

Изучение оптически наведенного заряда наночастиц Au в пленках $ZrO_2(Y)$ методом сканирующей Кельвин-зонд микроскопии

© Д.О. Филатов,¹ А.С. Новиков,¹ М.Е. Шенина,¹ И.Н. Антонов,² А.В. Нежданов,³
И.А. Казанцева,³ О.Н. Горшков¹

¹ Научно-образовательный центр „Физика твердотельных наноструктур“, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022 Нижний Новгород, Россия

² Научно-исследовательский физико-технический институт, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603022 Нижний Новгород, Россия

³ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, физический факультет, 603022 Нижний Новгород, Россия
e-mail: dmitry_filatov@inbox.ru

Поступило в Редакцию 6 мая 2022 г.

В окончательной редакции 27 июля 2022 г.

Принято к публикации 1 августа 2022 г.

Методом сканирующей Кельвин-зонд микроскопии исследованы аккумуляция и релаксация оптически наведенного электрического заряда в пленках $ZrO_2(Y)$ со встроенным однослойным массивом наночастиц Au диаметром 2–3 nm в зависимости от глубины залегания наночастиц Au в слое $ZrO_2(Y)$ и мощности оптического возбуждения на длинах волн 473 и 633 nm.

Ключевые слова: тонкопленочные системы, стабилизированный диоксид циркония, наночастицы, плазмонный резонанс.

DOI: 10.21883/JTF.2022.12.53760.123-22

Введение

Металлические и полупроводниковые наночастицы (НЧ) в диэлектрических пленках считаются перспективными для создания на их основе энергонезависимой компьютерной памяти (так называемая нанофлеш память) [1]. Базовым элементом данного типа памяти является МДП транзистор, в подзатворный диэлектрик которого встроен массив НЧ, выполняющий роль плавающего затвора: НЧ, представляющие собой потенциальные ямы (ловушки) для электронов, захватывают инжектированный в них электрический заряд и удерживают его в течение длительного времени.

Сканирующая Кельвин-зонд микроскопия (СКЗМ) является мощным методом исследования процессов локальной аккумуляции электрического заряда в подобных наноконструктивных системах [2,3]. В [4] обнаружено локальное заряжение пленки $ZrO_2(Y)$ со встроенными в ее толщу НЧ Au при фотовозбуждении на длине волны плазмонного резонанса (ПР) в НЧ Au. Обнаруженное явление было связано с внутренней фотоэмиссией электронов из НЧ Au в $ZrO_2(Y)$. С использованием указанного эффекта возможно создание различных новых оптоэлектронных устройств, например, детекторов изображения с памятью и т.п. Кроме того, с заряжением НЧ вследствие фотоэмиссии электронов из них было связано обнаруженное ранее усиление эффекта резистивного переключения (РП) в подобных наноконструктивных пленках при фотовозбуждении на длине

волны ПР [5,6]: заряжение НЧ приводит к локальному усилению напряженности электрического поля вблизи поверхности НЧ, что, в свою очередь, стимулирует рост проводящих филаментов между электродами мемристорной структуры.

В настоящей работе методом СКЗМ исследованы процессы релаксации фотоиндуцированного заряда в пленках $ZrO_2(Y)$ с массивами НЧ Au, встроенными на различных расстояниях от проводящей подложки.

1. Экспериментальная часть

Структура исследуемых образцов представлена на рис. 1. Пленки $ZrO_2(Y)$ (12 mol.% Y_2O_3) толщиной 10 nm с однослойными массивами НЧ Au формировались на стеклянных подложках с прозрачным проводящим подслоем из смеси оксидов In-Sn (indium-tin oxide, ИТО) толщиной 40 nm методом послойного магнетронного осаждения сэндвич-структур $ZrO_2(Y)/Au/ZrO_2(Y)$ при помощи вакуумной установки для осаждения тонких пленок Torr International MSS-3GS. Слои $ZrO_2(Y)$ осаждались при температуре подложки $T_g = 300^\circ C$ методом высокочастотного магнетронного распыления, слой Au — при $T_g = 200^\circ C$ методом магнетронного распыления на постоянном токе. После осаждения сэндвич-структуры подвергались отжигу на воздухе при $450^\circ C$ в течение 2 min. Более детально методика формирования пленок $ZrO_2(Y)$ с массивами НЧ Au, а также результаты

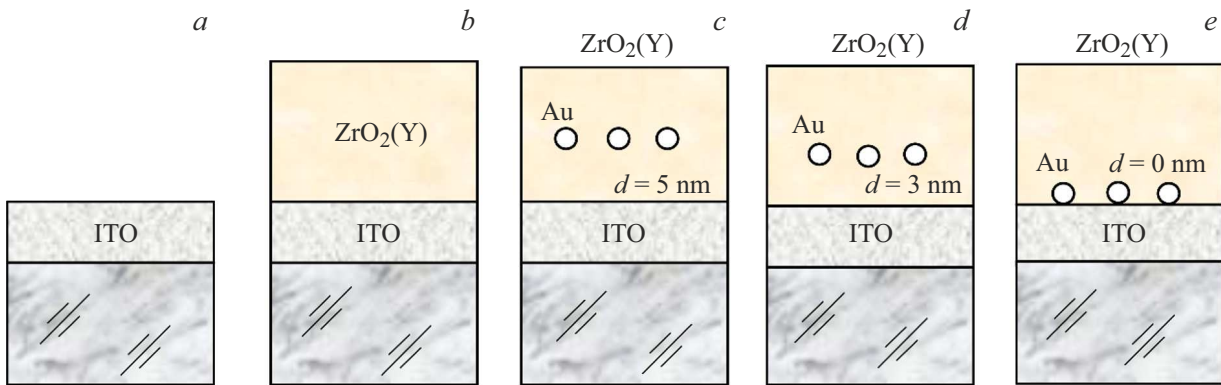


Рис. 1. Структура исследованных образцов: *a, b* — образцы для сравнения с ИТО-слоем и пленкой $ZrO_2(Y)$ без НЧ Au соответственно; *c–e* — пленки $ZrO_2(Y)$ с НЧ Au, расположенными на различных расстояниях от подслоя ИТО d , nm: *c* — 5, *d* — 3, *e* — 0 (массив НЧ Au примыкает к поверхности подслоя ИТО).

исследований их структуры и оптических свойств приведены в [7,8]. По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на поперечных срезах островковая пленка Au толщиной ~ 1 nm при отжиге в указанных условиях разрывается и коагулирует в НЧ диаметром $D = 2–3$ nm, расположенные практически в одной плоскости на фиксированных расстояниях от поверхности пленки и границы пленка–подложка (которые, в свою очередь, определяются толщинами покровного и подстилающего слоев оксида). Толщина слоя $ZrO_2(Y)$ между массивом НЧ Au и поверхностью подслоя ИТО d составляла 5, 3 и 0 nm (рис. 1, *c–e* соответственно); в последнем случае пленка Au наносилась непосредственно на поверхность ИТО. В качестве образцов для сравнения использовались пленка $ZrO_2(Y)$ толщиной 10 nm без НЧ Au, сформированная на стеклянной подложке с подслоем ИТО (рис. 1, *b*), а также стеклянная подложка с пленкой ИТО на поверхности (рис. 1, *a*).

Исследования методом СКЗМ проводились на микро-спектроскопическом комплексе NT-MDT NTegra Spectra при 300 K. Использовались зонды NT MDT NSG-11 с покрытием TiN. Фотовозбуждение осуществлялось со стороны подложки лазерным диодом на длине волны $\lambda = 473$ nm и He–Ne-лазером с $\lambda = 633$ nm. Излучение фокусировалось на поверхность пленки $ZrO_2(Y)$:НЧ-Au в пятно диаметром 1 μ m. Оптические свойства образцов, изучавшихся в настоящей работе, ранее исследовались методом спектроскопии оптического пропускания при 300 K при помощи спектрофотометра Varian Cary 6000i [4]. Было установлено, что излучение с $\lambda = 633$ nm соответствует пику ПР в НЧ Au, тогда как коротковолновое излучение с $\lambda = 473$ nm находится вне полосы ПР. Мощность лазерного излучения P варьировалась в пределах $1 \mu W–3.4 mW$. Наведенный излучением поверхностный электрический потенциал на поверхности пленки $ZrO_2(Y)$ регистрировался после выключения лазера через равные промежутки времени (15 или 30 min) по стандартной двухпроходной методике

(высота подъема зонда 10 nm). Проводящий слой ИТО заземлялся.

Отметим, что в условиях эксперимента возможно неконтролируемое зарядение поверхности образца вследствие фотоэмиссии электронов из НЧ Au под действием излучения юстировочного лазера сканирующей головки NTegra с длиной волны излучения 650 nm, которая попадает на край полосы ПР в массиве НЧ Au. Возможны и другие причины появления неконтролируемого фонового потенциала на поверхности образцов, например, накопление статического электрического заряда и пр. Чтобы выявить эффект от локальной внешней засветки лазерным излучением на фоне указанного неконтролируемого фонового потенциала, проводилось вычитание фона из полученных СКЗМ изображений. Для этого использовалась аппроксимация поверхностью второго порядка, которая проводилась через края СКЗМ изображения вдали от зарядового пятна.

2. Результаты и обсуждение

На СКЗМ изображениях поверхности пленок $ZrO_2(Y)$ с НЧ Au в местах, подвергнутых лазерному облучению на длинах волн $\lambda = 633$ и 473 nm, наблюдались локальные изменения поверхностного электрического потенциала (зарядовые пятна, рис. 2, *a–c*), сохранявшиеся относительно длительное время (до суток, а в ряде случаев и более) после выключения лазера. Ранее в [4] было установлено, что появление зарядовых пятен связано с зарядением НЧ Au вследствие внутренней фотоэмиссии электронов из НЧ Au в $ZrO_2(Y)$ (рис. 3). Высота потенциального барьера между уровнем Ферми в НЧ Au E_F и дном зоны проводимости в $ZrO_2(Y)$ E_c равна 2.5 eV [9]. В связи с этим при фотовозбуждении на длине волны $\lambda = 473$ nm (соответствующая энергия фотона $h\nu = 2.6$ eV) фотоэмиссия электронов с уровня Ферми в НЧ Au может происходить в зону проводимости $ZrO_2(Y)$ (процесс *Ib* на рис. 3, *a*).

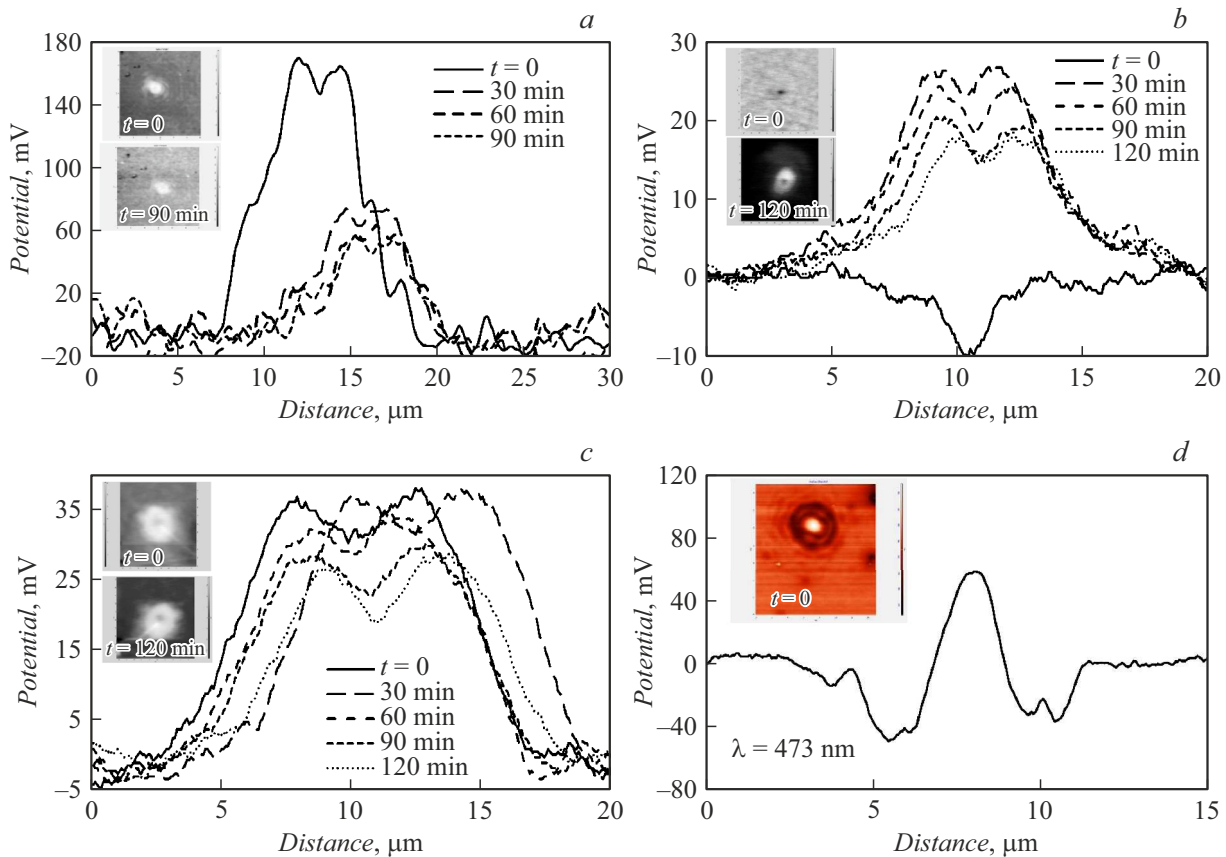


Рис. 2. Профили потенциала зарядовых пятен после облучения поверхности пленки $ZrO_2(Y):Hf-Au$: *a* — $d = 5$ nm, $\lambda = 473$ nm, $P = 6 \mu W$; *b* — $d = 0$ nm, $\lambda = 633$ nm, $P = 2.5$ mW; *c* — $d = 0$ nm, $\lambda = 473$ nm, $P = 3.4$ mW. *d* — контрольный образец $ZrO_2(Y)/ITO$: $t = 0$, $\lambda = 473$ nm, $P = 3.4$ mW. На вставках: СКЗМ изображения зарядового пятна в начальный и конечный моменты времени после выключения лазера.

При $\lambda = 633$ nm энергии кванта $h\nu = 1.96$ eV недостаточно для заброса электрона с уровня Ферми НЧ Au в зону проводимости $ZrO_2(Y)$, но достаточно для заброса электрона в вакансионную α -зону в $ZrO_2(Y)$ (процесс *1a* на рис. 3, *a*).

На контрольных образцах $ZrO_2(Y)/ITO$ (рис. 1, *b*) и слое ITO (рис. 1, *a*) на подложках из стекла после засветки излучением лазера также наблюдались остаточные зарядовые пятна (рис. 2, *d*). В данном случае зарядовые пятна могут быть связаны с фотоионизацией глубоких уровней в пленке $ZrO_2(Y)$ и/или в стеклянной подложке [4]. В последнем случае локальная аккумуляция долгоживущего фотоиндуцированного положительного заряда возможна только в тонком (толщиной порядка диффузионной длины электронов в стекле) приповерхностном слое подложки вблизи его границы со слоем ITO. Только в этом случае фотовозбужденные электроны имеют возможность уйти в слой ITO прежде, чем они будут захвачены обратно на фотоионизованные ловушки. Напротив, при фотоионизации ловушек, локализованных в глубине подложки, более вероятен захват фотовозбужденных электронов обратно на ловушки. Такой процесс не нарушает общей электронейтральности образца и

не может приводить к аккумуляции долгоживущего положительного заряда вблизи его поверхности.

Фотоионизация указанных глубоких уровней, очевидно, имеет место и в пленках с НЧ Au. Чтобы разделить вклады фотоионизации НЧ Au и глубоких уровней в формирование зарядовых пятен на поверхности пленок $ZrO_2(Y):Hf-Au$, была исследована кинетика релаксации зарядовых пятен. На рис. 4 приведены зависимости значений максимального потенциала ϕ_m профилей, проведенных через центры зарядовых пятен (рис. 2) от времени t , прошедшего с момента выключения лазера, для различных образцов и длин волн фотовозбуждения. Более высокое значение ϕ_m в начальный момент времени t (до 3 раз превышающее установившееся значение) наблюдалось для образцов $ZrO_2(Y):Hf-Au$ с $d = 5$ nm при $\lambda = 473$ nm (рис. 4, *a* и процесс *1b* на рис. 3, *a*), когда толщина туннельного барьера для электронов максимальна, а фотоэмиссия электронов происходит в зону проводимости $ZrO_2(Y)$. С течением времени, прошедшего с момента выключения лазера t (как при фотовозбуждении с $\lambda = 473$ nm, так и с $\lambda = 633$ nm (рис. 4)) величина потенциала зарядового пятна уменьшалась. Это связано с нейтрализацией положительного заряда,

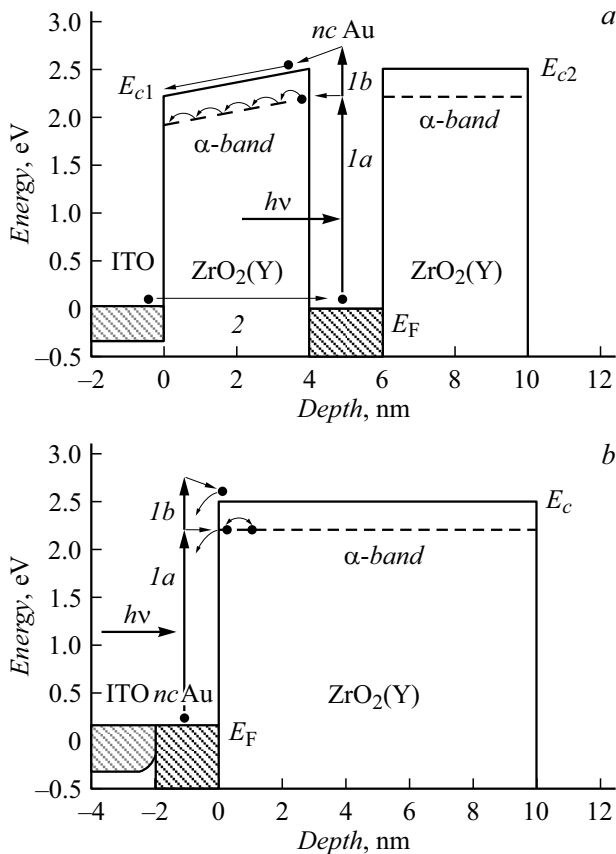


Рис. 3. Расчетные зонные диаграммы (300 К) и схемы фотовозбуждения электронов и релаксации фотоиндуцированного заряда для структур $ZrO_2(Y):Hc-Au/ITO$ с глубиной залегания НЧ d, nm : $a - 5, b - 0$.

возникающего на НЧ Au вследствие фотоэмиссии электронов при фотовозбуждении, за счет электронов, притекающих в НЧ из слоя ITO путем туннелирования [4] (процесс 2 на рис. 3, a).

Характерное время туннелирования электрона из слоя ITO в НЧ Au можно оценить следующим образом. Туннельную прозрачность T потенциального барьера $ZrO_2(Y)$ между НЧ Au и подслоем ITO можно оценить с помощью известной квазиклассической формулы для туннельной прозрачности трапециевидного потенциального барьера

$$T \sim \exp\left(-\frac{2l}{\hbar} \sqrt{2mU}\right), \quad (1)$$

где U — средняя высота потенциального барьера, m — эффективная масса электрона в $ZrO_2(Y)$, \hbar — постоянная Планка, l — ширина потенциального барьера (толщина слоя $ZrO_2(Y)$ между поверхностью НЧ Au и границей с подслоем ITO). В условиях равновесия скорость туннелирования электрона из ITO в НЧ Au равна скорости обратного процесса. Для электрона на уровне Ферми в НЧ Au $U = (E_{Au} + E_{ITO})/2$, где $E_{ITO} = E_{c1} - E_F$, $E_{Au} = E_{c2} - E_F$,

E_{c1} и E_{c2} — значения энергии дна валентной зоны в $ZrO_2(Y)$ на границах ITO/ $ZrO_2(Y)$ и $ZrO_2(Y)/Au$ соответственно (рис. 4, a). Принимая для НЧ Au в $ZrO_2(Y)$ $E_{Au} = 2.5 eV$ [9], $E_{ITO} = X_{YSZ} - A_{ITO} = 2.2 eV$ ($X_{YSZ} = 2.3 eV$ [10] и $A_{ITO} = 4.5 eV$ [11] — значения энергии сродства к электрону для $ZrO_2(Y)$ и работы выхода электрона из ITO соответственно) и $m = 0.4m_0$ [12] (m_0 — масса свободного электрона), получаем для $l = d - D/2 = 4 nm$ $T = 5.7 \cdot 10^{-18}$.

Характерное время туннелирования электрона из НЧ Au с энергией Ферми E_F в слой ITO можно оценить как $\tau \sim 2D/v_F T$, где v_F — скорость электрона на уровне Ферми в Au. Для $v_F = 1.4 \cdot 10^8 cm/s$ [13] получаем $\tau \sim 500 s \sim 8 min$, что по порядку величины согласуется с характерным временем спада потенциала ϕ_m на рис. 4 для $d = 5 nm$. Для $d = 3 nm$ получаем $\tau \sim 10^{-6} s$, что намного меньше характерного масштаба времени наблюдения в эксперименте. В свою очередь, это позволяет сделать вывод, что спад потенциала ϕ_m для $d = 3 nm$ на рис. 4 (слабо зависящий от времени в пределах $t < 120 min$) определяется медленно релаксирующим фотоиндуцированным зарядом глубоких уровней в слое $ZrO_2(Y)$ и/или в стеклянной подложке,

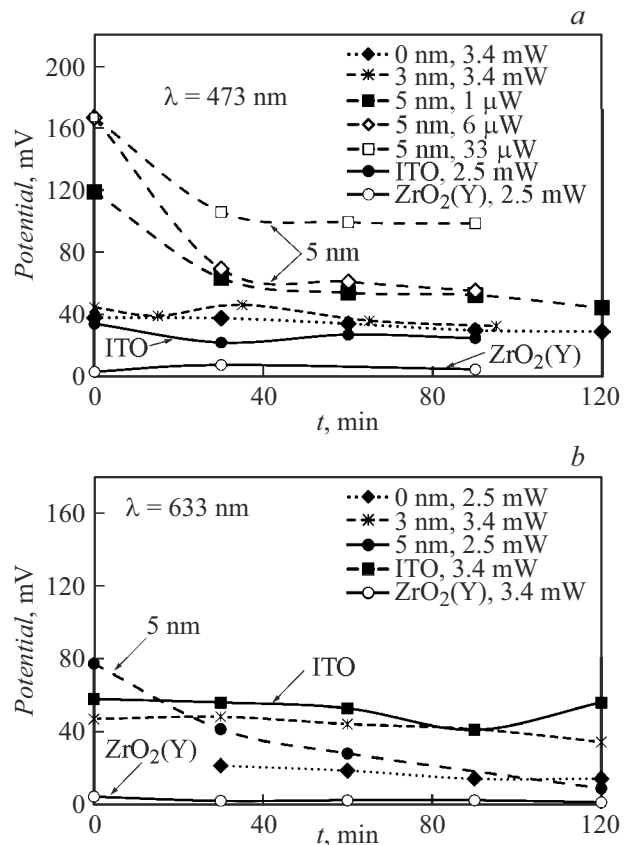


Рис. 4. Максимальный потенциал зарядовых пятен ϕ_m , измеренный через равные промежутки времени t , для структур $ZrO_2(Y):Hc-Au/ITO$ (рис. 1, $c-e$), а также для контрольных образцов $ZrO_2(Y)/ITO$ и слоя ITO (рис. 1, a, b), с момента выключения фотовозбуждения с длиной волны лазера λ, nm : $a - 473, b - 633$.

время релаксации которого значительно превышает время релаксации заряда в НЧ [4].

Заметим, что значения φ_m для контрольного образца $ZrO_2(Y)/ITO$ были значительно меньше, чем для образца, представляющего собой слой ITO на стеклянной подложке, как для $\lambda = 473 \text{ nm}$ (рис. 4, *a*), так и для $\lambda = 633 \text{ nm}$ (рис. 4, *b*). Это свидетельствует о том, что зарядовые пятна, наблюдаемые на контрольных образцах, обусловлены фотоиндуцированным зарядом глубоких уровней, локализованных в стеклянной подложке вблизи ее границы со слоем ITO.

В случае фотоионизации глубоких уровней, локализованных в ITO, ввиду значительной концентрации электронов проводимости в слоях ITO в исследованных образцах ($\sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ по данным холловских измерений), также следует ожидать быстрой нейтрализации фотоионизованных глубоких уровней, что исключает возможность наблюдения остаточного заряда, связанного с этими уровнями.

Заметим также, что установившееся значение φ_m для $d = 5 \text{ nm}$ на рис. 4, *a* при $P = 33 \mu\text{W}$ было существенно выше, чем при $P = 6$ и $1 \mu\text{W}$. Это показывает, что плотность фотоиндуцированного заряда глубоких уровней в подложке растет с увеличением мощности излучения. В то же время начальные значения φ_m практически одинаковы для $P = 6$ и $33 \mu\text{W}$. Как было установлено в [4], средний заряд НЧ в условиях эксперимента, аналогичных условиям экспериментов, выполненных в настоящей работе, составляет ~ 1 элементарный заряд. При этом ввиду малой емкости НЧ относительно электрода ITO, эмиссия даже одного электрона из НЧ приводит к существенному изменению его потенциала относительно подслоя ITO (на $\sim 0.1 \text{ V}$), что приводит к существенному увеличению высоты потенциального барьера между Au НЧ и слоем ITO. В свою очередь, это ограничивает фотоэмиссию второго электрона из НЧ Au.

В образце с глубиной залегания НЧ Au $d = 0 \text{ nm}$ при фотовозбуждении на длине волны $\lambda = 633 \text{ nm}$ непосредственно после выключения лазера ($t = 0$) наблюдалось пятно локального отрицательного заряда (рис. 2, *b*). В ходе релаксации потенциал области засветки вначале быстро возрастает и становится положительным, а потом относительно медленно уменьшается. Мы связываем это с конкуренцией двух процессов:

1) фотовозбуждением электронов из НЧ Au в α -зону в слое $ZrO_2(Y)$ с последующим стоком электронов в слой ITO (процесс *1a* на рис. 3, *b*);

2) фотоионизацией ловушек в стеклянной подложке с последующей нейтрализацией их электронами, поступающими из слоя ITO.

Первый процесс доминирует в ходе локальной засветки излучением внешнего лазера, поскольку сечение взаимодействия фотона с электроном на уровне Ферми в НЧ Au в условиях ПР больше, чем с электроном, захваченным на глубокий уровень. При этом положительный заряд фотоионизованных НЧ Au быстро нейтрализуется

электронами, притекающими из слоя ITO. В связи с этим непосредственно после засветки лазером наблюдается наведенный отрицательный заряд в α -зоне (рис. 2, *b*). С другой стороны, отрицательный заряд, фотоинжектированный в локализованные состояния в α -зону в слое $ZrO_2(Y)$, стекает обратно в НЧ Au и в слой ITO значительно быстрее, чем происходит нейтрализация положительного заряда фотоионизованных ловушек в стеклянной подложке. Поэтому через непродолжительное время после засветки излучением внешнего лазера общий заряд пятна определяется уже положительным зарядом фотоионизованных глубоких уровней в подложке, и СКЗМ-профили становятся положительными (рис. 2, *b*), хотя на них также наблюдается локальное уменьшение потенциала в центре пятен. Подобная особенность наблюдается и в профилях потенциала, измеренных на других образцах (ср. рис. 2, *a*). Заметим также, что в образце с $d = 0 \text{ nm}$ при фотовозбуждении с $\lambda = 473 \text{ nm}$ отрицательный потенциал не наблюдался (рис. 2, *c*). В данном случае наиболее вероятно фотовозбуждение электронов из НЧ Au в зону проводимости в $ZrO_2(Y)$ (процесс *1b* на рис. 3, *b*), откуда электроны имеют возможность достаточно быстро стекать в НЧ Au или в слой ITO.

Заключение

В работе методом СКЗМ исследованы аккумуляция и релаксация оптически-наведенного электрического заряда в пленках $ZrO_2(Y)$ совстроенным однослойным массивом НЧ Au диаметром 2–3 nm в зависимости от глубины залегания НЧ Au в слое $ZrO_2(Y)$. Установлено, что релаксация фотоиндуцированного заряда в НЧ Au происходит путем туннелирования электронов из проводящего подслоя ITO, нанесенного на стеклянную подложку, в НЧ Au. Также установлено, что зарядовые пятна, наблюдаемые на поверхности контрольных образцов (слой $ZrO_2(Y)/ITO$ и слой ITO на поверхности стеклянной подложки) обусловлены фотоионизацией глубоких уровней в стеклянной подложке, локализованных вблизи ее интерфейса с подслоем ITO. Кроме того, обнаружен эффект аккумуляции отрицательного заряда в области фотовозбуждения, связанный с фотоинжекцией электронов из НЧ Au в условиях ПР, в локализованные электронные состояния в вакансионной α -зоне в пленках $ZrO_2(Y)$. Данный эффект наиболее выражен в образце, где НЧ Au встроены на границе раздела слоев ITO и $ZrO_2(Y)$.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках проектной части госзадания № 0729-2020-0058 и РФФИ 20-02-00830.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Chen, Y. Liu. *Semiconductor Nanocrystals and Metal Nanoparticles: Physical Properties and Device Applications* (Boca Raton: CRC Press, 2016)
- [2] M.S. Dunaevskiy, P.A. Alekseev, A.N. Titkov, E. Landeranta, A. Lashkul, P. Girard. *J. Appl. Phys.*, **110**, 084304 (2011). DOI: 10.1063/1.3651396
- [3] М.Н. Коряжкина, Д.О. Филатов, И.А. Антонов, М.А. Рябова, М.С. Дунаевский. *Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **1**, 45 (2019). DOI: 10.1134/S0207352819010104
- [4] A.S. Novikov, D.O. Filatov, M.E. Shenina, I.N. Antonov, D.A. Antonov, A.V. Nezhdanov, V.A. Vorontsov, D.A. Pavlov, O.N. Gorshkov. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **54** (48), 485303 (2021). DOI: 10.1088/1361-6463/ac1d11
- [5] A.S. Novikov, D.O. Filatov, D.A. Antonov, I.N. Antonov, M.E. Shenina, O.N. Gorshkov. *J. Phys.: Conf. Ser.*, **993**, 012026 (2018). DOI: 10.1088/1742-6596/993/1/012026
- [6] А.С. Новиков, Д.О. Филатов, Д.А. Антонов, И.Н. Антонов, М.Е. Шенина, О.Н. Горшков. *Поверхность: рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, **1**, 52 (2019). DOI: 10.1134/S0207352819010177
- [7] О.Н. Горшков, И.Н. Антонов, Д.О. Филатов, М.Е. Шенина, А.П. Касаткин, Д.А. Павлов, А.И. Бобров. *Письма в ЖТФ*, **1**, 72 (2016).
- [8] O. Gorshkov, I. Antonov, D. Filatov, M. Shenina, A. Kasatkin, A. Bobrov, M. Koryazhkina, I. Korotaeva, M. Kudryashov. *Adv. Mater. Sci. Engineer.*, **2017**, ID 1759469 (2017). DOI: 10.1155/2017/1759469
- [9] D. Filatov, D. Guseinov, I. Antonov, A. Kasatkin, O. Gorshkov. *RSC Adv.*, **4**, 57537 (2014). DOI: 10.1039/c4ra10236c
- [10] Г.В. Самсонов (ред.). *Физико-химические свойства окислов. Справочник* (Металлургия, М., 1978)
- [11] *Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, Technik* (Springer, Berlin, 1960)
- [12] H.A. Abbas. *Stabilized Zirconia for Solid Oxide Fuel Cells or Oxygen Sensors: Characterization of Structural and Electrical Properties of Zirconia Doped with Some Oxides* (LAP Lambert Academic, 2012)
- [13] H. Kroemer, C. Kittel. *Thermal Physics* (W.H. Freeman Co, 1980)