

Шенина Мария Евгеньевна

**Особенности формирования наноразмерных
металлических частиц методом ионной имплантации в
стабилизированном диоксиде циркония и исследование
его оптических и электронных свойств**

01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико – математических наук

Нижний Новгород – 2013

Работа выполнена в Научно-исследовательском физико-техническом институте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»

Научный руководитель: кандидат физико – математических наук,
доцент Горшков Олег Николаевич

Официальные оппоненты: д.ф.-м.н., профессор кафедры квантовой физики и наноэлектроники, начальник лаборатории радиационных методов, технологий и анализа Герасименко Николай Николаевич,
д. техн. н., профессор, зав. каф. электроники радиофизического факультета ФГБОУ ВПО Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского Оболенский Сергей Владимирович

Ведущая организация: Институт физики микроструктур Российской Академии Наук (г. Нижний Новгород)

Защита состоится “25 ” декабря 2013 г. в 14:00 на заседании диссертационного совета Д212.166.01 при ФГБОУ ВПО "Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского" по адресу: 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, д.23, корп. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГБОУ ВПО "Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского"

Автореферат разослан “25” ноября 2013 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д212.166.01

Марычев Михаил Олегович

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Создание перспективных наноструктурированных материалов для разработки нового класса одноэлектронных и оптоэлектронных устройств на их основе является актуальной задачей. Её решение позволит радикально повысить степень интеграции и быстродействие интегральных схем, создать светоизлучающие источники, нелинейные оптические устройства, энергонезависимые элементы памяти, формировать на одном чипе многофункциональные устройства.

К таким перспективным материалам относятся диэлектрики с встроенными в них наноразмерными включениями (нанокластерами). Среди диэлектриков особое место занимают оксиды, такие как SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , ZnO , WO_3 , Ta_2O_5 , TiO_2 и др. Эти матрицы являются многофункциональными материалами и используются при создании как электронных, так и оптических устройств. Формирование в диэлектрических матрицах наноразмерных включений может приводить к существенным изменениям их физических свойств. К настоящему времени опубликовано значительное количество экспериментальных работ, описывающих различные способы получения такого рода нанокомпозитных материалов. Одним из основных методов формирования нанокластеров является ионная имплантация (ИИ), с последующим термическим отжигом в различных атмосферах. Этот метод обладает простотой, возможностью точного контроля концентрации вводимой примеси и позволяет существенно изменять электрофизические, оптические, механические и другие свойства материалов.

Накоплен значительный объём экспериментальных данных по формированию металлических нанокластеров в оксидных матрицах, по изучению их физических свойств, разработаны теоретические модели, описывающие свойства наноструктурированных диэлектриков. Вместе с тем, практически не изученными остаются вопросы, связанные с образованием нанокластеров в оксидах с высокой подвижностью анионов, в том числе в фианитах [1], при внедрении в такие матрицы ионов атомов металлов или атомов полупроводников.

Фианиты, в частности объёмные монокристаллы стабилизированного диоксида циркония (СДЦ), а также тонкие плёнки СДЦ являются

перспективными материалами при создании оптоэлектронных устройств. СДЦ обладает высокой твёрдостью, химической стойкостью, хорошей прозрачностью в широком диапазоне спектра и высоким показателем преломления. Кроме того, являясь хорошим диэлектриком с шириной запрещенной зоны ~ 5.5 эВ, диоксид циркония и СДЦ находят применение при создании транзисторных структур в качестве подзатворного диэлектрика. Высокая подвижность ионов кислорода в кристаллах СДЦ сделала этот материал одним из перспективных для создания на его основе топливных ячеек.

Вместе с тем, оптические и электронные свойства стабилизированного диоксида циркония с металлическими нанокластерами остаются слабо изученными. При изучении механизмов формирования в оксидных матрицах металлических нанокластеров (МНК) методом ионной имплантации обычно используются ионы химически не активных металлов, например – ионы золота. Это связано с тем, МНК Au являются наиболее химически стабильными металлическими наночастицами и способны входить в состав различных материалов. Поэтому изучение этих объектов представляет большой интерес, как с точки зрения понимания фундаментальных вопросов формирования МНК, так и применений таких материалов в оптике, нанoeлектронике, гетерогенном катализе, биологии и медицине. Атомы серебра, а также другие атомы, обладающие способностью к окислению, часто используются для создания металлических нанокристаллов в различных матрицах [2]. Однако, определение параметров кластеров Ag и исследования их стабильности в матрице СДЦ с высокой подвижностью ионов кислорода, в том числе и при постимплантационном отжиге до настоящего времени не проводилось.

Цель и основные задачи работы

Целью диссертационной работы являлось изучение формирования наноразмерных металлических частиц в стабилизированном диоксиде циркония методом ионной имплантации и исследование его оптических и электронных свойств.

Основными задачами работы являлись:

1. Исследование процессов формирования и термической стабильности металлических нанокластеров в объемных монокристаллах и плёнках СДЦ;

2. Исследование оптических свойств объемных монокристаллов СДЦ, содержащих металлические наночастицы;
3. Определение параметров сформированных наночастиц;
4. Исследование электронных свойств тонкопленочных структур на основе СДЦ, содержащих металлические нанокластеры;
5. Исследование влияния ионного облучения на устойчивость металлических нанокластеров в СДЦ.

Научная новизна работы

1. Впервые методами оптической спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии показано, что в процессе облучения ионами золота с дозами $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в матрице СДЦ формируются нанокластеры из катионов матрицы (Zr). Последующий отжиг при температуре $\sim 400\text{C}^\circ$ приводит к распаду этих нанокластеров, а при температурах $700 \div 1000\text{C}^\circ$ - к формированию нанокластеров золота.
2. Методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения установлено, что в случае облучения матриц СДЦ ионами золота с дозами $(1 \div 4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ могут формироваться как МНК Au, так и МНК сложного состава (Au_4Zr).
3. Установлена зависимость параметров нанокластеров Au и Ag (объемная доля, размер МНК, их концентрация) от дозы, а также температуры и атмосферы постимплантационного отжига.
4. Показано, что окисление МНК Ag сопровождается уменьшением размера кластеров, образовавшихся при облучении, и формированием новых кластеров с меньшими размерами и большей концентрацией.
5. Методом сканирующей туннельной микроскопии впервые показано, что введение золотых нанокластеров в матрицу СДЦ усиливает гистерезисный характер вольтамперных характеристиках (эффект памяти) в области локализации нанокластеров.
6. Установлено, что облучение СДЦ, содержащего нанокластеры Au, ионами F^+ (с энергией 26 кэВ) и Ne^+ (с энергией 27 кэВ) с дозами в диапазоне $(0.5 \div 2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к уменьшению (примерно в 3 раза) объемной доли нанокластеров золота в области доз $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Практическая ценность работы

1. Установлены режимы ионного облучения и постимплантационного отжига, необходимые для формирования металлических нанокластеров Au и Ag с определенными параметрами (концентрация электронов, размер и концентрация наночастиц) в СДЦ.
2. Объемные монокристаллы СДЦ с нанокластерами Au и Ag имеют полосу поглощения с максимумом в диапазоне длин волн 490÷610 нм, что может быть использовано при создании устройств интегральной оптики (планарных оптических волноводов, усилителей, оптических фильтров).
3. Эффект резонансного туннелирования в тонких плёнках на основе СДЦ с нанокластерами Au может быть использован при создании устройств одноэлектроники.
4. Формирование МНК Au методом ионного облучения в матрице СДЦ при установленных в работе режимах может быть использовано для улучшения характеристик элементов энергонезависимой резистивной памяти на основе этой матрицы.
5. Термическая стабильность нанокластеров золота в объемных монокристаллах СДЦ вплоть до температур 1000°С может быть применена при создании высокотемпературных топливных элементов.

На защиту выносятся следующие основные положения

1. При облучении ионами Au в области низких доз ($\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$) в СДЦ формируются металлические нанокластеры из катионов матрицы (циркония), распадающиеся при последующем отжиге с температурой $\sim 400^\circ\text{C}$. При температуре $\sim 700^\circ\text{C}$ в матрице СДЦ начинают формироваться МНК Au, содержание которых увеличивается с ростом температуры отжига вплоть до температуры 1000°С.
2. В области доз $\sim (1\div 4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в процессе имплантации ионов Au и при последующем отжиге (400÷800°С) в СДЦ формируются МНК как из внедрённых ионов, так и с участием катионов матрицы. МНК Au в матрице СДЦ стабильны при высоких температурах вплоть до температур 1000°С.
3. Кинетика изменения параметров МНК Ag при их окислении состоит в следующем: 1) этот процесс сопровождается уменьшением размера кластеров, образовавшихся при облучении, и формированием новых

кластеров с меньшими размерами и большей концентрацией, 2) изменение этих параметров в случае атмосферы аргона происходит в интервале температур $200\div 400^{\circ}\text{C}$, а в случае воздушной атмосферы – в интервале $200\div 700^{\circ}\text{C}$; такое различие обусловлено тем, что окисление МНК в аргоне происходит за счёт кислорода матрицы, а в воздухе – дополнительно за счёт кислорода воздуха.

4. Наличие нанокластеров Au в тонких плёнках СДЦ приводит к усилению эффекта гистерезиса вольтамперных характеристик этих структур по сравнению с таковым для плёнок, не содержащих нанокластеров Au.

Личный вклад автора

Автором спланированы эксперименты по изучению формирования МНК Au и Ag в матрице стабилизированного диоксида циркония в процессе ионной имплантации и последующего отжига. Разработана методика обработки экспериментальных данных оптических измерений, проведены измерения, и выполнен анализ оптических характеристик объёмных монокристаллов и тонких пленок стабилизированного диоксида циркония, определены параметры металлических нанокластеров в стабилизированном диоксиде циркония. Выполнены расчёты по определению параметров нанокластеров и наведенного показателя преломления. Дано теоретическое обоснование особенностям формирования нанокластеров в СДЦ при облучении ионами Au. Совместно с проф. каф. теор. физ. ННГУ д.ф.-м. н. Г.А. Вугальтером и с.н.с., к. ф.-м.н. Д.О. Филатовым была модифицирована модель резонансного туннелирования через двухбарьерную структуру и проведено моделирование вольтамперных характеристик тонкопленочных структур на основе диоксида циркония с металлическими нанокластерами. Совместно с д.ф.-м.н., проф. каф. ФПО ННГУ Д.А. Павловым и аспирантом ННГУ А.И. Бобровым была проведена интерпретация результатов высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа и электронной дифракции.

Апробация работы

Результаты, полученные в данной работе, были представлены на I, II, III и IV Всероссийских конференциях «Физические и физико-химические основы ионной имплантации» (2006 - 2012, Н.Новгород, Казань, Новосибирск), на конференции XXVII НАУЧНЫЕ ЧТЕНИЯ имени академика Н.В.Белова, (16-17 декабря, 2008, Н. Новгород), I Всероссийской конференции «Многомасштабное

моделирование процессов и структур в нанотехнологиях» (12-14 марта, 2008, Москва), Школе Молодых Ученых «Нанофизика и наноэлектроника» (15-17 марта, 2008, Н.Новгород), XV Международном симпозиуме «Нанофизика и наноэлектроника» (14-18 марта, 2011, Н. Новгород), XIV Всероссийской конференции и VI Школе молодых ученых «Высокочистые вещества и материалы. Получение, анализ, применение» (30 мая – 2 июня, 2011, Н. Новгород.), 20th International Conference on Ion Beam Analysis. Plaza Itapema Resort & Spa, Itapema, SC – Brazil 10-15 April, 2011, VII и VIII отраслевой научно-технической конференции молодых специалистов Росатома «Высокие технологии атомной отрасли. Молодежь в инновационном процессе» (2012 и 2013 Н. Новгород), Научно-технической конференции «Пассивные электронные компоненты», Н.Новгород, 2013.

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 39 научных работ, которые включают 9 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, 2 монографии и 28 публикаций в материалах российских и международных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Объем диссертации составляет 166 страниц, включая 83 рисунка и 9 таблиц. Список цитируемой литературы содержит 112 наименований, список работ автора по теме диссертации содержит 39 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, обозначена цель работы и приведены её задачи, показана научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведён обзор литературных данных по диэлектрическим материалам, содержащим металлические наночастицы, по основным способам их формирования, а также по свойствам исходного и содержащего металлические частицы СДЦ. Рассмотрены способы формирования таких структур и методы исследования их свойств, а также работы в которых обсуждаются возможности приложений структур с металлическими наночастицами в таких областях, как опто – и одноэлектроника, медицина и

лазерная техника. Отмечено, что впервые о формировании в СДЦ металлических нанокластеров циркония (МНК-Zr) при облучении ускоренными ионами и исследовании свойств этого материала было сообщено в работе [3]. Кроме того, имеются отдельные работы по формированию других нанокластеров в СДЦ. Так, например, в работах [4,5] обсуждаются вопросы формирования магнитные включений в СДЦ при имплантации ионов Fe. Оптические свойства СДЦ с МНК-Ag изучались в работе [6]. Однако, известные работы по металлическим нанокластерам в СДЦ не содержат детального исследования процессов их формирования в этой матрице. Кроме того, к моменту начала исследований, выполненных в данной диссертации, не было сообщений, посвященных формированию методом ионной имплантации золотых нанокластеров в СДЦ, а также изучению особенностей формирования металлических нанокластеров в этой матрице. Не были изучены электронные свойства стабилизированного диоксида циркония с сформированными в нём МНК.

Во второй главе приводятся методики получения и исследования изучаемых в работе объемных монокристаллов и тонких пленок СДЦ. Объемные монокристаллы СДЦ были получены методом высокочастотного плавления в холодном контейнере [1], после чего образцы были нарезаны на пластины и отполированы до оптического качества. Тонкие пленки СДЦ были сформированы методом ВЧ магнетронного распыления на подложках кремния и плавящего кварца.

Имплантация разнозарядными ионами металлов с дозами $(0.5 \div 4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ производилась на установке «Радуга-3», работающей в импульсном режиме (частота импульсов 30 Гц, длительность импульсов 200 мкс) при ускоряющем напряжении 80 кВ и 30 кВ. Средняя зарядность ионов Au составляла +2.0, для ионов Ag +2.1 для ионов Zr +2.6. Профили распределения ионов Au и Ag и смещённых атомов матрицы рассчитывались по программе SRIM-2008. Постимплантационные отжиги образцов проводились в печи SNOL 6.7/1300 (OMRON E5CK) в диапазоне температур $400 \div 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ с шагом по температуре 100°C . С целью изучения влияния атмосферы на формирование и устойчивость нанокластеров, отжиги образцов проводились на воздухе и в аргоне.

Оптические свойства полученных структур в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах (185÷1800нм) исследовались методом оптической

спектроскопии на спектрофотометре VARIAN Cary 6000i. Измеренные спектры пропускания пересчитывались в спектры поглощения $\alpha(\lambda)$. Значения показателей преломления пластин были получены из эллипсометрических измерений. Изменение показателя преломления рассчитывалось с помощью соотношений Крамерса-Кронига [7, A4, A5].

Структурные исследования облучённых слоёв монокристаллов и тонких плёнок СДЦ были выполнены на рентгеновском дифрактометре высокого разрешения Bruker D8 DISCOVER, позволяющем анализировать структуры (слои) толщиной ≥ 2 нм.

В качестве прямых методов исследования характеристик металлических нанокластеров, сформированных в СДЦ, были применены методы высокоразрешающей ПЭМ на установке JEM-2100F, с использованием методик энергодисперсионного элементного анализа, и нанодифракции электронов. Такая комбинация методик позволила в случае облучения СДЦ ионами Au определить состав и тип кристаллической решётки МНК.

Проводимость и вольтамперные характеристики (ВАХ) тонкопленочных структур на основе СДЦ с металлическими наночастицами были исследованы методами комбинированной атомно-силовой/сканирующей туннельной микроскопии (АСМ/СТМ) [8].

Параметры металлических наночастиц определялись из параметров полос поглощения в рамках теории Г. Ми [9]. Ошибка в определении концентрации и объемной доли МНК составляет $\sim 12-16\%$ для случая доз $\sim 1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и уменьшается до $\sim 5\%$ с ростом дозы ионов до $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.

Третья глава диссертации посвящена особенностям формирования наноразмерных металлических частиц в стабилизированном диоксиде циркония при ионной имплантации.

Оптические спектры пропускания объёмных монокристаллов СДЦ, облученных ионами Au в диапазоне доз $(0.5-4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отоженных при различных температурах показали наличие полос поглощения с максимумами в области длин волн $490 \div 610$ нм (рис.1), связанных с ПР металлических нанокластеров в матрице СДЦ. Экспериментальные спектры пропускания по методике, описанной в главе 2, пересчитывались в спектры поглощения образцов. Исследования показали, что при облучении ионами золота с дозами $\sim 0.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в спектре поглощения сначала возникает полоса с максимумом ~ 2.5

эВ (кривая 1 на рис.2а), которая исчезает при отжиге с температурой 400°C. Было установлено, что возникновение этой полосы связано с формированием металлических нанокластеров Zr из атомов циркония, выбитых из узлов кристаллической решетки в процессе бомбардировки ионами Au [A2]. При дальнейших отжигах этих образцов, в интервале температур 700÷1000°C в спектрах формируется полоса с максимумом при 2.08 эВ (590 нм), характерная для МНК Au (кривые 2,3 на рис.2а).

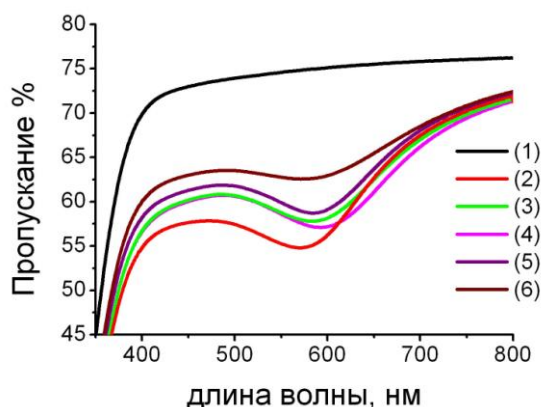


Рис.1. Спектры пропускания необлучённого образца (1), образца, облучённого ионами Au⁺ с дозой $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (2), и после отжигов при температурах: 400°C (3), 600°C (4), 900°C (5), 1000°C (6).

В рамках модели [10] обсуждается особенность формирования МНК Zr в случае облучения СДЦ ионами Au с малой дозой. В этой модели концентрация сформированных наночастиц N_c :

$$N_c = 8\pi r_c n_s^2 t_{ann} D, \quad (1)$$

где t_{ann} – время отжига, r_c – радиус захвата одного атома другим (для кремния, например, этот радиус примерно равен межатомному расстоянию),

$D = D_0 \exp(-\frac{E_b}{kT_{ann}})$ – коэффициент диффузии, D_0 – фактор диффузии, E_b –

энергия активации диффузии, T_{ann} – температура отжига, n_s – концентрация атомов, из которых формируется частица. Выполненные оценки свидетельствуют, что при имплантации коэффициент диффузии циркония в СДЦ больше, чем коэффициент диффузии золота. Наряду с этим концентрация выбитых атомов Zr при имплантации превышает концентрацию внедрённого золота. Поэтому в процессе имплантации при рассматриваемых условиях формируются МНК Zr, а не МНК Au. Когда температура отжига превышает температуру распада МНК Zr, образование МНК Au ускоряется вследствие

диффузии ионов золота к зародышам. Золото слабо подвержено окислению, поэтому уменьшения концентрации золота в составе уже образовавшихся МНК Au практически не происходит.

В случае более высоких доз имплантации ($1 \div 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$), на спектрах поглощения появляются полосы ПР (рис. 2б, кривая 1), положение максимума которых находится между максимумами полос МНК Au и МНК Zr. Поэтому полосы на рис.2б могут быть обусловлены формированием как золотых и циркониевых частиц, так и образованием составных МНК Au-Zr. В первом случае в рамках теории Ми для доз ($1 \div 4$) $\cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ были определены размеры, концентрации, объемные доли МНК Au и концентрации электронов в них. Значения этих параметров находятся в интервалах: размер – от 1.2 до 1.5 нм, концентрация – от 0.0078 до $0.69 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, объемная доля – от 0.0001 до 0.0079, концентрация электронов – от 2.9 до $3.5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$. Во втором случае, наряду с параметрами наночастиц был оценен и их состав (рис.3). При достижении $T_a=800^\circ\text{C}$ состав МНК Zr-Au оказался близким к составу МНК Au ($\text{Au}_{0.96}\text{Zr}_{0.04}$ для дозы ионов золота $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$, $\text{Au}_{0.93}\text{Zr}_{0.07}$ для дозы $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и $\text{Au}_{0.99}\text{Zr}_{0.01}$ для дозы $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$).

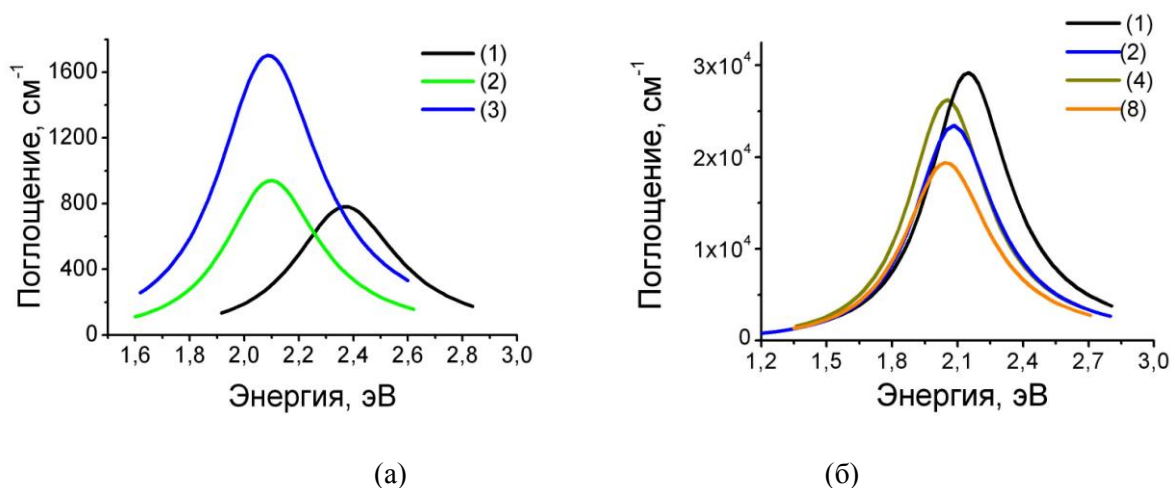


Рис.2. (а) - Спектры поглощения объемных монокристаллов СДЦ после облучения ионами Au⁺ с дозой $0.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (1); после отжига при температурах 900°C (2), 1000°C (3). (б) - спектры поглощения объемных монокристаллов СДЦ после облучения ионами Au⁺ с дозой $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (1); температуры отжига: 400°C (2), 600°C (3), 1000°C (4).

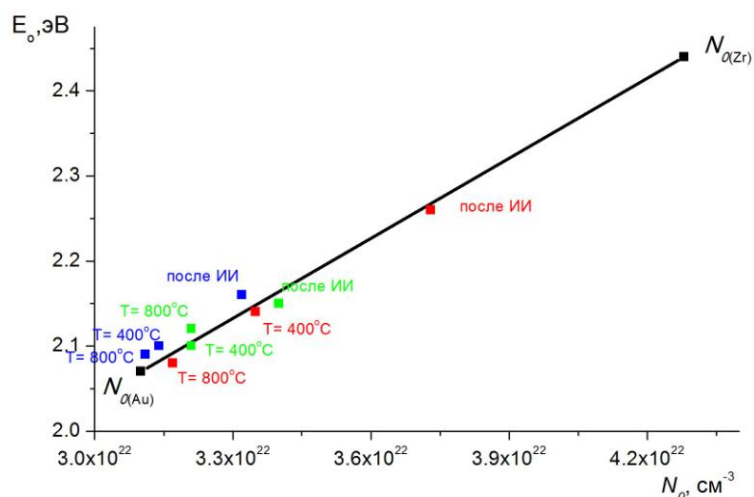


Рис.3 Зависимость положения максимума полосы поглощения E_0 от концентрации электронов N_0 в составных МНК Zr-Au СДЦ; дозы облучения: 10^{16}см^{-2} (красные точки), $2\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$ (зелёные точки), $4\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$ (синие точки) ($N_{0\text{Zr}}$ – концентрация электронов в МНК Zr; $N_{0\text{Au}}$ – концентрация электронов в МНК Au).

Возможность возникновения МНК сложного состава в матрице СДЦ была изучена методом высокоразрешающей ПЭМ (рис.4, ПЭМ изображение пленки СДЦ с МНК), включающим энергодисперсионный и структурный анализ (рис.4, электронограмма МНК в СДЦ).

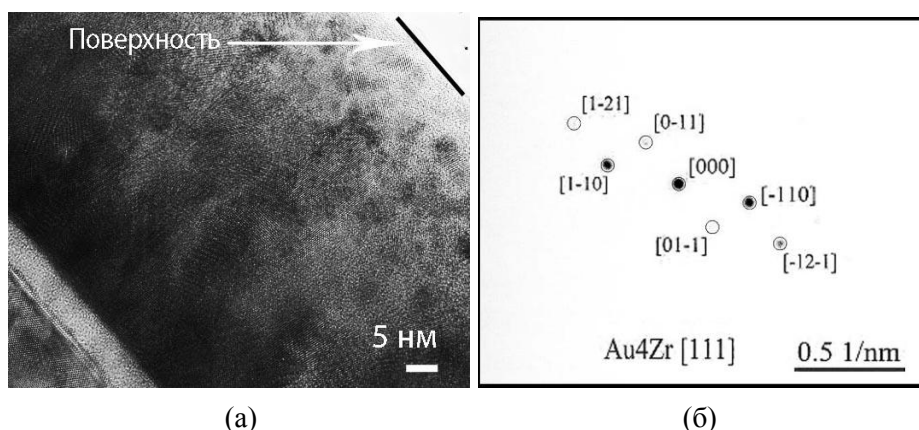


Рис.4. Результаты ПЭМ для пленки СДЦ с МНК, сформированными облучением ионами Au с дозой $4\cdot 10^{16}\text{см}^{-2}$: (а) – ПЭМ изображение, (б) - электронограмма МНК Au₄Zr.

Результаты нанодифракции электронов на отдельных металлических нанокластерах на поверхности образцов показали, что МНК являются монокристаллическими. В неотожжённых образцах, кроме нанокластеров золота, были обнаружены нанокластеры интерметаллического соединения Au₄Zr (орторомбическая кристаллическая решётка, ориентация относительно электронного пучка [111]). Эти результаты подтверждают сделанное выше заключение о возможности образования кластеров сложного состава. Следует

отметить, что формирование МНК сложного состава наиболее эффективно может происходить в плотных каскадах столкновений, в которых присутствуют как атомы имплантированного золота, так и атомы циркония, выбитые из узлов кристаллической решетки.

Во второй части третьей главы исследованы особенности формирования нанокластеров Ag в матрице СДЦ. Отметим, что исследование таких образцов методом ПЭМ является затруднительным вследствие слабого контраста МНК Ag на фоне матрицы СДЦ. Поэтому основным являлся метод анализа оптических спектров. Анализ оптических спектров поглощения СДЦ, облученного ионами Ag и прошедшего последующие отжижки в атмосферах воздуха и аргона показал, что в спектрах содержатся полосы ПР, характерные для МНК в этой матрице (рис.5). В случае дозы $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ полоса поглощения возникает лишь в процессе отжига.

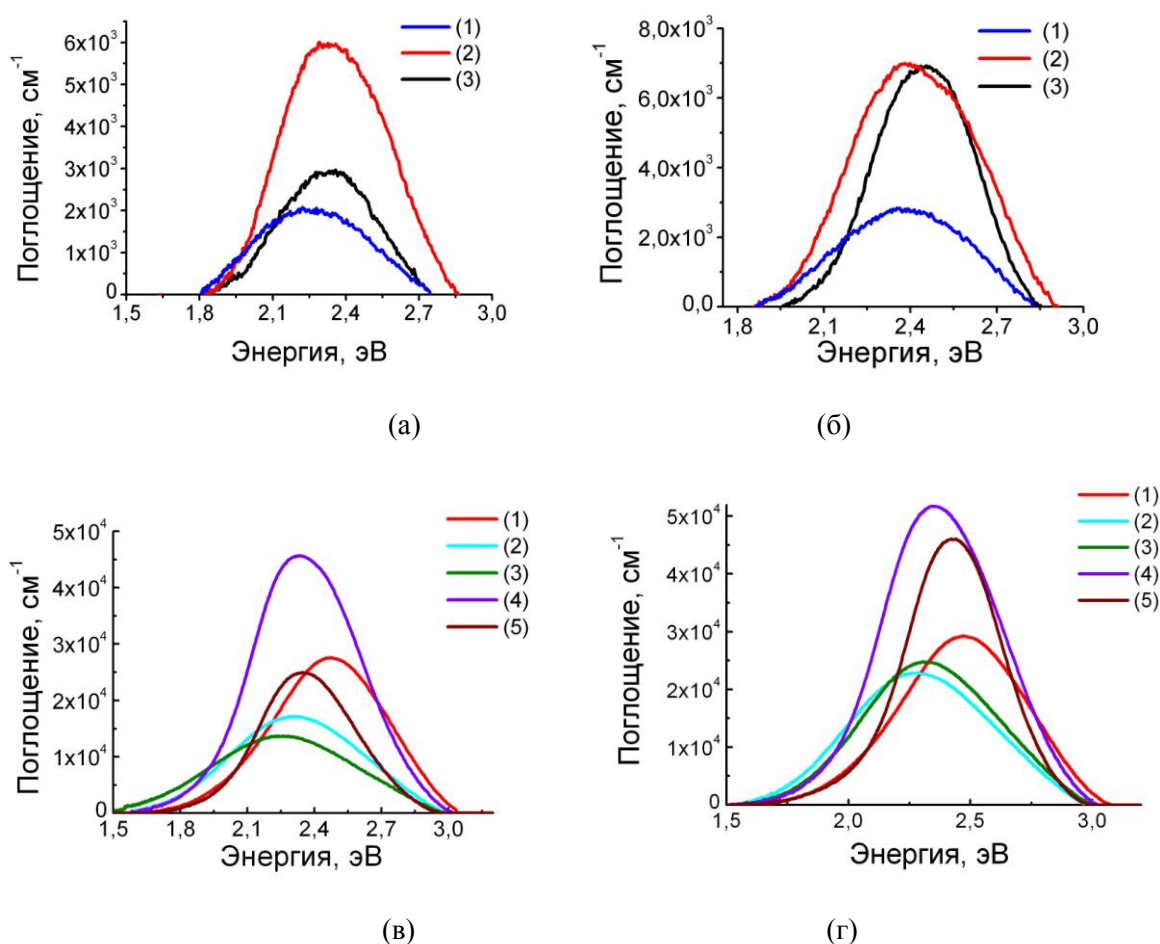


Рис.5 Спектры поглощения монокристаллов СДЦ, облученных ионами серебра с дозой $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ после отжигов в атмосфере воздуха (а) и аргона (б). Кривая 1 - отжиг при 800°C; 2 – 900°C; 3–1000°C. Спектры поглощения монокристаллов СДЦ, облученных ионами серебра с дозой $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ – кривая (1) и после отжигов в атмосфере воздуха (г) и аргона (д); температуры отжига: 400°C (2), 600°C (3), 900°C (4), 1000°C(5).

Интенсивность и положение полосы в спектрах СДЦ, облученного ионами Ag^+ , меняются с увеличением дозы ионов и температуры отжига, а также зависит от атмосферы отжига. При дозе $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ непосредственно после облучения возникает полоса поглощения с максимумом ~ 2.51 эВ, которая сдвигается в сторону меньших энергий при повышении дозы. С повышением температуры отжига в атмосфере воздуха и в аргоне полоса ПР металлических частиц меняет интенсивность, а максимум сдвигается в сторону меньших энергий (2.35 эВ). Этот эффект связан с окислением серебра в составе МНК [6].

Процесс окисления кластеров приводит к уменьшению размеров кластеров, образовавшихся при облучении, и концентрации электронов в них в интервале температур $200 \div 400^\circ\text{C}$ в случае атмосферы аргона и в интервале $200 \div 700^\circ\text{C}$ в случае воздушной атмосферы (рис.6 а,б,в,г).

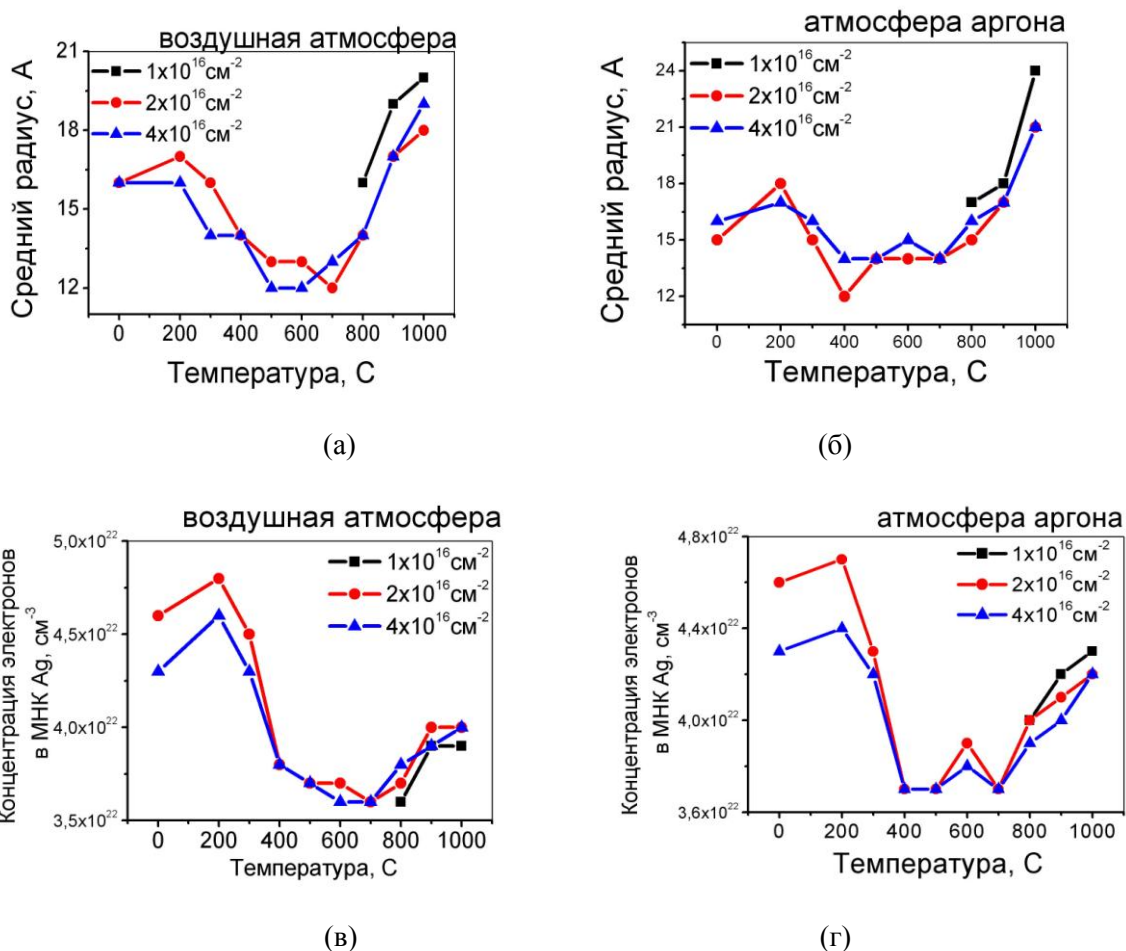


Рис.6. Зависимость среднего радиуса МНК Ag (а, б) и концентрации электронов в них (в, г) от температуры отжига в воздушной атмосфере (а, в) и в атмосфере аргона (б, г).

Это различие можно объяснить тем, что в атмосфере аргона окисление МНК Ag при отжигах происходит за счёт кислорода матрицы, обладающего высокой

подвижностью в области указанных температур. В случае воздушной атмосферы окисление может происходить дополнительно за счёт поступления кислорода из атмосферы. При дальнейшем росте температуры, из-за ускорения диффузии атомов серебра, процесс роста МНК превалирует над процессом окисления. Вследствие этого происходит увеличение размеров нанокластеров и концентрации электронов в них. При этом объёмная доля этих кластеров меняется слабо. Максимум объёмной доли наблюдается при 900°C , затем она снижается при 1000°C .

С помощью соотношений Крамерса-Кронига был рассчитан наведенный показатель преломления, обусловленный возникновением полос поглощения металлических нанокластеров в СДЦ. В диапазоне длин волн $\sim 1,5$ мкм, широко используемом в волоконно-оптических системах связи, он составляет $10^{-4} \div 10^{-2}$.

В конце третьей главы представлены экспериментальные результаты по устойчивости к ионному облучению МНК Au, сформированных в объёмных монокристаллах СДЦ, на примере облучения исследуемых структур ионами Ne^+ и химически активными ионами F^+ . Это позволило выявить влияние химической природы ионов на стойкость МНК Au к облучению. Облучение ионами F^+ проводилось с энергией 26 кэВ и дозами в интервале $(0.5 \div 1.5) \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$, ионами Ne^+ - с энергией 27 кэВ и дозами в интервале $(0.45 \div 1.6) \cdot 10^{17}$ см $^{-2}$. Влияние химической природы ионов проявилось наиболее существенно в уменьшении среднего размера МНК Au: радиус наночастиц уменьшился на 43% в случае ионов F^+ и на 26% в случае ионов Ne^+ .

Четвёртая глава посвящена изучению электронных свойств плёнок СДЦ, содержащих металлические нанокластеры. Пленки СДЦ толщиной ~ 10 нм, сформированные на проводящих подложках из кремния, облучались ионами золота. Формирование в плёнках СДЦ нанокластеров золота приводит к образованию токовых каналов с повышенной проводимостью. Исследования таких структур методом АСМ/СТМ показали, что вольтамперные характеристики имеют различный вид в разных областях поверхности одной и той же структуры. В каналах с большим поперечным сечением преимущественно наблюдаются монотонные вольтамперные зависимости или ВАХ со ступеньками, связанными с кулоновской блокадой туннелирования [8]. В областях токовых каналов проводимости с поперечным сечением порядка единиц нанометров преимущественно наблюдаются ВАХ с максимумами

(рис.7), которые могут быть связаны с резонансным туннелировании электронов через нанокластеры. Для качественной интерпретации таких характеристик была использована модифицированная модель резонансного туннелирования, в которой учитывается зависимость формы диэлектрических барьеров от приложенного к структуре напряжения, в результате чего ток через структуру даётся выражением (1):

$$I_n = \frac{eSm}{2\pi^2\hbar^3} \int_0^{\mu_1} \frac{4|D_1(E)D_2(E)|^2}{(|D_1(E)|^2 + |D_2(E)|^2)^2} \frac{(\mu_1 - E)(\hbar/\tau_n)^2 dE}{(E - E_n + eV_1)^2 + (\hbar/\tau_n)^2}, \quad (1)$$

где

$$D_1(E) = \frac{2k}{k + i\aleph_1} \frac{2i\aleph_2}{k_1 + i\aleph_2} \exp\left(-\frac{2\sqrt{2ma_1}}{3\hbar eV_1} [(U_0 - E)^{3/2} - (U_0 - E - eV_1)^{3/2}]\right),$$

$$D_2(E) = \frac{2k_1}{k_1 + i\aleph_2} \frac{2i\aleph_3}{k_2 + i\aleph_3} \exp\left(-\frac{2\sqrt{2ma_2}}{3\hbar eV_2} [(U_0 - E - eV)^{3/2} - (U_0 - E - eV)^{3/2}]\right),$$

$$k = \sqrt{2mE}/\hbar, k_1 = \sqrt{2m(E + eV_1)}/\hbar, k_2 = \sqrt{2m(E + eV)}/\hbar, \aleph_1 = \sqrt{2m(U_0 - E)}/\hbar,$$

$$\aleph_2 = \sqrt{2m(U_0 - E - eV_1)}/\hbar, \aleph_3 = \sqrt{2m(U_0 - E - eV)}/\hbar.$$

Здесь e , m – модуль заряда электрона и его эффективная масса; S – эффективная площадь сечения кластера; μ_1 – энергия Ферми эмиттера; E – энергия движения электрона в направлении протекания тока, отсчитываемая от дна зоны проводимости эмиттера; τ_n – время релаксации квазистационарного состояния E_n ; $D_1(E)$ и $D_2(E)$ – амплитуды прохождения электрона через барьер эмиттер–кластер и барьер кластер–коллектор соответственно.

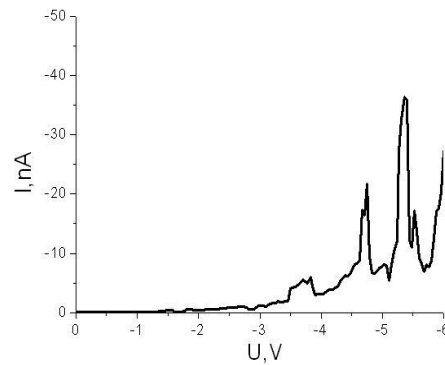


Рис. 7 ВАХ туннельного контакта АСМ зонда к пленке СДЦ/Si в одном из каналов повышенной проводимости. Облучение ионами Au со средней энергией 60 кэВ и дозой $2.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ (напряжение соответствует потенциалу подложки относительно потенциала зонда).

Так же, как и в [11], полагалось, что вольтамперная характеристика рассматриваемой структуры определяется туннелированием через «узкое горло» – через один кластер, отделенный диэлектрическими слоями от двух массивов кластеров либо от металлических контактов. Расчеты выполнены в рамках модели, в которой кластер рассматривается как одномерная прямоугольная квантовая яма с системой уровней в кластере. Результаты моделирования показали, что учёт падения напряжения на барьерах приводит к уточнению параметров «узкого горла».

Во второй половине четвёртой главы представлены результаты исследований по влиянию МНК в матрице СДЦ на эффект резистивного переключения комбинированным методом АСМ/СТМ. Возможности сканирующей зондовой микроскопии позволяют существенно расширить понимание механизма резистивного переключения в структурах металл – диэлектрик – металл или металл – диэлектрик – полупроводник. Эти исследования являются важными в связи с поиском материалов и технологий создания энергонезависимой резистивной памяти [12]. Стабилизированный диоксид циркония является одним из диэлектриков, перспективных для таких приложений [13]. Изучение влияния нанокластеров Au на проводимость и ВАХ было выполнено на структурах СДЦ/ n^+ -Si(001), предназначенных для изучения характеристик резистивных элементов памяти. С этой целью измерялись токовые распределения исходных и прошедших облучение ионами Au структур, модифицированных электрическим полем, приложенным между зондом с алмазным покрытием и подложкой n^+ -Si (рис. 8 а,б).

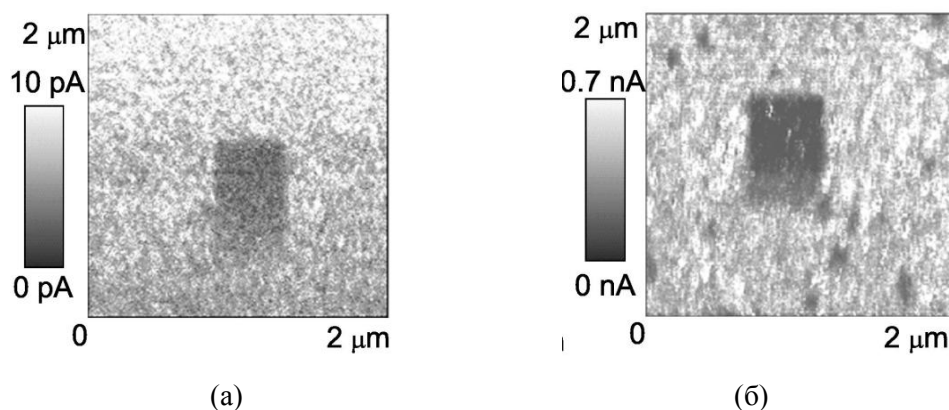


Рис. 8. Токовые распределения структур СДЦ/ n^+ -Si(001), модифицированных электрическим полем, приложенным между зондом с алмазным покрытием и подложкой n^+ -Si. Размеры модифицированных областей $500 \times 500 \text{ nm}^2$. Напряжение модификации $V_{mod} = -7 \text{ V}$. (а) – необлучённая структура, (б) - доза ионов золота 5×10^{16} . Измерено при напряжении $V_g = +4 \text{ V}$.

Полученные данные показывают, что в облученных структурах происходит увеличение туннельных токов по сравнению с необлучёнными. Эффект модификации электрическим полем также заметнее проявляется в облученных структурах. Кроме того, измеренные ВАХ в токовых каналах и в областях пониженной проводимости показали гистерезисный эффект (рис.9 (черная и белая кривые соответственно)).

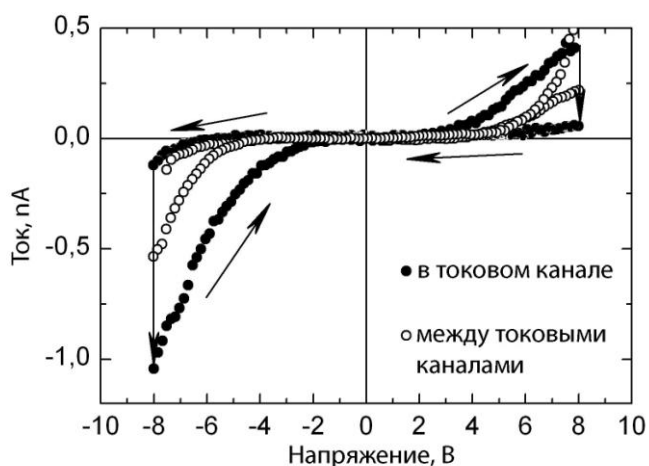


Рис. 9. ВАХ контакта "зонд-образец", измеренные внутри токового канала и между токовыми каналами в структуре СДЦ/ n^+ -Si(001), облученной ионами золота со средней энергией 60 кэВ и дозой $\Phi = 5 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и прошедшей отжиг в вакууме при $T_A = 400^\circ\text{C}$.

Эксперименты показали, что ВАХ структур СДЦ/ n^+ -Si(001) в присутствии нанокластеров Au проявляют более выраженный гистерезис, по сравнению с ВАХ структур без MNK. При наличии MNK пороговое напряжение, при котором начинается заметный рост тока (см. рис.9) составляет $\sim 4\text{В}$, в то время как в структуре без нанокластеров, это напряжение составляет $\sim 7\text{В}$. Этот эффект (как было отмечено выше) может быть связан с уменьшением эффективной толщины СДЦ при наличии в нём нанокластеров золота. С другой стороны MNK Au играют роль концентраторов электрического поля, вследствие чего усиливается эффект модификации электрическим полем проводимости СДЦ по кислородным вакансионным цепочкам.

Таким образом, методом сканирующей туннельной микроскопии впервые показано, что введение золотых нанокластеров в матрицу СДЦ усиливает гистерезисный эффект в вольтамперных характеристиках в области локализации нанокластеров.

В заключении сформулированы основные результаты диссертации:

1. Установлены режимы ионного облучения и постимплантационного отжига, необходимые для формирования металлических нанокластеров Au и Ag с определенными параметрами (концентрация электронов, размер и концентрация наночастиц) в СДЦ.
2. Показано, что в процессе облучения ионами золота с дозами $\sim 5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$ в матрице СДЦ формируются нанокластеры из катионов матрицы (Zr). Последующий отжиг при температуре $\sim 400^\circ\text{C}$ приводит к распаду этих нанокластеров, а при температурах $700 \div 1000^\circ\text{C}$ - к формированию нанокластеров золота.
3. Установлено, что в случае облучения матриц СДЦ ионами золота с дозами $(1 \div 4) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ в них могут формироваться как МНК Au, так и МНК сложного состава (Au_4Zr).
4. Установлено, что МНК Au в матрице СДЦ стабильны при высоких температурах вплоть до температур 1000°C .
5. Установлена зависимость параметров нанокластеров Au и Ag (объёмная доля, размер, концентрация) от дозы, температуры и атмосферы постимплантационного отжига.
6. Установлено, что облучение СДЦ, содержащего нанокластеры Au, ионами F^+ и Ne^+ с энергией 26 кэВ и дозами в диапазоне $(0.45 \div 2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ приводит к существенному распаду нанокластеров золота в области доз $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$.
7. Показано, что кинетика изменения параметров МНК Ag при их окислении состоит в следующем: 1) этот процесс сопровождается уменьшением размера кластеров, образовавшихся при облучении, и формированием новых кластеров с меньшими размерами и большей концентрацией, 2) изменение этих параметров в случае атмосферы аргона происходит в интервале температур $200 \div 400^\circ\text{C}$, а в случае воздушной атмосферы – в интервале $200 \div 700^\circ\text{C}$; такое различие обусловлено тем, что окисление МНК в аргоне происходит за счёт кислорода матрицы, а в воздухе – дополнительно за счёт кислорода воздуха.
8. Показано, что введение золотых нанокластеров в матрицу СДЦ усиливает гистерезисный характер вольтамперных характеристик (эффект памяти) в области локализации нанокластеров.

СПИСОК ЦИТИРОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузьминов Ю.С. / Тугоплавкие материалы из холодного тигля // Ю.С. Кузьминов, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико. – М.: Наука, 2004 – 369с. – ISBN 5-02-002820-7
2. Structure and properties of nanoparticles formed by ion implantation / A. Meldrum et.al. // Topics Appl. Physics.-2010.-V.116.-P.255–285.
3. Свойства стабилизированных иттрием кристаллов диоксида циркония, облученных ионами инертных газов / О.Н.Горшков и др. // Высокочистые вещества.-1995.-№2.-С.85-92.
4. Magneto-optical effects from nanophase α -Fe and Fe_3O_4 precipitates formed in yttrium-stabilized ZrO_2 by ion implantation and annealing / S. Honda et. Al //Appl. Phys. Lett.-2000.-V.77.№5.-P.711-713
5. Oriented, single domain Fe nanoparticle layers in single crystal yttria-stabilized zirconia / K.D. Sorge et. al. // IEEE Transactions on Magnetics.-2001.-V.37.Iss.4. -P.2197 – 2199.
6. Saito Y., Optical properties of YSZ implanted with Ag ions / Y. Saito, Y. Imamura, A. Kitahara // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B.-2003.-V.206.-P.272-276.
7. Ion implantation induced photosensitivity in Ge-doped silica: Effect of induced defects on refractive index changes / M.Essid et.al. // Nucl.Instr.and Meth. In Phys. Res.-1998.-V.B141.-P.616-619.
8. Investigation of the electronic properties of Zr nanoclusters in YSZ films by combined STM/AFM / D.A. Antonov et.al.// Physics of low – dim. Struct.-2004.-№1/2.- P.139-144.
9. Beitrage zur optic truber Medien, speziell kolloidaler Metallosungen / G. Mie // Annalen der physic.-1908.- –V.3.– P.377-445.
10. Ion beam synthesis of Si nanocrystals in silicon dioxide and sapphire matrices—the photoluminescence study / D.I. Tetelbaum et.al. //Vacuum.- 2005. -V.78.- P.519–524.
11. Coulomb staircase in STM current through granular films / H. Imamura et.al. // Phys. Rev. B.- 2000.-V. 61.- P.46-49.
12. Lee M. H. Resistive switching memory: observations with scanning probe microscopy / M. H. Lee, C.S.Hwang // Nanoscale. – 2011. – V.3. – P.490–502.
13. Резистивное переключение в структурах металл–диэлектрик–металл“ на основе оксида германия и стабилизированного диоксида циркония / О.Н. Горшков и др. // ПЖТФ.-2014.- Т.40.Вып.3.-С.12-19.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

- A1.** Д.А. Антонов, Г.А. Вугальтер, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, Д.О. Филатов, М.Е. Шенина / Резонансное туннелирование электронов через нанокластеры, сформированные в стабилизированном диоксиде циркония методом ионной имплантации // Вестник ННГУ им. Н.И.Лобачевского.- 2007.- №3.-С.55-60.
- A2.** О.Н. Горшков, М.Е. Шенина, А.П.Касаткин, А.Ю. Дудин / Формирование нанокластеров золота в стабилизированном диоксиде циркония методом ионной имплантации //Вестник ННГУ.- 2010.- №3(1). — С. 37-43.
- A3.** О.Н. Горшков, И.Н. Антонов, М.Е. Шенина, А.Ю. Дудин, А.П. Касаткин / Формирование наноразмерных частиц золота в тонких аморфных пленках диоксида германия методом ионной имплантации // Вестник ННГУ.- 2010.-№4.– С.38-41.
- A4.** И.Н.Антонов, О.Н. Горшков, Ю.А.Дудин, М.Е. Шенина, А.П.Касаткин, В.А.Камин / Наведенный показатель преломления в пленках диоксида германия при облучении ионами гелия // Вестник ННГУ им. Н.И. Лобачевского.- 2009.- №4.-С.34-38.
- A5.** В.В. Семенов, Н.В. Золотарева, М.А. Лопатин, В.И. Фаерман, Г.А. Домрачев, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, Д.В. Скамницкий, М.Е. Шенина, А.В. Круглов, В.М. Треушников, В.В. Треушников / Исследование спектральных и оптических свойств малодефектных органических стекол при длительном воздействии УФ света // Высокомолекулярные Соединения. Серия А (Polymer Science A series).-2010.-Т.52.№6. – С. 934-944.
- A6.** О.Н. Горшков, И.Н. Антонов, М.Е. Шенина, Д.А. Антонов, А.Ю. Дудин, А.Н. Михайлов, А.П. Касаткин / Особенности изменений электронных и оптических свойств стабилизированного диоксида циркония, облученного ионами золота с низкой дозой // Вестник ННГУ.-№5(2).-2010.-С.283-287.
- A7.** О.Н.Горшков, Д.А.Павлов, В.Н. Трушин, И.Н.Антонов, М.Е.Шенина, А.И.Бобров, А.С.Маркелов, А.Ю.Дудин, А.П.Касаткин / Особенности формирования нанокристаллов золота в

стабилизированном диоксиде циркония методом ионной имплантации // ПЖТФ. – 2012. – Т.38. Вып.4. – С. 60-65.

Англоязычный вариант:

O. N. Gorshkov, D. A. Pavlov, V. N. Trushin, I. N. Antonov, M. E. Shenina, A. I. Bobrov, A. S. Markelov, A. Yu. Dudin, and A. P. Kasatkin / Peculiarities in the Formation of Gold Nanoparticles by Ion Implantation in Stabilized Zirconia // Technical Physics Letters. – 2012. Vol. 38. No. 2.-P.185–187.

A8. О.Н. Горшков, М.Е. Шенина, А.П. Касаткин, М.Н. Коряжкина /Наночастицы серебра в матрице объемного монокристаллического стабилизированного диоксида циркония // Вестник ННГУ.-2012.- №2(1).-С.39–43.