

*Ковальчук В.В., д. фіз.-мат наук, професор,
Одеський державний екологічний університет*

*Буряк Д.В., к. фіз.-мат наук, доцент,
Національний університет «Одеська політехніка»*

*Буряк Д.Д., аспірант,
Одеський державний екологічний університет*

ПЛІВКИ НАНОКЛАСТЕРНОЇ ДИСПЕРСНОСТІ: СКЛАДОВІ МАТЕРІАЛІВ НОВОГО ПОКОЛІННЯ

Керування властивостями матеріалів – один з ключових підходів у технології виготовлення ефективних електротехнічних та світлотехнічних систем і комплексів [1]. У такому контексті кластерне модифікування різних фаз твердотільної речовини, у тому числі, аморфної матриці являє собою досить перспективний напрямок досліджень [2,3].

Мета роботи полягала у вивченні фізико-хімічних властивостей керметів — аморфних матеріалів створених на основі SiO₂-матриці, яка модифікувалася шляхом введення кластерного растру з d-металів (таких як Cr, Mo, Ni, Nb) [4,5].

Експеримент. Для отримання плівок Cr-SiO₂, Mo-SiO₂, Nb-SiO₂, використовувалися очищені з'єднання: бісбензолхром, бісбензилмолібден, Ni-SiO₂, а також тетраетоксисилан. Щоб отримати плівку Cr-SiO₂, очищений інертний газ пропускався через нагріті органічні рідини (бісетилбензолхром та тетраетоксисилан), насичувався парами відповідних сполук, а потім потрапляв у кварцовий реактор з підкладкою, на яку, за допомогою системи лінз, фокусувався пучок потужного ультрафіолетового випромінювання (УФВ), що створювався ртутною лампою (ПРК-200, або ДРШ-500). Температура осідання плівки кермету сягала ~550°C. Змінюючи умови реакції (температуру підкладки, швидкість потоку реактиву в камері, інтенсивність УФВ), можна було отримати плівки SiO₂ з різним змістом Cr атомно-кластерної дисперсності, при цьому величина питомого поверхневого опору плівок змінювалася від 10 до 10⁴ Ом/кв. На рентгенограмах плівок Cr-SiO₂, що знімалися на відбиття за методом Дебая-Шерера, були відсутні дифракційні лінії, за винятком розмитого максимуму в області малих кутів – гало. Загальна картина, яка була отримана на електронограмі від цих плівок, характеризується максимумом, що розташований поблизу первинного пучка. Величина зерна при цьому не перевищувала ~50 Å⁰, а висота нерівностей поверхні плівок, що визначалася методом реплік по куту відтінків важким металом, складала не більше 50-70 Å⁰, у залежності від температури осаду керметних плівок. Нами були зафіксовані певні тенденції щодо зміни характеру структури плівок. Утворенню аморфної структури сприяє такий тип

хімічних зв'язків, якому відповідає енергетичний мінімум, що свідчить про стійке структурування у найближчому оточенні кластероутворюючих атомів.

Ефекти провідності, що спостерігалися нами на аморфних плівках керметів (ці плівки складені з окремих атомів або груп атомів — нанокластерів — нанокластерних центрів [5,6], наприклад, d-металу, що оточені склоподібною діелектричною оболонкою SiO_2) у залежності від напруженості електричного поля можна умовно розділити на дві групи. До першої групи належать ефекти «слабого поля», що не викликають не обернених змін електричних властивостей плівок керметів. До другої – ті явища, що виникають за рахунок необернених змін, в електричній структурі зразків (сформовані «сильним полем»).

Результати. *Ефекти слабого поля.* Характерною особливістю провідності аморфних плівок Cr-SiO₂ в цьому діапазоні напруженостей електричного поля є різка нелінійність вольт-амперних характеристик (ВАХ) плівок на постійному та змінному сигналі. Слід зауважити, що наші результати отримано при вимірюванні повздовжньої провідності Cr-SiO₂ керметів на ситалі. Для порівняння на рис. 1 наведена температурна залежність поверхневого опору плівок SiO₂ з різним змістом атомно-кластерної дисперсності (Cr та Ni).

Ефекти сильного поля. Якщо значення струму через плівку кермета перевищував деяку величину I_0 (у нашому випадку — $5 \cdot 10^{-3} \div 10^{-1}$ А), то як правило, виникав новий стан, що характеризувався необоротними змінами в електричній структурі плівки. ВАХ, що формується в режимі «сильного поля» зразків на певних частотах, довели існування не лише омічних областей, але й такої області, де виявляються характерні стрибки провідності. Абсолютна величина стрибків провідності є значно вищою в разі поперечної провідності, коли між металевими електродами знаходився тонкий шар кермету (до ~10 мкм).

Оскільки фізична природа провідності в аморфних плівках Cr-SiO₂ залишається неясною, запропоновано наступні можливі механізми.

Високий питомий опір плівок Cr-SiO₂ може бути обумовлений: а) тунелюванням носіїв у склоподібному Cr-SiO₂ (островкова провідність), якщо ізолюючі прошарки між Cr кластерами є малими, або ж б) стрибковій провідності у деякому гіпотетичному середовищі Cr-SiO₂, де перескок електронів по флуктуаційних рівнях в склі є полегшеним завдяки наявності великої кількості домішкових центрів Cr.

У деяких областях ВАХ має переважати інтенсивний захват інжектованих на пастки носіїв. При цьому залежність $I(U)$ може сягати насичення або, навіть, супроводжуватися зменшенням струму із зростанням напруги.

Область стрибкоподібної зміни провідності на досліджуваних плівках може бути пов'язана з лавинним звільненням електронів з локалізованих центрів електричним полем.

Між іншим модельний аналіз дозволяє зробити висновок про селективний характер стрибкової провідності на змінному струмі. Це відкриває можливість визначити частотний спектр локалізованих станів і оцінити час перескоку (τ) носіїв струму.

Великі значення часу перескоку характеризують багатотунельні переходи у межах окремих груп кластерних центрів. Якщо геометричні розміри таких груп кластерів перевищують відстані між найближчими центрами, то дипольний момент групи кластерних центрів є більшим, а отже, сумарна провідність збільшується. Кластерні центри з великими значеннями τ аналогічні до глибоких центрів захвату носіїв, що є характерним для піролітичних плівок SiO₂.

Описані вище ефекти «аномальної» провідності є стійкими і можуть знайти технічне застосування при розробці, наприклад, нових типів нелінійних носіїв інформації [6,7].

Список використаних джерел:

1. Находкін, М.Г., Сізов, Ф.Ф. Елементи функціональної електроніки [Текст] / М.Г. Находкін – К.: Слово, 2002. – 201 с .
2. Ковальчук, В.В. Кластерная модификация полупроводниковых гетероструктур [Текст] / В.В. Ковальчук. – К.: Hi-Tech., 2007. – 309 с .
3. Kovalchuk, V.V., Dolinska, L.V. Principles of research of the devices providing of nanomeasuring [Текст] / V.V. Kovalchuk // Metrology and Devices. – 2010. – №4 (24). – P.49 – 59
4. Дроздов, В.А., Ковальчук, В.В. Електронні процеси в наноструктурах с субфазим кремнієм [Текст] / V.V. Kovalchuk // Журнал фізичних досліджень.– 2003.– №4.– С.25 – 32
5. Kovalchuk, V.V. Cluster morphology of silicon nanoparticles [Текст] / V.V. Kovalchuk // Semiconductor physics, quantum electronics & optoelectronics. – 2007. – v. 10, № 4. – P. 81 – 86.
6. Kovalchuk, V.V., Kovalenko, L.B., Smorgh, M.V. Nanometrology: optical properties of Si-Nanoclusters [Текст] / V.V. Kovalchuk // Metrology and Devices. – 2019. – № 1. – С. 62 – 65.
7. Kovalchuk, V.V. Nanoelectronic's material for optic system [Текст] / V.V. Kovalchuk // Photoelectronics. – 2012.– № 21. – P.65 – 68.