

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ  
ДОНЕЦКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
ИМ. А.А. ГАЛКИНА

На правах рукописи  
УДК 539.21:539.213

**Окунев Владимир Дмитриевич**  
**ПРИМЕСИ И ДЕФЕКТЫ**  
**В ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМАХ**  
**С НЕУПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРОЙ**  
**01.04.07 – физика твердого тела**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание учёной степени  
доктора физико-математических наук

Донецк – 1996

46 35.297

Работа выполнена в Донецком физико-техническом институте  
им. А.А. Галкина НАН Украины

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,  
профессор Сухаревский Б.Я.

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00752096 (Т)

доктор физико-математических наук,  
профессор Викулин И.М.

доктор физико-математических наук  
Глот А.Б.

Ведущая организация: Физико-технический институт  
низких температур им. Б.И. Веркина  
НАН Украины, г.Харьков

Защита состоится "26" сентября 1996 г. в 10  
часов на заседании Специализированного совета Д 06.11.01 при  
Донецком физико-техническом институте им. А.А. Галкина Наци-  
ональной Академии Наук Украины по адресу: 340114, Донецк -  
114, ул. Р. Ликсембург, 72

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Донецкого фи-  
зико-технического института НАН Украины

Автореферат разослан "8" августа 1996 г.

Учёный секретарь  
специализированного совета  
кандидат физ.-мат. наук

ЛННБ ім. В. Стефаника  
АН України

Соловьев Е.Е.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Диссертационная работа посвящена изучению закономерностей поведения примесей и дефектов в материалах с неупорядоченной структурой (микrokристаллических, аморфных и стеклообразных) и связана в первую очередь с поиском эффективных способов управления структурой и свойствами некристаллических веществ. Для кристаллов актуальность этой проблемы общеизвестна. Результаты этого направления в физике твёрдого тела явились базой для развития микроэлектроники, во многом определившей направление научно-технического прогресса и его основные достижения.

Для материалов с неупорядоченной структурой актуальность данного направления обусловлена, в основном, теми же самыми причинами. С одной стороны, это проблемы фундаментального характера, связанные с необходимостью иметь эффективный инструмент влияния на электронную структуру неупорядоченных систем для экспериментальной проверки возникающих идей, основных положений теории, предлагаемых моделей и концепций. С другой стороны, необходимость этих исследований диктуется потребностями постоянно расширяющегося круга практического применения материалов данного класса. Появление новых областей применения стимулировало развитие работ, связанных с управлением параметрами некристаллических полупроводников. При поиске эффективных способов воздействия на параметры материала основные надежды, по аналогии с кристаллами, связывались с дозированным введением примесей. В то же время к середине семидесятых годов, когда начиналось выполнение диссертационной работы, сложилось устойчивое мнение ведущих специалистов о нечувствительности некристаллических веществ к содержанию примесей. Скептицизм к любым возможным успехам в данной области поддерживался результатами многочисленных экспериментальных и теоретических исследований и был связан с двумя основными причинами: наличием большого количества дефектов в исходном материале и возможностью насыщения валентных связей примесных атомов за счёт локального изменения координационного числа (действует впервые сформулированное Моттом [1] "правило 8-N"). Для некристаллических веществ в связи с необходимостью решения ряда неотложных задач фундаментального и прикладного характера проблема, связанная с управлением их свойствами, стала чрезвычайно актуальной.

Представления о том, что аморфные полупроводники не поддаются легированию и ведут себя как материалы с собственной проводи-

мостью, в настоящее время устарело: широко известны работы по легированию аморфных Ge и Si ( $\alpha$ -Ge и  $\alpha$ -Si) примесями замещения; для материалов сложного состава перспективнее введение элементов переходной группы методом совместного распыления мишеней, впервые предложенное автором данной работы [2] и С. Овшинским [3] и позволяющее вводить примеси в состав легируемого вещества при сколь угодно низкой температуре. В этом случае локальная перестройка структуры, приводящая к насыщению валентных связей примесных атомов или же к созданию компенсирующих дефектов, тормозится. Однако, проблему, связанную с управлением свойствами некристаллических веществ, нельзя считать окончательно решенной, поскольку пока нет столь же эффективных и надежных способов контролируемого изменения их параметров, которые известны для кристаллов. Несмотря на усилия многих коллективов и достигнутые в этом направлении успехи, механизм воздействия примесей на электрические, оптические и другие свойства аморфных полупроводников не всегда ясен. Возникающие трудности связаны не только с выбором конкретных примесей и соответствующего диапазона концентраций, но в ещё большей степени — с отсутствием ясного понимания механизмов их взаимодействия с элементами структуры исходных веществ.

Цель диссертационной работы, связанной с изучением поведения примесей и дефектов в материалах с неупорядоченной структурой, заключается в поиске примесей универсального типа и способов их введения, с помощью которых можно было бы в широких пределах управлять свойствами исследуемых объектов, независимо от их состава и конкретных особенностей структуры, а также в создании физических основ управления структурой и свойствами некристаллических веществ. Для её достижения предстояло решить следующие задачи:

1. На основе имеющихся литературных данных выработать собственную концепцию поведения примесей в аморфных и стеклообразных полупроводниках, выбрать подходящие примеси для проведения экспериментальных работ и в соответствии с этим создать технологию приготовления легированных образцов.

2. Осуществить выбор исходного вещества, пригодного для проведения экспериментов по легированию, разработать технологию изготовления образцов со стабильными и воспроизводимыми параметрами, исследовать их структуру и свойства.

3. Изучить влияние различных примесей на структуру и плотность некристаллических веществ, исследовать их влияние на электрические, оптические свойства образцов, особенности взаимодейст-

вия примесей с собственными дефектами и влияние последних на электрическую активность примесных атомов.

4. Изучить размерные эффекты в образцах с микрокристаллической структурой и сравнить полученные результаты с данными для некристаллических веществ; исследовать переходы аморфное состояние - кристалл в легированных и легированных образцах различного состава и структуры.

5. Исследовать переходы диэлектрик - металл в неупорядоченных системах и в тех случаях, когда это возможно, сопоставить поведение атомной, электронной и магнитной подсистем.

6. Исследовать корреляционные эффекты и влияние примесей на поведение образцов в сильных электрических полях.

7. Провести целенаправленные эксперименты по изменению структуры аморфных веществ с помощью их легирования.

#### Объекты исследований

Исследовались одно-, двух-, трёхкомпонентные и более сложные по составу, стехиометрические и нестехиометрические, однородные и явно неоднородные вещества. Их структура представлена широким набором состояний - от аморфных и стеклообразных до поликристаллических материалов с размерами зерен от  $\sim 10^{-7}$  см до  $\sim 10^{-1}$  см и более, с электронными свойствами от типичных полупроводников и диэлектриков до металлов и сверхпроводников. Среди них имеются диамагнетики, парамагнетики, ферромагнетики и спиновые стекла.

Объектами исследований являются плёнки. Для этого имеются три причины: основная обусловлена принципиальными соображениями, связанными с использованием метода совместного распыления мишеней для введения примесей в исследуемое вещество; другая связана с возможностью выбора удобной для измерений геометрии образцов и экономии материала при работе с дорогими и дефицитными веществами; наконец, третья подразумевает перспективы практического использования результатов в микроэлектронике. В то же время созданная автором технология даёт возможность приготовления стеклообразных плёнок с параметрами, соответствующими параметрам монокристаллических стекол, полученных закалкой расплава.

Научная новизна работы связана с изучением влияния неоднородностей на поведение примесей и дефектов в широком круге материалов с неупорядоченной структурой, в том числе и с проведением систематических исследований влияния кластерной структуры на электрическую активность примесей в некристаллических веществах. Практически все результаты получены впервые; наиболее важными

являются следующие:

1. Установлено, что в микрокристаллических плёнках  $\text{PbTe}$  с размерами зёрен  $D < 10^{-6}$  см наблюдаются прыжковая проводимость и рост ширины запрещённой зоны с уменьшением  $D$ . При исследовании нелинейной проводимости и отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС) обнаружена перестройка потенциального рельефа плёнок с изменением температуры.

2. Доказано существование кластеров гексагонального германия в  $\alpha\text{-Ge}$  и построена модель структуры аморфных плёнок, в которой наиболее дефектными элементами являются периферийные области кластеров; модель подтверждена результатами исследований стеклообразных слоёв  $\text{CdGeAs}_2$ .

3. Показана эффективность метода совместного распыления мишеней для управления свойствами аморфных плёнок и установлено, что наибольшую электрическую активность имеют примеси с не полностью заполненными  $d$ -оболочками.

4. Установлено, что основным механизмом электропроводности плёнок  $\alpha\text{-CdGeAs}_2$ , содержащих  $3d$ -,  $4d$ -,  $5d$ -элементы, и их электронных аналогов ( $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4\langle\text{Ag}\rangle$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ ,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ ) является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка.

5. Доказано, что поведение примесей в стеклообразном  $\text{CdGeAs}_2$  связано с двумя типами ближнего порядка; при малых (как правило, до 1 %) концентрациях примеси на стадии разупорядочения наблюдается снижение на 25–35 % плотности вещества и резкий рост (в десятки раз) количества неравновесных кластеров. Неоднородное распределение примесных атомов обусловлено их взаимодействием с исходной кластерной структурой. Предложен механизм формирования системы примесных кластеров.

6. Обнаружено, что аморфизация  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  подавляет свойственное кристаллу ферромагнитное состояние, которое восстанавливается при кристаллизации плёнок. Ферромагнитное состояние в аморфных плёнках  $\text{CdGeAs}_2\langle\text{Fe}\rangle$  реализуется с их переходом в состояние с металлической проводимостью.

7. Установлено, что наряду с формированием двух практически независимых каналов для прыжковой проводимости (один связан с примесными состояниями в основной матрице и другой — с системой примесных кластеров) и низкой электрической активностью атомов примеси в неоднородных плёнках возможно существенное увеличение эффективности легирования аморфных веществ с образованием псевдо-

однородной структуры, обладающей единой системой примесных состояний.

8. На примере плёнок  $\text{BiPbSrCaO}_x$  показано, что многокомпонентным некристаллическим веществам свойственны структурное многообразие и многовариантность при переходе аморфное состояние - кристалл; фаза 2223 с  $T_g = 110$  К образуется, если исходные аморфные плёнки выращивать в узком температурном интервале -  $T_g = 250 + 300^\circ \text{C}$ .

На защиту выносятся следующие положения:

1. Статистически однородное распределение атомов в аморфных и стеклообразных плёнках не реализуется. В процессе их частичной самсоорганизации формируется кластерная структура.

2. Различие между микрокристаллическими и аморфными плёнками обусловлено не только различиями между зёрнами и кластерами по форме, размерам и структуре приграничных областей, но в первую очередь - наличием в некристаллических образцах кластеров с не свойственными кристаллу типами упаковок атомов.

3. Метод совместного распыления мишеней - эффективный способ введения примесей в аморфные вещества; наибольшую электрическую активность имеют примеси с не полностью заполненными d-оболочками, обеспечивающие прыжковую проводимость по зоне d-состояний.

4. Вещества стехиометрического состава, содержащие разновалентные ионы d-металлов с перекрывающимися по энергии зонами локализованных состояний, являются электронными аналогами легированных аморфных плёнок.

5. За счёт взаимодействия примесей с исходной кластерной структурой происходит неоднородное распределение примесных атомов в легированных плёнках с образованием в конечном итоге двух практически независимых каналов для прыжковой проводимости, один из которых связан с одиночными примесными центрами и другой - с примесными кластерами.

6. При разрыхлении структуры облегчается изменение локального порядка и возникает возможность формирования единой для атомов примеси в основной матрице и для примесных кластеров системы локализованных состояний с образованием псевдооднородных плёнок при резком увеличении эффективности легирования.

7. Введение примесей (Mo, W, Mn, Fe и др.) является эффективным способом воздействия на кластерную структуру аморфных веществ: можно её разрушить, подавить кластерное многообразие и кардинальным образом изменить ближний порядок.

Научная и практическая ценность работы связана с тем, что

представленные в ней результаты дают объяснение широкому кругу физических явлений в материалах с неупорядоченной структурой, многие из которых обнаружены соискателем впервые, позволяют предсказать новые эффекты и заключается:

- в новой концепции управления свойствами неупорядоченных систем (формирование системы примесных d- состояний, контролирующей прыжковую проводимость);
- в предложениях универсальных метода введения и типа примесей, пригодных для легирования широкого круга веществ;
- в исследовании кластерной структуры некристаллических материалов и характера взаимодействия с ней примесей;
- в исследовании многообразия структурных состояний аморфных веществ сложного состава, многовариантности в них фазовых переходов аморфное состояние - кристаллы и в создании физических основ управления структурой некристаллических плёнок;
- в обнаружении и исследовании электронных аналогов легированных плёнок с неупорядоченной структурой и в предложении механизма эффективного легирования аморфных полупроводников;
- в создании оригинальной технологии получения плёнок и в предположениях использования полученных результатов для разработки новых приборов и устройств.

Достоверность и обоснованность результатов обеспечивается применением хорошо апробированных современных методов экспериментальных исследований, соответствием экспериментальных результатов с расчётами, выполненными с помощью известных теоретических моделей, и согласием с результатами, полученными другими авторами.

Личный вклад автора. Автору принадлежит общая постановка, формулировка цели и обоснование задач исследований. Все экспериментальные исследования, включая технологию изготовления плёнок, и расчёты выполнены автором или при его непосредственном участии. Автору диссертации принадлежат также положения, выносимые на защиту, выводы по отдельным главам, общие выводы и заключение. Работа выполнена в Донецком физико-техническом институте Национальной Академии наук Украины в рамках ряда госбюджетных тем ( № 79022815; № 02870030179; № 01870003567; № 0193V042849; конкурсний проект 91169 ("Активация"); конкурсний проект 618 ("Терм") под руководством автора или же при его непосредственном участии в качестве ответственного исполнителя).

#### Апробация работы

Материалы диссертации докладывались на Респ. конф. по струк-

туре и физическим свойствам тонких плёнок (Ужгород, 1977), на IV Всесоюзн. совещ. по исследованию арсенида галлия (Томск, 1978), на II научн.-техн. конф. "Неорганические стекловидные материалы в микроэлектронике" (Зеленоград, 1979), на V Всесоюзн. конф. по физико-химическим основам легирования полупроводниковых материалов (Москва, 1982), на VI Всесоюзн. конф. по химии, физике и техническому применению халькогенидов (Пасанаури, 1983), на I и III Всесоюзн. конф. по проблемам исследования структуры аморфных металлических сплавов (Черноголовка, 1984 и Москва, 1988), на IV Всесоюзн. совещ. по дефектам структуры в полупроводниках (Новосибирск, 1984), на II и III Всесоюзн. совещ. по физикохимии аморфных (стеклообразных) металлических сплавов (Москва, 1985 и 1989), на IV Всесоюзн. семинар по аморфному магнетизму (Владивосток, 1986), на V Всесоюзн. конф. "Тройные полупроводники и их применение" (Ивано-Франковск, 1987), на III Советско-Чех. семинар. "Физика магнитных доменов и фазовые переходы" (Бердянск, 1988), на V Всесоюзн. совещ. "Спектроскопия координационных соединений" (Краснодар, 1988), на XII Европ. конгр. по кристаллографии (Москва, 1989), на Всесоюзн. симп. по физике аморфных магнетиков (Красноярск, 1989), на II Всесоюзн. конф. по высокотемпературной сверхпроводимости (Киев, 1989), на XXVI Всесоюзн. совещ. по физике низких температур (Донецк, 1990), на I Всесоюзн. конф. "Кластерные материалы" (Ижевск, 1991), на XI Совещ. по кинетике и механизму химических реакций в твёрдом теле (Минск, 1992), на I и II междунар. симп. по высокотемпературной сверхпроводимости и туннельным явлениям (Славяногорск, 1992 и 1994), на I и II Межгос. конф. по материаловедению высокотемпературных сверхпроводников (Харьков, 1993 и 1995), на междунар. конф. "Новые материалы и технологии в электротехнике" (Лодзь, 1995), на III междунар. семинар. "Структурно-морфологические основы модификации материалов методами нетрадиционных технологий" (Обнинск, 1995), на междунар. конф. "Сверхпроводимость. Физические аспекты" - СФА-95 (Харьков, 1995), на VI междунар. симп. "Тонкие плёнки в электронике" (Лазурное, 1995).

#### Публикации

По теме диссертации опубликовано 94 работы. Список основных публикаций приведён в конце автореферата.

#### Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и библиографии. Работа изложена на 299 страницах машинописного текста, содержит 159 рисунков и 5 таблиц; в списке литературы - 405 источников.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВО ВВЕДЕНИИ изложено состояние рассматриваемой проблемы и обоснована актуальность проведения исследований по избранной теме; изложены положения, выносимые на защиту, и основные новые результаты, полученные автором.

В ПЕРВОЙ ГЛАВЕ рассмотрены результаты исследований структуры и электронных свойств поликристаллических плёнок  $\text{PbTe}$  с дырочной проводимостью в слабых и сильных электрических полях при изменении среднего размера зерна  $D$  от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $\sim 2 \cdot 10^{-7}$  см.

При  $T=300$  К зависимость удельного сопротивления  $\rho$  от  $D$ , обусловленная рассеянием носителей заряда на границах зёрен [4], определяется эмпирической формулой

$$\rho = \rho_0 (1 + \beta \cdot \lg D_0/D), \quad (1)$$

где  $\rho_0 = 0,15 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ ;  $D_0 = 10^{-2}$  см и  $\beta = 14$ .

Показано, что определение термической ширины запрещённой зоны  $E_g$  на основе температурной зависимости электропроводности в области собственной проводимости  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g/2kT)$ , традиционного линейного приближения  $E_g(T) = E_g(0) + \gamma T$  и выражения  $\sigma = \sigma_0 \exp(-E_g(0)/2kT) \exp(-\gamma/2k)$  для  $\text{PbTe}$  является некорректным; из зависимости  $\ln \sigma$  от  $1/T$  можно получить предельное значение  $E_g$ , свойственное  $\text{PbTe}$  в области высоких температур ( $0,36 \text{ эВ}$ ). При изменении  $D$  от  $10^{-6}$  до  $\sim 2 \cdot 10^{-7}$  см рост  $E_g$  от  $0,36 \pm 0,02$  до  $0,44 \pm 0,02 \text{ эВ}$  обусловлен увеличением на  $2,5 \%$  параметра решётки.

При  $T > 670$  К наблюдалась конверсия типа проводимости плёнок, обусловленная генерацией вакансий теллура. Наибольшую термическую устойчивость имеют плёнки с  $D \sim 10^{-6}$  см. Параметр решётки слёв с  $D \sim 10^{-6}$  см близок к параметру для монокристаллического  $\text{PbTe}$ , что связано с напряжениями на границе раздела плёнка-подложка, уравновешивающими стремление системы к уменьшению поверхностной энергии за счёт укрупнения зёрен.

В области низких температур при  $D < 10^{-6}$  см  $\sigma$  увеличивается с уменьшением  $D$  и имеет прыжковый характер: в интервале от  $4,2$  до  $50$  К зависимость  $\sigma$  от  $T$  следует закону Мотта; в диапазоне  $50+200$  К наблюдается прыжковая проводимость с постоянной энергией активации. В соответствии с законом Мотта  $\sigma(T) = \sigma_0 \exp\{-(T_0/T)^{1/4}\}$  ( $T_0 = 16/k \cdot N(E_F) \cdot a^3$ ;  $N(E_F)$  — плотность локализованных состояний на уровне Ферми и  $a$  — радиус близких к уровню Ферми локализованных состояний) определены значения  $N(E_F)$ :  $1,2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$  и  $5,5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$  для образцов с  $D = 10^{-6}$  и  $2 \cdot 10^{-7}$  см. Полагая, что плотность поверхностных состояний  $N_s = \gamma \cdot 1/D$ , используя известную для прыж-

ковой проводимости экспоненциальную зависимость удельного сопротивления полупроводника от концентрации примесей  $N$  в виде  $\rho = \rho_0 \exp(\alpha/N^{1/3})$  [5] и взяв в качестве среднего расстояния между центрами величину  $N_s^{1/3} = (\gamma \cdot l/D)^{1/3}$ , показано, что экспериментальная зависимость прыжковой проводимости от размера зерна соответствует расчётной:  $\rho \sim \exp(\alpha \cdot D^{1/3} / \gamma^{1/3})$ , (2)

где  $\gamma = 9,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-2}$ . Средняя длина прыжка [1,5]  $l(T) = a \cdot \xi(T) = a \cdot (T_0/T)^{1/4}$  не превышает 80 Å, и в образцах с  $D > 10^{-6} \text{ см}$  прыжковую проводимость можно не учитывать.

Проведены исследования стабильного отрицательного дифференциального сопротивления (ОДС) S- типа в плёнках со средним размером блоков  $\sim 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}$ , меньшим дебаевского радиуса экранирования  $L_D = (kT \cdot \chi \cdot \chi_0 / e^2 \rho_0)^{1/2}$ , где  $\chi$ -диэлектрическая проницаемость,  $\rho_0$ -концентрация дырок (рис.1). Установлено, что в допороговой области коэффициент нелинейности на один - два порядка выше коэффициента  $\beta = (e^3 / 4\pi \cdot \chi \chi_0)^{1/2}$  в формуле для тока через образец в соответствии с теорией эффекта Шоттки  $I = AT^2 \exp(-\phi/kT) \cdot \exp[(e^3 / 4\pi \cdot \chi \chi_0)^{1/2} F^{1/2} / kT]$  [6,7] ( $\phi$ -высота барьера,  $F$ -напряжённость электрического поля) или же коэффициента Пула-Френкеля  $\beta = (e^3 / \pi \cdot \chi \chi_0)^{1/2}$ , что связано с нелинейной перколяционной проводимостью случайно неоднородной среды с межгранульными барьерами. Обработка экспериментальных данных проводилась в соответствии с теорией Б.И. Шкловского [8], для которой ток в такой среде  $I = I_0 \exp[(CeF a V_0^v)^{1/1+v} / kT] = I_0 \exp(\beta \cdot F^{1/2} / kT)$ , где  $\beta = (Ce a V_0)^{1/2}$ ,  $V_0$ - амплитуда флуктуаций потенциального рельефа,  $v \approx 0.9$  и  $C = 0.25$ ;  $a$ - масштаб пространственной неоднородности; выражение справедливо при выполнении условий  $V_0 \gg eF a \gg kT$ ;  $V_0 \gg kT$ .

Обнаружена перестройка потенциального рельефа с температурой. Если размер зерна велик и выполняется условие  $D \gg L_D$ , то решением уравнения Пуассона для одномерного случая  $\partial^2 V / \partial x^2 = -qN_A / \chi \chi_0$  является [9]:  $V(x) = -qN_A / \chi \chi_0 (Wx - x^2/2) - \phi_{Br}$ , где  $V(x)$ - потенциал,  $\phi_{Br}$ - высота потенциального барьера. Если  $a < W$ , то при наличии симметричного барьера при  $x = a$  решение уравнения Пуассона необходимо брать в виде  $V(x) = -qN_A / \chi \chi_0 [Wx - x^2/2] - qN_A / \chi \chi_0 [W(a-x) - (a-x)^2/2] - \phi_{Br}$ , откуда

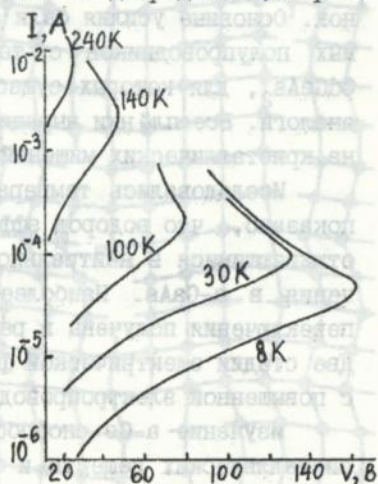


Рис.1. ВАХ образца PbTe

получаем квадратичную зависимость  $\phi$  от  $a$ :

$$\phi(0) = \phi(a) = V(0) - V(a/2) = V(a) - V(a/2) = qN_A a^2 / 4\chi\chi_0, \quad (3)$$

где  $N_A$  — концентрация акцепторов. Однако, при измерениях в сильных электрических полях вторая граница при  $x = a$  практически не влияет на распределение потенциала, и при  $a \ll W$  высота потенциального барьера

$$\phi(0) = -\phi_{Br} - V(a) \approx qN_A / \chi\chi_0 \cdot Wa \quad (4)$$

пропорциональна  $a$ , что согласуется с экспериментальными данными. Наблюдается быстрое увеличение  $a$  с  $T$ , в котором основную роль играют процессы "исчезновения" малых барьеров высотой  $\phi_{\min} < kT$ , обусловленные их тепловым замытием. В случае  $a < W$  слои пространственного заряда барьеров, высота которых  $\phi_{\max} \gg kT$ , распространяются на области с исчезающими барьерами. Зависимость  $\phi$  от  $T$  близка к линейной. Этот процесс идёт до тех пор, пока  $W$  превышает  $a/2$ , после чего испытывает насыщение, следуя далее за зависимостью  $E_g$  с  $T$ . Это реализуется при  $T > 230$  К. В нелинейную проводимость при этом включаются временные конфигурационные ансамбли, число блоков в которых постоянно растёт с температурой. Результаты этих исследований дают простое объяснение увеличению энергии активации электропроводности неоднородной среды с помощью реального физического механизма и полезны при описании прыжковой проводимости в неупорядоченных системах методами теории протекания. Анализ экспериментальных данных показал, что механизм ОДС электротермический, в котором полевая составляющая определяется нелинейной перколяционной проводимостью микрористаллических образцов.

ВТОРАЯ ГЛАВА посвящена изучению нелегированных аморфных плёнок. Основные усилия были сосредоточены на изучении группы аморфных полупроводников с тетраэдрическими связями — Ge, GaAs и CdGeAs<sub>2</sub>, для которых существуют хорошо изученные кристаллические аналоги. Все плёнки выращивались при распылении в атмосфере аргона на кристаллических мишенях.

Исследовались температурные зависимости  $\sigma$   $\alpha$ -GaAs и впервые показано, что водород эффективно взаимодействует с дефектами, не отжигаясь в нейтральной среде. Изучены ОДС и эффект переключения в  $\alpha$ -GaAs. Наиболее стабильные характеристики порогового переключения получены в режиме коротких импульсов ( $\tau = 0.5 + 5$  мкс). Две стадии электрической формовки обусловлены разрушением каналов с повышенной электропроводностью и отжигом дефектов.

Изучение  $\alpha$ -Ge способствовало созданию модели структуры некристаллических веществ и решению основной проблемы, связанной с поведением примесей и дефектов в материалах этого класса. При

исследовании влияния отжига на структуру и электронные свойства а-Ge установлено, что наблюдающиеся изменения в дифракционной картине и свойствах плёнок свидетельствуют о наличии в а-Ge структурных неоднородностей – кластеров с более упорядоченной структурой по сравнению с неупорядоченной межкластерной средой, возникающих под влиянием сил химической связи и отличной от абсолютно нулевой температуры и определяющих масштаб промежуточного порядка в некристаллических веществах. Возникающие в результате частичной самоорганизации вещества атомные группировки с плавным переходом от упорядоченного расположения атомов в ядре кластеров к беспорядку в их периферийных областях, являются реальными источниками дефектов, определяющих спектр ЭПР и контролирующих прыжковую проводимость. Из элементарной модели, представленной на рис.2, видно, что максимальная концентрация дефектов сконцентрирована в периферийных областях кластеров. То же самое, по-видимому, относится и к туннельным атомным состояниям [10]. Доля объёма, занимаемого кластерами, составляет 6–8 %, увеличиваясь к началу кристаллизации до 16–18 %. Средний размер кластеров составляет несколько десятков А; в соответствии с данными электронной микроскопии [11] размеры областей с упорядоченной структурой могут достигать в а-Ge 150–200 А. Имеется два основных типа кластеров. Первый представляет собой двумерные или квазидвумерные образования, упаковка атомов в которых соответствует кристаллической структуре германия. Кластеры второго типа являются элементарными структурными образованиями с гексагональной решёткой. Изложенные результаты не противоречат известным механизмам образования кластеров в аморфных веществах [12].

Результаты исследования структуры согласуются с данными ЭПР. Сигнал ЭПР с  $g=2.019 \pm 0.005$  и  $\Delta H = 37 \pm 2$  Э наблюдается в интервале температур отжига, в котором су-

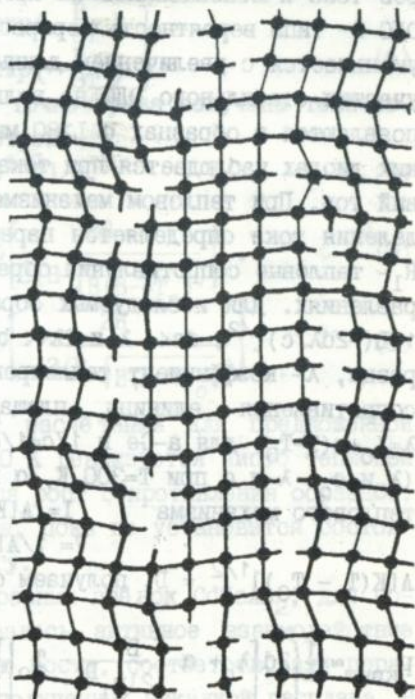


Рис.2. Модель кластера

существуют кластеры гексагонального типа. Другой сигнал с  $g=2.003 \pm 0.005$  и  $\Delta H=12 \pm 2$  Э, интенсивность которого достигает максимума к началу кристаллизации а-Ge, связан с существованием кластеров (или кристаллитов) с упаковкой атомов, свойственной обычной кристаллической структуре германия. После кристаллизации спиновая плотность центров с  $g=2.003$  пропорциональна поверхности зёрен:  $Z_s = \gamma \cdot 6/D$ , где  $\gamma$  – плотность поверхностных состояний. Периферийные области кластеров больших и средних размеров, дающих основной вклад в когерентное рассеяние рентгеновского излучения, – основные источники центров ЭПР. Локализованные состояния, связанные с оди-ночными оборванными связями и с малыми кластерами, которые прак-тически не участвуют в когерентном рассеянии рентгеновского излу-чения, являясь фактически составной частью неупорядоченной меж-кластерной среды, дают основной вклад в прыжковую проводимость. Плотность этих состояний, представляющих лишь часть (не более 5–7 %) центров ЭПР, уменьшается от  $(1-2) \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  в исходных плёнках до  $(1.5-3) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  в хорошо отожжённых образцах.

Исследования ОДС в а-Ge проводились в режиме подавления шну-ров-тока и основывались на предположении о том, что в системе с ОДС S- типа вероятность перерастания поперечных флуктуаций в шнур уменьшается с увеличением длины диода. Показано, что протяжённые участки стабильного ОДС на вольт- амперных характеристиках (ВАХ) появляются в образцах с  $L \geq 80 \text{ мкм}$ . Переключение (с памятью) в та-ких диодах наблюдается при токах, превышающих в 20–40 раз поро-говый ток. При тепловом механизме устойчивости однородного распре-деления тока определяется параметром  $p = (R_t/R_1)^{1/2} < 10$ , где  $R_t$  и  $R_1$  – тепловые сопротивления образца в продольном и поперечном нап-равлениях. Для исследуемых образцов  $p = [2bd(\lambda + dc)/cL(2\lambda + bL)]^{1/2} \approx 1/L(-2d\lambda/c)^{1/2}$ ,  $dc \ll \lambda$  и  $2\lambda \ll bL$ ;  $d$  – толщина плёнки,  $L$  – длина об-разца,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности а-Ge,  $1/b$  и  $1/c$  – тепловые сопротивления единицы площади контакта и подложки. При  $\lambda = \lambda_0 + \alpha(T - T_0)$  для а-Ge и  $1/c = 1/c_0 + \beta(T - T_0)$  для ситалловой подложки ( $\lambda_0$  и  $c_0$  –  $\lambda$  и  $c$  при  $T=300 \text{ К}$ ,  $\alpha$  и  $\beta$  – постоянные), учитывая ВАХ для теплового механизма  $I = A[K(T - T_0)]^{1/2} \exp(-B/2T)$ ;  $V = 1/A[K(T - T_0)]^{1/2} \exp(B/2T)$  и обозначив  $A[K(T - T_0)]^{1/2} = D$ , получаем связь между  $L$  и  $I_{\text{шн}}$ :

$$R_{\text{крит}} \sim \frac{1}{L} \left\{ 2d \left[ \lambda_0 + \alpha \left[ \frac{B}{2 \ln \frac{D}{I_{\text{шн}}}} - T_0 \right] \right] \left[ \frac{1}{c_0} + \beta \left[ \frac{B}{2 \ln \frac{D}{I_{\text{шн}}}} - T_0 \right] \right] \right\}^{1/2} \quad (5)$$

Зависимость  $I_{\text{шн}}$  от  $L$  согласуется с расчётом.

ВАХ диодов до порога описываются в рамках модели токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ): линейная зависимость между током и напряжением ( $I \sim V$ ) при малых напряжениях переходит в квадратичную ( $I \sim V^2$ ), соответствующую уравнению для ВАХ в случае монополярной инжекции  $I \sim \eta \cdot \mu \cdot C_0 \cdot V^2 / L^2$ ;  $\mu$  — подвижность электронов,  $C_0$  — геометрическая ёмкость образца и  $\eta$  — часть инжектированного заряда, остающегося свободным. За квадратичным участком, обусловленным наличием локализованных состояний, связанных с дефектами в ближнем порядке а-Ge, следует участок резкого роста тока. Пороговое напряжение диодов  $V_t$  экспоненциально уменьшается с ростом температуры ( $V_t \sim \exp(\Delta E_1 / kT_0)$ ), и полученные результаты объяснены в рамках модели теплового пробоя при наличии ТОПЗ. Используя уравнение теплового баланса  $I^2 R = V^2 / R = K(T - T_0)$  ( $K$  — коэффициент рассеяния,  $T$  — температура и  $T_0$  — температура окружающей среды), связь между  $I$  и  $V$  на квадратичном участке ВАХ [13]  $I = A \cdot V^2 \cdot \exp(-B/T)$ ;  $A = N_c \cdot \mu C_0 / g N_t L^2$ ;  $B = \Delta E / k = (E_c - E_t) / k$  ( $N_c$  — эффективная плотность состояний в зоне проводимости;  $N_t$  — концентрация ловушек;  $g$ ,  $E_t$  — статистический вес и энергия ловушек), получаем ВАХ в параметрическом виде: 
$$\left. \begin{aligned} I &= A^{1/3} \cdot [K(T - T_0)]^{2/3} \cdot \exp\left(-\frac{B}{3T}\right) \\ V &= A^{-1/3} \cdot [K(T - T_0)]^{1/3} \cdot \exp\left(-\frac{B}{3T}\right) \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Из условия  $R_d = dV/dI = dV/dT = 0$  в точке срыва получены температурные зависимости пороговых параметров:

$$T_t = \{B - [B(B - 4T_0)]^{1/2}\} / 2, \quad (7)$$

$$V_t = A^{-1/3} \cdot \left[ K \left( \frac{B - \sqrt{B(B - 4T_0)}}{2} - T_0 \right) \right]^{1/3} \cdot \exp \left[ \frac{2B}{3(B - \sqrt{B(B - 4T_0)})} \right], \quad (8)$$

$$I_t = A^{1/3} \cdot \left[ K \left( \frac{B - \sqrt{B(B - 4T_0)}}{2} - T_0 \right) \right]^{2/3} \cdot \exp \left[ -\frac{2B}{3(B - \sqrt{B(B - 4T_0)})} \right]. \quad (9)$$

Данные эксперимента согласуются с расчётными для предложенной модели; при больших токах и  $T_0 > 350$  К реализуется чисто тепловой механизм ОДС. При  $I > 3I_t$  наблюдается рост сопротивления образцов, связанный с отжигом дефектов в а-Ge, пока не установится состояние, устойчивое к дальнейшему отжигу.

Физические параметры стеклообразных плёнок  $\text{CdGeAs}_2$ , для получения которых впервые использовалось активное взаимодействие газоразрядной плазмы с поверхностью роста, соответствовали параметрам монокристаллических стёкол  $\text{CdGeAs}_2$ , полученных закалкой расплава. В

области собственной проводимости ( $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-\Delta E/kT)$ ) наблюдаются два значения энергии активации ( $\Delta E_1 = E_{T1}/2 = 0.6 \pm 0.02$  эВ при  $T > 350$  К и  $\Delta E_2 = E_{T2}/2 = 0.36 \pm 0.02$  эВ в интервале  $350 \text{ К} > T > 200 \text{ К}$ ), соответствующие двум состояниям а- CdGeAs<sub>2</sub>. Им отвечают два значения оптической ширины запрещенной зоны:  $E_{goI} = 1.16 \pm 0.03$  эВ и  $E_{goII} = 0.74 \pm 0.03$  эВ, удовлетворяющие соотношениям:

$$\alpha_1 x = \alpha - \alpha_2(1 - x) = x \cdot B_1 \cdot (\hbar\omega - E_{goI})^2 / \hbar\omega, \quad (10)$$

где  $x B_1 \approx 5.5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1}$ ;

$$\alpha_2(1 - x) = (1 - x) \cdot B_2 \cdot (\hbar\omega - E_{goII})^2 / \hbar\omega, \quad (11)$$

где  $(1-x) \cdot B_2 = 2.7 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1} \cdot \text{эВ}^{-1}$ ;  $B = 4\pi \cdot \sigma_{\min} / n_0 c \delta E$ ,  $\sigma_{\min}$  - минимальная металлическая проводимость,  $n_0$  - показатель преломления,  $\delta E$  - ширина зоны и  $c$  - скорость света;

$$\alpha(\omega) = \alpha_1(\omega) \cdot x + \alpha_2(\omega) \cdot (1 - x), \quad (12)$$

где индексы 1 и 2 относятся к соответствующим состояниям. Показано, что объем вещества в состоянии с  $E_{goII} = 0.74$  эВ составляет  $\sim 5\%$  ( $1-x \approx 0.05$ ) от полного объема образцов.

Впервые показано, что в а- CdGeAs<sub>2</sub> при  $T < 200$  К реализуется прыжковый механизм электропроводности с переменной длиной прыжка. При обработке результатов измерений в сильных электрических полях установлено, что они плохо согласуются с известными теоретическими моделями, и наблюдающаяся связь между напряженностью электрического поля  $F$  и током через образец  $I$  описывается экспонентой

$$I \sim \exp \left\{ c_1 \left( \frac{F}{F_1} \right)^m \right\}, \quad (13)$$

где  $m = 0.2$ . В соответствии с оценками  $a \approx 2.5-3$  А и  $N(E_F) \approx (1.2-2) \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3} \cdot \text{эВ}^{-1}$ .

В ТРЕТЬЕЙ ГЛАВЕ рассмотрены трудности легирования аморфных полупроводников и нетрадиционный для кристаллов метод управления прыжковой проводимостью. В этом случае примеси, используемые для образования в щели по подвижности зоны локализованных состояний, не обязательно должны быть мелкими. Рассмотрено поведение примесей с низкой (Ni, Co, Fe, Pt) и высокой (Cu, Ag, Te) химической активностью по отношению к компонентам CdGeAs<sub>2</sub>, а также Cd, Ge, As с целью изучения влияния отклонения от стехиометрии а- CdGeAs<sub>2</sub> на свойства плёнок. Продемонстрировано, что введением  $\sim 1\%$  Ni, Co, Fe, Pt можно повысить  $\sigma$  на 6 порядков. Основным механизмом проводимости образцов с малыми концентрациями этих примесей при низких температурах является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка (рис.3); с повышением температуры наблюдается переход к прыжковой проводимости электронов между ближайшими соседями с

постоянной энергией активации. Примесные центры возникают, в основном, при взаимодействии атомов примесей с дефектами структуры, а электрические свойства легированных плёнок определяются отдельными центрами, образующимися в неупорядоченной межкластерной среде. Эффективность их образования, как показали исследования влияния температуры, при которой осуществляется легирование плёнок и последующего отжига, определяется концентрацией собственных дефектов и подвижностью примесных атомов. Концентрация электрически активных центров при высоких температурах подложек может не зависеть от концентрации примеси и определяться концентрацией остаточных дефектов.

Установлено, что атомы Ni образуют в аморфном  $\text{CdGeAs}_2$  примесные состояния вблизи потолка валентной зоны с энергией ионизации  $E_0 = 0.033 \pm 0.040$  эВ; радиус состояния, оцененный с использованием приближения эффективной массы  $a = \hbar / (2m^* E_0)^{1/2}$ , составляет  $10 \pm 11$  А. ВАХ плёнок, содержащих 0.5 % Ni (рис. 4), в интервале температур  $4.2 \pm 12$  К имеют вид, характерный для примесного пробоя в его классическом проявлении: при достижении критической напряжённости электрического поля происходит резкий (на 3-4 порядка) рост тока, обусловленный ионизацией примесных состояний при практически неизменном напряжении на образце. В допороговой области ВАХ образцов описываются в рамках теории эффекта Френкеля-Пула, в соответствии с которой ток через образец

$$I = A(T) \cdot e \cdot \mu \cdot m \cdot kT \cdot \beta^{-1} \exp(E/mkT) \cdot \exp(\beta F^{1/2}/mkT) \cdot F^{1/2};$$
  

$$\beta = (e^3 / T \chi \chi_0)^{1/2}$$
 — коэффициент Френкеля-Пула,  $1 \leq m \leq 2$ . При  $T \geq 16$  К ударная ионизация и последующий лавинный пробой сопровождаются развитием ОДС электротермической природы.

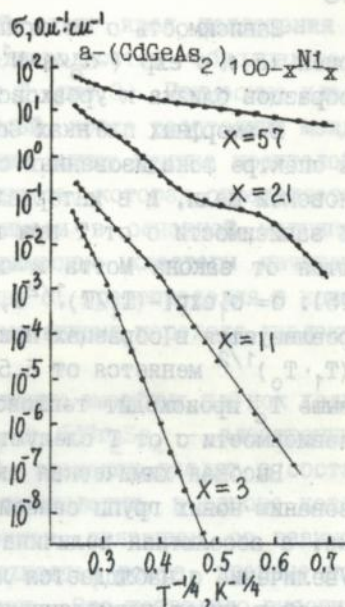


Рис. 3. Зависимости  $\sigma$  от  $T$

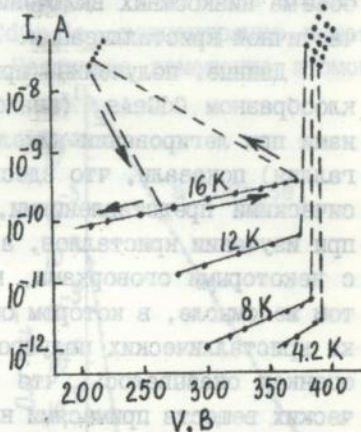


Рис. 4. Примесный пробой

Зависимость  $\sigma$  от концентрации примесей  $N$  согласуется с теорией [5]:  $\sigma \sim \exp(-\alpha_0/a \cdot N^{1/3})$ . Форма края оптического поглощения образцов близка к урбаховской.

В аморфных плёнках  $\text{CdGeAs}_2\langle\text{Fe}\rangle$  с увеличением концентрации Fe в спектре локализованных состояний наблюдается формирование кулоновской щели, и в интервале концентраций Fe от 2.85 до 9.55 вес. % зависимости  $\sigma$  от  $T$  при низких температурах существенно отличаются от закона Мотта и согласуются с теорией Шкловского-Эфроса [5]:  $\sigma = \sigma_1 \exp[-(T_1/T)^{1/2}]$ , где  $T_1 = \beta e^2 / k \chi \chi_0 a$ ,  $\beta$  — коэффициент. Это реализуется в образцах при  $T < T_0 = 25-32$  К. Ширина щели  $\Delta = 1/2 \cdot k(T_1 \cdot T_0)^{1/2}$  меняется от 6.5 до 17.5 мэВ. С увеличением температуры выше  $T_0$  происходит тепловое замытие кулоновской щели, после чего зависимости  $\sigma$  от  $T$  следуют закону Мотта.

Высокая химическая активность Cu, Ag и Te способствует образованию новых групп связей с изменением структуры ближнего порядка, а абсолютная величина  $\sigma$  мало чувствительна к их содержанию. Увеличение  $\sigma$  наблюдается лишь при больших концентрациях этих примесей и имеет перколяционный характер, обусловленный увеличением объёма низкоомных включений в высокоомной матрице стекла при его частичной кристаллизации.

Данные, полученные при изучении поведения Ni, Co, Fe, Pt в стеклообразном  $\text{CdGeAs}_2$  (аналогичные результаты были также получены нами при легировании никелем аморфных плёнок германия и арсенида галлия) показали, что здесь можно, в основном, пользоваться классическими представлениями, сложившимися в физике твёрдого тела при изучении кристаллов, а по отношению к этим элементам, пусть и с некоторыми оговорками, можно использовать термин "примесь" — в том же смысле, в котором он обычно используется для характеристики кристаллических полупроводников. Однако даже при самых грубых оценках оказывалось, что эффективность легирования некристаллических веществ примесями на 1-2 порядка ниже по сравнению с кристаллическими материалами.

Исследованиями структуры, оптического поглощения и электрических свойств плёнок было установлено, что основным фактором, лимитирующим электрическую активность Ni и других примесей, является химическое взаимодействие атомов примеси с компонентами основного вещества с образованием в матрице стекла включений новой аморфной фазы, что установлено рентгеноструктурными исследованиями. Первые свидетельства этому были получены при исследовании спектров оптического поглощения, в которых с увеличением концент-

рации добавок наблюдался существенный сдвиг края поглощения в длинноволновую область. Влияние неоднородностей обуславливает усложнение характера зависимостей  $\sigma$  от  $T$  (рис.3). Примесные кластеры при небольших концентрациях примесей, когда расстояния между отдельными включениями превышают среднюю длину прыжка носителей, не дают прямого вклада в электропроводность, которая определяется состояниями, создаваемыми атомами примеси в основной матрице. Однако с увеличением концентрации примесные кластеры начинают давать непосредственный вклад в величину  $\sigma$ , предопределяя в конечном итоге реализацию перколяционного механизма перехода диэлектрик - металл.

ЧЕТВЕРТАЯ ГЛАВА посвящена исследованию аморфных плёнок халькогенидных хромовых шпинелей  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  и  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  - электронных аналогов легированных плёнок. В них d-элементы входят в состав стехиометричных соединений. С помощью технологии, в основе которой лежит активное использование эффектов, связанных со взаимодействием газоразрядной плазмы с поверхностью роста, впервые получены плёнки в стеклообразном состоянии. Это позволило выяснить влияние концентрации разновалентных ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  на прыжковую проводимость. В нелегированном  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  концентрация ионов  $\text{Cr}^{4+}$  определяется дефектами решётки. Частичное замещение атомов Cd атомами Ag делает процесс возникновения ионов  $\text{Cr}^{4+}$  контролируемым. При полной замене Cd на Cu (в  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ ) ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  присутствуют в сопоставимых количествах.

Плёнки  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$  в аморфном состоянии имели дырочную проводимость и  $\rho = (4-7) \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}$  (300 К). При  $T < 250 \text{ К}$  зависимость  $\sigma$  от  $T$  подчиняется закону Мотта. Изменения структуры и электропроводности плёнок при  $T \approx 470 \text{ К}$  связываются с переходом аморфное состояние - стекло. Зависимость  $\sigma$  от  $T$  в стеклообразном состоянии приведена на рис.5. После кристаллизации в интервале 780-800 К электропроводность образцов значительно возрастает, но прыжковый характер проводимости сохраняется, и действие закона Мотта в широ-

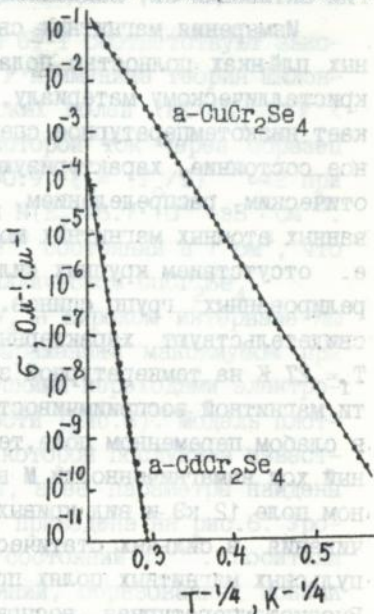


Рис.5. Зависимости  $\sigma$  от  $T$

ком температурном интервале остаётся в силе.

Плёнки  $\text{Cd}_{0.94}\text{Ag}_{0.06}\text{Cr}_2\text{Se}_4$  толщиной до 60 мкм имели характерный для халькогенидных стёкол дырочный тип проводимости и  $\rho \approx 10^7$  Ом·см (300 К), что соответствовало параметрам нелегированных слоёв в стеклообразном состоянии. Однако при  $T=80\text{--}100$  К за счёт увеличения количества центров  $\text{Cr}^{4+}$  их удельное сопротивление было на полтора-два порядка меньше. Во всём исследуемом температурном интервале наблюдается единственный вид зависимости  $\sigma$  от  $T$  ( $\sigma \sim \exp[-(T_0/T)^{1/4}]$ ), а ВАХ образцов описываются в рамках моделей ТОПЗ и имеют вид, свойственный материалам с экспоненциальной зависимостью плотности состояний от энергии [13]:  $J \sim v^{1+1}$ , где  $l=T_t/T$ .

Хаотическое расположение центров  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$ , создающих дальнедействующий электростатический потенциал, приводит к экспоненциальной зависимости плотности состояний от энергии и, соответственно, к урбаховской форме края оптического поглощения (рис.6). Из-за более высокой плотности состояний в плёнках, легированных Ag, параметр  $\Gamma$  в зависимости  $\alpha = \alpha_0 \exp(\Gamma \cdot \hbar\omega)$  меньше по сравнению с нелегированными образцами. При  $\hbar\omega > 2$  эВ спектры поглощения плёнок совпадают и описываются зависимостью вида  $\alpha \sim (\hbar\omega - E_0)^2/\hbar\omega$ , где  $E_0 = 1.45 \pm 0.02$  эВ и соответствует удвоенному значению энергии активации  $\Delta E$ , найденному из высокотемпературных измерений  $\sigma$ .

Измерения магнитных свойств образцов показали, что в аморфных плёнках полностью подавляется ферромагнитная фаза, присущая кристаллическому материалу, и возникает низкотемпературное сперомагнитное состояние, характеризующееся хаотическим распределением локализованных атомных магнитных моментов, т. е. отсутствием крупных сильно скоррелированных групп спинов. Об этом свидетельствуют характерный пик при  $T_f = 27$  К на температурной зависимости магнитной восприимчивости, снятой в слабом переменном поле, температурный ход намагничённости  $M$  в постоянном поле 12 кЭ и вид кривых намагничивания в сильных статических и импульсных магнитных полях при  $T < T_f$ . Высокотемпературная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса  $H/M =$

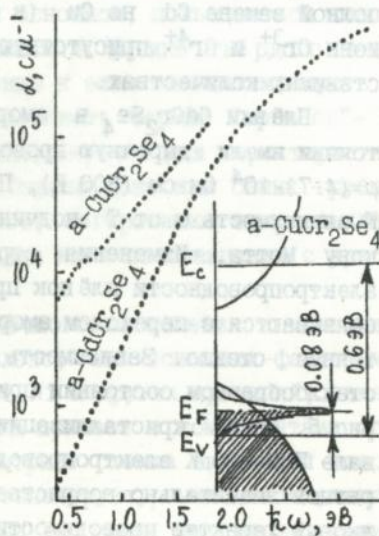


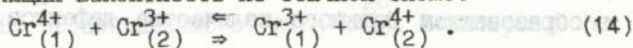
Рис.6. Спектры поглощения

$C/(T-\theta)$ , где  $C=4.47$  град·см<sup>3</sup>/моль и  $\theta=-42$  К. Соответствующие эффективные моменты в стеклообразной и кристаллической фазах равны  $5.98 \mu_B$  и  $5.86 \mu_B$  на молекулу, т.е. практически совпадают. Следовательно, внутриатомные корреляции d-электронов, а также ближайшее окружение ионов хрома, определяющие их магнитное состояние, при аморфизации меняются мало. Восстановление ферромагнетизма наблюдается при восстановлении дальнего порядка в процессе перехода аморфное состояние - кристалл.

Химическую формулу  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  можно представить в виде  $\text{Cu}^+[\text{Cr}^{3+}\text{Cr}^{4+}] \text{Se}_4^{2-}$ . Наличие ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$  в сопоставимых количествах существенно увеличивает прыжковую проводимость по сравнению с плёнками  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ . При сохранении дырочной проводимости их удельное сопротивление (300 К) на 6 порядков меньше  $\rho$  плёнок  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4\langle\text{Ag}\rangle$ , что является хорошим подтверждением предположения о роли ионов  $\text{Cr}^{4+}$  в переносе заряда. При  $T > 550$  К изменения структуры и электропроводности обусловлены образованием вакансий Se и последующей частичной диссоциацией соединения. Максимальное значение энергии активации  $\Delta E$  составляет 0.08 эВ. После кристаллизации  $\sigma = 30 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при 300 К, а зависимость  $\sigma$  от  $T$  описывается соотношением  $\sigma = a + b \cdot T^{1/2}$ , свидетельствуя о близости к переходу диэлектрик - металл.

В интервале 4.2-300 К зависимости  $\sigma$  от  $T$  соответствуют закону Мотта; при анализе зависимостей  $\sigma$  от  $F$  применима теория Шкловского [14] для промежуточных электрических полей ( $kT/eL_0 < F < kT/ea$ ,  $L_0 = a \cdot \xi_0^{1+\nu}$ ), в соответствии с которой ток через образец  $I \sim \exp(C(eFa/kT)^{1/1+\nu} \cdot (T_0/T)^{1/4})$ , где  $\nu \approx 0.9$ ,  $\xi_0 = (T_0/T)^{1/4} \approx 42$  при  $T=4.2$  К. Найдено, что для  $C=1$   $a \approx 1.2$  А и  $N(E_F) \approx 8.7 \cdot 10^{21}$  эВ<sup>-1</sup>см<sup>-3</sup>. При ширине зоны  $\delta E = 0.1$  эВ имеем  $8.7 \cdot 10^{20}$  состояний в 1 см<sup>3</sup>, что совпадает с концентрацией дырок в кристаллическом  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ .

Зависимость  $\alpha$  от  $\hbar\omega$  для  $a\text{-CuCr}_2\text{Se}_4$  в широком интервале  $\hbar\omega$  имеет урбаховскую форму с отчетливо выраженным максимумом при  $\hbar\omega=0.57$  эВ, который связывается с оптическими переходами электронов из зоны d-состояний в зону проводимости (рис.6). Модель плотности состояний, основой для построения которой послужила известная для кристалла модель Лотгеринга [15], а её параметры найдены из электрических и оптических измерений, приведена на рис.6. Уровень Ферми отделяет состояния  $\text{Cr}^{3+}$  от состояний  $\text{Cr}^{4+}$ . Носители заряда движутся по узкой зоне d-состояний, образованных ионами  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$ , изменяющих валентность по обычной схеме:



При наличии внешнего напряжения возникает направленный поток электронов от ионов  $\text{Cr}^{3+}$  к ионам  $\text{Cr}^{4+}$ . Радиус локализации мал, а  $\approx 1.2$  Å, однако средняя длина прыжка электронов между локализованными состояниями ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{4+}$   $l(T) = a \cdot \xi(T) = a \cdot (T_0/T)^{1/4}$  может достигать 50 Å при  $T = 4.2$  К.

ПЯТАЯ ГЛАВА посвящена изучению плёнок ВТОП, также являющихся электронными аналогами легированных аморфных слоёв.

При исследовании структуры аморфных плёнок  $\text{YBaCuO}$  показано, что их дифракционные картины нельзя описать с помощью каких бы то ни было разновидностей модели неупорядоченной случайной сетки; они связаны с участием в рассеянии фрагментов кристаллоподобных базисных плоскостей (001) кластеров, формирующихся в неупорядоченной среде. Используя правило аддитивности коэффициентов поглощения  $\alpha(\omega) = \alpha_1(\omega) \cdot x + \alpha_2(\omega) \cdot (1 - x)$ , где  $x$  — концентрация основной стеклообразной фазы  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , а индексы 1,2 относятся соответственно к фазам  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  и  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ , и учитывая, что спектральные зависимости  $\alpha = \alpha(\omega)$  описываются соотношениями  $\alpha(\hbar\omega) \sim (\hbar\omega - E_{01,02})^2/\hbar\omega$ , где  $E_{01} = 0.5 \pm 0.01$  эВ и  $E_{02} = 1.52 \pm 0.02$  эВ, установлено соответствие фазового состава плёнок фазовому составу мишеней и совпадение с данными рентгеновского анализа. Это совпадение обусловлено тем, что межкластерная среда не отличается принципиально от кластеров и различия между ними носят не качественный, а масштабный характер.

Зависимости  $\sigma = \sigma(T)$  при  $F < 5 \cdot 10^4$  В/см соответствуют закону Мотта с аномально высокими значениями  $T_0 = (1-6) \cdot 10^3$  К. ВАХ описываются в рамках моделей ТОПЗ: при  $F < 10^5$  В/см  $I \sim V^2$  и  $I \sim V^{l+1}$  при  $F > 10^5$  В/см, где  $l \approx 7$  при  $T = 80-90$  К. Температурная зависимость показателя степени согласуется с теорией:  $l = T_t/T$ , где  $T_t \approx 550$  К. Электрическая прочность плёнок превышает  $3 \cdot 10^6$  В/см. По своим электрическим свойствам эти плёнки близки к аморфным слоям  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  и  $\text{Odcr}_2\text{Se}_4$ , в которых основную роль в проводимости играют 3d-состояния хрома. В плёнках ВТОП ту же роль играют 3d-состояния Cu.

На примере плёнок  $\text{BiSrCaCuO}$  показано, что кристаллическое поле подложки и напряжения на границе раздела играют роль внешних воздействий на процесс организации кластерной структуры, оказывая влияние на электронный спектр и результат перехода аморфное состояние — кристалл, в том числе и на формирование текстуры. С увеличением толщины рост аморфных плёнок приближается к процессу спонтанной самоорганизации с хаотическим расположением кластеров и образованием большого количества дефектов. Для материалов со

сложной структурой и тенденцией к многовариантности структурных превращений на пути последовательного приближения к кристаллу, к которым относятся  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  (2223) и  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$  (2212), характерны немонотонные изменения структуры и свойств с изменением параметров технологии. Например, удельное сопротивление плёнок 2223  $\rho_a$  при 300 К меняется от  $2 \cdot 10^5$  до  $4 \cdot 10^8$  Ом·см с изменением температуры подложки  $T_s$  от 20 до  $400^\circ\text{C}$  (максимум при  $T_s = 350^\circ\text{C}$ ). Параметр  $T_0 = 16/(\text{kN}(\text{E}_F)\text{a}^3)$  от  $3 \cdot 10^9$  до  $1 \cdot 10^{10}$  К; оптическая щель  $E_{go}^a$ , определённая в соответствии с зависимостью  $\alpha \sim (\hbar\omega - E_{go}^a)^2/\hbar\omega$ , от 1.6 до 2.1 эВ. При  $\hbar\omega < 1.5$  эВ выявляются участки, близкие по форме к урбаховской ( $\alpha \sim \exp(\Gamma\hbar\omega)$ ). Наблюдается степенная зависимость  $\rho_0 \sim T_0^n$ , однако показатель степени  $n = -12$  существенно отличается от значений, предсказываемых теорией [5]. Свойственная аморфным полупроводникам [1] экспоненциальная связь между удельным сопротивлением  $\rho$  и оптической шириной запрещённой зоны  $E_{go}^a$  [ $\rho \sim \exp(E_{go}^a/c)$ ] сохраняется. Уровень Ферми фиксирован состояниями  $\text{Cu}^{1+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  и смещён в сторону валентной зоны. Для плёнок 2212 при сохранении основных зависимостей параметров от  $T_s$  на кривых  $\alpha \sim \exp(\Gamma\hbar\omega)$  наблюдается максимум в интервале  $\hbar\omega = 1.4 \pm 1.8$  эВ, природа которого связывается с оптическими переходами из зоны локализованных состояний Cu в зону проводимости.

Высокотемпературный ( $T_a = 850\text{--}865^\circ\text{C}$ ) отжиг снижает сопротивление образцов на 8–11 порядков (при  $T = 120$  К – на 15–18 порядков), превращая диэлектрические стеклообразные плёнки в сверхпроводящие кристаллические с хорошо развитой текстурой и положительным температурным коэффициентом сопротивления  $\beta = \rho^{-1}(\partial\rho/\partial T) > 0$ . Свойственный исходным плёнкам характер зависимости  $\rho$  от  $T_s$  сохраняется. Сверхпроводящая фаза 2223, соответствующая составу мишени, формируется в плёнках, выращенных в узком интервале температур подложки – от  $250$  до  $300^\circ\text{C}$ . На их температурных зависимостях сопротивления имеется одноступенчатый переход в сверхпроводящее состояние с  $T_c \approx 110$  К и нулевым сопротивлением при 108 К. Наиболее значительные изменения  $\alpha$  при кристаллизации плёнок происходят в длинноволновой ( $\hbar\omega < 1.3$  эВ) области спектра, где выявляется участок, обусловленный поглощением свободными носителями заряда (рис. 7). Минимум в зависимости  $\alpha = \alpha(\hbar\omega)$  расположен при  $\hbar\omega = 1.25$  эВ для плёнок 2223 и при  $\hbar\omega = 1.15$  эВ – для 2212. Для плёнок состава 2223 обработка коротковолновой части спектра с использованием соотношения между  $\alpha$  и  $\hbar\omega$  для прямых переходов  $\alpha \sim (\hbar\omega - E_{go}^c)^{1/2}/\hbar\omega$  даёт значение  $E_{go}^c = 3.275 \pm 0.025$  эВ, независимо от вида  $R(T)$ . В интервале  $\hbar\omega$ ,

где  $\alpha$  обусловлен поглощением свободными носителями заряда,  $\alpha \sim C_m \cdot \lambda_o^2 / \mu_p^2$  ( $\lambda_o$  — длина волны и  $\mu_p$  — дрейфовая подвижность), а положение уровня Ферми  $E_F$  связано с концентрацией дырок  $p$  выражением  $E_V - E_F = (\hbar^2 / 2m_p^*) \cdot (3/8\pi)^{2/3} \cdot p^{2/3}$ ,

$$\alpha \sim C_m \cdot (E_V - E_F)^{3/2} \cdot \left( \frac{2^{3/2}}{\hbar^3} \right) \cdot \left( \frac{3}{8\pi} \right) \cdot \lambda_o^2 \frac{1}{m_p^{*1/2} \mu_p} \quad (15)$$

Значение  $E_V - E_F$  определялось по положению минимума в спектрах поглощения. Показано, что поведение  $C_m$  с  $T_g$  соответствует данным рентгеноструктурных исследований и хорошо коррелирует с изменением  $p$  как для плёнок 2223, так и для 2212.

С началом роста кристаллических плёнок при  $T_g > 400^\circ$  С зависимости  $p$  от  $T$  имеют вид, свойственный гранулированным системам:  $p = p_1 \exp[(T_1/T)^{1/2}]$ . Изучено влияние концентрации металлической фазы  $C_m$  на электропроводность плёнок. Установлено, что для плёнок 2223 зависимость  $T_c$  от  $\sigma$  раздваивается, образуя две ветви, одна из которых соответствует фазе 2223 ( $T_c \sim 110$  К) и другая — фазе 2212 ( $T_c \sim 80$  К), рис.8; сами изменения  $\sigma$  обусловлены изменением объёма металлической фазы, а механизм перехода диэлектрик — металл имеет перколяционный характер. Изменение знака  $\beta$  происходит при  $p \sim 10$  мОм·см, что согласуется с оценками Мотта величины минимальной металлической проводимости в неупорядоченных системах [1].

На диэлектрической стороне перехода, где справедливы зависимости вида  $\sigma = a_1 + b_1 \cdot T^n$  (в непосредственной близости от перехода  $\sigma = a + b \cdot T^{1/2}$ ,  $\sigma = a + b \cdot T^{1/3}$ ), а  $\rho = 1/(a_1 + b_1 T^n)$ ,  $\beta = \rho^{-1} \cdot (\partial \rho / \partial T) = -b_1 \rho / (n T^{1-n})$ . С учётом граничного условия  $\beta = 0$  при  $\rho = \rho_0$  получаем:

$$\beta = \rho^{-1} \cdot (\partial \rho / \partial T) = -b_1 \cdot (\rho - \rho_0) / (n \cdot T^{1-n}) \quad (16)$$

Это согласуется с экспериментом при  $\rho_0 \sim 1 \cdot 10^{-2}$  Ом·см (рис.9). Рассматривая туннелирование электронов между металлическими гранулами кубической формы со стороной  $D$ , когда  $\sigma \sim \exp(-d/d_0)$  ( $d$  — среднее расстояние между гранулами), а  $C_m = D^3 / (d+D)^3$ , показано, что связь  $\rho$  с  $C_m$  описывается зависимостью

$$\rho = \rho_0 \cdot \exp \left[ D/d_0 \cdot (C_m^{-1/3} - 1) \right] \quad (17)$$

При  $d=0$  в формуле (17)  $\rho = \rho_0 = 4.5 \cdot 10^{-4}$  Ом·см. В металлической области, где сопротивление образцов в нормальном состоянии  $R = a + b \cdot T$ ,

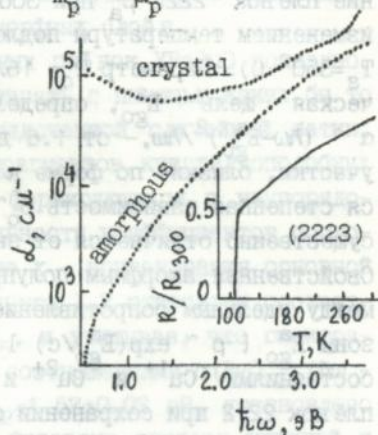


Рис.7. Спектры поглощения

$\beta = \rho^{-1} \cdot (\partial \rho / \partial T) = b / \rho$ , зависимость  $\sigma$  от  $C_m$  согласуется с теорией протекания:  $\sigma(C_m) = \sigma_m \cdot (C_m - C_m^{\text{crit}})^t$ , (18) где  $C_m^{\text{crit}} = 0.20 \pm 0.01$ ,  $t \approx 1$  и  $\sigma_m = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \approx \sigma_0 = 1/\rho_0 = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ; здесь  $\rho_0$  соответствует значению  $\rho_0$  в формуле (17).

В ШЕСТОЙ ГЛАВЕ приведены примеры целенаправленного управления кластерной структурой и свойствами плёнок и обсуждаются основные модели этих процессов. Предполагается, что основу современной технологии получения легированных некристаллических веществ могут составить три типа рассмотренных эффектов.

Показано, что при введении примесей с очень малыми коэффициентами диффузии (Mo, W) в стеклообразный  $\text{CdGeAs}_2$  можно подавить кластерное многообразие в аморфных сплавах и перевести плёнки в состояние с единственным типом кластеров задолго до возникновения металлической проводимости. Плотность при этом переходе увеличивается в 1.5 раза, что точно соответствует изменению среднего координационного числа от 4 до 6, тем самым подтверждая отсутствие неоднородностей по составу. В спектрах оптического поглощения наблюдаются протяжённые участки с урбаховской формой края поглощения и выявляются колебания  $\alpha$  в зависимости  $\alpha$  от  $\hbar\omega$ , обусловленные интерференционными эффектами и обычно свойственные оптически однородным образцам [1]. В то же время при больших  $x$  в кластерах из-за меньшей степени беспорядка в расположении атомов металлическая проводимость реализуется раньше, чем в неупорядоченной межкластерной среде, характеризующейся значительной амплитудой случайного потенциала. В результате переход диэлектрик-металл имеет перколяционный характер.

На примере аморфных сплавов  $(\text{CdGeAs}_2)_{100-x}\text{Mn}_x$  продемонстрирована возможность существования веществ, не имеющих кластеров и, соответственно, промежуточного порядка в расположении атомов. В интервале  $72 \leq x \leq 76$  интегральная интенсивность когерентного рассеяния рентгеновского излучения

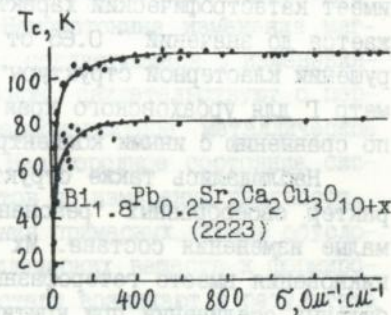


Рис. 8. Зависимость  $T_c$  от  $\sigma$

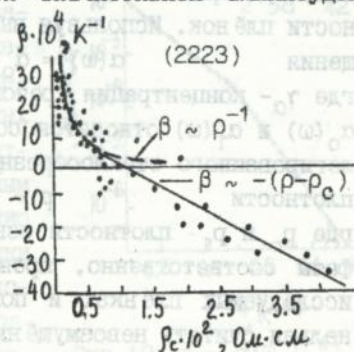


Рис. 9. Связь  $\beta$  с  $\rho$ .

$\Gamma_{\text{coh}}$  в 70-80 раз меньше по сравнению с соответствующим значением для нелегированных плёнок. Разрушение кластерной структуры здесь имеет катастрофический характер. Плотность образцов при этом снижается до значений  $\sim 0.65$  от плотности исходных плёнок; при разрушении кластерной структуры почти на порядок уменьшается и параметр  $\Gamma$  для урбаховского края оптического поглощения  $\alpha \sim \exp(\Gamma\omega)$  по сравнению с иными концентрационными интервалами.

Наблюдались также структурные фазовые переходы, имеющие характер своеобразных "резонансов" - заметных реакций системы на малые изменения состава. Их природа связана с возможностью возникновения вместо гетерофазных структур равновесных или метастабильных соединений при критических соотношениях между концентрациями компонентов вещества. Наиболее яркие их проявления обнаружены в аморфных плёнках  $(\text{CdGeAs}_2)_{100-x}\text{Fe}_x$ . В областях концентраций  $\text{Fe } 8 < x < 17$  (1.4-3.2 вес. % Fe) и  $39 < x < 42$  (9.6-10.8 вес. % Fe) значительные изменения всех параметров образцов, стимулированные небольшими изменениями концентрации Fe, обусловлены коренными изменениями характера межатомных взаимодействий. Существенные изменения формы линии  $\text{FeK}_{\beta 1}$  в рентгеновских эмиссионных спектрах, её значительные энергетические сдвиги, гигантские изменения плотности (в 1.5-2 раза) и электропроводности (на 3-5 порядков при  $T=300$  K) свидетельствуют о формировании новых структурных состояний вещества при отмеченных концентрациях Fe. В области первого структурного резонанса плотность плёнок увеличивается в 1.8-1.95 раза по сравнению с соседними точками, что соответствует изменению среднего координационного числа от 4 до  $\sim 8$ . Во втором случае однородное по составу состояние вещества не реализуется. Данные о кинетике образования "резонансных" состояний удалось получить при исследовании спектров оптического поглощения и плотности плёнок. Используя выражения для полного коэффициента поглощения  $\alpha(\omega) = \alpha_0(\omega) \cdot (1 - \gamma_\alpha) + \alpha_1(\omega) \cdot \gamma_\alpha$ , (19) где  $\gamma_\alpha$  - концентрация "резонансной" фазы, а коэффициенты поглощения  $\alpha_0(\omega)$  и  $\alpha_1(\omega)$  относятся соответственно к основному состоянию нелегированного стеклообразного  $\text{CdGeAs}_2$  и к новой аморфной фазе, и плотности 
$$p = p_0(1 - \gamma_p) + p_1 \cdot \gamma_p$$
, (20) где  $p_0$  и  $p_1$  - плотности основной аморфной матрицы и "резонансной" фазы соответственно, проведены оценки концентрации последней в исследуемых плёнках и показано, что основную аморфную матрицу нельзя считать невозмущённой уже при самых малых ( $< 1$  %) концентрациях примеси.

При  $x > 80$  плёнки переходят в ферромагнитное состояние, в индуцировании которого важную роль играет косвенный обмен через свободные носители заряда, обеспечивающий относительно дальнедействующий характер магнитных связей. Немонотонные изменения магнитных параметров в интервале  $x=77-80$ , согласующиеся с изменениями электропроводности и плотности плёнок, свидетельствуют о перколяционном механизме перехода в ферромагнитное металлическое состояние с порогом протекания  $x \approx 77$ . Неоднородное состояние системы подтверждается анализом результатов по измерению плотности.

Неоднородный характер распределения примесных атомов обусловлен врождённой склонностью некристаллических веществ к формированию кластерной структуры. Новые кластеры возникают в результате переходов: кластеры основного типа  $\Rightarrow$  неравновесные кластеры  $\Rightarrow$  примесные кластеры. Их состав и структура определяются ближайшим в данном интервале концентраций примеси структурным резонансом. В области малых концентраций, где наблюдаются существенное уменьшение интенсивности когерентного рассеяния  $I_{coh}$  и плотности плёнок  $\rho_x$ , электропроводность образцов контролируется примесными центрами, образующимися в матрице, а эффективность легирования остаётся низкой. В области средних концентраций примеси, когда расстояния между примесными кластерами меньше средней длины прыжка, формируется параллельный канал для прыжковой проводимости, обусловленный туннелированием электронов между центрами, принадлежащими различным примесным кластерам. При отсутствии заметного перекрытия по энергии для локализованных состояний, принадлежащих двум группам центров (это связано с разными энергиями центров, имеющих различное ближайшее окружение), система проявляет свою неоднородность, демонстрируя на зависимостях  $\sigma$  от  $T$  два моттовских участка  $\ln \sigma \sim T^{-1/4}$  с различным наклоном (рис.10).

Однако, если примесные центры, образующиеся в основной матрице, способны перестроить своё ближайшее окружение, сделав его подобным имеющемуся в примесных кластерах (около каждого примесного центра формируется малый кластер с повышенным координационным числом; это достаточно близко к понятию "больших электрически активных центров", известному для халькогенидных стёкол [161]), то возникает возможность образования единой системы при-

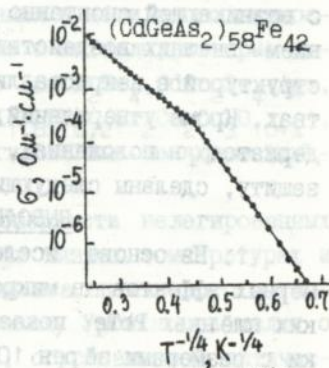


Рис.10.  $\sigma = \sigma(T^{-1/4})$

местных состояний и, соответственно, единого канала для прыжковой проводимости. Из представленных результатов следует, что такая возможность появляется после значительного разупорядочения и разрыхления структуры, с появлением первого минимума в плотности  $\rho_x = \rho_x(x)$  (ему соответствует максимум в соотношении интегральных интенсивностей гало  $I^{II}/I^I$ , где  $I^I$  связана с когерентным рассеянием рентгеновского излучения кластерами основного типа, а  $I^{II}$  - с неравновесными кластерами), когда связи между атомами основного вещества значительно ослаблены (рис.11). Одновременно с уменьшением энергии ионизации примесных состояний их радиус локализации значительно увеличивается. В результате эффективность легирования резко возрастает, что проявляется в наличии излома на концентрационной зависимости прыжковой проводимости в координатах  $\ln \sigma - x^{-1/3}$ . Электрические свойства таких псевдооднородных образцов подобны свойствам однородных материалов (рис.12).

В ЗАКЛЮЧЕНИИ подведены итоги выполненной работы, относящейся к научному направлению "Природа неоднородностей и механизмы их влияния на поведение примесей и дефектов в неупорядоченных твердотельных системах". Наибольший интерес представляют результаты исследований взаимодействия примесей с возникающей спонтанно или под влиянием внешних воздействий кластерной структурой в некристаллических веществах. Кроме утверждений, которые содержатся в положениях, вынесенных на защиту, сделаны следующие

#### ВЫВОДЫ:

1. На основе исследований размерных эффектов в микрокристаллических плёнках RbTe показано, что плёнки с размерами зёрен  $10^{-7} < D < 10^{-6}$  см могут проявлять некоторые свойства, характерные для аморфных слоёв. Одна-

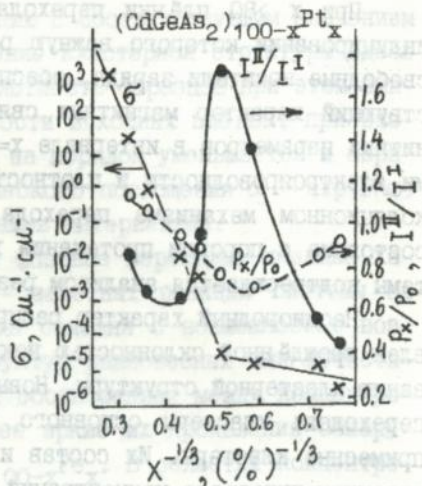


Рис.11. Параметры плёнок.

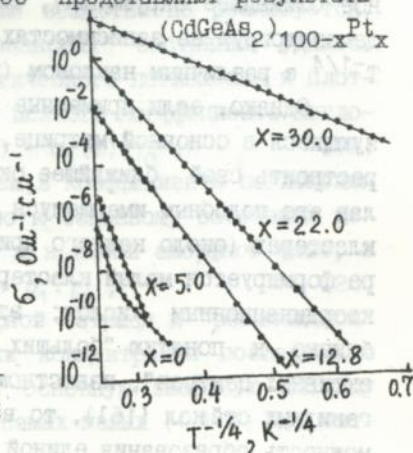


Рис.12.  $\sigma = \sigma(T^{-1/4})$ .

ко, из-за различий между зёрнами в микрокристаллических слоях и кластерами в аморфных плёнках и, особенно, из-за наличия в последних кластеров неравновесного типа, существенно облегчающих изменения локального порядка, эти два класса веществ с неупорядоченной структурой являются качественно различными.

2. Структура нелегированных аморфных и стеклообразных плёнок является неоднородной. Свойства некристаллических слоёв определяются возникающей в процессе их самоорганизации кластерной структурой, определяющей электронные, оптические и другие свойства образцов. Кластеры определяют масштаб промежуточного порядка, сами являются дефектами и служат реальными источниками локализованных состояний в некристаллических слоях. Наиболее дефектными в аморфных полупроводниках являются периферийные области кластеров, в первую очередь - неравновесных. Крупные кластеры, дающие основной вклад в когерентное рассеяние рентгеновского излучения, - главные источники центров ЭПР. Периферийные области кластеров малых размеров содержат центры, обеспечивающие прыжковую проводимость и являющиеся частью центров, ответственных за ЭПР. Неупорядоченная межкластерная среда по своей структуре и составу не отличается принципиально от кластеров. Основное их различие обусловлено разным масштабом упорядоченных областей. Равновесие между различными элементами структуры поддерживается благодаря возможности кластерных превращений в некристаллических веществах.

3. Состояние кластерной структуры плёнок, определяющее электронные, оптические и другие свойства, оказывает также прямое влияние и на электрическую активность примесей. Максимальную электрическую активность и универсальное поведение имеют d-металлы с не полностью заполненными 3d- (Ni, Co, Fe), 4d- (Mo), 5d- (W, Pt) оболочками, образующие локализованные состояния в щели по подвижности. Некристаллические вещества, содержащие d-металлы, которые дают разновалентные ионы в основной матрице ( $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4\langle\text{Ag}\rangle$ ,  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ ,  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ ), могут служить электронными аналогами легированных аморфных плёнок.

4. Основными механизмами электропроводности нелегированных плёнок являются прыжковая проводимость при низких температурах и зонная - при высоких. Зависимость коэффициента оптического поглощения  $\alpha$  от энергии кванта подчиняется правилу Урбаха при малых  $\alpha$  и соответствует классической зависимости, обусловленной оптическими переходами между делокализованными состояниями, при больших

а. Основным механизмом электропроводности некристаллических плёнок, содержащих d-металлы, независимо от состава и конкретной структуры, является прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка. Край оптического поглощения таких веществ имеет урбаховскую форму. Поведение всех исследованных некристаллических плёнок в сильных электрических полях можно описать с помощью известных для кристаллов механизмов. В зависимости от состава, структуры и условий эксперимента оно может быть связано с эффектом Френкеля-Пула, с полевой зависимостью прыжковой проводимости или же с токами, ограниченными пространственным зарядом. Для выбранных условий эксперимента в исследуемых неоднородных тонкоплёночных системах с неупорядоченной структурой реализуется электротермический механизм ОДО.

5. Устойчивость аморфного состояния вещества к введению примесей определяется точкой, в которой происходит превращение кластеров неравновесного типа в примесные. Максимальную растворимость примесей имеют периферийные области неравновесных кластеров. На стадии разупорядочения зарождающееся при взаимодействии примесных атомов с атомами исходного материала новое вещество в периферийных областях, подобно зонам Гинье-Престона в кристаллических твёрдых растворах, имеет структуру основной матрицы, и лишь при достижении критических концентраций происходит перестройка исходной структуры с образованием примесных кластеров, совокупность которых представляет собой примесную фазу и лимитирует электрическую активность примесей при малых концентрациях.

6. Взаимодействие примесей с исходной кластерной структурой стеклообразного  $\text{OdgGaAs}_2$  приводит к их неоднородному распределению в объёме образцов, низкой эффективности легирования при малых концентрациях примесей и к формированию двух каналов для прыжковой проводимости в области средних концентраций. Наличие неоднородностей по составу и структуре предопределяет перколяционный характер перехода диэлектрик - металл в этих материалах. Однако, для ряда примесей при разрыхлении структуры образцов возникает возможность формирования единой системы локализованных состояний при резком увеличении эффективности легирования.

7. Аморфное состояние веществ сложного состава, например,  $\text{BiSrCaCuO}$  (2212 и 2223), невозможно однозначно определить с помощью представлений о ближнем порядке (для них масштаб ближнего порядка существенно меньше параметра решётки). Возможность формирования атомных группировок различного типа в зависимости от усло-

вий роста и особенностей кластерной структуры плёнок приводит к неоднозначному результату перехода аморфное состояние - кристалл. Эксперименты по целенаправленному управлению кластерной структурой аморфных веществ свидетельствуют о справедливости предложенных моделей и могут быть взяты в качестве основы современной технологии стеклообразных плёнок с заданными структурой и свойствами.

8. В ходе решения основных проблем получены результаты, пригодные для дальнейшего практического использования: созданы технологии получения стеклообразных плёнок  $\text{CdGeAs}_2$ ,  $\text{CdCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$ ,  $\text{YBaCuO}$ ,  $\text{Bi(Pb)SrCaCuO}$ , их легирования разнообразными примесями и приготовления новых аморфных сплавов; с помощью метода плазменной активации показана возможность значительного снижения температуры роста плёнок с совершенной структурой - текстурированных плёнок  $\text{BiPbSrCaCuO}$  (2212 и 2223) и монокристаллических  $\text{YBaCuO}$ ; созданы предпосылки для проведения работ по созданию новых плёночных терморезисторов, нелинейных сопротивлений, стабилитронов, диодов с ОДС, запоминающих устройств и других приборов.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих статьях:

1. Окунев В.Д. Термическая устойчивость аморфного состояния арсенида галлия // Изв. АН СССР, Неорганич. материалы.- 1978.- Т.14, № 12.- С.2157-2159.
2. Окунев В.Д. Переключение в аморфном арсениде галлия // ФТП.- 1978.- Т.12, № 1.- С.176-178.
3. Окунев В.Д. Отрицательное дифференциальное сопротивление в аморфном германии. I. Основные зависимости между параметрами ВАХ и геометрией образцов // Изв. вузов, Физика.- 1980.- № 3.- С.103-107.
4. Окунев В.Д. Отрицательное дифференциальное сопротивление в аморфном германии. II. Механизм ОДС // Изв. вузов, Физика.- 1980.- № 3.- С.117-120.
5. Окунев В.Д. Влияние геометрии образцов на шнурование тока в аморфном германии // ФТП.- 1980.- Т.14, № 4.- С.809-812.
6. Окунев В.Д. Влияние токовой тренировки на ВАХ диодов из аморфного германия // Изв. вузов, Физика.- 1982.- № 4.- С.121-123.
7. Окунев В.Д. Неомическая прыжковая проводимость аморфного  $\text{CdGeAs}_2$  // ФТП.- 1985.- Т.19, № 12.- С.2216-2219.

8. Окунев В.Д. О механизме перехода полупроводник-металл в аморфных сплавах  $(\text{CdGeAs}_2)_{100-x}\text{Ni}_x$  // Изв. вузов, Физика.- 1989.- № 3.- С.119-121.
9. Окунев В.Д. Влияние концентрации Fe на урбаховский край оптического поглощения  $\alpha\text{-CdGeAs}_2\langle\text{Fe}\rangle$  в области структурных резонансов // ФТТ.- 1992.- Т.34, № 4.- С.1263-1269.
10. Окунев В.Д., Юров А.Г. Управление свойствами аморфных плёнок при совместном распылении мишеней // Письма в ЖТФ.- 1979.- Т. 5, № 3.- С.161-165.
11. Окунев В.Д., Отман Я.И., Юров А.Г. Свойства аморфных плёнок  $\text{CdGeAs}_2$ , полученных методом катодного распыления // Изв. вузов, Физика.- 1979.- № 12.- С.84-87.
12. Браташевский Ю.А., Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Самойленко З.А. Размерные эффекты в поликристаллических плёнках  $\text{PbTe}$  // ФТТ.- 1985.- Т.27, № 3.- С.723-729.
13. Браташевский Ю.А., Окунев В.Д., Самойленко З.А. Влияние структуры на электропроводность поликристаллических плёнок  $\text{PbTe}$  // Изв. АН СССР, Неорганич. материалы.- 1985.- Т.21, № 7.- С. 1124-1129.
14. Браташевский Ю.А., Окунев В.Д., Самойленко З.А. Размер кристаллитов и термическая устойчивость плёнок  $\text{PbTe}$  // Изв. АН СССР, Неорганич. материалы.- 1986.- Т.22, № 9.- С.1568-1570.
15. Окунев В.Д., Самойленко З.А. Неравновесная смесь гексагонального и кубического Ge, выявляющаяся при кристаллизации  $\alpha\text{-Ge}$ . Ближний и промежуточный порядки в  $\alpha\text{-Ge}$  // Письма в ЖТФ.- 1988.- Т.14, № 17.- С.1621-1625.
16. Архаров В.И., Окунев В.Д., Самойленко З.А. Эволюция тонкой структуры и физических свойств аморфного германия, предшествующая его кристаллизации // Физика твёрдого тела.- 1988.- № 18-С.3-9.- Харьков: "Вища школа", 1988.
17. Буханько Ф.Н., Окунев В.Д., Самойленко З.А. Влияние отжига на спиновую плотность оборванных связей и структуру аморфного германия // Изв. вузов, Физика.- 1989.- № 7.- С.51-57.
18. Окунев В.Д., Пафомов Н.Н. Электрическая активность Ni в стеклообразном  $\text{CdGeAs}_2$  // ФТТ.- 1988.- Т.22, № 3. С.497-499.
19. Окунев В.Д., Ведерникова Т.В. Оптическое поглощение и электропроводность в стеклообразном  $\text{CdGeAs}_2$  // Физика и химия стекла.- 1990.- Т.16, № 6.- С.889-894.
20. Bratashevskii Yu.A., Okunev V.D. Behaviour of impurities in

- amorphous  $\text{CdGeAs}_2$  // Solid State Commun. - 1984. - V. 52, № 12. - P.981-983.
21. Окунев В.Д., Пафомов Н.Н. Низкотемпературный примесный пробой в аморфных плёнках  $\text{CdGeAs}_2$ , легированных Ni // ФТП. - 1986. - Т.20, № 7. - С.1302-1308.
  22. Набережных В.П., Окунев В.Д., Самойленко З.А., Дьяченко Т.А., Степуря М.И. Структура, электропроводность и особенности кристаллизации аморфных сплавов  $(\text{CdGeAs}_2)_{100-x}\text{Ni}_x$ . - В кн.: "Проблемы исследования структуры аморфных металлических сплавов". - Москва, 1984. - С.132-135.
  23. Окунев В.Д., Самойленко З.А. Два типа ближнего порядка и поведение примесей в стеклообразном  $\text{CdGeAs}_2$  // Письма в ЖЭТФ. - 1986. - Т.43, № 1. - С.24-27.
  24. Окунев В.Д., Самойленко З.А. Подавление кластерного многообразия в стеклообразном  $\text{CdGeAs}_2$  // ФТТ. - 1989. - Т.31, № 9. - С.257-259.
  25. Окунев В.Д., Самойленко З.А. Структурные резонансы в аморфных сплавах  $\text{CdGeAs}_2\text{-Fe}$  // Письма в ЖЭТФ. - 1991. - Т.53, № 1. - С.42-45.
  26. Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Самойленко З.А. Аморфное состояние  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  // ФТТ. - 1988. - Т.30, № 5. - С.1344-1352.
  27. Окунев В.Д., Самойленко З.А. Изменение структуры и электропроводности плёнок  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  при фазовых переходах аморфное состояние-стекло-кристалл // ФТТ. - 1985. - Т.27, № 5. - С.1577-1579.
  28. Грибанов И.Ф., Окунев В.Д. Стеклообразный  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  - моттовский полупроводник с подавленным ферромагнетизмом // Письма в ЖЭТФ. - 1986. - Т.12, № 17. - С.1032-1036.
  29. Грибанов И.Ф., Окунев В.Д., Самойленко З.А. Магнитные превращения при переходе аморфное состояние - кристалл в плёнках  $\text{CuCr}_2\text{Se}_4$  // ЖЭТФ. - 1989. - Т.59, № 2. - С.163-165.
  30. Окунев В.Д., Пафомов Н.Н. Кулоновская щель в спектре состояний  $\alpha\text{-CdGeAs}_2\langle\text{Fe}\rangle$  // ФТП. - 1990. - Т.24, № 11. - С.2064-2067.
  31. Окунев В.Д., Самойленко З.А., Пушенко Е.И., Равенко Ю.Ф., Перекрестов Б.И. Влияние толщины плёнок  $\text{BiPbSrCaCuO}$  на формирование текстуры при фазовых переходах аморфное состояние-кристалл // Неорганич. материалы. - 1994. - Т. 30, № 2. - С.226-230.
  32. Окунев В.Д., Самойленко З.А. Разрушение промежуточного порядка в кластеризованной структуре аморфных сплавов  $\text{CdGeAs}_2\text{-Mn}$  // Письма в ЖЭТФ. - 1994. - Т.20, № 9. - С.1-6.
  33. Okunev V.D., Samoilenko Z.A. Role of the medium range order in the formation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films crystal structure // Mater. Sci. Forum. - 1990. - V. 62-64. - P.29-30.

34. Окунев В.Д., Самойленко З.А. Кластеры в аморфных плёнках Y-Ba-Cu-O. - В кн.: "Кластерные материалы". - Ижевск, 1991. - С.29-36.
35. Окунев В.Д., Самойленко З.А. Рассеяние рентгеновских лучей и оптическое поглощение в аморфных плёнках Y-Ba-Cu-O // ФТТ. - 1991. - Т.33, № 10. - С.2811-2815.
36. Окунев В.Д., Самойленко З.А. Термическая устойчивость аморфного состояния высокотемпературной сверхпроводящей керамики системы Y-Ba-Cu-O // Изв. РАН, Неорганич. материалы. - 1992. - Т.28, № 4. - С.847-852.
37. Окунев В.Д., Пафомов Н.Н. ТОПЗ в аморфных плёнках Y-Ba-Cu-O // Письма в ЖТФ. - 1991. - Т.17, № 9. - С.1-6.
38. Окунев В.Д., Дьяченко Т.А. Изменения в спектрах оптического поглощения плёнок  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  при фазовом переходе аморфное состояние-кристалл // ФТТ. - 1993. - Т.35, № 11. - С.3076-3081.
39. Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Перекрестов Б.И., Свистунов В.М. О конкуренции сверхпроводящих фаз 2212 и 2223 при переходе аморфное состояние - кристалл в плёнках  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  // Письма в ЖТФ. - 1994. - Т.20, № 10. - С.60-65.
40. Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Игучи И., Свистунов В.М. Проявления метастабильности и структурного многообразия в плёнках  $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$  при фазовых переходах аморфное состояние - кристалл // ЖТФ. - 1995. - Т.65, № 12. - С. 106-119.
41. Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Самойленко З.А., Свистунов В.М. Активируемый плазмой низкотемпературный рост монокристаллических плёнок Y-Ba-Cu-O // Письма в ЖТФ. - 1993. - Т.19, № 5. - С.39-42.
42. Okunev V.D., Pafomov N.N., Perekrstov B.I., Iguchi I., Svistunov V.M. Localized states and superconductivity in BiPbSrCaCuO films // High temperature superconductivity and tunneling phenomena. - Donetsk, 1995. - P.139-143.
43. Samoilenko Z.A., Okunev V.D., Pushenko E.I., Pafomov N.N. Correlation between the superconductivity and structure of BiPbSrCaCuO films // High temperature superconductivity and tunneling phenomena. - Donetsk, 1995. - P.157-159.
44. Revenko Yu.F., Afanassyev D.N., Okunev V.D., Iguchi I., Svistunov V.M. The spectral function of electron-boson interactions of BiSrCaCuO metalloxide // High-temperature superconductivity and tunneling phenomena. - Donetsk, 1995. - P.71-75.
45. Okunev V.D., Pafomov N.N., Leszczynski J., Svistunov V.M. Właściwości elektryczne szklistych warstw YBaCuO i BiSrCa

- $\text{CuO}$ : perspektywy zastosowan dla wytwarzania biernych i czynnych elementów i urządzeń // Nowe materiały i technologie w elektrotechnice, MATEL'95, - Łódź, 1995. - P.278-280.
46. Okunev V.D., Samoilenko Z.A., Pafomov N.N. Zjawisko rezonansu strukturalnego w stopach amorficznych i mozliwosci jego zastosowania w technologii otrzymywania nowych materiałów // Nowe materiały i technologie w elektrotechnice, MATEL'95, - Łódź, 1995. - P.284-287.
  47. Самойленко З.А., Окунев В.Д., Пушенко Е.И., Пафомов Н.Н., Черенков О.П. Мезоскопический порядок в плёнках  $\text{BiPbSrCaCuO}$  и его эволюция при переходе аморфное состояние - кристалл // Неорганич. материалы. - 1996. - Т.32, № 3. - С.359 - 363.
  48. Окунев В.Д., Самойленко З.А., Пафомов Н.Н., Дьяченко Т.А. Проявление структурного многообразия в свойствах плёнок  $\text{BiPbSrCaCuO}$  при переходе аморфное состояние - кристалл // Неорганич. материалы. - 1996. - Т.32, № 7. - С. 855-859.
  49. Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Свистунов В.М., Левандовский С., Герловский П., Кула В. Переход диэлектрик-металл в плёнках  $\text{BiPbSrCaCuO}$  // Функциональные материалы. - 1996. - Т.3, № 2. - С. 144-148.
  50. Самойленко З.А., Окунев В.Д., Пушенко Е.И., Пафомов Н.Н. Различные варианты атомного порядка в плёнках  $\text{BiPbSrCaCuO}$  и их влияние на сверхпроводимость // Функциональные материалы. - 1996. - Т.3, № 2. - С.154-157.
  51. Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Самойленко З.А., Будников А.Т., Данько А.Я. Получение и исследование плёнок  $\text{BiSrCaCuO}$  на сапфире // Функциональные материалы. - 1996. - Т.3, № 2. - С. 139-143.
  52. Окунев В.Д., Пафомов Н.Н., Перекрестов Б.И., Свистунов В. М. Электрические свойства плёнок  $\text{BiSrCaCuO}$  (2223) // ФТТ. - 1996. - Т.22, № 6. - С.659-662.
  53. Okunev V.D., Pafomov N.N., Svistunov V.M., Lewandowski S.J., Gierlowski P., Kula W. Percolation metal - insulator transition in  $\text{BiSrCaCuO}$  films // Physica C. - 1996. - V. 262, № 1 & 2. - P.75-80.

#### ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. - М.: Мир, 1982. - 662 с.

2. Окунев В.Д., Юров А.Г. Управление свойствами аморфных плёнок при совместном распылении мишеней // Письма в ЖТФ.- 1979.- Т.5, № 3.- С.161-165.
3. Flasck R., Izu M., Sapru K., Anderson T., Ovshinsky S.R., Fritzsche H. Optical and electronic properties of modified amorphous materials // Proc. 7 conf., Edinburg, 1977.- В кн.: "Amorphous and liquid semiconductors".- Edinburg, 1977.- P. 524-528.
4. Комник Ю.Ф. Электрические свойства мелкокристаллических и аморфных плёнок металлов, полученных низкотемпературной конденсацией // ФНТ.- 1982.- Т.8, № 2.- С.115-159.
5. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников.- М.: Наука, 1979.- 419 с.
6. Гаман В.И. Физика полупроводниковых приборов.-Томск:изд. ТГУ, 1989.- 338 с.
7. Стриха В.И. Контактные явления в полупроводниках.- Киев: Вища школа, 1982.- 220 с.
8. Шкловский Б.И. Перколяционная электропроводность в сильных электрических полях // ФТП.- 1979.- Т.13, № 1.- С.93-97.
9. Викулин И.М., Стафеев В.И. Физика полупроводниковых приборов.- М.: Сов. радио, 1980. 220 с.
10. Klinger M.I. Correlations between atomic soft configurations (dynamics) and medium-range order in glasses // Phys. Lett. A.- 1992.- V.170, № 3.- P.222-224.
11. Находкин Н.Г., Вардаид А.Ф., Новосельская А.И., Якимов К.И. Кристаллизация аморфных плёнок германия // ФТТ.- 1987.- Т.29, № 3.- С.715-720.
12. Бакай А.С. Поликластерные аморфные тела.- М.: "Энергоатомиздат", 1987.- 192 с.
13. Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах.- М.: Мир, 1973.- 416 с.
14. Шкловский Б.И. Неомическая прыжковая проводимость // ФТП.- 1976.- Т.10, № 8.- С.1440-1448.
15. Белов К.П., Третьяков Ю.Д., Гордеев И.В., Королева Л.И., Педько А.В., Алферов В.А. Ферромагнитные халькогенидные шпинели // В сб.: Ферромагнетизм.- М.: Изд. МГУ, 1975.- С.19-58.
16. Мазец Т.Ф., Цендин К.Д. О механизме легирования халькогенидных стеклообразных полупроводников // ФТП.- 1990.- Т.24, № II.-С. 1953-1958.

Окунев В.Д. ДОМІШКИ ТА ДЕФЕКТИ У ТОНКОПЛІВКОВИХ СИСТЕМАХ З НЕВПОРЯДКОВАНОЮ СТРУКТУРОЮ. Дисертація на здобуття вченого ступеня доктора фізико-математичних наук (рукопис) за спеціальністю 01.04.07- Фізика твердого тіла. Донецьк: Фізико-технічний інститут ім. О.О. Галкіна НАН України, 1996.

Захищається 94 наукові праці, які містять результати експериментальних досліджень поведінки домішок та дефектів у тонкоплівкових системах з неупорядкованою структурою. Вивчена природа неоднорідностей та встановлені основні механізми їх впливу на електричну активність d- домішок у некристалічних речовинах. Показано, що низьку ефективність їх легування, пов'язану з неоднорідним розподілом домішок в об'ємі плівок та тенденцією до формування двох каналів для стрибкової провідності, можна подолати. Така можливість реалізована у псевдооднорідних плівках, які характеризуються єдиною (для окремих домішкових центрів в основній матриці та домішкових кластерів) системою локалізованих станів й тим самим здійснено різке збільшення ефективності легування некристалічних шарів.

Ключові слова: тонкі плівки, домішки, дефекти, аморфний стан, кластери, кластерна структура, локалізовані стани, стрибова провідність, оптичне поглинання, надпровідність.

Okunev V.D. IMPURITIES AND DEFECTS IN THIN FILM SYSTEMS WITH DISORDERED STRUCTURE. The thesis in the form of manuscript for the Doktor's Degree in Physics and Mathematics, the speciality 01.04.07- Solid State Physics, Donetsk Physico-Technical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine, Donetsk, 1996.

The thesis is based on 94 scientific works and includes the experimental study of behaviour of impurities and defects in thin film systems with disordered structure. The nature of inhomogeneities was studied and the principal mechanisms of their influence on electrical activity of d- impurities were established in non-crystalline solids. It is shown that low efficiency of doping connected with inhomogeneous distribution of impurities in the volume of the films and tendency to formation of 2 channel for hopping conduction can be overcome. Such possibility in the pseudo-homogeneous films characterized by united (for individual impurity centers in the basic network and impurity clusters) system of localized states and thereby sharp increase of doping efficiency of non-crystalline layers were realized.

Ответственный за выпуск Белоголовский М.А.

Подписано к печати 30.07.96 г.

Формат 60 84/16.

Тираж 100 экз.

Ризограф Дон ФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины  
340114, Украина, Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

436160

Ab 35.297

**AB 35.297**