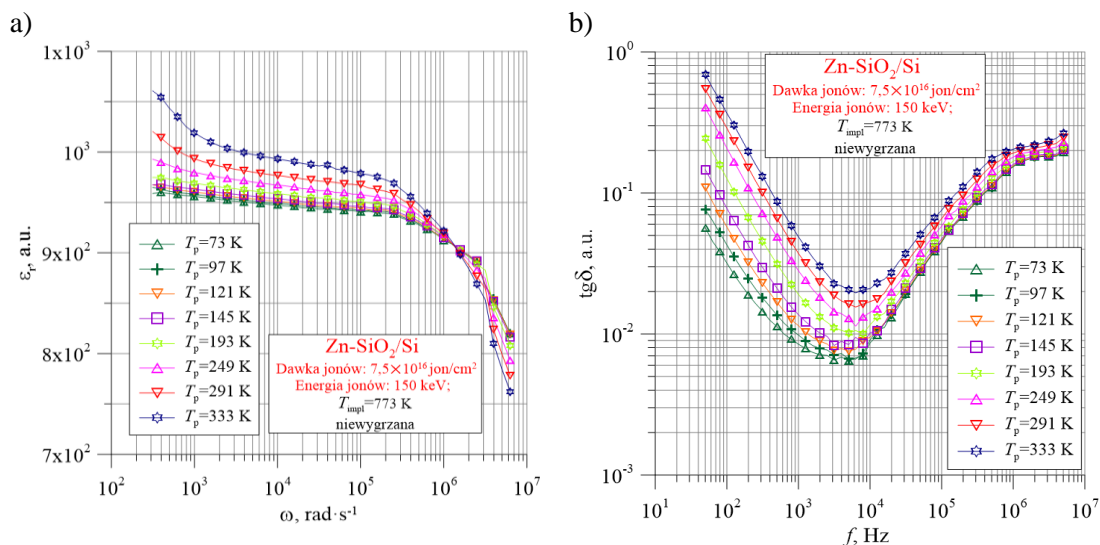
Na rysunku 5.10 przedstawiono temperaturowo-częstotliwościową zależność konduktywności nanokompozytu Zn-SiO<sub>2</sub> bezpośrednio po otrzymaniu w temperaturze implantacji  $T_{impl}=773$  K, dawką jonów Zn o wartości  $D_{impl}=7,5 \cdot 10^{16}$  jon/cm<sup>2</sup> oraz energii  $E_{impl}=150$  keV. W zakresie niższych częstotliwości widać słabą zależność konduktywności odpowiadającą przewodnictwu stałoprądowemu  $\sigma_{dc}$ . W tym zakresie częstotliwości zachodzi silna zależność temperaturowa charakterystyczna dla przewodnictwa dielektrycznego. Z dalszym wzrostem częstotliwości konduktywność znacznie rośnie (do 4 rzędów wielkości) i wykazuje słabą zależność temperaturową. Takie zachowanie konduktywności pod wpływem zmian częstotliwości może wskazywać na skokowy mechanizm przenoszenia ładunków w badanym materiale [1, 34, 35, 79]. Wzrost przewodnictwa prądu przemiennego z częstotliwością wynika z relaksacji poruszających się elektronów. Wraz ze wzrostem częstotliwości nośniki ładunku zmuszone są do przeskakiwania między zlokalizowanymi stanami, co powoduje spadek energii aktywacji. Zgodnie z modelem relaksacji skoków, obecność obszaru niezależnego od częstotliwości wynika z faktu, że przy niskiej częstotliwości pole elektryczne nie może zakłócać procesu przewodzenia skokowego nośników ładunku.



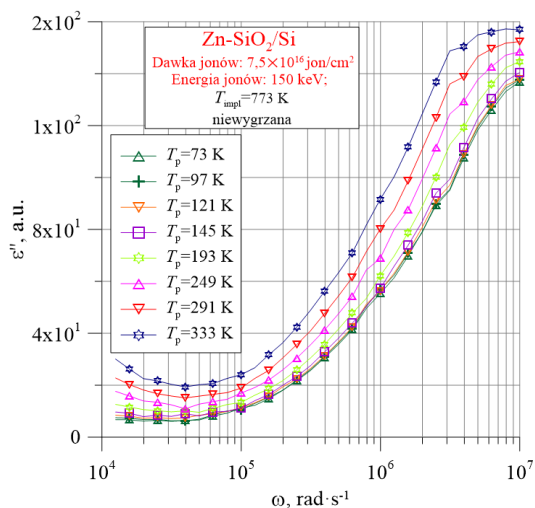
Rys. 5.10. Temperaturowo-częstotliwościowa zależność konduktywności  $\sigma(f, T_p)$  nanokompozytu Zn-SiO<sub>2</sub>/Si bezpośrednio po otrzymaniu w warunkach „gorącej” implantacji ( $E_{impl}=150$  keV,  $D_{impl}=7,5 \cdot 10^{16}$  jon/cm<sup>2</sup>,  $T_{impl}=773$  K)



Na rysunkach 5.11 i 5.12 przedstawiono właściwości dielektryczne badanego nanokompozytu Zn-SiO<sub>2</sub>/Si. Rzeczywista składowa przenikalności dielektrycznej  $\epsilon_r$  pokazuje zdolność materiału do polaryzacji pod działaniem zewnętrznego pola elektrycznego. Wartość zmienia się dwa razy z częstotliwością w zakresie wysokich częstotliwości (rys. 5.11a). W zakresie częstotliwości pośrednich,  $\epsilon_r$  maleje bardzo łagodnie albo jest praktycznie stałe. Odpowiednio, część urojona przenikalności dielektrycznej  $\epsilon''$ , która jest związana z procesami przewodzenia, w zakresie niskich i pośrednich częstotliwości szybko maleje wraz ze wzrostem częstotliwości osiągając pik relaksacyjny podobny do Debye'a przy częstotliwości około  $4 \cdot 10^6$  rad/s (rys. 5.11). Spadek wartości  $\epsilon''$  w zakresie niskich częstotliwości w tym przypadku jest związany ze stałoprądowym przewodnictwem. Tangens kąta strat dielektrycznych  $\tan\delta$  jest dość wysoki z minimum zależnym od temperatury w zakresie  $6 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$  przy około  $10^4$  Hz (rys. 5.11b).



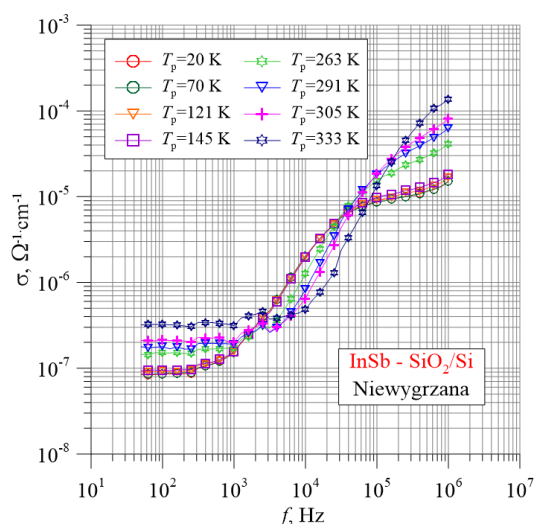
Rys. 5.11. Temperaturowo-częstotliwościowa zależność a) rzeczywistej składowej przenikalności dielektrycznej  $\epsilon_r$  oraz b) tangensa kąta strat dielektrycznych  $\tan\delta$  nanokompozytu Zn-SiO<sub>2</sub>/Si bezpośrednio po otrzymaniu w warunkach „gorącej” implantacji ( $E_{impl} = 150 \text{ keV}$ ,  $D_{impl} = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ jon/cm}^2$ ,  $T_{impl} = 773 \text{ K}$ )



Rys. 5.12. Temperaturowo-częstotliwościowa zależność urojonej składowej przenikalności dielektrycznej  $\epsilon''$  nanokompozytu Zn-SiO<sub>2</sub>/Si bezpośrednio po otrzymaniu w warunkach „gorącej” implantacji ( $E_{impl} = 150 \text{ keV}$ ,  $D_{impl} = 7,5 \cdot 10^{16} \text{ jon/cm}^2$ ,  $T_{impl} = 773 \text{ K}$ )

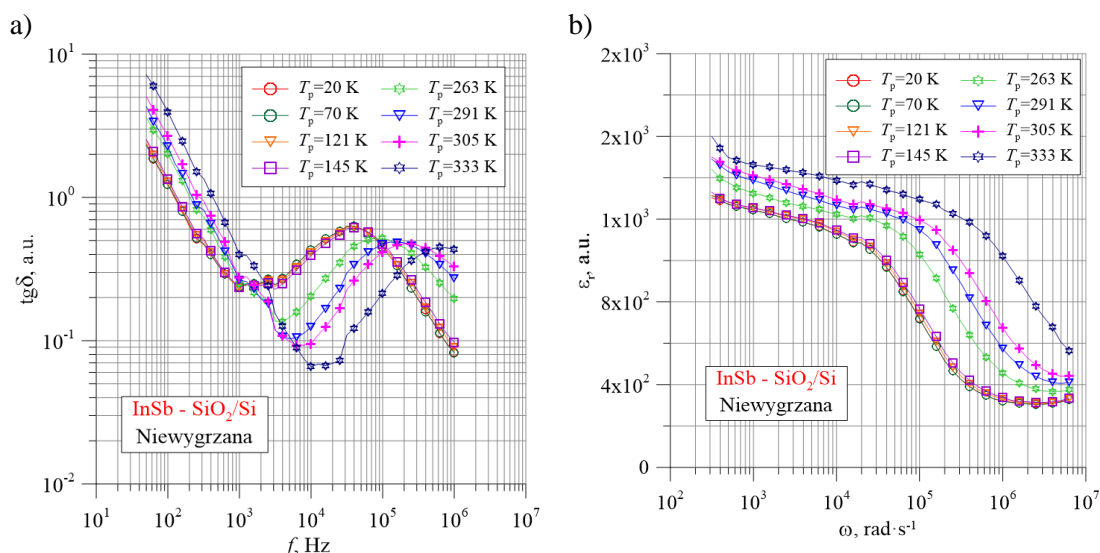
Przeprowadzona implantacja jonów indu  $\text{In}^+$  i antymonu  $\text{Sb}^+$  o energii  $E_{\text{impl}}=200$  keV i dawce  $D_{\text{impl}}=8 \cdot 10^{15}$  jon/cm<sup>2</sup> w warstwę  $\text{SiO}_2$  na podłożu krzemowym umożliwiła uzyskanie nanokompozytu o budowie  $\text{InSb-SiO}_2/\text{Si}$ , który zbadano kondensatorowo (czyli na wskroś próbki). Pomiary wielkości elektrycznych przeprowadzono dla materiału bezpośrednio po procesie otrzymywania oraz wygrzanego w temperaturze 1273 K przez 30 min w atmosferze azotu.

Na rysunku 5.13 przedstawiono wybrane zależności temperaturowo-częstotliwościowe konduktywności  $\sigma(f, T_p)$ , zmierzone bezpośrednio po wytworzeniu nanokompozytu. Jak widać na rysunku 5.13, przebiegi  $\sigma(f, T_p)$  w obszarze niskich częstotliwości ( $f_L \leq 1$  kHz) praktycznie od niej nie zależą, czyli  $\sigma(f) \approx \text{const}$ . Odpowiada to przewodnictwu stałoprądowemu. Jak można zauważyć, przedział ten zmienia się wraz ze wzrostem temperatury pomiarowej i przesuwają się w zakres wyższych częstotliwości. W obszarze częstotliwości pośrednich występuje wzrost konduktywności wraz ze wzrostem częstotliwości o dwa rzędy wielkości, a w zakresie wysokich częstotliwości ( $f_H > 20$  kHz)  $\sigma$  rośnie łagodnie.

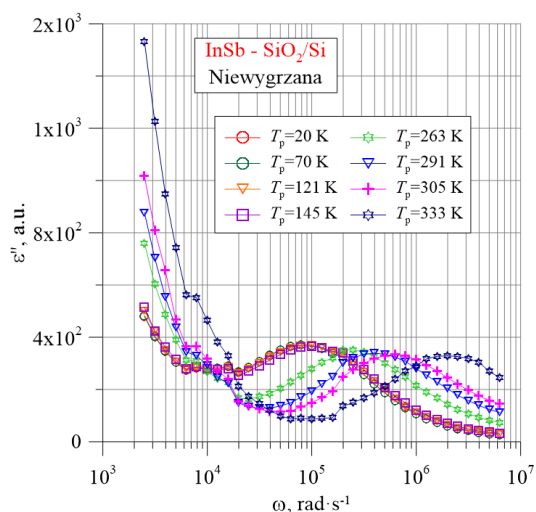


Rys. 5.13. Temperaturowo-częstotliwościowa zależność konduktywności  $\sigma(f, T_p)$  nanokompozytu  $\text{InSb-SiO}_2/\text{Si}$  otrzymanego za pomocą implantacji jonów ( $E_{\text{impl}}=200$  keV,  $D_{\text{impl}}=8 \cdot 10^{15}$  jon/cm<sup>2</sup>)

Na rysunku 5.18a przedstawiono temperaturowo-częstotliwościową zależność tangensa kąta strat dielektrycznych  $\text{tg}\delta$ . Jej paraboliczny charakter wskazuje na relaksacyjny mechanizm strat. Na rysunku 5.18b przedstawiono temperaturowo-częstotliwościową zależność rzeczywistej składowej przenikalności dielektrycznej  $\epsilon_r$ . Wartość przenikalności dielektrycznej  $\epsilon_r$  w zakresie niskich częstotliwości maleje bardzo łagodnie, a następnie szybko. Do tej zależności można dopasować kształt wykresu urojonej składowej przenikalności dielektrycznej  $\epsilon''(\omega)$  przedstawionej na rysunku 5.19. Widoczny jest raptowny spadek wraz ze wzrostem częstotliwości – związany z zakresem przewodnictwa stałoprądowego, oraz niewielki pik relaksacyjny (rys. 5.19). Częstotliwość, przy której występuje ten pik, jest równa częstotliwości punktu przegięcia wykresu  $\epsilon_r(\omega)$ . Jest to związane z powstawaniem dipoli na skutek skokowej wymiany ładunków elektrycznych.



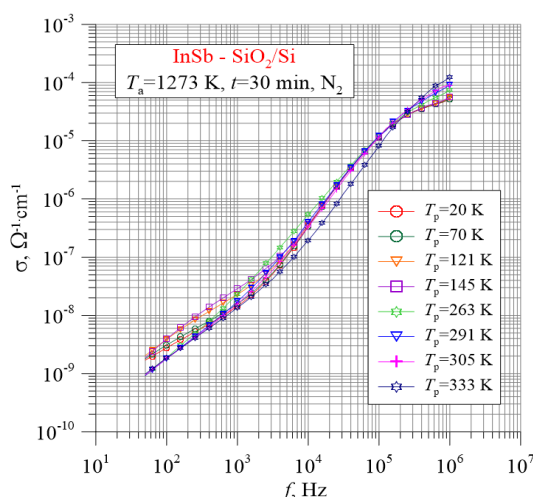
Rys. 5.18. Temperaturowo-częstotliwościowa zależność a) tangensa kąta strat dielektrycznych  $\text{tg}\delta$  oraz b) rzeczywistej  $\epsilon_r$  składowej przenikalności dielektrycznej nanokompozytu InSb-SiO<sub>2</sub>/Si otrzymanego za pomocą implantacji jonów ( $E_{\text{impl}}=200 \text{ keV}$ ,  $D_{\text{impl}}=8 \cdot 10^{15} \text{ jon/cm}^2$ )



Rys. 5.19. Temperaturowo-częstotliwościowa urojonej składowej przenikalności dielektrycznej  $\epsilon''$  nanokompozytu InSb-SiO<sub>2</sub>/Si otrzymanego za pomocą implantacji jonów ( $E_{\text{impl}}=200 \text{ keV}$ ,  $D_{\text{impl}}=8 \cdot 10^{15} \text{ jon/cm}^2$ )

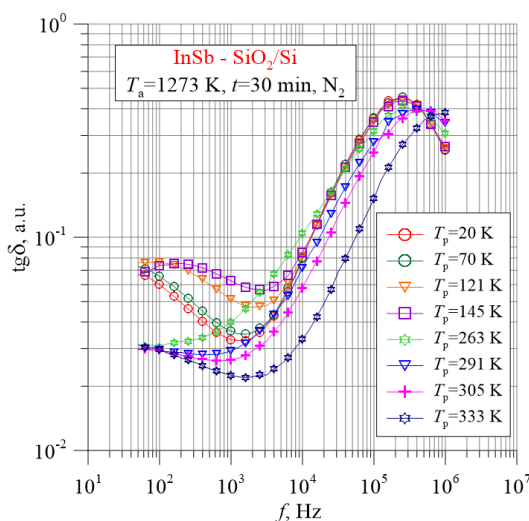
### 5.3. Wpływ wygrzewania na właściwości elektryczne nanokompozytów InSb-SiO<sub>2</sub> otrzymanych za pomocą implantacji jonów

Wygrzewanie próbki nanokompozytu InSb-SiO<sub>2</sub>/Si w temperaturze 1273 K w atmosferze azotu przez 30 minut spowodowało, że zwiększył się zakres zmian konduktywności z częstotliwością, co pokazano na rysunku 5.20. Konduktywność rośnie wraz ze wzrostem częstotliwości prawie o sześć rzędów wielkości i widoczne są trzy zakresy dyspersji (zmienia się nachylenie krzywej  $\sigma(f)$ ). Nanokompozyt wykazuje charakter dielektryczny – konduktywność rośnie wraz ze wzrostem temperatury pomiarowej.



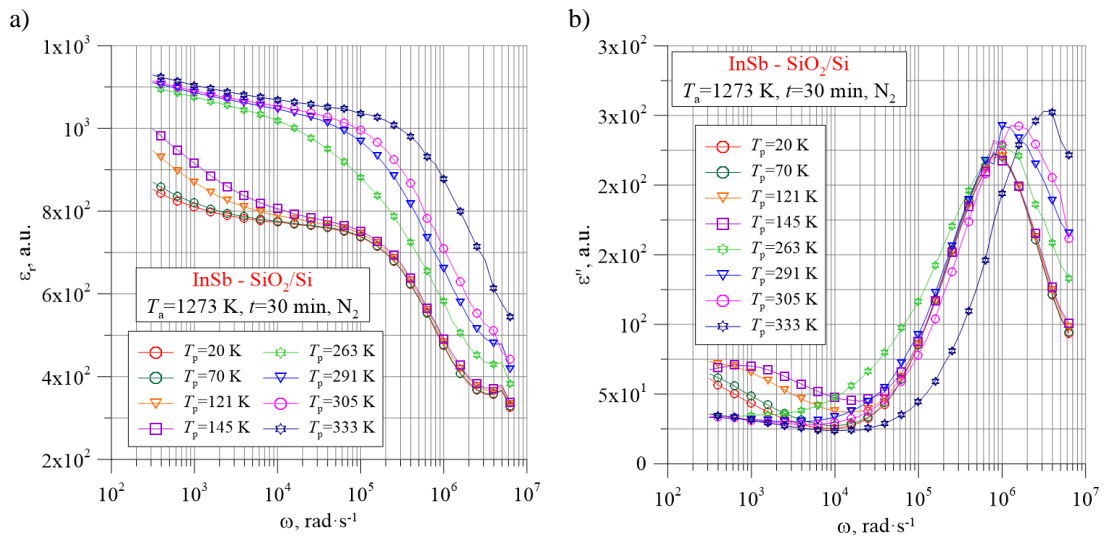
Rys. 5.20. Temperaturowo-częstotliwościowa zależność konduktywności  $\sigma(f, T_p)$  nanokompozytu InSb-SiO<sub>2</sub>/Si otrzymanego za pomocą implantacji jonów ( $E_{impl}=200$  keV,  $D_{impl}=8 \cdot 10^{15}$  jon/cm<sup>2</sup>) po wygrzewaniu w temperaturze  $T_a=1273$  K przez  $t=30$  min w atmosferze azotu

Na rysunkach 5.21-5.23 przedstawiono częstotliwościowo-temperaturowe charakterystyki parametrów dielektrycznych. Tangens kąta strat dielektrycznych  $\text{tg}\delta$  zmienia się parabolicznie wraz ze wzrostem częstotliwości, co potwierdza relaksacyjny mechanizm strat. Jednak kształt paraboli jest niesymetryczny.



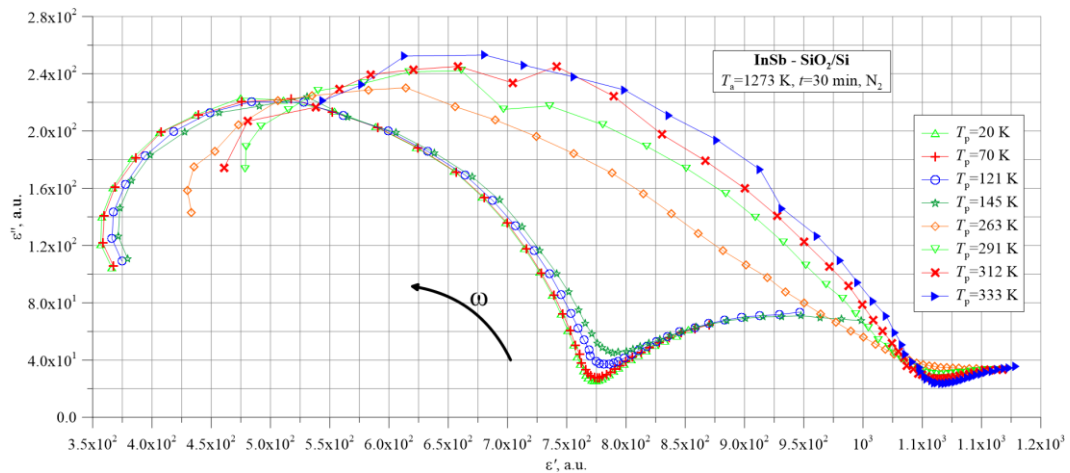
Rys. 5.21. Temperaturowo-częstotliwościowa zależność tangensa kąta strat dielektrycznych  $\text{tg}\delta$  nanokompozytu InSb-SiO<sub>2</sub>/Si otrzymanego za pomocą implantacji jonów ( $E_{impl}=200$  keV,  $D_{impl}=8 \cdot 10^{15}$  jon/cm<sup>2</sup>) po wygrzewaniu w  $T_a=1273$  K przez  $t=30$  min w atmosferze azotu

Wartości składowych rzeczywistej oraz urojonej przenikalności dielektrycznej w funkcji częstotliwości kątowej oraz temperatury pokazane na rysunku 5.22a oraz 5.22b wykazują maksima. Pik występujący w zakresie wysokich częstotliwości na wykresie 5.22b występuje przy tych samych częstotliwościach, co przegięcie krzywej  $\epsilon_r(\omega)$ . Jego kształt jest niesymetryczny. W zakresie niskich częstotliwości oraz przy niskich temperaturach pomiarowych można zauważyć kolejny pik relaksacyjny.



Rys. 5.22. Temperaturowo-częstotliwościowe zależności a) rzeczywistej  $\epsilon_r$  oraz b) urojonej  $\epsilon''$  składowej przenikalności dielektrycznej nanokompozytu InSb-SiO<sub>2</sub>/Si otrzymanego za pomocą implantacji jonów ( $E_{impl}=200$  keV,  $D_{impl}=8 \cdot 10^{15}$  jon/cm<sup>2</sup>) po wygrzewaniu w temperaturze  $T_a=1273$  K przez  $t=30$  min w atmosferze azotu

Na podstawie zależności  $\epsilon_r$  oraz  $\epsilon''$  opracowano wykres Cole-Cole pokazany na rysunku 5.23. W zakresie temperatur wyższych widoczny jest jeden zniekształcony łuk, a w temperaturach niższych dwa – mniejszy przy częstotliwościach niskich oraz większy przy częstotliwościach wysokich. Łuki w wyższych częstotliwościach są zniekształcone w kierunku wyższych częstotliwości dając tzw. „łuk skośny”. Takie przebiegi zbliżone są do modelu Davidsona-Cole’a [57]. W tym modelu występuje asymetryczny rozkład czasów relaksacji, w odróżnieniu od modelu Cole-Cole, który zakłada ich symetryczny rozkład. Związane jest to z tym, że zachodzi oddziaływanie dipola z otoczeniem. Niskoczęstotliwościowe segmenty łuku są związane z polaryzacją ładunkiem przestrzennym na granicach faz metal-dielektryk.

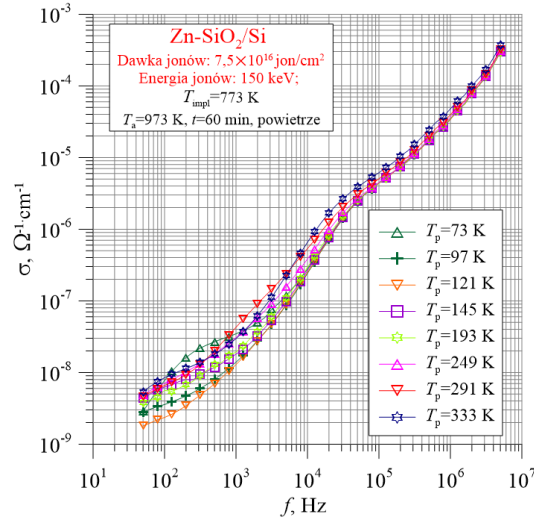


Rys. 5.23. Wykres Cole-Cole nanokompozytu InSb-SiO<sub>2</sub>/Si otrzymanego za pomocą implantacji jonów ( $E_{impl}=200$  keV,  $D_{impl}=8 \cdot 10^{15}$  jon/cm<sup>2</sup>) po wygrzewaniu w temperaturze  $T_a=1273$  K przez  $t=30$  min w atmosferze azotu

## 5.4. Wpływ wygrzewania na właściwości elektryczne nanokompozytów Zn-SiO<sub>2</sub>

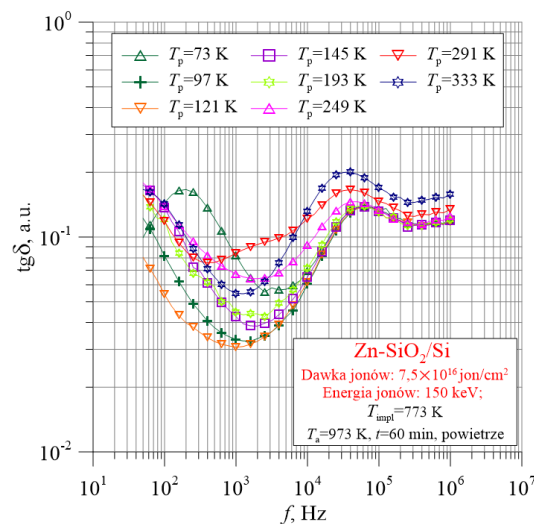
Na rysunku 5.24 przedstawiono wykres temperaturowo-częstotliwościowej zależności konduktywności próbki Zn-SiO<sub>2</sub> otrzymanej w temperaturze implantacji  $T_{impl}=773$  K, dawką

jonów Zn  $D_{impl}=7,5 \cdot 10^{16}$  jon/cm<sup>2</sup> oraz energii  $E_{impl}=150$  keV poddanej wygrzewaniu w temperaturze 974 K w powietrzu przez 60 minut. Wyraźnie widoczny jest wzrost konduktywności wraz ze wzrostem częstotliwości, nawet o 6 rzędów wielkości. Jednak w zakresie niskich i średnich częstotliwości konduktywność nie wykazuje uporządkowanej zależności od temperatury. Dopiero w zakresie częstotliwości wysokich konduktywność rośnie wraz ze wzrostem temperatury wykazując dielektryczny, skokowy mechanizm przewodzenia.



Rys. 5.24. Temperaturowo-częstotliwościowa zależność konduktywności  $\sigma(f, T_p)$  nanokompozytu Zn-SiO<sub>2</sub>/Si otrzymanego w warunkach „gorącej” implantacji ( $E_{impl}=150$  keV,  $D_{impl}=7,5 \cdot 10^{16}$  jon/cm<sup>2</sup>,  $T_{impl}=773$  K) po wygrzewaniu w powietrzu w temperaturze  $T_a=973$  K przez  $t=60$  min

Potwierdzeniem tej teorii są zależności temperaturowo-częstotliwościowe parametrów dielektrycznych pokazane na rysunkach od 5.25 do 5.27. Tangens kąta strat dielektrycznych  $tg\delta$  (rys. 5.25) zmienia się parabolicznie z częstotliwością, co wskazuje na relaksacyjny mechanizm strat.

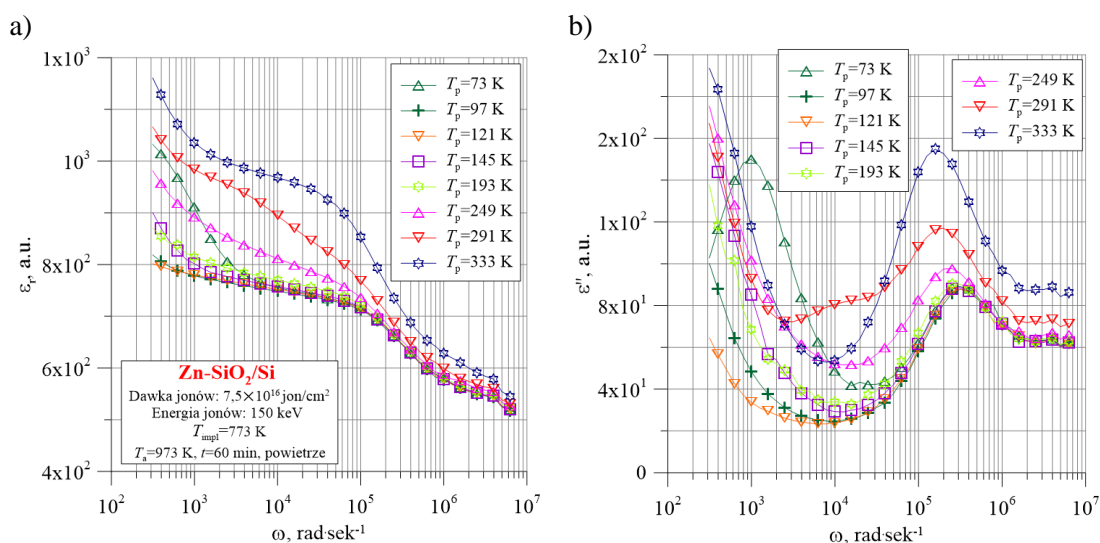


Rys. 5.25. Temperaturowo-częstotliwościowa zależność tangensa kąta strat  $tg\delta(f, T_p)$  nanokompozytu Zn-SiO<sub>2</sub>/Si otrzymanego w warunkach „gorącej” implantacji ( $E_{impl}=150$  keV,  $D_{impl}=7,5 \cdot 10^{16}$  jon/cm<sup>2</sup>,  $T_{impl}=773$  K) po wygrzewaniu w powietrzu w temperaturze  $T_a=973$  K przez  $t=60$  min

Na rysunku 5.26 przedstawiono częstotliwościowo-temperaturowe zależności składowych rzeczywistej  $\epsilon_r$  (rys. 5.26a) oraz urojonej  $\epsilon''$  (rys. 5.26b) przenikalności dielektrycznej. Analiza

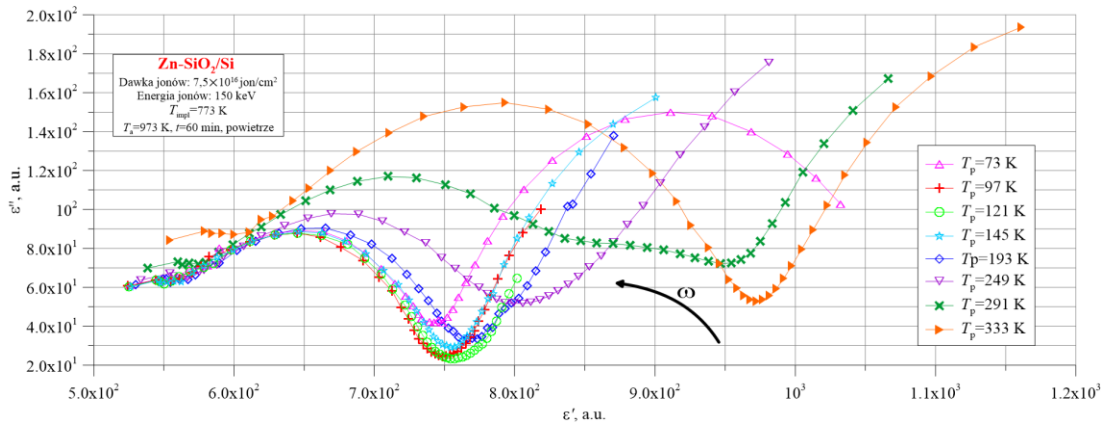


tych wykresów udowadnia skokowy mechanizm przenoszenia ładunku oraz polaryzację orientacyjną wg. modelu Cole-Cole związaną ze skokowym przeniesieniem ładunku pomiędzy najbliższymi sąsiadami tworząc dipole elektryczne. Po pierwsze, widoczne jest charakterystyczne maksimum na wykresie  $\varepsilon''(f)$  w zakresie częstotliwości powyżej  $10^5$  Hz. Po drugie, częstotliwość, przy której występuje lokalne maksimum ma taką samą wartość jak częstotliwość przegięcia malejącej krzywej  $\varepsilon_r(f)$ . Dodatkowo, w zakresie niskich częstotliwości przenikalność  $\varepsilon''$  wykazuje kolejny mechanizm polaryzacji, co szczególnie widać dla najniższych temperatur. Pojawia się drugi pik relaksacyjny, który w wyższych temperaturach prawdopodobnie występuje w niższych częstotliwościach niż zakres pomiarowy. W przypadku wygrzanej próbki, spadek wartości  $\varepsilon_r$  pod wpływem wzrostu częstotliwości nie jest więc związany z przewodnictwem stałoprądowym (jak w przypadku próbki niewygrzanej), ponieważ charakterystyka  $\sigma(f)$  wykazuje silną zależność częstotliwościową również dla najniższych wartości. Bardziej prawdopodobne jest, że zachodzi polaryzacja ładunkiem przestrzennym wg. modelu Maxwella-Wagnera na granicy faz metal-dielektryk dla większych klastrow metalicznych oraz na granicy faz dielektryk-podłoże krzemowe. Relaksacja wg tego mechanizmu wymaga wyższych energii aktywacji i dłuższego czasu (tj. niskiej częstotliwości).



Rys. 5.26. Temperaturowo-częstotliwościowa zależność a) rzeczywistej  $\varepsilon_r$  oraz b) urojonej  $\varepsilon''$  składowej przenikalności dielektrycznej nanokompozytu Zn-SiO<sub>2</sub>/Si wygrzanego w temperaturze  $T_a=973$  K otrzymanej w warunkach „gorącej” implantacji ( $E_{impl}=150$  keV,  $D_{impl}=7,5 \cdot 10^{16}$  jon/cm<sup>2</sup>,  $T_{impl}=773$  K)

Dokładnie widoczne jest to zjawisko na wykresach Cole-Cole przedstawionych na rysunku 5.27. Dla całego zakresu temperatur widoczne są charakterystyczne łuki, odpowiadające modelowi Cole-Cole, zaś w zakresie niższych częstotliwości można zauważyć fragmenty łuku potwierdzające model Maxwella-Wagnera występujący w zakresie niskich częstotliwości (zaznaczone kolorem niebieskim na rysunku 5.27) [80]. W najniższych temperaturach widoczne są dwa charakterystyczne półkola, odpowiadające pikom na wykresie  $\varepsilon''(f)$ .



Rys. 5.27. Wykres Cole-Cole nanokompozytu Zn-SiO<sub>2</sub>/Si wygrzanego w temperaturze  $T_a=973$  K otrzymanego w warunkach „gorącej” implantacji ( $E_{impl}=150$  keV,  $D_{impl}=7,5 \cdot 10^{16}$  jon/cm<sup>2</sup>,  $T_{impl}=773$  K)

## 6. Wnioski końcowe

Tematyka rozprawy doktorskiej dotyczy badań wpływu procesów technologicznych na skład, strukturę, właściwości optyczne oraz zmiennoprądowe właściwości elektryczne nanokompozytów Cu<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>(100-x)</sub>, Zn-SiO<sub>2</sub> oraz InSb-SiO<sub>2</sub>. Zmiennoprądowe parametry: rezystancja  $R_p$ , pojemność  $C_p$ , kąt przesunięcia fazowego  $\theta$  oraz tangens kąta strat dielektrycznych  $\text{tg}\delta$  mierzono w zakresie częstotliwości od 50 Hz do 1 MHz. Nanokompozyty Cu<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>(100-x)</sub> zbadano w zakresie temperatur od 81 K do 373 K. Pomiary wielkości elektrycznych nanokompozytów Zn-SiO<sub>2</sub>, InSb-SiO<sub>2</sub>/Si oraz Si/InSb-SiO<sub>2</sub>/Si przeprowadzono w zakresie temperatur od 10 K do 373 K.

Nanokompozyty ziarniste typu metal-dielektryk o składzie Cu<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>(100-x)</sub> otrzymano metodą jonowo-wiązkowego rozpylania złożonej tarczy składającej się z płytki miedzianej, do której zamocowane były paski dielektryka SiO<sub>2</sub>. Metoda ta umożliwiła jednocześnie osadzanie składników zarówno metalicznych, jak i dielektrycznych, w szerokim zakresie zmian ich zawartości. Rozpylanie przeprowadzono przy użyciu wiązki czystego argonu o ciśnieniu  $9,6 \cdot 10^{-2}$  Pa, przy optymalnym natężeniu prądu plazmy wynoszącym 170  $\mu$ A oraz przy napięciu 3500 V. W ten sposób otrzymano serię 6 próbek o zawartościach fazy metalicznej  $x$  w zakresie od ok. 45 at.% do ok. 91 at.%.

Badania strukturalne nanokompozytów ziarnistych składzie Cu<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>(100-x)</sub> wykonano przy użyciu skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), mikroanalizatora dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDX) oraz dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Jakościowo skład chemiczny nanokompozytu odpowiada rozpylanej tarczy, ale ilościowo okazuje się, że matryca dielektryczna jest zubożona w tlen. Badania wykazały występowanie nanoziaren miedzi w amorficznej matrycy dielektrycznej, co umożliwiło określenie ich wielkości oraz zależności wymiarów ziaren nanokompozytu od zawartości fazy metalicznej  $x$ . Udowodniły także występowanie na powierzchni nanoziaren fazy metalicznej powłok z tlenku miedzi.

Na podstawie zmierzonej rezystancji  $R_p$  oraz wymiarów geometrycznych próbek nanokompozytów Cu<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>(100-x)</sub> wyznaczono temperaturowo-częstotliwościowe zależności konduktywności. Określono próg perkolacji nanokompozytu Cu<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>(100-x)</sub>, wartość którego wynosi ok. (67,9 $\pm$ 1,2) at.%.

Przeanalizowano zależności częstotliwościowo-temperaturowe kąta przesunięcia fazowego  $\theta$ , tangensa kąta strat  $\text{tg}\delta$ , pojemności  $C_p$  oraz konduktywności  $\sigma$  nanokompozytu Cu<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>(100-x)</sub> o zawartości fazy metalicznej  $x = 27,27$  at.% bezpośrednio po wytworzeniu oraz po wygrzaniu w temperaturze  $T_a=398$  K. Ustalono, że w nanokompozycie występują przewodność skokowa, dodatkowa polaryzacja względem matrycy oraz zjawisko bezuzwojeniowej indukcyjności, polegające na występowaniu w obszarze wysokich częstotliwości dodatnich kątów przesunięcia



fazowego. Określono temperaturową zależność czasu relaksacji dielektrycznej, z której wynika, że część spośród występujących w materiale nanocząstek miedzi posiada na powierzchni warstwę tlenków miedzi. Porównanie wyników uzyskanych dla materiału  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$  z rezultatami badań nanokompozytów, stopu ferromagnetycznego, wykazało, że występujące we wszystkich zbadanych materiałach właściwości pojemnościowe i indukcyjne związane są jedynie z nanoziarnistą strukturą tych materiałów oraz ze skokowym mechanizmem przenoszenia ładunków. Na tej podstawie zaproponowano sposób zastosowania praktycznego właściwości indukcyjnych występujących w nanokompozytach ziarnistych  $\text{Cu}_x(\text{SiO}_2)_{(100-x)}$ . Dodatkowo wartości kąta przesunięcia fazowego  $\theta$ , które występują w nanokompozycie o składzie  $\text{Cu}_{35,63}(\text{SiO}_2)_{63,37}$  posłużyły za podstawę do opracowania zgłoszenia i uzyskania patentu na wynalazek dotyczący sposobu wytwarzania bezuzwojeniowej indukcyjności przy użyciu rozpylania jonowego.

Nanokompozyty  $\text{Zn-SiO}_2$  otrzymano w trzech seriach poprzez implantację jonów cynku o energii 130 keV i dawce  $5 \cdot 10^{16}$  jon/cm<sup>2</sup> dla serii pierwszej, energii 130 keV i dawce  $1 \cdot 10^{17}$  jon/cm<sup>2</sup> dla serii drugiej oraz energii 150 keV i dawce  $7,5 \cdot 10^{16}$  jon/cm<sup>2</sup> dla serii trzeciej. Implantację wykonano w utlenione termicznie płytki krzemu typu p. Grubość utlenionej warstwy  $\text{SiO}_2$  stanowiącą matrycę dielektryczną nanokompozytu wynosiła 600 nm. Implantację serii pierwszej i drugiej przeprowadzono w temperaturze pokojowej, a serii trzeciej w temperaturze płytki krzemu 773 K. Próbkę wszystkich trzech serii po badaniach zmiennoprądowych poddano wygrzewaniu w powietrzu. Na podstawie widm RBS wyznaczono profile rozkładu zaimplantowanego Zn przed i po wygrzewaniu próbek wszystkich serii. Kształty eksperymentalnego profilu rozkładu cynku w warstwie  $\text{SiO}_2$  i profile symulowane są podobne. Wykonano zdjęcia TEM w przekroju poprzecznym warstw  $\text{Zn-SiO}_2$  przed i po wygrzewaniu próbek wszystkich trzech serii. Ustalono, że przeprowadzenie implantacji w temperaturze 773 K prowadzi do tworzenia małych klastrów na bazie cynku od razu po implantacji. Wymiary klastrów wynoszą kilka nanometrów. Wygrzewanie warstw  $\text{Zn-SiO}_2$  serii trzeciej powoduje wzrost wymiarów klastrów metalicznych. W przypadku implantacji serii drugiej występuje grubsza warstwa klastrów Zn, która tworzy się bezpośrednio w procesie implantacji. Wygrzewanie tych próbek spowodowało zmiany w strukturze podobne do występujących bezpośrednio po implantacji w „gorących” warunkach. Na zdjęciach TEM struktur  $\text{Zn-SiO}_2$  serii pierwszej przed oraz po 60 minutowym wygrzewaniu w temperaturze 973 K widoczne są wyraźnie wydzielenia cynku. Wykonano analizę widm dyfrakcji elektronów i obliczenia odległości międzypłaszczyznowych. Wykazała ona, że w próbkach serii pierwszej po wygrzewaniu powstaje faza  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , a w przypadku próbki serii drugiej powstała faza ZnO. Pomiar widm fotoluminescencyjnych potwierdziły występowanie fazy ZnO.

Przeanalizowano zmiennoprądowe właściwości elektryczne nanokompozytów  $\text{Zn-SiO}_2$  wytworzonych w warunkach „gorącej” implantacji. Konduktywność rośnie wraz ze wzrostem częstotliwości o prawie 6 rzędów wielkości. Na podstawie wykresów Arrheniusa dla konduktywności ustalono, że w całym zakresie temperatur w wyższych częstotliwościach zachodzi skokowy mechanizm przenoszenia ładunku powodujący powstawanie dipoli i ich relaksację. Charakter tangensa kąta strat dielektrycznych w funkcji częstotliwości badanej próbki nanokompozytu  $\text{Zn-SiO}_2$  zarówno przed, jak i po wygrzewaniu, potwierdza występowanie relaksacyjnego mechanizmu strat. Analiza wykresów częstotliwościowo-temperaturowych zależności składowych rzeczywistej  $\epsilon_r$  oraz urojonej  $\epsilon''$  przenikalności dielektrycznej wskazuje na skokowy model przenoszenia ładunku. W tym przypadku występuje polaryzacja orientacji wg modelu Cole-Cole. W przypadku próbki wygrzanej zachodzi dodatkowa niskoczęstotliwościowa polaryzacja ładunkiem przestrzennym wg modelu Maxwella-Wagnera na granicy faz metal-dielektryk. Nanokompozyt  $\text{Zn-SiO}_2$  otrzymany w warunkach „gorącej” implantacji w całym zakresie temperatur i częstotliwości pomiarowych wykazuje pojemnościowy charakter.

Nanokompozyty  $\text{InSb-SiO}_2$  otrzymano za pomocą wieloetapowego procesu implantacji jonowej. Głównym etapem była implantacja jonów indu  $\text{In}^+$  i antymonu  $\text{Sb}^+$  o energii 200 keV

i dawce  $8 \cdot 10^{15}$  jon/cm<sup>2</sup> w warstwę SiO<sub>2</sub> o grubości 280 nm. Warstwę SiO<sub>2</sub> otrzymano na podłożu krzemowym typu p o orientacji (100) przez mokre utlenianie w temperaturze 1373 K. W ten sposób otrzymano dwie serie próbek: pierwsza seria to nanokompozyt Si/InSb-SiO<sub>2</sub>/Si, czyli struktura SOI oraz druga seria to nanokompozyt InSb-SiO<sub>2</sub>/Si. Przygotowane materiały wygrzano w temperaturach z zakresu 773K do 1373 K przez 30 minut w atmosferze azotu. Profile rozkładów atomów In i Sb zaimplantowanych w SiO<sub>2</sub> obliczono z widm RBS. Wzrost temperatury wygrzewania do 1023 K powoduje zmniejszenie stężenia klastrów w maksimum profilu i ich redystrybucję. Po wygrzaniu w temperaturze  $T_a=1073$  K tworzy się trójmodalny profil stężenia, a wygrzewanie w temperaturze  $T_a=1373$  K zatrzymuje dalszą penetrację implantowanych atomów w głąb próbki. Wykazano, że nanocząstki mają kulisty kształt. Największe z nich mają średnicę około 20–25 nm. Udowodniono ich krystaliczną budowę.

Wykonano analizę zależności częstotliwościowo-temperaturowych dla nanokompozytu InSb-SiO<sub>2</sub>/Si. Zależność  $\sigma(f)$  próbki nanokompozytu InSb-SiO<sub>2</sub>/Si przed wygrzewaniem ma kształt litery S co jest zgodne z modelem przewodnictwa skokowego przy prądzie stałym i przemiennym. Skokowy mechanizm przewodnictwa elektrycznego powoduje powstawanie dipoli, a co za tym idzie, polaryzację materiału. Relaksacja dielektryczna odbywa się w tym materiale zgodnie z modelem Cole-Cole. Zależność  $\text{tg}\delta(f)$  wskazuje na relaksacyjny mechanizm strat dielektrycznych. Wygrzewanie nanokompozytu InSb-SiO<sub>2</sub>/Si w temperaturze 1273 K przez 30 min w atmosferze azotu spowodowało znaczące zmiany mierzonych parametrów. Konduktywność rośnie wraz ze wzrostem częstotliwości prawie o sześć rzędów wielkości i widoczne są trzy zakresy zmian nachylenia prostoliniowych fragmentów krzywej  $\sigma(f)$ .

Wartości rzeczywistej oraz urojonej składowych zespolonej przenikalności dielektrycznej w funkcji częstotliwości kołowej oraz temperatury wykazują charakter relaksacji przypominający model Cole-Cole. Jednak pik, występujący na zależności  $\varepsilon''(\omega)$  w zakresie wysokich częstotliwości pomimo tego, że występuje przy tej samej częstotliwości, co punkt przegięcia krzywej  $\varepsilon_r(\omega)$ , jest niesymetryczny. W związku z tym, nie można dopasować modelu relaksacji Cole-Cole. Niesymetryczność uzyskanej zależności świadczy o asymetrycznym rozkładzie czasów relaksacji, który jest opisywany modelem Davidsona-Cole'a.

Na podstawie wyników, uzyskanych podczas prac nad rozprawą planowane jest rozszerzenie badań w kierunku pozyskiwania nowych nanokompozytów, wytwarzanych za pomocą implantacji jonowej. Prawdopodobnymi kierunkami badań mogą być nanokompozyty typu metal-dielektryk oraz metal-półprzewodnik z innymi niż dwutlenek krzemu matrycami. Perspektywnymi pod tym względem mogą być, na przykład, matryce azotku krzemu, szafir oraz inne podobne dielektryki. Perspektywnym kierunkiem dalszych badań jest również pogłębienie badań dotyczących zaobserwowanego w pracy zjawiska luminescencji nanokompozytu Zn-SiO<sub>2</sub>.

## 7. Spis literary

- [1] Zukowski P., Koltunowicz T.N., Boiko O., Bondariev V., Czarnacka K., Fedotova J.A., Fedotov A.K., Svito I.A.: *Impedance model of metal-dielectric nanocomposites produced by ion-beam sputtering in vacuum conditions and its experimental verification for thin films of  $(\text{FeCoZr})_x(\text{PZT})_{(100-x)}$* , VACUUM, vol. 120, (2015), pp. 37–43.
- [2] Stognei O. V., Kalinin Y.E., Sitnikov A. V., Zolotukhin I. V., Slyusarev A. V.: *Resistive and magnetoresistive properties of granular amorphous CoFeB-SiO<sub>n</sub> composites*, PHYSICS OF METALS AND METALLOGRAPHY, vol. 91, (2001), pp. 21–28.
- [3] Sheng P., Abeles B., Arie Y.: *Hopping conductivity in granular metals*, PHYSICAL REVIEW LETTERS, vol. 31, (1973), pp. 44–47.
- [4] Tyschenko I.E., Voelskow M., Cherkov A.G., Popov V.P.: *Endotaxial growth of InSb nanocrystals at the bonding interface of the In<sup>+</sup> and Sb<sup>+</sup> ion implanted SOI structure*, NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, vol. 267, (2009), pp. 1360–1363.
- [5] Stepanov A.L.: *Fabrication of metal dielectric nanocomposites by ion implantation and characterization by nonlinear optics techniques*, in: Elsevier (Ed.), Met. Nanostructures Photonics, Amsterdam, 2018: pp. 153–18.
- [6] Khramov E. V., Privezentsev V. V., Palagushkin A.N.: *XAFS Investigation of Nanoparticle Formation in 64Zn<sup>+</sup> Ion Implanted and Thermo Oxidized Quartz*, SEMICONDUCTORS, vol. 53, (2019), pp. 2115–2117.
- [7] Roduner E.: *Nanosopic Materials: Size-Dependent Phenomena*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2006.
- [8] Rogers B., Pennathur S., Adams J.: *Nanotechnology understanding small systems*, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [9] Vijay R., Jain R., Sharma K.S.: *Dielectric spectroscopy of grape juice at microwave frequencies*, INTERNATIONAL AGROPHYSICS, vol. 29, (2015), pp. 239–246.
- [10] Lvovich V.F.: *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2012.
- [11] Deshmukh K., Sankaran S., Ahamed B., Sadasivuni K.K., Pasha K.S.K., Ponnamma D., Rama Sreekanth P.S., Chidambaram K.: *Dielectric Spectroscopy*, in: Spectrosc. Methods Nanomater. Charact., Elsevier, Amsterdam, 2017.
- [12] Alzari V., Nuvoli D., Sanna V., Caruso T., Marino S., Scaramuzza N.: *Study of polymeric nanocomposites prepared by inserting graphene and/or Ag, Au and ZnO nanoparticles in a TEGDA polymer matrix, by means of the use of dielectric spectroscopy*, AIP ADVANCES, vol. 6, (2016), no. 035005.
- [13] Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.W., Ruoff R.S.: *Graphene-based polymer nanocomposites*, POLYMER, vol. 52, (2011), pp. 5–25.
- [14] Jyothy P. V., Kumar K.V.A., Karthika S., Rajesh R., Unnikrishnan N. V.: *Dielectric and AC conductivity studies of CdSe nanocrystals doped sol-gel silica matrices*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 493, (2010), pp. 223–226.
- [15] Seghier T., Benabed F.: *Dielectric Proprieties Determination of High Density Polyethylene (HDPE) by Dielectric Spectroscopy*, INTERNATIONAL JOURNAL OF MATERIALS, MECHANICS AND MANUFACTURING, vol. 3, (2015), pp. 121–124.
- [16] Dantras E., Dudognon E., Bernès A., Lacabanne C.: *Study of polymers with various chemical structures and chain architectures by thermally stimulated currents and broadband dielectric spectroscopy*, IEEE TRANSACTIONS ON DIELECTRICS AND ELECTRICAL INSULATION, vol. 11, (2004), pp. 312–319.
- [17] Gefle O.S., Lebedev S.M., Pokholkov Y.P., Tkachenko S.N., Volokhin V.A., Cherkashina E.I.: *Study of dielectric relaxation spectra of composite materials by the dielectric spectroscopy method*, in: Proc. Int. Symp. Electr. Insul. Mater., 2005: pp. 85–87.
- [18] Stauffer D., Aharony A.: *Introduction to Percolation Theory*, Taylor and Francis, Londyn, 1985.
- [19] Saberi A.A.: *Recent advances in percolation theory and its applications*, PHYSICS REPORTS, vol. 578, (2015), pp. 1–32.
- [20] Bunde A., Dieterich W.: *Percolation in composites*, JOURNAL OF ELECTROCERAMICS, vol. 5, (2000), pp. 81–92.
- [21] Shklovskii B.I., Éfros A.L.: *Percolation theory and conductivity of strongly inhomogeneous media*, USPEKHI FIZICHESKIH NAUK, vol. 18, (1975), pp. 845–862.
- [22] Hunt A.G.: *Ac hopping conduction: Perspective from percolation theory*, PHILOSOPHICAL MAGAZINE B: PHYSICS OF CONDENSED MATTER; STATISTICAL MECHANICS, ELECTRONIC, OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES, vol. 81, (2001), pp. 875–913.
- [23] Shklovski B.I., A.I. E.: *Electronic Properties of Semiconductors*, 1984 doi:10.1007/978-94-017-5355-5\_1.
- [24] Clerc J.P., Giraud G., Laugier J.M., Luck J.M.: *The electrical conductivity of binary disordered systems, percolation clusters, fractals and related models*, ADVANCES IN PHYSICS, vol. 39, (1990), pp. 191–309.
- [25] Isichenko M.B.: *Percolation, statistical topography, and transport in random media*, REVIEWS OF MODERN PHYSICS, vol. 64, (1992), pp. 961–1043.

- [26] N.F.Mott, E.A.Davis: *Electronic Processes in Non-crystalline Materials*, 2nd ed., Oxford University Press, New York, 1979.
- [27] Fedotova J.A.: *FeCoZr–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granular nanocomposite films with tailored structural, electric, magnetotransport and magnetic properties*, in: Proc. Int. Conf. Nanoscale Magn. ICNM-2007 June 25–29, Istanbul, Turkey, Springer, 2009: pp. 231–267.
- [28] Saad A.M., Fedotov A.K., Svito I.A., Fedotova J.A., Andrievsky B. V., Kalinin Y.E., Patryn A.A., Fedotova V. V., Malyutina-Bronskaya V., Mazanik A. V., Sitnikov A. V.: *Impedance and magnetization of CoFeZr nanoclusters embedded into alumina matrix*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 423, (2006), pp. 176–180.
- [29] Saad A.M., Mazanik A. V., Kalinin Y.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), pp. 152–157.
- [30] Saad A.M., Fedotov A.K., Fedotova J.A., Svito L.A., Andrievsky B. V., Kalinin Y.E., Fedotova V.V., Malyutina-Bronskaya V., Patryn A.A., Mazanik A. V., Sitnikov A. V.: *Characterization of (Co<sub>0.45</sub>Fe<sub>0.45</sub>Zr<sub>0.10</sub>)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> nanocomposite films applicable as spintronic materials*, PHYSICA STATUS SOLIDI C, vol. 3, (2006), pp. 1283–1290.
- [31] Efros A.L., Shklovskii B.I.: *Critical Behaviour of Conductivity and Dielectric Constant Near the Metal-Non-Metal Transition Threshold*, PHYSICA STATUS SOLIDI (B), vol. 76, (1976), pp. 475–485.
- [32] Honda S., Okada T., Nawate M.: *Tunneling giant magnetoresistance in Fe-SiO<sub>2</sub> multilayered and alloyed films*, JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, vol. 165, (1997), pp. 153–156.
- [33] Aronzon B.A., Kovalev D.Y., Varfolomeev A.E., Likal'ter A.A., Ryl'kov V. V., Sedova M.A.: *Conductivity, magnetoresistance, and the hall effect in granular Fe/SiO<sub>2</sub> films*, PHYSICS OF THE SOLID STATE, vol. 41, (1999), pp. 857–863.
- [34] Zukowski P., Kołtunowicz T., Partyka J., Fedotova Y.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, (2009), pp. S280–S283.
- [35] Fedotova J.A., Kołtunowicz T.N., Zhukowski P.: *Transport ładunków i właściwości strukturalne wybranych nanokompozytów metal-dielektryk*, Monografie – Politechnika Lubelska, Lublin, 2012.
- [36] Zhukowski P., Kołtunowicz T.N., Fedotova J.A., Larkin A. V.: *An effect of annealing on electric properties of nanocomposites (CoFeZr)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> produced by magnetron sputtering in the atmosphere of argon and oxygen beyond the percolation threshold*, PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, vol. 86, (2010), pp. 157–159.
- [37] Larkin A.V., Saad A., Fedotov A.K., Fedotova J.A., Patryn A., Andrievskyy B., Czapla Z., Dacko S., Kołtunowicz T.N., Gierek P.W.: *Imaginary part of admittance in (Fe<sub>0.45</sub>Co<sub>0.45</sub>Zr<sub>0.10</sub>)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>(1-x)</sub> nanocomposites*, PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, vol. 86, (2010), pp. 202–204.
- [38] Andrievsky B., Patryn A., Czapla Z., Dacko S., Fedotova J.A., Larkin A.V., Fedotova V.V.: *Impedance spectroscopy study of amorphous composites  $x(Fe_{0.45}Co_{0.45}Zr_{0.10})_{x}(Al_{2}O_{3})_{(1-x)}$* , PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, vol. 84, (2008), pp. 117–119.
- [39] Saad A.M., Kalaev V.A., Fedotova J.A., Sitnikov K.A., Sitnikov A. V., Kalinin Y.E., Fedotov A.K., Svito V.A.: *Structure and magnetic properties of nanogranular composites CoFeZr-alumina*, REVIEWS ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE, vol. 15, (2007), pp. 208–214.
- [40] Kalinin Y.E., Ponomarenko A.T., Sitnikov A.V., Stogney O.V.: *Granular metal-insulator nanocomposites with amorphous structure*, PHYSICS AND CHEMISTRY OF MATERIALS TREATMENT, vol. 5, (2001), pp. 14–20.
- [41] Zukowski P., Kołtunowicz T., Partyka J., Fedotova Y.A., Larkin A. V.: *Electrical properties of nanostructures (CoFeZr)<sub>x</sub> + (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> with use of alternating current*, VACUUM, vol. 83, (2009), pp. S275–S279.
- [42] Mayer M.: *Improved physics in SIMNRA 7*, NUCLEAR INSTRUMENTS AND METHODS IN PHYSICS RESEARCH, SECTION B: BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS, vol. 332, (2014), pp. 176–180.
- [43] Kołtunowicz T.: *Stanowisko do badania temperaturowych i częstotliwościowych zależności właściwości elektrofizycznych implantowanych półprzewodników*, ELEKTRONIKA: KONSTRUKCJE, TECHNOLOGIE, ZASTOSOWANIA, vol. 48, (2007), pp. 37–40.
- [44] Kołtunowicz T.N.: *Stanowisko do badania właściwości elektrycznych nanokompozytów – określenie budżetu niepewności pomiaru*, POMIARY AUTOMATYKA KONTROLA, vol. 57, (2011), pp. 694–696.
- [45] Kołtunowicz T.N.: *Test Station for Frequency-Domain Dielectric Spectroscopy of Nanocomposites and Semiconductors*, JOURNAL OF APPLIED SPECTROSCOPY, vol. 82, (2015), pp. 653–658.
- [46] Svito I., Fedotov A.K.F., Kołtunowicz T.N., Zukowski P., Kalinin Y., Sitnikov A., Czarnacka K., Saad A.: *Hopping of electron transport in granular Cu<sub>x</sub>(SiO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub> nanocomposite films deposited by ion-beam sputtering*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 615, (2015), pp. S371–S374.
- [47] Svito I.A., Korolik O. V., Mazanik A. V., Fedotov A.K., Saad A.M., Luhn V.G., Kołtunowicz T.N., Zukowski P.: *Copper-silicon dioxide nanocomposites: Structure and electron transport*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 726, (2017), pp. 417–423.
- [48] Russell J.P.: *Raman scattering in silicon*, APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 6, (1965), pp. 223–224.
- [49] Imry Y., Tinkham M.: *Introduction to Mesoscopic Physics*, Oxford, New York, 1997.

- [50] Svito I., Fedotov A.K.F., Koltunowicz T.N., Zukowski P., Kalinin Y., Sitnikov A., Czarnacka K., Saad A.: *Hopping of electron transport in granular  $Cu_x(SiO_2)_{1-x}$  nanocomposite films deposited by ion-beam sputtering*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 615, (2015), pp. S371–S374.
- [51] Zukowski P.W., Rodzik A., Shostak Y.A.: *Dielectric constant and ac conductivity of semi-insulating  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  semiconductors*, SEMICONDUCTORS, vol. 31, (1997), no. 610.
- [52] Zukowski P.W., Kantorow S.B., Kiszczak K., Mączka D., Rodzik A., Stelmakh V.F., Czarnacka-Such E.: *Study of the Dielectric Function of Silicon Irradiated with a Large Dose of Neutrons*, PHYSICA STATUS SOLIDI (A), vol. 128, (1991), pp. 117–121.
- [53] Komarov F.F., Zukowski P., Kryvasheyev R.M., Munoz E., Koltunowicz T.N., Rodionova V.N., Togambaeva A.K.: *Effects of surfactant and fabrication procedure on the electrical conductivity and electromagnetic shielding of single-walled carbon nanotube films*, PHYSICA STATUS SOLIDI (A) APPLICATIONS AND MATERIALS SCIENCE, vol. 212, (2015), pp. 425–432.
- [54] Koltunowicz T.N., Zukowski P., Bondariev V., Fedotova J.A., Fedotov A.K.: *The effect of annealing on induction like properties of  $(FeCoZr)_x(CaF_2)_{(100-x)}$  nanocomposite films produced by ion-beam sputtering in the vacuum environment*, VACUUM, vol. 120, (2015), pp. 44–50.
- [55] Koltunowicz T.N., Zukowski P., Czarnacka K., Bondariev V., Boiko O., Svito I.A., Fedotov A.K.: *Dielectric properties of nanocomposite  $(Cu)_x(SiO_2)_{(100-x)}$  produced by ion-beam sputtering*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 652, (2015), pp. 444–449.
- [56] Jonscher A.K.: *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectric Press, London, 1983.
- [57] Chelkowski A.: *Dielectric Physics*, Elsevier, Amsterdam, 1980.
- [58] Symth C.P.: *Dielectric Behaviour and Structure*, McGraw-Hill, New York, 1965.
- [59] Cole K.S., Cole R.H.: *Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics*, THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, vol. 9, (1941), pp. 341–351.
- [60] Kwok H.L.: *Modeling negative capacitance effect in organic polymers*, SOLID-STATE ELECTRONICS, vol. 47, (2003), pp. 1089–1093.
- [61] Kwok H.L.: *Understanding negative capacitance effect using an equivalent resistor-capacitor circuit*, PHYSICA STATUS SOLIDI (C) CURRENT TOPICS IN SOLID STATE PHYSICS, vol. 5, (2008), pp. 638–640.
- [62] Bakueva L., Konstantatos G., Musikhin S., Ruda H.E., Shik A.: *Negative capacitance in polymer-nanocrystal composites*, APPLIED PHYSICS LETTERS, vol. 85, (2004), pp. 3567–3569.
- [63] Zhukowski P., Kołtunowicz T.N., Wegierek 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, (2011), pp. 43–45.
- [64] Kołtunowicz T.N., Fedotova J.A., Zhukowski P., Saad A., Fedotov A., Kasiuk J. V., Larkin A. V.: *Negative capacitance in  $(FeCoZr)$ -(PZT) nanocomposite films*, JOURNAL OF PHYSICS D: APPLIED PHYSICS, vol. 46, (2013), no. 125304.
- [65] 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*, in: 2009 9th IEEE Conf. Nanotechnology, IEEE NANO 2009, 2009: pp. 651–654.
- [66] Koltunowicz T.N., Zhukowski P., Bondariev V., Saad A., Fedotova J.A., Fedotov A.K., Milosavljević M., Kasiuk J. V.: *Enhancement of negative capacitance effect in  $(CoFeZr)_x(CaF_2)_{(100-x)}$  nanocomposite films deposited by ion beam sputtering in argon and oxygen atmosphere*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 615, (2015), pp. S361–S365.
- [67] Koltunowicz T.N.: *Inductive type properties of  $FeCoZr-CaF_2$  and  $FeCoZr-PZT$  nanocomposites*, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS, vol. 26, (2015), pp. 6450–6457.
- [68] Svito I., Fedotova J.A., Milosavljević M., Zhukowski P., Koltunowicz T.N., Saad A., Kierczynski K., Fedotov A.K.: *Influence of sputtering atmosphere on hopping conductance in granular nanocomposite  $(FeCoZr)_x(Al_2O_3)_{1-x}$  films*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 615, (2015), pp. S344–S347.
- [69] Kołtunowicz T.N., Zhukowski P., Bondariev V., Fedotova J.A., Fedotov A.K.: *Annealing of  $(CoFeZr)_x(CaF_2)_{100-x}$  nanocomposites produced by the ion-beam sputtering in the  $Ar$  and  $O_2$  ambient*, ACTA PHYSICA POLONICA A, vol. 123, (2013), pp. 932–934.
- [70] Koltunowicz T.N., Zukowski P., Milosavljević M., Saad A.M., Kasiuk J. V., Fedotova J.A., Kalinin Y.E., Sitnikov A. V., Fedotov A.K.: *AC/DC conductance in granular nanocomposite films  $(Fe_{45}Co_{45}Zr_{10})_x(CaF_2)_{100-x}$* , JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 586, (2014), pp. S353–S356.
- [71] Kołtunowicz T., Żukowski P., Czarnacka K., Fedotova J.A., Fedotov A.: *Sposób wytwarzania bezuzwojenowej indukcyjności do układów mikroelektronicznych*, B1 227866, 2018.
- [72] Czarnacka K., Makhavikou M.A., Komarov F.F.: *Ion-beam synthesis of zinc-based nanoparticles in  $SiO_2$* , in: Adv. Top. Optoelectron. Microelectron. Nanotechnologies VIII, 2016.
- [73] Zukowski P., Koltunowicz T.N., Czarnacka K., Fedotov A.K., Tyschenko I.E.: *Carrier transport and dielectric permittivity of  $SiO_2$  films containing ion-beam synthesized  $InSb$  nanocrystals*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 846, (2020), no. 156482.

- [74] Czarnacka K., Koltunowicz T.N., Makhavikou M., Parkhomenko I., Komarov F.F.: *Electrical and optical properties of SiO<sub>2</sub> thin layers implanted with Zn ions*, ACTA PHYSICA POLONICA A, vol. 136, (2019), pp. 274–277.
- [75] Sallh R.: *Concentration and Annealing Effects on Luminescence Properties of Ion-Implanted Silica Layers*, JOURNAL OF ATOMIC, MOLECULAR, AND OPTICAL PHYSICS, vol. 2011, (2011), no. 326368.
- [76] Zhang Y., Liu Y., Wu L., Li H., Han L., Wang B., Xie E.: *Effect of annealing atmosphere on the photoluminescence of ZnO nanospheres*, APPLIED SURFACE SCIENCE, vol. 255, (2009), pp. 4801–4805.
- [77] Lin L., Liu J., Lv J., Shen S., Wu X., Wu D., Qu Y., Zheng W., Lai F.: *Correlation between native defects and morphological, structural and optical properties of ZnO nanostructures*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 695, (2017), pp. 1523–1527.
- [78] Lv Y., Zhang Z., Yan J., Zhao W., Zhai C., Liu J.: *Growth mechanism and photoluminescence property of hydrothermal oriented ZnO nanostructures evolving from nanorods to nanoplates*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 718, (2017), pp. 161–169.
- [79] Kalinin Y.E., Remizov A.N., Sitnikov A. V.: *Electrical properties of amorphous (Co<sub>45</sub>Fe<sub>45</sub>Zr<sub>10</sub>)<sub>x</sub>(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> nanocomposites*, PHYSICS OF THE SOLID STATE, vol. 46, (2004), pp. 2146–2152.
- [80] Skulski R.: *Zjawiska dyspersyjne i przewodnictwo elektryczne w relaksorach, multiferroikach i strukturach wielowarstwowych*, Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego, Katowice, 2017.

## Publikacje naukowe

- [1] Svito I., Fedotov A.K., Koltunowicz T.N., Żukowski P., Kalinin Y., Sitnikov A., **Czarnacka K.**, Saad A.M.: *Hopping of electron transport in granular  $Cu_x(SiO_2)_{1-x}$  nanocomposite films deposited by ion-beam sputtering*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 615, suppl. 1, (2014), pp. S371–S374 [MNiSW: 35]
- [2] Koltunowicz T.N., Zukowski P., Bondariev V., **Czarnacka K.**, Boiko O., Fedotova J.A., Kasiuk J. V.: *Study of dielectric function of  $(FeCoZr)_x(CaF_2)_{(100-x)}$  nanocomposites produced with a beam of argon ions*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 650, (2015), pp. 262–267 [MNiSW: 35]
- [3] Koltunowicz T.N., Zukowski P., **Czarnacka K.**, Svito I., Fedotov A.K.: *Percolation phenomena in  $Cu_x(SiO_y)_{100-x}$  nanocomposite films produced by ion beam-sputtering*, ACTA PHYSICA POLONICA A, vol. 128, (2015), pp. 908–911 [MNiSW: 15]
- [4] Fedotov A., Mazanik A., Svito I., Saad A., Fedotova V., **Czarnacka K.**, Koltunowicz T.N.: *Mechanisms of carrier transport in  $Cu_x(SiO_2)_{1-x}$  nanocomposites manufactured by ion-beam sputtering with Ar ions*, ACTA PHYSICA POLONICA A, vol. 128, (2015), pp. 883–886 [MNiSW: 15]
- [5] Zukowski P., Koltunowicz T.N., Boiko O., Bondariev V., **Czarnacka K.**, Fedotova J.A., Fedotov A.K., Svito I.A.: *Impedance model of metal-dielectric nanocomposites produced by ion-beam sputtering in vacuum conditions and its experimental verification for thin films of  $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$* , VACUUM, vol. 120, (2015), pp. 37–43 [MNiSW: 25]
- [6] Koltunowicz T.N., Zukowski P., **Czarnacka K.**, Bondariev V., Boiko O., Svito I.A., Fedotov A.K.: *Dielectric properties of nanocomposite  $(Cu)_x(SiO_2)_{(100-x)}$  produced by ion-beam sputtering*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 652, (2015), pp. 444–449 [MNiSW: 35]
- [7] Bondar O., Stolbovoy V.A., Kylyshkanov M.K., Plotnikov S., Erdybaeva N.K., Piotrowska K., **Czarnacka K.**, Karwat C.: *Dependence of mechanical and tribotechnical properties of multilayered TiN/ZrN coatings on deposition*, PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, vol. 91, (2015), pp. 233–236 [MNiSW: 14]
- [8] Praneuski A.G., Tivanov M., Czarnacka K., Kierczyński K.: *Two-dimensional thermal conductivity of defect-free single-walled carbon nanotubes*, PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, vol. 92, (2016), pp. 82–84 [MNiSW: 14]
- [9] Koltunowicz T.N., Zukowski P., Boiko O., **Czarnacka K.**, Bondariev V., Saad A., Larkin A. V., Fedotov A.K.: *Capacitive properties of nanocomposite  $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$  produced by sputtering with the use of argon and oxygen ions beam*, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS, vol. 27, (2016), pp. 1171–1176 [MNiSW: 25]
- [10] Poplavsky V. V., Dorozhko A. V., Luhn V.G., Matys V.G., Zukowski P., **Czarnacka K.**: *Ion beam formation of electrocatalysts for direct methanol and ethanol fuel cells on the basis of carbon catalyst supports*, ACTA PHYSICA POLONICA A, vol. 132, (2017), pp. 278–282 [MNiSW: 15]
- [11] **Czarnacka K.**, Fedotov A., Koltunowicz T.: *Zmiennoprądowe właściwości dielektryczne materiałów nanowarstwowych  $a-SiO_x/SiO_2$* , PRZEGLĄD ELEKTROTECHNICZNY, vol. 94, (2018), pp. 59–62 [MNiSW: 14]
- [12] **Czarnacka K.**, Koltunowicz T.N., Makhavikou M., Parkhomenko I., Komarov F.F.: *Electrical and optical properties of  $SiO_2$  thin layers implanted with Zn ions*, ACTA PHYSICA POLONICA A, vol. 136, (2019), pp. 274–277 [MNiSW: 70]
- [13] Czarnacka K., Koltunowicz T.N., Zukowski P., Fedotov A.K.: *Dielectric properties of multi-layer nanocomposites  $SiO_x/ZrO_2$  after high temperature annealing*, CERAMICS INTERNATIONAL, vol. 45, (2019), pp. 6499–6502 [MNiSW: 100]
- [14] Kisała J., **Czarnacka K.**, Gęca M., Kociubiński A.: *Technology and measurements of magnetoresistance in thin-layered ferromagnetic structures*, INFORMATYKA, AUTOMATYKA, POMIARY W GOSPODARCE I OCHRONIE ŚRODOWISKA, vol. 10, (2020), pp. 44–47 [MNiSW: 20]
- [15] Zukowski P., Koltunowicz T.N., **Czarnacka K.**, Fedotov A.K., Tyschenko I.E.: *Carrier transport and dielectric permittivity of  $SiO_2$  films containing ion-beam synthesized InSb nanocrystals*, JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 846, (2020), no. 156482 [MNiSW: 100]
- [16] **Czarnacka K.**, Kisała J., Kociubiński A., Gęca M.: *Technology and measurements of three-layer NiFeCuMo/Ti/NiFeCuMo structures exhibiting the giant magnetoresistance phenomenon*, JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY B, vol. 40, (2022), pp. 1–8 [MEiN: 70]
- [17] Wileżyńska A., **Czarnacka K.**, Kociubiński A., Koltunowicz T.: *Development of deposition technology and AC measurement of copper ultrathin layers*, INFORMATYKA, AUTOMATYKA, POMIARY W GOSPODARCE I OCHRONIE ŚRODOWISKA, vol. 12, (2022), pp. 36–39 [MEiN: 20]

## Fragmenty książek

- [1] **Czarnacka K.**, Boiko O., Bondariev V., Kierczyński K.: *Voltage resonance phenomena in nanocomposite  $Cu_{27.27}(SiO_2)_{72.73}$  produced by sputtering with  $Ar^+$  Ion Beam*, 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON RADIATION INTERACTION WITH MATERIALS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS 2014, (2014), pp. 358–362 [MNiSW: 10]
- [2] Kierczyński K., Bondariev V., Boiko O., **Czarnacka K.**: *The research of electrical properties of nanocomposites  $(CoFeZr)_x(Al_2O_3)_{100-x}$  capacitor system*; 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON RADIATION INTERACTION WITH MATERIALS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS 2014, (2014), pp. 389–394 [MNiSW: 10]
- [3] Żukowski P., Kołtunowicz T., Kierczyński K., **Czarnacka K.**, Bondariev V., Boiko O.: *Model of electron hopping transport in nanocomposites produced by ion-beam sputtering*, 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON RADIATION INTERACTION WITH MATERIALS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS 2014, (2014), pp. 363–370 [MNiSW: 10]
- [4] Bondariev V., Kierczyński K., **Czarnacka K.**, Boiko O., Protsenko S.: *Current and voltage resonances on alternating current of  $(CoFeZr)_x(CaF_2)_{(100-x)}$  nanocomposite produced by ion-beam sputtering*, 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON RADIATION INTERACTION WITH MATERIALS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS 2014, (2014), pp. 342–346 [MNiSW: 10]
- [5] Boiko O., **Czarnacka K.**, Bondariev V., Kierczyński K., Protsenko S.: *An effect of annealing on electric properties of nanocomposites  $(Co_{45}Fe_{45}Zr_{10})_x(PZT)_{(100-x)}$* , 5TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON RADIATION INTERACTION WITH MATERIALS: FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS 2014, (2014), pp. 336–341 [MNiSW: 10]
- [6] **Czarnacka K.**, Boiko O., Bondariev V.: *Phenomena of non-coil inductance in diamagnetic metal-dielectric nanocomposites  $Cu_x(SiO_2)_{(100-x)}$* , PHOTONICS APPLICATIONS IN ASTRONOMY, COMMUNICATIONS, INDUSTRY, AND HIGH-ENERGY PHYSICS EXPERIMENTS 2015, (2015), pp. 1276–1281 [MNiSW: 15]
- [7] Bondariev V., **Czarnacka K.**, Boiko O.: *Electric properties of nanostructure  $(FeCoZr)_x(CaF_2)_{(100-x)}$  produced in argon Ar atmosphere*, PHOTONICS APPLICATIONS IN ASTRONOMY, COMMUNICATIONS, INDUSTRY, AND HIGH-ENERGY PHYSICS EXPERIMENTS 2015, (2015), pp. 1282–1288 [MNiSW: 15]
- [8] Boiko O., Bondariev V., **Czarnacka K.**: *AC conductivity of  $(FeCoZr)_x(PZT)_{(100-x)}$  nanocomposites produced in vacuum chamber*, PHOTONICS APPLICATIONS IN ASTRONOMY, COMMUNICATIONS, INDUSTRY, AND HIGH-ENERGY PHYSICS EXPERIMENTS 2015, (2015), pp. 1324–1331 [MNiSW: 15]
- [9] **Czarnacka K.**, Komarov F. F.: *The influence of annealing on the electrical and optical properties of silicon-rich silicon nitride films*, PHOTONICS APPLICATIONS IN ASTRONOMY, COMMUNICATIONS, INDUSTRY, AND HIGH-ENERGY PHYSICS EXPERIMENTS 2016, (2016), pp. 80–87 [MNiSW: 15]
- [10] **Czarnacka K.**, Makhavikou M., Komarov F. F.: *Ion-beam synthesis of zinc-based nanoparticles in  $SiO_2$* , ADVANCED TOPICS IN OPTOELECTRONICS, MICROELECTRONICS, AND NANOTECHNOLOGIES VIII, (2016), no. 100100B [MNiSW: 15]
- [11] **Czarnacka K.**: *Determination of the chemical composition and basic AC properties of nanocomposites  $(CoFeZr)_x(SiO_y)_{(100-x)}$* , PHOTONICS APPLICATIONS IN ASTRONOMY, COMMUNICATIONS, INDUSTRY, AND HIGH-ENERGY PHYSICS EXPERIMENTS 2017, (2017), pp. 1574–1580 [MNiSW: 15]
- [12] **Czarnacka K.**, Żukowski P., Komarov F. F., Romanov I.A., Parkhomenko I. N.: *AC Measurements and dielectric properties of nitrogen-rich silicon nitride thin films*, PROCEEDINGS OF THE 2017 IEEE 7TH INTERNATIONAL CONFERENCE NANOMATERIALS: APPLICATION & PROPERTIES (NAP-2017), (2017), pp. 02NTF34-1-02NTF34-4 [MNiSW: 15]
- [13] **Czarnacka K.**: *Basic measurements of DC properties of nanocomposites  $(FeCoZr)_{(x)}(SiO_y)_{(100-x)}$* , 12TH INTERNATIONAL CONFERENCE ELEKTRO 2018, (2018), pp. 1–4 [MNiSW: 15]
- [14] **Czarnacka K.**, Kołtunowicz T., Fedotov A. K.: *AC dielectric properties of  $SiO_2$  thin layers implanted with In and Sb ions*, PHOTONICS APPLICATIONS IN ASTRONOMY, COMMUNICATIONS, INDUSTRY, AND HIGH-ENERGY PHYSICS EXPERIMENTS 2018, (2018), pp. 1655–1661 [MNiSW: 15]
- [15] **Czarnacka K.**, Kołtunowicz T., Fedotov A. K.: *Influence of high temperature annealing on AC electric properties of  $SiO_2$  thin layers implanted with In and Sb ions*, PHOTONICS APPLICATIONS IN ASTRONOMY, COMMUNICATIONS, INDUSTRY, AND HIGH-ENERGY PHYSICS EXPERIMENTS 2019, (2019), pp. 1450–1455 [MNiSW: 20]



- [16] Kołtunowicz T.N., **Czarnacka K.**, Fedotov A.K.: *AC Dependence of Electrical Properties of SiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Multilayer Nanocomposites with Si Nanocrystals*, ADVANCES IN THIN FILMS, NANOSTRUCTURED MATERIALS, AND COATINGS, INTERNATIONAL CONFERENCE ON “NANOMATERIALS: APPLICATIONS & PROPERTIES”, (2019), pp. 369–376 [MNiSW: 20]

## **Patenty**

- [1] Kołtunowicz T., Żukowski P., Czarnacka K., Fedotova J.A., Fedotov A.: Sposób wytwarzania bezuzwojeniowej indukcyjności do układów mikroelektronicznych, B1 227866, 2018 [MNiSW: 35]