На правах рукописи

Лискин Дмитрий Александрович

Плазмонно-индуцированная фотопроводимость плёнок стабилизированного диоксида циркония с наночастицами Au

Специальность 2.2.2 — электронная компонентная база микро- и наноэлектроники, квантовых устройств

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (ННГУ).

Научный Филатов Дмитрий Олегович,

руководитель: доктор физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник Научно-образовательного центра

«Физика твердотельных наноструктур» ННГУ.

Официальные Гришин Максим Вячеславович, оппоненты: локтор физико-математических

доктор физико-математических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова» Российской академии наук, лаборатория химической физики наноструктур, ведущий научный

сотрудник.

Борисюк Пётр Викторович,

кандидат физико-математических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «Московский инженерно-физический институт», и.о. заведующего кафедрой физико-технических

проблем метрологии.

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)».

Защита диссертации состоится " $\underline{5}$ " октября 2022 г. в $\underline{14-00}$ на заседании диссертационного совета 24.2.340.01 при ННГУ им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603022 Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23, корпус 3, ауд. 227 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ННГУ им. Н.И. Лобачевского и на сайте https://diss.unn.ru/1257

Автореферат разослан "<u>июля</u> 2022 г.

Ученый секретарь диссертационного совета 24.2.340.01, кандидат физико-математических наук

Марычев Михаил Олегович

Актуальность темы диссертации

Создание новых материалов со структурой нанометрового масштаба, демонстрирующих электрофизические, оптические и другие свойства, является одним из приоритетных направлений развития физики конденсированного состояния, твердотельной микроэлектроники и оптоэлектроники [1, 2]. Особое внимание уделяется нанокомпозитным материалам на основе диэлектриков со встроенными металлическими наночастицами (МНЧ) [3, 4], которые демонстрируют специфические спектры оптического поглощения, связанные с возбуждением плазмонных колебаний в МНЧ.

экспериментальных теоретических Анализ И исследований показывает, что к настоящему времени опубликовано большое количество работ, посвященных изучению коллективных плазмонных колебаний в МНЧ [5, 6], достаточно хорошо развиты технологии формирования структур с металлическими нановключениями, в том числе и в матрицах на основе оксидов. Построены теоретические модели для описания оптических свойств таких структур [7, 8]. Такие материалы находят применение при создании оптических фильтров, фотоэлектрических преобразователей с повышенными характеристиками, при разработке твердотельных лазеров, в медицине. В частности, продемонстрирована возможность увеличения эффективности преобразования энергии фотоэлементов до 8,92% и внешнего квантового выхода ~ 81,5% за счёт встраивания массива наночастиц (НЧ) Ад в активный приборный слой [9]. активные исследования по применению биологических растворов с МНЧ для излечения раковых заболеваний [10]. Эффект плазмонного оптического поглощения в МНЧ позволяет локально разогревать раковые клетки до заданных температур, что приводит к их гибели.

В то же время фотоэлектронные процессы, такие, как плазмоннофотопроводимость индуцированная $(\Phi\Pi)$ В нанокомпозитных диэлектрических структурах (плёнках), остаются слабо изученными. Опубликовано лишь ограниченное число работ, в которых представлены экспериментальные результаты наблюлении изменения электросопротивления плёнок диэлектрика с внедрёнными обусловленного коллективными плазмонными возбуждениями в плотных массивах МНЧ (см., например, [11, 12]). Спектры ФП нанокомпозитов с МНЧ имеют пик проводимости, который связан с пиком оптического возбуждения поверхностных плазмонно-поляритонных колебаний в МНЧ [13, 14]. Вместе с тем практически не изучены детали механизма плазмонно-индуцированной ФП в таких системах, а также процессы

преобразования энергии плазмонных колебаний в массивах МНЧ в изменение электропроводности нанокомпозитных структур.

Исследования в данном направлении являются актуальными с точки зрения установления механизмов ФП в таких материалах, результаты исследований могут применяться при создании твердотельных лазеров, волоконных планарных волноводов и усилителей, управляемой светом энергонезависимой памяти и других оптоэлектронных приборов.

В настоящей работе впервые на примере оксида переходного металла ZrO₂(Y) со встроенными НЧ Аи исследована ФП, обусловленная поверхностными плазмонными возбуждениями массиве В Объектами исследования являлись тонкоплёночные структуры на основе ZrO₂(Y) с НЧ Au, сформированные в оксидном слое на подложках из плавленого кварца методом послойного магнетронного осаждения с последующим отжигом. Выбор диэлектрической матрицы связан с тем, что стабилизированный иттрием в кубической фазе диоксид циркония является всесторонне изученным материалом, который нашёл широкое применение в различных областях науки и техники (материал для твердотельных топливных элементов, кислородных датчиков, термобарьерных покрытий, резистивных энергонезависимых элементов памяти и др.). В силу высоких значений статической диэлектрической проницаемости ($\epsilon \approx 25$) и показателя преломления в видимом диапазоне (n≈ 2,1) данный материал является перспективным для использования в качестве подзатворного high-к диэлектрика в МОП транзисторах, оптоэлектронике интегральной оптике. Кубический характеризуется повышенной полвижностью ионов кислорода. вакансиями кислорода в ZrO₂(Y) связаны глубокие дефектные состояния в запрещённой зоне диэлектрика [15]. Когда молярная доля Y₂O₃ в ZrO₂ составляет ~ 0,1, кислородные вакансии образуют дефектную зону (азону) [16] в ZrO₂(Y), которая оказывает влияние на механизм электропроводности.

На момент начала работы над диссертацией в литературе отсутствовали данные об исследованиях $\Phi\Pi$ в плёнках стабилизированного (в кубической фазе) диоксида циркония $ZrO_2(Y)$ с внедрёнными в них МНЧ. В связи со сказанным выше исследование механизма $\Phi\Pi$ в плёнках $ZrO_2(Y)$ с массивами МНЧ является актуальным.

Цель и задачи исследования

Целью настоящей работы является установление механизмов фотопроводимости в плёнках $ZrO_2(Y)$ с однослойными массивами наночастиц Au.

В работе решаются следующие задачи:

- измерение спектров оптического пропускания и спектра фотопроводимости плёнок $ZrO_2(Y)$ с наночастицами Au;
- изучение зависимости фотопроводимости от интенсивности фотовозбуждения, кинетики, температурных зависимостей фотопроводимости планарных образцов на основе плёнок $ZrO_2(Y)$ с наночастицами Au:
- моделирование болометрической проводимости и фотопроводимости в матрице ZrO₂(Y) с наночастицами Au;
- изучение локальной поперечной фотопроводимости ультратонких плёнок ${\rm ZrO}_2(Y)$ с наночастицами ${\rm Au}$ методом контактной туннельной атомно-силовой микроскопии.

Научная новизна и практическая значимость работы

- Впервые экспериментально установлено, что механизм фотопроводимости в материалах на основе плёнок $ZrO_2(Y)$ с однослойными массивами наночастиц Au обусловлен фотовозбуждением коллективных плазмонных колебаний в наночастицах Au, фотоэмиссией электронов из наночастиц Au в дефектную α -зону в плёнках $ZrO_2(Y)$ и болометрическим эффектом.
- Показано, что на формирование фотопроводимости в плёнках $ZrO_2(Y)$ с наночастицами Au существенное влияние оказывает наличие дефектной α -зоны, которая образуется в диоксиде циркония после стабилизации иттрием.
- Установлено, что температурная зависимость проводимости в плёнках $ZrO_2(Y)$ с наночастицами Au подчиняется закону Мотта, а при температурах ниже 230 К болометрическая проводимость подчиняется закону Эфроса-Шкловского.
- С помощью зондовых измерений (атомно-силовой микроскопии) показано, что поперечная проводимость носит прыжковый характер, а при высоких значениях напряжённости электрического поля проявляется механизм электронной автоэмиссии из НЧ Au.

Основные положения, выносимые на защиту

- Фотопроводимость плёнок $ZrO_2(Y)$ с наночастицами Au обусловлена возбуждением коллективных плазмонных колебаний в плотных массивах наночастиц Au и включает два процесса: 1) фотоэмиссию электронов из наночастиц Au в α -зону $ZrO_2(Y)$ и 2) болометрический эффект увеличение проводимости по α -зоне $ZrO_2(Y)$ из-за нагрева матрицы в слое наночастиц, разогретых вследствие плазмонного возбуждения.
- Болометрический механизм фотопроводимости плёнок $ZrO_2(Y)$ с наночастицами Au доминирует при высоких температурах ($\approx 300 \ K$) и

ослабевает с понижением температуры вследствие уменьшения прыжковой проводимости в матрице ZrO₂(Y) между наночастицами Au.

- В области низких температур ($T\sim77~{\rm K}$) доминирует компонента, связанная с плазмон-индуцированным возбуждением электронов с уровня Ферми наночастиц Au в вакансионную α -зону барьеров ${\rm ZrO_2(Y)}$ и транспортом электронов по α -зоне между ближайшими наночастицами Au.
- Фотопроводимость в поперечной геометрии при напряженности электрического поля $\sim 10^7$ В/см и выше подчиняется закону Фаулера и обусловлена фотовозбуждением электронов в наночастицах Au с последующим туннелированием через потенциальный барьер на границе материалов Au/ZrO₂(Y) (полевая эмиссия).

Личный вклад автора в получение результатов работы

Результаты диссертации получены автором лично или при его непосредственном участии. Проведение и планирование экспериментов научными сотрудниками выполнялось совместно c образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур» (НОЦ ФТНС) к.ф.-м.н. М.Е. Шениной, к.ф.-м.н. А.П. Горшковым, к.ф.-м.н. Д.А. Антоновым. Для объяснения экспериментальных данных автор выполнил аналитическое моделирование фотопроводимости исследуемых структур. Постановка целей и задач диссертации, планирование и проведение экспериментов, анализ результатов экспериментов и их обобщение, расчёты, подготовка докладов для научных конференций и публикаций в научных журналах по тематике исследования осуществлялись совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. Д.О. Филатовым.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современной и зарекомендовавшей себя измерительной техники, соответствующей мировому уровню, комплексом хорошо апробированных экспериментальных известных И методик воспроизводимыми моделей, экспериментальными теоретических данными. Исследования диссертации опираются на результаты работ, ранее опубликованные по данной тематике, и обширную литературную базу, приведённую в списке литературы.

Апробация работы

Основные результаты исследовательской работы докладывались на всероссийских и международных научных конференциях:

- 18-я Всероссийская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (28 ноября 2 декабря 2016 г., Санкт-Петербург).
- XXI, XXII международные симпозиумы «Нанофизика и наноэлектроника» (г. Бор, 2017 2018 г.);

Промежуточные результаты работы докладывались на семинарах НОЦ ФТНС Национального исследовательского Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского (ННГУ).

Публикации

По теме диссертационной работы автором опубликовано в соавторстве 6 печатных научных работ. Основные результаты работы представлены в 3 статьях, опубликованных в российских и зарубежных изданиях, входящих в «Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук» высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования РФ и в 3 публикациях в материалах всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из списка основных сокращений и обозначений, введения, 4 глав основного содержания, заключения, списка литературы, приложения. Текст диссертации содержит 120 страниц, включая 44 рисунка и 5 таблиц. Список цитированной литературы насчитывает 99 наименований. В приложении приведён список публикаций автора по теме диссертации.

Основное содержание диссертации

Во Введении обоснована актуальность научного направления, сформулированы цель и задачи работы, показаны научная новизна и практическая значимость результатов работы, сформулированы основные положения, выносимые на защиту, личный вклад автора в получение результатов работы, сведения об апробации работы, публикациях автора по теме диссертации.

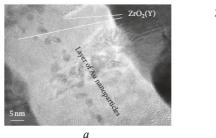
<u>Глава 1</u> диссертации представляет собой литературный обзор. Рассмотрены вопросы, связанные с методами получения МНЧ на поверхности и в объеме диэлектриков [13, 17]. Проанализированы результаты исследований оптических свойств диэлектрических матриц со встроенными МНЧ, в том числе двумерных массивов плотно упакованных НЧ [13]. Опубликованы отдельные работы, в которых авторы на основании совпадения спектрального положения пиков в спектрах ФП и оптического поглощения исследуемых образцов [13] сделали вывод, что наблюдаемая ФП обусловлена возбуждением поверхностных плазмонполяритонных колебаний в массиве НЧ [18], а также вывод о том, что эффект ФП имеет болометрическую природу.

В целом анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что $\Phi\Pi$ в диэлектрических плёнках с МНЧ зависит как от плазмонных свойств массивов МНЧ, так и от механизма проводимости матрицы, в

которую встраивают МНЧ. Механизм ФП диэлектрических материалов на основе оксидов переходных металлов с МНЧ остаётся неизученным.

В <u>Главе 2</u> приводится технология изготовления планарных структур для исследования $\Phi\Pi$, экспериментальные методики исследований и методика обработки спектров фоточувствительности.

Образцы нанокомпозитных плёнок ZrO₂(Y) со встроенными НЧ Au сформированы исследований ФΠ были высокочастотным ДЛЯ магнетронным распылением в смеси газов Ar-O₂ (50:50 % мол.) из порошковых оксидных мишеней при помощи вакуумной системы Torr International® MSS-3GS. Молярная доля стабилизирующего оксида Y₂O₃ в мишени была $\approx 0,12$, температура подложки составляла $T_g \approx 300$ °C. Нанокомпозитные пленки ZrO₂(Y) были осаждены на полированных подложках из плавленого кварца. Для измерений ФП были сформированы при помощи фотолитографии полосковые электроды Au(20 нм)/Cr(20 нм), отстоящие друг от друга на ~ 1 мм. Зазор между кончиками электродов составлял ~ 1 мкм, электроды в зазоре были заострены с целью увеличения напряжённости электрического поля. ПЭМ снимок и схема образцов представлены на рис. 1.



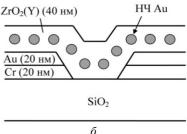


Рис. 1. a — ПЭМ изображение поперечного среза плёнки $ZrO_2(Y)$ с НЧ Au [19], δ — схема структуры для исследований ФП (поперечное сечение зазора между электродами).

Измерение фототока выполнялось при помощи методики синхронного детектирования с модулированным фотовозбуждением. Для фотовозбуждения использовался лазер с длиной волны $\lambda=660$ нм (что соответствует длине волны плазмонного резонанса в исследуемых структурах) и мощностью P=1 Вт.

Измерения спектров оптического пропускания проводились в двулучевом режиме при 300 К. Спектры ФП измерялись при помощи методики с набором полосовых светофильтров. В качестве широкополосного источника фотовозбуждения использовалась Хе лампа мощностью 500 Вт. При измерении спектров ФП с целью увеличения

фоточувствительности изготавливались образцы в плоской геометрии со встречно-штыревой структурой (ВШС) размером 5х5 мм².

В <u>Главе 3</u> представлены результаты исследования ФП в планарных структурах на основе плёнок $ZrO_2(Y)$ толщиной 40 нм с однослойными массивами наночастиц Au диаметром в диапазоне 1-3 нм. Приводятся результаты исследований кинетики ФП, зависимости ФП от уровня фотовозбуждения, температурных, спектральных и полевых зависимостей ФП. Приводится аналитическое моделирование болометрической проводимости планарных структур.

В спектрах фоточувствительности (фотопроводимости) зафиксирован пик на длине волны 660 нм (рис. 3), положение которого практически совпадает с положением максимума в спектрах оптического пропускания в плёнках $ZrO_2(Y)$ с HЧ Au (рис. 2), обусловленного плазмонным поглощением в массиве наночастиц. Ширины и положения соответствующих максимумов в спектрах оптического пропускания и ФП совпадают, что даёт основание утверждать о плазмонно-индуцированном характере ФП.

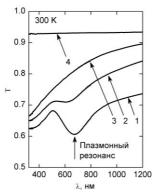


Рис. 2. Спектры оптического пропускания (300 K) плёнок $ZrO_2(Y)$ с НЧ Au на подложке из плавленого кварца. Номинальная толщина слоя Au d_{Au} , нм: 1-2,0; 2-1,0; 3-0,5; 4-0 (подложка SiO₂).

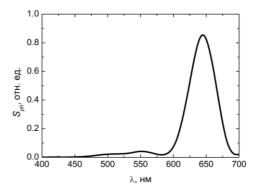


Рис. 3. Спектр фоточувствительности структуры ZrO₂(Y) с НЧ Au с ВШС электродами.

С целью выяснения механизмов ФП измерялись зависимости ФП от интенсивности, частоты модуляции возбуждающего излучения и температуры структуры. На рис. 4 представлены зависимость ФП плёнки $ZrO_2(Y)$ с НЧ Au от интенсивности фотовозбуждения I_{ex} при $\lambda=660$ нм и при температурах 300 К и 77 К.

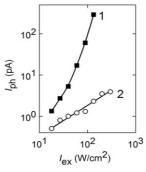


Рис. 4. Зависимость ФП плёнки $ZrO_2(Y)$ с НЧ Au от интенсивности фотовозбуждения I_{ex} при $\lambda = 660$ нм при T: I — 300 K, 2 — 77 K.

Как видно из рис. 4, зависимость $\Phi\Pi$ от интенсивности фотовозбуждения I_{ex} имеет суперлинейный характер при 300 K, однако при 77 K наблюдалась сублинейная зависимость. Различный характер кривых 1 и 2 указывает на различные механизмы $\Phi\Pi$ при разных температурах.

Влияние разогрева матрицы в области локализации НЧ Аи, обусловленного их собственным разогревом [18] резонансного оптического поглощения и возбуждения плазмонных колебаний, было исследовано с помощью изучения кинетики ФП. амплитуда переменной составляющей модулированном фотовозбуждении на длине волны $\lambda = 660$ нм (T = 300 K) уменьшается с увеличением частоты модуляции f (рис. 7, кривые 1 и 3). Полученные результаты указывают на проявление болометрического эффекта и его вклад в наблюдаемую ФП. Это подтвердили и результаты измерений $\Phi\Pi$ от f, выполненные при 77 K, которые показали слабую зависимость (независимость) ФП от частоты модуляции. Установлено, что температурная зависимость I_{ph} при фотовозбуждении на длине волны ПР $\lambda_R = 660$ нм вблизи 300 К подчиняется закону Мотта так же, как и температурная зависимость темнового тока I_d (рис. 5). При низких температурах температурная зависимость проводимости подчиняется закону Эфроса-Шкловского.

Величина ФП зависит от устройства зонной структуры диэлектрика. Возможными механизмами ФП в плёнках $ZrO_2(Y)$ с НЧ Аи является внутренняя фотоэмиссия электронов с уровня Ферми в НЧ Аи в α -зону $ZrO_2(Y)$ или в зону проводимости $ZrO_2(Y)$. В диссертации исследовались также структуры с НЧ Аи на основе нестабилизированного ZrO_2 , в котором α -зона отсутствует. Для таких структур ФП на ~ 2 порядка ниже, чем в структурах на основе стабилизированного диоксида циркония (рис. 7, кривые 1 и 3).

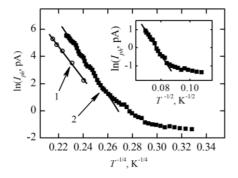


Рис. 5. Температурные зависимости фототока (2) и темнового тока (1) для плёнки ${\rm ZrO_2(Y)}$ с HЧ Au. $V_g=10$ В, $\lambda=660$ нм, P=1 Вт.

Полученные результаты подтверждают предположение, что транспорт фотовозбуждённых электронов межу НЧ Au по α -зоне в $ZrO_2(Y)$ происходит по прыжковому механизму. При $T\approx 230~{\rm K}$ на температурной зависимости I_{ph} наблюдается излом, который можно связать с влиянием кулоновской щели в плотности состояний.

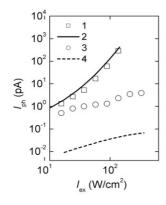


Рис. 6. Зависимости фототока от интенсивности модулированного фотовозбуждения: 1, 3 — результаты измерений фототока при 300 и 77 K; 2 и 4 — результат расчёта болометрического тока при 300 и 77 K.

Чтобы подтвердить болометрический механизм, обусловленный прыжковой проводимостью носителей ПО α-зоне, выполнялось моделирование болометрического тока. И решалась задача теплопроводности. Считалось, что поглощение происходит в слое НЧ Аи, остальные материалы прозрачные. Для расчёта тока использовались аппроксимации температурных экспериментальных зависимостей Мотта и Эфроса-Шкловского.

На рис. 6 представлены результаты моделирования болометрического тока в зависимости от интенсивности модулированного фотовозбуждения.

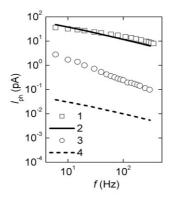


Рис. 7. Зависимости ФП плёнки ${\rm ZrO_2(Y)}$ с НЧ Au ($d_{\rm Au}$ =2,0 нм) от частоты модуляции f: I, J — эксперимент (300 K), 2, 4 — расчёт при 300 К и 77 К. I_{ex} = 65 ${\rm Br/cm}^2$, λ = 660 нм. Молярная доля ${\rm Y:}\ I$ — 0,12, J — 0.

На рис. 7 представлены результаты расчёта кинетики ФП $I_{ph}(f)$ при температурах 300 К (кривая 2) и 77 К (кривая 4). Кривые фототока при 300 К на рис. 6-7 близки по абсолютному значению.

Различия между экспериментальными и расчётными кривыми при температуре 77 К (рис. 6) по абсолютному значению объясняется тем, что проводимость при 77 К нельзя объяснить лишь болометрическим механизмом. Другим механизмом ФП является фотоэмиссия электронов из НЧ Аu, не зависящая от частоты модуляции лазерного луча.

<u>Глава 4</u> содержит результаты исследований локальной поперечной $\Phi\Pi$ тонких (~ 4 нм) плёнок $ZrO_2(Y)$ с массивами наночастиц Au на кварцевой подложке с проводящим подслоем ITO толщиной ~ 1 мкм при помощи туннельной атомно-силовой микроскопии (ACM).

Результаты исследований показали, что, как и в случае планарной геометрии, локальная поперечная $\Phi\Pi$ имеет прыжковый механизм. Показано также, что при увеличении напряжённости электрического поля проводимость меняет характер на полевой (подчиняется закону Φ аулера).

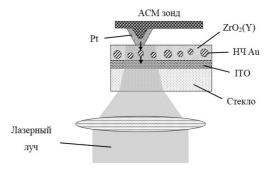


Рис. 8. Схема эксперимента по изучению локальной поперечной $\Phi\Pi$ плёнок $ZrO_2(Y)$ с HЧ Au методом туннельной ACM.

Вольт-амперные характеристики (ВАХ) измерялись в контактной моде при фотовозбуждении области контакта сфокусированным лазерным лучом с длиной волны 660 нм (рис. 8).

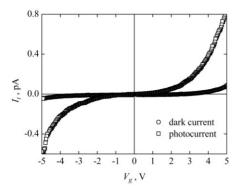


Рис. 9. ВАХ контакта АСМ зонда с поверхностью плёнки ZrO₂(Y)/ITO с наночастицами Аu (темновая и при фотовозбуждении).

На рис. 9 приведены ВАХ контакта АСМ зонда с поверхностью плёнки $ZrO_2(Y)$ с НЧ Au — темновая и при фотовозбуждении. Увеличение силы электрического тока через АСМ зонд I_t при фотовозбуждении связано с внутренней фотоэмиссией электронов с уровня Ферми в НЧ Au в зону проводимости матрицы $ZrO_2(Y)$, усиленной плазмонным резонансом в НЧ Au.

В области напряжений 1-4 В ВАХ имеет экспоненциальный вид, что указывает на механизм прыжковой проводимости через α -зону в ${\rm ZrO_2(Y)}$. Высокое значение электрического поля в промежутках между НЧ не удавалось получить в планарных структурах. В экспериментах по измерению поперечной ФП напряжённость электрического поля может достигать величин $\sim 10^7$ В/см и выше. На рис. 10 представлен участок ВАХ контакта АСМ зонда с поверхностью плёнки ${\rm ZrO_2(Y)}$ с НЧ Аи, измеренный в условиях фотовозбуждения, в координатах $I_t/(V_g)^2-1/V_g$. Участок ВАХ в области напряжений $V_g=4-5$ В спрямляется в координатах Фаулера, что

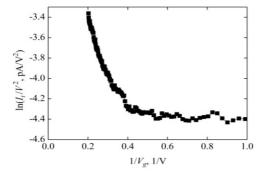


Рис. 10. Участок ВАХ контакта ACM зонда с поверхностью плёнки $ZrO_2(Y)/ITO$ с наночастицами Au, измеренной в условиях фотовозбуждения, в координатах Фаулера.

туннелирование носителей указывает через треугольный потенциальный барьер (в режиме автоэлектронной эмиссии), то есть при достаточно высокой напряжённости электрического поля проводимость меняет характер на полевой (закон Фаулера-Нордхейма). Значение высоты потенциального барьера для туннелирования ф, полученное аппроксимацией прямого участка ВАХ формулой Фаулера, составляет ≈ $0.5 \ {
m 3B}$, что в совокупности с энергией фотона $hv \approx 1.9 \ {
m 3B}$ близко к высоте барьера на границе $Au/ZrO_2(Y)$ ($\approx 2.5 эB$). потенциального механизма фотоэмиссии была смоделирована объяснения зонная диаграмма.

- В <u>Заключении</u> сформулированы основные результаты диссертационной работы:
- Разработана технология получения тонких плёнок (4-40 нм) на основе $ZrO_2(Y)$, ZrO_2 с массивами наночастиц Au. Наночастицы Au по форме, близкой к сферической и диаметром $D\sim 1$ -3 нм, располагались в одной плоскости посередине плёнок диэлектриков. Среднее расстояние между наночастицами составляло $L\sim 3$ -4 нм.
- Разработаны макеты и топологии образцов для исследования планарной и локальной поперечной фотопроводимости. Использовались образцы трёх видов: образцы с полосковыми электродами и встречноштыревые структуры (на основе диэлектрических плёнок толщиной 40 нм с массивами наночастиц на кварцевой подложке), тонкие плёнки $ZrO_2(Y)$ толщиной ~ 4 нм со встроенными массивами наночастиц Au на проводящих прозрачных подложках для исследования поперечной фотопроводимости методом комбинированной ACM/CTM.
- Установлено, что фотопроводимость плёнок $ZrO_2(Y)$ со встроенными массивами наночастиц Au состоит из двух компонент: обусловленная фотовозбуждением электронов в наночастицах Au и связанная с болометрическим эффектом. Компоненты

- фоточувствительности доминируют при различных температурах. В области низких температур ($T \sim 77$ K) доминирует компонента, связанная с плазмон-индуцированным фотовозбуждением электронов с уровня Ферми наночастиц Au в вакансионную α-зону барьеров ZrO₂(Y) и транспортом электронов по α-зоне между ближайшими наночастицами Аu. В области высоких температур ($T \sim 300$ К) преобладает $ZrO_2(Y)$ болометрический вследствие механизм нагрева наночастицами разогретыми Au, при плазмонном поглощении.
- Построена аналитическая модель теплопроводности тонкой плёнки на подложке с тепловыделением в бесконечно тонком слое, расположенном в сечении посередине плёнки. На основании полученной модели выполнено моделирование болометрической проводимости образцов на основе $ZrO_2(Y)$ с наночастицами Au.
- Исследования локальной поперечной фотопроводимости при помощи комбинированной ACM/CTM показали, что поперечная фотопроводимость подчиняется закону Фаулера при напряженности электрического поля в $ZrO_2(Y) \sim 10^7$ В/см и выше и обусловлена оптическим возбуждением электронов в наночастицах Au с последующим туннелированием через потенциальный барьер на границе материалов $Au/ZrO_2(Y)$ (полевая эмиссия).
- В <u>Приложении</u> приводится список публикаций по теме диссертации:
- A1. D A Liskin, D O Filatov, O N Gorshkov, A P Gorshkov, I N Antonov, M E Shenina, S Y Zubkov, and D S Sinutkin. Plasmon resonance induced photoconductivity of ZrO₂(Y) films with embedded Au nanoparticles. IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 816, 012010 (2017).
- A2. D. O. Filatov, I. N. Antonov, D. Yu. Sinutkin, D. A. Liskin, A. P. Gorshkov, O. N. Gorshkov, V. E. Kotomina, M. E. Shenina, S. V. Tikhov, and I. S. Korotaeva. Plasmon Resonance Induced Photoconductivity in the Yttria Stabilized Zirconia Films with Embedded Au Nanoclusters. ISSN 1063-7826, Semiconductors. V. 52, № 4, p. 465–467 (2018).
- А3. Д. А. Лискин, Д. О. Филатов, О. Н. Горшков, Д. А. Антонов, И. Н. Антонов, М. Е. Шенина, А. С. Новиков. Исследование локальной фотопроводимости пленок $ZrO_2(Y)$ с наночастицами Аи методом туннельной атомно-силовой микроскопии. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. № 5, с. 70–74 (2019).
- А4. Д.А. Лискин, Д.О. Филатов. Фотопроводимость плёнок $ZrO_2(Y)$ со встроенными наночастицами Аи. Тезисы докладов 18-й всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур,

полупроводниковой опто- и наноэлектронике. 28 ноября – 2 декабря 2016 года, Санкт-Петербург, издательство Политехнического университета, с. 30.

- А5. Д.О. Филатов, Д.А. Лискин, О.Н. Горшков, А.П. Горшков, И.Н. Антонов, В.Е. Котомина, М.Е. Шенина, С.В. Тихов, И.С. Коротаева, Д.С. Синуткин. Фотопроводимость плёнок ZrO₂(Y) со встроенными наночистицами Аu, индуцированная плазмонным резонансом. Материалы XXI Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника». 13-16 марта 2017 г., Нижний Новгород, издательство Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского. Том 2, с. 750-751.
- Аб. Д.А. Лискин, Д.О. Филатов, О.Н. Горшков, Д.А. Антонов, И.Н. Антонов, М.Е. Шенина, А.С. Новиков. Исследование локальной фотопроводимости плёнок $ZrO_2(Y)$ с наночастицами Аи методом туннельной атомно-силовой микроскопии. Материалы XXII Международного симпозиума «Нанофизика и наноэлектроника». 12-15 марта 2018 г., Нижний Новгород, издательство Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского. Том 1, с. 336-337.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проекты № 3.2441.2014/К и 16.7864.2017/БЧ).

Список литературы

- 1. В.П. Драгунов, И.Г. Неизвестный, В.А. Гридчин. Основы наноэлектроники. Учебное пособие, Новосибирск: издательство НГТУ (Новосибирский государственный технический университет), 332 стр. (2000).
- 2. L.E. Foster. Nanotechnology: Science, Innovation, and Opportunity. Prentice Hall PTR (2005).
- 3. Intech Open. Plasmonics Principles and Applications. Edited by Ki Young Kim, 558 p. (2012).
- 4. N.G. Bastús, J. Piella, V.F. Puntes. Quantifying the Sensitivity of Multipolar (Dipolar, Quadrupolar and Octapolar) Surface Plasmon Resonances in Silver Nanoparticles: The Effect of Size, Composition and Surface Coating. Langmuir, Just Accepted Manuscript (2015).
- 5. A. Trügler. Optical Properties of Metallic Nanoparticles: Basic Principles and Simulation. Berlin-Heidelberg: Springer, 227 p. (2016).

- 6. H. Ammari, Y. Deng, P. Millien. Arch. Rational Mech. Anal., v. 220, p. 109 (2016).
- 7. G. Mie. Beitrage zur optic truber Medien, speziell kolloidaler Metallosungen. Annalen der Physik, b. 3, s. 377–445 (1908).
- 8. A. Meldrum et al. Structure and properties of nanoparticles formed by ion implantation. Topics Appl. Physics, v. 116, p. 255–285 (2010).
- 9. J.A. Tofflinger, E. Pedrueza, V. Chirvony et al. Photoconductivity and optical properties of silicon coated by thin TiO2 film in situ doped by Au nanoparticles. Phys. Status Solidi A, 210, № 4, 687–694 (2013).
- 10. A. Blaeser, N. Million, D.F. Duarte Campos et al. Laser-based in situembedding of metal nanoparticles into bioextruded alginate hydrogel tubes enhances human endothelial cell adhesion. Nano Research (2016).
- 11. M. Pelton, J. Aizpurua, G. Bryant. Laser & Photon, v. 2, p. 136 (2008).
- 12. P. Banerjee, D. Conklin, S. Nanayakkara et al. ACS Nano, v. 4, p. 1019 (2010).
- 13. E.V. Shirshneva-Vaschenko, I.M. Sosnin, R.K. Nuryev et al. Electrical and optical properties of transparent conducting ZnO:Al/AgNP multilayer films. Materials Physics and Mechanics, v. 29, p. 145-149 (2016).
- 14. T. Hashimoto. Electrical detection of surface plasmon resonance phenomena by a photoelectronic device integrated with gold nanoparticle plasmon antenna. Applied Physics Letters, 102(8), 083702 1–4 (2013).
- 15. E.V. Gusev (Ed.). Defects in High-k Gate Dielectric Stacks. Nano-Electronic Semiconductor Devices. Berlin-Heidelberg: Springer, 492 (2006).
- 16. 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. New York: LAP Lambert Academic (2012).
- 17. F. Ren, X. Heng, X. Guang et al. Engineering embedded metal nanoparticles with ion beam technology. Appl. Phys. A., 96, 2, p. 317-326 (2009).
- 18. M.A. Mangold, C. Weiss, M. Calame et al. Appl. Phys. Lett., v. 94, № 16, p. 161104 (2009).
- 19. O. Gorshkov, I. Antonov, D. Filatov et al. Adv. Mater. Sci. Eng., 1759469 (2017).