

Электрические и оптические свойства тонких пленок оксида кобальта, полученных методом ионно-лучевого распыления

© К.С. Габриельс, Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов, С.Ю. Панков, А.В. Ситников

Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия
e-mail: vlad_makagonov@mail.ru

Поступило в Редакцию 10 ноября 2021 г.
В окончательной редакции 17 марта 2022 г.
Принято к публикации 18 марта 2022 г.

Исследованы оптические и электрические свойства тонких пленок оксида кобальта, полученных методом ионно-лучевого распыления в атмосфере аргона и аргона с добавлением кислорода ($P_{Ar} = 1.1 \cdot 10^{-5}$ Torr). Показано, что для пленок оксида кобальта, полученных в атмосфере аргона, оптическая ширина запрещенной зоны не зависит от толщины пленки и составляет 3.24 eV. Для пленок с добавлением кислорода были обнаружены два прямых оптических перехода с энергиями 1.45 и 2.1 eV. Установлено, что для всех исследованных образцов электрическая проводимость не зависит от напряженности электрического поля до значения $E = 10^6$ V/m. Нелинейность зависимости удельной электрической проводимости синтезированных пленок от величины напряженности электрического поля при $E > 10^6$ V/m обсуждена в рамках модели прыжковой проводимости и модели ионизации ловушек, описываемой эффектом Пула–Френкеля.

Ключевые слова: оксидные полупроводники, коэффициент оптического поглощения, электропроводность, сильные электрические поля.

DOI: 10.21883/JTF.2022.06.52521.288-21

Введение

Тонкие пленки оксидов металлов продолжают привлекать внимание исследователей благодаря сочетанию многих полезных свойств и низкой стоимости [1–4]. Кислородсодержащие соединения кобальта находят применение как магнитные [5] и электродные материалы аккумуляторов [6], в солнечных батареях [7], в качестве термочувствительных элементов материалов сенсорики [8], а также в химической промышленности как катализаторы для гетерогенного катализа [9,10]. Во многих отраслях оксид кобальта используется в виде тонкой наноструктурированной пленки, свойства которой зависят от способа и условий синтеза [11].

Однако большой объем публикаций, посвященных оксиду кобальта и тонкопленочным структурам на его основе, не позволяет сформулировать закономерности формирования оксидных структур, знание которых необходимо для создания технологических подходов при синтезе этих пленок. Поэтому закономерности в ряду „условия синтеза–структура–физико-химические свойства“ для этого вида наноструктурированных пленок остаются слабо изученными, что делает необходимым поиск новых подходов к синтезу пленок, позволяющих получать их с высокой воспроизводимостью по структурным и физико-химическим параметрам.

В частности, тонкие пленки оксидных материалов на основе оксида кобальта перспективны для термоэлектрического использования, так как они легки, малы по размеру и легко синтезируются. Тем не менее оксидные тонкие пленки не были исследованы на уровне, который

достигнут для соответствующих соединений объемных керамических и монокристаллических образцов [4].

С учетом вышесказанного в работе были синтезированы тонкие пленки оксида кобальта ионно-лучевым распылением и исследованы их электрические и оптические свойства.

1. Методики синтеза и исследования

Для получения экспериментальных образцов использовался метод ионно-лучевого напыления, реализуемого на базе вакуумного поста УВН-2М, устройство которого подробно описано в [12]. Метод ионно-лучевого распыления имеет ряд преимуществ перед другими, используемыми при синтезе оксидов металлов и других тонкопленочных систем [13]:

1. Низкое значение рабочего давления $2-7 \cdot 10^{-4}$ Torr реализуется благодаря тому, что рабочий газ (аргон) подается непосредственно в область анода.

2. Имеется возможность распылять магнитные и немагнитные металлические материалы, поскольку магнитная система ионного источника не связана с материалом мишени.

3. Так как распыляемая поверхность находится под потенциалом „земли“, наличие источников электронов (компенсатора) позволяет нейтрализовать избыточный положительный заряд ионов на ней, что дает возможность распылять диэлектрические материалы при постоянном напряжении на аноде.

4. Нагрев поверхности подложки в процессе напыления незначителен вследствие того, что область максимальной концентрации плазмы находится в магнитном зазоре ионного источника, поэтому не происходит взаимодействие высокоэнергетических электронов с поверхностью подложки, и единственный поток энергии на подложку поступает от атомов осаждаемого материала.

5. Благодаря тому, что рабочий газ (аргон) подается непосредственно в источник ионов, а активные газы — в рабочую камеру, состав плазмы в магнитном зазоре источника изменяется в меньших пропорциях, чем соотношение давлений газовой среды в камере в сторону избытка аргона. Это способствует меньшему влиянию на характеристики работы ионного источника активных газов при реактивном распылении материалов.

Для получения тонких пленок оксида кобальта была использована водоохлаждаемая мишень, состоящая из пластин керамики CoO . Для изучения электрических свойств тонких пленок оксида кобальта в направлении электропереноса, перпендикулярного к плоскости пленки, применялись трехслойные металлические электроды Cr/Cu/Cr толщиной $1-2 \mu\text{m}$ и площадью $S = 0.5 \times 0.2 \text{ mm}$. Таким образом, при исследовании электропереноса, перпендикулярного к плоскости пленки, исследовались структуры Cr/Cu/Cr -оксид кобальта- Cr/Cu/Cr , т.е. непосредственно с пленкой контактировали слои хрома. Для исследования влияния добавления кислорода в камеру в процессе напыления были получены две партии образцов:

- в среде чистого аргона;
- с добавлением в аргоновую среду кислорода с парциальным давлением $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$.

Для исследования структуры и оптических свойств осаждение оксида кобальта производилось на подложки из монокристаллического кремния и стекла соответственно. Толщина полученных пленок была измерена на интерферометре МИИ-4 и составляла от 0.13 до $0.3 \mu\text{m}$.

Структуру и фазовый состав полученных образцов изучали на дифрактометре Bruker D2 Phaser ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54 \text{ \AA}$) с использованием программного обеспечения DIFFRAC.EVA 3.0 и базы данных ICDD PDF Release 2012. Для исследования оптических свойств и характеристик зонной структуры оксидных полупроводников были проведены измерения коэффициента пропускания при помощи спектрофотометра ECOVIEW УФ-6100С.

Для изучения влияния термообработки на структуру, электрические и оптические свойства были проведены отжиги в вакууме 10^{-4} Torr при температуре 600°C . Скорость нагрева и охлаждения составила 5 grad/min , время выдержки при температуре отжига — 30 min .

2. Структура тонких пленок оксида кобальта

Как известно из литературных источников, сильное влияние на структуру и физические свойства полупроводников на основе оксидов металлов оказывает стехиометрия по кислороду. Поэтому для исследования влияния добавления кислорода в камеру в процессе напыления были получены две серии образцов: в среде чистого аргона и с добавлением в аргоновую среду кислорода с парциальным давлением $1.1 \cdot 10^{-5} \text{ Torr}$. На картинах рентгеновской дифракции (рис. 1) для пленок в исходном состоянии как для образцов, напыленных в атмосфере чистого Ar, так и $\text{Ar} + \text{O}_2$, наблюдается единственный широкий максимум при угле $\theta \approx 36^\circ$. Сопоставление со справочными данными базы PDF2012 показало, что полученный максимум может соответствовать либо плоскостям (111) кубического CoO (пространственная группа Fm-2m , карточка PDF 01-071-1178), либо плоскостям (311) кубического Co_3O_4 (пространственная группа Fd-2m , карточка PDF 00-042-1467). При этом следует отметить, что пленка должна быть сильно текстурирована вдоль осей с соответствующими направлениями. Сдвиг положения максимума относительно справочных данных в сторону меньших углов (больших межплоскостных расстояний) свидетельствует о наличии сжимающих макронапряжений (напряжений первого рода). Сильное уширение максимума может являться следствием мелкокристаллической структуры и/или наличия микронапряжений. Поскольку, как было отмечено выше, наблюдаемый при угле $2\theta \approx 36^\circ$ максимум единственный, разделение этих двух вкладов в уширение пика не представляется возможным. Термообработка пленок, как правило, приводит к релаксации макро- и микронапряжений, а также к росту размеров кристаллитов, что может позволить внести ясность в вопрос о фазовом составе полученных пленок.

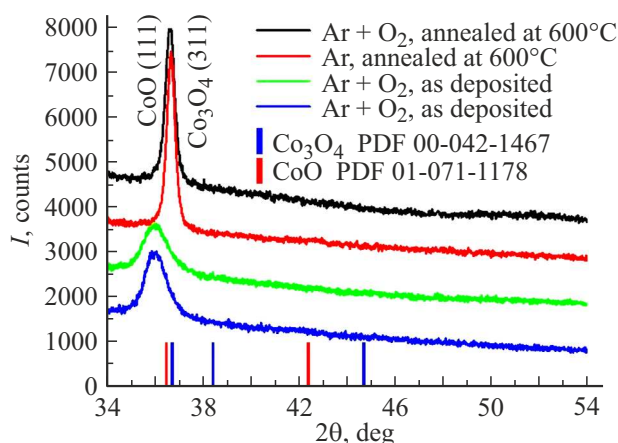


Рис. 1. Картины рентгеновской дифракции для тонких пленок оксида кобальта, синтезированных в атмосфере аргона (Ar) и смешанной атмосфере ($\text{Ar} + \text{O}_2$).

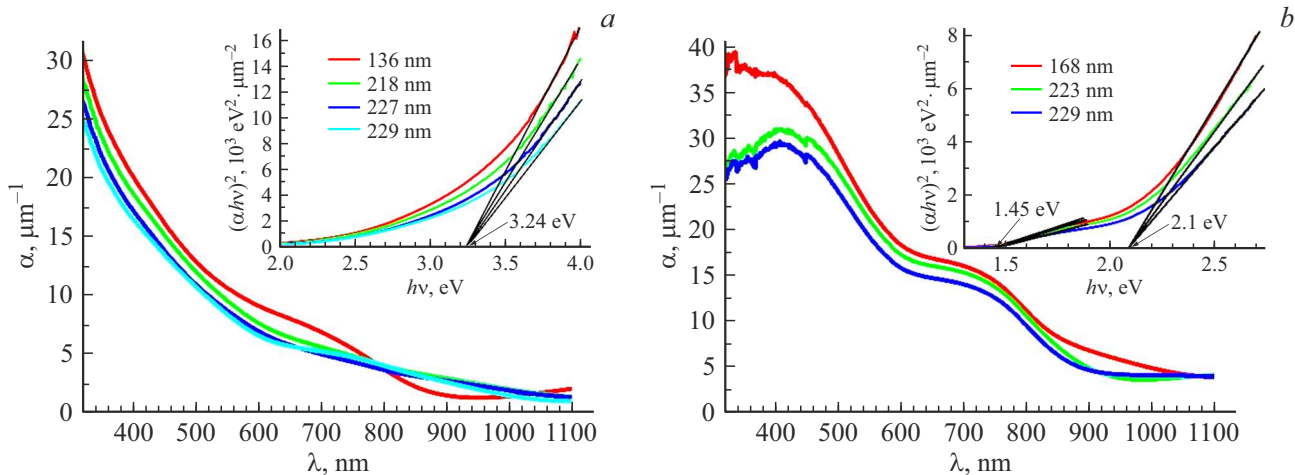


Рис. 2. Спектры коэффициента оптического поглощения α в зависимости от длины волны падающего излучения для пленок оксида кобальта, полученных в атмосфере Ar (a) и Ar + O₂ (b). На вставках представлены зависимости коэффициента оптического поглощения от энергии фотонов в координатах $(\alpha h\nu)^2 \propto f(E)$.

После термообработки в вакууме 10^{-4} Торр при температуре 600°C интенсивность максимума увеличивается вместе с уменьшением его ширины, что может свидетельствовать о процессах рекристаллизации и росте размера кристаллитов. При этом положение максимума по-прежнему не соответствует ни фазе CoO, ни фазе Co₃O₄, что может являться следствием нестехиометричности и крайней дефектности полученных пленок. С другой стороны, положение максимума между пиками (111) CoO и (311) Co₃O₄ может свидетельствовать о одновременном наличии двух этих фаз в полученной пленке.

3. Оптические свойства тонких пленок оксида кобальта

Для исследования оптических свойств и определения ширины запрещенной зоны тонких пленок оксида кобальта были измерены спектры пропускания света в диапазоне длин волн от 300 до 1100 nm при комнатной температуре. Спектры коэффициента оптического поглощения $a = -\ln T/d$ (T — оптическое пропускание, d — толщина пленки) исследованных в работе пленок показаны на рис. 2.

В общем случае край фундаментального поглощения может быть описан формулой Тауца [4]:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n, \quad (1)$$

где α — коэффициент поглощения, $h\nu$ — энергия фотонов, E_g — оптическая ширина запрещенной зоны, A — константа, зависящая от эффективных масс электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне, n определяет тип электронного или оптического перехода и принимает значения 1/2, 2, 3/2 или 3. Если $n = 1/2$, то переход является прямым разрешенным, $n = 3/2$ —

прямым запрещенным, $n = 2$ — непрямым разрешенным и $n = 3$ — непрямым запрещенным.

Из литературных источников известно, что как для фазы CoO, так и для фазы Co₃O₄ характерны прямые разрешенные оптические переходы [4], что позволило из графиков $(\alpha h\nu)^2 \propto f(h\nu)$ методом экстраполяции линейного участка зависимости до пересечения с осью $h\nu$ ($\alpha h\nu = 0$) в области края фундаментального поглощения произвести оценку оптической ширины запрещенной зоны исследованных пленок оксида кобальта (вставки на рис. 2).

Оценки показали, что для пленок оксида кобальта, полученных в атмосфере аргона, оптическая ширина запрещенной зоны не зависит от толщины пленки и составляет 3.24 eV, что находится в диапазоне значений, приводимых в литературе для фазы CoO [14]. Для пленок оксида кобальта, полученных в атмосфере Ar + O₂, были обнаружены два прямых оптических перехода с энергиями 1.45 и 2.1 eV. Наличие двух прямых разрешенных оптических переходов, согласно [15], обусловлено особенностями зонной структуры Co₃O₄, к которым приводит наличие двух валентных состояний Co²⁺ и Co³⁺ в данном соединении. Так, валентная зона Co₃O₄ образована 2p орбиталями кислорода, а зона проводимости — 3d орбиталями кобальта Co²⁺. Атомы Co³⁺ образуют узкую подзону, расположенную в запрещенной зоне. Таким образом, оптическим переходам с энергией $E_{g1} = 1.45$ eV соответствуют прямые разрешенные переходы O²⁻ → Co³⁺. Энергия переходов O²⁻ → Co²⁺ дает значение „истинной“ ширины запрещенной зоны, которая в нашем случае составила $E_{g2} = 2.1$ eV. Полученные значения находятся в полном согласии с литературными данными [15,16].

Из исследований оптических свойств следует, что оптическая ширина запрещенной зоны пленок оксида кобальта, полученных в атмосфере аргона, определяется

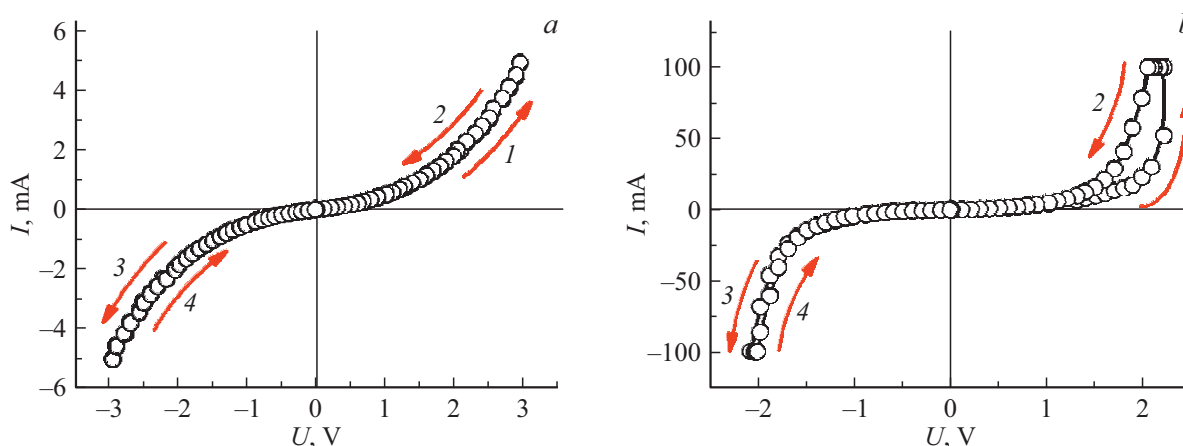


Рис. 3. ВАХ тонких пленок оксида кобальта толщиной 230 nm, полученных в атмосфере Ar (a) и Ar + O₂ (b).

прямыми разрешенными переходами электронов в CoO. При добавлении в атмосферу аргона кислорода с парциальным давлением $1.1 \cdot 10^{-5}$ Торг край фундаментального поглощения полученных тонких пленок определяется прямыми разрешенными переходами в фазе Co₃O₄.

4. Влияние сильного электрического поля на проводимость тонких пленок оксида кобальта

Предварительные результаты исследования электрических свойств тонких пленок оксида кобальта показали, что последние обладают высоким электрическим сопротивлением. Поэтому были синтезированы тонкопленочные образцы для исследований в перпендикулярной геометрии и изучено влияние сильного электрического поля на их проводимость. На рис. 3 представлены вольт-амперные характеристики (ВАХ) исследуемых образцов.

Цифрами 1–4 обозначена последовательность изменения напряжения на образце, где 1 — увеличение положительного напряжения на верхнем электроде, 2 — уменьшение положительного напряжения на верхнем электроде, 3 — увеличение отрицательного напряжения на верхнем электроде, 4 — уменьшение отрицательного напряжения на верхнем электроде. Как видно из рис. 3, а, ВАХ пленок оксида кобальта, полученных в среде Ar, является симметричной относительно нуля и нелинейной. Зависимости, измеренные при увеличении и уменьшении электрического поля, совпадают. Для пленок оксида кобальта, полученных в среде Ar + O₂, ВАХ нелинейна и несимметрична относительно нуля (рис. 3, б). Зависимости, измеренные при увеличении и уменьшении электрического поля, не совпадают, т. е. для ВАХ пленок оксида кобальта, полученных в атмосфере Ar + O₂, наблюдается гистерезис.

Поскольку при приложении электрических полей большой напряженности в оксидных полупроводниках

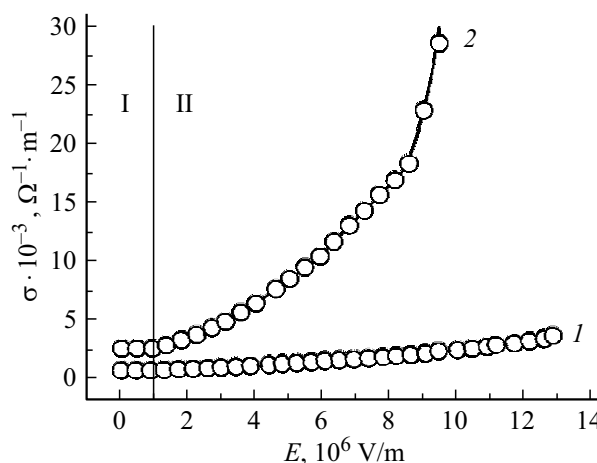


Рис. 4. Зависимости электрической проводимости от величины внешнего электрического поля для тонкопленочных образцов оксида кобальта, полученных в атмосфере Ar (1) и Ar + O₂ (2).

возможно перемещение вакансий кислорода, т. е. изменение распределение электрически активных примесей, для анализа полученных зависимостей были выбраны положительные части ВАХ (обозначены цифрами 1 на рис. 3), из данных которых были рассчитаны значения удельной электрической проводимости. Зависимости проводимости исследованных пленок, представленные на рис. 4, можно условно разделить на два участка. Первый участок I соответствует линейной ВАХ при напряженности электрического поля, не превышающей $E = 10^6$ V/m (участок омической проводимости), а второй II — нелинейной зависимости тока от приложенного напряжения. Значения удельной электрической проводимости, определенные по участкам омической проводимости, составили $5.3 \cdot 10^{-4}$ и $2.4 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ для пленок, полученных в атмосфере Ar и Ar + O₂ соответственно. При приложении более высокого поля

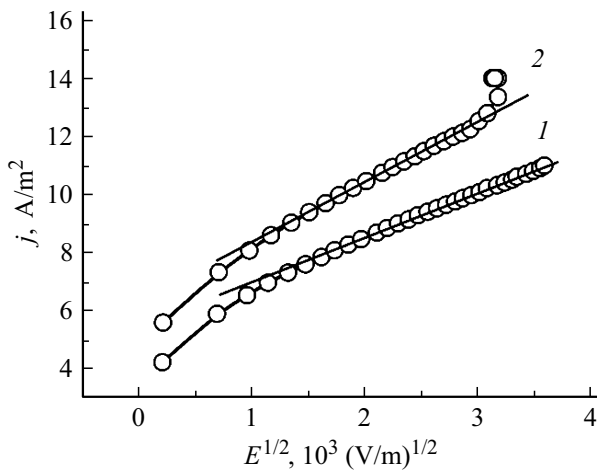


Рис. 5. ВАХ при инжекции носителей заряда из хрома в оксид кобальта в координатах, соответствующих механизму инжекции Шоттки, для тонкопленочных образцов оксида кобальта, полученных в атмосфере Ag (1) и Ag + O₂ (2).

с $E > 10^6$ V/m проводимость начинает нелинейно возрастать (область II).

Для объяснения влияния напряженности электрического поля на проводимость тонкопленочного оксида кобальта в составе структуры Cr/Cu/Cr–оксид кобальта–Cr/Cu/Cr проведем анализ процессов, ограничивающих электроперенос в объеме тонкой пленки оксида кобальта, и процессов, ограничивающих инжекцию носителей на контакте металл–полупроводник.

Учет влияния металлических контактов проводили в рамках трех моделей механизмов инжекции носителей через потенциальный барьер металл–полупроводник: эффекта Фаулера–Нордгейма, термически облегченного туннелирования и термоэлектронной эмиссии Шоттки. Для этого ВАХ тонких пленок оксида кобальта, изображенные на рис. 3, перестраивались в координатах $\ln(j/E^2) = f(1/E)$, $\ln(j/E) = f(E^2)$ и $\ln(j) = f(\sqrt{E})$ соответственно [17]. Анализ экспериментальных данных показал, что для исследованных пленок инжекция носителей заряда из контакта в объем может удовлетворять механизму термоэлектронной эмиссии Шоттки, о чем свидетельствуют линейные участки на экспериментальных кривых, перестроенных в координатах $\ln(j) = f(\sqrt{E})$ при напряженности электрического поля от $E = 3 \cdot 10^6$ до $8 \cdot 10^6$ V/m (рис. 5).

Если инжекция носителей из металла в полупроводник по механизму Шоттки имеет место в нашем случае, то выражение для плотности тока имеет вид [17]:

$$j = AT^2 \exp\left(-\frac{\Phi_0 - \beta_{\text{Sh}} F^{1/2}}{kT}\right), \quad (2)$$

где $A = (4\pi n^* k^2 e)/(m_c h^2) = \frac{120m^*}{m_c} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{deg}^{-2}$ — постоянная Ричардсона–Дешмана, $\beta_{\text{Sh}} = (e^3/(4\pi\epsilon_\infty\epsilon_0))^{1/2}$ — постоянная Шоттки, ϵ_∞ — динамическая диэлектрическая проницаемость. Тогда из

наклона прямых линий в координатах $\ln(j) = f(\sqrt{E})$ можно получить значения $\epsilon_\infty = 5$ для пленок, полученных в атмосфере Ag, и $\epsilon_\infty = 2.9$ для пленок, полученных в атмосфере Ag + O₂. Предполагая, что эффективная туннельная масса электронов в полученных пленках незначительно отличается от значения $m^* \approx 0.5m_e$ [17], исходя из значений координат точек пересечения линейных аппроксимаций $\ln(j) = f(\sqrt{E})$ с осью абсцисс, были проведены оценки высоты потенциального барьера, которые составили $\Phi_0 = 0.59$ eV для пленок, полученных в атмосфере Ag и $\Phi_0 = 0.58$ eV для пленок, полученных в атмосфере Ag + O₂. Полученные оценки значений динамической диэлектрической проницаемости и высоты потенциального барьера являются разумными, и это может указывать на влияние инжекции носителей из металла в полупроводник по механизму Шоттки в структурах Cr/Cu/Cr–оксид кобальта–Cr/Cu/Cr при напряженностях электрического поля от $E = 3 \cdot 10^6$ до $8 \cdot 10^6$ V/m. В то же время нелинейность ВАХ полученных структур, не подчиняющаяся описанию в рамках рассмотренных выше моделей контактных явлений, наблюдается при меньших напряженностях электрического поля $E > 10^6$ V/m. Таким образом, несмотря на успешную линейризацию полученных результатов в координатах Шоттки, маловероятно, что контактные явления играют определяющую роль в электропереносе структур Cr/Cu/Cr–оксид кобальта–Cr/Cu/Cr. Для объяснения нелинейности ВАХ проведем анализ полученных на рис. 3 результатов с привлечением моделей, описывающих влияние сильных электрических полей на электроперенос в объеме полупроводниковых оксидов кобальта.

Во-первых, учитывая наличие двух оксидных нанокристаллических фаз кобальта, при комнатной температуре можно ожидать прыжковой проводимости переноса заряда. Проводимость полупроводников в условии сильного электрического поля, согласно теории прыжковой проводимости, подчиняется закону [18]:

$$\sigma = e^2 R^2 v_{\text{ph}} N(E_F) \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right) \exp\left(\frac{eE\gamma R}{kT}\right), \quad (3)$$

где e — элементарный заряд, v_{ph} — множитель, зависящий от спектра фононов, $N(E_F)$ — плотность электронных состояний на уровне Ферми, $B = 16/(a^3 k N(E_F))$, a — радиус локализации волновой функции электрона, k — постоянная Больцмана, R — длина прыжка в слабом электрическом поле, E — напряженность электрического поля, $\gamma = 0.17$ в трехмерной системе и $\gamma = 0.18$ в двумерной системе.

Логарифмируя выражение (3), получим

$$\ln[\sigma(T, E)] = \frac{eE\gamma R}{kT} + \text{const}. \quad (4)$$

Если построить зависимость $\ln \sigma = f(E)$, то тангенс угла наклона

$$\frac{\Delta \ln \sigma}{\Delta E} = \frac{e\gamma R}{kT} = A. \quad (5)$$

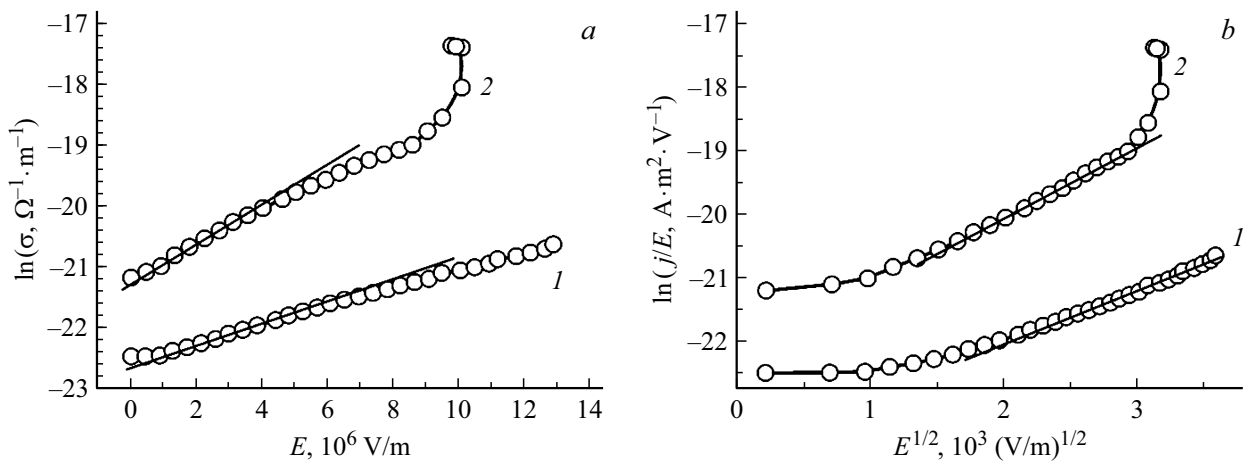


Рис. 6. Зависимости логарифма электрической проводимости от напряженности внешнего электрического поля (а) и ВАХ в координатах, соответствующих механизму Пула-Френкеля (б) для тонкопленочных образцов оксида кобальта, полученных в атмосфере Ar (1) и Ar + O₂ (2).

Из этой зависимости можно определить длину прыжка носителя заряда

$$R = \frac{AkT}{e\gamma}. \quad (6)$$

Перестроив зависимости проводимости исследованных образцов от напряженности поля, представленные на рис. 4, в координатах $\ln(\sigma) = f(E)$, получим линейные участки на экспериментальных кривых в области II для исследованных пленок при напряженности электрического поля от $E = 10^6$ до $3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ (рис. 6). Угол наклона прямых (рис. 6), согласно выражению (6), пропорционален длине прыжка носителей заряда в слабом электрическом поле. При более высоких напряженностях электрического поля наблюдается отклонение от зависимости, описываемой уравнением (3), что, вероятно, связано со сменой доминирующего механизма переноса ($E = 3-8 \cdot 10^6 \text{ V/m}$), а при более высоких значениях напряженности — с началом процесса движения заряженных вакансий кислорода.

Из представленных на рис. 6 зависимостей видно, что для пленок оксида кобальта, синтезированных в смешанной атмосфере, угол наклона прямой $\ln[\sigma(E)]$ заметно выше, чем для пленок, синтезированных в атмосфере аргона, что означает увеличение длины прыжка с увеличением степени окисления кобальта и объясняется уменьшением плотности локализованных состояний. Этот экспериментальный факт подтверждает, что проводимость полученных пленок осуществляется посредством прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, связанным с наличием вакансий по кислороду.

Для оценки длины прыжка из зависимостей логарифма удельной электрической проводимости синтезированных образцов от напряженности электрического поля были рассчитаны тангенсы угла наклона по формуле (6) и определены длины прыжков носителей заряда, которые

оказались равны $R_1 = 26.6 \text{ nm}$ для пленок, синтезированных в среде аргона, и $R_2 = 47.7 \text{ nm}$ для пленок, синтезированных в смешанной атмосфере Ar + O₂.

Однако несмотря на то, что предложенный механизм проводимости позволяет получить определенную информацию о структуре синтезированных пленок оксида кобальта, прыжковая проводимость с переменной длиной при комнатной температуре в данном случае вызывает сомнения. Поэтому для объяснения экспериментальных результатов были предприняты попытки описания полученных зависимостей в рамках моделей Пула-Френкеля и тока, ограниченного пространственным зарядом, описывающих электроперенос в полупроводниках с ловушками [17–20]. Линеаризация полученных на рис. 3 ВАХ соответствующих данным механизмам координатах ($\ln(j/E) = f(\sqrt{E})$ и $\ln(j) = f(\ln(E))$) [17]) дала удовлетворительный результат только в координатах Пула-Френкеля при $E > 3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$.

В рамках модели ионизации ловушек по механизму Френкеля плотность тока имеет вид [21]:

$$j = DE \exp\left(\frac{\Phi_0 - \beta_{PF} T^{1/2}}{kT}\right), \quad (7)$$

где $D = e\mu N_C$, μ — подвижность носителей заряда, N_C — эффективная плотность состояний ловушек, $\beta_{PF} = (e^3/(\pi\epsilon_\infty\epsilon_0))^{1/2}$ — постоянная Пула-Френкеля, ϵ_∞ — динамическая диэлектрическая проницаемость. Тогда из наклона прямых в координатах $\ln(j/E) = f(\sqrt{E})$ можно получить значения $\epsilon_\infty = 12$ для пленок, полученных в атмосфере Ar, и $\epsilon_\infty = 7$ для пленок, полученных в атмосфере Ar + O₂. Полученные значения динамической диэлектрической проницаемости являются также разумными, однако более высокими, чем определенные из модели инжекции носителей по механизму Шоттки, что, вероятно, объясняется суперпозицией контактного и объемного механизмов проводимости.

Таким образом, в синтезированных тонкопленочных образцах оксида кобальта с ростом напряженности электрического поля происходит смена доминирующего механизма электропереноса от ограниченного процессами прыжкового электропереноса с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми в объеме полупроводника ($E < 3 \cdot 10^6$ V/m) к механизму ионизации ловушек по Френкелю ($E > 3 \cdot 10^6$ V/m).

Заключение

Полученные в работе тонкие пленки оксида кобальта содержат две нанокристаллические фазы CoO и Co₃O₄. Исследования оптических свойств синтезированных пленок показали, что для пленок оксида кобальта, полученных в атмосфере аргона, оптическая ширина запрещенной зоны не зависит от толщины пленки и составляет 3.24 eV, что находится в диапазоне значений, приводимых в литературе для фазы CoO. Для пленок оксида кобальта, полученных в атмосфере Ar + O₂, были обнаружены два прямых оптических перехода с энергиями 1.45 и 2.1 eV. Наличие двух прямых разрешенных оптических переходов связывается с особенностями зонной структуры Co₃O₄, причиной которой служит переменная валентность кобальта в данном соединении и наличие двух валентных состояний Co²⁺ и Co³⁺.

Исследованы ВАХ синтезированных пленок и установлено, что электрическая проводимость не зависит от напряженности электрического поля до значения $E = 10^6$ V/m, при $E = 1-3 \cdot 10^6$ V/m проводимость определяется прыжковым электропереносом с переменной длиной прыжка и с ростом напряженности электрического поля сменяется механизмом ионизации ловушек по Френкелю при $E > 3 \cdot 10^6$ V/m.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZGM-2020-007).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.B. Posadas, A.O. Hara, S. Rangan, R.A. Bartynski, A.A. Demkov. *Appl. Phys. Lett.*, **104** (9), 092901 (2014). DOI: 10.1063/1.4867085
- [2] P. Mele, T. Endo, S. Arisawa, C. Li, T. Tsuchiya. *Oxide Thin Films, Multilayers, and Nanocomposites* (Springer International Publishing, Switzerland, 2015), DOI: 10.1007/978-3-319-14478-8
- [3] С.С. Аплеснин, А.Н. Масюгин, В.В. Кретинин, С.О. Коновалов, Н.П. Шестаков. *ФТТ*, **63** (2), 218 (2021). DOI: 10.21883/ФТТ.2021.02.50466.222 [S.S. Aplesnin, A.N. Masyugin, V.V. Kretinin, S.O. Konovalev, N.P. Shestakov. *Phys. Solid State*, **63** (2), 242 (2021). DOI: 10.1134/S1063783421020025]
- [4] D. Barreca, C. Massignan, S. Daolio, M. Fabrizio, C. Piccirillo, L. Armelao, E. Tondello. *Chem. Mater.*, **13** (2), 588 (2001). DOI: 10.1021/cm001041x
- [5] M. Salavati-Niasari, Z. Fereshteh, F. Davar. *Polyhedron*, **28** (6), 1065 (2009). DOI: 10.1016/j.poly.2009.01.012
- [6] R. Xu, J. Wang, G. Sun, E. Wang, S. Li, J. Gu, M. Ju. *J. Solid State Chem.*, **182** (11), 3177 (2009). DOI: 10.1016/j.jssc.2009.08.033
- [7] K. Choi, H. Kim, D. Liu, G. Cao, J. Lee. *Sensors & Actuators B: Chemical*, **146** (1), 183 (2010). DOI: 10.1016/j.snb.2010.02.050
- [8] Ch. Sun, X. Su, F. Xiao, Ch. Niu, J. Wang. *Sensors & Actuators B: Chemical*, **157** (2), 681 (2011). DOI: 10.1016/j.snb.2011.05.039
- [9] У.Л. Мостовая. *Синтез и основные коллоидно-химические свойства зольных кислородсодержащих соединений кобальта*: дисс. канд. хим. наук (02.00.11) (Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева, М., 2014)
- [10] V. O'Shea, N. Homs, E. Pereira, R. Nafria, P. Piscina. *Catalysis Today*, **126** (1-2), 148 (2007). DOI: 10.1016/j.cattod.2006.10.002
- [11] St. Costacurta, L. Malfatti, Pl. Innocenzi, H. Amenitsch, A. Masili, A. Corrias, M.Fr. Casula. *Microporous and Mesoporous Mater.*, **115** (3), 338 (2008). DOI: 10.1016/j.micromeso.2008.02.003
- [12] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Ситников, О.В. Стогней. *Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах* (Бином, Лаборатория знаний, М., 2012)
- [13] P. Prieto, J.F. Marco, A. Serrano, M. Manso, J. de la Figuera. *J. Alloys Compounds*, **810**, 151912 (2019). DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.151912
- [14] T. Dong, H. Suk, H. Hosun. *J. Korean Phys. Soc.*, **50** (3), 632 (2007). DOI: 10.3938/jkps.50.632
- [15] L. Qiao, H.Y. Xiao, H.M. Meyer, J.N. Sun, C.M. Rouleau, A.A. Puzetzy, M.D. Biegalski. *J. Mater. Chem. C*, **1** (31), 4628 (2013). DOI: 10.1039/C3TC30861H
- [16] C.S. Cheng, M. Serizawa, H. Sakata, T. Hirayama. *Mater. Chem. Phys.*, **53** (3), 225 (1998). DOI: 10.1016/S0254-0584(98)00044-3
- [17] К.А. Насыров, В.А. Гриценко. *УФН*, **183** (10), 1099 (2013). DOI: 10.3367/UFN.0183.201310h.1099
- [18] R.M. Hill. *Philosophical Magazine*, **24** (8), 1307 (1971). DOI: 10.1080/14786437108217414
- [19] Я.И. Френкель. *ЖЭТФ*, **8**, 1292 (1938).
- [20] M. Lenzlinger, E.H. Snow. *J. Appl. Phys.*, **40**, 278 (1969). DOI: 10.1063/1.1657043
- [21] R. Li, S. Jiang, L. Gao, Y. Li. *J. Appl. Phys.*, **112** (7), 074113 (2012). DOI: 10.1063/1.4757952