

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

«До захисту допущено»

Завідувачка кафедри

_____ Лариса ОДНОДВОРЕЦЬ

_____ 2024 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня «магістр»

за спеціальністю 171 «Електроніка» освітньо-наукової програми «Електронні інформаційні системи»

на тему «Вплив температури на транспортні властивості композитних матеріалів електроніки на основі феромагнітних металів та діелектриків»

Здобувачки групи ЕП.м-21н Загорулько Анастасії Юрїївни

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

_____ Анастасія ЗАГОРУЛЬКО

Науковий керівник

канд. фіз.-мат. наук, доцент

Ірина ПАЗУХА

Суми 2024

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕЛЕКТРОНІКИ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ
Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики
Спеціальність 171 – Електроніка, освітньо-професійна програма
«Електронні інформаційні системи»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Зав. кафедри ЕЗПФ
Лариса ОДНОДВОРЕЦЬ
«01» травня 2024 року

**ІНДИВІДУАЛЬНЕ ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА**

Загорулько Анастасії Юріївни

1. Тема роботи: Вплив температури на транспортні властивості композитних матеріалів електроніки на основі феромагнітних металів та діелектриків затверджена наказом по університету від «16» квітня 2024 р., № 0394-VI

2. Термін здачі студентом закінченої роботи: 16 травня 2024 року

3. Вихідні дані до роботи (актуальність, мета)

Останнім часом інтенсивно досліджуються структурні, електричні, термоелектричні та магнітні властивості саме композитних матеріалів на основі феромагнітних металів і діелектриків, отриманих методом пошарового осадження у вакуумі. Композитні матеріали, отримані таким методом мають ряд переваг перед матеріалами отриманими методом одночасної конденсації парів металів та діелектриків. Незважаючи на активні дослідження шаруватих структур даного типу, ряд проблем в розумінні їх властивостей залишається до кінця не з'ясованими. До них, зокрема, відносяться інтерпретація явища електропереносу в середовищах метал-діелектрик, пояснення термоелектричних властивостей, температурна стабільність магнітного стану наночастинок, як можливих носіїв інформації та можливість формування наночастинок заданої форми.

Мета даної роботи полягає в експериментальному дослідженні електричних властивостей композитних матеріалів, сформованих на основі феромагнітного металу Fe та діелектрику SiO₂ методом пошарової конденсації у вакуумі як можливих термостабільних чутливих елементів приладових структур.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що належить їх розробити)

1. Напрями застосування композитних матеріалів феромагнітний метал-діелектрик.
2. Особливості електротransпортних властивостей композитних матеріалів

- феромагнітний метал-діелектрик.
3. Методика і техніка експерименту.
 4. Експериментальні результати.
 5. Висновки.
5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)
- Слайди № 1-2 – Загальна інформація
- Слайди № 3-4 – Напрями застосування композитних матеріалів феромагнітний метал-діелектрик
- Слайди № 5 – Особливості електротранспортних властивостей композитних матеріалів феромагнітний метал-діелектрик
- Слайди № 6, 7 – Методика і техніка експерименту
- Слайди № 8-11 – Експериментальні результати
- Слайд № 12 – Висновки
6. Дата видачі завдання 01.05.2024 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів кваліфікаційної роботи магістрів	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1.	Аналіз літературних даних	до 04.05.2024 р.	<i>вик.</i>
2.	Проведення експерименту, моделювання, розрахунків, обробка результатів	до 14.05.2024 р.	<i>вик.</i>
3.	Підготовка тексту магістерської роботи.	до 16.05.2024 р.	<i>вик.</i>
4.	Попередній захист роботи	17.05.2024 р., 10 ⁰⁰ (онлайн)	<i>вик.</i>
5.	Захист роботи в екзаменаційній комісії	21.05.2023 р. – 24.05.2023 р., 11 ³⁰	

Здобувач вищої освіти

А.Ю. Загорулько

Керівник роботи

І.М. Пазуха

АНОТАЦІЯ

Кваліфікаційна робота викладена на 33 сторінках, зокрема, містить 12 рисунків, список використаних джерел із 19 найменувань.

Мета кваліфікаційної роботи магістра полягає в експериментальному дослідженні електричних властивостей композитних матеріалів, сформованих на основі феромагнітного металу Fe та діелектрику SiO₂ методом пошарової конденсації у вакуумі як можливих термостабільних чутливих елементів приладових структур.

Методом пошарової електронно-променевої конденсації при кімнатній температурі на ситаловій підкладці, при тиску газів залишкової атмосфери 10^{-4} Па у вакуумі установки ВУП-5М було проведено конденсацію композиційних матеріалів на основі феромагнітного матеріалу Fe та діелектричного матеріалу SiO₂.

Показано, що для структур [Fe(d_{Fe})/SiO₂(3)]₁₀/П з ефективною товщиною шарів Fe 2-3 нм домінуючим механізмом провідності є стрибкоподібний механізм провідності за умови змінної довжини стрибка. У інтервалі ефективних товщин $d_{Fe} = 4-6$ нм має місце змішана провідність, характер якої визначався як провідністю по перколяційному кластеру, так і тунелюванням між окремими кластерами металу, котрі не ввійшли до складу перколяційного кластеру. При $d_{Fe} > 7$ нм фіксується металева провідність, що визначалась провідністю по неупорядкованій металевій матриці.

Ключові слова: композитні матеріали, пошарове осадження, питомий опір, температурний коефіцієнт опору, механізми провідності.

ЗМІСТ

С.

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1 КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОНІКИ	7
1.1 Напрямки застосування	7
1.2 Особливості електротранспортних властивостей композитних матеріалів феромагнітний метал-діелектрик	11
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ	17
2.1 Методика отримання композиційних плівкових матеріалів на основі Fe і SiO ₂	17
2.2 Методика дослідження транспортних властивостей	19
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ	22
3.1 Електрофізичні властивості	22
3.2 Аналіз отриманих даних	25
ВИСНОВКИ	31
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	32

ВСТУП

У сучасному світі технологічного прогресу розробка нових матеріалів, які б відповідали зростаючим вимогам електронної промисловості займає важливе місце. Особливий інтерес викликають композиційні матеріали на основі феромагнітних металів і діелектриків, які відкривають нові можливості.

У класі нанорозмірних магнітних матеріалів особливе місце займають феромагнітні нанокompозити «метал-діелектрик», отримані методом пошарової конденсації. При відповідних співвідношеннях об'ємних часток компонентів у нанокompозитах та відповідних ефективних товщина шарів у шаруватих структурах вони можуть складаються з магнітних наночастинок розподілених у діелектричній матриці. Наукова та практична значимість таких матеріалів зумовлена тим, що їх електричними та магнітними властивостями можна керувати через зміну концентрації компонент чи ефективної товщини шарів, що в свою чергу приводить до зміни розміру магнітних наночастинок і як наслідок зміни електропровідності, магнітних та магніторезистивних властивостей. Це особливо проявляється на залежності електроопору від об'ємної частки компонентів чи ефективної товщини шарів. Критична поведінка цієї залежності пов'язана з відмінністю механізмів провідності і величини електроопору металеві і діелектричної фаз [1].

Тому мета даної роботи полягає в експериментальному дослідженні електричних властивостей композитних матеріалів, сформованих на основі феромагнітного металу Fe та діелектрику SiO₂ методом пошарової конденсації у вакуумі як можливих термостабільних чутливих елементів приладових структур.

Результати даної роботи були представлені на Міжнародній науковій конференції «Фізика, електроніка, електротехніка :: ФЕЕ» (м. Суми, 2023, 2024).

РОЗДІЛ 1

КОМПОЗИТНІ МАТЕРІАЛИ ЕЛЕКТРОНІКИ

1.1. Напрямки застосування

Однією з основних галузей застосування композитних матеріалів на основі феромагнітних металів та діелектриків є магніторезистивні датчики (МР), які є перспективними для розробки вискоефективних магнітометрів завдяки високій чутливості, низькій вартості, низькому енергоспоживанню та малим розмірам.

У роботі [2] розглядалися різноманітні типи магнітних датчиків, включаючи магніторезистивні, датчики Холла, ферозонди, надпровідні квантові інтерференційні пристрої, магнітооптичні датчики, магнітоіндуктивні датчики, магнітодіоди, магнітотранзистори та магнітометри з оптичною накачкою.

Магніторезистивні датчики виявляються найбільш популярними, згідно з аналізом патентних заявок, що становлять понад 50% від усіх заявок, особливо у період між 1988 та 2008 роками, як показано на рисунку 1.1.

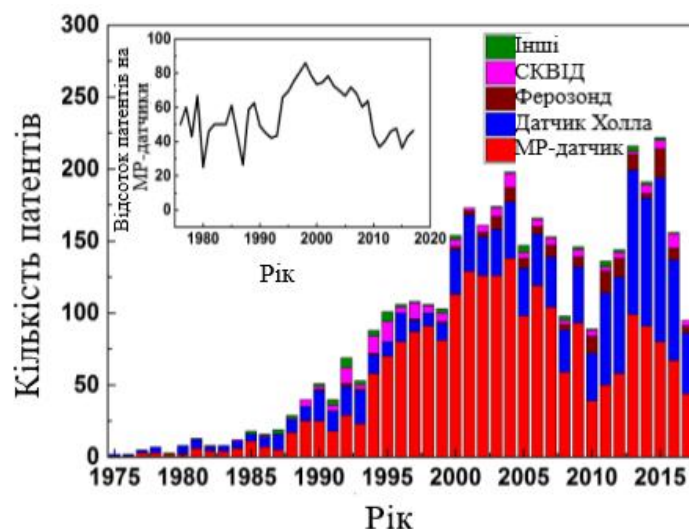


Рисунок 1.1 – Статистика загальних магнітних датчиків з 1975 по 2017 рік у вибраних базах даних патентів, складених ЕРО, USPTO, STPO та TIPO. Відсоток патентів на датчик МР серед усіх типів датчиків магнітного поля [2]

З 2001 по 2005 рік (рис. 1.2(а)) магніторезистивні датчики активно використовувалися у якості засобів навігації та транспорту, слугували магнітним компасом для визначення магнітного поля Землі (30%). З них 10% були інтегровані в безпілотні транспортні засоби, а решта 10% — у портативні пристрої [3]. З іншого боку, магніторезистивні датчики використовуються для тихого моніторингу електромереж (20%) і у вигляді чутливих магнітних зондів для виявлення слабкого магнітного поля в біомедичних дослідженнях (30%) [4].

З 2006 по 2010 рік (рис. 1.2(б)) більшість (58%) магніторезистивних датчиків використовувалися для виявлення слабкого магнітного поля завдяки покращеній чутливості. Більше медичних досліджень проводиться з використанням магніторезистивних сенсорів (до 54%). Розробка гнучких чутливих підкладок дозволила включити магніторезистивні датчики з високою швидкістю деформації в портативні пристрої (збільшення до 13%) для виявлення магнітного поля Землі та малих коливань магнітного поля [5]. Серія супутників була оснащена магніторезистивними датчиками для дослідження космосу завдяки своїм компактним розмірам і енергоефективності (4%). Магніторезистивні датчики успішно поєднуються не тільки в робототехніці, але й з новими технологіями, такими як системи визначення місця розташування та взаємодія людини з комп'ютером у віртуальній або доповненій реальності (8%).

Протягом 2011-2015 рр. (рис. 1.2(в)) магніторезистивні сенсори продовжували активно використовуватися в біомедичних дослідженнях (45%) [6]. Концепція «Smart Grid» дозволяє інтегрувати більше МР-датчиків (до 18%) у системи моніторингу електромереж і може виявляти навіть найменші коливання магнітних полів, у тому числі ті, що є результатом струмів силового кабелю.

Постійні наукові дослідження та технічні розробки в області МР-датчиків значно покращили чутливість датчика, можливість виявлення, механічну гнучкість, енергоефективність і надійність, як показано на рисунку 1.2.

Останніми роками гнучкі електронні пристрої стають дедалі популярнішими завдяки потенційним можливостям, які надає їх гнучка

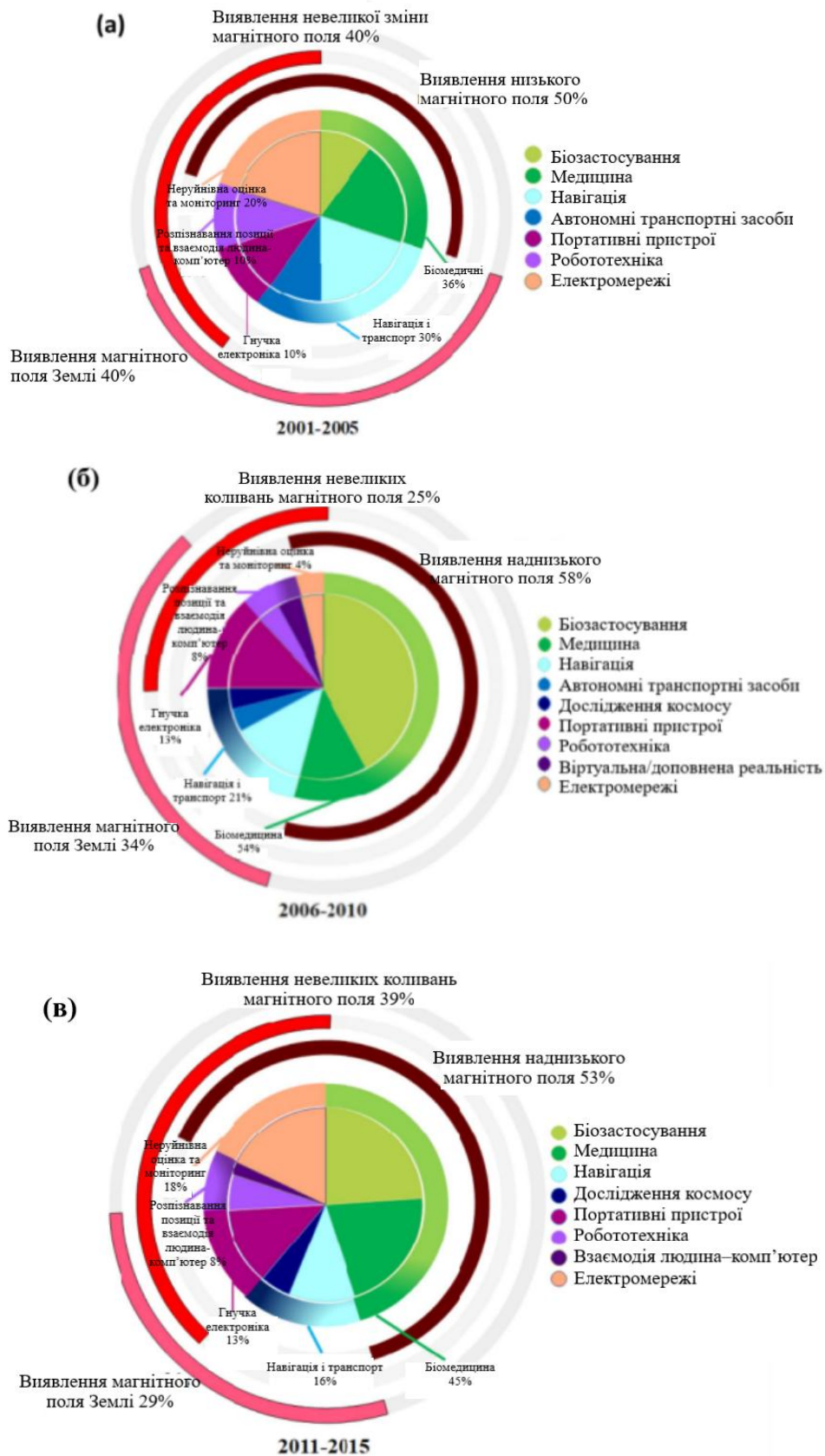


Рисунок 1.2 – Розповсюдження публікацій про застосування МР-датчиків в періоди (а) 2001–2005, (б) 2006–2010 та (в) 2011–2015 [2]

геометрія поверхні. Прототипи пристроїв на основі МР-сенсорів вже були розроблені на різних типах гнучких підкладок, у тому числі розтяжних і деформованих полімерних матеріалів.

Гнучкі магніторезистивні датчики повинні витримувати механічний згин і розтягування без втрати продуктивності вимірювання навіть після повторної деформації. Підвищена механічна гнучкість відкриває можливості для використання датчиків МР в електронних пристроях, які можна носити. Багато гнучких МР-датчиків складаються з гнучкої полімерної підкладки та традиційної багатошарової МР-структури. Хоча полімерні підкладки можуть витримувати механічну деформацію, відгук багатошарової структури може зменшуватися після великої кількості циклів згинання [7].

Вирішення цієї проблеми вимагає розробки МР-пристроїв на основі полімерів і органічних матеріалів, що відкриває можливість реалізації МР-датчиків з відмінною деформативністю і гнучкістю. Це відкриває багатообіцяючий шлях для розробки датчиків, які можуть витримувати численні цикли згинання, зберігаючи високу чутливість і стабільну реакцію.

Прогресом у повністю полімерних або органічних пристроях стала демонстрація МР-ефекту в органічному спіновому клапані, де органічні $V[TCNE]_x$ ($x \sim 2$, TCNE: тетраціаноетилен) використовуються як феромагнітні шари, а рубрен ($C_{42}H_{28}$) виступає ізоляційною бар'єрною структурою [8]. По досягненню високого рівня механічної стійкості та розвитку гнучкості датчика, можна очікувати реалізацію системи на повністю полімерній або повністю органічній основі вищою механічною гнучкістю та покращеною стійкістю шляхом проведення необхідних оцінок деформації та згину.

Також можна розробити гібридні магнітоелектронні пристрої шляхом інтеграції друкованих МР-датчиків зі спеціально розробленими електронними схемами. Вбудовані магніто-магнітні датчики служать елементами захоплення магнітної інформації або можливостями магнітної маніпуляції для гібридних магніто-електронних пристроїв. Однак впровадження практичних гібридних магнітоелектронних систем очікується після демонстрації високої

технологічності друкованих МР-датчиків.

Розробка друкованих МР-датчиків значно зменшить вартість, вагу та розміри таких пристроїв завдяки використанню стандартних матеріалів для друку, таких як папір, полімери та кераміка, замість традиційних підкладок (наприклад, Si). Це може сприяти широкому спектру застосування магнітоелектронних пристроїв у різних галузях [2].

1.2. Особливості електротранспортних властивостей композитних матеріалів феромагнітний метал-діелектрик

У дослідженні, описаному в роботі [9], були проведені експерименти щодо механізму провідності металевих тонких плівок з Au, Ni та Pt. Для плівок товщиною приблизно 1 нм ми виявили, що провідність змінюється зі збільшенням температури відповідно до закону активації Арреніуса, емпіричного правила, яке описує температурну залежність властивостей реакції або фізичного процесу. Відповідно до цього закону швидкість реакції або провідність матеріалу змінюється з температурою відповідно до формули:

$$k = A * e^{(-E_a/RT)}, \quad (1.1)$$

де k - швидкість реакції або провідність матеріалу;

A - преекспоненціальний множник (константа, яка визначається характеристиками системи);

E_a - енергія активації (енергія, необхідна для перебору бар'єрів та ініціювання реакції або провідності);

R - універсальна газова стала;

T - температура в кельвінах.

Проте, зі збільшення товщини плівок до 3 нм спостерігається відхилення провідності від активаційної залежності.

У роботі [10] досліджено провідність плівки в широкому діапазоні

температур і частот. Результати показали, що провідність тонкої плівки має складну частотну залежність. Було помічено, що на частотах, нижче певної критичної частоти, провідність залежить від квадрата частоти. Це означає, що низькочастотний шум у плівці пропорційний квадрату частоти. Також з підвищенням температури спостерігалось зниження електропровідності, що може бути наслідком теплових ефектів, які впливають на рух носіїв заряду всередині плівки. Ці результати підкреслюють складність мембранної провідності та її залежність від частоти та температури.

Було винесено декілька гіпотез щодо механізму провідності в структурно-несуцільних металевих плівках. Наприклад, плівка, яка вважалася недосконалим контактом між металами, в якій провідність вважалася перенесенням заряду в результаті подолання потенційних бар'єрів між острівцями.

У численних дослідженнях розглянуто проходження електронів шляхом тунелювання між двома металевими електродами, розташованими на невеликій відстані один від одного і заповненими діелектричним матеріалом, присвячені численні дослідження [11].

При дослідженні провідності структурно розривних плівок важливо враховувати властивості поверхні розділу плівка-підкладка та властивості поверхневого шару підкладки. Ще одна особливість - дисбаланс форми та структури. У результаті, як тільки процес росту завершується, всередині острівця відбувається процес релаксації, який залежить від зовнішніх впливів. В результаті фізичні параметри плівки прагнуть до термодинамічної рівноваги.

Висота потенційного бар'єру зменшується, оскільки спорідненість діелектрика до електронів збільшується, коли він заповнює проміжки між острівцями. Однак провідність у центрі острівної мембрани відбувається переважно через діелектричну підкладку, що підтверджується тим фактом, що перекидання функцій вільних електронів у діелектрику більше, ніж у вакуумі, який втрачає свою основну координацію через підкладку.

Дослідження електропровідності тонких металевих плівок показали, що

вона складна і залежить від різноманітних факторів, таких як товщина плівки, температура та інші структурні особливості. Розуміння цих механізмів провідності є прогресивним для розробки нових електронних пристроїв на основі металевих тонких плівок і може мати практичне значення для покращення їхніх властивостей і функціональності.

У дослідженні [12] розглядаються властивості гранульованих плівок Fe-SiO₂ при низькому полі та аналіз їх зміни в залежності від температури та напруженості поля. Ці дослідження значно сприяють у розумінні транспортних характеристик композитних матеріалів у електроніці, де використовуються феромагнітні метали та діелектрики. Дослідники проводять вивчення впливу електричного поля, температури та концентрації металевих часток на провідність тонких гранульованих плівок.

Гранульовані тонкі плівки метал-діелектрик можуть перебувати у:

- 1) режимі слабого поля, де потенціальна енергія між зернами значно нижча за теплову енергію ($e\Delta V < k_B T$),
- 2) режимі сильного поля, де ця потенційна енергія дорівнює або перевищує теплову енергію.

У режимі слабого поля поведінка електричного опору (R) як функція температури (T) описана в літературі [11] загальним рівнянням:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^\alpha, \quad (1.2)$$

де R_0 і T_0 - константи, які залежать від об'ємної частки металу в ізоляційній матриці;

α - показник степеня, який представляє різні значення залежно від механізму транспортування.

Попри очікування зміни опору залежно від температури, встановлено, що він повинен мати лінійну залежність від напруги при всіх температурах. У режимі слабого поля неомічна поведінка не очікується, і про неї не згадувалось в оглядах зернистих плівок металевого ізолятора.

При аналізі електронного транспорту на зернистих плівках металоізолятора варто враховувати електростатичну енергію зерен. Електростатична енергія визначається як енергія, необхідна для введення нового електрона в нейтральне зерно, і визначається як:

$$e^2 / 2 C, \quad (1.3)$$

де e — заряд електрона,;

C — ємність зерна.

У нанометричних зернах ця енергія є значною, оскільки ємність пропорційна діаметру сферичного зерна. Електрон може тунелювати в зерно, лише якщо його теплова енергія дорівнює або перевищує цю електростатичну енергію.

Неомічна поведінка очікується в режимі сильного поля ($e\Delta V > k_B T$), де вона виражається:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{E_0}{E}\right), \quad (1.4)$$

де E – прикладене електричне поле;

E_0 та R_0 – константи.

Це рівняння виконується в режимі сильного поля з $E \approx 10^4$ В/см і досить низькими температурами, щоб $e\Delta V > k_B T$.

Неомічна поведінка в області слабого поля включає зміну магнітоопору як функції струму. Ці зміни представляють інтерес для технічних застосувань. Спостерігалась сильна неомічна поведінка гранульованих плівок Fe-SiO₂ при кімнатній температурі.

Гранульована структура Fe-SiO₂ була нанесена на скло шляхом спільного овипарування при кімнатній температурі. Спектроскопія зворотного розсіювання Резерфорда показала, що об'ємна частка металу становила $x = 0,22$. Рентгенівські дифракційні вимірювання з випромінюванням Cu-K α та

геометрією дифрактометра Земана-Боліна під кутом падіння 2° показують, що частинки заліза є кристалічними α -Fe та мають середній розмір частинок 8–9 Å, розрахований за шириною основного дифракційного піку за допомогою рівняння Шеррера. Експерименти з електричним опором проводили методом чотирьох точок з відстанню приблизно 2 мм між електричними контактами. Найбільший прикладений потенціал - 15 В, що дозволяло проводити експеримент у режимі слабкого поля. Постійний струм подавали паралельно площині зразка. Електричний опір вимірювали як функцію температури від 77 К до 300 К і як функцію напруги [12].

На рисунку 1.3 показано експериментальні дані для вимірювання опору R від напруги V гранульованої плівки Fe-SiO₂ при кімнатній температурі. Це дослідження показує нелінійну поведінку транспортних властивостей цих композитів в області слабкого електричного поля, коли напруга не перевищує критичного значення ($eV < k_B T$), де e - елементарний заряд, k_B - стала Больцмана, T - температура. При низьких температурах провідність мембрани залежить від експоненти, що виражається як експонента різниці між енергією активації та кратністю Больцмана.

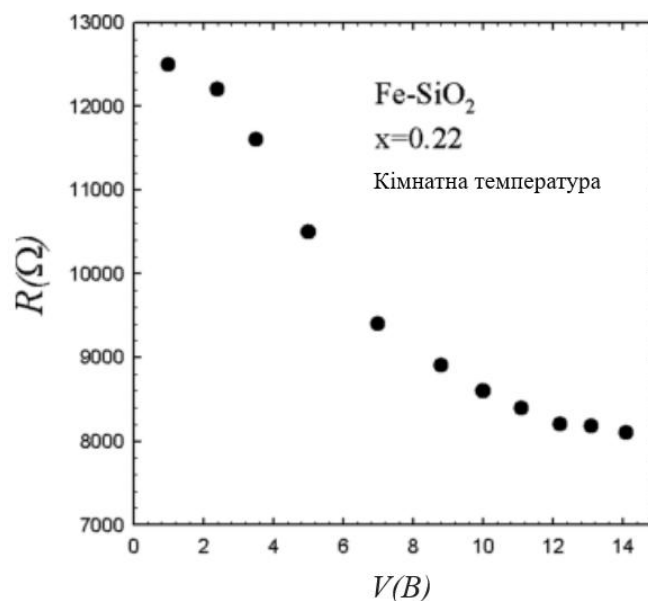


Рисунок 1.3 – Поведінка опору при кімнатній температурі, показана як залежність R/V для зразка Fe-SiO₂ [13]

Дослідники також виявили, що при підвищенні температури спостерігалось збільшення електропровідності матеріалу, що вказувало на зміну енергетичної структури системи та підтверджувало існування механізму активації провідності.

Далі увагу було приділено дослідженню впливу щільності гранул і магнітних властивостей металу на електропровідність композитних плівок, а також порогової поведінки перколяції та температурної залежності електропровідності. Результати демонструють складну температурну залежність провідності композитних плівок і підкреслюють важливість вивчення цього ефекту для вдосконалення електронних пристроїв і розширення їх функціональності [12].

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА І ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1 Методика отримання композиційних плівкових матеріалів на основі Fe і SiO_x

Методом пошарової електронно-променевої конденсації при кімнатній температурі на ситаловій підкладці, при тиску газів залишкової атмосфери 10^{-4} Па у вакуумі установки ВУП-5М було проведено конденсацію композиційних матеріалів на основі феромагнітного матеріалу Fe та діелектричного матеріалу SiO₂ (рис. 2.1).

Товщина шару заліза $d(\text{Fe})$ змінювалася від 2 до 8 нм, а товщина шару діелектрика була постійною з $d(\text{SiO}_2) = 3$ нм. Товщину контролювали з точністю до 10% за допомогою кварцового резонатора (рисунок 2.1, позиція 2). Вибір товщини шару зумовлений тим, що при формуванні зразка постало завдання отримати шарувату структуру, схематичне зображення якої можемо спостерігати на рисунку 2.2.

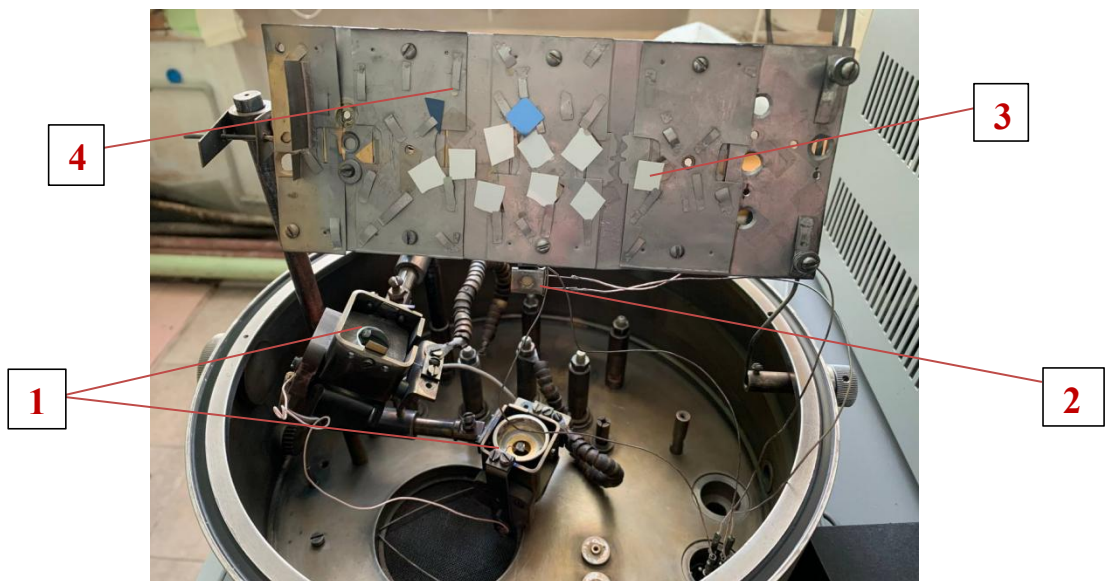


Рисунок 2.1 - Робоча камера установки ВУП-5М: 1 – електронно-променеві гармати, 2 – кварцеві резонатори, 3 – ситалова підкладка, 4 – мікроскопічна сіточка

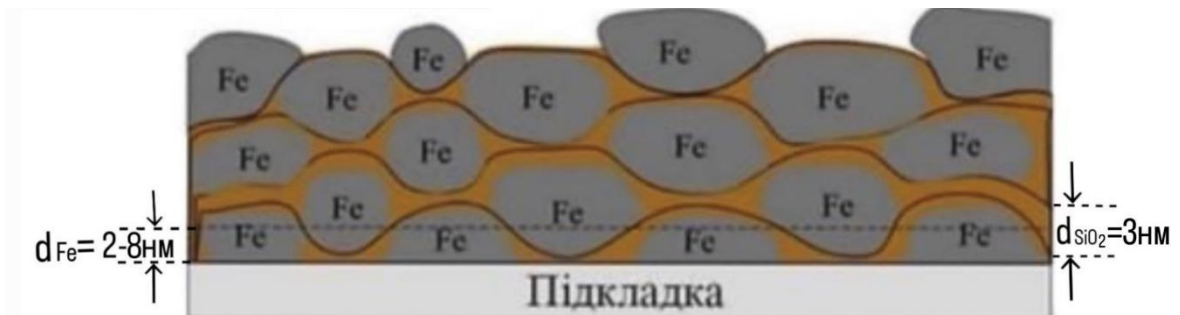


Рисунок 2.2 - Схематичне зображення структури шаруватих плівкових зразків $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{П}$. Із роботи [14]

Для визначення ефективної товщини утворених зразків використовувалася формула:

$$d = \frac{N_q \rho_q}{\rho_f f^2} (f_q - f), \quad (2.1)$$

де $N_q = 1,668 \cdot 10^5$ Гц·см, частотна стала для сколу кварцового кристалу;

$\rho_q = 2,65$ г/см³, густина кварцу;

ρ_f – густина матеріалу, що конденсувався;

f_q – резонансна частота кварцової пластини до осадження на неї відповідного матеріалу;

f – резонансні частоти кварцової пластини після осадження на відповідного матеріалу.

Тримач для підкладок був виконаний у спеціальній формі, що дозволяло осаджувати до 10 зразків різної товщини за один технологічний цикл та містив нагрівач для нагріву зразків. Температуру підкладки під час осадження контролювали за допомогою термопар. Одночасне осадження проводили також за допомогою спеціально сконструйованих тримачів підкладок, які вміщували до 10 підкладок, розміщених одночасно в ряд між кварцовими резонаторами.

Протягом усього часу осадження з метою регулювання швидкості конденсації та підтримання прогнозованої стехіометрії по всій товщині осаджуваної системи використовувалася програма контролю швидкості

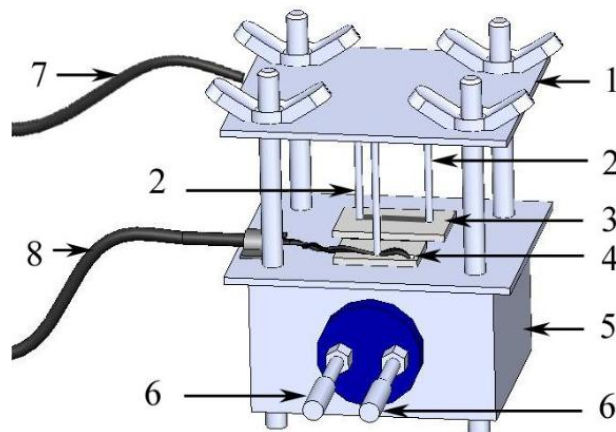
осадження з використанням двох кварцових пластин з двох джерел одночасно. Ефективна товщина плівки кожного компонента для будь-якої точки на підкладці була розрахована за допомогою наступного рівняння для точкового випарника:

$$d_1 = d_{01} \cdot \left[1 + \left(\frac{l_1}{h} \right)^2 \right]^{-\frac{3}{2}}, \quad d_2 = d_{02} \cdot \left[1 + \left(\frac{l_2}{h} \right)^2 \right]^{-\frac{3}{2}}, \quad (2.2)$$

де d_0 – товщина плівки в точці над випарником [15].

2.2 Методика дослідження транспортних властивостей

У межах наукової роботи було проведено аналіз електричної провідності тонких плівкових матеріалів за допомогою системи ВУП-5М. Було використано спеціально розроблену систему, схематичне зображення якої представлено на рисунку 2.3.



Рисунку 2.3 – Схематичне зображення системи нагрівач-зразок-електричні контакти: 1 – тримач електричних контактів; 2 – електричні контакти телескопічного типу; 3 – підкладка з нанесеним на неї плівковим зразком; 4 – терморезистор; 5 – корпус нагрівача; 6 – контакти нагрівача; 7 – дроти для вимірювання опору; 8 – дроти для вимірювання температури

Джерелом тепла були використані вольфрамова спіраль діаметром 0,3 мм або галогенова лампа потужністю 100 Вт, вмонтована в корпус із нержавіючої сталі з двошаровим захистом.

Провідність вимірювали за допомогою телескопічного електричного контакту (рисунок 2.3, позиція 2), що дозволило здійснювати вимірювання саме з плівкового матеріалу, без необхідності додаткових зовнішніх контактних майданчиків. Це, в свою чергу, сприяло зниженню теплових втрат, пов'язаних з використанням більших контактів, економії ресурсів та часу під час досліджень. Важливою умовою використання телескопічних контактів є точне узгодження геометричних розмірів зразків, що досягається завдяки використанню масок із нержавіючої сталі розміром 1×10 мм.

Термічна обробка тонких плівкових матеріалів, які пройшли процес конденсації, проводилася за допомогою циклів "нагрівання-охолодження" за температури 300 – 673 К. Температурний діапазон для цих циклів був встановлений на основі температури, при якій відбувається заліковування дефектів у плівці. За допомогою зібраних даних було створено графіки, що відображають залежність опору від температури $R(T)$. Термічний коефіцієнт опору був обчислений на основі результатів другого циклу охолодження за наступною формулою:

$$\beta = \frac{1}{R(300)} \left(\frac{\Delta R}{\Delta T} \right), \quad (2.3)$$

де $R(300)$ – початкове значення опору,

$\Delta T = 5$ К.

Моніторинг швидкості нагрівання зразків, а також запис і аналіз експериментальних даних виконувалися в автоматичному режимі за допомогою спеціально розробленого програмного комплексу в середовищі LabVIEW, структурна схема якої зображена на рисунку 2.9 (позиція а).

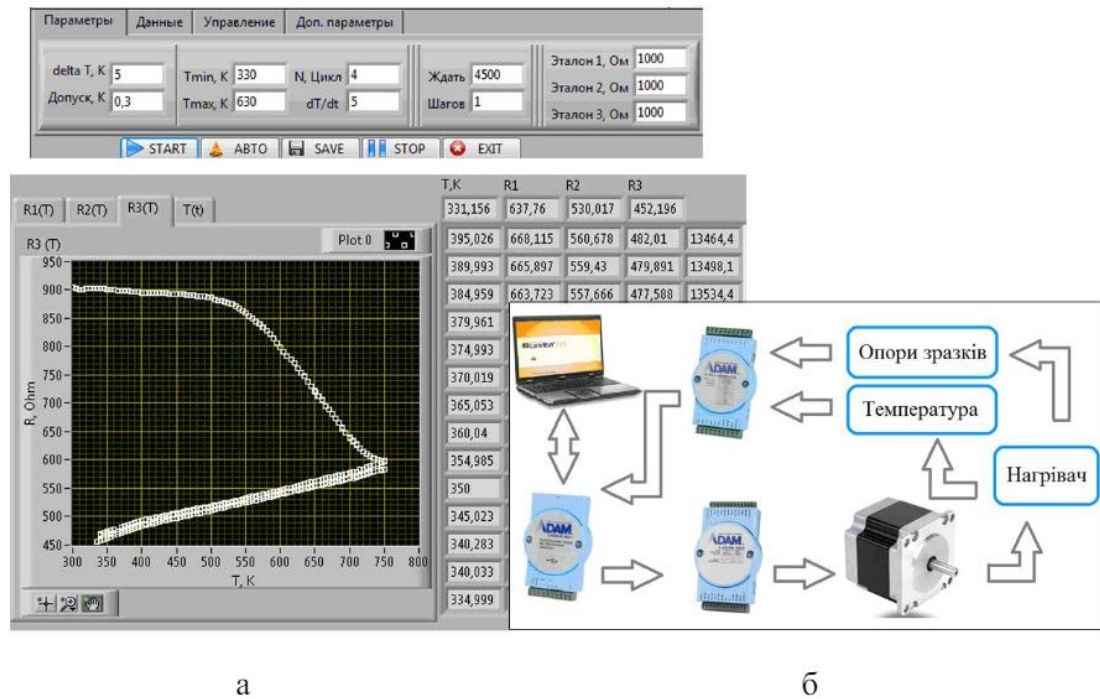


Рисунок 2.4 – Зовнішній вигляд головного вікна програми для автоматичного відпалювання зразків за схемою «нагрів - охолодження» (а) та структурна схема автоматизованої системи для дослідження терморезистивних властивостей плівкових матеріалів (б)

Оскільки для плівкових матеріалів необхідно враховувати розмірний фактор то були проведені розрахунки величини питомого опору за співвідношенням:

$$\rho = R \frac{ad}{l}, \quad (2.4)$$

де R – питомий опір, a , l , d – ширина, довжина та товщина плівкового зразка відповідно.

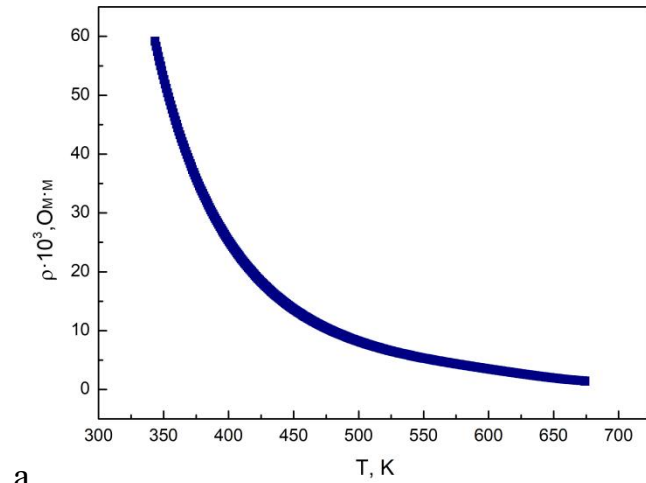
РОЗДІЛ 3

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

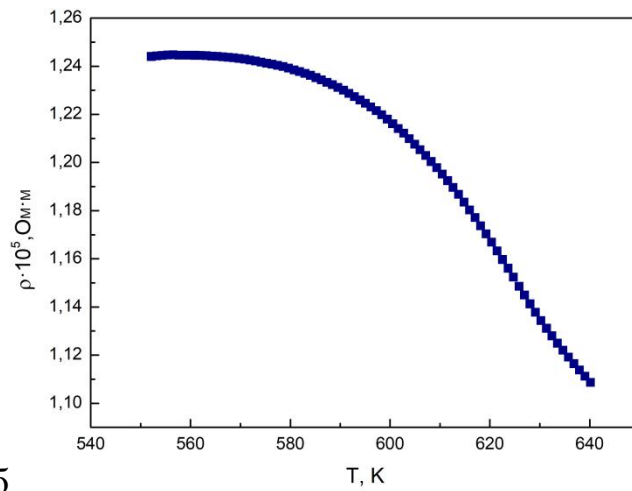
3.1 Електрофізичні властивості шаруватих структур

На рисунку 3.1 представлені температурні залежності питомого опору від температури для зразків $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{П}$ за $d_{\text{Fe}} = 2$ нм, 5 нм та 7 нм. Термостабілізація зразків проводилася в температурному інтервалі $T_{\text{в}} = 300 - 673$ К. Характерною ознакою даних залежностей для системи з $d_{\text{Fe}} = 2$ нм є типовий для металів хід. А саме, при нагріванні відбувається зростання питомого опору. Це свідчить про те, шари феромагнітного металу в системі $[\text{Fe}/\text{SiO}_2]_{10}/\text{П}$ є електрично-суцільними для діапазону $d_{\text{Fe}} = 6 - 8$ нм. Внаслідок того, що діелектричні шари є надтонкими, то вони швидше за все є структурно-несуцільними. У результаті відбувається формування кластерної структури, що складається з феромагнітних острівців дотичних один до одного. Це у свою чергу спричиняє значне зростання ефективності процесів електроперенесення, та, як наслідок, а температурні залежності ρ мають характер типовий для металів.

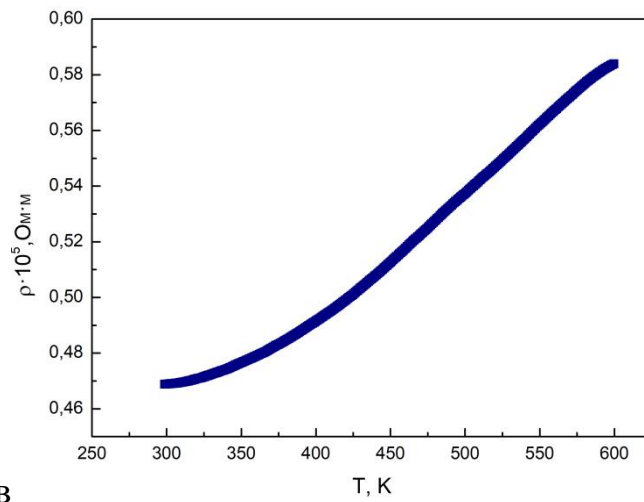
При товщині шарів Fe $d_{\text{Fe}} = 2$ нм спостерігається експоненціальний характер температурної залежності, що свідчить про реалізацію діелектричного режиму провідності. В діелектричному режимі провідність може визначатися термічно активованим тунелюванням електронів між розділеними прошарком діелектрику металевими частинками. Цей механізм є типовим для плівок з концентрацією металевої фази нижче порогу перколяції. Також слід відмітити, що за умови тонких шарів Fe ($d_{\text{Fe}} = 2-3$ нм) у області низьких температур, електроперенесення може здійснюється одночасно тунелюванням електронів між металічними гранулами крізь діелектричні прошарки і стрибками електронів по локалізованим станам зі зміною довжини стрибка. Зі збільшенням товщини шарів Fe відбувається поступовий перехід від електронного тунелювання до стрибкового механізму провідності. Це пов'язано



а



б



в

Рисунок 3.1 – Температурні залежності питомого опору для структур $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{П}$ за $d_{\text{Fe}} = 2 \text{ nm}$ (а), 5 nm (б) та 7 nm (в) для циклу охолодження в інтервалі температур 300-673 К

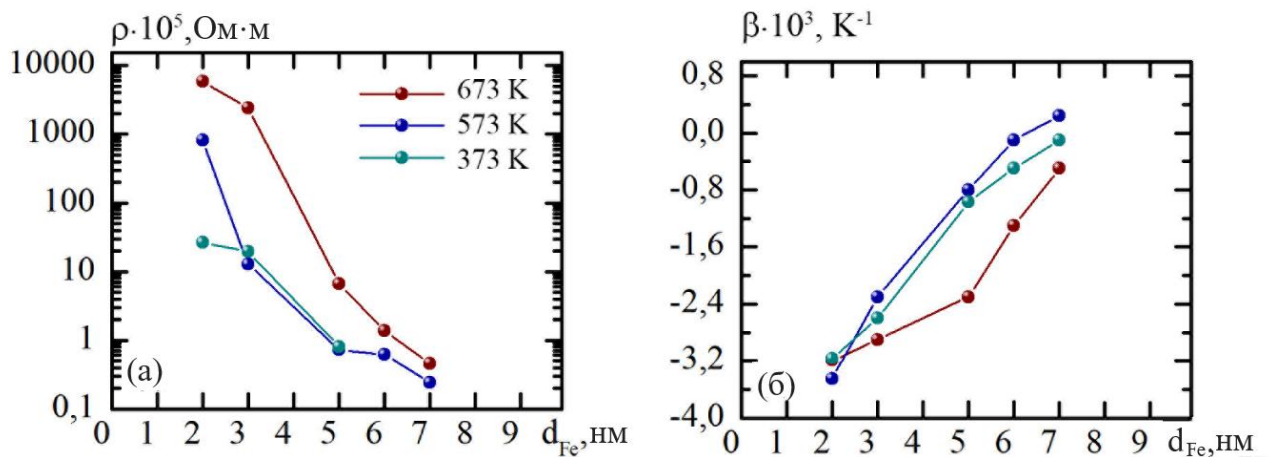


Рисунок 3.2 – Залежності питомого опору (а) та ТКО (б) для структур $[Fe(d_{Fe})/I(3)]_{10}/P$ від ефективної товщини феромагнітних шарів

з тим, що діелектричні прошарки можуть перетворюватися на напівпровідникові за рахунок недостатчі молекул кисню.

При товщині шарів Fe $d_{Fe} = 7$ нм фіксуються металічні температурні залежності. Отже процеси електропереносу у даних структурах обумовлені провідністю по металевих кластерах які формуються навіть при ефективній товщині шарів Fe 5-7 нм і визначаються розсіянням електронів провідності на границях зерен, домішках і фононах. Цей режим реалізується, коли плівки складаються з електрично суцільних металевих шарів.

На рисунку 3.2 наведено залежність питомого електричного опору та ТКО структур $[Fe(d_{Fe})/SiO_2(3)]_{10}/P$ від товщини шарів Fe . Як видно з рисунка, питомий опір термостабілізованих за різних температур структур зменшується зі збільшенням ефективної товщини металевих шарів. Мінімальні значення ρ фіксується для свіжосконденсованих структур при максимальній товщині шарів Fe і складає значення $0,4 \cdot 10^5$ Ом·м. Максимальних значень $60 \cdot 10^3$ Ом·м питомий опір досягає для зразків з $d_{Fe} = 2$ нм відпалених при температурі 673 К. Відносно великі значення ρ для плівок відпалених при температурі 673 К, у першу чергу, можна пояснити утворенням оксидних фаз. Також, згідно результатів електронно-мікроскопічних досліджень в шаруватій плівці металеві шари знаходяться у нанокристалічному стані, що призводить до підвищеного

впливу розсіяння електронів провідності на дефектах і границях зерен.

Для більш детального аналізу режимів провідності досліджуваних структур були побудовані розмірні залежності ТКО $\beta(d_{\text{Fe}})$, які наведені на рисунку 3.26. Для структур $[\text{Fe}(d_{\text{Fe}})/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{П}$ усі залежності $\beta(d_{\text{Fe}})$ і $\beta(d_{\text{FeNi}})$ носять монотонний характер і величина ТКО зростає зі збільшенням ефективної товщини металевих шарів. Слід зазначити, що при $d_{\text{Fe}} < 6$ нм для невідпалених та відпалених при різних температурах ТКО набуває від'ємних значень. Для зразків $d_{\text{Fe}} \geq 7$ нм відпалених при температурі 573 К фіксується перехід до додатних значень ТКО [16].

3.2 Аналіз отриманих даних

Електронтранспортні властивості зернистих і шаруватих структур із типовими структурами метал-діелектрик визначаються кількома важливими аспектами. Зокрема, мікроскопічні розміри феромагнітних нанoeлементів, розділених діелектриком, викликають квантування макроскопічного заряду та кулонівську блокаду. Крім того, тунелювання електронів через частинки залежить від дефектів і домішок в ізоляційній матриці, що впливає на провідність системи та змінює її значення у діапазоні концентрацій металевих елементів. Він також визначає температурну залежність провідності за певних умов. Якщо рівень енергії електрона поблизу дефекту наближений до рівня Фермі, ефект тунелювання є резонансним і залежить від температури. Великий дисбаланс у провідності між феромагнітними нанoeлементами та ізоляційним компонентом призводить до порогу перколяції, який впливає на зміну властивостей провідності зі змінами концентрації металу. Зі збільшенням концентрації металевих нанoeлементів прозорість тунельного бар'єру збільшується і сприяє утворенню провідних кластерів. При досягненні певної концентрації металу розмір цих кластерів збільшується настільки, що провідність порогової перколяційної зони стає металевою. Якщо ж різниця енергій між нижньою частиною провідної зони ізолятора та енергією Фермі

металевого нанoeлементa порівняннa зі значенням kT , у цьому випадку транспорт електронів у гранульованих або шаруватих структурах відбувається під впливом термічно активованих носіїв зони провідності.

Ці особливості свідчать про значно складнішу температурну залежність провідності в шаруватих структурах метал-діелектрик, ніж в аморфних матеріалах, напівпровідниках або метала, оскільки у системах, що містять феромагнітні метали та діелектрик, реалізуються два основних режими транспорту електронів.

У режимі слабкого поля потенційна енергія між нанoeлементами значно менша за термічну ($eV < k_B T$) і області сильного поля, де ця потенційна енергія дорівнює або перевищує теплову енергію ($eV \geq k_B T$).

В умовах слабкого електричного поля зміна електричного опору R при зміні температури виражається співвідношенням [17]:

$$R = R_0 \exp \frac{T_0}{T}^\alpha, \quad (3.1)$$

де R_0 та T_0 – сталі, що залежать від об'ємної частки металевої компоненти в діелектричній матриці;

α – експонента, що приймає різні значення у залежності від механізму провідності.

Неомічна поведінка точно очікується в області високої напруги ($e\Delta V \gg k_B T$). Опір зразка в цьому випадку змінюється за таким законом:

$$R = R_0 \exp \frac{E_0}{E}, \quad (3.2)$$

де E – прикладене електричне поле;

E_0, R_0 – константи.

Цей закон справедливий в області сильних магнітних полів, де напруженість E становить біля 10^4 В/см, а температура менше значення $e\Delta V \gg k_B T$.

В областях із високою напруженістю магнітного поля провідність не підкоряється омичному закону, що спричиняє зміни у магнітному опорі як функція струму. У дослідженні [17] показали, що така поведінка характерна для гранульованих плівок Fe-SiO₂, особливо при кімнатних температурах.

В структурах типу [Fe(*d*_{Fe})/SiO₂(3)]₁₀/Π режим діелектрична провідність проявляється у системі з ефективною товщиною *d*_{Fe} < 5 нм в інтервалі температур від 290 до 700 К. У роботах [18, 19] показано теоретичні моделі, що описують питомий опір гранульованих систем для даного режиму.

Відповідно до моделі, описаної у роботі [19], співвідношення між розміром наночастинок та відстанню між ними є постійною величиною (*s/d* = *const*). У результаті показник степеня α у формулі (3.2), яка виражає температурну залежність електричного опору, має значення 1/2. Водночас у роботі [12] вважають найкращим варіантом, коли експериментальні дані узгоджуються з розрахунковим значенням при $\alpha = 1/4$, через те, що відношення отриманих експериментальних результатів для Fe становить *s/d* ≠ *const* у системі Fe-SiO₂. Таким чином, тунелювання носіїв заряду може бути також досягнуто між не найближчими сусідніми наночастинками.

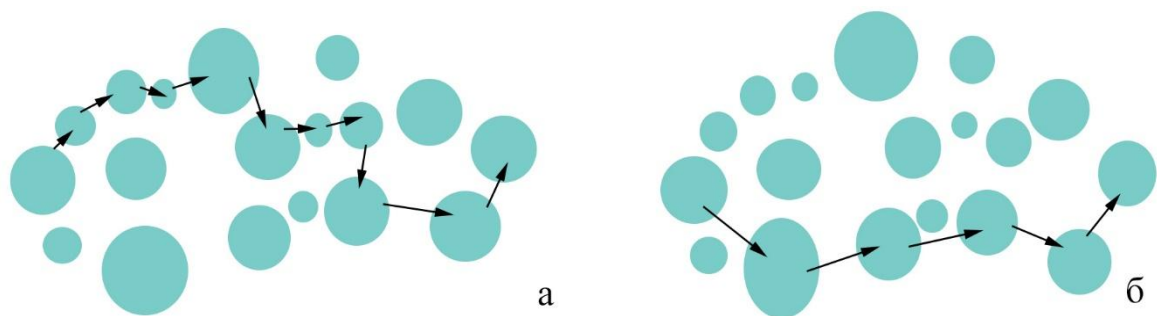


Рисунок 3.3 – Схематичне зображення гранульованої структури для двох сценаріїв: (а) відношення між розміром наночастинок та відстанню між ними не є постійною величиною (*s/d* ≠ *const*), а тунелювання здійснюється виключно між найближчими сусідніми наночастинками; (б) тунелювання відбувається, коли відстань між наночастинками та різниця між енергетичними станами мінімізує опір R_{ij} [12]

Рисунок 3.3 (позиція а) демонструє схематичний маршрут електронів на основі припущення, що тунелювання відбувається лише між найближчими сусідами. На рисунку 3.3 (позиція б) показано сценарій, за яким електрони можуть тунелювати в інші наночастинки, за умови, що відстань та енергетичний розрив між станами i та j оптимізує загальний опір тунелюванню.

Описані у роботах [18, 19] подальші аналізи впливу прикладеної напруги на опір гранульованих структур Fe-SiO₂ показали, що опір зменшується зі збільшенням сили струму або напруги. При цьому локалізована довжина збільшується зі збільшенням цих параметрів. Це вказує на те, що моделі транспорту електронів для систем FM-I повинні включати нові тунельні маршрути, які виникають між більш віддаленими наночастинками. Такий новий маршрут буде довшим і сприятиме збільшенню опору, але в той же час паралельне підключення зменшить загальний опір системи, що виражається:

$$\frac{1}{R_{\text{загальний}}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \quad (3.3)$$

де $R_2 > R_1$;

R_1 – опір першого шляху;

R_2 – відповідає додатковому шляху, що виникає при зростанні потенціалу.

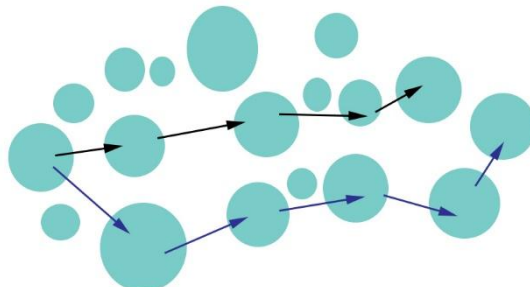
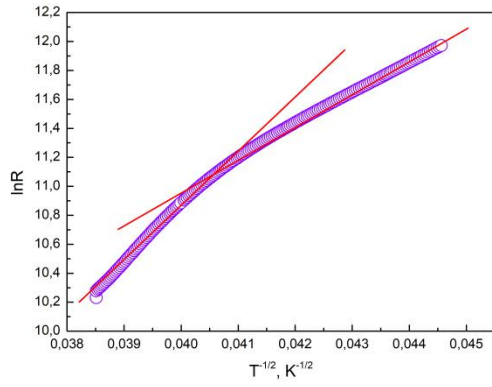
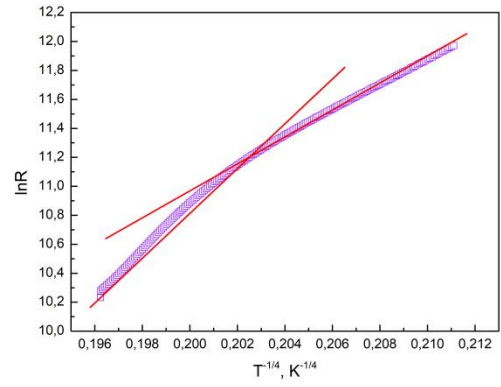


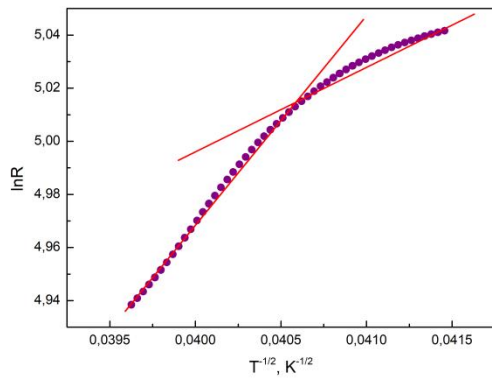
Рисунок 3.4 – Схематичне зображення паралельного тунелювання, що показує маршрути між віддаленими наночастинками, які не знаходяться безпосередньо поруч. Із роботи [12]



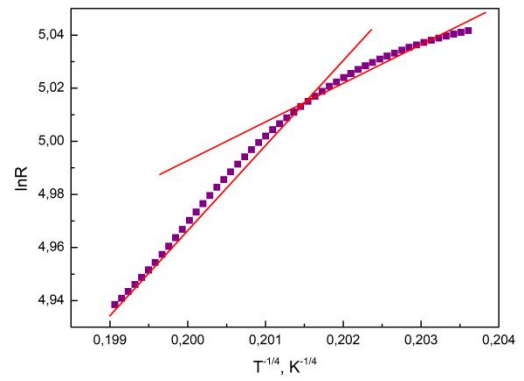
а



б



в



г

Рисунок 3.5 – Залежності $\ln R$ від $T^{-1/2}$ (а, в) та $\ln R$ від $T^{-1/4}$ (б, г) для структури $[\text{Fe}(2)/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\Pi$ (а, б) та $[\text{Fe}(5)/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\Pi$ (в, г)

На рисунку 3.4 наведено схематичне зображення динаміки тунулювання електронів провідності між наночастинками, коли в зразку активуються нові паралельні шляхи потоку струму.

На рисунку 3.5 представлені графіки залежності $\ln R(T^{-1/2})$ відповідно для структур $[\text{Fe}(2)/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{П}$ (позиція а) та $[\text{Fe}(5)/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{П}$ (позиція в) та їх апроксимаційні залежності з урахуванням механізму провідності на основі термічної активації. На позиціях в,г цього ж рисунку представлені графіки залежності $\ln R(T^{-1/4})$ для таких же структур $[\text{Fe}(2)/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{П}$ (позиція б) та $[\text{Fe}(5)/\text{SiO}_2(3)]_{10}/\text{П}$ (позиція г) та їх апроксимаційні залежності побудовані з урахуванням реалізації стрибкоподібних механізмів провідності в умовах змінної довжини стрибка. Як можемо бачити з рис.3.5 зміна нахилу залежності $\ln R$ від $T^{-1/2}$ відбувається при значенні $T^{-1/2} = 0,0405 \text{ K}^{-1/2}$, а для залежності $\ln R$ від $T^{-1/4}$ – при $T^{-1/4} = 0,2015 \text{ K}^{-1/4}$. Порівняльний аналіз отриманих результатів свідчить про те, що апроксимаційні залежності, які слідують закону $T^{-1/4}$ більш точно відповідає експериментальним результатам, ніж апроксимаційні залежності за законом $T^{-1/2}$.

ВИСНОВКИ

За результатами дослідження електричних властивостей композитних матеріалів, сформованих на основі феромагнітного металу Fe та діелектрику SiO₂ методом пошарової конденсації у вакуумі, можна зробити наступні висновки:

1. Незважаючи на активні дослідження шаруватих структур даного типу, ряд проблем в розумінні їх властивостей залишається до кінця не з'ясованими. До них, зокрема, відносяться інтерпретація явища електропереносу в середовищах метал-діелектрик, пояснення термоелектричних властивостей.

2. Для усіх структур [Fe(d_{Fe})/SiO₂(3)]₁₀/П з ефективною товщиною шарів Fe 2-3 нм та товщиною діелектричних прошарків 3 нм домінуючим механізмом провідності є стрибкоподібний механізм провідності за умови змінної довжини стрибка. Це пов'язано з тим, що діелектричні прошарки можуть перетворюватися на напівпровідникові за рахунок недостатчі молекул кисню.

3. У інтервалі ефективних товщин $d_{Fe} = 4-6$ нм має місце змішана провідність, характер якої визначався як провідністю по перколяційному кластеру, так і тунелюванням між окремими кластерами металу, котрі не ввійшли до складу перколяційного кластеру.

4. При подальшому збільшенню ефективних товщин феромагнітних шарів структур [Fe(d_{Fe})/SiO₂(3)]₁₀/П, тобто при $d_{Fe} > 7$ нм фіксується металева провідність, що визначалась провідністю по невпорядкованій металевій матриці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Долгов-Гордійчук С.Р. Логвинов А.М., Загоруйко А.Ю. Розмірні ефекти в електропровідності шаруватих структур на основі Fe (FeNi) та SiO / Матеріали та програма Міжнародної наукової конференції молодих учених «Фізика, електроніка, електротехніка» ФЕЕ::2023 (Суми, 24–28 квітня 2023 року). Суми : Сумський державний університет, 2023. С. 42.
2. Zheng C., Zhu K. Magnetoresistive Sensor Development Roadmap (Non-Recording Applications) // IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, 2019. Vol.55, № 4.
3. Prado P. J. Single sided imaging sensor // *Magnetic Resonance Imaging*, 2003. Vol. 21, № 3–4. P.397–400.
4. Žutić I., Fabian J., Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications // *Reviews of Modern Physics*, 2004. Vol. 76, № 2. P.323–410.
5. Chen Y.-F. Towards flexible magnetoelectronics: Bufferenhanced and mechanically tunable GMR of Co/Cu multilayers on plastic substrates // *Advanced Materials*, 2008. Vol. 20, №17. P.3224–3228.
6. Freitas P. P. Spintronic platforms for biomedical applications // *Lab on a Chip*, 2012. Vol. 12, №3. P.546–557
7. Bedoya-Pinto A., Donolato M., Gobbi M., Hueso L. E., Vavassori P. Flexible spintronic devices on Kapton // *Applied Physics Letters*, 2014. Vol. 104, №6
8. Li B., Kao C.-Y., Yoo J.-W., Prigodin V. N., Epstein A. J. Magnetoresistance in an all-organic-based spin valve // *Advanced Materials*, 2011. Vol. 23, №30. P.3382–3386.
9. Neugebauer C. A., Webb C. A. Electrical conduction mechanism in ultrathin, evaporated metal films // *Journal of Applied Physics*, 1962. Vol. 33, №1. P. 74 – 82.
10. Dutta P., Horn P. M. Low-frequency fluctuations in solids: 1/f noise // *Reviews of Modern Physics*, 1981. Vol.53, P.497.
11. Шкурдода Ю.О. Електрофізичні і магніторезистивні властивості

- несиметричних та гранульованих систем в умовах протікання твердофазних реакцій: дис. на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук: 01.04.01 – Фізика приладів, елементів і систем. Фізико-математичні науки. Суми, 2018. 401 с .
12. Boff M. A. S., Canto B., Mesquita F. Non-ohmic behavior of metal-insulator granular thin films in low-field regime // *Journal of Applied Physics*, 2016. Vol.120, №15. P.155103.
 13. Boff M.A.S., Geshev J., Gusmao M.A., Schmidt J. E. Bias dependence of magnetoresistance in Fe-Al₂O₃ granular thin films // *Journal of Applied Physics*, 2002. Vol.91. P.909.
 14. C. M. Leung, J. Li, D. Viehland, A review on applications of magnetoelectric composites: from heterostructural uncooled magnetic sensors, energy harvesters to highly efficient power converters // *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2018. Vol. 51, №26. P. 3002.
 15. Петренко Р. М. Електрофізичні і магніторезистивні властивості шаруватих структур на основі металевих наночастинок та діелектричних матеріалів: дис. на здобуття наукового ступеня доктора філософії: 105 – Прикладна фізика та наноматеріали. Суми, 2023. 132 с.
 16. Шкарупа Т.В., Загорулько А.С. Електропровідність острівцевих плівок Fe / Матеріали та програма Міжнародної наукової конференції молодих учених «Фізика, електроніка, електротехніка» ФЕЕ::2024 (Суми, 22–26 квітня 2024 року). Суми : Сумський державний університет, 2024. С. 92.
 17. Boff M.A.S., Casarin F., Pereir L.G., Antunes A.B. Modification of the electrical properties in Fe–Al₂O₃ granular thin films due to increased bias potential // *Physica B*, 2011. Vol. 406. P. 1833–1836.
 18. Boff M.A.S., Mesquita F., Hinrichs R., Canto B. Turn on of new electronic paths in Fe-SiO₂ granular thin film // *Applied Physics Letters*, 2014. Vol. 105. P. 143112.
 19. Sheng P., Abeles B., Arie Y. Hopping Conductivity in Granular Metals // *Physical Review Letters*, 1973. Vol. 31. P. 44.