

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА
НАВЧАЛЬНО-НАУКОВИЙ ІНСТИТУТ ВИСОКИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МУРИЙ ЯРОСЛАВ ЮРІЙОВИЧ

УДК 538.9, 537.3, 539.231

ДИСЕРТАЦІЯ

**Властивості нанокompозитних плівок з нанокластерами кремнію та
включеннями металу (Al) в оксинітридній матриці**

105 – прикладна фізика та наноматеріали

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело
Мурий Я.Ю. _____

Науковий керівник:
Євтух Анатолій Антонович
д.ф.-м.н. професор

Київ – 2024

АНОТАЦІЯ

Мурий Я.Ю. Властивості нанокompозитних плівок з нанокластерами кремнію та включеннями металу (Al) в оксинітридній матриці. - Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» - Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Навчально-науковий інститут високих технологій, Київ, 2024.

Актуальність теми. На сьогоднішній день значна кількість досліджень присвячена збагаченням кремнієм плівкам SiO_x і нанокompозитним плівкам $\text{SiO}_2(\text{Si})$, що містять нанокристали Si в оксидній матриці. Великий науковий інтерес до таких плівок обумовлено захопленням ними заряду і здатністю випромінювати світло, що є дуже привабливим, зокрема, для застосування в наноелектроніці та оптоелектроніці на основі Si, а саме для енергонезалежної нанокристалічної та резистивної пам'яті, фотодіодів, сонячних елементів, польових емісійних катодів тощо.

Формування нанокристалів Si в матриці аморфного оксинітриду кремнію (SiO_xN_y) є дуже перспективним підходом для отримання нанокompозитних структур на основі кремнію. Можливість контролювати властивості SiO_xN_y шляхом регулювання кількості та співвідношення кисню та азоту є причиною широкого застосування цього матеріалу для багатошарових структур зі змінним показником заломлення, хвилеводів, поверхневих пасиваційних шарів та покриття медичних імплантатів. Регулювання показника заломлення робить SiO_xN_y добре придатним для оптичних застосувань.

Інший клас оксидних плівок, а саме оксидів металів, представлений широкою різноманітністю функціональних матеріалів для багатьох застосувань, включаючи сенсоріку, зберігання енергії, каталіз, оптоелектроніку, фотоніку тощо.

Введення напівпровідникових або металевих наночастинок в оксидні та оксинітридні матриці істотно впливає на їх фізичні та хімічні властивості. Композитні плівки, що містять металеві наночастинок в оксидній матриці демонструють такі цікаві і важливі з точки зору практичного застосування властивості як негативний магнітоопір, посилення магнітооптичних ефектів та функціональність як захисних екранів від електромагнітного випромінювання. Оптичні та електричні властивості таких плівок можна суттєво модифікувати шляхом реалізації поверхневого локалізованого плазмонного резонансу у металевих наночастинок.

Отримання та дослідження нанокомпозитних плівок, що містять як напівпровідникові, так і металеві наночастинок, вбудовані в діелектричну матрицю, або напівпровідникові наночастинок, вбудовані в комбіновану напівпровідник-метал оксидну матрицю є дуже перспективним. Такі плівки можуть надати нові властивості, які будуть сильно залежати від структури матриці, складу, природних дефектів тощо, керуючи їх електричними та оптичними властивостями, що є важливим для широкого класу застосувань.

Для застосування новітніх нанокомпозитних плівок в мікро- та наноелектроніці і оптоелектроніці важливою задачею є дослідження їх електрофізичних властивостей, зокрема встановлення механізмів електронного транспорту та частотних залежностей ємності при їх використанні в структурах метал-діелектрик напівпровідник.

Тому розроблення технологічних процесів отримання нанокомпозитних плівок з нановключеннями кремнію та алюмінію, встановлення механізмів електронного транспорту та ємнісних властивостей безумовно є актуальним.

Метою дисертаційної роботи є розроблення технологічних процесів отримання нанокомпозитних плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ з нановключеннями кремнію та алюмінію, встановлення фізичних механізмів електронного транспорту та частотних залежностей ємності при їх використанні в структурах метал-діелектрик напівпровідник і можливостей застосування даних плівок в електроніці.

При виконанні дисертаційної роботи були одержані **наступні наукові результати:**

- Розроблено технологічний процес отримання нанокompозитної оксинітридної плівки з вмістом кремнію та алюмінію методом іонно-плазмового розпилення.

- Встановлено механізми електронного транспорту через нанокompозитні плівки $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ з нановключеннями кремнію та алюмінію в широкому діапазоні температур та електричних полів.

- Визначені параметри електронних пасток, які приймають участь у електропровідності, в забороненій зоні нанокompозитних плівок $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ (концентрація, енергетичне положення).

- Встановлено вплив середовища високотемпературного відпалу (аргон, азот) на електропровідність нанокompозитних плівок $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$.

- Встановлено, що додавання алюмінію і формування аморфної матриці $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y$ приводить до збільшення електропровідності нанокompозитних плівок $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ в порівнянні з плівками $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$, що містять кремнієві нановключення в оксинітридній матриці.

- Виявлено ефект зменшення електропровідності при збільшенні напруженості електричного поля та запропонована фізична модель для його пояснення.

- Виявлено ефект від'ємної ємності в структурах метал-діелектрик-напівпровідник з нанокompозитною плівкою $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ та запропонована фізична модель для його пояснення.

Практичне значення одержаних результатів полягає в тому, що:

- Розроблена та реалізована технологія отримання нанокompозитних плівок $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ методом іонно-плазмового розпилення мішеней кремнію та алюмінію дає можливість отримувати плівки різного складу, що є основою для їх різноманітного використання, в тому числі в якості матеріалів для

напівпровідникових пристроїв, сонячних батарей, тонких плівок в електроніці, покриттів з хорошою стійкістю до окислення і корозії, затворів у транзисторах, оптичних плівок, діелектричних матеріалів тощо.

- Виявлений ефект від'ємної ємності може бути використаний при формуванні плівкових індуктивностей в високочастотних інтегральних схемах та у якості діелектрика МДН транзисторів ІС наднизької потужності.

У вступі дисертаційної роботи обґрунтовано актуальність теми дослідження, визначено об'єкт та предмет дослідження, відповідно до яких сформульовано мету та завдання роботи, вказано застосовані методи дослідження, представлено наукову новизну результатів роботи, їх практичне значення та форми апробації.

У першому розділі роботи представлено аналітичний огляд літературних джерел за темою дисертації. Проаналізовані різноманітні методи напилення нанокompозитних плівок, структурні та електричні характеристики нанокompозитних плівок з включеннями металів, ефект від'ємної ємності та перспективи їхнього використання. З аналізу літературних джерел було показано суттєвий вплив структурних характеристик на властивості нанокompозитних плівок. На основі проведеного аналізу сформульовано завдання дослідження та завдання дисертації.

В другому розділі описуються технології отримання нанокompозитних плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ методом іонно-плазмового напилення. Також описані методики вимірювання, що застосовувалися для аналізу отриманих структур.

В третьому розділі встановлюються структурні та електрофізичні властивості нанокompозитних плівок. Для характеристики структурних властивостей було проведено дослідження плівки методами ІЧ-спектроскопії та спектральної еліпсометрії, наведений аналіз отриманих результатів. Наводяться результати досліджень електропровідності нанокompозитних плівок $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$ та $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ в широкому діапазоні температур та напруженостей електричного поля і фізичні моделі для пояснення властивостей та отриманих ефектів. Для визначення механізмів електронного транспорту в нанокompозитних

плівках були виміряно вольт-амперні характеристики плівки в широкому діапазоні температур.

В четвертому розділі представлено результати дослідження ємнісних властивостей структур метал-діелектрик-напівпровідник з нанокompatитною плівкою $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$, що містить нанокластери Si вбудовані в аморфну матрицю $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$, як діелектрик. Запропонована фізична модель для пояснення виявленого ефекту від'ємної ємності.

Основні результати дисертаційної роботи відображені в 7 публікаціях, серед яких 3 статті які входять до наукометричної бази даних Scopus та 4 публікації в матеріалах міжнародних науково-технічних конференцій.

Ключові слова: нанокompatитні плівки, оксинітридні матриці нанокристали Si, атоми Al, транспорт електронів, електронні пастки, ємність.

ABSTRACT

Properties of nanocomposite films with silicon nanoclusters and metal (Al) inclusions in the oxynitride matrix. - Qualification scientific work on the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in the specialty 105 "Applied Physics and Nanomaterials" - Taras Shevchenko National University of Kyiv, Educational and Research Institute of High Technologies, Kyiv, 2024.

Relevance of the topic. To date, a significant amount of research has been devoted to silicon-enriched SiO_x films and $\text{SiO}_2(\text{Si})$ nanocomposite films containing Si nanocrystals in an oxide matrix. The great scientific interest in such films is due to their charge capture and ability to emit light, which is very attractive, in particular, for use in Si-based nanoelectronics and optoelectronics, namely for non-volatile nanocrystalline and resistive memory, photodiodes, solar cells, field emission cathodes, etc.

The formation of Si nanocrystals in the matrix of amorphous silicon oxynitride (SiO_xN_y) is a very promising approach to obtaining silicon-based nanocomposite structures. The ability to control the properties of SiO_xN_y by adjusting the amount and ratio of oxygen and nitrogen is the reason for the widespread use of this material for multilayer structures with a variable refractive index, waveguides, surface passivation layers, and medical implant coatings. The refractive index adjustment makes SiO_xN_y well suited for optical applications.

The other class of oxide films, namely metal oxides, is represented by a wide variety of functional materials for many applications, including sensors, energy storage, catalysis, optoelectronics, photonics, etc.

The introduction of semiconductor or metal nanoparticles into oxide and oxynitride matrices significantly affects their physical and chemical properties. Composite films containing metal nanoparticles in an oxide matrix demonstrate such interesting and important properties as negative magnetoresistance, enhancement of magneto-optical effects, and functionality as shields against electromagnetic radiation. The optical and electrical properties of such films can be significantly modified by realizing surface localized plasmon resonance in metal nanoparticles.

The preparation and study of nanocomposite films containing both semiconductor and metal nanoparticles embedded in a dielectric matrix or semiconductor nanoparticles embedded in a combined semiconductor-metal oxide matrix is very promising. Such films can impart new properties that will be strongly dependent on the matrix structure, composition, natural defects, etc., controlling their electrical and optical properties, which is important for a wide class of applications.

To use the latest nanocomposite films in micro- and nanoelectronics and optoelectronics, an important task is to study their electrophysical properties, in particular, to establish the mechanisms of electronic transport and frequency dependence of capacitance when they are used in metal-dielectric-semiconductor structures.

Therefore, the development of technological processes for the production of nanocomposite films with silicon and aluminum inclusions, as well as the

establishment of electronic transport mechanisms and capacitive properties is certainly relevant.

The purpose of the dissertation is to develop technological processes for the production of $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ nanocomposite films with silicon and aluminum nanowires, to establish physical mechanisms of electronic transport and frequency dependencies of capacitance when used in metal-dielectric-semiconductor structures and the possibilities of using these films in electronics.

The following scientific **results were obtained in the course of the dissertation**:

- A technological process for the production of nanocomposite oxynitride films containing silicon and aluminum by ion-plasma sputtering was developed.

- The mechanisms of electron transport through $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ nanocomposite films with silicon and aluminum nanoinclusions in a wide range of temperatures and electric fields have been established.

- The parameters of electron traps involved in the electrical conductivity in the band gap of $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ nanocomposite films (concentration, energy position) have been determined.

- The effect of the high-temperature annealing environment (argon, nitrogen) on the electrical conductivity of $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ nanocomposite films was determined.

- It has been found that the addition of aluminum and the formation of an amorphous $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ matrix leads to an increase in the electrical conductivity of $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ nanocomposite films compared to $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$ films containing silicon nanoparticles in an oxynitride matrix.

- The effect of decreasing electrical conductivity with increasing electric field intensity was revealed and a physical model was proposed to explain it.

- The effect of negative capacitance in metal-dielectric-semiconductor structures with $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ nanocomposite film has been revealed and a physical model for its explanation has been proposed.

The practical significance of the obtained results is that:

- The developed and implemented technology for the production of $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ nanocomposite films by ion-plasma sputtering of silicon and aluminum

targets makes it possible to obtain films of various compositions, which is the basis for their diverse use, including as materials for semiconductor devices, solar cells, thin films in electronics, coatings with good resistance to oxidation and corrosion, gates in transistors, optical films, dielectric materials, etc.

- The discovered effect of negative capacitance can be used in the formation of film inductances in high-frequency integrated circuits.

The introduction of the dissertation substantiates the relevance of the research topic, defines the object and subject of the study, according to which the aim and objectives of the work are formulated, indicates the research methods used, presents the scientific novelty of the results, their practical significance and forms of testing.

The first section of the work presents an analytical review of the literature on the topic of the dissertation. Various methods of sputtering nanocomposite films, structural and electrical characteristics of nanocomposite films with metal inclusions, the effect of negative capacitance, and prospects for their use are analyzed. From the analysis of literature sources, the importance of the structural characteristics of nanocomposite films was determined. Based on this analysis, the research objectives and tasks of the dissertation are formulated.

The second section describes the technology of producing $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ nanocomposite films by ion-plasma sputtering. The measurement techniques used to analyze the obtained structures are also described.

In the third section, the structural and electrophysical properties of the nanocomposite films are determined. To characterize the structural properties, the films were studied by IR spectroscopy and spectral ellipsometry, and the results are analyzed. The results of studies of the electrical conductivity of $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$ and $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ nanocomposite films in a wide range of temperatures and electric field strengths and physical models to explain the properties and effects obtained are presented. To determine the mechanisms of electronic transport in the nanocomposite films, the current-voltage characteristics of the film were measured.

In the fourth section, the results of the study of the capacitive properties of metal-dielectric-semiconductor structures with a $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ nanocomposite film

containing Si nanoclusters embedded in an amorphous $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ matrix as a dielectric are presented. A physical model is proposed to explain the observed negative capacitance effect.

The main results of the dissertation work are presented in 7 publications, including 3 articles included in the Scopus scientometric database and 4 publications in the proceedings of international scientific and technical conferences.

Key words: nanocomposite films, oxynitride matrices, Si nanocrystals, Al atoms, electron transport, electron traps, capacitance.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Evtukh A., Kizjak A., Bratus O., Antonin S., **Muryi Ya.**, Marin V., Ilchenko V. “Negative capacitance and dielectric constant of nanocomposite $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ films with semiconductor nanoparticles”, *Nano Letters*, 2024, V. 24 (2), P.617-622, 20, doi: 10.1021/acs.nanolett.3c03627 (*Особистий внесок - виготовляв експериментальні зразки, вимірював електропровідність та ємність, обробляв та аналізував отримані результати*)
2. Evtukh A., Kizjak A., Bratus' O., Voitovych M., Romanyuk V., Mamykin S., Antonin S., **Muryi Ya.**, Klymenko V., Sarikov A., “Structure and electrical conductivity of nanocomposite $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$ and $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ films”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, V. 960, P. 170879, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170879>. (*Особистий внесок - виготовляв експериментальні зразки, вимірював електропровідність та ємність, обробляв та аналізував отримані результати*).
3. Pylypova O., Antonin S., Fedorenko L., **Muryi Ya.**, Skryshevsky V., Evtukh A., “Influence of laser annealing of silicon enriched SiO_x films on their electrical conductivity”, *Silicon*, 2022, V. 14, P. 12599 - 12605, <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01959-2>. (*Особистий внесок - виготовляв експериментальні зразки, вимірював електропровідність та ємність, обробляв та аналізував отримані результати*).
4. Evtukh A., Kizjak. A., Bratus' O., **Muryi Ya .**, Marin V. , V. Ilchenko V., “Negative capacitance and dielectric permittivity of nanocomposite films with semiconductor and metal nanoparticle” in Intern. Conf. Nanotechnologies and Nanomaterials, Bukovel, Ukraine, 2023, P. 107. (*Особистий внесок - виготовляв експериментальні зразки, вимірював електропровідність та ємність, обробляв та аналізував отримані результати*).
5. Bratus O.L., **Muryi Ya. Yu.**, Pylypova O.V., Ivanov I.I., Matiyuk I.M., Lytvyn P.M., Korchovyi A.A., Venger Ye.F., Evtukh A.A., “Al-based surface plasmon resonance for enhancement solar cells parameters” in Abstracts of Intern. Conf.

Nanotechnologies and Nanomaterials, Bukovel, Ukraine, 2023, P. 276. (*Особистий внесок - виготовляв експериментальні зразки, вимірював електропровідність та ємність, обробляв та аналізував отримані результати*).

6. Evtukh A., Kizjak A., Bratus' O., **Muryi Ya.**, “Effect of negative dielectric permittivity in nanocomposite $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ films”. in Abstracts of IX Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-9), Uzhgorod, Ukraine, 2023, P. 97-98. (*Особистий внесок - виготовляв експериментальні зразки, вимірював електропровідність та ємність електропровідність, обробляв та аналізував отримані результати*).

7. Kizjak A.Yu., Evtukh A.A., Bratus' O.L., Antonin S.V., **Muryi Ya.**, “Conductivity of nanocomposite SiO_xN_y and $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{Al}_z$ films” in Abstracts of Intern. Conf. Nanotechnologies and Nanomaterials, Lviv, Ukraine, 2022, P. 123. (*Особистий внесок - виготовляв експериментальні зразки, вимірював електропровідність та ємність, обробляв та аналізував отримані результати*).

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	2
СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ	11
ЗМІСТ	13
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ	15
ВСТУП.....	16
РОЗДІЛ 1. НАНОКОМПОЗИТНІ ПЛІВКИ З ВКЛЮЧЕННЯМИ НАНОКЛАС- ТЕРІВ КРЕМНІЮ ТА МЕТАЛІВ (ОГЛЯД)	22
1.1. Технологія отримання композитних плівок	22
1.1.1. Методи випаровування	23
1.1.2. Методи напилення.....	27
1.2. Структурні властивості нанокompозитних плівок з включенням металів в оксидній матриці.....	31
1.2.1. Морфологія нанокompозитних плівок.....	32
1.2.2. Вплив розміру наночастинок.....	34
1.2.3. Форма наночастинок	35
1.2.4. Пористість і щільність	36
1.2.5. Дисперсність наночастинок.....	38
1.2.6. Кристалічна структура.....	40
1.3. Електричні властивості нанокompозитних плівок з включенням металів	44
1.3.1. Електропровідність плівок на постійному струмі	44
1.3.2. Характеризація плівок на змінному струмі	51
1.4. Ефект від'ємної ємності.....	52
Висновки до Розділу 1	56
РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗРАЗКІВ.....	58
2.1. Осадження плівок з нановключеннями металу методом іонно- плазмового розпилення.....	58
2.2. Формування нанокompозитних плівок та структур з нанокристаллами кре- мнію та металу	65
2.2.1. Отримання плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$	65
2.2.2. Високотемпературний відпал зразків	66
2.3. Виготовлення структур та дослідження електрофізичних властивостей .	68

2.4. Методи дослідження електричних характеристик	70
2.4.1. Методика вимірювання вольт-амперних характеристик	70
2.4.2. Методика вимірювання вольт-фарадних характеристик	71
Висновки до Розділу 2	72
РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОННИЙ ТРАНСПОРТ В НАНОКОМПОЗИТНИХ ПЛІВКАХ З НАНОКЛАСТЕРАМИ КРЕМНІЮ ТА ВКЛЮЧЕННЯМИ AL	74
3.1. Вступ	74
3.2. Структура наноккомпозитних плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$	76
3.3. Електропровідність наноккомпозитних плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$	83
3.3.1. Електропровідність в області низьких електричних полів	84
3.3.2. Провідність в області середніх електричних полів	93
3.3.3. Електропровідність при високих електричних полях	95
3.4. Модель виникнення від'ємної діелектричної проникності	97
Висновки до розділу 3	100
РОЗДІЛ 4. ВІД'ЄМНА ЄМНІСТЬ МДН СТРУКТУР З НАНОКОМПОЗИТНОЮ ПЛІВКОЮ $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$	102
4.1. Вступ	102
4.2. Вольт-фарадні характеристики МДН структур з плівкою $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$	103
4.3. Модель для пояснення від'ємної диференційної ємності	105
Висновки до розділу 4	106
ВИСНОВКИ	108
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	110

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

- PNC - полімерний нанокомпозит
- PVD - фізичні методи осадження з газової фази
- CVD - хімічні методи осадження з газової фази
- DC - постійний струм
- PLD - Імпульсне лазерне осадження
- E-beam - Електронне-променеве осадження
- IBD - іонно-променеве осадження
- ARC - Катодне-дугове осадження
- Nd-YAG - алюмо-ітрієвий гранат
- MBE - молекулярно променева епітаксія
- TPU - термопластичний поліуретан
- MWNT - багатостінні вуглецеві нанотрубки
- PZT - цирконат титанату свинцю
- PIM - наночастинки в матриці
- VAN - вертикально вирівнянні нанокомпозити
- ВУП - вакуумний універсальний пост
- ІЧ – інфрачервоний
- МДН - метал-діелектрик-напівпровідник
- МДМ - метал-діелектрик-метал
- NC - від'ємна ємність
- MSD - магнітні запам'ятовуючі пристрої
- MPT - магнітно-резонансна томографія
- NCFET - польовий транзистор з від'ємною ємністю

ВСТУП

Актуальність теми

На сьогоднішній день значна кількість досліджень присвячена збагаченим кремнієм плівкам SiO_x і нанокompatитним плівкам $\text{SiO}_2(\text{Si})$, що містять нанокристали Si в оксидній матриці. Великий науковий інтерес до таких плівок обумовлено захопленням ними заряду і здатністю випромінювати світло, що є дуже привабливим, зокрема, для застосування в наноелектроніці та оптоелектроніці на основі Si, а саме для енергонезалежної нанокристалічної та резистивної пам'яті, фотодіодів, сонячних елементів, польових емісійних катодів тощо.

Формування нанокристалів Si в матриці аморфного оксинітриду кремнію (SiO_xN_y) є дуже перспективним підходом для отримання нанокompatитних структур на основі кремнію. Можливість контролювати властивості SiO_xN_y шляхом регулювання кількості та співвідношення кисню та азоту є причиною широкого застосування цього матеріалу для багатошарових структур зі змінним показником заломлення, хвилеводів, поверхневих пасиваційних шарів та покриття медичних імплантатів. Регулювання показника заломлення робить SiO_xN_y добре придатним для оптичних застосувань.

Інший клас оксидних плівок, а саме оксидів металів, представлений широкою різноманітністю функціональних матеріалів для багатьох застосувань, включаючи сенсорику, зберігання енергії, каталіз, оптоелектроніку, фотоніку тощо.

Введення напівпровідникових або металевих наночастинок в оксидні та оксинітридні матриці істотно впливає на їх фізичні та хімічні властивості. Композитні плівки, що містять металеві наночастинки в оксидній матриці демонструють такі цікаві і важливі з точки зору практичного застосування властивості як негативний магнітоопір, посилення магнітооптичних ефектів та функціональність як захисних екранів від електромагнітного випромінювання. Оптичні та електричні властивості таких плівок можна суттєво модифікувати

шляхом реалізації поверхневого локалізованого плазмонного резонансу у металевих наночастинках.

Отримання та дослідження нанокompозитних плівок, що містять як напівпровідникові, так і металеві наночастинки, вбудовані в діелектричну матрицю, або напівпровідникові наночастинки, вбудовані в комбіновану напівпровідник-метал оксидну матрицю є дуже перспективним. Нанокompозитні плівки можуть надати нові властивості, які будуть сильно залежить від структури матриці, складу, природних дефектів тощо, впливаючи на їх електричні та оптичні властивості, що є важливим для широкого класу застосувань.

Для застосування новітніх нанокompозитних плівок в мікро- та наноелектроніці і оптоелектроніці важливою задачею є дослідження їх електрофізичних властивостей, зокрема встановлення механізмів електронного транспорту та частотних залежностей ємності при їх використанні в структурах метал-діелектрик напівпровідник.

Тому розроблення технологічних процесів отримання нанокompозитних плівок з нановключеннями кремнію та алюмінію, встановлення механізмів електронного транспорту та ємнісних властивостей безумовно є актуальним.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами

Дисертаційна робота була виконана в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (ІФН НАНУ) та Навчально-науковому інституті високих технологій Київського національного університету імені Тараса Шевченка протягом 2021-2024 років відповідно до одного з основних напрямів наукових досліджень – фізика поверхні, оптоелектроніка і фотоніка. Результати дисертаційної роботи були одержані при виконанні наукових тем та проєктів:

- № III-4-21 “Електричні, оптичні та фотоелектричні характеристики систем з наноструктурованими поверхнями та нанокристаллами, фізичні механізми перетворення випромінювання в сучасних оптоелектронних структурах для розроблення новітніх пристроїв оптоелектроніки, сенсорики, енергоощадних засобів освітлення, засобів реєстрації і збереження інформації”

(2021-2025 рр.), № державної реєстрації 0121U107979. (проєкт НАН України).

- М/74-2023 «Плазмонне захоплення світла для високоефективних тонкоплівкових сонячних елементів» (2023-2024 рр.), № державної реєстрації 0123U103764 (проєкт МОН України).

Мета і завдання дослідження

Метою дисертаційної роботи є розроблення технологічних процесів отримання нанокompatитних плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ з нановключеннями кремнію та алюмінію, встановлення фізичних механізмів електронного транспорту та частотних залежностей ємності при їх використанні в структурах метал-діелектрик-напівпровідник і можливостей застосування даних плівок в електроніці.

Для досягнення поставленої мети у роботі було сформульовано і вирішено такі наукові завдання:

1. Розробити технологічний процес отримання нанокompatитної оксинітридної плівки з вмістом надлишкового кремнію та алюмінію методом іонно-плазмового розпилення.

2. Встановити механізми електронного транспорту через нанокompatитні плівки $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ з нановключеннями кремнію та алюмінію в широкому діапазоні температур та електричних полів і визначити параметри пасток (енергетичне положення, концентрацію), які приймають участь у електропровідності.

3. Встановити залежність ємності структур метал-діелектрик-напівпровідник з нанокompatитною плівкою $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ в якості діелектрика від частоти.

Об'єкт дослідження

Об'єктом дослідження були нанокompatитні оксинітридні плівки $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ отримані методом іонно-плазмового розпилення комбінованої кремній-алюмінієвої мішені в суміші газів ($\text{O}_2+\text{N}_2+\text{Ar}$).

Предмет дослідження

Процеси електронного транспорту в структурах з нанокompatитними плівками $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ з нановключеннями кремнію та алюмінію в широкому діапазоні температур та електричних полів, залежність ємності від частоти в структурах метал-діелектрик напівпровідник з нанокompatитною плівкою $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ в якості діелектрика.

Методи дослідження

Виміри вольт-амперних характеристик у широкому діапазоні температур та електричних полів, виміри вольт-фарадних характеристик, спектральна еліпсометрія, ПЧ-спектроскопія.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що в дисертаційній роботі вперше:

1. Розроблено технологічний процес отримання нанокompatитної оксинітридної плівки з вмістом кремнію та алюмінію методом іонно-плазмового розпилення.
2. Встановлено механізми електронного транспорту через нанокompatитні плівки $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ з нановключеннями кремнію та алюмінію в широкому діапазоні температур та електричних полів.
3. Визначені параметри електронних пасток, які приймають участь у електропровідності, в забороненій зоні нанокompatитних плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ (концентрація, енергетичне положення).
4. Встановлено вплив середовища високотемпературного відпалу (аргон, азот) на електропровідність нанокompatитних плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$.
5. Встановлено, що додавання алюмінію і формування аморфної матриці $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ приводить до збільшення електропровідності нанокompatитних плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ в порівнянні з плівками $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$, що містять кремнієві нановключення в оксинітридній матриці.

6. Виявлено ефект зменшення електропровідності при збільшенні напруженості електричного поля та запропонована фізична модель для його пояснення.

7. Виявлено ефект від'ємної ємності в структурах метал-діелектрик-напівпровідник з нанокмпозитною плівкою $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ та запропонована фізична модель для його пояснення.

Практичне значення одержаних результатів

1. Розроблена та реалізована технологія отримання нанокмпозитних плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ методом іонно-плазмового розпилення мішеней кремнію та алюмінію дає можливість отримувати плівки різного складу, що є основою для їх різноманітного використання, в тому числі в якості матеріалів для напівпровідникових пристроїв, сонячних батарей, тонких плівок в електроніці, покриттів з хорошою стійкістю до окислення і корозії, затворів у транзисторах, оптичних плівок, діелектричних матеріалів тощо.

2. Виявлений ефект від'ємної ємності може бути використаний при формуванні плівкових індуктивностей в високочастотних інтегральних схемах та у якості діелектрика МДН транзисторів ІС наднизької потужності.

Особистий внесок здобувача

Мета, задачі та висновки дисертаційної роботи були сформульовані та обґрунтовані здобувачем спільно з науковим керівником. Здобувачу належать постановка конкретних задач досліджень, вибір методів дослідження, отримання та аналіз результатів, а також підготовка публікацій. Він приймав активну участь у виготовленні експериментальних зразків, проводив дослідження структур методами вольт-амперних та вольт-фарадних характеристик.

В опублікованих роботах внесок здобувача полягає в розробці технологічних процесів, отриманні, аналізу та інтерпретації результатів, а також підготовці статей до друку. У роботах [1, 4] здобувачем розроблено технологічні процеси отримання плівок, проведені виміри вольт-амперних характеристик,

надана інтерпретація отриманих результатів та підготовлено відповідні частини публікацій. У роботах [2, 6] здобувач брав участь у отриманні експериментальних зразків та результатів досліджень. У роботах [3, 5, 7] здобувачем розроблено технологічні процеси отримання плівок, проведені виміри методом вольт-фарадних характеристик, та їх інтерпретація.

Апробація результатів дисертації

Результати, в дисертаційній роботі, проходили апробацію на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях, таких як:

1. Міжнародна конференція "Нанотехнології та наноматеріали", NANO-2023, (Буковель, Україна, 2023).
2. Міжнародна конференція "Нанотехнології та наноматеріали", NANO-2022, (Львів, Україна, 2022).
3. Міжнародна конференція " Лашкарьовські читання", (Київ, Україна, 2022).
4. ІХ українська наукова конференція з фізики напівпровідників , USCPS-9, (Ужгород, Україна, 2023).

Публікації

Основні результати дисертаційної роботи відображені в 7 публікаціях [1-7], серед яких 3 наукові статті в журналах, які входять до наукометричної бази даних Scopus [1-3] та 4 публікації в матеріалах науково-технічних конференцій [4-7]. Список публікацій представлений в додатку А.

Структура та обсяг дисертації

Дисертаційна робота складається із вступу, літературного огляду, трьох оригінальних розділів, в яких викладено основні наукові результати, висновків та списку цитованої літератури з 147 найменувань. Дисертація викладена на 125 сторінках тексту, і містить 41 рисунок та 2 таблиці.

РОЗДІЛ 1. НАНОКОМПОЗИТНІ ПЛІВКИ З ВКЛЮЧЕННЯМИ НАНОКЛАСТЕРІВ КРЕМНІЮ ТА МЕТАЛІВ (ОГЛЯД)

Дослідження нанокompatитних плівок з включеннями нанокластерів кремнію та металів займають важливу роль в різноманітних областях науки, техніки включаючи електроніку, фотоніку, оптику та інші. Особливо актуальними є дослідження електромагнітних властивостей для створення матеріалів з покращеною електромагнітною сумісністю для екранування від електромагнітних перешкод, що є досить важливим у сферах електроніки, телекомунікацій, а також мають перспективу у використанні для стелс технологій у військовій галузі промисловості. Також ці плівки можуть використовуватись для підвищення ефективності сонячних елементів завдяки плазмонним властивостям.

1.1. Технологія отримання композитних плівок

Оскільки дослідження нанокompatитних плівок завжди були дуже важливою темою у різних галузях науки та промисловості, то і методів їх отримання досить багато.

Для нанесення нанокompatитних плівок використовують методи осадження з газової фази, які поділяються на дві категорії: фізичні методи осадження з газової фази (PVD) та хімічні методи осадження з газової фази (CVD). Оскільки в даній роботі використовувався фізичний метод осадження плівок, проведемо огляд та аналіз саме фізичних методів отримання плівок.

У фізичних методах осадження з газової фази відбувається пряме перенесення речовини з твердої підкладки на плівку [8]. За різницею в механізмах, фізичні методи поділяють на методи розпилення та методи випаровування .

1.1.1. Методи випаровування

Термічне випаровування

Термічне випаровування - це метод нанесення тонкого шару покриття, в якому вихідний матеріал випаровується у вакуумі через високотемпературне нагрівання, завдяки якому відбувається переміщення частинок пари і їх безпосереднє потрапляння на підкладку, де ці пари знову переходять у твердий стан. У цьому методі використовується човник для утримання матеріалу чи резистивна котушка у вигляді порошку чи суцільного матеріалу. Для отримання високої температури плавлення резистивний човник або котушку піддають впливу великого постійного струму (DC), де високий вакуум (нижче 10^{-4} Па) підтримує випаровування металу і подальше перенесення його на підкладку [9]. Цей метод часто використовують для матеріалів з низькими температурами плавлення [10, 11]. Схема системи термічного випаровування показана на рис. 1.1.

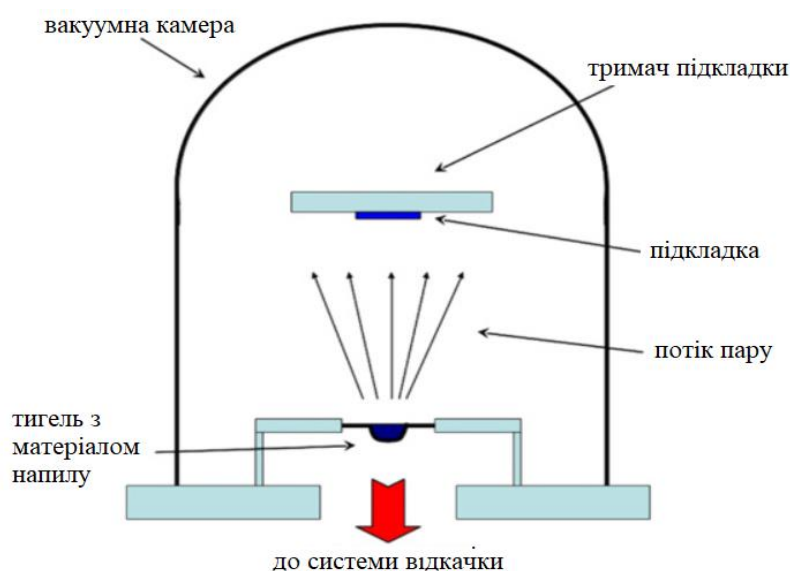


Рис. 1.1. Схема методу термічного випаровування [12].

Переваги термічного випаровування [13]:

- обладнання відносно дешеве та доступне в порівнянні з багатьма іншими методами;
- мішень може бути різноманітною в залежності від потреб.

Недоліки термічного випаровування [13]:

- через високу температуру матеріал резистора може вступати в реакцію з мішенню погіршуючи чистоту випаровування та якість осаджуваної плівки;
- швидкість осадження відносно низька;
- складні мішені можуть розкладатися під впливом високої температури;
- твердість плівки погана та її щільність низька.

Електронне-променеве осадження

Електронне-променеве осадження (E-beam) – це метод осадження, в якому анод-мішень бомбардується електронним пучком, який випромінюється з зарядженої вольфрамової нитки у високому вакуумі. Електронний промінь змушує атоми переходити в газову фазу. Далі ці атоми осаджуються в тверду основу, покриваючи все у межах прямої видимості тонким шаром матеріалу. Схема системи електронно-променевого випаровування показана на рис. 1.2.

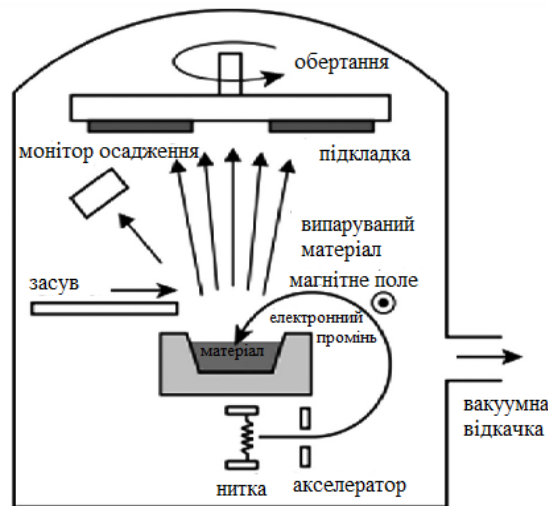


Рис. 1.2. Схема установки електронно-променевого осадження [14].

Переваги електронно променевого осадження:

- швидкість осадження від 1 нм за хвилину до декількох мікрметрів за хвилину;
- ефективність використання матеріалу відносно висока;

- структурний та морфологічний контроль плівок;
- широкий спектр застосування у промисловості.

Недоліки електронно променевого осадження:

- не всі матеріали підходять для випаровуванням цим методом.

Імпульсне лазерне осадження

Імпульсне лазерне осадження (PLD) - це метод осадження, при якому потужний імпульсний лазерний промінь фокусується у вакуумній камері і направляється на мішень. Матеріал мішені випаровується з неї і осаджується у вигляді тонкої плівки на підкладку (наприклад, кремнієву пластину). Цей процес може відбуватися як в надвисокому вакуумі, так і в присутності фонового газу, наприклад, кисню, який зазвичай використовується при осадженні оксидів для повного насичення осаджуваних плівок киснем. PLD дозволяє осаджувати широкий спектр матеріалів, включаючи високотемпературні надпровідники, оксиди, нітриди, карбіди, напівпровідники, метали і навіть полімери або фулерени з високою швидкістю осадження [15]. Осадження тонких плівок за допомогою PLD зараз використовується у всьому світі для створення тонкоплівкових прототипів багатьох неорганічних матеріалів [15].

Зазвичай система PLD складається з трьох компонентів (рис. 1.3):

- джерело високої потужності (твердотільний чи ексімерний лазер);
- вакуумна камера, у якій міститься мішень, тримач підкладки разом з приладами для обертання і регулювання відстані між мішенню та підкладкою;
- лазерна оптика для наведення лазера на мішень (лінзи, діафрагми, дзеркала тощо).

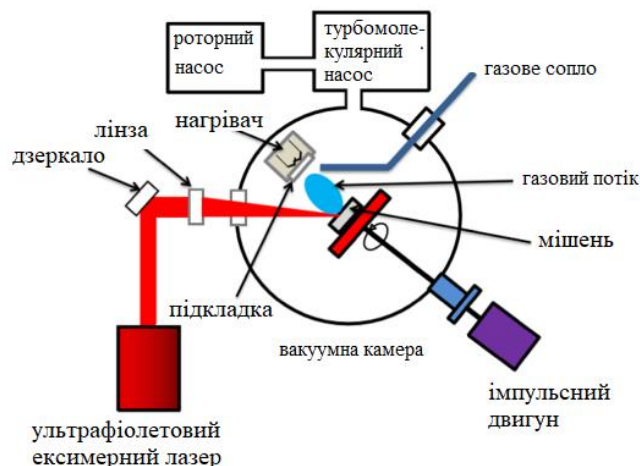


Рис. 1.3. Схема імпульсного лазерного напилення [16].

Діапазон довжини хвиль лазера в 200 - 400 нм є найбільш функціональним для виготовлення тонких плівок, оскільки більшість матеріалів, вживаних для цього методу, мають поглинання в цьому діапазоні довжини хвиль і саме через такий вибір довжин загалом використовують ексимерний лазер [15]. В методі PLD використовують такі лазери як лазери на рубіні [17], CO₂ лазер [18], Nd-YAG лазер (довжина хвилі 355 нм) [19], лазер Nd-скло [20] та ексимерні лазери [15]. Значна увага приділяється ексимерним лазерам, оскільки більшість ексимерних лазерів випромінюють в діапазоні, що становить інтерес для виробництва тонких плівок [22].

Найпоширенішими методами моделювання процесу PLD є методи Монте-Карло [20].

Переваги PLD:

- метод PLD є досить адаптивним та гнучким;
- відносно швидке осадження тонких плівок широкого спектру матеріалів, включаючи метали, оксиди, полімери;
- для осадження потрібна лише мішень-матеріал на відміну від молекулярно променевої епітаксії (МВЕ) та хімічної осадження з газової фази (CVD), де потрібні різні гази прекурсори для кожного елемента;

- збереження складу матеріалу у тонких плівках завдяки тому, що пари цільового матеріалу рухаються до підкладки за короткий час ($\sim 10\text{-}20$ нс) та високій інжекції падаючого лазерного імпульсу (~ 300 мДж);

- кожен компонент фази осаджується з однаковою швидкістю;

- у методі PLD росту кристалів сприяє енергія в поєднанні з високим вмістом іонів. Температура підкладки, необхідна для епітаксії, також знижується завдяки такій високій енергії та швидкості частинок [23];

- PLD дозволяє виробляти багаточарові тонкі плівки завдяки перемиканню матеріалу-мішеней в одному циклі.

1.1.2. Методи напилення

Катодне-дугове осадження

Катодне-дугове осадження (ARC) – це метод осадження в якому електрична дуга використовується для випаровування матеріалу з катодної мішені. Випарений матеріал потім конденсується на підкладці, утворюючи плівку. Цей метод можливо використовувати для осадження металевих, керамічних та композитних плівок.

Процес випаровування починається з того що на катоді-мішені з'являється дуга з високим струмом і низькою напругою, яка утворює невелику високоенергетичну випромінювальну область — катодну пляму. Температура в катодній плямі надзвичайно висока ($\sim 15000^\circ\text{C}$), що призводить до утворення високошвидкісного (10 км/с) струменю випарованого катодного матеріалу, який залишає кратер на поверхні катода. Катодна пляма активна лише протягом короткого часу, потім вона самозатухає і знову запалюється на новій ділянці поблизу попереднього кратера. Це спричиняє видимий рух дуги. На дугу можна впливати за допомогою електромагнітного поля, саме це використовується для швидкого переміщення дуги по всій поверхні мішені.

Дуга має надзвичайно високу щільність потужності, що призводить до високого рівня іонізації (30-100%), утворення багатозарядних іонів, нейтральних частинок, кластерів і макрочастинок. Під час процесу випаровування вводиться

хімічно активний газ і може відбуватися, дисоціація, іонізація та збудження, що призводить осадження плівки.

Для осадження нанокompatитних плівок використовують сучасні методи Arc-PVD як, наприклад, фільтроване катодне вакуумно-дугове осадження (FCVAD) рис. 1.4.

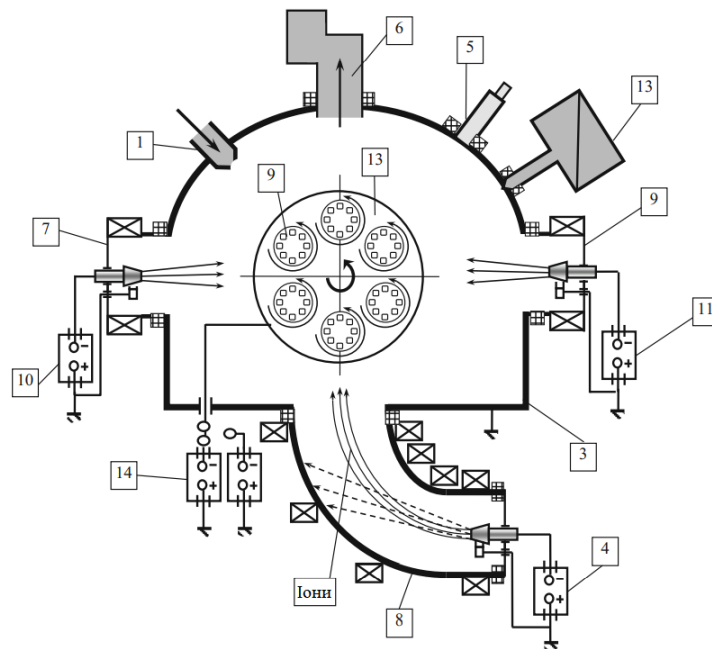


Рис. 1.4. Технологія FCVAD на станції нанесення покриттів VIT-2: 1 - Система подачі газу; 2 - Вакуумна система; 3 - Система контролю температури; 4 - Система нагріву та охолодження; 5 і 12- Стандартні дугові електродугові випаровувачі; 6 і 11 - Джерела живлення випаровувачів; 7 - камера установки; 8 - Джерела живлення фільтрувального модуля; 9 - фільтрувальний модуль; 10 - система подачі імпульсної напруги зсуву на зразки, що наносяться; 13 - Столик; 14 - Зразки [24].

Технологія FCVAD дозволяє створити міцне зчеплення покриття з основою, високу щільність і твердість [24]. Технологія FCVAD, що реалізована на станції нанесення покриттів VIT-2, представлена на рис. 1.4:

- три катодні системи випаровування з індивідуальними джерелами живлення;

- пристрій фільтрації пари - іонний потік з мікро крапель, що утворюються при випаровуванні металів катоду (Ti, Zr, Cr, Al та ін.);

- система гасіння катодного потоку;

-система нанесення покриттів.

Процес нанесення покриття, тобто нанесення наноструктурованого багат шарового композиту, відбувається в три етапи, включаючи попередню підготовку. Потім слідує іонне фінішне очищення і термоактивація вставок безпосередньо в технологічній камері установки. Заключним етапом є власне нанесення наноструктурного багат шарового композитного покриття.

Магнетронне напилення

Магнетронне напилення – це метод вакуумного нанесення покриттів, який відноситься до категорії фізичного осадження з газової фази (PVD) і в основному використовується для нанесення металів, сплавів і складних текстильних матеріалів, а також інших матеріалів товщиною до 5 м [25]. У текстильних покриттях він використовується для покриття металами з метою надання антимікробних, антистатичних і електропровідних властивостей [25].

На рис. 1.5 показано основний механізм процесу нанесення покриттів методом магнетронного розпилення.

Мішень чи прекурсор металу бомбардують іонами інертних газів. Зіткнення цих іонів з мішенню викидає ці атоми у вакуум. Потім ці атоми мішені-металу осідають на підкладку, утворюючи плівку. Мішень охолоджують водою для тепловідведення. В цьому методі можна використовувати широкий спектр металів, таких як: срібло, мідь, латунь, титан, силікон, нітрид кремнію, нітрид вуглецю [25].

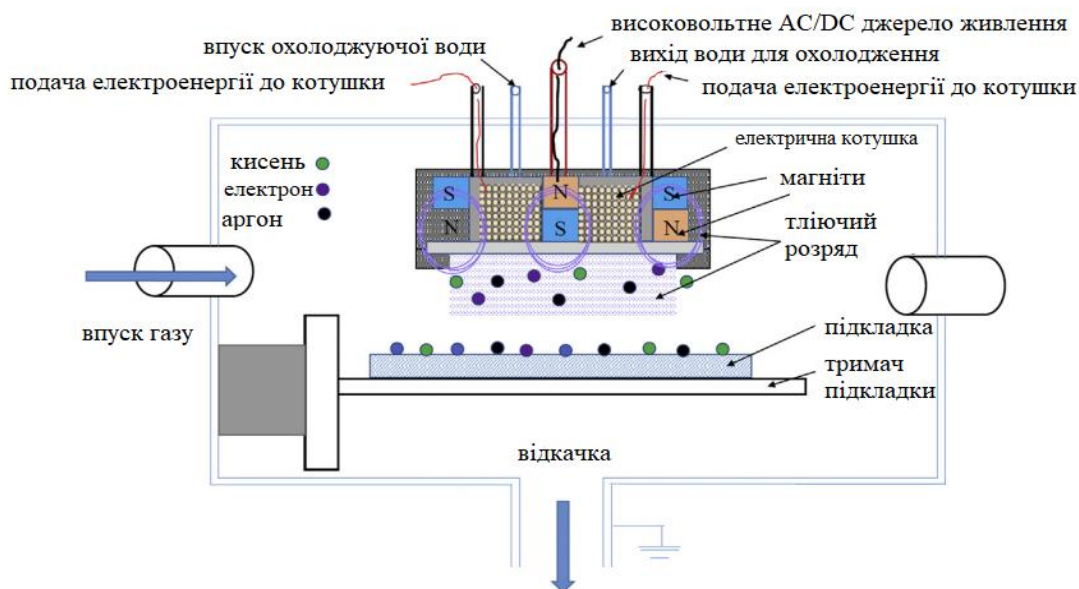


Рис.1.5. Схема магнетронного розпилення [25].

Іонно-променеве розпилення

Іонно-променеве розпилення, також відоме як іонно-плазмове осадження (IBD), - це процес осадження тонких плівок, який використовує джерело іонів для розпилення матеріалу мішені (металу або діелектрика). Типова конфігурація системи IBD складається з джерела іонів, мішені та підкладки. На рис. 1.6 показано просту схему процесу IBD.

Процес іонно-плазмового осадження:

- іонний пучок газу Ar створюється шляхом подачі високої напруги між двома електродами - катодом і анодом. На катоді знаходиться вихідний матеріал (мішень), а на аноді - підкладка;
- потім пучок іонів (Ar^+) фокусується на матеріалі-мішені;
- розпилені частинки (катіони, аніони або нейтральні частинки) охолоджуються під час польоту в вакуумній камері і осідають на підкладку, створюючи металеву або діелектричну плівку;
- під час осадження може бути бажаним нагрівання підкладок (за допомогою електричного нагрівача) для покращення адгезії плівки.

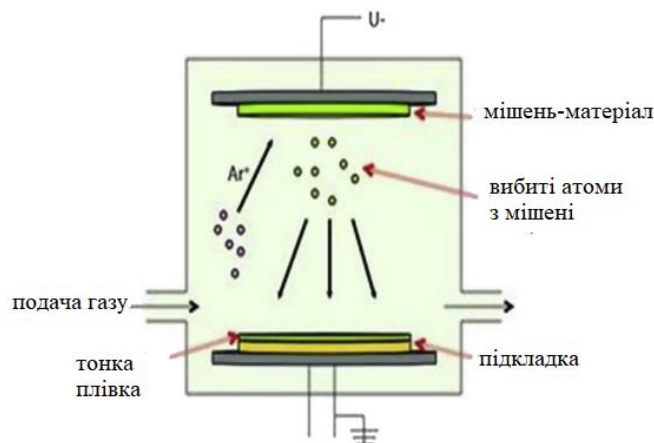


Рис. 1.6. Схема процесу іонно-плазмового осадження [26].

Переваги IVD:

Оскільки іонний пучок є моноенергетичним (іони мають однакову енергію), він дозволяє надзвичайно точно контролювати товщину і осаджувати дуже щільні, високоякісні плівки порівняно з іншими технологіями PVD (фізичне осадження з газової фази).

1.2. Структурні властивості нанокompозитних плівок з включенням металів в оксидній матриці

Структурні властивості нанокompозитних плівок з включенням металів в оксидній матриці визначають їхні унікальні механічні, електричні та термічні характеристики. Нанокompозити - це матеріали, в яких один компонент представлений наночастинками, інші компоненти можуть бути полімерами, керамікою або металами. Зокрема, металеві включення надають нанокompозитам додаткові властивості і можливості для різноманітних застосувань. До структурних властивостей нанокompозитних плівок з включенням металів в оксидній матриці можна віднести такі властивості: морфологію нанокompозитних плівок, дисперсність наночастинок, кристалічну структуру, міжфазний зв'язок,

зміну електропровідних, хімічних та оптичних властивостей завдяки включенням наночастинок металів.

1.2.1. Морфологія нанокompозитних плівок

Морфологія поверхні нанокompозитних плівок є досить важливою структурною властивістю яка впливає на ряд фізичних властивостей плівки таких як електричні, оптичні, магнітні, механічні та хімічні. Зазвичай нанокompозит оксид-метал має три типи морфології: наночастинки в матриці (PIM), багатошарові та вертикально вирівнянні нанокompозити (VAN).

На рис 1.11 зображена морфологія (PIM) та методи які зазвичай використовують для її дослідження [27].

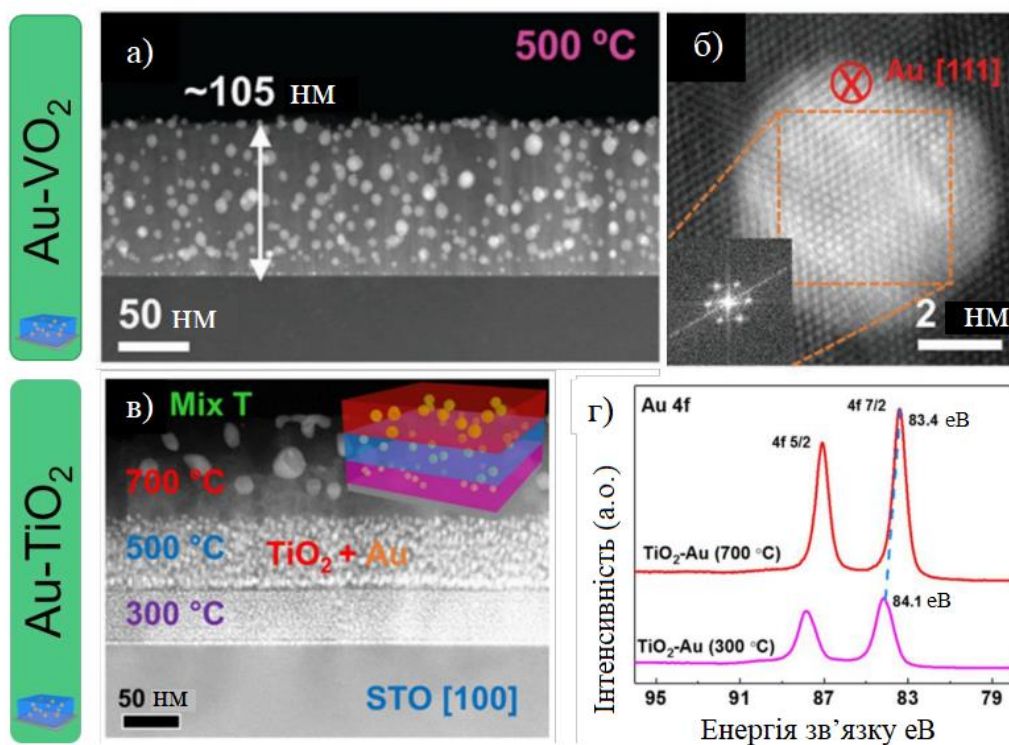


Рис. 1.11. Конструкція "наночастинка в матриці" (PIM). (а) Поперечний переріз STEM тонкої плівки нанокompозиту Au-VO₂, нанесеної на підкладку Al₂O₃ (0001), і (б) вид у HR-STEM наночастинки Au, вбудованої в VO₂. На вставці показано відповідні шаблони БПФ. (с) Поперечне зображення STEM багатошарового нанокompозиту Au-TiO₂, осадженого при температурі 300°C, 500°C і 700°C, та (д) XPS спектри піку Au 4f [27].

На рис 1.12 зображена морфологія (VAN) та методи її дослідження .

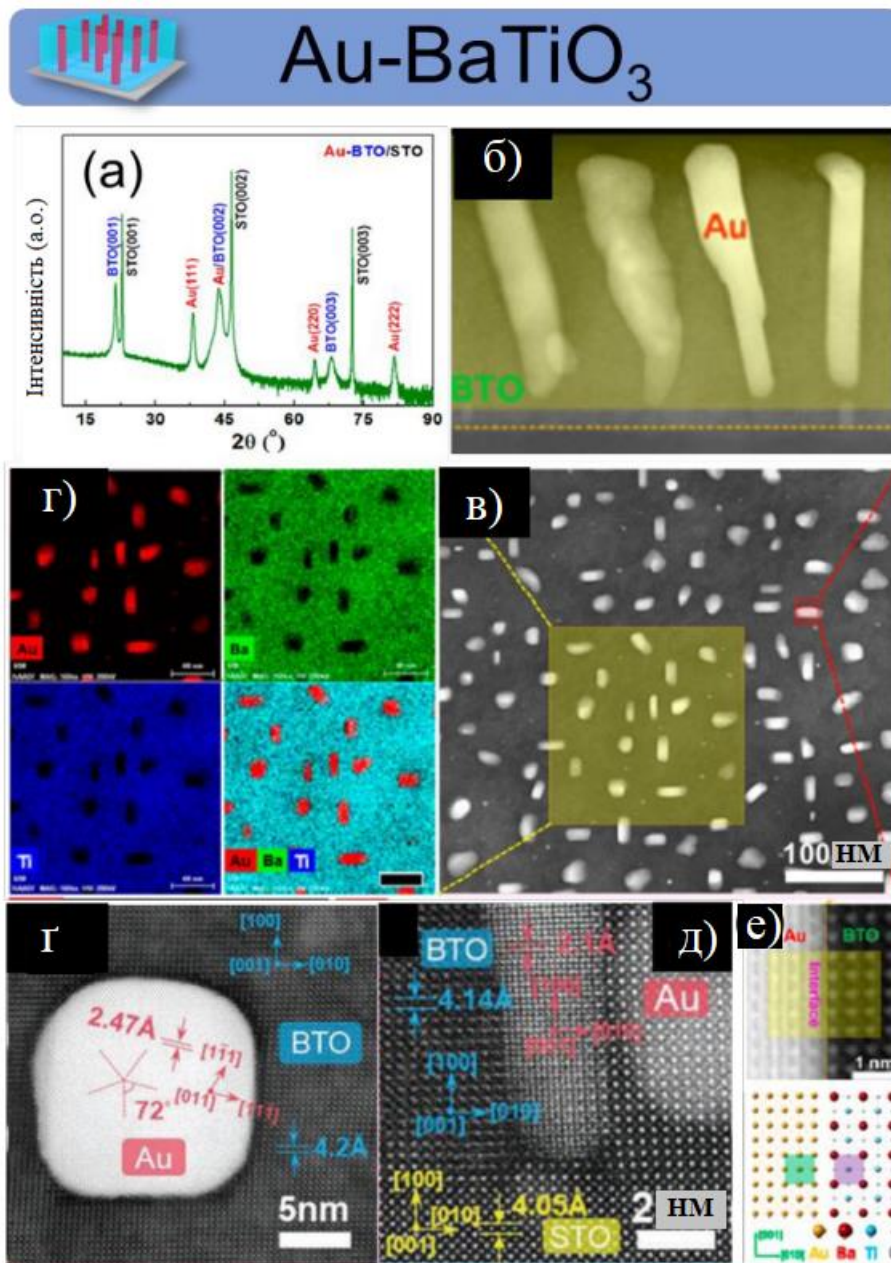


Рис. 1.12. Вертикально вирівняні нанокомпозитні конструкції (VAN). (а) Рентгєнівська дифракція нанокомпозиту AuBaTiO₃, (б) поперечний переріз, (в) зображення в STEM і відповідний йому (г) розподіл елементів карти EDS. (г) HR-STEM зображення та (д) зображення поперечного перерізу наностовпчика Au . (е) Збільшене зображення вертикального інтерфейсу Au-BTO і схематична ілюстрація співвідношення ґраток [27].

Говорячи про морфологію нанокompозитних плівок зазвичай мається на увазі форма, розмір, структура та аранжування компонентів у матеріалі.

1.2.2. Вплив розміру наночастинок

Наночастинки - це частинки розміром від 1 до 100 нанометрів. Вони мають унікальні властивості порівняно зі своїми об'ємними аналогами, такі як високе співвідношення площі поверхні до об'єму, квантова локалізація та поверхневі ефекти. Завдяки унікальним властивостям наночастинок додавання наночастинок у матеріал дозволяє досягти нових рівнів міцності та твердості. Частково це пояснюється тим, що при додаванні наночастинок до звичайного матеріалу ці частинки певною мірою роздрібнюють структуру кристала, утворюючи внутрішню кристалічну структуру, тим самим покращуючи межу поділу фаз і сприяючи поліпшенню механічних властивостей матеріалів [28]. Наприклад, додавання 3 % нано-SiO₂ до бетону може покращити його міцність на стиск, міцність на вигин та міцність на розрив при розшаруванні [29]. У порівнянні з мікроскопічною монолітною глиноземною керамікою, кераміка з нано-Al₂O₃ має стійкість до згинання [28]. Порівняно із звичайною металокерамікою, металокераміка, модифікована нано-TiN, має приблизно на 7%, 25% і 4% вищу в'язкість руйнування, стійкість до згинання і твердість, відповідно [30]. Ці унікальні механічні властивості наночастинок, такі як висока міцність та гнучкість, стають ключовими для застосувань у створенні нових композитних матеріалів та у підвищенні міцності матеріалів на основі полімерів чи кераміки. Крім того, наночастинки можуть мати велику активну поверхню в порівнянні з їхнім масштабом, що робить їх ефективними для реакцій і з іншими матеріалами. Водночас, наявність металевих включень може також покращувати електричні та теплопровідні властивості композитних плівок.

Зі зменшенням розміру наночастинок в нанокompозитних плівках з включенням металів у оксидних матрицях спостерігалось зростаюча кількість поверхневих та міжфазних атомів, яка зумовлює деформацію або напруження та пов'язані з ними структурні збурення. Конкретний розмір наночастинок може

змінювати магнітні, провідні, хімічні та електронні властивості [31]. Магнітні наночастинки оксидів металів викликають особливий інтерес, оскільки їхні властивості можна змінювати залежно від розміру та форми. Магнітні, електронні та хімічні властивості наночастинок можуть залежати від конкретного розміру матеріалу наночастинок [32]. Оксиди заліза, а саме магнетит, становлять особливий інтерес для матеріалознавців, оскільки вони пов'язані з низкою потенційних застосувань, починаючи від магнітних запам'ятовуючих пристроїв (MSD) і закінчуючи контрастними речовинами для магнітно-резонансної томографії (МРТ) [33]. У наночастинок $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ виявлено залежність від розміру, де частинки розміром 55 нм демонструють феромагнітну поведінку, тоді як наночастинки розміром 12 нм демонструють суперпарамагнітну поведінку без гістерезису [34]. Зменшення розміру частинок також зменшує загальну магнітну анізотропію, індукуючи перехід до суперпарамагнітного стану [35].

1.2.3. Форма наночастинок

Форма наночастинок відіграє важливе значення, так як форма наночастинок може впливати на механічні властивості матеріалу. Наночастинки неправильної форми можуть створювати більше дефектів у структурі та впливати на міцність матеріалу. За формою наночастинки можна поділити на: сферичні, наностержні, пластинчасті, поліедри та наночастинки з порами.

Модуль пружності нанокомпозитів можна змінювати, змінюючи форму наночастинок.

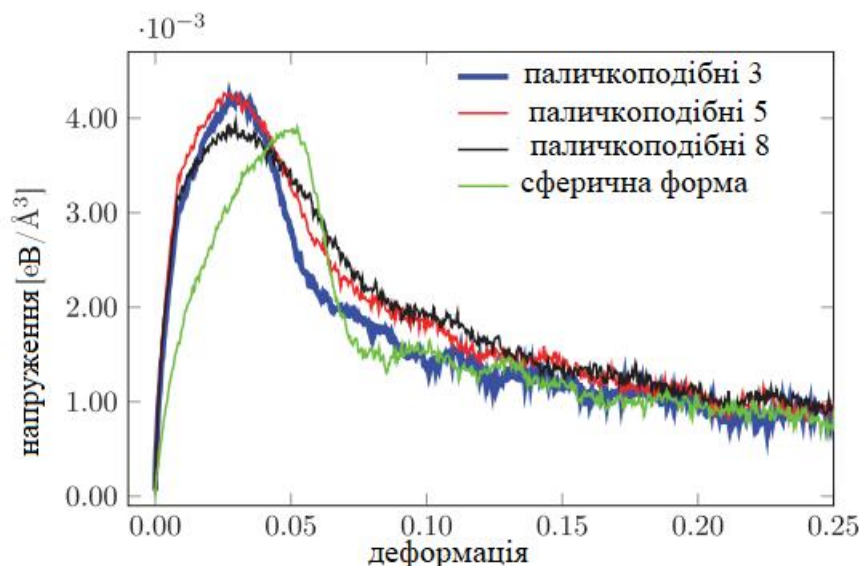


Рис. 1.13. Розривне напруження як функція деформації для PNCs, що містять різні довжини паличкоподібних та сферичних наночастинок при 27% навантаженні [36].

На рисунку 1.13 наведені результати порівняння модулів пружності нанокомпозитів різних форм [36]. Видно, що нанокомпозити які містять паличкоподібні наночастинки, мають більший модуль пружності, ніж ті, що містять сферичні наночастинки. Зазвичай кількість включень має більш виражений вплив на механічні властивості нанокомпозитів, ніж форма включень.

1.2.4. Пористість і щільність

Щільність і пористість нанокомпозитних плівок може бути однією з ключових характеристик, яка враховується при розробці нових матеріалів, так як ці характеристики суттєво впливають на механічні, оптичні та електричні характеристики.

На рисунках 1.14 та 1.15 зображені поперечні перерізи нанокомпозитів (а) TPU та TPU–MWNT, що показують дисперсність MWNT (б) 0,25, (в) 1, (г) 4, (д) 6 та (е) 10 % мас.

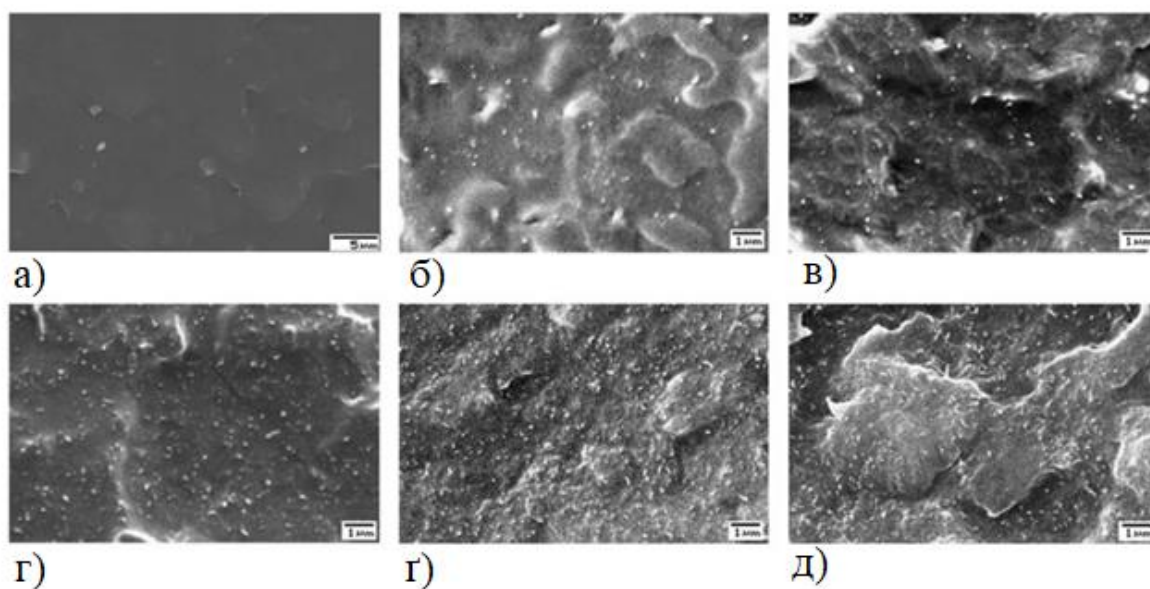


Рис. 1.14. SEM поперечні перерізи (а) нанокompозитів TPU і TPU–MWNT, що показують дисперсію MWNT в нанокompозитах (б) 0,25, (в) 1, (г) 4, (г) 6 і (д) 10 % ваг. [37].

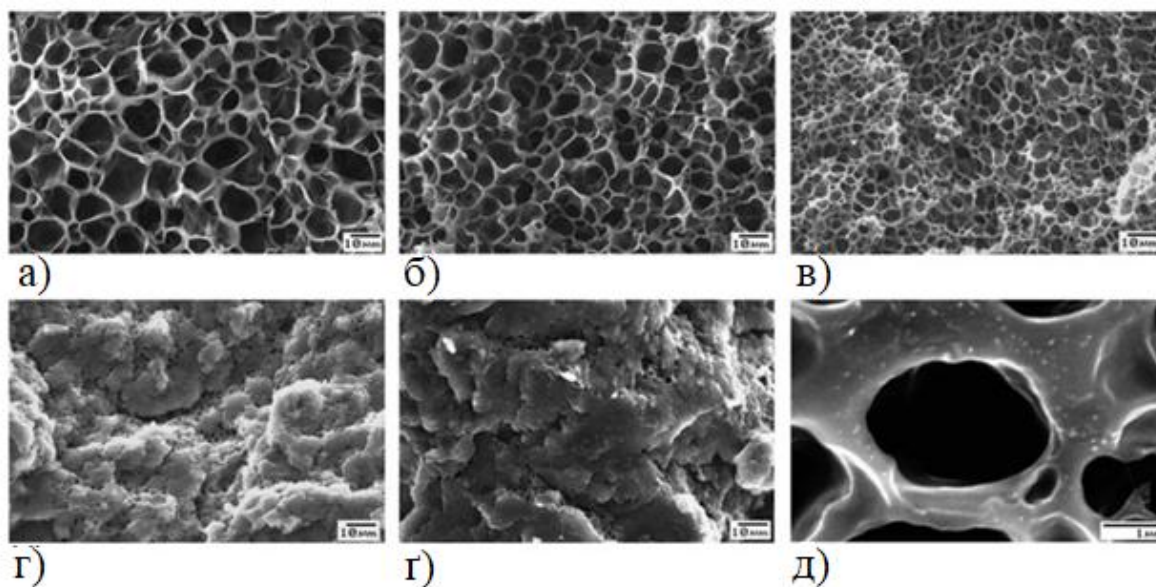


Рис. 1.15. SEM морфологія пористих (а) нанокompозитів TPU та TPU–MWNT, що містять (б) 1%, (в) 4, (г) 6 та (г) 10 мас. частки MWNT. Зображення (д) нанокompозиту з вмістом 4 % мас. при великому збільшенні показує концентровані особливості MWNT, що оточують пори [37].

Автори [37] порівняли пористі нанокompозити з їх твердими аналогами. У результаті чого виявили, що провідність та діелектрична проникність пористих нанокompозитів була нижчою ніж у їхніх твердих аналогів, тоді як їхній поріг перколяції був вищим. Погіршення електричних властивостей пористих нанокompозитів пояснюється збільшенням міжчастинкової відстані між MWNT під час розширенням пор і тим, що пори діють як перешкоди, тим самим збільшуючи шляхи провідності заряду. Поведінка п'єзо опору (опору тиску) суцільних і пористих нанокompозитів була досліджена і виявлено, що він залежить від концентрації MWNT і мікроструктури нанокompозиту. Опір у твердих нанокompозитах з низьким вмістом MWNT (2, 3 і 4 мас. %) зростає при високих напруженнях в результаті руйнування мережі ВНТ. Опір залишається стабільним у нанокompозитах з високим вмістом MWNT (6 і 10 мас. %), оскільки руйнування мережі MWNT пом'якшується через наявність великої кількості міжчастинкових. Опір у пористих нанокompозитів, що містять 4 % мас. MWNT, збільшується з прикладанням напруги, що вказує на те, що стиснення пор відповідальне за руйнування мережі частинок наповнювача.

1.2.5. Дисперсність наночастинок

Дисперсія наночастинок досить важлива структурна характеристика нанокompозитних плівок, так як вона має значний вплив на механічні, оптичні та електричні властивості плівки. Диспергування наночастинок в оксидній матриці може покращити оптичні властивості плівки, такі як показник заломлення та прозорість [38], механічні властивості плівок, такі як міцність на розрив та модуль пружності, а також зменшити коефіцієнт термічного розширення [38]. Диспергування наночастинок в оксидній матриці може також покращити електропровідність плівок [39]. В роботі [38] показано більшу залежність механічних залежностей нанокompозитів від розподілу наночастинок, ніж від їх характеристик.

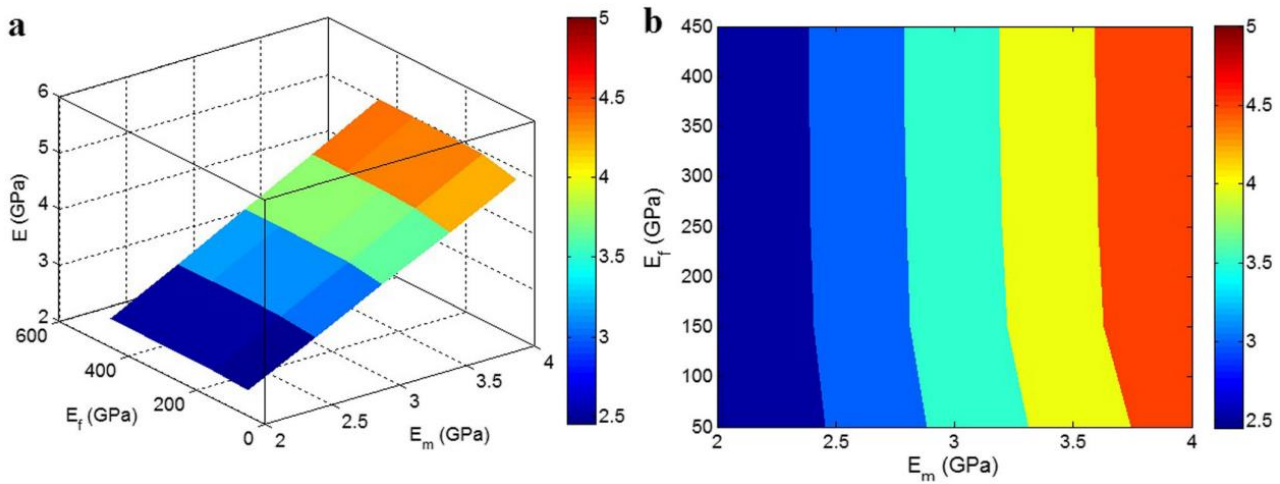


Рис. 1.16. Залежність модуля жорсткості нанокомпозитів від E_m та E_f при $c = 3$ та $\varphi_f = 0,02$ (c - рівень дисперсності, φ_f - відносна кількість наночастинок) [38].

На рисунку 1.16 показано, що відношення E_m (модуля жорсткості полімерної матриці) і E_f (модуль жорсткості наночастинок) та їх вплив на прогнозований модуль жорсткості при середніх значеннях $c = 3$ і $\varphi_f = 0,02$ [38]. З рисунку можна зробити висновок, що модуль пружності залежить від модуля жорсткості полімерної матриці, а модуль наночастинок не може змінити прогнозований модуль жорсткості. Тому при постійному значенні дисперсності наночастинок модуль пружності наночастинок не впливає суттєво. Показано, що при постійному рівні дисперсності наночастинок ($c = 3$) рівень приросту модуля жорсткості є відносно однаковим навіть при значній жорсткості наночастинок, відповідно дисперсність наночастинок суттєво впливає на жорсткість нанокомпозитів. Погана дисперсність наночастинок призводить до утворення великої кількості кластерів у полімерній матриці на макрорівні, що усуває вплив високої жорсткості наночастинок за рахунок центрів концентрації напружень, дефектів, зменшеної міжфазної площі та слабкої міжфазної взаємодії. Відповідно, незначне покращення модуля пружності при низькому рівні дисперсності наночастинок є звичайним явищем для полімерних нанокомпозитів.

Результати авторів [38] показують, що властивості наноаповнювачів можуть не давати надзвичайних механічних властивостей у полімерних

нанокомпозитах, а саме дисперсія наночастинок необхідна для застосування чудових переваг наночастинок у полімерних нанокомпозитах.

1.2.6. Кристалічна структура

Нанокомпозитні плівки мають унікальну кристалічну структуру. Це пояснюється специфічними властивостями і фізичними силами, які вступають в дію на нанорівні. Для розуміння того, чому в нанокомпозитних плівках виникають нанокристалічні структури, вимагає досліджень рушійних сил, що стоять за процесом кристалізації на нанорівні, так як зменшення розміру до нанорівневого спричиняє різноманітні ефекти, включаючи збільшення співвідношення поверхні до об'єму. Зі зменшенням розміру кристалічних доменів площа поверхні стає домінуючим фактором, що призводить до збільшення поверхневої енергії [40]. Ця підвищена поверхнева енергія може сприяти формуванню нанокристалічних структур як засобу мінімізації загальної енергії системи. Зменшення розміру також призводить до виникнення ефектів, пов'язаних з поверхнею, таких як поверхневий натяг і поверхнєве напруження, які відіграють ключову роль у формуванні кристалічної структури нанокомпозитних плівок. Також на нанорівні стає помітним ефект квантового обмеження. У нанокристалічних плівках обмеження носіїв заряду в межах малих кристалічних доменів призводить до виникнення дискретних енергетичних рівнів, що впливають на електронні властивості і сприяють стабільності певних кристалічних структур [41]. Ця індукована обмеженням стабільність є одним з факторів що впливають на формування нанокристалічних структур у нанокомпозитних плівках. Також важливу роль у формуванні кристалічної структури нанокомпозитних плівок відіграє термодинаміка, так як висока поверхнева енергія, пов'язана з нанокристалічними структурами, вказує на термодинамічну перевагу певних кристалічних орієнтацій і меж фаз. Ця термодинамічна тенденція до більш низьких енергетичних станів сприяє переважанню певних кристалічних структур у нанокомпозитних плівках.

Кристалічна структура нанокompозитних плівок, особливо в нанокристалічному режимі, суттєво впливає на властивості нанокompозитних плівок з включенням наночастинок металів в оксидних матрицях. Вплив на розташування атомів на нанорівні надає унікальні механічні, електричні та оптичні характеристики. Одним з найважливіших ефектів є покращення механічних властивостей. Наявність нанокристалічних структур створює численні межі фаз, які діють як перешкоди для руху дислокацій. Це призводить до підвищення твердості та міцності, що робить нанокompозитні плівки придатними для застосувань, де механічна міцність має важливе значення. Також ефекти квантового обмеження призводять до дискретних електронних станів, що впливають на ширину забороненої зони і провідність. Ці індивідуальні електронні властивості відкривають шляхи для застосування в електроніці, сенсорах та оптоелектроніці. Нанокристалічна природа цих плівок полегшує створення квантових точок та інших наноструктур з регульованими електронними властивостями.

На оптичні властивості також суттєво впливає кристалічна структура нанокompозитних плівок. Ефект квантового обмеження породжує залежні від розміру оптичні властивості, такі як ефект квантового розміру, що призводить до змін у спектрах поглинання та випромінювання. Ці оптичні характеристики роблять нанокompозитні плівки з нанокристалічною структурою перспективними кандидатами для застосування в дисплеях, сенсорах і фотодетекторах.

Хімічна та термічна стабільність нанокompозитних плівок тісно пов'язана з їхньою кристалічною структурою. Наявність межі границь і дефектів може впливати на дифузію атомів і молекул, впливаючи на загальну стабільність матеріалу. Розуміння і контроль кристалічної структури стають вирішальними у налаштуванні стабільності нанокompозитних плівок для конкретних застосувань, особливо в суворих умовах.

Застосування нанокристалічних структур у нанокompозитних плівках поширюється на різні галузі. В електроніці покращені механічні та електронні

властивості роблять ці плівки придатними для високопродуктивних транзисторів, пристроїв пам'яті та гнучкої електроніки. Можливість точного контролю кристалічної структури дозволяє створювати матеріали з оптимальними електронними характеристиками для конкретних застосувань.

У сфері зберігання енергії нанокompозитні плівки з нанокристалічною структурою знаходять застосування в акумуляторах і суперконденсаторах. Покращені механічні властивості підвищують структурну цілісність електродних матеріалів, тоді як налаштовані електронні властивості сприяють кращому накопиченню і транспортуванню заряду. Ці досягнення мають вирішальне значення для розробки довготривалих пристроїв зберігання енергії з високою щільністю енергії.

Нанокристалічні плівки також відіграють ключову роль у каталізі та сенсориці. Велика площа поверхні та унікальні електронні властивості роблять їх ефективними каталізаторами різних хімічних реакцій. Крім того, ефект квантового обмеження може бути використаний у сенсорних пристроях для виявлення певних молекул або газів, що робить нанокompозитні плівки з нанокристалічною структурою цінними для моніторингу навколишнього середовища та медичної діагностики. Отже, кристалічна структура нанокристалічних плівок у нанокompозитних матеріалах є результатом складної взаємодії між поверхневими ефектами, квантовим обмеження і термодинамікою на нанорівні. Ця унікальна кристалічна структура надає виняткових властивостей нанокompозитним плівкам, впливаючи на їхні механічні, електронні та оптичні характеристики. Можливість керувати цими властивостями за допомогою точного контролю кристалічної структури відкриває безліч застосувань у різних галузях, включаючи електроніку, зберігання енергії, каталіз і зондування. Нанокристалічні плівки є свідченням трансформаційного потенціалу нанотехнологій у розвитку матеріалознавства та інженерії.

Розглядаючи кристалічну структуру варто згадати про її відсутність тобто аморфність, так як у вивченні наноматеріалів і нанокompозитів виникає особливий інтерес до аморфних областей в нанокристалічних плівках.

Розглядаючи цей аспект, ми можемо визначити фізичні та хімічні фактори, що призводять до аморфності, розглянути вплив цього явища на властивості нанокompозитних плівок та розглянути можливі застосування аморфності в різних сферах.

Аморфність у нанокристалічних плівках може виникати з ряду фізичних та хімічних факторів. Зокрема, швидке охолодження матеріалу може призвести до виникнення аморфних областей через недостатній час для кристалізації. Також, високий рівень дефектів та взаємодія між металевими включеннями та оксидною матрицею може створювати умови для аморфізації частин плівки. Причиною може бути ступінь внутрішньої напруги в плівці, яка виникає під час процесу виготовлення. Ця напруга може призводити до додаткового збільшення відстані між атомами, ускладнюючи процес кристалізації та сприяючи утворенню аморфних областей.

Аморфні області вносять важливий внесок у механічні властивості нанокompозитних плівок. Вони можуть стати бар'єрами для руху дефектів та дислокацій, підвищуючи міцність матеріалу та утруднюючи його деформацію, можуть зменшити тенденцію до рекристалізації та зернування плівок при підвищених температурах. Це робить їх більш термічно стабільними та застосовними у високотемпературних умовах.

В аморфних областях можливі більші рівні безладу та деформацій, що може призвести до утворення локальних електронних станів. Це може покращити електропровідність матеріалу та розширити його застосування в електроніці.

Аморфні нанокompозитні плівки можуть знаходити застосування у виробництві транзисторів, сенсорів та інших електронних пристроїв завдяки своїм унікальним електричним властивостям.

Аморфність може впливати на оптичні властивості, забезпечуючи певні ефекти, які можуть використовуватися у виробництві фотонічних матеріалів, наприклад, для створення оптичних фільтрів та лазерних систем.

Використання аморфних областей може покращити ефективність сонячних елементів та акумуляторів, забезпечуючи нові можливості для використання відновлюваних джерел енергії.

Аморфність в нанокompозитних плівках стає ключовим аспектом, впливаючи на їхні властивості та розширюючи області їхнього застосування. Вивчення цього явища допомагає розуміти, як контролювати та використовувати аморфні області для покращення характеристик нанокompозитних плівок у різних сферах технології.

1.3. Електричні властивості нанокompозитних плівок з включенням металів

Нанокompозитні плівки, що містять металеві наночастинки, мають унікальні електричні властивості, що виникають завдяки синергетичній взаємодії між матеріалом матриці та вбудованими металевими компонентами. В основі цих матеріалів лежить ефект квантового обмеження, коли нанорозмірні розміри обмежують рух електронів. Вивчення електричних властивостей нанокompозитних плівок з включеннями металів необхідне для встановлення механізмів, що лежать в їх основі. Нанокompозитні плівки з металевими включеннями знаходять досить різноманітне застосування - від сенсорів до електронних пристроїв і систем зберігання енергії. Вирішальне значення для всебічного розуміння властивостей нанокompозитних плівок з включенням металів відіграє їх дослідження при постійному та при змінному струмі.

1.3.1. Електропровідність плівок на постійному струмі

Аналіз постійного струму проливає світло на стаціонарну поведінку, надаючи уявлення про провідність і опір.

Основні фізичні процеси які визначають електропровідність плівок – це емісія Шотткі, емісія Пула-Френкеля, тунельна емісія, струми обмежені просторовим зарядом СОПЗ, іонна та омична провідності [42].

Емісія Шотткі це механізм провідності при якому електрони переходять в зону провідності діелектрика з рівня Фермі при отриманні достатньої енергії для подолання енергетичного бар'єру. Цю енергію електрони в механізмі Шотткі отримують завдяки термічній активації [43].

$$J = AT^2 \exp\left(\frac{-q(\varphi_b - \sqrt{qE/4\pi\epsilon_0\epsilon_r})}{kT}\right) \quad (1.1)$$

$$A = \frac{4\pi q k^2 m^*}{h^3} = \frac{120 m^*}{m_0} \quad (1.2)$$

де J – густина струму, A – стала Річардсона, m_0 – маса вільного електрона, m^* - ефективна маса електрона в діелектрику, T – абсолютна температура, k – стала Больцмана, q – заряд електрона, E – напруженість електричного поля в діелектрику, φ_b – висота бар'єра, h – стала Планка, ϵ_0 – електрична стала вакууму, ϵ_r – відносна діелектрична проникність

В основі емісії Пула-Френкеля лежить механізм термічного збудження електронів з пасток у зону провідності. У випадку кулонівських пасток емісія Пула-Френкеля подібна до емісії Шотткі [42].

Густина струму при емісії Пула- Френкеля описується формулою [43]:

$$J_{P-F} = q\mu N_c E \exp\left[\frac{-q(\varphi_b - \sqrt{qE/\pi\epsilon_r\epsilon_0})}{kT}\right] \quad (1.3)$$

де μ - дрейфова рухливість електронів, N_c – густина станів в зоні провідності. На рис.1.17 представлений графік у координатах механізму Пула-Френкеля.

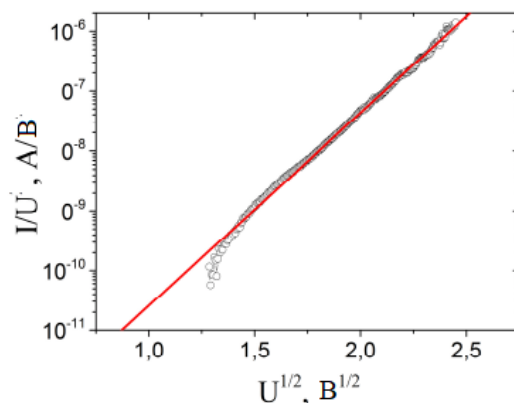


Рис. 1.17. Вольт-амперна характеристика в координатах провідності Пула – Френкеля в плівках SiO₂(Si). Вольт- амперні характеристики виміряні при температурі 100 К [44].

Струм обмежений просторовим зарядом СОПЗ спостерігається при сильній монополярній інжекції струму в діелектрик і при відсутності у діелектрику сильних зарядів протилежного знаку [42].

Густина струму при СОПЗ описується формулою [42]:

$$J = \frac{9}{8} \mu \epsilon_r \frac{V^2}{d^3} \quad (1.4)$$

де V -прикладена напруга, μ - рухливість носіїв, d -товщина плівки, ϵ_r - діелектрична константа.

Тунельному механізму провідності відповідає або польова емісія або безпосередній перехід електронів з металу в зону провідності діелектрика [42]. Цей механізм сильно залежить від прикладеного поля та слабо залежить від температури [42].

Густина струму при тунельному механізмі можна описати [45]:

$$J = \frac{q^2 E^2}{8\pi h \varphi_b} \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2qm^*}}{3hE} \varphi_b^{3/2} \left(1 - \left(1 - \frac{d}{\varphi_b} E\right)^{3/2}\right)\right) \quad (1.5)$$

де J – густина струму, m^* - ефективна маса електрона в діелектрику, q – заряд електрона, E – напруженість електричного поля в діелектрику, φ_b – висота бар'єра, h – стала Планка, d – товщина потенційного бар'єру.

Омічна провідність спричинена рухом рухомих електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні. При такому механізмі провідності спостерігається лінійна залежність між густиною струму та електричним полем.

Густина струму омічної провідності може бути виражена як [43]:

$$J = \sigma E = nq\mu E, n = N_C \exp\left[\frac{-(E_C - E_F)}{kT}\right] \quad (1.6)$$

де σ - електропровідність, n - кількість електронів у зоні провідності, μ - рухливість електронів, а N_C - ефективна густина станів зони провідності, інші члени визначені вище.

Іонна провідність утворюється через переміщення іонів під дією електричного поля. Переміщення іонів може бути спричинене існуванням дефектів кристалічної ґратки в діелектричних плівках [43]. Внаслідок впливу зовнішнього електричного поля на енергетичний рівень дефекту, іони можуть перестрибувати через потенційний бар'єр з одного місця дефекту на інше [43].

Струм іонної провідності можна виразити як [43]:

$$J = J_0 \exp\left[-\left(\frac{q\phi_B}{kT} - \frac{Eqd}{2kT}\right)\right] \quad (1.7)$$

де J_0 - пропорційна константа, $q\phi_B$ - висота потенційного бар'єру, E - прикладене електричне поле, d - відстань між двома сусідніми майданчиками для стрибків, а інші позначення величини зазначені вище.

В роботі [46] наводяться експериментальні напівлогарифмічні вольт-амперні характеристики п'яти структур Sn/SiO_xN_y/pSi МДН при кімнатній температурі (рис. 1.8). Як видно з рисунка, вольт-амперні характеристики при прямому струмі є лінійними в напівлогарифмічному масштабі при низькій прямій напрузі зміщення, але відхиляються від лінійності при збільшенні прикладеної напруги зміщення. Така характеристика включає вплив ізолюючого

шару між металом і напівпровідником, варіації поверхневих зарядів напівпровідника або зміни міжфазних станів з прикладеною напругою, послідовний опір R_s , ефективну площу контакту з шириною збідненого шару і пастки в межах збідненої області, окрім залежності від напруги проявляється залежність від висоти бар'єру.

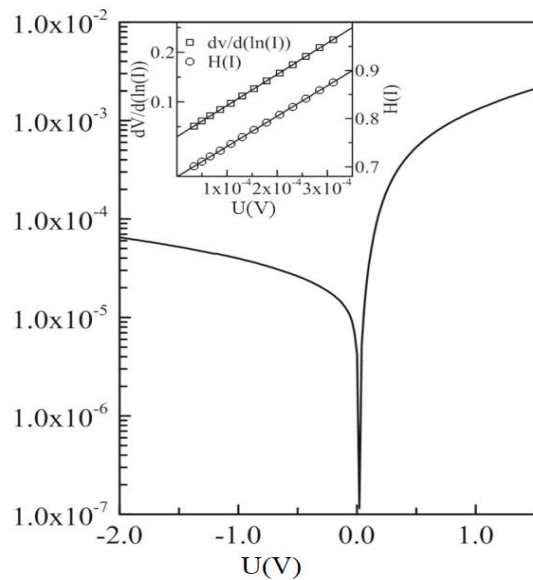


Рис. 1.18. Експериментальні напівлогарифмічні прямі та зворотні I-V характеристики однієї з п'яти МДН-структур при кімнатній температурі [46].

В іншій роботі [46] автори досліджували метало-провідні оксидні нанокмпозитні тонкі плівки, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT). Автори проводили дослідження висоти потенціального бар'єру на межі поділу між сегнетоелектриком та електродом та струм витоку при кімнатній температурі, результати якого наведено на рис.1.19.

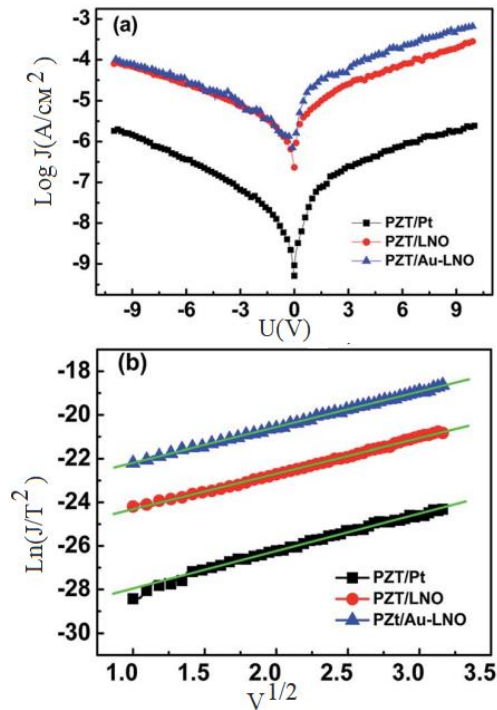


Рис. 1.19. (а) Характеристики густини струму витоку ($J - V$) тонких плівок PZT, нанесених на електроди Pt, LNO та Au-LNO, (б) результати густини струму витоку представлені в координатах емісійної моделі Шотткі (LNO - LaNiO_3) [47].

З графіків можна побачити, що вольт-амперні характеристики мають подібну форму, а додатна та від'ємна гілки не ідентичні. Автори [47] зазначають що асиметрія $J-V$ кривих свідчить про те, що емісія Пула-Френкеля (П-Ф) з пасток не підходить для цього випадку, оскільки об'ємно-керовані механізми повинні бути симетричними до зміни полярності напруги. Автори [47] зазначають, що результати вказують на механізм контрольованої міжфазової емісії Шотткі. Густина струму витоку можна описати наступним рівнянням:

$$J = A * T^2 \exp \left(-\frac{q}{kT} \left(\Phi_B - \sqrt{\frac{qV}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_{op}}} \right) \right) \quad (1.8)$$

де A^* - стала Річардсона, Φ_B - висота потенціального бар'єру при нульовому прикладеному полі, V - електричне поле, T - температура, ϵ_{op} - динамічна

(високочастотна) діелектрична проникність. Таким чином, згідно з рівнянням (1.8), зв'язок між J і V можна подати у вигляді:

$$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) = \left(\ln A^* - \frac{q\Phi_B}{kT}\right) + \frac{q}{kT} \sqrt{\frac{q}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_{op}}} \sqrt{V} \quad (1.9)$$

На рис. 1.19 залежності $\ln(J/T^2) - V^{1/2}$ спрямляються на прямі лінії, а також видно, що три зразки мають однаковий нахил. Отримані значення для висоти бар'єрів $F_B(\text{Pt})$, $F_B(\text{LNO})$ і $F_B(\text{LNO})$, $F_B(\text{Au-LNO})$ становлять 0,098 еВ і 0,027 еВ, відповідно [47]. Результати показують, що висота потенційного бар'єру є найнижчою на межі поділу PZT/Au-LNO серед цих трьох зразків. Низький потенціальний бар'єр Шотткі вказує на тонкий міжфазний шар просторового заряду, який є сприятливим для перемикавання сегнетоелектричних доменів на межі поділу. Таким чином, плівка PZT на електроді Au-LNO демонструє видатні сегнетоелектричні властивості. Щоб зрозуміти різницю у висоті потенційного бар'єру Шотткі для плівок PZT на цих трьох електродах, необхідно взяти до уваги фактори, які відіграють роль у визначенні потенційного бар'єру. Згідно з теорією напівпровідників, висота потенційного бар'єру залежить від роботи виходу нижнього електрода і сегнетоелектриків, а також від електронної спорідненості сегнетоелектриків. Висоту потенційного бар'єру Шотткі можна отримати за допомогою наступного рівняння:

$$\Phi_B = S(\Phi_M - \Phi_S) + (\Phi_S - \chi_S) \quad (1.10)$$

де F_M позначає роботу виходу електрода, F_S та χ_S – роботу виходу та електронну спорідненість плівок відповідно.

Характеристика густини струму витoku показала, що серед трьох нижніх електродів висота потенційного бар'єру Шотткі є найнижчою на межі поділу PZT/Au-LNO. Модуляція потенційного бар'єру Шотткі на межі поділу пояснюється зміною структури валентної зони за рахунок додавання

наночастинок Au в матрицю LNO. В роботі [47] показано, що металооксидні нанокompозитні електроди можуть ефективно покращувати електричні властивості плівкою шляхом модуляції висоти потенціального бар'єру Шоттки на межі поділу між плівки та електродом.

1.3.2. Характеризація плівок на змінному струмі

Дослідження змінного струму виявляють динамічні реакції, пропонуючи інформацію про імпеданс, ємність і залежність поведінки від частоти.

Автори [46] досліджували у своїй роботі вольт фарадні характеристики структури Sn/SiO_xN_y/pSi при змінному струмі.

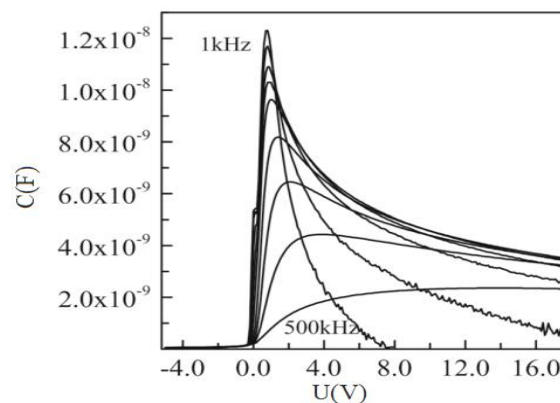


Рис. 1.20. Експериментальний графік залежності ємності від напруги з частотою як параметром однієї з п'яти МДН структур при кімнатній температурі [46].

Як видно з рис. 1.20, вольт-фарадні характеристики мають аномальний пік. Пікове значення ємності зменшується зі збільшенням частоти. Відомо, що ємність МДН-структури є надзвичайно чутливою до властивостей на границі фаз. Це відбувається через те, що граничні стани по-різному реагують на низькі та високі частоти. Автори роботи [46] визначили міжфазові характеристики структури SiO_xN_y/p-Si, які оцінювали з вольт-фарадних характеристик та провідності. У роботі [46] густина міжфазних станів N_{ss} змінювалася від $3,216 \times 10^{12} \text{ см}^{-2}\text{eV}^{-1}$ до $3.684 \times 10^{13} \text{ см}^{-2}\text{eV}^{-1}$ залежно від прикладеного постійного зсуву.

Автори [46] зазначили, що розрахована густина міжфазних станів є перспективною для конструювання МДН-транзисторів, також результати показують, що густина і розташування міжфазних станів між $\text{SiO}_x\text{N}_y/\text{p-Si}$ мають значний вплив на електричні характеристики МДН-структур.

1.4. Ефект від'ємної ємності

Ефект від'ємної ємності - це явище в галузі фізики та електроніки конденсованих середовищ, яке привертає значну увагу через його потенційне застосування в сучасних технологіях. Ємність - це фундаментальна властивість в електроніці, яка характеризує здатність системи зберігати електричний заряд під впливом різниці потенціалів. Традиційно ємність вважається позитивною величиною, що означає, що зі збільшенням напруги на конденсаторі збільшується і накопичений заряд. Однак у певних матеріалах і структурах ефект від'ємної ємності кидає виклик цьому традиційному розумінню.

Важливість ефекту від'ємної ємності в сучасних дослідженнях полягає в його потенціалі для подолання обмежень у продуктивності та енергоефективності електронних пристроїв.

Ефект від'ємної ємності має важливе значення для проектування електронних пристроїв, оскільки дозволяє створювати пристрої, які можуть працювати при нижчих напругах і споживати менше енергії. Використовуючи це явище, дослідники прагнуть розробити інноваційні рішення для різних застосувань, включаючи випрямлячі з прямим зміщенням, двовимірні електронно-діркові гази і структури метал-діелектрик-напівпровідник (МДН) або метал-діелектрик-метал (МДМ).

Особливий інтерес явище від'ємної ємності відіграє у покращенні властивостей інтегральних схем. Мінімізація напруги живлення є найефективнішим способом підвищення енергоефективності інтегральних схем, а зменшення еквівалентної товщини оксиду затвора (ЕОТ) необхідне для

збільшення електростатичного зв'язку затвора з напівпровідниковим каналом у високо масштабованих пристроях [48]. З меншим ЕОТ потрібна менша напруга для перемикання пристрою між "увімкненням" і "вимкненням", оскільки падіння напруги на оксиді затвора зменшується [48].

З 2007 року використовують технологію high-k металевих затворів (к часто використовується як синонім ϵ_r) на основі аморфних діелектриків HfO_2 з $\epsilon_r \approx 17,8$ що дозволило досягти масштабування ЕОТ до 0,8 нм у новітніх схемах [49]. Проте, через наявність тонкого інтерфейсного шару SiO_2 між високотемпературним діелектриком і каналом Si, масштабування ЕОТ нижче 0,5 нм практично неможливе без значного погіршення продуктивності та надійності пристрою [50]. Однак, навіть якщо б можна було зменшити ЕОТ до нуля, існує більш фундаментальна межа, яка перешкоджає подальшому зменшенню напруги живлення, необхідному для подальшого підвищення енергоефективності інтегральних схем.

У будь-якому MOSFET має бути забезпечене достатньо велике співвідношення між струмом стоку I_d у включеному і вимкненому стані, щоб одночасно досягти прийнятної продуктивності (високе I_{on}) і статичного енергоспоживання (низьке I_{off}). Згідно з Больцманівським розподілом енергій, існує обмеження, що обумовлює, що для зміни струму стоку I_d в 10 разів необхідна напруга на затворі V_g , і це співвідношення має межу у 60 мВ/дек.

$$S^{-1} = 2.3 \frac{k_B T}{q} \frac{\partial V_g}{\partial \psi_s} = 2.3 \frac{k_B T}{q} \left(1 + \frac{C_s}{C_{ins}} \right) \quad (1.11)$$

де k_B - стала Больцмана, T - температура, q - елементарний заряд, ψ_s - поверхневий потенціал, а C_s і C_{ins} - ємності напівпровідника та ізолятора затвора відповідно. У 2008 року Салахудін і Датта [51] вперше запропонували, що якщо $C_{ins} < 0$ в рівнянні 1.11, можна подолати межу Больцмана, що дозволить ще більше зменшити напруги живлення, та розсіювану потужність MOSFET (рис. 1.21) [48].

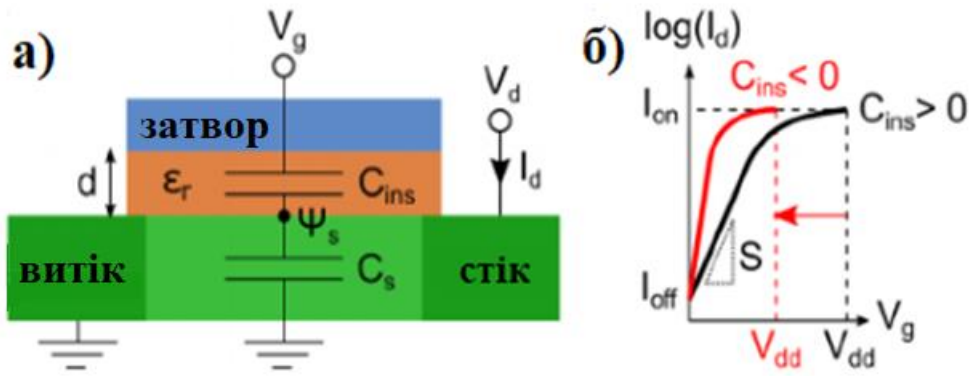


Рис. 1.21. (а) Схематична структура МДН-транзистора, де C_{ins} , d і ϵ_r - ємність, товщина і відносна діелектрична проникність ізолятора затвора, відповідно. C - ємність напівпровідника, Ψ - поверхневий потенціал, а V_g і V_d - напруга затвора і стоку відповідно. (б) Схематична передавальна характеристика MOSFET для позитивної та негативної ємності ізолятора. V_{dd} - напруга живлення, а I_{on} і I_{off} - струми стоку у стані "увімкнено" і "вимкнено" відповідно. S - підпороговий нахил (крутизна) [48].

Від'ємна ємність (NC) призведе до внутрішнього підсилення поверхневого потенціалу Ψ_s по відношенню до прикладеної напруги на затворі V_g , тобто $d\Psi_s/dV_g > 1$ [48]. Отже, в такому польовому транзисторі з від'ємною ємністю (NCFET) можна було б подолати як обмеження ЕОТ, так і обмеження Больцмана, що сприяло б подальшому підвищенню енергоефективності електроніки.

Крім того в даний час при розробці елементів високочастотної техніки основними способами створення елементів з індуктивним опором є їх імітація за допомогою різного роду схмотехнічних прийомів або формування плівкових спіралей Архімеда [52]. Через обмеження розмірів ІС величина індуктивності таких плоских «котушок», як правило, менше 15 мкГн/см^2 [52]. Імітація індуктивностей схмотехнічними методами також веде до нераціонального використання площі чипа і відносно невеликих величин еквівалентних індуктивностей.

У зв'язку з цим, постає актуальне завдання формування в рамках технології виготовлення кремнієвих ІС і ГІС малорозмірних безквиткових планарних елементів з властивостями індуктивностей на основі наногетерогенних, в тому числі наноконпозиційних матеріалів метал-неметал. Описаний в таких системах ефект «від'ємної ємності» [52 - 60] прямо вказує на формування у них за певних умов індуктивного вкладу в реактивну частину імпедансу.

В останні роки особлива увага приділяється створенню нано- та мікроструктур, які за певних умов забезпечують позитивний зсув фаз між електричним струмом та напругою, який названо ефектом «негативної ємності». Цей ефект, еквівалентний переважанню індуктивної складової над ємнісною в реактивній частині імпедансу. Раніше він спостерігався в р-п-переходах [52, 53], і гранульованих наноконпозитах [55 - 67] досягаючи декількох десятків мікрогенрі на діод. Хоча цей вид мікроіндуктивностей повністю вписується в принципи планарної кремнієвої технології, забезпечувані ними значення робочих параметрів не надто великі. Крім того, виникнення імпедансу індуктивного типу в р-п переході можливо лише після додаткового впливу жорстких випромінювань.

Більш перспективними для розробки нових типів безквиткових індуктивностей з керованими параметрами для використання їх в ІС і ГІС виглядають наноконпозитні матеріали метал-напівпровідник-діелектрик з ефектом «негативної ємності» [55 - 59, 61 - 67], де в якості діелектричної фази виступали Al_2O_3 , CaF_2 , а напівпровідникової - власні оксиди інкорпорованих в діелектричну матрицю металевих наночастинок. Як експериментально показано в роботі [66], значення питомих «ефективних індуктивностей» в гранулярних наноконпозитах, що містять окислені наночастишки сплавів на основі заліза і кобальту в діелектричних матрицях, досягали прийнятних величин (до $20 \text{ мкГн} / \text{мкм}^3$). Однак такі плівки не дуже добре сумісні з кремнієвою планарною технологією, внаслідок нестандартних діелектричних фаз. У цьому сенсі, більш перспективним є використання в якості діелектричної матриці оксиду кремнію, який входить в усі планарні кремнієві технології отримання інтегральних схем.

Дослідники спостерігали явище від'ємної ємності в структурах, виготовлених з різних матеріалів, включаючи тонкі плівки, аморфні халькогеніди, бінарні оксиди, органічні/неорганічні композити та сплави.

Використання від'ємної ємності в цьому різноманітному діапазоні матеріалів відкриває широкий спектр можливостей для проектування і створення нових електронних пристроїв з індивідуальними функціональними можливостями. Тонкі плівки, наприклад, відомі своєю гнучкістю і легкістю інтеграції в електронні системи. Аморфні халькогеніди з їх унікальною некристалічною структурою мають цікаві електронні властивості. Органічні/неорганічні композити поєднують переваги органічних і неорганічних матеріалів, пропонуючи синергетичний підхід до дизайну пристроїв. Сплави, утворені поєднанням двох або більше елементів, часто мають кращі механічні та термічні властивості порівняно з окремими елементами.

Важливість ефекту у сучасних дослідженнях підкреслюється його потенціалом докорінно змінити дизайн і продуктивність електронних пристроїв. Виникнення явища від'ємної ємності в різноманітних матеріалах ще більше розширює можливості, уможлиблюючи розробку електронних пристроїв наступного покоління з безпрецедентними функціональними можливостями та ефективністю. Оскільки дослідження в цій галузі продовжують розвиватися, ефект від'ємної ємності обіцяє змінити ландшафт електронних технологій.

Висновки до Розділу 1

1. Проведений аналіз сучасних методів наплення нанокompозитних плівок з включенням металів. Визначені переваги та недоліки фізичних методів наплення відповідно до яких було визначено метод іонно-плазмового наплення як найбільш доцільний для наплення нанокompозитних плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$.

2. Продемонстровано, що структурні характеристики нанокompозитних плівок суттєво впливають на їхні властивості і контроль їх має велике значення при використанні в електронних та оптоелектронних пристроях, сенсориці та ін.

3. З аналізу літератури встановлено, що нанокompозитні плівки з включеннями напівпровідникових та металевих частинок є перспективним для використання в новітніх пристроях.

4. Проаналізовані перспективність структур з ефектом від'ємної ємності для використання у якості індуктивностей високочастотних ІС та діелектрика МДН транзисторів наднизької потужності у інтегральних схемах.

РОЗДІЛ 2. ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ЗРАЗКІВ

2.1. Осадження плівок з нановключеннями металу методом іонно-плазмового розпилення

Існує досить багато методів для нанесення нанокompatитних плівок з наночастинками металів, оскільки, як відомо, для нанесення тонких плівок, високої чистоти повинна бути висока швидкість напилення та низький парціальний тиск хімічно активних газів, то найбільш відповідним методом для цього є іонно-плазмова технологія. Також важливим фактором вибору цього методу стало те що установка іонно-плазмового напилення забезпечує широкий спектр напилення різноманітних плівок: металічних, діелектричних та напівпровідникових. Установку можна поділити на блок системи забезпечення високого вакууму та стійки блоку керування.

Блок система забезпечення високо вакууму являє собою корпус на якому розміщена плита підковпачного пристрою, розпилюючий пристрій та механізм переміщення. Корпус блока вакуумної системи містить вакуумну систему, систему охолодження, гідравлічний привід для піднімання ковпака та газову систему.

Особливістю методу іонно-плазмового напилення (IPS) є незалежний газовий розряд який виникає в проміжку між підкладкою та електродом-мішенню. Тип розряду між електродами - несамостійний дуговий. Необхідне спеціальне джерело електронів у вигляді розжарюваного катода, зі струмом емісії 10 А для виникнення несамостійного дугового розряду та низькі робочі напруги (в робочому режимі використовуємо 50 В), а також більша густина електронно-іонної плазми. Простір під ковпаком заповнено нейтральним газом аргоном, при низькому тиску $p = 10^{-3} - 10^{-4}$ мм. рт. ст. Між анодом і катодом прикладається напруга 50 В. Матеріал, який розпилюються, у вигляді пластини (мішені) розміщується в якості третього електрода між анодом А і катодом К. На нього

подається негативне відносно аноду зміщення 0,75-1,5 кВ, напроти розташовується заземлення підкладка П.

Данна установка має механічну заслінку. Її наявність використовується для визначення досить точного часу напилення, а також додатково можливо використати наступним чином — на початку напилення закрити заслінку та подати потенціал на мішень, то можливо буде йонно очистити мішень. Тому заслінка корисна для підвищення якості плівки.

Накопиченням на мішені позитивного заряду, який заважає подальшому іонному напиленню є проблемою, яка може виникнути при напиленні діелектричних плівок. Її вирішення полягає в використанні високочастотного іонно - плазмового напилення. Для такого випадку високочастотна змінна напруга одночасно з постійною негативною напругою подається на мішень. Під час більшої частини періоду результуюча напруга негативна; при цьому відбувається звичайний процес розпилення мішені і на ній накопичується позитивний заряд. Однак під час невеликої частини періоду результуюча напруга позитивна; при цьому мішень бомбардується електронами із плазми, тобто розпилення не відбувається, проте компенсується накопичений позитивний заряд.

Переваги іонно - плазмового методу в порівнянні з катодним, магнетронним методами розпилення полягають в більшій швидкості напилення та більшій гнучкості процесу (можливість іонного очищення, можливість відключення робочого ланцюга без переривання розряду та ін.). Крім того, на якості плівок позначається більш високий вакуум.

Для одержання композитних сплавів або багатошарових металевих покриттів зазвичай використовують дві або більше мішені. Альтернативою збільшення кількості мішеней для напилення композитних сплавів являються комбіновані мішені з різними пропорціями співвідношень матеріалів. Дві з'єднані паралельно мішені встановлюють по обидві сторони від пластини напівпровідника для двостороннього напилення.

Атоми матеріалу що напилюються мають велику енергію, внаслідок чого отримані плівки мають високу адгезію.

Розпилюючий пристрій

Розпилюючий пристрій IPS (рис. 2.1) являє собою охолоджувану розрядну камеру 3 з щільною діафрагмою, в якій розміщено прямоканальний вольфрамовий катод 2 та анод 1, на який подається охолодження. Реакційна камера містить у собі фокусуючу магнітну система 7, виготовлену з окисно - барієвих магнітів 6, а також мішень 4, на яку подається охолодження, із матеріалу, який підлягає розпиленню, а також колектор іонів 5. Всі елементи змонтовані на базовому фланці 8. Через базовий фланець 8 здійснюється подача газів, подача холодної води та живлення в розпилюючий пристрій. Процес розпилення виглядає наступним чином: при роботі катод розігрівається та емітує в катодний простір електрони, які на своєму шляху до анода іонізують атоми робочого газу аргону створюючи плазму. На мішень подається від'ємний потенціал (0,75 - 1,5 кВ), який викликає виникнення тліючого розряду, відповідно відбувається інтенсивне бомбардування мішені-матеріалу позитивними іонами плазми. Атоми мішені-матеріалу, котрі вибиті з неї, осідають на підкладці. Для отримання окислів в камеру подають кисень. Атоми вибиті з мішені частково окислюються на своєму шляху та осаджуються на підкладці у вигляді оксиду.

Для покращення адгезії нанокompозитних плівок під підкладку вмонтовано нагрівач, котрий дозволяє її підігрівати в діапазоні температур від 50 до 300 °С. Контроль температури нагріву нанокompозитної плівки здійснено завдяки термопарою хромель-алюмель, вакуумні контакти якої виведені до мілівольтметра. Джерелом нагріву є ЛАТР. Для зменшення залишкових газів і відповідно отримання високого вакууму в камері дифузійного насоса установки вбудована азотна пастка, до якої через магістраль подається рідкий азот із сосуда Дюара [68].

Ефективність напилення визначається через коефіцієнт розпилення K_p , який , являє собою відношенням кількості вибитих атомів N_{at} до кількості іонів $N_{iон}$, які бомбардують мішень:

$$K_p = \frac{N_{aT}}{N_{\text{іон}}}. \quad (2.1)$$

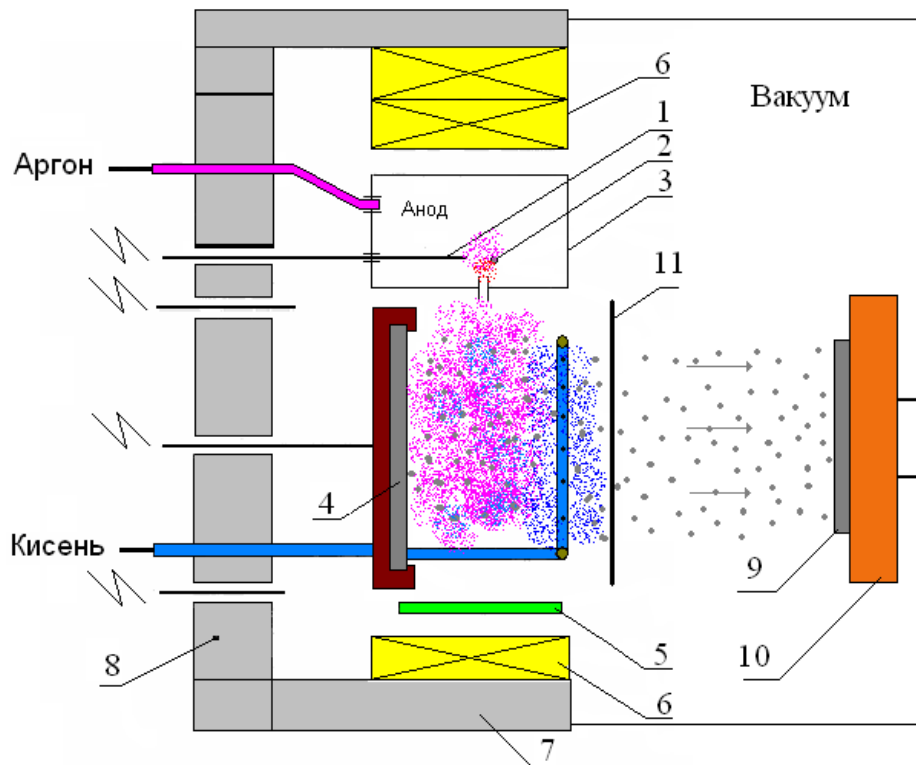


Рис. 2.1. - Схематичне зображення реакційної камери установки іонно-плазмового розпилення: 1 - Анод; 2 - Катод; 3 - Камера розрядна; 4 - Мішень; 5 - Колектор іонів; 6 - Магніти; 7 - Система магнітна; 8 - Фланець; 9 - Підкладка; 10 - Нагрівач; 11 – Заслінку [68].

Коефіцієнт розпилення у фізичному сенсі являє собою вибиту одним йоном кількість атомів мішені. Цей коефіцієнт суттєво залежить від енергії йонів E_i , вибраного інертного газу (тобто маси йонів), тиску газу, матеріалу мішені, температури мішені, кута бомбардування, стану поверхні. На рис. 2.2 зображено залежність коефіцієнта розпилення від енергії йонів, яка має немонотонний характер. На початку при досить невеликих енергіях (менше 100 KeV) при зростанні енергії йонів K_p збільшується, до того ж ця залежність майже лінійна. Далі зріст K_p зменшується, крива $K_p = f(E_i)$ виходить на насичення, і для деяких матеріалів можливе зменшення коефіцієнта розпилення.

Характер цієї залежності пояснюється наступним чином. При малих енергіях ефективність процесу напилення зростає при збільшенні енергії йонів, а це в свою чергу приводить до зростання імпульсу, який переданий йоном атому мішені, а отже збільшується імовірність його вибивання. При перевищенні енергією йона значення E_{imax} , йонне імплантування стає більш імовірним. А отже можна дійти висновку що коли відбувається прискорення до великих енергій йони швидко проникають у приповерхневий шар мішені, витрачаючи свою енергію на вибивання атомів мішені, але процес вибивання атомів вже відбувається на деякій глибині від поверхності мішені і, відповідно, в таких умовах велика частина вибитих атомів не може з мішені перейти в газову фазу. Наслідком цього стає падіння коефіцієнта розпилення при зростанні енергії йонів.

Залежність $K_p = f(E_i)$ на рис. 2.2, добре описується виразом

$$K_p = \frac{K_0 N_2 \pi a^2}{F E_s} \cdot \frac{\sqrt{\frac{E_i}{E_{i \max}}}}{1 + \frac{E_i}{E_{i \max}}}, \quad (2.2)$$

де коефіцієнт K_0 залежний від зарядів ядер бомбардуючого йона Z_1 і атома мішені Z_2 ; N_2 - концентрація атомів мішені; E_s - енергія сублимація матеріалу мішені. Нормований коефіцієнт F визначає значення $E_{i \max}$:

$$F = \frac{0,3}{E_{i \max}}, \quad (2.3)$$

Величина a у формулі (2.2) являє собою радіус екранування заряду ядра електронами атомної оболонки:

$$a = \frac{4,7 \cdot 10^{-9}}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}} \text{ (см)}, \quad (2.4)$$

Коефіцієнт розпилення можливо описати через залежність розпилення від маси іонів робочого газу m_1 та атомів мішені m_2 рівнянням:

$$K_p = k \frac{m_1 \cdot m_2}{\lambda(m_1 + m_2)} E_i, \quad (2.5)$$

де k - коефіцієнт, котрий характеризує фізичний стан мішені та визначається з експериментальних даних, λ - довжина вільного пробігу іонів у мішені, котра залежить від концентрації атомів мішені.

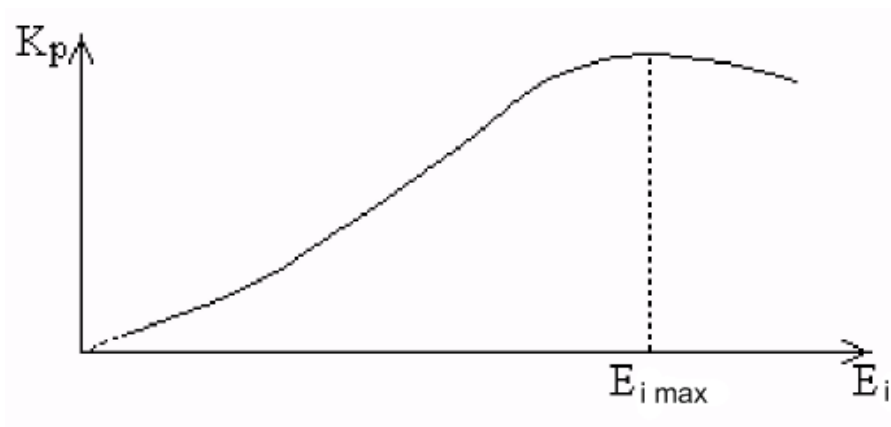


Рис. 2.2. Залежність коефіцієнта розпилення K_p від енергії іонів E_i [69].

Збільшення тиску робочого газу в камері підвищує ймовірність зіткнення розпиленних атомів з молекулами робочого газу, в результаті чого частина атомів розсіюється в об'ємі або, відбившись від молекул робочого газу, повертається назад на мішень. Тому збільшення тиску призводить до зменшення коефіцієнта розпилення. Зворотне розсіювання особливо істотно впливає на величину K_p , якщо маса розпиленних атомів менша маси молекул робочого газу.

Переваги методу іонного розпилення:

- контрольований склад плівки: іонне розпилення дозволяє точно контролювати склад тонкої плівки. Регулюючи такі параметри, як енергія іонів, швидкість осадження та цільовий матеріал, можна налаштувати співвідношення

металу та інших компонентів у нанокompозитній плівці. Цей контроль має вирішальне значення для досягнення певних властивостей і функціональних можливостей;

- рівномірний розподіл металу в плівці: іонне розпилення забезпечує високий спінь однорідності в процесі осадження. Це призводить до рівномірного розподілу частинок металу в нанокompозитній плівці, мінімізуючи варіації складу і властивостей по всій поверхні плівки. Однорідність особливо важлива для застосувань, де стабільна продуктивність має велике значення;

- тонке налаштування властивостей плівки: можливість контролювати енергію іонів та інші параметри осадження дозволяє тонко налаштовувати властивості нанокompозитних плівок. Це включає регулювання розміру, щільності та розподілу наночастинок металу в плівці. Таке тонке налаштування має вирішальне значення для оптимізації електричних, оптичних і механічних властивостей плівки;

- адгезія та контроль інтерфейсу: іонне розпилення сприяє хорошій адгезії між нанесеною плівкою та підкладкою. Високоенергетичні іони допомагають очистити поверхню підкладки та створити міцний інтерфейс між плівкою та підкладкою. Це важливо для забезпечення довговічності та стабільності нанокompозитної плівки;

- контроль товщини: іонне розпилення дозволяє точно контролювати товщину нанесеної плівки. Цей контроль має вирішальне значення для застосувань, де певна товщина необхідна для досягнення бажаних властивостей або відповідності певним критеріям продуктивності;

- низькотемпературний процес: іонне розпилення - це відносно низькотемпературний процес осадження в порівнянні з деякими іншими методами. Це вигідно для виготовлення нанокompозитних плівок на чутливих до температури підкладках або для включення матеріалів, які можуть руйнуватися при більш високих температурах;

- сумісність з різними підкладками: іонне розпилення сумісне з широким спектром матеріалів підкладок, включаючи скло, полімери та напівпровідники.

Ця універсальність робить його придатним для різноманітних застосувань в електроніці, оптиці та інших галузях.

2.2. Формування нанокompозитних плівок та структур з нанокристаллами кремнію та металу

2.2.1. Отримання плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$

Для отримання плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ з різною стехіометрією кремнію та алюмінію чи нітрогену ми розробили технологічні режими для отримання відповідних плівок, з різною кількістю кремнію, алюмінію, нітрогену методом йонно - плазмового розпилення. В процесі йонно - плазмового нанесення $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ плівок з різним вмістом кремнію та алюмінію, проводилось розпилення різних варіацій композитних мішеней з різними відповідними співвідношеннями кремнію до алюмінію в середовищі аргону та кисню та азоту. Співвідношення площ розпилення Si та Al становило 3:1.

Співвідношення коефіцієнтів розпилення становить $K_{\text{Si}}/K_{\text{Al}} = 0,44$ [70]. Зміна співвідношення реакційних газів $\text{O}_2:\text{N}_2/\text{Ar}$ в камері, приводить до різної частки окислених атомів кремнію, алюмінію та різного вмісту надлишку кремнію в плівках $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$. Процес осадження проводили в атмосфері газу Ar з додаванням кисню та азоту у співвідношенні $\text{O}_2:\text{N}_2 = 7,5:1$. В процесі йонно - плазмового напилення $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ плівки відбувається окислення атомів кремнію та алюмінію (вибитих іонами з комбінованої кремній-алюмінієвої мішені), а ступінь окислення атомів залежить від газового співвідношення кисню з азотом до аргону, що подаються в камеру під час процесу напилення плівок. Параметрами процесу осадження також є: тиск в камері $P = 5 \times 10^{-4}$ Торр , температура підкладки $T = 150$ °C, струм розігріву катода $I_K = 150$ А, напруга анода $V_A = 50$ В, струм аноду $I_a = 10$ А, напруга на мішені $V_m = 0,9-1,1$ кВ, струм мішені $I_m = 0,6-0,7$ мА.

Таким чином була розроблена технологія осадження плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ з додаванням алюмінію методом йонно-плазмового розпилення кремнієвої мішені в суміші газів O_2/Ar .

2.2.2. Високотемпературний відпал зразків

Для отримання нанокompatитних плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$, що містять нанокластери кремнію в діелектричній матриці $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$, або нанокристали кремнію та алюмінію, плівки відпалювались в атмосфері аргону або азоту при температурі 1100 °C впродовж 60 хв. Оскільки, як відомо з [71], при температурах відпалу вище 900 °C в таких плівках утворюються вбудовані в аморфну матрицю Si нанокристали внаслідок сегрегації та кристалізації надлишкового Si. Поява кремнієвих включень в SiO_2 та SiO_xN_y добре узгоджується з відомим процесом розкладання SiO_x на фази кремнію та двоокису кремнію при високих температурах: $2\text{SiO}_x \rightarrow x\text{SiO}_2 + (2 - x) \text{Si}$ та $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y \rightarrow \text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y + \text{Si}$. Відпал зразків проводився з використанням печі дифузійної агрегатної озонної СДО-125/4А. Дифузійна піч СДО-125/4А (рис. 2.3) – це агрегат з чотирьох термічними модулями, кожний з яких має власну автоматичну систему терморегулювання. За класифікацією дифузійних печей серії СД: С - опір (вид I нагріву); Д - дифузійна (технологічне призначення); О - озонна (число зон); Діапазон температур 125 - 1250°C (максимальна температура); 4 - термічних модулів, розміщених на одній основі.

Основні технічні дані:

- діапазон робочих температур в реакторі 125 - 1250°C;
- довжина робочої теплової зони не менше 450 мм з розподілом температур $\pm 0,25^\circ\text{C}$ і не менше 600 мм з розподілом температур $\pm 0,5^\circ\text{C}$;
- стабільність підтримки температури в межах довжини робочої теплової зони $\pm 0,5^\circ\text{C}$

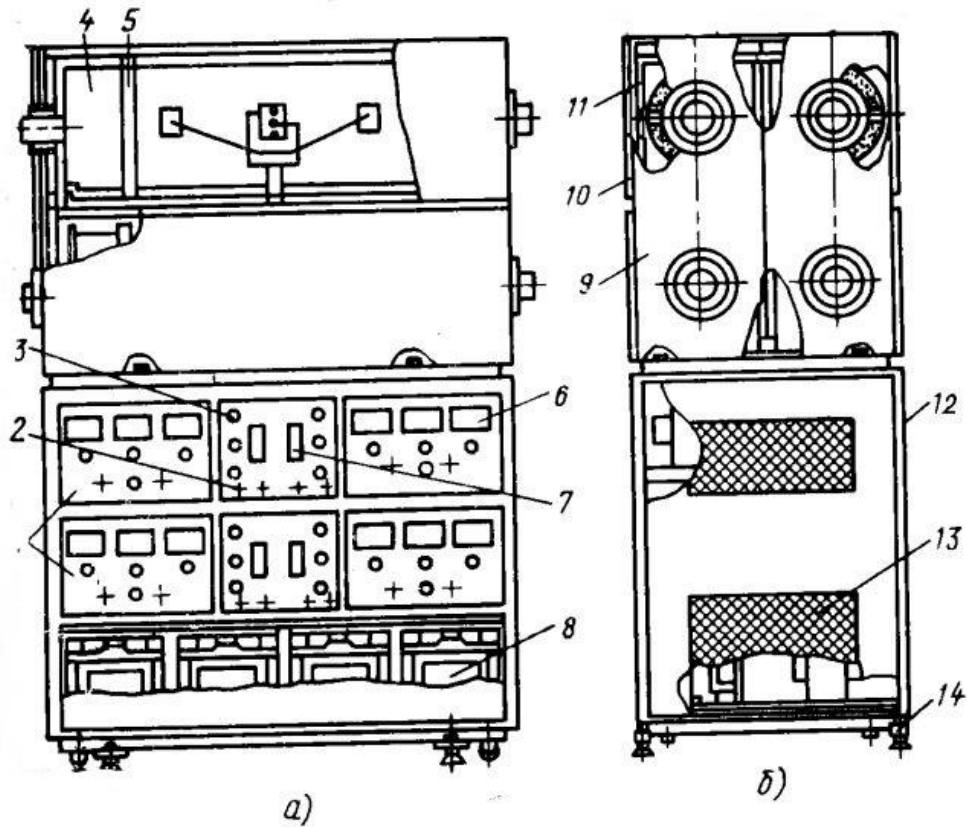


Рис. 2.3. Схема дифузійної печі СДО-125/4А: а – вид спереду: 1- регулятор температури РЕПІД-1; 2 – клєми для контролю напруги секції нагрівача; 3 – кнопка вмикання нагрівача; 4 – патрон-нагрівач; 5 – рамка для підтримки патрона нагрівача; 6 – контрольні прилади регулятора; 7 – вимикач загального живлення печі; 8 - трансформатор; б – вид збоку: 9 – бокова кришка; 10 – задня кришка; 11 – підставка патрона нагрівача; 12 - корпус; 13 – отвори для вентиляції; 14 – домкрат [72].

Піч складається з двох частин: приладової частини і нагрівачих камер. Приладова частина являє собою металевий корпус 12, всередині якого розташовані уніфіковані вузли системи авторегулювання чотирьох каналів печі. силові блоки та регулюючі блоки кожного каналу, являють собою окремі вироби, з'єднані з системою через роз'єми і можуть бути демонтовані для ремонту або

профілактичного огляду. Для відведення тепла задня та бокові стінки корпусу мають вентиляційні отвори 13.

На фронтальній стороні приладової частини розміщені: регулятори 1 температури РЕПІД-1, клеми 2 через які підключають вольтметри для контролю напруги секції нагрівача, кнопки 3 вмикання нагрівача та автоматичний вимикач живлення печі.

Регулювання температури в дифузійній печі зроблений з платино-платино-родієвих термопар, які вводяться через спеціальні керамічні ізолятори таким чином щоб гарячі спаї термопар знаходились між трубою муфелем і спіраллю нагріву .

2.3. Виготовлення структур та дослідження електрофізичних властивостей

Для дослідження електрофізичних властивостей плівок круглі Al електроди товщиною 0,5 мкм і площею $S = 7,85 \times 10^{-3} \text{ см}^2$ наносили методом термічного напилення на плівки $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y$ та SiO_xN_y , осаджені на лицьові сторони Si підкладок через маску. В результаті утворилися МДН структури зображені на рис.2.4.

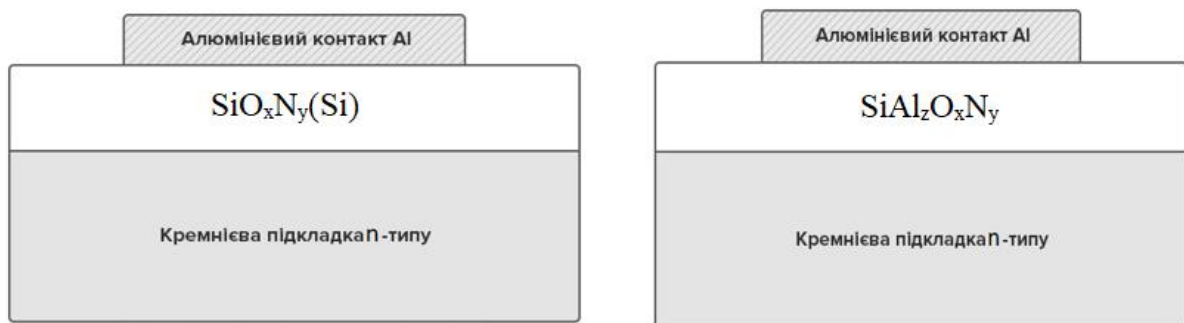


Рис. 2.4. МДН структури $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$ та $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y$

Напилення контактів методом термічного осадження проводилося на ВУП-5. ВУП-5 складається з робочої камери, вакуумної системи, блоку живлення та пультів керування. На фронтальній стороні стаціонарного пульта керування розміщено ряд кнопок, ручок, мікроамперметр і мікровольтметр, а також дисплей для індикації температури підкладок і ступеня розрідження в робочій камері. З пульта управління забезпечується вихід на робочий вакуумний режим та комутація вакуумної системи під час роботи установки. Схема вакуумної камери зображена на рис. 2.5.

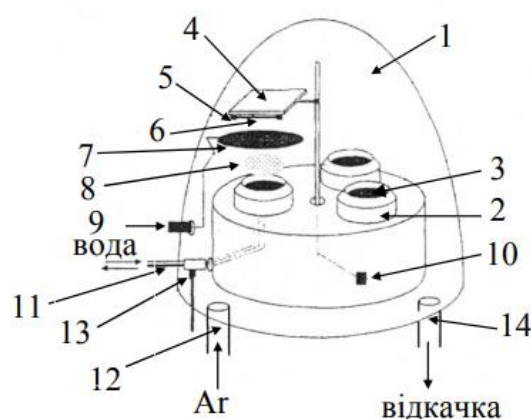


Рис. 2.5. Робоча камера магнетронної розпилувальної системи ВУП-5. 1 – робочий об'єм, 2 – анод, 3 – зйомна мішень-катод, 4 – підкладкотримач, 5 – зажим, 6 – підкладка, 7 – заслінка, 8 – плазма тліючого розряду, 9 – ручка для обертання заслінки в робочому об'ємі, 10 – ручка для обертання підкладкоутримувача в робочому об'ємі, 11 – водяний шланг, 12 – кран напуску робочого газу, 13 – високовольтний ввід, 14 – відкачка дифузійним насосом [73].

Схема вакуумної комутації зображена на рис. 2.5.

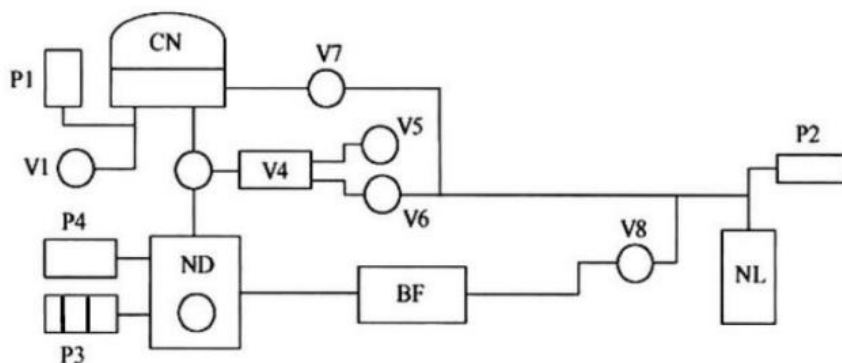


Рис. 2.6. Схема вакуумної комутації ВУП-5. CN – робочий об'єм, ND – насос дифузійний, NL – насос форвакуумний, BF – балон форвакуумний, V1V8 – клапани комутації вакуумної системи, P1, P2, P4, – датчики термопарні ПМТ-2, P3 – датчик іонізаційний ПМИ-2 [73].

Також були визначені оптичні параметри та товщина плівок на спектроскопічному еліпсометрі SE-2000 (Semilab Ltd.), що працює в спектральному діапазоні від 250 до 2100 нм у режимі зовнішнього відбивання під трьома кутами падіння світла (65° , 70° і 75°). Ширина сфокусованого пучка на поверхні зразка становила близько 0,4 мм. ІЧ-спектри пропускання плівок в діапазоні $400\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ вимірювали на Фур'є-спектрофотометрі Spectrum BX (Perkin-Elmer) з Фур'є-перетворенням. Як еталон використовували підкладку Si без плівкового покриття. ІЧ-спектри були проаналізовані для визначення природи хімічних зв'язків у плівках.

2.4. Методи дослідження електричних характеристик

2.4.1. Методика вимірювання вольт-амперних характеристик

Вивчення величини струму, що протікає через структуру під впливом електричного поля, є фундаментальним методом дослідження механізмів

провідності. Отже для дослідження механізму провідності були проведені вольт-амперні вимірювання характеристик структур в залежності від різних температур.

Для проведення ВАХ вимірів було використано автоматизований комплекс з використанням Source Meter Series 2410 виробництва фірми Keithley Instruments. Даний прилад включає в себе як джерело струму-напруги так і вимірювач струму-напруги, а також його можна використати в якості генератора сигналів. Для точнішого вимірювання параметрів прилад Source Meter Series 2410 має чотирьох точкову схему підключення.

Збір даних виконувався автоматизовано через інтерфейс підключення GPIB-USB до персонального комп'ютера. Для керувати приладом з комп'ютера використовувався програмний пакет LabTracer 2.0.

До комплексу вимірювання входить кріостат з зондовою установкою всередині, що дозволяє вимірювати ВАХ в діапазоні температур 80 – 370 К. Для вимірювати ВАХ в діапазоні температур 80 – 370 К в кріостат заливають рідкий азот та підігривають зразок нагрівним елементом який містить в кріостаті. Температура нагріву залежить від сили струму поданої за допомогою джерела струму. Температура контролюється за показниками вольтметра котрий підключений до вбудованої в кріостат термопари.

2.4.2. Методика вимірювання вольт-фарадних характеристик

Вивчення зарядових характеристик структур передбачає дослідження вольт-фарадних характеристик, притаманних цим структурам. Завдяки цьому методу можливо встановити різні характеристики структур, включаючи тип провідності підкладки, товщину затворного діелектрика, кількість і концентраційний профіль домішок у структурі, а також величину і полярність вбудованого заряду. Блок-схема вимірювального комплексу АМЦ-1530 наведена на рис. 2.7.

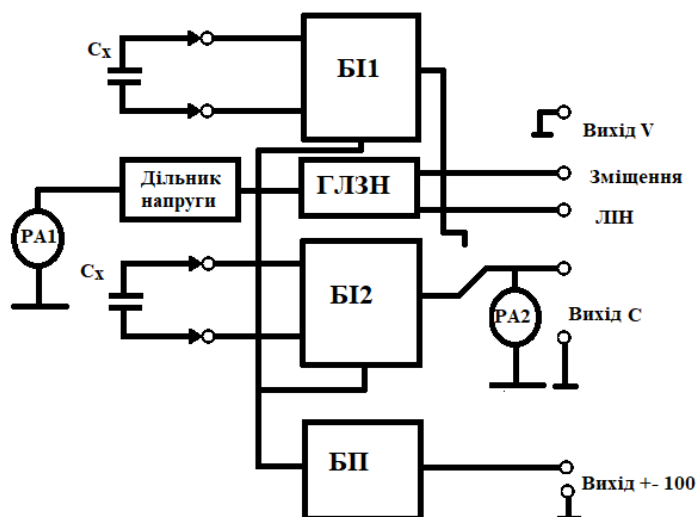


Рис 2.7. Структурна схема характерографа [74].

Блок ГЛЗН формує напругу зміщення (постійної та трикутної форми) для впливу на досліджувану структуру, яка підключається з зовнішнього маніпулятора до входних роз'ємів БІ1 та БІ2. Напруга зміщення надходить через дільник на стрілковий індикатор РА1.

Вимірювальний блок формує тестовий сигнал для впливу на досліджувану структуру та здійснює перетворення ємності з напруги постійного струму, яке виводиться на стрілковий індикатор ємності РА2.

Основний об'єм вимірів $C - V$ характеристик, проводився на АМЦ 1530. Окремі контрольні вимірювання проводилися за допомогою Agilent 4294a.

Висновки до Розділу 2

1. Розроблені технологічні процеси та отримані нанокompозитні плівки $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$ та $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ при використанні методу іонно-плазмового розпилення Si та спільного розпилення комбінованої Si та Al мішені в атмосфері, що містить кисень та азот ($\text{O}_2 + \text{N}_2 + \text{Ar}$) з подальшим високотемпературним відпалом.

2. Для дослідження плівок SiO_xN_y і $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ та сформованих з них в результаті термічного відпалу нанокompозитних плівок $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$ і $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$

застосовувався набір сучасних експериментальних методів, а саме: спектральна еліпсометрія, ІЧ-спектроскопія, методи вольт-амперних та вольт-фарадних характеристик.

3. Розроблено методику вимірювання вольт-амперних характеристик у широкому діапазоні температур ($94 < T < 350$ К) і електричних напруг з високою точністю (мінімальний крок розгортки становить 1 мкВ). Методика забезпечувала дослідження електрофізичних характеристик структур на основі плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ і нанокompозитних плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$.

РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОННИЙ ТРАНСПОРТ В НАНОКОМПОЗИТНИХ ПЛІВКАХ З НАНОКЛАСТЕРАМИ КРЕМНІЮ ТА ВКЛЮЧЕННЯМИ AL

3.1. Вступ

Плівки оксиду кремнію (SiO_x) та наноккомпозити $\text{SiO}_2(\text{Si})$, що містять нанокристали Si, вбудовані в оксидну матрицю, відіграють важливе значення для багатьох технологічних галузей. Ці плівки застосовуються в електроніці, фотоніці та оптоелектроніці завдяки своїм унікальним електричним та оптичним властивостям. Одне з основних призначень плівок оксиду кремнію (SiO_x) та наноккомпозитів $\text{SiO}_2(\text{Si})$ полягає в використанні їх як тонкопліткових транзисторів (TFT) [75] в електронних пристроях, де плівки SiO_x діють як діелектрики затворів. Вигідні діелектричні властивості SiO_x , такі як висока діелектрична проникність і низький струм витоку, роблять їх ідеальним кандидатом для підвищення продуктивності TFT. Крім того, нанокристали Si в матрицях SiO_2 слугують елементами зберігання заряду, що дозволяє розробляти енергонезалежні запам'ятовуючі пристрої [76], які є важливим компонентом сучасної електроніки.

У галузі фотоніки ці плівки та наноккомпозити відіграють ключову роль у розробці хвилеводних структур та оптичних пристроїв [77]. Прозорість плівок SiO_x у видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах робить їх придатними для інтегрованої оптики [78], де поширення та маніпулювання світлом є важливими. Крім того, інтеграція нанокристалів Si в матрицю SiO_2 створює нелінійний оптичний відгук, що дозволяє створювати такі пристрої, як оптичні модулятори та перемикачі. Ця нелінійна функціональність використовується для обробки сигналів і зв'язку в оптичних мережах наступного покоління.

Плівки SiO_x та наноккомпозити $\text{SiO}_2(\text{Si})$ також знаходять застосування в технології сонячних елементів [79]. Прозора природа плівок SiO_x робить їх придатними як антивідбиваючі покриття, що покращують поглинання сонячного

світла у фотоелектричних пристроях. Включення нанокристалів Si в матрицю SiO_2 сприяє покращенню уловлювання світла та ефективності перетворення. Крім того, ці матеріали можна використовувати як пасивуючі шари для зменшення поверхневої рекомбінації в сонячних елементах, тим самим підвищуючи їх загальну продуктивність і стабільність. Оскільки попит на відновлювані джерела енергії продовжує зростати, використання плівок SiO_x та нанокомпозитів у сонячних елементах відповідає глобальному прагненню до стійких енергетичних рішень.

Таким чином, плівки SiO_x та нанокомпозити $\text{SiO}_2(\text{Si})$ з нанокристалом Si слугують різноманітним цілям у різних технологічних застосуваннях. Їх роль варіюється від покращення продуктивності електронних пристроїв і фотоніки до підвищення ефективності сонячних елементів і створення інноваційних біомедичних застосувань. Оскільки дослідження і розробки в галузі наноматеріалів продовжують прогресувати, ці універсальні матеріали, ймовірно, відіграватимуть все більш важливу роль у формуванні ландшафту

З іншого боку використання плівок оксинітриду кремнію дає змогу значно розширити функціональні можливості електричних та оптоелектричних пристроїв. В оптиці плівки оксинітриду кремнію дуже перспективні матеріали завдяки їхній люмінесценції та можливості регулювання показника заломлення [80]. Вони мають широке застосування в оптичних пристроях, енергонезалежній пам'яті [80].

У роботі [2] представлено результати досліджень структурних і електричних властивостей композитних плівок $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$ і $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$, що містять нанокластери Si, вбудовані в SiO_xN_y і комбіновані $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y$ матриці. Проаналізовано вплив атмосфери під час високотемпературного відпалу (Ar або N_2) та вмісту атомів Al на структуру аморфних матриць. Детально досліджено механізми електропровідності постійного струму в цих плівках в інтервалі температур 95-340 K. Запропоновано модель для пояснення виявленого ефекту зменшення провідності зі збільшенням електричного поля. Вона ґрунтується на особливостях структури плівок і поляризації електричного поля.

3.2. Структура нанокompозитних плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$

Під час напилення плівок оксинітриду кремнію (SiO_xN_y) методом іонно-плазмового розпилення використовували два реакційноздатні гази, O_2 і N_2 . Утворення зв'язків Si-O більш ймовірно ніж зв'язки Si-N, тому що реакційна здатність кисню вища, ніж азоту. Раніше було показано, що оптичні характеристики плівок оксинітриду Si, такі як показник заломлення n і коефіцієнт екстинкції k , залежать від складу плівки і мають значення між значеннями для SiO_2 і Si_3N_4 [81]. Структура аморфних плівок SiO_2 і Si_3N_4 описується моделлю неупорядкованої тетраедричної сітки [82]. Неупорядкованість SiO_2 і Si_3N_4 зумовлена розподілом кутів зв'язків O-Si-O і N-Si-N і має топологічну природу. Завдяки нерівноважним умовам синтезу можна отримати аморфний оксинітрид Si з різним складом.

З іншого боку при осадженні плівки AlO_xN_y її склад швидко змінюється з AlN на Al_2O_3 при додаванні невеликої кількості O_2 через переважне утворення зв'язків Al-O [83].

У наших експериментах іонно-плазмове розпилення комбінованої мішені Si+Al у суміші кисню та азоту дозволило отримати плівки $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ з характеристиками, відмінними від характеристик як SiO_xN_y , так і AlO_xN_y . У роботі [2] ми провели порівняльне дослідження плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ і SiO_xN_y , щоб підкреслити унікальні властивості плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$.

Високотемпературний відпал багатих на Si плівок оксиду та нітриду кремнію викликає їх трансформацію в нанокompозити, що містять наночастинки Si, вбудовані в аморфну матрицю оксиду або нітриду Si [84 - 87].

Наближення ефективного середовища іноді використовується для опису оптичних властивостей плівок з включеннями нанокристалів кремнію [88, 89]. Припускається, що композит складається з компонентів, діелектрична функція яких відома і найчастіше збігається з параметрами відповідного об'ємного матеріалу. З іншого боку, параметри об'ємного матеріалу можуть бути

застосовані до наночастинок, розмір яких настільки великий, що впливом розмірних ефектів на них можна знехтувати, а на практиці він становить не менше 5-10 нм. Діелектрична функція нанокристалів кремнію, як показано в [89], суттєво відрізняється від параметрів об'ємного кристалічного кремнію. Тому, враховуючи цей факт, а також те, що параметри матриці, яка оточує нанокристали кремнію, при застосуванні наближення ефективного середовища повинні бути побудовані на основі параметрів щонайменше 5 або 6 матеріалів (таких як SiO_2 , SiO , Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 , аморфний Si тощо), параметри, отримані в результаті підбору в цьому підході, можуть бути ненадійними для пояснення.

Тому використано модель одношарової однорідної плівки на підкладці Si . Спектральну характеристику діелектричної проникності $\varepsilon(E)$ плівок SiO_xN_y та $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y$ в досить широкому спектральному діапазоні можна апроксимувати сумою класичних осциляторів Лоренца та Друде:

$$\varepsilon(E) = \varepsilon_\infty + \frac{A}{(E^2 - E_L^2 + iE\Gamma_L)} - \frac{E_p^2}{(E^2 - iE\Gamma_p)} \quad (3.1)$$

де E - енергія падаючих квантів світла ($E = 1.24/\lambda$), ε_∞ враховує внесок високочастотних осциляторів, а A , E_L і Γ_L - сила, енергія і параметр загасання лоренцових (зв'язаних) коливань, E_p і Γ_p - енергії і параметри загасання коливань плазми (вільних носіїв). Компонента Лоренца (другий доданок у рівнянні 3.1) використовується для опису оптичних властивостей композитних плівок в ультрафіолетовій області спектра, де плівки мають низьке поглинання і значну прозорість. Компонента Друде (третій доданок у рівнянні 3.1) може описувати взаємодію світла з вільними носіями в композитній плівці, якщо їхня концентрація внаслідок легування алюмінієм стане значною. Крім того, функція Лоренца задовольняє співвідношення Крамерса-Кроніга, що, зокрема, дозволяє уникнути впливу недосконалості структури плівки на кінцевий результат.

Застосована апроксимація діелектричної функції для досліджуваних плівок забезпечила дуже добре узгодження експериментальних даних у широкому

спектральному діапазоні, від 250 до 2100 нм. Спектральні залежності діелектричної проникності плівок, визначені за даними спектроскопічної еліпсометрії, наведено на рис. 3.1.

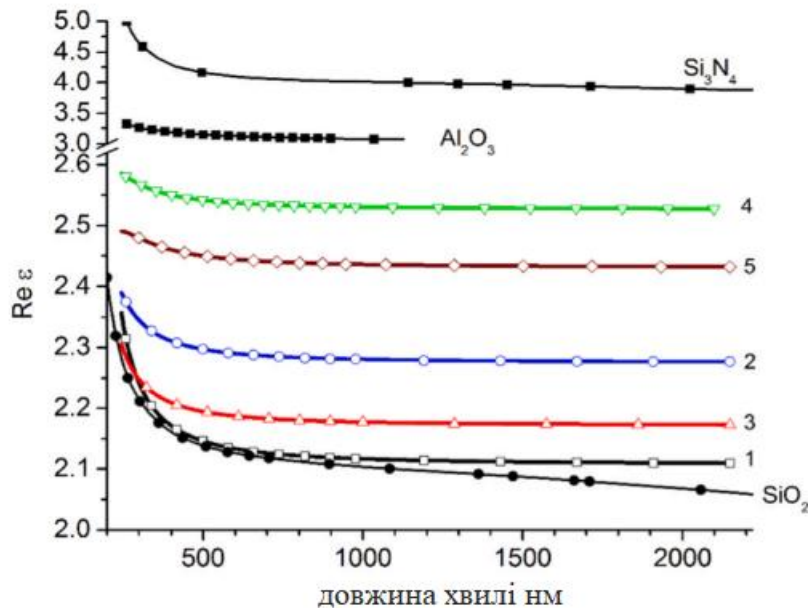


Рис. 3.1. Спектральні залежності дійсної частини діелектричної проникності для плівок, виготовлених на підкладках Si: 1 - вихідні плівки SiO_xN_y; 2 - плівки SiO_xN_y, відпалені в Ar; 3 - плівки SiO_xN_y, відпалені в N₂; 4 - плівка SiAl_zO_xN_y, відпалена в Ar; 5 - плівки SiAl_zO_xN_y, відпалені в N₂ [2].

Товщини та показники заломлення всіх досліджених плівок наведено в таблиці 3.1.

Поведінка діелектричної проникності для всіх досліджених плівок вказує на відсутність електронних збуджень у діапазоні 250 - 2100 нм. Всі досліджені плівки є прозорими в ультрафіолетовій, ближній та середній інфрачервоній областях спектра. У спектрах плівок з домішками алюмінію локальний плазмонний резонанс на наночастинках Al не спостерігається. Стосовно плівок SiAl_zO_xN_y це означає, що атоми Al знаходяться у зв'язаному стані (наночастинки металу відсутні). Також введення Al не призводить до значного збільшення концентрації вільних носіїв, що мало б проявитися збільшенням $Im \epsilon$ в

довгохвильовій області спектра. Для всіх плівок компонента Друде дає нульовий внесок у діелектричну проникність у цій ділянці спектра.

Таблиця 3.1. Товщини та показники заломлення нанокompозитних плівок SiO_xN_y та $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$.

Номер зразка	плівка	Товщина, нм	Показник заломлення, $N = n + ik$ ($\lambda = 632.8$ нм)
1	SiO_xN_y , вихідна	112.6	$1.45967 + i 0.00507$
2	SiO_xN_y , відпалена в Ar	94.3	$1.51273 + i 0.00699$
3	SiO_xN_y відпалена в N_2	91.3	$1.47830 + i 0.00342$
4	$\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ відпалена в Ar	39.9	$1.59258 + i 0.01133$
5	$\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ відпалена в N_2	51.2	$1.56321 + i 0.01668$

Товщина плівок зменшується після відпалу як в атмосфері аргону, так і в атмосфері азоту за рахунок ущільнення. Абсолютне значення $Re \varepsilon$ (та n) плівок SiO_xN_y і $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$, відпалених як в атмосфері азоту, так і в атмосфері аргону, є більшим порівняно з аморфним SiO_2 (плавлений кварц) і меншим порівняно з Si_3N_4 і Al_2O_3 [90]. Відомо, що відносна низькочастотна ($f \sim 1$ МГц) діелектрична проникність стехіометричних плівок SiO_xN_y , визначена з ємності в режимі насичення МДН, може змінюватися від 3,9 (SiO_2) до 7,4 (Si_3N_4) [91]. Таким чином, наші результати, як і результати [92, 93], показують, що варіюванням співвідношення O/N в матеріалах і режимів відпалу можна змінювати показник заломлення плівок SiO_xN_y і $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ від SiO_2 до Si_3N_4 з відповідними змінами і низькочастотної діелектричної проникності.

ІЧ-спектри пропускання вихідних (після осадження) плівок SiO_xN_y та $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ представлені на рис. 3.2, а, б.

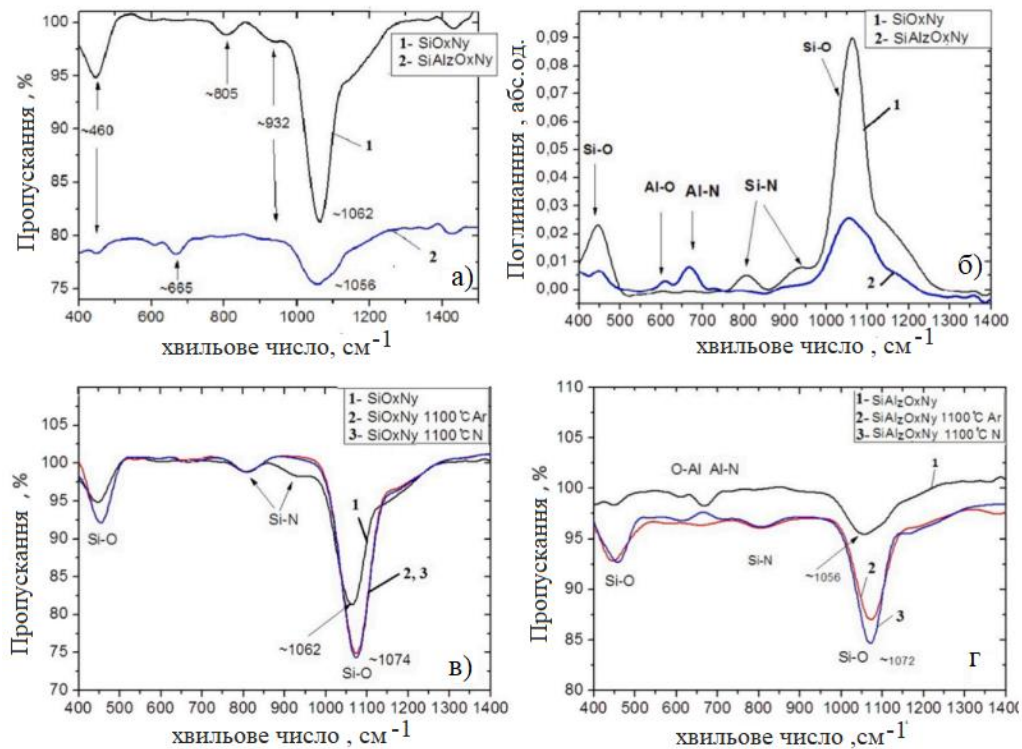


Рис. 3.2. ІЧ-спектри пропускання (а, в, г) та поглинання (б) плівок SiO_xN_y (а, б, в) та $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ (а, б, г) на кремнієвих підкладках [2].

Смуги з найбільшим поглинанням світла виявляються у високочастотній області $950\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ і мають піки при $\nu \approx 1062\text{ cm}^{-1}$ для плівок SiO_xN_y та $\sim 1056\text{ cm}^{-1}$ для $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$. Ці смуги пов'язані з несиметричними валентними коливаннями зв'язків Si-O в матриці оксиду Si [94, 95]. Слід зазначити, що інтенсивність цієї смуги в зразках SiO_xN_y вища порівняно зі зразками $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$, що може свідчити про більшу кількість кремній-кисневих зв'язків, які утворюються при виготовленні зразків. Низькочастотна смуга при $\nu \approx 460\text{ cm}^{-1}$ також пов'язана з коливаннями зв'язків Si-O, але деформаційними [94]. Середньочастотні смуги при $\nu \approx 805\text{ cm}^{-1}$ і 932 cm^{-1} можуть бути зумовлені валентними коливаннями зв'язків Si-N у фазових областях Si_3N_4 [96 - 98].

Положення піків несиметричних валентних коливань Si-O ($\nu \approx 1062\text{ cm}^{-1}$ і 1056 cm^{-1}) значною мірою залежить від складу оксиду і може бути розташоване в

досить широкому діапазоні $1000-1080\text{ см}^{-1}$. В основному смуга Si-O як для SiO_x , так і для SiO_xN_y з малими показниками стехіометрії x ($x < 1$) з'являється ближче до низькочастотного краю частотного діапазону. При цьому середньочастотна смуга при 805 см^{-1} може взагалі не виникати [99], що спостерігається для наших зразків $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ (рис. 3.2, а, б).

Як видно з рис. 3.2, а, б, в ІЧ-спектрах плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ з'являються додаткові піки при $\approx 665\text{ см}^{-1}$ та 600 см^{-1} , які повністю відсутні для плівок без Al. Одночасно з цими піками спостерігається зменшення інтенсивності двох інших смуг, що відповідають зв'язкам Si-O і Si-N, що свідчить про зміну складу оксинітридної матриці Si.

Спектри ІЧ-пропускання досліджуваних плівок в області $550-900\text{ см}^{-1}$ пов'язані з коливаннями атомів Al, зв'язаних з киснем, азотом і вуглецем [70 - 102]. Виявлена смуга з піком при $\approx 665\text{ см}^{-1}$, найімовірніше, пов'язана з коливаннями атомів Al, оточених атомами O або N [100, 101]. Якщо атом Al зв'язаний лише з атомами кисню, то ІЧ-смуга, що відповідає коливанням O-Al-O, спостерігається ближче до 540 см^{-1} [100]. При додаванні азоту вона зміщується до 680 см^{-1} , що відповідає коливанням Al-N [101]. Атоми алюмінію, що входять до складу оксинітридної плівки, ймовірно, активно утворюють різноманітні молекулярні комплекси з атомами кисню, кремнію та азоту, тим самим зменшуючи сумарну концентрацію зв'язків Si-O та Si-N і, відповідно, їх внесок в ІЧ-спектри у високочастотній та області середньої частоти (див. рис. 3.2, б).

Після високотемпературного відпалу ($1100\text{ }^\circ\text{C}$, 1 год, атмосфера Ar або N_2) для обох типів плівок спостерігається збільшення інтенсивності та площі основної смуги поглинання, спричиненої коливаннями Si-O, та її зсув у бік вищих частот (див. рис. 3.2, в, г).

Для плівок SiO_xN_y зафіксовано зсув смуги, пов'язаної з Si-O, з $\nu_1 = 1062\text{ см}^{-1}$ до $\nu_2 = 1074\text{ см}^{-1}$ (див. рис. 3.2, в) та з $\nu_1 = 1056\text{ см}^{-1}$ до $\nu_2 = 1072\text{ см}^{-1}$ для плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ (див. рис. 3.2, г), що свідчить про структурні зміни в самих плівках. Відомо, що основними мікро- і макродефектами у свіжоосаджених плівках оксиду Si є розірвані зв'язки Si та O [103] і пори [104]. Відпал при високих

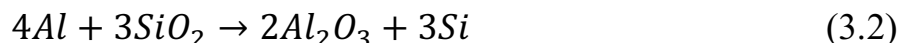
температурах (≥ 700 °C) ефективно прибирає пори та відновлює зв'язки Si-O. Крім того, при високих температурах відбувається окислення оксидних комплексів Si з утворенням нових зв'язків Si-O в оксидній матриці. Все це призводить до збільшення показника стехіометрії i , відповідно, до зміщення ІЧ-смуги у високочастотну область [103]. Варто зазначити, що на ІЧ-спектрах пропускання зразків після термообробки не з'являється смуга при ≈ 932 cm^{-1} (див. рис. 3.2, в), а з'являється смуга при ≈ 805 cm^{-1} , пов'язана з коливаннями Si-N [98, 102].

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів зразків оксинітриду кремнію, що не містять Al, та зразків оксинітриду кремнію, що містять Al, до і після термічного відпалу дає уявлення про те, як Al модифікує мікроструктуру зразка. Зокрема, проаналізовано відносні інтегральні інтенсивності ІЧ смуг, що відповідають антисиметричним валентним коливанням Si-O, які пропорційні концентраціям зв'язків Si-O.

Враховуючи співвідношення площ розпилення Si та Al 3:1 у комбінованій мішені, що використовується для осадження плівки $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y$, а також співвідношення швидкостей розпилення Si та Al, встановлено що, відношення концентрацій Si у зразках без Al, становить близько 0,526. Очікується, що це значення дорівнює відношенню інтегральних інтенсивностей основної Si-O-зв'язаної ІЧ-смуги для цих зразків. Однак, як впливає з аналізу ІЧ-спектрів, відношення інтегральних інтенсивностей цієї смуги для зразків, що містять і не містять Al, до і після відпалу при 1100°C дорівнює приблизно 0,488 і 0,355, відповідно. Значення 0.488 для вихідних зразків є досить близьким до 0.526, отриманого на основі плану експерименту. Незначна різниця між цими співвідношеннями може бути пов'язана з різницею в концентраціях атомів у зразках, що містять і не містять Al, яка вносить похибку в оцінку співвідношення концентрацій Si з плану експерименту, або з низькотемпературним відновленням зв'язків Si-O під дією Al [105, 106] під час осадження плівки.

Як зазначалося вище, відпал зразків при 1100°C призводить до фазового розшарування та утворення наночастинок Si, вбудованих в діелектричну

матрицю [85 - 87, 107, 108]. В той же час, однак, зменшення відношення концентрацій Si-O для відпалених зразків до 0,355 чітко вказує на часткову втрату концентрації зв'язків Si-O під час відпалу зразків з Al порівняно з без Al. Природним поясненням цього ефекту є температурно-стимульоване відновлення субоксиду Si за рахунок реакції з Al згідно з наступною загальною реакцією [106, 109]:



Ця реакція є термодинамічно сприятливою і призводить до повного окислення Al.

Зменшення зв'язків Si-O за рахунок Al під час відпалу зразків з Al призводить до виділення більшої концентрації Si порівняно з зразками, що не містять Al. У свою чергу, збільшення кількості відокремленого Si збільшує площу границі Si/матриці і, отже, кількість граничних дефектів [110, 111]. Ці дефекти в основному пов'язані з атомами азоту на границі і їх кількість лінійно залежить від площі границі [110]. Такі дефекти також можуть впливати на електропровідність відпалених плівок, будучи пастками для електронів, як це буде обговорено нижче.

3.3. Електропровідність нанокompозитних плівок $SiAl_zO_xN_y(Si)$

Для кращого аналізу провідності плівок і механізмів транспорту електронів, вольт-амперні характеристики були умовно розділені на декілька областей. Перехід між областями є досить плавним, оскільки залежить від температури.

3.3.1. Електропровідність в області низьких електричних полів ($U < 1 \text{ V}$, $E \leq 1.7 \times 10^5 \text{ V/cm}$, $95 < T < 340 \text{ K}$)

Плівки $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$. Залежності електропровідності плівок SiO_xN_y , відпалених в атмосфері азоту та аргону, показані на рис. 3, а, б відповідно.

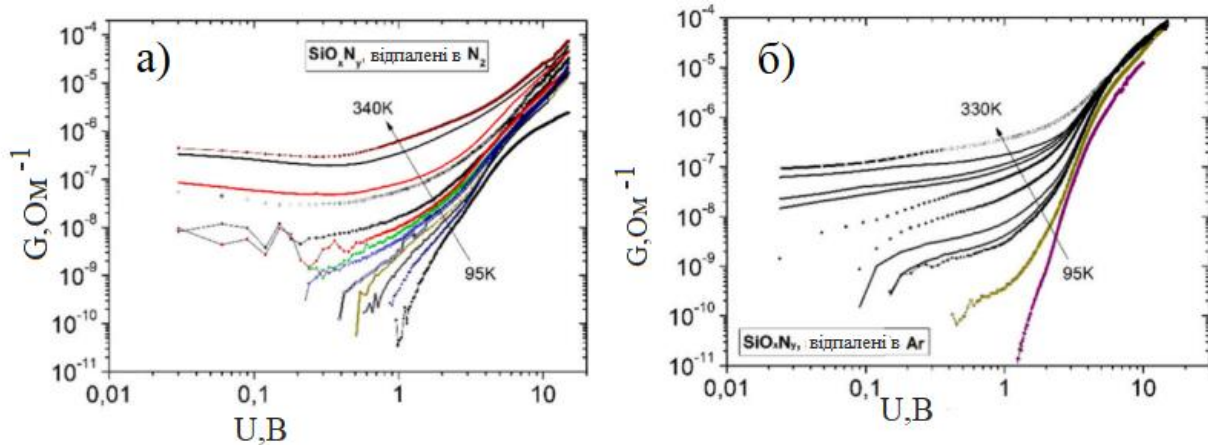


Рис. 3.3. Залежність провідності від напруги при різних температурах вимірювання для плівок SiO_xN_y після відпалу а) в атмосфері азоту і б) в атмосфері аргону [2].

Як видно з цих рисунків, провідність плівок, відпалених в атмосфері азоту, не залежить від напруги в деякому температурному діапазоні (див. рис. 3.3, а). На відміну від цього, для плівок, відпалених в атмосфері аргону, спостерігається зростання провідності (див. рис. 3.3, б). Плівки SiO_xN_y після відпалу в азоті демонструють активаційний напівпровідниковий характер провідності при низьких напругах у всьому діапазоні вимірюваних температур (95 - 340 K) з енергією активації $E_a \approx 0,275 \text{ eV}$ (див. рис. 3.4, а).

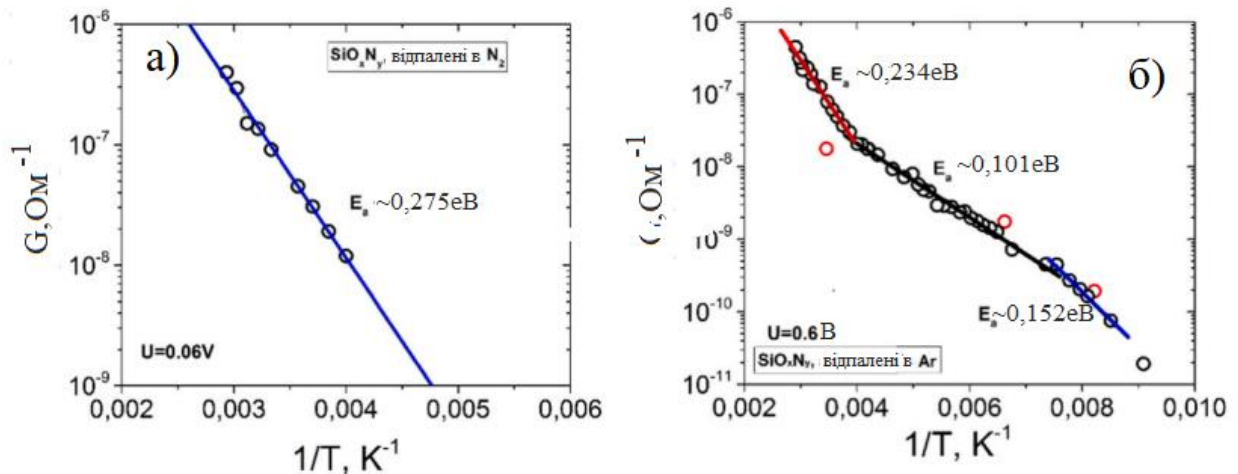


Рис. 3.4. Залежність провідності від зворотної температури при низьких напругах для плівок $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$ після відпалу а) в азоті; б) в атмосфері аргону [2].

У випадку відпалу в атмосфері аргону існує декілька енергій активації, що відповідають різним температурним піддіапазнам (див. рис. 3.4, б). Енергетичний спектр електропровідних станів у забороненій зоні відрізняється як за енергією, так і за температурним діапазоном. Енергії активації провідності плівок, відпалених в атмосфері аргону, є нижчими порівняно з енергіями активації провідності плівок, відпалених в азоті. На основі отриманих результатів можна зробити висновок, що під час відпалу в атмосфері азоту частина атомних обірваних зв'язків пасивується азотом, що зменшує концентрацію енергетичних станів у забороненій зоні плівок $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$, а отже, і провідність плівок.

Електропровідність плівки $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ при низьких напругах суттєво відрізняються від характеристик провідності плівки $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$ (див. рис. 3.5).

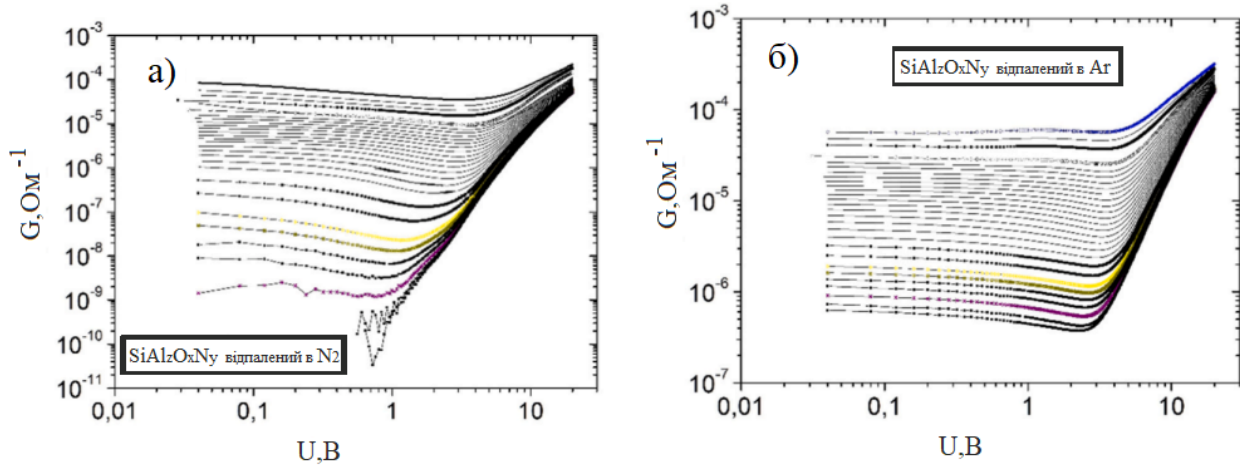


Рис. 3.5. Залежність провідності від напруги (поля) для плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ після відпалу а) в атмосфері азоту і б) в атмосфері аргону [2].

Ефект зменшення провідності зі збільшенням електричного поля при низьких напругах спостерігається для плівок, відпалених як в атмосфері азоту, так і в атмосфері аргону. При цьому зменшення провідності з напругою найбільш виражене для плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$, відпалених в азоті. Зменшення електропровідності спостерігається також для плівок $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$, відпалених в азоті. Збільшення напруги (поля) призводить до зменшення електропровідності до певного значення, після чого вона починає зростати. Для розуміння такої поведінки було проведено кількісний аналіз температурної залежності провідності плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ при низьких напругах з використанням загального виразу :

$$G \sim \exp\left(\frac{T_0}{T^n}\right) \quad (3.3)$$

Для $n = 1/4$ для аналізу провідності в цій області використано закон Мотта. Для тривимірної системи відповідний вираз має такий вигляд [111]:

$$G = G_0 \exp[-T_0/T]^{1/4} \quad (3.4)$$

де G - провідність, а G_0 і T_0 - константи, залежні від матеріалу, відповідно. Цей закон часто інтерпретують як такий, що описує провідність через пастки зі змінною довжиною стрибка (VRH) при енергіях, близьких до рівня Фермі. Вважається, що густина станів у цій області енергій постійна. В такому випадку константа T_0 визначається наступним чином [111]:

$$T_0 = \frac{C_0 \alpha^3}{k N_t(E_F)} \quad (3.5)$$

де C_0 - константа, що змінюється від 16 згідно з моделлю Мотта [111] до 310 згідно з моделлю Годе [112], $N_t(E_F)$ - густина електронних станів і α - величина, що характеризує затухання хвильової функції електрона зі збільшенням відстані від центру, відповідно. Значення α^{-1} зазвичай змінюється в межах 0,3-3 нм. Густину локалізованих електронних станів можна знайти зі значення T_0 наступним чином:

$$N_t(E_F) = \frac{C_0 \alpha^3}{k T_0} \quad (3.6)$$

Лінійна апроксимація температурної залежності провідності, показана на рис. 3.6, дозволяє визначити значення T_0 за нахилом кривої для чотирьох вищезгаданих температурних діапазонів, а також визначити $N_t(E_F)$ за рівнянням (3.6). Відстань перескоку та енергія активації перескоку в тривимірному випадку визначаються за допомогою наступних виразів [113]:

$$R_{hop}(T) = \frac{3}{8} T_0^{1/4} T^{-1/4} \alpha^{-1} \quad (3.7)$$

$$W_{hop}(T) = \frac{3}{4\pi R_{hop}^3 N(E_F)} \approx \frac{3}{4\pi} k (T_0 T^3)^{1/4} \quad (3.8)$$

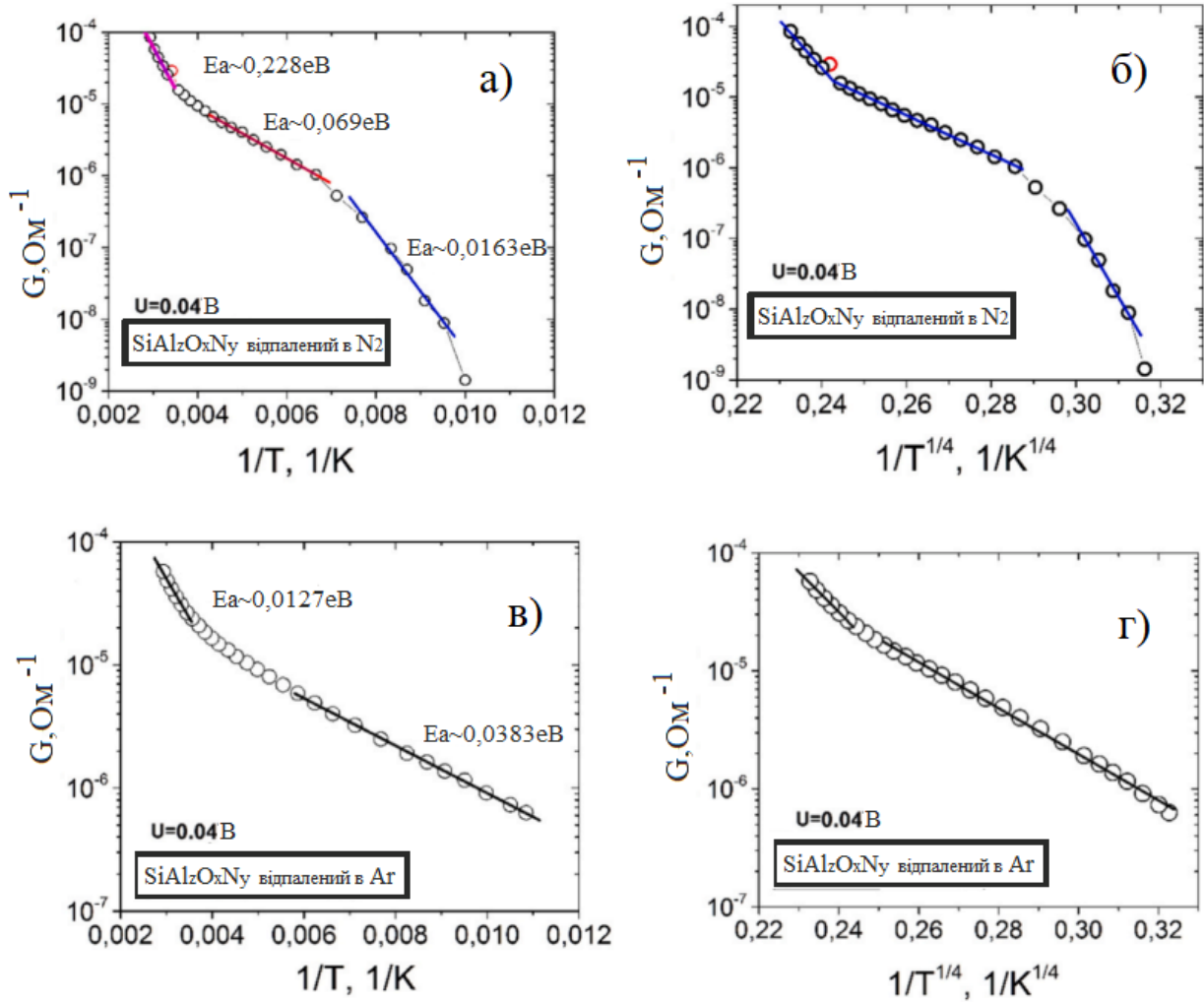


Рис. 3.6. Залежності провідності плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$, відпалених в азоті (а, б) і в аргоні (в, г), від зворотної температури, піднесеної до різних степенів: а), в) $n=1$, б), г) $n=1/4$ [2].

Визначено такі параметри, як густина електронних станів (N_t), відстань (R_{hop}) та енергія активації (W_{hop}) перескоку в деяких температурних діапазонах, які представлено в табл. 2.

Таблиця 2. Розраховані параметри плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$, отримані з залежностей $\lg(G) = f(1/T^n)$.

Діапазон температур, К	$N_t, \text{см}^{-3} * \text{eV}^{-1}$	R_{hop} , при 300 К, см	W_{hop} , при 300 К, еВ	E_a , еВ

Відпалені в азоті				
105-120	$5.75 * 10^{16}$	$2.15 * 10^{-6}$	0.354	0.177
161-280	$1.13 * 10^{19}$	$5.74 * 10^{-7}$	0.094	0.072
290-340	$3.20 * 10^{17}$	$1.40 * 10^{-6}$	0.230	0.253
Відпалені в аргоні				
93-250	$4.55 * 10^{19}$	$4.05 * 10^{-7}$	0.067	0.038
260-340	$4.76 * 10^{18}$	$7.12 * 10^{-7}$	0.117	0.127

Як видно з табл. 2, концентрація електронних пасток, що беруть участь у транспорті електронів, значно вища, а енергія активації перескоку нижча у випадку плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$, відпалених в аргоні. Це є причиною вищої провідності плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$, відпалених в аргоні, порівняно з плівками, відпаленими в N_2 . Лінеаризація залежності температури від електропровідності дозволила зробити висновок, що в більшості температурних піддіапазонів поведінка електропровідності досить добре описується законом Мотта ($n = 1/4$). При низьких напругах механізм електропровідності аморфних неупорядкованих плівок полягає в перескакуванні електронів через електронні стани (пастки) в забороненій зоні [118]. Лише у випадку плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$, відпалених в атмосфері аргону, для температур вимірювання до 285 К слід враховувати кулонівську взаємодію між локалізованими станами ($n = 1/2$) [119].

Експериментальні дані, побудовані в координатах $\lg G = f(U^{1/2})$ для плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$, відпалених в азоті та аргоні, а також для плівок SiO_xN_y , відпалених в азоті, представлені на рис. 3.7.

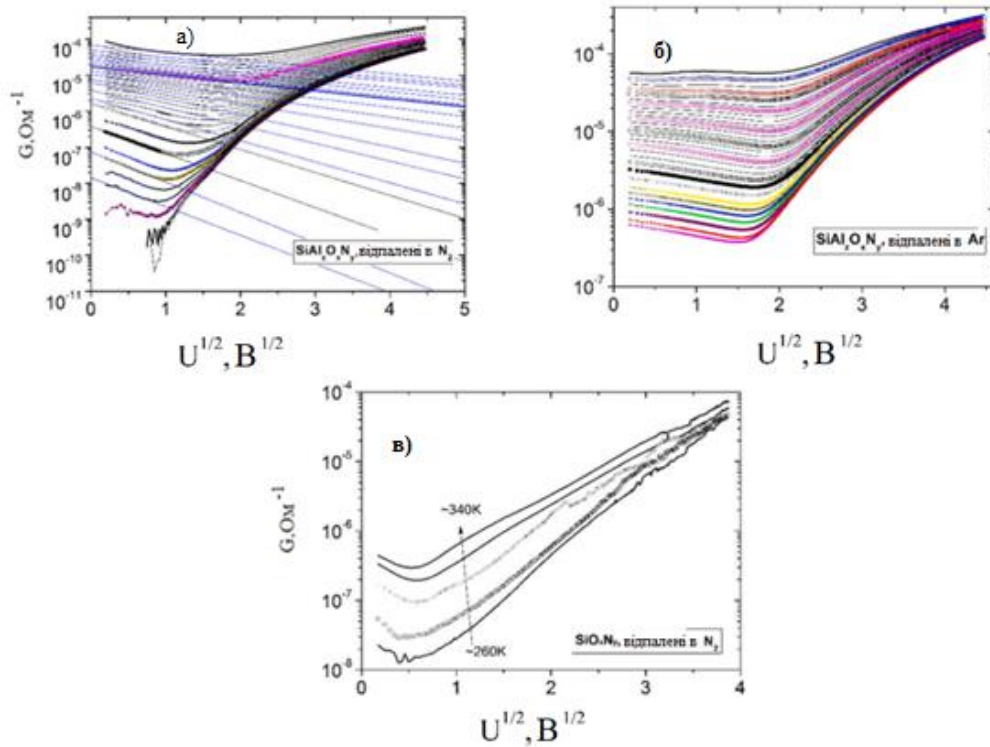


Рис. 3.7. Залежності провідності плівок від $U^{1/2}$ при різних температурах вимірювання: а) плівки $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ після відпалу в азоті; б) плівки $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ після відпалу в аргоні; в) плівки $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$ після відпалу в азоті [2].

Слід зазначити, що діапазони температур, в яких спостерігається зменшення електропровідності, відрізняються. Для плівок, відпалених в азоті, цей діапазон становить 100 - 340 К, тоді як для плівок, відпалених в аргоні, - 100-200 К. Для плівок SiO_xN_y , відпалених в атмосфері аргону, зменшення провідності в цьому діапазоні напруг не спостерігається. Надалі аналізуватимуться лише плівки $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ з огляду на більш виражений ефект зменшення провідності зі збільшенням напруженості електричного поля, що проявляється в них.

Для аналізу провідності в цьому діапазоні напруг ми використовуємо вираз Річардсона-Шоттки для твердого тіла [120]:

$$J = 2e \left(\frac{2\pi m k T}{h^2} \right)^{3/2} \mu E_0 \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) \exp\left(\beta E_0^{1/2}\right), \quad (3.9)$$

де $\beta = (e/kT)(e/\pi\epsilon_0\epsilon_r)^{1/2}$, ϵ_0 - діелектрична проникність вільного простору, ϵ_r

- діелектрична проникність, E_0 - прикладене електричне поле, μ - рухливість електронів, φ - висота енергетичного бар'єру, m - маса електрона, h - стала Планка, k - стала Больцмана, T - температура, інші символи мають свої звичайні значення.

Як видно з рис. 3.7, експериментальні криві лінеаризовані в координатах $\lg G - U^{1/2}$, тобто рівняння (3.9) досить добре описує експериментальні дані. Але при цьому провідність зменшується з ростом напруги пропорційно $U^{1/2}$. Область зменшення провідності зі збільшенням електричного поля простягається в бік більших напруг (полів) з підвищенням температури. Механізм транспорту електронів відповідає модифікованому механізму Шотткі. У випадку класичного механізму Шотткі бар'єр зменшується зі збільшенням електричного поля (напруги). Але в нашому випадку бар'єр зростає зі збільшенням електричного поля (напруги). Цей ефект спричинений захопленням негативного заряду електронними пастками в прикатодній області плівок.

Аналіз експериментальних даних з використанням рівняння (3.9) показує, що в нашому випадку коефіцієнт β і, отже, діелектрична проникність ϵ_r є від'ємними при низьких напругах. Від'ємна діелектрична проникність спостерігається для деяких наноструктурованих матеріалів [121]. Це тісно пов'язано з ефектом від'ємної ємності в низькочастотній області (< 1 МГц) [122 - 126].

З рівняння (3.9) випливає, що в нашому випадку параметр β має від'ємне значення в цьому діапазоні напруг. Цей висновок потребує додаткового пояснення. Щоб зрозуміти ефект зменшення провідності зі збільшенням електричного поля, перетворимо рівняння (3.9) до зручного для аналізу виразу:

$$G = \frac{I}{U} = G_0 \exp(\alpha U^{1/2}) \quad (3.10)$$

$$\text{де } \frac{G_0}{T^{3/2}} = 2e \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{3/2} \mu \frac{s}{d} \exp\left(-\frac{\varphi}{kT}\right) \quad (3.11)$$

$$\alpha = \frac{\beta}{d^{1/2}} \quad (3.12)$$

З даних, представлених на рис. 3.8, можна знайти значення G_0 і α для всіх температур і за ними побудувати залежність $\alpha = f(1/T)$ згідно з виразами (3.11) і (3.12). Ці залежності дозволяють визначити діелектричну проникність ϵ_r за наступним виразом:

$$\epsilon_r = \frac{q^3}{4\pi\epsilon_0 d (\alpha k T)^2} \quad (3.13)$$

Температурні залежності діелектричної проникності для обох типів відпалу наведено на рис. 3.8.

Тут же наведено залежності відношення $(\epsilon_r - 1)/(\epsilon_r + 2)$ від оберненої температури, що дає змогу визначити тип поляризації діелектрика.

Як видно з рис. 3.8, а, в, діелектричні проникності значно вищі у випадку плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$, відпалених в аргоні, а їх поведінка з температурою немонотонна для обох типів відпалу. Аналіз кривих, представлених на рис. 3.8, б, дозволяє зробити висновок, що для плівок, відпалених в Ar, електронна поляризація домінує при низьких температурах вимірювання, а електрична дипольна поляризація робить основний внесок при високих температурах. Поведінка плівок, відпалених у N_2 , є складнішою. У деякій низькотемпературній області реалізується електрична дипольна поляризація з наступним внеском електронної поляризації з ростом температури (рис. 3.8, г). Після цього діелектрична проникність зростає з підвищенням температури (рис. 3.8, в).

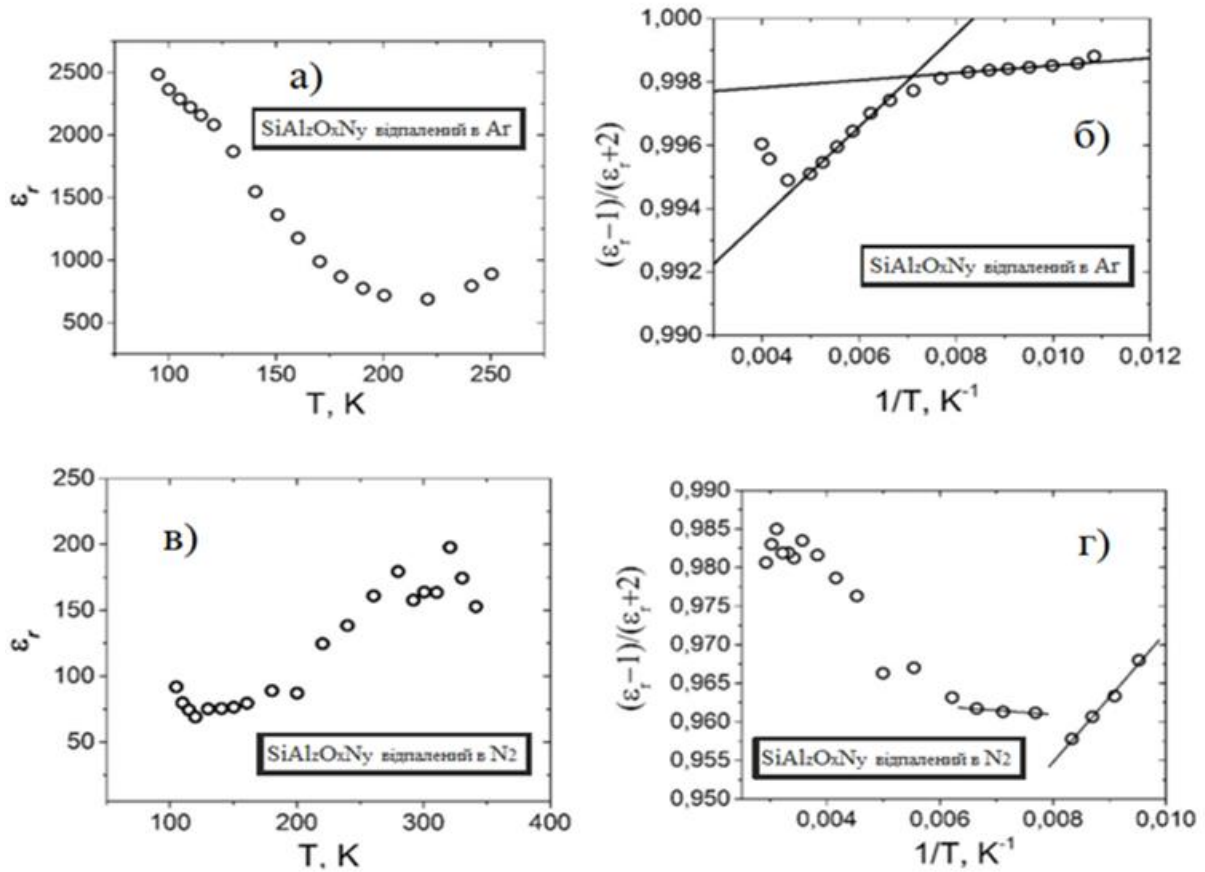


Рис. 3.8. Діелектрична проникність і відношення $(\epsilon_r-1)/(\epsilon_r+2)$ від оберненої температури (зворотна) для плівок $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y$, відпалених в атмосфері Ar (а, б) і в атмосфері N_2 (в, г) [2].

3.3.2. Провідність в області середніх електричних полів ($1 < U < 5$ В, $1.7 \times 10^5 < E \leq 8.5 \times 10^5$ В/см, $95 < T < 340$ К)

Плівки $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$. Проміжна область включає перехід від області, де провідність зменшується до мінімального значення (G_{min}) при E_{min} (U_{min}), а потім збільшується за межами E_{min} . Значення G_{min} і E_{min} залежать як від температури, так і від прикладеного електричного поля. Далі ми розглянемо і проаналізуємо верхню межу зменшення провідності зі збільшенням електричного поля в області з точки зору поля (напруги), використовуючи наступні залежності: $G_{min} = (1/T)$, $E_{min} = f(T)$ і $G_{min} = f(E_{min})$ (див. рис. 3.9).

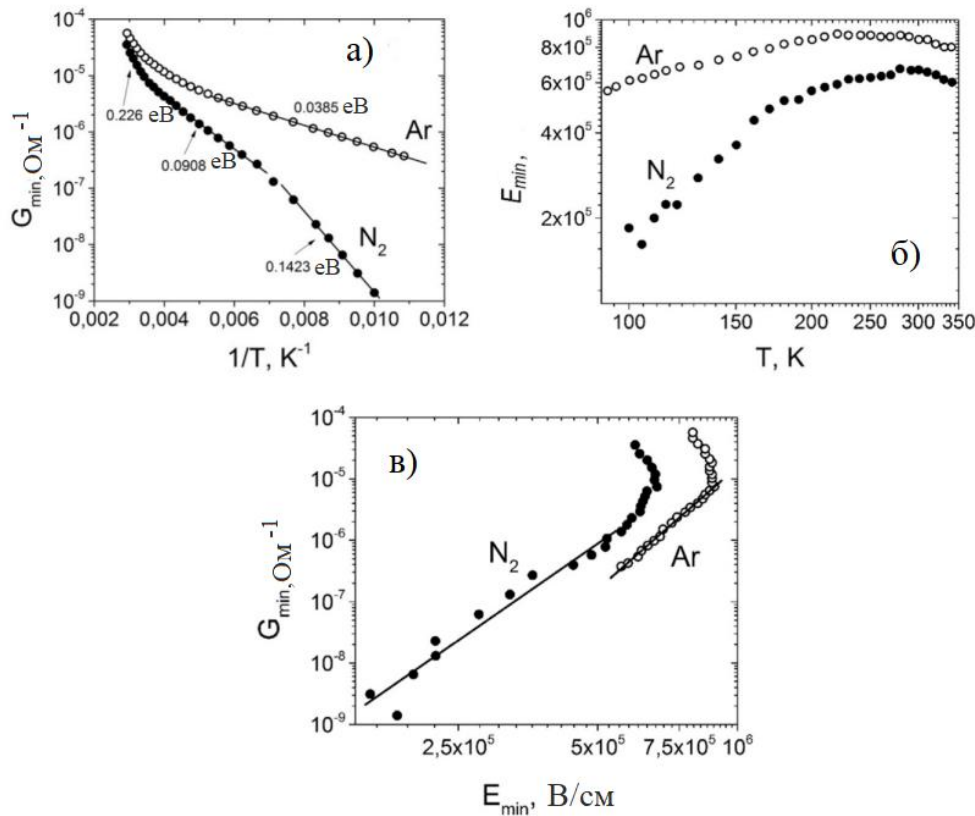


Рис. 3.9. Температурні залежності G_{min} (а) та E_{min} (б), а також залежності G_{min} (E_{min}) (в) для плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$, відпалених в атмосфері азоту та аргону [2].

Можна виділити три окремі температурні області (див. рис. 3.9). В інтервалі температур $T_1 < 210$ К мінімальна провідність G_{min} і відповідне поле E_{min} зростають. Зростання мінімальної провідності з підвищенням температури призводить до збільшення поля, при якому ця мінімальна провідність досягається. У другій області $210 < T_2 < 290$ К G_{min} залежить тільки від температури, тоді як E_{min} не змінюється. Третя область $T_3 > 290$ К характеризується зростанням G_{min} і зменшенням E_{min} . Таким чином, зазначимо, що в даному температурному діапазоні величина E_{min} має різну поведінку при безперервному зростанні G_{min} . Залежність $E_{min} = f(T)$ (див. рис. 3.9, б) показує спочатку зростання E_{min} , а потім його незначне збільшення для плівок, відпалених в азоті, і плато для плівок, відпалених в атмосфері аргону. Після цього спостерігається незначне зменшення E_{min} для обох типів відпалу. У цій проміжній області в провідності беруть участь одночасно кілька механізмів електронного транспорту.

3.3.3. Електропровідність при високих електричних полях ($U > 5 \text{ В}$, $E > 8.5 \times 10^5 \text{ В/см}$, $95 < T < 340 \text{ К}$)

Плівки $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$. Експериментальні ВАХ в цій області лінеаризовані в координатах $\lg(I) - (\lg U)$, як показано на рис. 3.10.

Це вказує на провідність за механізмом струму, обмеженого просторовим зарядом (СОПЗ), з експоненціальним розподілом пасток в забороненій зоні. Для аналізу I-V характеристик у високовольтній області використано модель СОПЗ з експоненціальним розподілом пасток [115] для всього діапазону температур.

Для аналізу I-V характеристик у високовольтній області використано модель СОПЗ з експоненціальним розподілом пасток [115] для всього діапазону температур.

$$J = N_c \mu_n q^{1-l} \left[\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r l}{N_t (l+1)} \right]^l \left(\frac{2l+1}{l+1} \right)^{l+1} \frac{U^{l+1}}{d^{2l+1}} \quad (3.14)$$

Тут N_t - густина пасток, ε_0 - діелектрична проникність вільного простору, ε_r - діелектрична проникність плівки, μ_n - рухливість електронів, N_c - густина транспортних станів, d - товщина зразка, і $l = T_i/T$, де T - температура вимірювання і T_i - характеристична температура. T_i пов'язана з характеристичною енергією розподілу пасток. Рівняння (8) передбачає залежність $J-U^m$, де $m=l+1$. Тому крутизна графіка $\lg - \lg$ залежності ВАХ дозволяє безпосередньо визначити характеристичну температуру, яка пов'язана з енергією розподілу пастки, $E_t = kT_i/q$.

Для визначення концентрації електронних пасток було використано аналітичний метод, який перетворив рівняння (3.14) у наступний вираз [116]:

$$J = \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_n N_c q^V}{d} \right) \exp \left[- \frac{E_t}{kT} \ln \left(\frac{q N_t d^2}{2 \varepsilon_r \varepsilon_0 U} \right) \right] \quad (3.15)$$

де енергія активації:

$$E_a = E_t \ln \left(\frac{q N_t d^2}{2 \varepsilon_r \varepsilon_0 U} \right) \quad (3.16)$$

$E_t = k_B T_i$ - характеристична енергія розподілу пасток, де k_B - стала Больцмана.

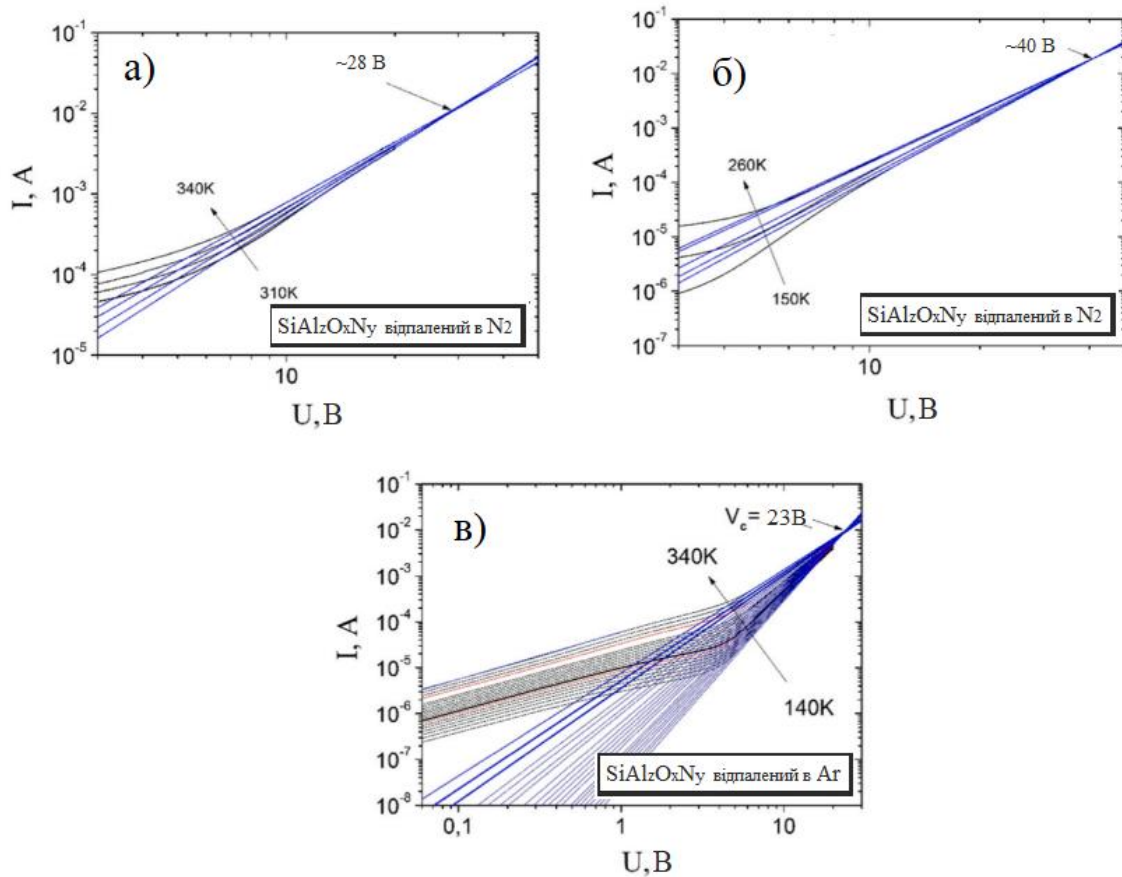


Рис. 3.10. Вольт-амперні характеристики в координатах $lgI - lgU$: а), б) плівок SiAl₂O_xN_y, відпалених в азоті (два температурних піддіпазони вимірювання), в) плівок SiAl₂O_xN_y, відпалених в аргоні [2].

З рис. 3.10 визначено, що "перетини напруг" експериментальних кривих становлять $U_{c1} = 28$ В і $U_{c2} = 40$ В для плівок SiAl₂O_xN_y, відпалених в азоті (два температурні піддіпазони вимірювань), і $U_c = 23$ В для плівок, відпалених в аргоні. Ці характеристики пов'язані з параметрами плівок відповідно до наступного рівняння :

$$U_c = \frac{qN_t d^2}{2\varepsilon_r \varepsilon_0} \quad (3.17)$$

де N_t - густина пасток, ε_0 - діелектрична проникність вакууму, ε_r - діелектрична проникність плівки, а d - товщина плівки, відповідно.

Концентрації енергетичних пасток, які беруть участь в електронній провідності, розраховані згідно з рівнянням (3.14), становлять $N_t = 4,00 \times 10^{18}$ см⁻³

³ і $N_t = 2,80 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (два температурні піддіапазони вимірювання) для плівок, відпалених в азоті, і $N_t = 3,88 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$ для плівок, відпалених в аргоні. Під час розрахунку N_t використовували $\varepsilon_r = 2,44$ і $\varepsilon_r = 2,54$ для плівок, відпалених в атмосфері азоту і аргону, відповідно. Якщо взяти більше значення ε_r в розглянутому температурному діапазоні, то N_t суттєво зростає.

Енергії розподілу пасток визначали з залежностей T_f/T від $1/T$. Були отримані наступні значення E_t : $E_t = 0,033 \text{ eV}$ і $E_t = 0,056 \text{ eV}$ для плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$, відпалених в азоті, і $E_t = 0,032 \text{ eV}$ і $E_t = 0,040 \text{ eV}$ для плівок, відпалених в аргоні.

На основі аналізу електронної провідності у високовольтній області можна зробити висновок, що зі зростанням прикладеного електричного поля відбувається перехід до провідності за механізмом СОПЗ. У цьому випадку в транспорті електронів беруть участь пастки, локалізовані на хвостах густини електронних станів відщеплених від зони провідності. Ця область більш чітко спостерігається для плівок, відпалених в атмосфері аргону.

3.4. Модель виникнення від'ємної діелектричної проникності

Для пояснення ефекту зменшення провідності зі збільшенням електричного поля, від'ємної діелектричної проникності та її температурно-залежної поведінки запропоновано якісну модель, що базується на аналізі структури нанокомпозитних плівок та їх поляризації під дією прикладеного електричного поля. У загальному випадку діелектрична проникність може визначатися електронною поляризацією, іонною поляризацією, електричною дипольною поляризацією та просторово-зарядовою (міжфазною) поляризацією [127]. Дві останні поляризації можуть бути спричинені гетерогенними інтерфейсами. У нашому випадку композитних плівок, що містять наночастинки Si, вбудовані в матрицю $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ або SiO_xN_y , значний внесок робить просторово-зарядна міжфазна поляризація, що створюється гетерогенними границями. Як видно з рис. 3.8, діелектрична проникність має досить різну

поведінку з температурою, що зумовлено різною концентрацією електронних пасток у діелектричній матриці та особливостями границь нанокристал Si - матриця діелектрика. Після відпалу в атмосфері нейтрального аргону концентрація електронних пасток у діелектричній матриці досить висока (див. табл. 3. 2), а границі містять багато обірваних зв'язків Si. У випадку відпалу в азоті на границях розділу утворюються зв'язки Si-N, які створюють міжфазні електронні пастки, але концентрація електронних пасток в діелектричній матриці значно нижча. Вища концентрація електронних пасток в діелектричній матриці та наявність висячих зв'язків Si на міжфазних границях після відпалу в атмосфері аргону зумовлює значно вищу величину ϵ_r , зумовлену електронною та електричною дипольною поляризацією, порівняно з плівками, відпаленими в азоті (див. рис. 3.8). Високочастотна діелектрична проникність плівок SiO_xN_y та $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y$ також вища після відпалу в Ar порівняно з N_2 (див. рис. 3.2). Зростання ϵ_r з температурою при низьких напругах (полях) для плівок, відпалених в азоті, і частково для плівок, відпалених в Ar при вищих температурах (див. рис. 3.8), може бути викликано виключно через поляризацію просторових зарядів межі поділу.

Як було встановлено вище, механізм транспорту електронів через аморфну матрицю при низьких напругах полягає в перескоках змінної довжини через локалізовані енергетичні стани, близькі до рівня Фермі. Частина електронів може бути захоплена пастками на межі розділу нанокристалів Si - діелектрична матриця, утворюючи фіксований просторовий заряд. Завдяки розподілу наночастинок Si за розмірами, вони мають різну ефективну ширину забороненої зони. Менші нанокристали мають вищі ефективні ширини заборонених зон і, відповідно, вищі енергетичні позиції граничних пасток. Це, зокрема, було продемонстровано при дослідженні електролюмінесцентних властивостей відпалених надграток SiO/SiO₂, що містять нанокристали Si, вбудовані в матрицю оксиду Si [128]. Спостережуваний зсув піку електролюмінесценції зі збільшенням прикладеної напруги пояснюється інжекцією носіїв заряду в дедалі

менші нанокристали з більшою шириною забороненої зони при збільшенні напруги.

З ростом температури у формуванні міжфазного просторового заряду беруть участь менші наночастинки, і роль міжфазної поляризації зростає. Це призводить до того, що діелектрична проникність зростає з температурою (див. рис. 3.8). Ефект від'ємної діелектричної проникності виникає через негативний заряд, захоплений на границях розділу поблизу катодної області рис. 3.11.

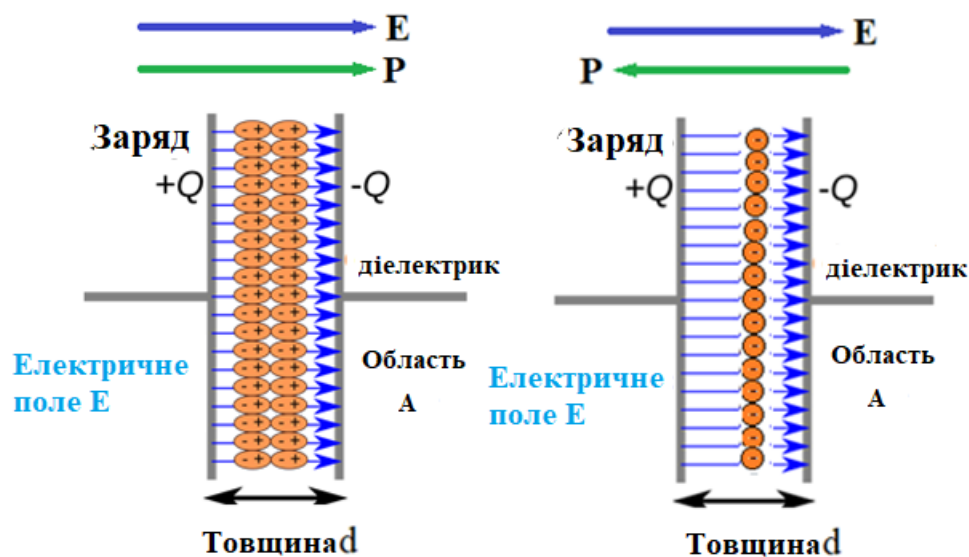


Рис 3.11. Схема зображення поляризації діелектрика з а) додатною та б) від'ємною проникністю [3].

Внутрішнє електричне поле збільшує зовнішнє поле. Збільшення заряду на межі поділу нанокристалів Si - діелектрична матриця пояснює зменшення провідності та ефект від'ємної диференціальної проникності.

Висновки до розділу 3

1. В результаті досліджень методом спектральної еліпсометрії встановлено, що нанокмпозитні плівки SiO_xN_y , $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$, $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$ та $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ мають низьке поглинання і значну прозорість в УФ-видимій-ІЧ-області спектра. Абсолютні значення $Re \epsilon$ (та n) плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$, відпалених як в атмосфері азоту, так і в атмосфері аргону, вищі порівняно з аморфним SiO_2 (плавленим кварцом) і нижчі порівняно з Si_3N_4 або Al_2O_3 .

2. Встановлено, що атоми Al в нанокмпозитних плівках $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ входять до складу аморфної матриці $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ і не утворюють Al кластери.

3. На основі аналізу ІЧ-спектрів перетворення аморфних матриць $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$ при високотемпературному відпалі показано, що атоми Al відновлюють частину зв'язків Si-O під час відпалу. Цей процес призводить до виділення більшої концентрації нанокристалів Si порівняно зі зразками, що не містять Al.

4. Встановлено механізми електронного транспорту через нанокмпозитні плівки $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ з нановключеннями кремнію та алюмінію в широкому діапазоні температур та електричних полів. Основними механізмами електронного транспорту в нанокмпозитних плівках є перенесення електронів через пастки в забороненій зоні – стрибковий механізм зі змінною довжиною стрибка (механізм Мота) та струми обмежені просторовим зарядом.

5. Виявлено, що електропровідність плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$, відпалених в атмосфері аргону, вища через вищу концентрацію електронних пасток в енергетичній щілині. Пояснення цього факту базується на пасивації азотом частини обірваних зав'язків (пасток).

6. Вперше виявлено ефект зменшення провідності зі збільшенням електричного поля в низьковольтній області. Цей ефект спостерігався для плівок $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$, відпалених як в атмосфері азоту, так і в атмосфері аргону, а також для плівок $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$, відпалених в азоті.

7. Запропоновано якісну модель для пояснення зменшення провідності зі збільшенням електричного поля, що ґрунтується на особливостях поляризації

плівок електричним полем. Важливу роль відіграють пастки на межі розділу наночастинки Si - аморфна матриця, які захоплюють електрони.

РОЗДІЛ 4. ВІД'ЄМНА ЄМНІСТЬ МДН СТРУКТУР З НАНОКОМПОЗИТНОЮ ПЛІВКОЮ $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$

4.1. Вступ

Від'ємна ємність спостерігається в багатьох структурах і пристроях, які включають різні матеріали [122]. Можна виділити три типи структур і пристроїв, а саме: випрямляючі пристрої з прямим зміщенням, двовимірні електронно-діркові гази і структури метал-діелектрик-напівпровідник (МДН) або метал-діелектрик-метал (МДМ) [129]. Структури з багатьма матеріалами демонструють від'ємну ємність. Від'ємна ємність спостерігається в МОН-пристроях з сегнетоелектричними підзатворними діелектриками [130]. Залежність поляризації від електричних полів у сегнетоелектричних матеріалах має від'ємний нахил. Від'ємна ємність також спостерігається в структурах з такими матеріалами, як тонкі плівки [131 - 133], аморфні халькогеніди [134, 135], бінарні оксиди [136 - 138], органічні/неорганічні композити [139 - 141], сплави [124 - 126] тощо. Для розуміння цього ефекту було запропоновано багато моделей. Пояснення в багатьох випадках залежить від досліджуваної структури. Якщо розглядати структуру МДН, то від'ємна ємність визначається особливостями поляризації ізолятора, локалізацією заряду в пастках [132, 139] та контактною інжекцією [132].

У напівпровідниках та ізоляторах позитивна ємність визначається електронною поляризацією, дипольною поляризацією та поляризацією інтерфейсу Максвелла-Вагнера у випадку неоднорідних матеріалів із зернами або нанокompозитів [142]. Але стаціонарні та дрейфові швидкості носіїв не створюють індуктивності, тобто від'ємної ємності. Від'ємна ємність вказує на те, що зміна струму в структурі або пристрої відстає від зміни напруги. Від'ємну діелектричну проникність можна розрахувати, розглядаючи від'ємну ємність як геометричну ємність.

У випадку напівпровідників і діелектриків від'ємна ємність і від'ємна діелектрична проникність зумовлені неоднорідною поляризацією та особливостями діелектричної релаксації. Як було показано в роботах [143, 144], умова, за якої з'являється від'ємна ємність, - це коли максвеллівський час діелектричної релаксації менший за середній час діелектричної релаксації.

З іншого боку, великий інтерес викликає від'ємна статична діелектрична проникність $\varepsilon'(k, \omega)$ при $\omega = 0$. Індукована полем гігантська квазістатична діелектрична проникність була продемонстрована в агрегатах наночастинок в роботі [121].

У роботі [3] представлено результати дослідження електричних властивостей МДН-структур з нанокмпозитною плівкою $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$, що містить нанокластери Si, вмонтовані в аморфну матрицю $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y$, як ізолятор. Квазістатична від'ємна діелектрична проникність була виявлена на основі вольт-амперних вимірювань при постійному струмі (DC). При вимірюванні вольт-фарадних характеристик на змінному струмі спостерігається від'ємна ємність, а від'ємна діелектрична проникність отримана шляхом розгляду від'ємної ємності як геометричної ємності. Для пояснення від'ємної діелектричної проникності в таких структурах запропоновано модель, що базується на особливостях структури плівки та поляризації електричним полем.

4.2. Вольт-фарадні характеристики МДН структур з плівкою $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$

На рис. 4.1 наведено вольт-фарадні характеристики МДН - структури з плівками $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$, відпаленими в атмосфері азоту.

Гілки кривих C-U показані тільки в режимі накопичення, щоб виключити з аналізу вплив напівпровідника, що з'являється в режимі виснаження та інверсії. Як видно з рис. 4.1, поведінка C-U кривої суттєво залежить від частоти тестового сигналу. Ємність може як збільшуватися, так і зменшуватися зі збільшенням напруги. Це суттєво відрізняється від поведінки у випадку МДН-структури з

високоякісним ідеальним ізолятором, де ємність ϵ постійною в режимі вимірювання при накопиченні заряду в приповерхневій області напівпровідника [145].

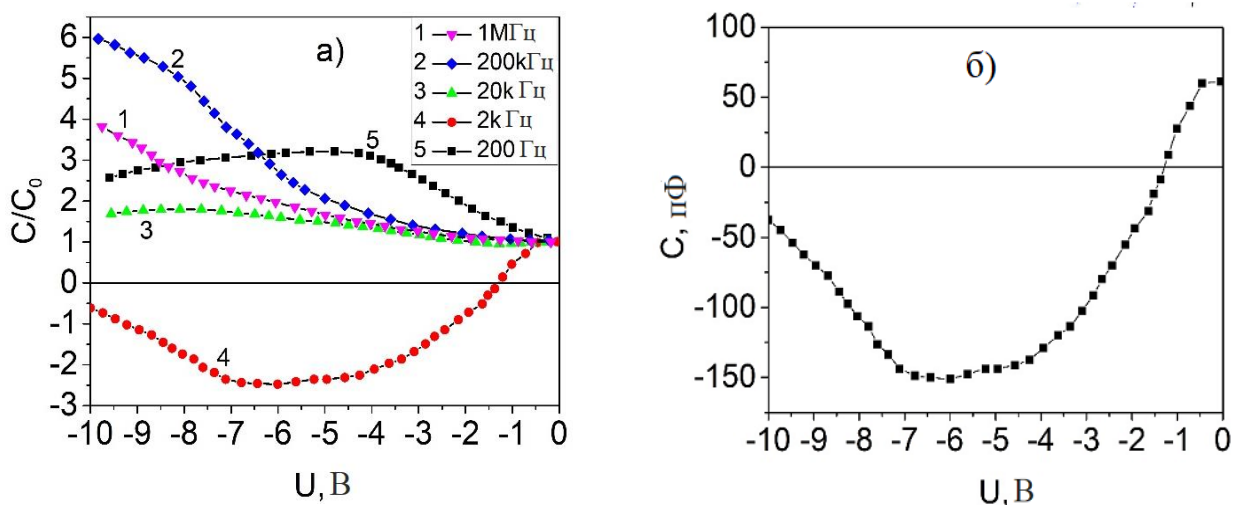


Рис. 4.1 Вольт-фарадні характеристики структури МДН з частотою вимірювального сигналу в якості параметра: 1 - $f = \text{МГц}$, 2- 200 кГц, 3- 20 кГц, 4- 2 кГц, 5- 200 Гц (а) та C - U крива на частоті 2 кГц (б) [3].

Така поведінка C - U характеристик зумовлена наявністю значної провідності досліджуваних плівок $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$. Раніше спостерігалось подібна поведінка C - U характеристик у випадку нанокompозитних плівок, що містять нанокластери Si в матриці SiO_2 [146] та нанокластери Al в матриці Al_2O_3 [147].

Частотна залежність ємності при фіксованій напрузі $U = -6$ В представлена на рис. 4.2. Як видно з рис. 4.1 та рис. 4.2, від'ємна ємність проявляється на частоті 2 кГц. Від'ємна ємність означає, що матеріал проявляє індуктивну поведінку, тобто струм відстає від напруги. Таке відставання струму в нашому випадку спричинене захопленням/викидом електронів на електронних пастках у забороненій зоні нанокompозитної плівки $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ [2].

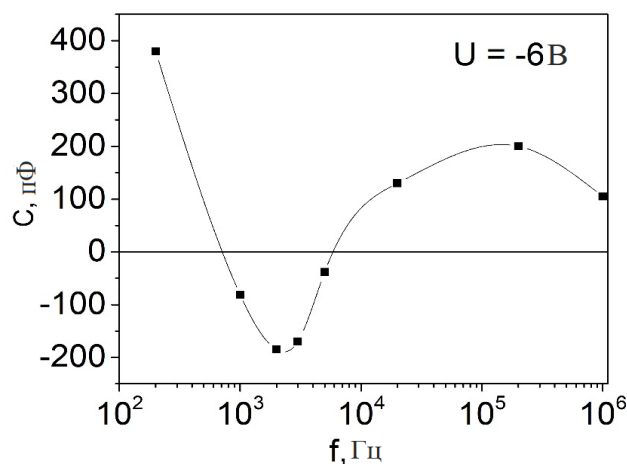


Рис. 4.2. Залежність ємності МДН-структури з плівкою $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ від частоти [3].

4.3. Модель для пояснення від'ємної диференційної ємності

Детальний аналіз від'ємної ємності вимагає розгляду особливостей протікання струму через нанокompозитну плівку в режимі змінного струму. В цьому випадку необхідно враховувати як максвеллівський струм зміщення, так і струм провідності:

$$j = \left(\frac{e^2 n \tau}{m} \right) \left[\frac{1}{1 + i \omega \tau} \right] E \left(\frac{i \omega \epsilon}{4 \pi} \right) E \quad (4.1)$$

де перший член представляє струм провідності, а другий - максвеллівський струм зміщення, e - заряд електрона, n - концентрація електронів, τ - середній час діелектричної релаксації, m - ефективна маса електрона, ω - частота сигналу, j - густина струму, E - напруженість електричного поля.

Як було показано в [143, 144], еквівалентну ємність конденсатора можна представити як:

$$C_e = \left(\frac{A \sigma_{DC}}{d} \right) \left[\tau_m - \frac{\tau}{1 - \omega^2 \tau^2} \right]. \quad (4.2)$$

де A - площа, d - товщина, σ_{DC} - питома провідність постійного струму, τ_m - максвеллівський час діелектричної релаксації, τ - середній час діелектричної релаксації, ω - частота тестового сигналу.

Максвеллівський час діелектричної релаксації можна подати як:

$$\tau_m = \varepsilon_r \varepsilon_0 / 4\pi\sigma_{DC}. \quad (4.3)$$

У нашому випадку плівки $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ електропровідність плівок є відносно високою. Відповідно до цього τ_m є від'ємним і малим. Розраховане значення максвеллівського часу діелектричної релаксації дорівнює -6.41×10^{-5} С. Під час розрахунку значення питомої провідності взято з рис. 3.5 при кімнатній температурі, а значення ε_r - з рис. 3.8.

Середній час діелектричної релаксації є великим через процеси захоплення/випускання електронів на станах у забороненій зоні, концентрація яких є високою ($3,2 \times 10^{17}$ см⁻³eV⁻¹ [2]). На основі рівняння (4.2) можна зробити висновок, що на деяких частотах ємність є від'ємною.

Від'ємну діелектричну проникність можна визначити, розглядаючи від'ємну ємність як геометричну ємність. Отже, існування від'ємної діелектричної проникності у плівках $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ підтверджується двома типами вимірювань, а саме вольт-амперними характеристиками постійного струму та вольт-фарадними характеристиками змінного струму

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що поведінка C-U кривої МДН структур з нанокompозитною плівкою $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ в режимі акумуляції суттєво залежить від частоти тестового сигналу. Ємність може як збільшуватися, так і зменшуватися зі збільшенням напруги. Це суттєво відрізняється від поведінки у

випадку МДН-структури з високоякісним ідеальним ізолятором, де ємність ϵ постійною в режимі накопичення.

2. Виявлено ефект від'ємної ємності в структурах метал-діелектрик-напівпровідник з нанокompозитною плівкою $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ при частоті тестуючого сигналу $f = 2$ кГц.

3. Запропонована фізична модель для пояснення ефекту від'ємної ємності в структурах метал-діелектрик-напівпровідник з нанокompозитною плівкою $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ в якості діелектрика. Модель базується на аналізі особливостей протікання струму через нанокompозитну плівку в режимі змінного струму з врахуванням як максвеллівського струму зміщення, так і струму провідності. Від'ємна ємність реалізується у випадку коли середній час діелектричної релаксації є великим через процеси захоплення/випускання електронів на станах у забороненій зоні, концентрація яких є високою в порівнянні з максвеллівським часом діелектричної релаксації.

ВИСНОВКИ

1. Розроблено технологічний процес отримання нанокompозитної оксинітридної плівки з вмістом кремнію та алюмінію методом іонно-плазмового розпилення комбінованої кремній-алюмінієвої мішені в атмосфері (O_2+N_2+Ar). Склад осаджуваних плівок можна змінювати в широкому діапазоні, як за рахунок зміни співвідношення газів O_2 , N_2 , так і зміною співвідношення площ кремнієвої і алюмінієвої частин комбінованої мішені.

2. Встановлено механізми електронного транспорту через нанокompозитні плівки $SiAl_zO_xN_y(Si)$ з нановключеннями кремнію та алюмінію в широкому діапазоні температур та електричних полів. В області низьких електричних полів струмоперенесення відбувається за механізмом стрибкової провідності зі змінною довжиною стрибка (механізм Мотта), а у випадку високих електричних полів реалізується механізм струмів обмежених просторовим зарядом. Визначені параметри електронних пасток в забороненій зоні (концентрація, енергетичне положення), які приймають участь у електропровідності нанокompозитних плівок $SiAl_zO_xN_y(Si)$.

3. Встановлено вплив середовища високотемпературного відпалу (аргон, азот) на електропровідність нанокompозитних плівок $SiAl_zO_xN_y(Si)$. Плівки відпалені в азоті мають меншу електропровідність в результаті пасивації азотом обірваних кремнієвих зв'язків.

4. Встановлено, що додавання алюмінію і формування аморфної матриці $SiAl_zO_xN_y$ приводить до збільшення електропровідності нанокompозитних плівок $SiAl_zO_xN_y(Si)$ в порівнянні з плівками $SiO_xN_y(Si)$, що містять кремнієві нановключення в оксинітридній матриці.

5. Вперше виявлено ефект зменшення провідності зі збільшенням електричного поля в низьковольтній області. Цей ефект спостерігався для плівок $SiAl_zO_xN_y(Si)$, відпалених як в атмосфері азоту, так і в атмосфері аргону, а також для плівок $SiO_xN_y(Si)$, відпалених в азоті.

6. Запропоновано якісну модель для пояснення зменшення провідності зі збільшенням електричного поля, що ґрунтується на особливостях поляризації

плівки електричним полем. Важливу роль відіграють пастки на межі розділу наночастинки Si - аморфна матриця, які захоплюють електрони.

7. Виявлено ефект від'ємної ємності в структурах метал-діелектрик-напівпровідник з нанокompatитною плівкою $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ на частоті тестуючого сигналу $f = 2$ кГц. Даний ефект вказує на можливість використання даної плівки в якості індуктивності в ІС та для зменшення енергоспоживання сучасних ІС.

8. Запропонована фізична модель для пояснення ефекту від'ємної ємності в структурах метал-діелектрик-напівпровідник з нанокompatитною плівкою $\text{SiAl}_2\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ в якості діелектрика. Модель базується на аналізі особливостей протікання струму через нанокompatитну плівку в режимі змінного струму з врахуванням як максвеллівського струму зміщення, так і струму провідності. Від'ємна ємність реалізується у випадку коли середній час діелектричної релаксації є великим через процеси захоплення/випускання електронів на станах у забороненій зоні, концентрація яких є високою, в порівнянні з максвеллівським часом діелектричної релаксації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Evtukh A., Kizjak A., Bratus' O., Voitovych M., Romanyuk V., Mamykin S., Antonin S., Muryi Ya., Klymenko V., Sarikov A., "Structure and electrical conductivity of nanocomposite $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$ and $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ films", *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, V. 960, P. 170879, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170879>.
2. Pylypova O., Antonin S., Fedorenko L., Muryi Ya., Skryshevsky V., Evtukh A., "Influence of Laser Annealing of Silicon Enriched SiO_x Films on their Electrical Conductivity", *Silicon*, 2022, V. 14, P. 12599 - 12605, <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01959-2>.
3. Evtukh A., Kizjak A., Bratus O., Antonin S., Muryi Ya., Marin V., Ilchenko V., "Negative Capacitance and Dielectric Constant of Nanocomposite $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ Films with Semiconductor Nanoparticles", *Nano Letters*, 2024, V. 24 (2), P.617-622, 20, doi: 10.1021/acs.nanolett.3c03627
4. Kizjak A.Yu., Evtukh A.A., Bratus' O.L., Antonin S.V., Muryi Ya., "Conductivity of nanocomposite SiO_xN_y and $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{Al}_z$ films" in Intern. Conf. Nanotechnologies and Nanomaterials, Lviv, Ukraine, 2022, P. 123.
5. Evtukh A., Kizjak. A., Bratus' O., Muryi Ya., Marin V., V. Ilchenko V., "Negative capacitance and dielectric permittivity of nanocomposite films with semiconductor and metal nanoparticle" in Intern. Conf. Nanotechnologies and Nanomaterials, Bukovel, Ukraine, 2023, P. 107.
6. Bratus O.L., Muryi Ya. Yu., Pylypova O.V., Ivanov I.I., Matiyuk I.M., Lytvyn P.M., Korchovyi A.A., Venger Ye.F., Evtukh A.A., "Al-based surface plasmon resonance for enhancement solar cells parameters" in Intern. Conf. Nanotechnologies and Nanomaterials, Bukovel, Ukraine, 2023, P. 276.
7. Evtukh A., Kizjak A., Bratus' O., Muryi Ya., "Effect of negative dielectric permittivity in nanocomposite $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ films". in IX Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-9), Uzhgorod, Ukraine, 2023, P. 97-98.

8. Yanguas-Gil, A., “Physical and Chemical Vapor Deposition Techniques”, *Springer*, 2016, P. 19 – 37, doi:10.1007/978-3-319-24672-7_2.
9. Bashir A., Awan T. I., Tehseen A., Tahir M. B., Ijaz M., (2020). “Interfaces and surfaces”. *Chemistry of Nanomaterials*, 2020, P. 51–87, doi:10.1016/b978-0-12-818908-5.00003-2.
10. Campbell S.A., “The Science and Engineering of Microelectronic Fabrication”. *The Oxford Series in Electrical and Computer Engineering*. 2001.
11. Khairnar A.G., “Deposition and Characterization of High-k Dielectric Thin Films for MOS Capacitors”, *Department of Electronics*, N.M.U, Jalgaon, 2014.
12. Martín-Palma R.J., Lakhtakia A., “Vapor-deposition techniques”, in: *Engineered Biomimicry*, 2013, P.383398.
13. Tudose I. V., Comanescu F., Pascariu P., Bucur S., Rusen L., Iacomì F., Sucheà M. P. (2019). “Chemical and physical methods for multifunctional nanostructured interface fabrication”. *Functional Nanostructured Interfaces for Environmental and Biomedical Applications*, 2019, P. 15–26, doi:10.1016/b978-0-12-814401-5.00002-5.
14. John X.J. Zhang, Kazunori Hoshino, “Fundamentals of nano/microfabrication and scale effect”, in: *Molecular Sensors and Nanodevices*, 2019, P. 43111.
15. Masood K.B., Kumar P., Malik M.A.et al, “A comprehensive tutorial on the pulsed laser deposition technique and developments in the fabrication of low dimensional systems and nanostructures”, *emergent mater*, 2021, V. 4, P. 737–754, doi:10.1007/s42247-020-00155-5.
16. Nishigaki T. et al., “Measurement of piezoelectric properties of pulsed laser deposited hydroxyapatite thin films on platinum or titanium substrate”, *Bioceram*, 2013.
17. Smith H.M., Turner A., “Vacuum deposited thin films using a ruby laser”, *Appl. Opt.* 4(1), 147–148 (1965).
18. Vorre P., Illum P., “Carbon dioxide laser surgery of the tongue base”, *Lasers Med*, 1986, V. 1(3), P.203–205.

19. Nistor L. et al., “Deposition of hydroxyapatite thin films by Nd: YAG laser ablation: a microstructural study”. *Mater. Res. Bull*, 2004, V. 39(13), P. 2089–2101.

20. Subhash N., Sathianandan K., “Thermal effects in a Nd: glass laser rod pumped in a double circular close-coupled cavity”, *Quantum Electron*, 1984, V. 20(2), P. 111–116.

21. Du, X. et al. “Excimer laser annealing of perovskite thin films: morphology and gas-sensor properties”, in *Journal of Physics*, 2007.

22. Tsuji T., Iryo K., Nishimura Y., Tsuji M., “Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency” (II). *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 145(3), 201–207 (2001).

23. Jackson T., Palmer S., “Oxide superconductor and magnetic metal thin film deposition by pulsed laser ablation”: a review. *J. Phys. D. Appl. Phys*, V. 27(8), P. 1581–1594.

24. Volkhonskii A. O., Vereshchaka A. A., Blinkov I. V., Vereshchaka A. S., & Batako A. D., “Filtered cathodic vacuum Arc deposition of nano-layered composite coatings for machining hard-to-cut materials”. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2015, doi:10.1007/s00170-015-7821-8.

25. Hassan M. M., “Antimicrobial Coatings for Textiles. Handbook of Antimicrobial Coatings”, 2018, P. 321–355. doi:10.1016/b978-0-12-811982-2.00016-0.

26. Kafle, B. P., “Introduction to nanomaterials and application of UV–Visible spectroscopy for their characterization”. *Chemical Analysis and Material Characterization by Spectrophotometry*, 2020, P. 147–198. doi:10.1016/b978-0-12-814866-2.00006-3

27. Misra, S., & Wang, H., “Review on the growth, properties and applications of self-assembled oxide-metal vertically aligned nanocomposite thin films—Current and Future Perspectives”. *Materials Horizons*, 2020.

28. Wu, Qiong, Miao, Wei-shou, Zhang, Yi-du, Gao, Han-jun and Hui, David. "Mechanical properties of nanomaterials": *A review*" *Nanotechnology Reviews*, 2020, V. 9, no. 1, P. 259-273, doi:10.1515/ntrev-2020-0021.

29. Ghabban A.A., Zubaidi A.B.A., Jafar M., Fakhri Z., " Effect of Nano SiO₂ and Nano CaCO₃ on The Mechanical Properties ", *Durability and flowability of Concrete*, IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng., 2018, 454(012016).

30. Xie F., Yang H.D., Zhang C.G., Liu N., "Development of Nano-TiN Modified Cermet Cutter", *Mater. Sci. Form*, 2004, 471-472, 711-715.

31. Liu W-T "Nanoparticles and their biological applications". *J Biosci Bioeng* , 2006, V.102, P.1–7, doi:10.1263/jbb.102.1.

32. Poole CP Jr, Owens FJ , "Introduction to nanotechnology". *Wiley, Hoboken*, 2003.

33. Lang C, Schuler D, Faivre D (2007) "Synthesis of magnetite nanoparticles for bio-and nanotechnology: genetic engineering and biomimetics of bacterial magnetosomes". *Macromol Biosci*, 2007, V.7, P. 144–151, doi:10.1002/mabi.200600235.

34. Jun Y-W, Seo J-W, Cheon J (2008) "Nanoscale laws of magnetic nanoparticles and their applicability in biomedical sciences". *Chem Res*, 2008, V.41, P.170–189, doi:10.1021/ar700121f.

35. Klem MT, Resnick DA, Gilmore K, Young M, Idzerda YU, Douglas T (2007) "Synthetic control over the magnetic moment and exchange bias in all-oxide materials encapsulated within a spherical protein cage". *J Am Chem Soc* , 2007, V. 129, P.197–201, doi:10.1021/ja0667561.

36. Kutvonen A., Rossi G., Puisto S. R., Rostedt N. K. J., & Ala-Nissila, T. , "Influence of nanoparticle size, loading, and shape on the mechanical properties of polymer nanocomposites". *The Journal of Chemical Physics*, 2012, V. 137, P.214901.

37. Rizvi, R., & Naguib, H., "Porosity and composition dependence on electrical and piezoresistive properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites". *Journal of Materials Research*, 2013, V.28(17),P. 2415–2425, doi:10.1557/jmr.2013.218.

38. Zare, Y, " Evaluation of nanoparticle dispersion and its influence on the tensile modulus of polymer nanocomposites by a modeling method". *Colloid and Polymer Science*, 2017,V. 295(2),P. 363–369. doi:10.1007/s00396-017-4016-x.

39. Hong, R.Y., Chen, Q., “Dispersion of Inorganic Nanoparticles in Polymer Matrices: Challenges and Solutions”. *Advances in Polymer Science*, 2014 vol 267. Springer, Cham, doi:10.1007/12_2014_286.

40. Hobday CL, Krause S, Rogge SMJ, Evans JD and Bunzen H , “Perspectives on the Influence of Crystal Size and Morphology on the Properties of Porous Framework Materials”. *Front. Chem.* 2021, 9:772059. doi: 10.3389/fchem.2021.772059.

41. Shcherbakov-Wu, W., & Tisdale, W. A., “A time-domain view of charge carriers in semiconductor nanocrystal solids”. *Chemical Science*. (2020), doi:10.1039/c9sc05925c.

42. С.Зи, Физика полупроводниковых приборов, Мир, Москва, 1984.

43. Chiu F.-C., “A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films,” *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2014, pp. 1–18, 2014, doi: 10.1155/2014/578168.

44. Kizjak, A., Evtukh, A., Steblova, O., & Pedchenko, Y. (2016). “Electron Transport through Thin SiO₂ Films Containing Si Nanoclusters. *Journal of Nano Research*, ”,V. 39, P. 169–177.

45. Ilin E., Burkova I., Draher T., Colla E. V., Hübler A., Bezryadin A., “Coulomb barrier creation by means of electronic field emission in nanolayer capacitors”, *Nanoscale*, 2020, V. 12, no. 36, P. 18761–18770, doi: 10.1039/D0NR04660D.

46. Akkaya, A., Boyarbay, B., Çetin, H., Yıldızlı, K., & Ayyıldız, E., “A Study on the Electronic Properties of SiO_xNy/p-Si Interface”. *Silicon*. 2018, doi:10.1007/s12633-018-9811-6

47. Wang H., Bai Y., Ning X., & Wang Z., “Enhanced electrical properties in ferroelectric thin films on conductive Au–LaNiO₃ nanocomposite electrodes via modulation of Schottky potential barrier”. *RSC Advances*, 2015, V. 5(126), P. 104203–104209. doi:10.1039/c5ra22404g.

48. Hoffmann M., Slesazek S., & Mikolajick T, “Progress and future prospects of negative capacitance electronics: A materials perspective”. *APL Materials*, 2021,V 9(2), 020902. doi:10.1063/5.0032954.

49. Auth C. et al, “A 10 nm high performance and low-power CMOS technology featuring 3rd generation FinFET transistors, self-aligned quad patterning, contact over active gate and cobalt local interconnects,” in *IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM)* (IEEE, San Francisco, CA, USA, 2017), pp. 29.1.1–29.1.4.

50. Ragnarsson L.-Å., Chiarella T., Togo M., Schram T., Absil P., and Hoffmann T., “Ultrathin EOT high- κ /metal gate devices for future technologies: Challenges, achievements and perspectives,” *Microelectron.* 2011, Eng. 88, 1317 – 1322, doi:10.1016/j.mee.2011.03.121

51. Salahuddin S., K. Ni, and S. Datta, “The era of hyper-scaling in electronics,” *Nat. Electron.* 2018, V. 1, P. 442 – 450, doi:10.1038/s41928-018-0117-x.

52. Poklonski N.A. et al, “Negative capacitance (impedance of the inductive type) of silicon p^+n junctions irradiated with fast electrons”, *Semiconductors*, 2006, V. 40. P. 803-807.

53. Partenskii M.B. et al, “Negative capacitance and instability at electrified interfaces”, *Condensed Matter Physics*, 2005, V.8, No. 2(42). P. 397–412.

54. Bratus’ O. et al, “Charge storage characteristics of gold nanoparticles embedded in alumina matrix Semiconductor Physics”, *Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2009, V.12(1), P. 53-56.

55. Kwok H.L., “Modeling negative capacitance effect in organic polymers”, *Solid-State Electron*, 2003, V.47, P. 1089-1093.

56. Parravicini G.B. et al, “Low-frequency negative capacitance effect in systems of metallic nanoparticles embedded in dielectric matrix, Appl”. *Phys. Lett.*, 2004, V. 85. P. 302-309.

57. Saad A.M. et al, “Structure and electrical properties of CoFeZr-aluminium oxide nanocomposite films”, *Reviews on Advanced Materials Science*, 2004, V.8. P. 34-40.

58. Saad A.M. et al, “AC and DC carrier transport in $(\text{FeCoZr})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ nanocomposite films for spintronic applications”, *Proceedings of SEMINANO*, 2005 (Budapest, Hungary, September 10-12, 2005). P. 321-324.

59. Ershov M. et al, *IEEE Transact. on Electr. Dev.* 1998. – V.45. – P. 2196.

60. Evtukh A. et al, “Capacitive Properties of MIS Structures with SiO_x and $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$. Films Containing Si Nanoclusters”, *Journal of Nano Research*, 2016, V.39, P. 162-168.
61. Fedotova J. “FeCoZr- Al_2O_3 granular nanocomposite films with tailored structural, electric, magnetotransport and magnetic properties”, *Advances in nanoscale magnetism. Springer Proceedings in Physics*, 2008, V. 122, P. 231–267.
62. Saad A.M. et al, “Impedance and magnetization of CoFeZr nanoclusters embedded into alumina matrix”, *J. Alloys Comps*, 2006, V.423, P. 186–180.
63. Fedotova et al, “J. Influence of oxygen and nitrogen on impedance and magnetoimpedance of soft magnetic CoFeZr nanoparticles embedded in alumina matrix”, *Proceedings of 9th IEEE Conf. on nanotechnology*, Genoa, July 26–30, 2009, Genoa 2010, P.651–654.
64. Zhukowski P. et al, “Electrical properties of nanostructures $(\text{CoFeZr})_x+(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$ with use of alternating current”, *Vacuum*, 2009, V.83, P.275–279.
65. Zhukowski P., Koltunowicz T., Partyka J., Fedotova J.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*, 2009, V.83, P. S280–S283.
66. Koltunowicz T.N., Fedotova P., Zhukowski J.A., Larkin A.V., “Inductive-type properties of $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ nanocomposites produced by the ion-beam sputtering in the argon and oxygen ambient ”, *J. Nano Electron. Phys.*, 2012, V. 4(1), P. 01002-1–01002.
67. Larkin A.V., Fedotov A.V., Fedotova J.A., Koltunowicz T.N., Zhukowski P., Temperature and frequency dependencies of real part of impedance in the FeCoZr-doped PZT nanogranular composites”, *Materials Science*, 2012, V. 30(2). P. 75-81.
68. Братусь О.Л., “Електрофізичні та структурні властивості шаруватих систем з нановключеннями кремнію,” кандидатська дисертація, Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, Київ, 2012.
69. Смирнов В. И., Физико-химические основы технологии электронных средств: учебное пособие, Ульяновск, УлГТУ, 2005.

70. Matsunami N., Yamamura Y., Itikawa Y., Itoh N., Kazumata Y., Miyagawa S., Morita K., Shimizu R., Tawara H., “Energy dependence of the ion-induced sputtering yields of monatomic solids”, *At. Data Nucl. Data Tables* 31, 1984, P. 1–80, doi:10.1016/0092-640X(84)90016-0.
71. Szekeres A., Vlaikova E., Lohner T., Petrik P., Huhn G., Havancsak K., Lisovskyy I., Zlobin S., Indutnyy I.Z., Shepeliavyy P.E., “Ellipsometric characterization of SiO_x films with embedded Si nanoparticles”, *Vacuum*, 2009, P. 115–118, doi:10.1016/j.vacuum.2009.05.016.
72. Борисенко А. С., Бавыкин Н. И., “Технология и оборудование для производства микроэлектронных устройств”, Москва, Машиностроение, 1983.
73. Пост вакуумный универсальный ВУП-5М. Техническое описание и инструкция по эксплуатации.
74. АМЦ-1530. Техническое описание и инструкция по эксплуатации.
75. Shang Z.-W., Hsu H.-H., Zheng Z.-W., & Cheng C.-H., “Progress and challenges in p-type oxide-based thin film transistors”, *Nanotechnology Reviews*, 2019, V.8(1), P. 422–443, doi:10.1515/ntrev-2019-0038.
76. Fanet J. M., & Poirier R., “Charge storage in SiO₂ under low-energy electron bombardment”, *Applied Physics Letters*, 1974, V. 25(4), P. 183–185, doi:10.1063/1.1655431.
77. Duguay, M. A., Kokubun, Y., Koch, T. L., & Pfeiffer, L. (1986). “Antiresonant reflecting optical waveguides in SiO₂-Si multilayer structures”, *Applied Physics Letters*, 1986, V.49(1), P.13–15, doi:10.1063/1.97085.
78. Pelli S., Righini G. C., Martellucci S., Chester A. N., M. Bertolotti M., *Springer*, 1994.
79. Sharma M., Panigrahi J., & Komarala V. K., (2021). “Nanocrystalline silicon thin film growth and application for silicon heterojunction solar cells: a short review”. *Nanoscale Advances*, 2021, V. 3(12), P. 3373–3383, doi:10.1039/d0na00791a.
80. Shi Y.; He L.; Guang F.; Li L.; Xin Z.; Liu R., “A Review: Preparation, Performance, and Applications of Silicon Oxynitride Film”, *Micromachines*, 2019, V. 10, P. 552, doi:10.3390/mi10080552.

81. Kanata T., Takakura H., Hamakawa Y., “Preparation of composition-controlled silicon oxynitride films by sputtering; deposition mechanism, and optical and surface properties”, *Appl. Phys.*, 1989, P. 305–311, doi:10.1007/bf00616859.

82. Zachariasen W.H., “The atomic arrangement in glass”, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, V.54, P. 3841–3851, doi:10.1021/ja01349a006.

83. Chen H.-Y., Lu H.-L., Chen J.-X., Zhang F., Ji X.-M., Liu W.-J., Yang X.-F., Zhang D.W., “Low-temperature one-step growth of AlON thin films with homogenous nitrogendoping profile by plasma-enhanced atomic layer deposition”, *Appl. Mater.*, 2017, P. 38662–38669, doi:10.1021/acsami.7b12262.

84. Evtukh A.A., Bratus O., “Electrical properties of composite films with silicon nanocrystals in the insulating matrix”, *Adv. Mater.*, 2014, P. 105–110, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.854.105.

85. Ilchenko V.V., Marin V.V., Vasyliiev I.S., Tretyak O.V., Bratus O.L., and Evtukh A.A., “Admittance spectroscopy using for the determination of parameters of Si nanoclusters embedded in SiO₂”, in: 2014 IEEE 34th International Scientific Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), IEEE, Kyiv, Ukraine, 2014: P. 86- 89, doi:10.1109/ELNANO.2014. 6873969.

86. Barbé J., Makasheva K., Perraud S., Carrada M., Despax B., “Structural analysis of the interface of silicon nanocrystals embedded in a Si₃N₄ matrix”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2014, V. 47, P. 255302, doi:10.1088/0022-3727/47/25/255302.

87. Zhang J., Hou Z, Zhang X., Zhang L., Li C., “Delicate construction of Si@SiO_x composite materials by microwave hydrothermal for lithium-ion battery anodes”, *Ionics*, 2020, V. 26, P.69–74, doi:10.1007/s11581-019-03204-0.

88. Szekeres A., Vlaikova E., Lohner T., Petrik P., Huhn G., Havancsak K., Lisovskyy I., Zlobin S., Indutnyy I.Z., Shepeliavyi P.E., “Ellipsometric characterization of SiO_x films with embedded Si nanoparticles”, *Vacuum*, 2009, V.84, P. 115–118, doi:10.1016/j.vacuum.2009.05.016.

89. Barbé J., Despax B., Perraud S., Makasheva K., “Optical properties of silicon nanocrystals embedded in Si₃N₄ matrix measured by spectroscopic ellipsometry and

UV-Vis-NIR spectroscopy”, *Mater. Res. Express*, 2014, doi:10.1088/2053-1591/1/2/025029.

90. Palik E.D., “Handbook of Optical Constants of Solids II”, Academic Press, Boston, 1991.

91. Brown D.M., Gray P.V., Heumann F.K., Philipp H.R., Taft E.A., “Properties of $\text{Si}_x\text{O}_y\text{N}_z$ films on Si”, *J. Electrochem. Soc.* 115 (1968) 311, doi:10.1149/1.2411151.

92. Callard S., Gagnaire A., Joseph J., “Characterization of graded refractive index silicon oxynitride thin films by spectroscopic ellipsometry”, *Thin Solid Films*, 1998, P. 313–314, 384–388, doi:10.1016/S0040-6090(97)00851-1.

93. Bartzsch H., Lange S., Frach P., Goedicke K., “Graded refractive index layer systems for antireflective coatings and rugate filters deposited by reactive pulse magnetron sputtering”, *Surf. Coat. Technol.*, 2004, P. 180-181 , 616–620, doi: 10.1016/j.surfcoat.2003.10.105.

94. Lehmann A., Schumann L., Hübner K., “Optical phonons in amorphous silicon oxides. I. Calculation of the density of states and interpretation of lo-to splittings of amorphous SiO_2 ”, *Phys. Stat. Sol.*, 1983, 689–698, doi:10. 1002/pssb.2221170231.

95. Chen K., Ma Z., Huang X., Xu J., Li W., Sui Y., Mei J., Zhu D., “Comparison between light emission from Si/SiNX and Si/SiO₂ multilayers: role of interface states”, *J. Non-Cryst. Solids*, 2004, P. 448–451, <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.03.016>.

96. Augustine B.H., Irene E.A., He Y.J., Price K.J., McNeil L.E., Christensen K.N., Maher D.M., “Visible light emission from thin films containing Si, O, N, and H”, *J. Appl. Phys.*, 1995, P. 4020–4030, doi:10.1063/1.359925.

97. Du X.-W., Y. Fu, J. Sun, P. Yao, “The evolution of microstructure and photoluminescence of SiCN films with annealing temperature”, *J. Appl. Phys.*, 2006, doi:10.1063/1.2194208.

98. Hasegawa S., Anbutsu H., Kurata Y., “Connection between Si–N and Si–H vibrational properties in amorphous SiN_xH films”, *Philos*, 1989, P.365–375, doi:10.1080/13642818908220184.

99. Lehmann A., Schumann L., Hübner K., “Optical phonons in amorphous silicon oxides. I. Calculation of the density of states and interpretation of lo-to splittings of amorphous SiO₂”, *Phys. Stat. Sol.*, 1984, P. 505–511, doi:10.1002/pssb.2221210209.

100. Yate L., Caicedo J.C., Macias A.H., Espinoza-Beltrán F.J., Zambrano G., MuñozSaldaña J., Prieto P., “Composition and mechanical properties of AlC, AlN and AlCN thin films obtained by r.f. magnetron sputtering”, *Surf. Coat. Technol.*, 2009, V. 203, P. 1904–1907, doi:10.1016/j.surfcoat.2009.01.023.

101. García Molleja J., Gómez B.J., Ferrón J., Gautron E., Bürgi J., Abdallah B., Djouadi M.A., Feugeas J., Jouan P.-Y., “AlN thin films deposited by DC reactive magnetron sputtering: effect of oxygen on film growth”, *Appl. Phys.*, 2013, V. 64, P. 20302, doi:10.1051/epjap/2013130445.

102. Batan A., Franquet A., Vereecken J., Reniers F., “Characterisation of the silicon nitride thin films deposited by plasma magnetron”, *Surf. Interface Anal.*, 2008, V. 40, P. 754–757, doi:10.1002/sia.2730.

103. Lisovsky I.P., Voitovych M.V., Sarikov A.V., Litovchenko V.G., Romanyuk A.B., Melnyk V.P., Khatsevich I.M., Shepeliavyi P., “Transformation of the structure of silicon oxide during the formation of Si nano-inclusions under thermal annealings”, *Phys.*, 2009, V.54, P. 383–390.

104. Nakamura M., Mochizuki Y., Usami K., Itoh Y., Nozaki T., “Infrared absorption spectra and compositions of evaporated silicon oxides (SiO_x)”, *Solid State Commun.*, 1984, V. 50, P.1079–1081, doi:10.1016/0038-1098(84)90292-8.

105. Bierhals A., Aberle A.G., Hezel R., “Improved understanding of thermally activated structural changes in Al/SiO_x/p-Si tunnel diodes by means of infrared spectroscopy”, *Appl. Phys.*, 1998, V. 83, P. 1371–1378, doi:10.1063/1.366839.

106. Dadabhai F., Gaspari F., Zukotynski S., Bland C., “Reduction of silicon dioxide by aluminum in metal–oxide–semiconductor structures”, *Appl. Phys.*, 1996, V. 80, P. 6505–6509, doi:10.1063/1.363669.

107. Zelenina A., Sarikov A., Zhigunov D.M., Weiss C., Zakharov N., Werner P., LópezConesa L., Estradé S., Peiró F., Dyakov S.A., Zacharias M., “Silicon

nanocrystals in SiN_x/SiO₂ hetero-superlattices: The loss of size control after thermal annealing”, *Appl. Phys.*, 2014, V. 115, P. 244304, doi:10.1063/1.4884839.

108. Ehrhardt F., Ferblantier G., Muller D., Ulhaq-Bouillet C., Rinnert H., A. Slaoui A., “Control of silicon nanoparticle size embedded in silicon oxynitride dielectric matrix”, *Appl. Phys.*, 2013, doi:10.1063/1.4816042.

109. Deqing W., S. Ziyuan S., “Aluminothermic reduction of silica for the synthesis of alumina-aluminum-silicon composite”, *Mater. Synth.*, 2001, P. 241–246, doi:10.1023/A:1015295200586.

110. Zelenina A., Sarikov A., Gutsch S., Zakharov N., Werner P., Reichert A., Weiss C., Zacharias M., “Formation of size-controlled and luminescent Si nanocrystals from SiO_xN_y/Si₃N₄ hetero-superlattices”, *Appl. Phys.*, 2015, doi:10.1063/1.4919603.

111. Mott N.F., Davis E.A., “Electronic Processes in Non-crystalline Materials”, Oxford University Press, Oxford, 1979.

112. Godet C., “Variable range hopping revisited: the case of an exponential distribution of localized states”, *Non Cryst. Solids*, 2002, 299–302 (2002) 333–338, doi:10.1016/S0022-3093(01)01008-0.

113. Nagels P., “Electronic transport phenomena in amorphous semiconductors, Amorphous Semiconductor, Springer-Verlag”, Berlin, 1979.

114. Zelenina A., Dyakov S.A., Hiller D., Gutsch S., Trouillet V., Bruns M., Mirabella S., Löper P., López-Conesa L., López-Vidrier J., Estradé S., Peiró F., Garrido B., Bläsing J., Krost A., Zhigunov D.M., Zacharias M., “Structural and optical properties of size controlled Si nanocrystals in Si₃N₄ matrix: the nature of photoluminescence peak shift”, *Appl. Phys.*, 2013, doi:10.1063/1.4830026.

115. Mark P., Helfrich W., “Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals”, *Appl. Phys.*, 1962, V. 33, P. 205 (1962).

116. Kumar V., Jain S.C., Kapoor A.K., Geens W., Aernauts T., Poortmans J., Mertens R., “Trap density in conducting organic semiconductors determined from temperature dependence of J–V characteristics”, *Appl. Phys.*, 2003.

117. Bratus O.L., Evtukh A.A., Ilchenko V.V., “Peculiarities of electron transport in SiO_x films obtained by ion-plasma sputtering”, *Appl. Nanosci.*, 2020, P. 2723–2729, doi.org/10.1007/s13204-019-00988-5.
118. Mott N.F., Davis E.A., “Electronic Processes in Non-crystalline Materials”, second ed., Clarendon Press, Oxford, 2012.
119. Shklovskii B.I., Éfros A.L., “Electronic properties of doped semiconductors”, Softcover reprint of the original 1st edition 1984, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, Berlin Heidelberg, 2013.
120. Simmons J.G., “Richardson-Schottky effect in solids”, *Phys. Rev.Lett.*, 1965, P. 967–968, doi:10.1103/PhysRevLett.15.967.
121. Chen F., Shulman J., Tsui S., Xue Y.Y., Wen W., Sheng P., Chu C.W., “Field-induced giant static dielectric constant in nano-particle aggregates at room temperature”, *Philos. Mag.*, 2006, P. 2393–2398, doi:10.1080/1478643060061502.
122. Bhattacharjee S., Banerjee A., Mazumder N., Chanda K., Sarkar S., Chattopadhyay K.K., “Negative capacitance switching in size-modulated Fe₃O₄ nanoparticles with spontaneous non-stoichiometry: confronting its generalized origin in non-ferroelectric materials”, *Nanoscale*, 2020, V. 12, P.1528–1540, doi:10.1039/C9NR07902E
123. Bratus’ O., Ievtukh V., Kizjak A., Evtukh A., Ilchenko V., Marin V., “Capacitive and Inductive Properties of Composite Films with Silicon and Metal Nanocrystals”, in: 2019 IEEE 39th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO), IEEE, Kyiv, Ukraine,,: pp. 361–364. doi:10.1109/ELNANO.2019.8783883.
124. Parravicini G.B., Stella A., Ungureanu M.C., Kofman R., “Low-frequency negative capacitance effect in systems of metallic nanoparticles embedded in dielectric matrix”, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, V. 85, P. 302–304, doi:10.1063/1.1772872.
125. Bakueva L., Konstantatos G., Musikhin S., Ruda H.E., Shik A., “Negative capacitance in polymer-nanocrystal composites”, *Appl. Phys. Lett.*, 2004, V. 85, P. 3567–3569, doi:10.1063/1.1807947.

126. Godet C., Kleider J.P., Gudovskikh A.S, “Electric field-controlled sign of the capacitance in metal–carbon nitride–metal devices”, *Non-Cryst. Solids*, 2008, V. 354, P. 2637–2640, doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.09.113

127. Javid M., Zhou Y., Wang D., Li D., Shi G., Kim U., Zhou L., Dong X., Zhang Z., “Magnetic behavior, electromagnetic multiresonances, and microwave absorption of the interfacial engineered Fe@FeSi/SiO₂ nanocomposite”, *Appl. Nano Mater.*, 2018, doi:10.1021/acsanm.8b00055.

128. Jambois O., Rinnert H., Devaux X., Vergnat M., “Photoluminescence and electroluminescence of size-controlled silicon nanocrystallites embedded in SiO₂ thin films”, *Appl. Phys.*, 2005, doi:10.1063/1.2034087.

129. Fadavi Roudsari, A.; Khodadad I.; Singh Saini, S.; Anantram M. P. “Photon-Induced Negative Capacitance in Metal Oxide Semiconductor Structures”. *IEEE Trans. Nanotechnology*, 2016, P.715–719. doi:10.1109/TNANO.2016.2519897.

130. Salahuddin S.; Datta, S. “Use of Negative Capacitance to Provide Voltage Amplification for Low Power Nanoscale Devices”. *Nano Lett.* 2008, 8 (2), 405–410, doi:10.1021/nl071804g.

131. Korucu D.; Turut A.; Altundal Ş. “The Origin of Negative Capacitance in Au/n-GaAs Schottky Barrier Diodes (SBDs) Prepared by Photolithography Technique in the Wide Frequency Range”. *Current Applied Physics*, 2013, V. 13 (6), P. 1101–1108. doi: 10.1016/j.cap.2013.03.001.

132. El Kamel El F.; Gonon P.; Jomni F.; Yangui B. “Observation of Negative Capacitances in Metal-Insulator-Metal Devices Based on a-BaTiO₃:H”. *Applied Physics Letters* 2008, V. 93 (4), doi:10.1063/1.2966352.

133. Zhu, C. Y.; Feng, L. F.; Wang, C. D.; Cong, H. X.; Zhang, G. Y.; Yang, Z. J.; Chen, Z. Z. “Negative Capacitance in Light-Emitting Devices. *Solid-State Electronics*”, 2009, V. 53 (3), P. 324–328, doi:10.1016/j.sse.2009.01.002.

134. Walsh P. J.; Vogel R.; Evans E. J. “Conduction and Electrical Switching in Amorphous Chalcogenide Semiconductor Films”. *Phys. Rev.* 1969, V. 178 (3), P. 1274–1278, doi:10.1103/PhysRev.178.1274.

135. Vogel R.; Walsh P. J. “Negative capacitance in amorphous semiconductor chalcogenide thin films. *Applied Physics Letters* ”, 1969, V. 14 (7), P. 216–218. doi:10.1063/1.1652784.
136. Kytin V.; Dittrich Th.; Koch F.; Lebede, E. “Injection Currents and Effect of Negative Capacitance in Porous TiO₂”. *Applied Physics Letters* , 2001, V. 79 (1), P.108–110, doi:10.1063/1.1380241
137. Hoffmann M.; Pešić M.; Chatterjee K.; Khan A. I.; Salahuddin S.; Slesazek S.; Schroeder U.; Mikolajick T., “Direct Observation of Negative Capacitance in Polycrystalline Ferroelectric HfO₂”. *Adv Funct Materials* , 2016, V. 26 (47), P. 8643–8649, doi:10.1002/adfm.201602869.
138. Müller J.; Böске T. S.; Schröder U.; Mueller S.; Bräuhaus D.; Böttger, U.; Frey L.; Mikolajick, T., “Ferroelectricity in Simple Binary ZrO₂ and HfO₂”. *Nano Lett.*, 2012, V. 12 (8), P. 4318–4323, doi:10.1021/nl302049k.
139. Ehrenfreund, E.; Lungenschmied, C.; Dennler, G.; Neugebauer, H.; Sariciftci N. S., “Negative Capacitance in Organic Semiconductor Devices: Bipolar Injection and Charge Recombination Mechanism”. 2007. <https://doi.org/10.48550/ARXIV.0706.3933>.
140. Bisquert J.; Garcia-Belmonte G.; Pitarch Á.; Bolink H. J., “Negative Capacitance Caused by Electron Injection through Interfacial States in Organic Light-Emitting Diodes”. *Chemical Physics Letters*, 2006, V. 422 (1–3), P. 184–191, doi:10.1016/j.cplett.2006.02.060.
141. Gommans H. H. P.; Kemerink M.; Janssen R. A. J., “Negative Capacitances in Low-Mobility Solids”. *Phys. Rev.*, 2005, doi:10.1103/PhysRevB.72.235204.
142. Javid M.; Zhou Y.; Wang D.; Li D.; Shi G.; Kim U.; Zhou L.; Dong X.; Zhang Z., “Magnetic Behavior, Electromagnetic Multiresonances, and Microwave Absorption of the Interfacial Engineered Fe@FeSi/SiO₂ Nanocomposite”. *Appl, Nano Mater*, 2018, V. 1 (3), P. 1309–1320, doi:10.1021/acsanm.8b00055.
143. Ilyas M.; Zulfequar M.; Husain M., “Anomalous Dielectric Behaviour in A-Ga_xTe_{100-x} Alloys (0 ≤ x ≤ 10)”. *Physica B: Condensed Matter* , 1999, doi:10.1016/S0921-4526(99)00221-5.

144. Majeed Khan M. A.; Zulfequar M.; Husain M., “High-Field Conduction and Dielectric Study in a- $\text{Se}_{78-x}\text{Te}_{22}\text{Bi}_x$ ”, Alloys. *Physica B: Condensed Matter* , 2005, doi:10.1016/j.physb.2005.04.006.

145. Sze S. M.; Ng K. K. “*Physics of Semiconductor Devices*”, Wiley, 2006, doi:10.1002/0470068329.

147. Begun E.V.; Bratus’ O.L.; Evtukh A.A.; Kaganovich E.B.; Manoilov E.G. “Charge characteristics of the MOS structures with oxide films containing Si nanocrystals. Semiconductor Physics”, *Quantum Electronics & Optoelectronics* , 2007, V. 10(2), P. 46-50.

148. Bratus’ O.; Evtukh A.; Kaganovich E.; Kizjak A.; Kizjak I., Manoilov E., “Charge storage characteristics of gold nanoparticles embedded in alumina matrix. Semiconductor Physics”, *Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2009, V. 12(1), P. 53-56.

Додаток А

Список опублікованих праць:

1. Evtukh A., Kizjak A., Bratus O., Antonin S., **Muryi Ya.**, Marin V., Ilchenko V. “Negative capacitance and dielectric constant of nanocomposite $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ films with semiconductor nanoparticles”, *Nano Letters*, 2024, V. 24 (2), P.617-622, 20, doi: 10.1021/acs.nanolett.3c03627

2. Evtukh A., Kizjak A., Bratus’ O., Voitovych M., Romanyuk V., Mamykin S., Antonin S., **Muryi Ya.**, Klymenko V., Sarikov A., “Structure and electrical conductivity of nanocomposite $\text{SiO}_x\text{N}_y(\text{Si})$ and $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ films”, *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, V. 960, P. 170879, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170879>

3. Pylypova O., Antonin S., Fedorenko L., **Muryi Ya.**, Skryshevsky V., Evtukh A., “Influence of laser annealing of silicon enriched SiO_x films on their electrical conductivity”, *Silicon*, 2022, V. 14, P. 12599 - 12605, <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01959-2>.

4. Evtukh A., Kizjak. A., Bratus’ O., **Muryi Ya .**, Marin V. , V. Ilchenko V., “Negative capacitance and dielectric permittivity of nanocomposite films with semiconductor and metal nanoparticle” in Intern. Conf. Nanotechnologies and Nanomaterials, Bukovel, Ukraine, 2023, P. 107.

5. Bratus O.L., **Muryi Ya. Yu.**, Pylypova O.V., Ivanov I.I., Matiyuk I.M., Lytvyn P.M., Korchovyi A.A., Venger Ye.F., Evtukh A.A., “Al-based surface plasmon resonance for enhancement solar cells parameters” in Abstracts of Intern. Conf. Nanotechnologies and Nanomaterials, Bukovel, Ukraine, 2023, P. 276.

6. Evtukh A., Kizjak A., Bratus’ O., **Muryi Ya.**, “Effect of negative dielectric permittivity in nanocomposite $\text{SiAl}_z\text{O}_x\text{N}_y(\text{Si})$ films”. in Abstracts of IX Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-9), Uzhgorod, Ukraine, 2023, P. 97-98.

7. Kizjak A.Yu., Evtukh A.A., Bratus’ O.L., Antonin S.V., **Muryi Ya.**,

“Conductivity of nanocomposite SiO_xN_y and $\text{SiO}_x\text{N}_y\text{Al}_z$ films” in Abstracts of Intern. Conf. Nanotechnologies and Nanomaterials, Lviv, Ukraine, 2022, P. 123.