

ДВОЙНОЙ ПЕРЕХОД МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК В СВИНЦОВО-СИЛИКАТНОМ СТЕКЛЕ, ЛЕГИРОВАННОМ RuO₂

Г. Абдурахманов¹, Г. С. Вохидова², А. Дехконов¹, М. Турсунов¹, Р. Галиулин¹

¹) Национальный университет Узбекистана им. Мирзо Улугбека,
100174 Ташкент, Узбекистан, e-mail: gulmirzo@mail.ru

²) Негосударственное образовательное учреждение Альфаком,
100084 Ташкент, Узбекистан, e-mail: gvokhidova@mail.ru

Исследована температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ и коэффициента термоЭДС $S(T)$ свинцово-силикатного стекла, легированного двуокисью рутения (ЛСС), а также рентгенограммы этих стекол при температурах до 1123 К. Показано, что ЛСС является уникальным материалом, в котором при повышении T от гелиевых до 1100 К последовательно наблюдаются два перехода металл-изолятор. Первый переход изолятор-металл ($T < 700$ К) плавный и после него часто наблюдается «металлическая» проводимость $\rho(T) \sim T^\nu$, $1 \leq \nu \leq 2$, и $S(T) \approx 15\text{--}20$ мкВ/К. Второй переход – металл-изолятор ($700 \text{ К} < T < 1000 \text{ К}$) – резкий, сопровождаемый полупроводниковым состоянием с энергией активации 0,5-1,5 эВ в зависимости от состава стекла, а $S(T)$ возрастает до 1,7 мВ/К. Предполагается, что первый переход обусловлен электрон-фононной связью, приводящей к слиянию примесной зоны с валентной зоной стекла, а второй - структурными переходами нанокристаллов силикатов в стекле. Размеры нанокристаллов, претерпевающих структурные переходы, не превышают 1-2 нм.

Ключевые слова: электрон-фононная связь; нанокристаллы; структурные переходы; электропроводность; термоЭДС; примесная зона; металлическая проводимость.

DOUBLE METAL-DIELECTRIC TRANSITIONS IN THE LEAD-SILICATE GLASS, DOPED BY RuO₂

G. Abdurakhmanov¹, G. Vokhidova², A. Dekhkonov¹, M. Tursunov¹, R. Galiulin¹

¹) National University of Uzbekistan named after Mirzo Ulugbek, 100174 Tashkent, Uzbekistan

²) Non-state educational institution Alfakom, 100084 Tashkent, Uzbekistan
Corresponding author: G. Abdurakhmanov (gulmirzo@mail.ru)

The temperature dependences of electrical resistivity $\rho(T)$ and thermopower $S(T)$ of lead-silicate glass doped by ruthenium dioxide (DLSG) as well as X-ray diffraction patterns up to 1123 K have been investigated. It was found that DLSG is a unique material in which, as T increases from helium to 1000 K, two metal-insulator transitions are successively observed. The first insulator-metal transition ($T < 700$ K) is smooth and followed by “metallic” conductivity $\rho(T) \sim T^\nu$, $1 \leq \nu \leq 2$ and $S(T) \approx 15\text{--}20$ $\mu\text{V/K}$. The second transition - metal-insulator ($700 \text{ K} < T < 1100 \text{ K}$) – is sharp and followed by semiconducting state, having activation energy 0.5–1.5 eV as consequence of glass composition, $S(T)$ increases up to 1.7 mV/K. It is assumed that first transition originated from electron-phonon coupling, which leads to the merging of the impurity band with the glass valence band, while the second one is due to structural transitions of silicate

nanocrystals in glass. The sizes of nanocrystals undergoing structural transitions do not exceed 1–2 nm.

Key words: electron-phonon coupling; nanocrystals; structure transitions; electrical conductivity; thermopower; impurity band; metallic conductivity.

ВВЕДЕНИЕ

Физика переходов металл-диэлектрик в различных материалах и структурах является одним из актуальных и интригующих направлений исследований в современной физике. Эти переходы отличаются многообразием проявлений, могут происходить из-за изменений структуры, состава материала или свойств электронной подсистемы без перестройки в атомной системе, например, переход Андерсона в неупорядоченных материалах. Исследованы такие переходы в кристаллических веществах [1]–[5] и неупорядоченных материалах [6], [7].

Одним из примеров неупорядоченных материалов с электронной проводимостью является свинцово-силикатное стекло, легированное оксидами переходных металлов, в основном двуокисью рутения или рутенатами (далее – ЛСС) [8], [9]. Этот материал хорошо известен в электронике под названием «толсто пленочный резистор». Интересной особенностью электрических свойств ЛСС является температурная зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$ [9], на которой последовательно по мере повышения T наблюдаются (i) участок $\rho(T) \sim \exp(T_0 / T)^\zeta$, $\zeta \approx 0.4 \dots 0.8$ с наиболее вероятным значением $\zeta = 0.5$ при низких температурах ($15 \text{ mK} \leq T \leq 50 \text{ K}$) [10]; (ii) минимум $\rho(T)$ при умеренных температурах ($100 \text{ K} \leq T \leq 500 \text{ K}$) [11]; (iii) резкий максимум удельного сопротивления при высоких температурах ($T \approx 900 \dots 1100 \text{ K}$), где $\rho(T)$ возрастает от 2 до 10 раз, а коэффициент термоЭДС S – от +10 $\mu\text{V/K}$ [11] до +100...1700 $\mu\text{V/K}$ [12]. Между этими экстремумами может наблюдаться «металлический» участок, где удельное сопротивление меняется как $\rho(T) \sim T^\nu$ ($1 \leq \nu \leq 2$) [13]–[15], а коэффициент термоЭДС S составляет около +10 $\mu\text{V/K}$ и почти не меняется (металлическая проводимость) [16], [17].

Ниже будут рассмотрены экспериментальные результаты, показывающие, что появление металлического состояния и экстремумов $\rho(T)$ обусловлены главным образом свойствами самого стекла, а легирование позволяет этим свойствам проявиться четче.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Образцы ЛСС были изготовлены по стандартной толсто пленочной технологии на подложке из 96%- Al_2O_3 и имели размеры 10×5 мм при толщине около 25 μm . На подложку предварительно наносились контакты из серебряносодержащей пасты ПП-1. После спекания (длительность $\tau = 10$ мин при температуре $T_f = 1123 \text{ K}$, общая продолжительность 60 мин) получалась монолитная стекловидная пленка толщиной около 25 μm , в которой распределены остатки частиц лигатуры (оценки предела растворимости RuO_2 в свинцово-силикатном стекле у разных исследователей сильно различаются от 10^{-4} до 7 масс. % [18]–[20]).

Порошки RuO_2 получали термическим разложением рутения гидрооксихлорида $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ на воздухе при температуре 1100 K в течение 2 часов (с промежуточным измельчением).

Отметим, что такие образцы ЛСС можно считать объемными, так как длина свободного пробега дырок не превышает 1 μm [11].

С другой стороны, корунд не имеет структурных переходов в области температур 700–1100 К, где наблюдается резкий максимум $\rho(T)$ ЛСС.

Были исследованы стекла А (состав в вес %): SiO_2 – 33; PbO – 67; В (SiO_2 – 27; PbO – 67; BaO – 4; MgO – 2) и марки 279-2.

В зависимости от содержания лигатуры ρ ЛСС меняется от 10^{-2} до 10^9 Ом·см, причем стекло Б после легирования показывало примерно на 3 порядка меньшее значение ρ , а 279-2 – на порядок большее, чем стекло А (в исходном стекле А $\rho > 10^{16}$ Ом·см).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассеяние рентгеновских лучей в порошках исходного стекла показывает [21], что в нем существуют области когерентного рассеяния с размерами 0,8–1 нм в соответствии с формулой Шерера [22]. После легирования эти области увеличиваются до 1,6–2 нм.

Температурная зависимость сопротивления $R(T)$ легированного стекла А (рис. 1), содержащего 16 и 30 вес% RuO_2 обнаруживает минимум около 550 К и максимум около 890 К. Начало резкого роста сопротивления соответствует структурным переходам в нанокристаллах [23].

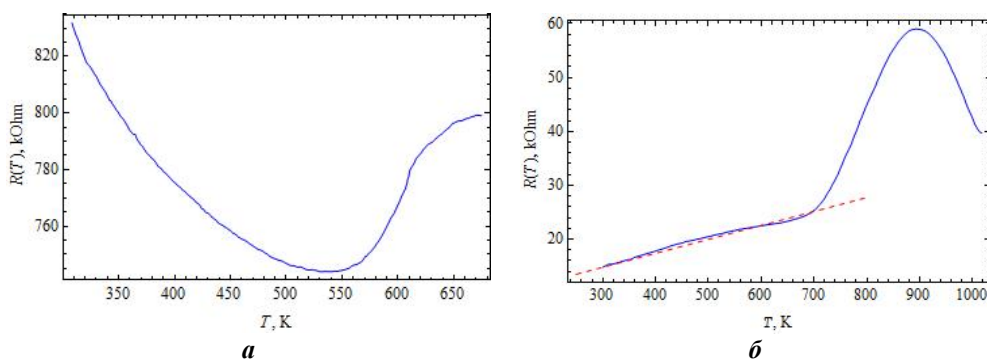


Рисунок 1. Температурная зависимость сопротивления ЛСС (стекло А) с содержанием RuO_2 (масс%): 16 (а) и 30 (б). Прямая линия – функция $R(T) = 7,01 + 0,0259T$

ЛСС на основе стекла Б (плотность 4 г/см^3), содержащее 50 вес% RuO_2 (плотность $7,95 \text{ г/см}^3$), находится за порогом протекания (около 30 масс % RuO_2) и поэтому проводимость по стеклу подавлена, структурные переходы нанокристаллов не проявляются (рис. 2, б).

Из рис. 3, б видно, что введение 4 вес % Al_2O_3 вместо PbO в стекле А подавляет структурные переходы в нанокристаллах и максимум $R(T)$ проявляется слабо. Это хорошо согласуется с тем, что Al_2O_3 в силикатных стеклах препятствует кристаллизации [24].

Положение минимума $R(T)$ зависит от уровня и режима легирования, сдвигаясь к низким температурам при увеличении содержания RuO_2 или температуры легирования T_f (т. е. при повышении проводимости ЛСС). Повторная термообработка при температуре около T_f оказывает на положение минимума такое же влияние, как и повышение T_f (рис. 3).

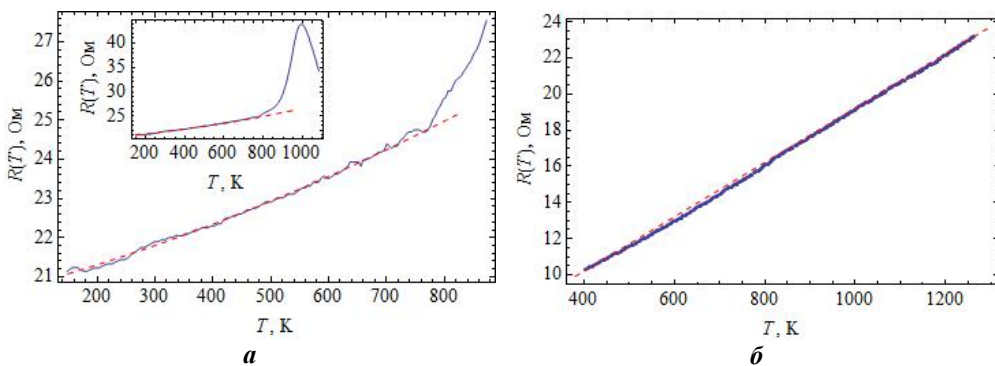


Рисунок 2. Температурная зависимость сопротивления ЛСС (стекло Б), содержащего RuO_2 (масс %): 20 (а) и 50 (б). Во вставке – то же с охватом максимума.
 Пунктирная линия – функция $R(T) = 20,46 - 3764 \cdot 10^{-6} T + 2,345 \cdot 10^{-6} T^2$ (а) и $R(T) = 4,209 + 0,015 T$ (б)

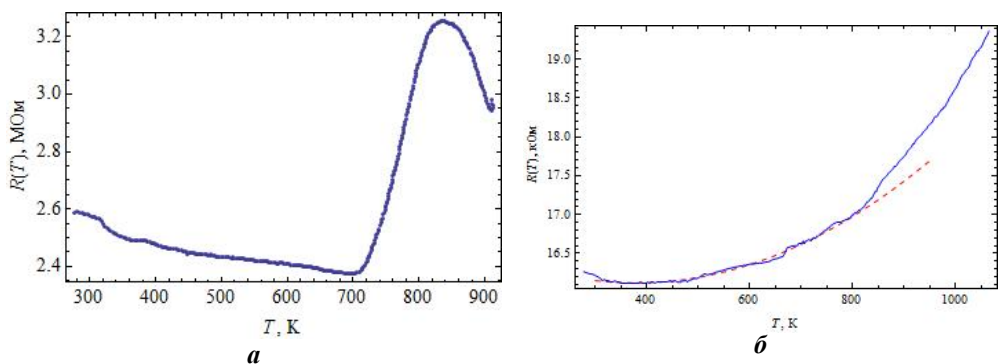


Рисунок 3. Температурная зависимость сопротивления ЛСС (стекло 279-2) с 15 масс % RuO_2 (а) и влияние 4 масс % Al_2O_3 на структурный переход в стекле А (рис. 1а).
 Пунктирная линия – функция $R(T) = 16,81 - 0,00365 T + 4,82 \cdot 10^{-6} T^2$

В [12] было показано, что наличие нанокристаллов в стекле, играющих роль центров локализации, и создание узкой примесной зоны вследствие легирования приводят к одновременному действию прыжкового и термоактивационного механизмов проводимости. Поэтому электропроводность ЛСС при низких температурах меняется как

$$\sigma(T) \sim \exp[-(T_0 / T)^\zeta], \quad (1)$$

$\zeta \approx 0.4 \dots 0.8$ с наиболее вероятным значением $\zeta = 0.5$, что подтверждается экспериментом [10]. При этом учтено, что ширина энергетической щели между примесной зоной и валентной зоной стекла может уменьшаться с ростом температуры [12] из-за электрон-фононной связи [25], и при некоторой температуре

$$T_m = \frac{\langle \hbar \omega \rangle}{k \ln(1 + 2\xi \langle \hbar \omega \rangle / E_G(0))}, \quad (2)$$

энергетическая щель между примесной подзоной и валентной зоной стекла исчезает (рис. 3), и образуется единая частично заполненная зона, как в нормальных металлах. Уровень Ферми E_F оказывается в валентной зоне стекла – ЛСС превращается в “металл”.

Из рис. 1–3 видно также влияние состава стекла на начало структурных переходов – в стекле 279-2 со сложным составом эти переходы начинаются около 700 К, тогда как в стекле Б – около 800 К.

Другим следствием из этих рисунков является то, что максимум $R(T)$ обусловлен именно стеклом, а не RuO_2 – при высоком содержании последнего максимум практически исчезает (рис. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Наличие нанокристаллов в силикатном стекле и образование примесной зоны в процессе легирования превращают стекло в систему, где последовательно наблюдаются переходы изолятор-металл (из-за перестройки энергетических уровней без изменений структуры) и металл-изолятор (из-за структурных переходов в нанокристаллах).

2. Температура начала структурных переходов в нанокристаллах подвержена влиянию состава стекла.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства инновационного развития Узбекистана (гранты БФ-2-017 и Uzb-Ind-2021-78).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. N. F. Mott. Metal-Insulator Transitions. 2^ded. London-New York-Philadelphia, Taylor and Francis, 1990.
2. V. Dobrosavljević. Introduction to Metal-Insulator Transitions. Oxford University Press, 2011. arXiv:1112.6166v1 [cond-mat.str-el] 28 Dec 2011.
3. J. G. Vale. The nature of the metal-insulator transition in 5d transition metal oxides. PhD Thesis, London's Global University, London, 2016.
4. P. P. Edwards, Johnston R. L., C. N. R. Rao, D. P. Tunstall and F. Hensel (1998) Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 356, 5-22. doi: 10.1098/rsta.1998.0146.
5. M. Imada, A. Fujimori, Y. Tokura (1998) Rev. Mod. Phys. 70 (4) 1039–1263. Doi: <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.70.1039>.
6. C. Villagonzalo, R. A. Römer, M. Schreiber and A. MacKinnon (2000) Phys.Rev.B62(24) 2000-II, 16446–16452. DOI:<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.16446>.
7. P. Henseler. Interplay of Anderson Localization and Strong Interactions in Disordered Systems. PhD Thesis. Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn, Bonn, 2009. <https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:5N-20400>.
8. Printed films: materials science and applications in sensors, electronics and photonics. M. Prudenziati and J. Hormadaly (Eds.). Woodhead Publishing, 2012.
9. G. Aburakhmanov. Electrical Conduction in Doped Silicate Glass (Thick Film Resistors). Ch. 6 in: New Insights into Physical Sciences. V. 4, 47-71 (2020). BPI, 2020. DOI: 10.9734/bpi/nips/v4.
10. W. Schoepe (1990) Physica B 165&166, 299–300.
11. G. E. Pike and C. H. Seager (1977) J. Appl. Phys. 48(12) 5152–5169.
12. G. Aburakhmanov (2014) WJCM. 4 (3), 166-178. DOI: 10.4236/wjcm.2014.43021.
13. K. Bobran, A. Kusy, A. W. Stadler and G. Wilczynski (1995) Int. J. Electronics 78, 113.
14. A. Kusy, A. W. Stadler, K. Mlechno et al., (1999) Ann. Phys. (Leipzig), 8, 507.
15. Kusy (1997) Physica B240, 226.
16. M. Prudenziati and A. Cattaneo (1976) Electrocomp. Sci. Technol. 3 181-193.
17. G. Aburakhmanov (2011) American J. Materials Sci. 1(1) 12-17. DOI: 10.5923/j.materials.20110101.01.
18. P. Palanisamy, D. H. R. Sarma, R. W. Vest (1989) J. Amer. Ceramic Soc. 72 (9), 1755–1756.
19. H. D. Schreiber, F. A. Settle, Jr. P. L. Jamison, J. P. Eckenrode and G. W. Headley (1986) J. Less-Common Metals. 115 (1) 145–154.
20. K. Adachi, S. Iida, K. Hayashi (1994) J. Mater. Res. 9 (7) 1866-1878.
21. G. Aburakhmanov (2011) WJCM 1 (2), 19-23. DOI: 10.4236/wjcm.2011.12004.

22. V. K. Pecharsky, P. Y. Zavalij. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, 2005.
23. G. Aburakhmanov, N. G. Abdurakhmanova (2005) *Phys. Stat. Sol.(a)* 202(9) 1799–1802.
24. А.А. Аппен. *Химия стекла*. Изд-во Химия, Ленинград, 1974.
25. K. P. O'Donnell and X. Chen (1991) *Appl. Phys. Lett.* 58 (25) 2924–2926.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРИБОРНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДВУХСЛОЙНОГО ГРАФЕНА И ДРУГИХ 2D-МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ СИСТЕМЫ NANODEV

И. И. Абрамов, В. А. Лабунов, Н. В. Коломейцева, И. Ю. Щербак

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, 220013 Минск, Беларусь,
e-mail: nanodev@bsuir.edu.by*

В докладе рассмотрено моделирование полевых графеновых транзисторов на двухслойном графене и гетероструктур на основе 2D-материалов с вертикальным транспортом. Для моделирования транзисторов на двухслойном графене в квантовой диффузионно-дрейфовой модели использовался предложенный метод расчета квантовой емкости. Приведены результаты моделирования вольт-амперных характеристик (ВАХ) резонансно-туннельных диодов (РТД) на основе GaN/AlGaN с вертикальным транспортом с использованием предложенной комбинированной модели. Модель основана на численном решении уравнений Шредингера и Пуассона в активной области прибора. Рассмотрены случаи барьеров AlGaN различной толщины и различных ширин GaN квантовой ямы. Все расчеты проведены с помощью системы моделирования нанoeлектронных приборов NANODEV, разрабатываемой в БГУИР с 1995 года.

Ключевые слова: двухслойный графен; 2D-материалы; моделирование; полевой графеновый транзистор; гетероструктура с вертикальным транспортом.

SIMULATION OF DEVICE STRUCTURES BASED ON BILAYER GRAPHENE AND OTHER 2D-MATERIALS WITH THE USE OF SYSTEM NANODEV

I. I. Abramov, V. A. Labunov, N. V. Kalameitsava, I. Y. Shcherbak

*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, P. Brovki str., 6, 220013, Minsk, Belarus
Corresponding author: I. I. Abramov (nanodev@bsuir.edu.by)*

In the paper simulation of field-effect transistors based on bilayer graphene and heterostructures based on 2D-materials with vertical transport has been carried out. The proposed method for calculating the quantum capacitance was used to simulate transistors based on two-layer graphene in the quantum diffusion-drift model. The report presents the simulation results of IV-characteristics of resonant tunneling diodes (RTDs) based on GaN/AlGaN with vertical transport using the proposed numerical combined model. The model is based on the numerical solution of the Schrodinger and Poisson equations in the