

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ НИЖЕГОРОДСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.И. ЛОБАЧЕВСКОГО»

На правах рукописи

Лискин Дмитрий Александрович

Плазмонно-индуцированная фотопроводимость плёнок  
стабилизированного диоксида циркония с наночастицами Au

2.2.2 – электронная компонентная база микро- и наноэлектроники, квантовых  
устройств

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
в.н.с. НОЦ ФТНС ННГУ  
д.ф.-м.н., доцент Филатов Д.О.

Нижний Новгород – 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Список основных сокращений и обозначений .....                                                                                                          | 4  |
| Введение .....                                                                                                                                          | 8  |
| Глава 1. Диэлектрические плёнки с металлическими наночастицами:<br>получение, оптические и фотоэлектрические свойства. Обзор литературы .....           | 15 |
| 1.1. Методы получения массивов металлических наночастиц в<br>диэлектрических матрицах.....                                                              | 15 |
| 1.2. Оптические свойства диэлектрических плёнок с металлическими<br>наночастицами .....                                                                 | 20 |
| 1.3. Коллективные плазмонные колебания в плотных массивах<br>металлических наночастиц.....                                                              | 25 |
| 1.4. Фотопроводимость диэлектрических плёнок с металлическими<br>наночастицами .....                                                                    | 31 |
| 1.5. Выводы к Главе 1 .....                                                                                                                             | 35 |
| Глава 2. Объекты исследований и экспериментальные методики .....                                                                                        | 36 |
| 2.1. Изготовление планарных образцов на базе $ZrO_2(Y)$ с наночастицами<br>Au .....                                                                     | 36 |
| 2.2. Методики измерений оптических спектров и спектров<br>фоточувствительности .....                                                                    | 41 |
| 2.3. Методика обработки спектров фоточувствительности.....                                                                                              | 44 |
| 2.4. Методики измерений зависимости фотопроводимости от<br>интенсивности фотовозбуждения, кинетики и температурной<br>зависимости фотопроводимости..... | 45 |
| Глава 3. Фотопроводимость планарных структур на основе плёнок $ZrO_2(Y)$<br>с наночастицами Au .....                                                    | 48 |
| 3.1. Спектры оптического пропускания и фоточувствительности .....                                                                                       | 48 |
| 3.1.1. Спектры оптического пропускания.....                                                                                                             | 48 |
| 3.1.2. Спектр фоточувствительности.....                                                                                                                 | 49 |

|                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.2. Зависимость фотопроводимости от интенсивности фотовозбуждения .....                                            | 51  |
| 3.3. Кинетика фотопроводимости.....                                                                                 | 53  |
| 3.4. Зонная диаграмма наночастиц Au в плёнке $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ .....                                         | 55  |
| 3.5. Температурная зависимость фотопроводимости.....                                                                | 57  |
| 3.6. Полевая зависимость фотопроводимости.....                                                                      | 62  |
| 3.7. Математическое моделирование болометрической фотопроводимости .....                                            | 63  |
| 3.7.1. Постановка задачи.....                                                                                       | 63  |
| 3.7.2. Расчёт стационарного распределения температуры.....                                                          | 64  |
| 3.7.3. Расчёт кинетики нагрева при модулированном фотовозбуждении.....                                              | 70  |
| 3.7.4. Численное моделирование теплопроводности.....                                                                | 82  |
| 3.7.5. Результаты моделирования. Сравнение с экспериментом.....                                                     | 88  |
| 3.8. Выводы к Главе 3 .....                                                                                         | 91  |
| Глава 4. Локальная поперечная фотопроводимость ультратонких плёнок $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ с наночастицами Au..... | 93  |
| 4.1. Методика измерений.....                                                                                        | 93  |
| 4.2. Вольт-амперные характеристики.....                                                                             | 97  |
| 4.3. Модельная зонная диаграмма .....                                                                               | 100 |
| 4.4. Аппроксимация Фаулера.....                                                                                     | 105 |
| 4.5. Выводы к Главе 4 .....                                                                                         | 106 |
| Заключение.....                                                                                                     | 108 |
| Список использованных источников .....                                                                              | 110 |
| Приложение. Список публикаций по теме диссертации.....                                                              | 119 |

## Список основных сокращений и обозначений

Величины, обозначенные буквами латинского алфавита

$a$  — параметр плотности массива наночастиц (фактор заполнения)

$c$  — теплоемкость

$C_a$  — коэффициент оптического поглощения при фотовозбуждении на длине волны плазмонного резонанса

$C_{\max}$  — максимальное значение коэффициента оптического поглощения (одно-частичная теория Ми)

$D$  — диаметр наночастицы

$d_{\text{Au}}$  — номинальная толщина островковой плёнки Au

$d_g$  — зазор между полосковыми электродами

$D_p$  — диаметр лазерного луча

$e$  — заряд электрона

$E_C$  — энергия дна зоны проводимости

$E_F$  — энергия Ферми

$E_V$  — энергия потолка валентной зоны

$F$  — напряженность электрического поля

$f$  — частота модуляции лазерного луча

$g_F$  — плотность состояний на уровне Ферми

$I_d$  — темновой ток

$I_{ex}$  — интенсивность фотовозбуждения

$I_{ph}$  — фототок

$k_B$  — постоянная Больцмана

$L$  — среднее расстояние между наночастицами

$m_{eff}$  — эффективная масса электрона проводимости на уровне Ферми

$\mathbf{n}$  — вектор нормали к поверхности

$N$  — концентрация металлических наночастиц в диэлектрике

$n$  — концентрация электронов проводимости в металле

$P$  — мощность излучения лазерного диода

$q$  — вектор потока тепла

$Q$  — относительный объем наночастицы в массиве наночастиц

$q_{ex}$  — модуль потока тепла, обусловленный оптическим поглощением в слое наночастиц Au

$q_s$  — модуль потока тепла, передаваемого от поверхности тела во внешнюю среду

$S$  — спектр фоточувствительности

$T_a$  — температура окружающей среды

$T_{ES}$  — температура Эфроса-Шкловского

$T_g$  — температура роста

$T_M$  — температура Мотта

$T_s$  — температура поверхности тела

$U$  — разность между температурами тела и окружающей среды

$U_{st}$  — стационарное температурное поле

$U_{\delta}, T_{\delta}$  — температура в слое наночастиц Au

$V$  — средний объем единичной металлической наночастицы

$V_g$  — напряжение на электродах образцов

$v_l$  — скорость света

$Z$  — размер перколяционного кластера

Величины, обозначенные буквами греческого алфавита

$\lambda$  — длина волны

$\lambda_R$  — длина волны плазмонного резонанса

$\alpha$  — коэффициент линейной теплоотдачи с поверхности тела

$\beta$  — коэффициент квадратичной теплоотдачи с поверхности тела

$\delta_D(z)$  — дельта-функция Дирака

$\delta_{nm}$  — символ Кронекера

$\Delta\omega$  — полная ширина полосы плазмонного резонанса на уровне  $\frac{1}{2}$  максимума

$\varepsilon_0$  — действительная часть показателя преломления диэлектрической матрицы в середине полосы плазмонного резонанса  
 $\theta(t)$  — ступенчатая функция (функция Хевисайда)  
 $\kappa$  — коэффициент теплопроводности  
 $\Lambda$  — длина свободного пробега электрона на уровне Ферми в металле  
 $\rho$  — объемная плотность массы  
 $\rho_{ch}$  — объемная плотность заряда  
 $\zeta$  — коэффициент температуропроводности  
 $\sigma_0$  — удельная электропроводность металла при нулевой частоте возбуждающего электромагнитного излучения  
 $\tau$  — период модуляции лазерного луча  
 $\omega_0$  — частота плазмонного резонанса  
 $\omega_c$  — критическая частота для ультрафиолетовой прозрачности металла  
 $T$  — коэффициент оптического пропускания  
 $\Phi$  — доза ионов

#### Аббревиатуры

2D — двумерный  
 АСМ — атомно-силовая микроскопия  
 ЛД — лазерный диод  
 МНЧ — металлическая наночастица  
 МС — монослой  
 НЧ — наночастица  
 ПР — плазмонный резонанс  
 ПЭМ — просвечивающая электронная микроскопия  
 СДЦ — стабилизированный диоксид циркония  
 СЗМ — сканирующая зондовая микроскопия  
 СЛАУ — система линейных алгебраических уравнений  
 СТМ — сканирующая туннельная микроскопия

ФП — фотопроводимость

ФЧ — фоточувствительность

## Введение

### 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.

Анализ экспериментальных и теоретических 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  $\sim 81,5\%$  за счёт встраивания массива наночастиц (НЧ) Ag в активный приборный слой [9]. Ведутся активные исследования по применению специальных 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 плазмонно-индуцированная фотопроводимость (ФП) в нанокомпозитных диэлектрических структурах (плёнках), остаются слабо изученными. Опубликовано лишь ограни-



ченное число работ, в которых представлены экспериментальные результаты о наблюдении изменения электросопротивления плёнок диэлектрика с внедрёнными МНЧ, обусловленного коллективными плазмонными возбуждениями в плотных массивах МНЧ (см., например, [11, 12]). Спектры ФП нанокompозитов 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 нанокompозитных 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  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  со встроенными НЧ Au исследована ФП, обусловленная поверхностными плазмонными возбуждениями в массиве МНЧ. Объектами исследования являлись тонкоплёночные структуры на основе  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  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 ( $n \approx 2,1$ ) данный материал является перспективным для использования в качестве подзатворного high-к диэлектрика в МОП транзисторах,

оптоэлектронике и интегральной оптике. Кубический  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  характеризуется повышенной подвижностью ионов кислорода. С вакансиями кислорода в  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  связаны глубокие дефектные состояния в запрещённой зоне диэлектрика [15]. Когда молярная доля  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в  $\text{ZrO}_2$  составляет  $\sim 0,1$ , кислородные вакансии образуют дефектную зону ( $\alpha$ -зону) [16] в  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ , которая оказывает влияние на механизм электропроводности.

На момент начала работы над диссертацией в литературе отсутствовали данные об исследованиях ФП в плёнках стабилизированного (в кубической фазе) диоксида циркония  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с внедрёнными в них МНЧ. В связи со сказанным выше исследование механизма ФП в плёнках  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с массивами МНЧ является актуальным.

### **Цель и задачи исследования**

Целью настоящей работы является установление механизмов фотопроводимости в плёнках  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с однослойными массивами наночастиц Au.

В работе решаются следующие задачи:

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

### **Научная новизна и практическая значимость работы**

- Впервые экспериментально установлено, что механизм фотопроводимости в материалах на основе плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с однослойными массивами наночастиц Au обусловлен фотовозбуждением коллективных плазмонных колебаний в

наночастицах Au, фотоэмиссией электронов из наночастиц Au в дефектную  $\alpha$ -зону в плёнках  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  и болометрическим эффектом.

- Показано, что на формирование фотопроводимости в плёнках  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с наночастицами Au существенное влияние оказывает наличие дефектной  $\alpha$ -зоны, которая образуется в диоксиде циркония после стабилизации иттрием.

- Установлено, что температурная зависимость проводимости в плёнках  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  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  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с наночастицами Au обусловлена возбуждением коллективных плазмонных колебаний в плотных массивах наночастиц Au и включает два процесса: 1) фотоэмиссию электронов из наночастиц Au в  $\alpha$ -зону  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  и 2) болометрический эффект — увеличение проводимости по  $\alpha$ -зоне  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  из-за нагрева матрицы в слое наночастиц, разогретых вследствие плазмонного возбуждения.

- Болометрический механизм фотопроводимости плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с наночастицами Au доминирует при высоких температурах ( $\approx 300$  К) и ослабевает с понижением температуры вследствие уменьшения прыжковой проводимости в матрице  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  между наночастицами Au.

- В области низких температур ( $T \sim 77$  К) доминирует компонента, связанная с плазмон-индуцированным возбуждением электронов с уровня Ферми наночастиц Au в вакансионную  $\alpha$ -зону барьеров  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  и транспортом электронов по  $\alpha$ -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/ZrO<sub>2</sub>(Y) (полевая эмиссия).

### **Личный вклад автора в получение результатов работы**

Результаты диссертации получены автором лично или при его непосредственном участии. Проведение и планирование экспериментов выполнялось совместно с научными сотрудниками Научно-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 известных и апробированных экспериментальных методик и теоретических моделей, воспроизводимыми экспериментальными 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 «Нанозифика 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.

**Глава 1** диссертации — это обзор литературы по следующим направлениям: методы получения поверхностных нанокластеров, получение диэлектрических плёнок с наночастицами в толще диэлектрика, фотопроводимость и оптические свойства нанокомпозитных материалов со встроенными металлическими наночастицами.

В **Главе 2** приводится технология изготовления планарных структур для исследования фотопроводимости и экспериментальные методики исследований, методика обработки спектров фоточувствительности.

В **Главе 3** содержатся результаты исследования фотопроводимости в планарных структурах на основе плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  толщиной 40 нм с однослойными массивами наночастиц Au диаметром 1 – 3 нм. Приводятся результаты исследований спектров оптического пропускания и спектра фотопроводимости, кинетики фотопроводимости, зависимости фотопроводимости от уровня фотовозбуждения, температурных зависимостей фотопроводимости. Приводится аналитическое моделирование болометрической проводимости планарных структур.

**Глава 4** содержит результаты исследований локальной поперечной фотопроводимости ультратонких плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  (толщиной  $\sim 4$  нм) с массивами наночастиц Au диаметром  $\sim 2$  нм при помощи туннельной атомно-силовой микроскопии. Представлено моделирование зонной диаграммы поперечных структур.

В **Заключении** подводятся итоги проделанной работы.

В **Приложении** приводится список публикаций автора по теме диссертации.

# **Глава 1. Диэлектрические плёнки с металлическими наночастицами: получение, оптические и фотоэлектрические свойства. Обзор литературы**

## **1.1. Методы получения массивов металлических наночастиц в диэлектрических матрицах**

В настоящее время существует большое количество различных методов получения массивов МНЧ в диэлектрических матрицах. Все эти методы можно подразделить на два основных класса:

1. Методы, основанные на осаждении массивов МНЧ на поверхность диэлектрической подложки с последующим заращиванием слоем диэлектрика, в результате чего массив МНЧ оказывается захороненным внутри диэлектрической плёнки. Данную процедуру можно повторять многократно, получая многослойные массивы МНЧ в диэлектрической матрице. Немаловажным достоинством данного метода создания многослойных массивов МНЧ является возможность контроля толщины спейсорных слоёв диэлектрика между слоями МНЧ.

Формирование массивов МНЧ на поверхности подложки происходит, как правило, посредством нуклеации зародышей новой фазы, которое может быть как гомогенным, так и гетерогенным [17]. Поэтому методы формирования массивов МНЧ на поверхности подложек можно, в свою очередь, подразделить следующим образом:

а) Методы гомогенной нуклеации зародышей новой фазы из паров металла (например, в среде инертного газа). После этого, МНЧ осаждаются на поверхность подложки.

б) Методы, основанные на гетерогенной нуклеации зародышей новой фазы при осаждении паров металла на поверхность подложки. Для осаждения паров металлов применяется широкий спектр разнообразных методов: термическое испарение в вакууме [18], электронно-лучевое испарение [19], лазерная абляция [20], магнетронное распыление [21], химическое осаждение из газовой или жидкой фазы [22], плазмохимическое осаждение [23] и другие методы.

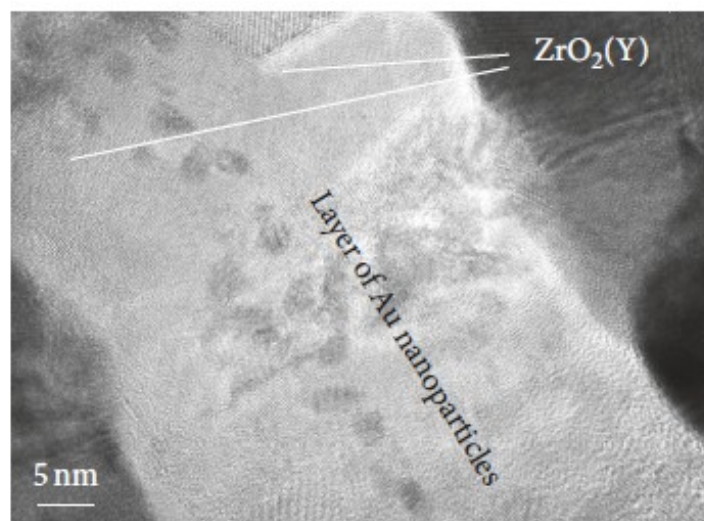


Рис. 1. ПЭМ изображение поперечного среза структуры

$\text{ZrO}_2(\text{Y})(20 \text{ нм})/\text{Au}(1 \text{ нм})/\text{ZrO}_2(\text{Y})(20 \text{ нм})$  после отжига в атмосфере Ar при  $450^\circ\text{C}$  в течение 2 мин [28].

В [24] методом послойного импульсного лазерного осаждения плёнок Au толщиной  $\approx 0,5 \text{ нм}$  между слоями  $\text{SiO}_2$  толщиной  $\approx 2 \text{ нм}$ , полученных импульсным лазерным распылением Si в атмосфере  $\text{O}_2$ , с последующим отжигом были получены двумерные массивы НЧ Au размером  $1 - 2 \text{ нм}$  в плёнках  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  толщиной  $\approx 5 \text{ нм}$ . В [25] методом электронно-лучевого осаждения с последующим отжигом в атмосфере  $\text{N}_2$  при  $700 \div 900^\circ\text{C}$  в течение 2 мин были сформированы НЧ Au в  $\text{ZrO}_2$ . В [26] методом послойного магнетронного осаждения слоёв Au номинальной толщиной 1 монослой (МС) и  $\text{SiO}_2$  с последующим отжигом были получены многослойные массивы НЧ Au в матрице  $\text{SiO}_2$ . В [27] методом послойного магнетронного осаждения сэндвич-структур  $\text{ZrO}_2(\text{Y})(20 \text{ нм})/\text{Au}(1 \text{ нм})/\text{ZrO}_2(\text{Y})(20 \text{ нм})$  с последующим отжигом в атмосфере Ar были получены двумерные массивы НЧ Au в плёнках  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ . Исследованиями методом ПЭМ на поперечных срезах было установлено, что в процессе отжига островковая плёнка Au в процессе отжига распадается и трансформируется в однослойный массив сферических НЧ Au диаметром  $D = 2 - 3 \text{ нм}$  и поверхностной плотностью  $N_s \sim 10^{12} \text{ см}^{-2}$ , расположенных в одной плоскости (Рис. 1). В дальнейшем были получены аналогичные массивы НЧ Au в плёнках  $\text{HfO}_2(\text{Y})$  и  $\text{GeO}_2$  [28].



Основным недостатком указанных методов является значительная дисперсия полученных МНЧ по размерам. Это обусловлено фундаментальными причинами. В случае слабой адгезии осаждаемого металла к поверхности диэлектрической подложки (например, Au на поверхности SiO<sub>2</sub> и т.п.) зарождение и рост МНЧ происходит, как правило, по механизму Фольмера – Вебера. В процессе осаждения металла в различных областях подложки возникают зародыши новой фазы, растущие путём поверхностной диффузии атомов осаждаемого металла и присоединения их к МНЧ. При этом в массиве растущих МНЧ может происходить Оствальдовское созревание [29] по механизму Лившица – Слёзова – Вагнера [30], когда большие зародыши растут за счёт растворения меньших, поскольку атомы металла с большей вероятностью отрываются от границы МНЧ меньшего размера и, наоборот, с большей вероятностью присоединяются к границе МНЧ большего размера, то есть с меньшей кривизной (эффект Гиббса – Томсона [31, 32]). Это приводит к увеличению дисперсии осаждённых МНЧ по размерам.

Следует отметить, что дисперсия по размерам характерна также и для МНЧ, конденсированных в газовой атмосфере, но здесь можно применить различные методы масс-сепарации (временнóй, электромагнитный и т.п.). Так, в [17], были получены МНЧ с уникальной однородностью по размерам: количество атомов в каждой МНЧ было одинаковым.

2. Методы, основанные на нуклеации МНЧ в объёме твёрдой или жидкой фазы. Физической основой твёрдофазных методов является процесс распада пересыщенного твёрдого раствора атомов металла в диэлектрической матрице. Рост трехмерных зародышей МНЧ происходит, как правило, по механизму Лившица – Слёзова [33]. Зародыши обмениваются атомами металла путём объёмной диффузии в твёрдой фазе. Как и в случае роста МНЧ на поверхности подложки, при росте МНЧ по механизму Лившица – Слёзова возможна переконденсация атомов металла в массиве растущих МНЧ. При этом большие МНЧ растут за счёт растворения меньших, что также увеличивает дисперсию МНЧ по размерам.

Наиболее распространенным методом создания избыточной концентрации атомов металла в диэлектрической матрице является ионная имплантация [34]. Пороговая доза металлических ионов для образования МНЧ равна  $\sim 10^{16} \text{ см}^{-2}$  [35]. Типичные энергии ионов, используемые для формирования МНЧ в диэлектрических матрицах, лежат в диапазоне от нескольких десятков кэВ до единиц МэВ [36]. При этом получаются МНЧ с размерами в несколько нанометров. После проведения имплантации можно изменить размеры полученных МНЧ при помощи отжига.

В [37] сообщалось о создании методом ионной имплантации МНЧ на основе Na, K, Au и др. в монокристаллах LiF и MgO. Впоследствии ионная имплантация применялась для формирования МНЧ из различных металлов (Au [38], Ag [39], Cu [40] и др.) в различных диэлектриках ( $\text{SiO}_2$  [34],  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [41],  $\text{ZrO}_2$  [42] и др.).

Избыточная концентрация ионов металла в диэлектрической матрице может быть создана не только имплантацией ионов металла, но и путём облучения мишеней из оксидов тяжёлых металлов лёгкими ионами. В [43] исследовано формирование НЧ Zr при облучении мишени  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  ионами  $\text{H}^+$  и  $\text{He}^+$  с энергией 40 кэВ и дозами в интервале  $(1 \div 10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ . Избыток атомов металла в облучённом материале в этом случае обеспечивается за счёт преимущественного выхода вторичных ионов  $\text{O}^{2-}$  из приповерхностных слоёв мишени при облучении.

Основным достоинством метода ионной имплантации применительно к формированию МНЧ в диэлектрических матрицах является его гибкость. Варьируя дозу и энергию ионов, плотность ионного тока, температуру и время постимплантационного отжига, можно контролировать параметры МНЧ (размеры и концентрация, глубина залегания слоя МНЧ, дисперсия МНЧ по размерам) [44].

Основным недостатком метода ионной имплантации является повышенная дисперсия МНЧ, полученных данным методом, по размерам (как правило, на порядок величины больше, чем для МНЧ, полученных методами нуклеации на поверхности подложки). Наряду с фундаментальными факторами, связанными с

ростом МНЧ по механизму Лившица – Слёзова (см. выше), методу ионной имплантации присущи дополнительные факторы, связанные со стохастическими характеристиками процесса взаимодействия имплантируемых ионов с материалом мишени. Поэтому распределение имплантированных атомов по глубине мишени имеет значительную ширину, следствием чего является существенная неоднородность распределения МНЧ по размерам по глубине мишени.

Следует отметить также, что коэффициент использования внедрённых металлических атомов при изготовлении МНЧ при помощи ионной имплантации, как правило, не больше 20%. Остальные атомы распределяются в матрице как примесные внедренные атомы [45]. Эти атомы, как и радиационные дефекты, образующиеся при имплантации, способны оказывать значительное влияние на электрофизические и оптические характеристики матрицы.

Другим направлением в технологии синтеза МНЧ, основанным на гомогенной нуклеации МНЧ, является синтез коллоидных МНЧ в жидкой фазе [46]. Данное направление интенсивно развивается в настоящее время ввиду перспектив широкого применения коллоидных МНЧ в биологии, медицине и т. п. [10]. Авторы [47] при помощи коллоидной техники синтезировали НЧ Au различной формы (сферы, трубки, «звездочки»). Что касается применения коллоидных МНЧ для формирования массивов МНЧ в диэлектрических матрицах, данные НЧ могут быть высажены в виде суспензии на поверхность подложки и затем закрыты диэлектрическими слоями. Также распространённым технологическим приёмом является приготовление суспензий коллоидных МНЧ в растворах мономеров с последующей полимеризацией последних.

Методы синтеза массивов МНЧ в диэлектрических матрицах, основанные на использовании золь-гель технологий [48], занимают промежуточное положение между способами, основанными на гомогенной нуклеации МНЧ в твёрдой и жидкой фазах. В [49] сообщается о формировании массивов НЧ Au в пленках  $\text{TiO}_2$  при помощи фотохимического восстановления ионов Au(III) в гелевой плёнке, содержащей раствор хлорауриновой кислоты  $\text{HAuCl}_4$ , подверженной

ультрафиолетовому излучению. Плёнки геля осаждались на стеклянные подложки методом вытягивания из суспензии золя (англ. dip-coating method). После формирования МНЧ плёнки высушивались, в итоге получались массивы НЧ Au, диспергированные в матрице  $\text{TiO}_2$ .

В [50] были сформированы НЧ Au в плёнках  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  при помощи локального электрохимического восстановления ионов  $\text{Au(III)}$  в гелевых пленках  $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ , содержащих раствор хлорауриновой кислоты  $\text{HAuCl}_4$ . Гелевые плёнки толщиной  $\approx 200$  нм наносились на стеклянные подложки, покрытые прозрачным проводящим слоем ИТО (англ. ИТО — indium tin oxide), методом погружения. Локальное электрохимическое восстановление ионов  $\text{Au(III)}$  проводилось при помощи проводящего зонда атомно-силового микроскопа (АСМ). На зонд подавалось отрицательное напряжение относительно подслоя ИТО. Образование массивов золотых НЧ происходит путём сканирования выбранной области поверхности гелевой плёнки. При помощи данной методики можно создавать массивы МНЧ заданной конфигурации и НЧ сложной формы.

Среди других методов формирования МНЧ в диэлектрических матрицах можно отметить формирование МНЧ в пористых диэлектрических матрицах. В [51] в пористых плёнках  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , изготовленных методом анодного окисления плёнок Al, был сформирован 2D массив НЧ Ag. В [52] авторами разработана технология изготовления и исследованы свойства пористого углерода с МНЧ в его порах с целью создания конденсаторов сверхвысокой ёмкости.

## **1.2. Оптические свойства диэлектрических плёнок с металлическими наночастицами**

Внедрение МНЧ в диэлектрическую матрицу существенно изменяет её оптические свойства. Оптические свойства диэлектрических плёнок со встроенными массивами МНЧ в видимом и ближнем инфракрасном (ИК) спектральных диапазонах определяются эффектом оптического возбуждения плазмонных колебаний в МНЧ. В связи с этим в оптических спектрах пропускания и отражения

диэлектрических плёнок с диспергированными в них массивами МНЧ в указанных спектральных диапазонах наблюдаются особенности в виде максимумов или минимумов (плазмонные резонансы, ПР), спектральное положение которых соответствует частотам плазмонных колебаний в МНЧ.

Распространённым методом исследования МНЧ в диэлектрических матрицах является спектроскопия оптического поглощения/отражения. Данный метод позволяет определить параметры полосы ПР, связанной с МНЧ (спектральное положение максимума ПР, ширину и интенсивность пика ПР), по которым, в свою очередь, с применением теории Ми [7] или Максвелла-Гарнетта [53] можно оценить размеры и состав МНЧ, их концентрацию и объёмную долю.

Авторы работы [53] при помощи формул Лорентц-Лоренца [54] показали, что массив МНЧ, диспергированных в диэлектрической матрице, эквивалентен материалу с комплексным показателем преломления. При этом комплексный показатель преломления эквивалентной среды зависит от показателя преломления диэлектрической матрицы и комплексного показателя преломления материала МНЧ.

Авторами [7] аналитически описывалось взаимодействие плоской волны с МНЧ, находящейся в диэлектрической среде (одночастичная теория Ми). При поглощении электромагнитной волны между МНЧ начинается взаимодействие: электромагнитное поле вблизи каждой МНЧ возбуждается падающей электромагнитной волной и электромагнитным полем, рассеянным всеми остальными МНЧ из массива [55]. В приближении однократного рассеяния решение упрощается. Полагается, что количество МНЧ невелико, расстояние между ними — большое. В этих условиях можно считать, что электромагнитное поле вблизи одиночной МНЧ, созданное рассеянием падающей волны массивом МНЧ, мало по сравнению с электромагнитным полем падающей волны. В таких упрощениях отдельно взятая МНЧ взаимодействует с внешним электромагнитным полем независимо от массива, а рассеянное электромагнитное поле — это сумма электромагнитных полей, рассеянных отдельно взятыми МНЧ. Иногда еще предполагают, что в массиве МНЧ большое количество частиц, которые распределены со случайными расстояниями между собой — это обуславливает некогерентное

рассеяние в массиве МНЧ. При этом МНЧ рассеивают волны с несвязанными фазами и интенсивность рассеянного массивом МНЧ электромагнитного поля определяется суммой рассеянных полей от одиночных МНЧ [55].

В этом приближении положение пика ПР  $\omega_0$  определяется плазменной частотой металла (которая рассчитывается через концентрацию электронов в металле  $n$ ) и действительной частью показателя преломления диэлектрической матрицы  $\varepsilon_0$  в середине полосы ПР:

$$\omega_0^2 = \frac{\omega_c^2}{1 + 2\varepsilon_0^2}, \quad (1)$$

$$\omega_c^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m_{eff}}, \quad (2)$$

$$\Delta\omega = \frac{e^2 n}{m_{eff} \sigma_0}, \quad (3)$$

где  $\sigma_0$  — удельная проводимость металла при  $\omega = 0$ ,  $\Delta\omega$  — ширина полосы ПР на уровне  $1/2$  от максимума,  $\omega_c$  — критическая частота ультрафиолетовой прозрачности,  $n$  — концентрация свободных электронов проводимости в металле,  $m_{eff}$  — эффективная масса электрона проводимости на уровне Ферми. Удельная электропроводность металла при частоте  $\omega = 0$  равна

$$\sigma_0 = \frac{e^2 n \Lambda}{m_{eff} v_F}, \quad (4)$$

где  $\Lambda$  — длина свободного пробега электронов на уровне Ферми металла,  $v_F$  — скорость электрона на поверхности Ферми. Значение  $\Lambda$  в МНЧ можно считать равным диаметру МНЧ, поскольку оно определяется рассеянием электронов на границе МНЧ – диэлектрик. Следовательно, можно оценить размер МНЧ, зная длину свободного пробега электрона  $\Lambda$ . Максимальное значение коэффициента поглощения  $C_{\max}$ :

$$C_{\max} = \frac{NV}{\varepsilon_0} \left( \frac{3\varepsilon_0^2}{2\varepsilon_0^2 + 1} \right)^2 \frac{4\pi}{v_l} \sigma_0, \quad (5)$$

где  $N$  — концентрация МНЧ в диэлектрике,  $v_l$  — скорость света. Таким образом, определив средний объем единичной МНЧ

$$V = \frac{3}{4}\pi\Lambda^3, \quad (6)$$

можно определить концентрацию  $N$ .

В [56] проведено теоретическое исследование влияния материала и размеров МНЧ (Au, Ag, Cu), а также влияние показателя преломления диэлектрика на положение и интенсивность пика ПР в спектрах оптического поглощения при помощи одночастичной теории Ми. Было установлено, что при увеличении диаметров МНЧ пик ПР смещается в длинноволновую область спектра, при этом смещение больше, чем больше показатель преломления диэлектрика.

В [57, 58] исследованы оптические свойства композитных стекол с НЧ Au и Cu, полученных методом ионной имплантации. В спектрах оптического поглощения стекол с НЧ Au наблюдались полосы с максимумом при  $\lambda \approx 500$  нм, интенсивность которых возрастала с ростом температуры постимплантационного отжига. Оценка среднего размера НЧ Au из спектров оптического пропускания по теории Ми составляет  $2 \div 6$  нм, в зависимости от дозы ионов и температуры отжига, а НЧ Cu — от 1 до 5 нм, их средний размер составлял  $\approx 3,2$  нм. Эти оценки хорошо согласуются с независимыми измерениями размеров НЧ методом ПЭМ.

Наличие НЧ несферической формы может привести к смещению максимума ПР в длинноволновую область [59]. Когда НЧ с эллипсоидной формой ориентированы случайно, то возможно уширение пика ПР или его разделение на несколько пиков, каждый из которых соответствует определенной ориентации эллипсоидных МНЧ — происходит снятие вырождения пика ПР.

В [60, 61] рассмотрено формирование составных треугольных и ромбических МНЧ Au – Ag с целью применения их в биосенсорике. Конструкция этих НЧ представляет собой тонкую пленку Au, покрывающую треугольные [60] и ромбические [61] НЧ Ag, осажденные из раствора на подложку из стекла.

Факт того, что спектральное положение полосы ПР зависит от концентрации электронов металла НЧ, позволяет задавать положение пика при помощи изменения состава материала МНЧ. Например, полосу ПР можно задавать в диапазоне длин волн 400 – 530 нм для МНЧ  $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$ , 530 – 570 нм — при использовании НЧ  $\text{Au}_x\text{Cu}_{1-x}$  при изменении  $x$  от 0 до 1 [62]. В [63] исследовались НЧ Au – Ag, поглощающие излучение вблизи ИК области спектра, с целью применения в фототермической терапии раковых клеток.

В [64] при помощи метода конечных элементов численно построены профили температур в одиночных МНЧ с разными формами, а также температурное поле для плотного массива НЧ при поглощении на длине волны ПР. Температурное поле в массиве МНЧ при оптическом поглощении на длине волны ПР неравномерное.

Плазмонные колебания в ансамбле МНЧ считаются перспективными для изготовления новых приборов с управляемым оптическим поглощением и пропусканием или для детектирования электромагнитного излучения [65]. Например, МНЧ могут быть применены для изготовления фотодетекторов, контролируемых оптических фильтров и переключателей, массивов пикселей, электрохромных окон с управляемым пропусканием и поглощением света и т.д.

В [66] исследовались оптически активные многоцветные массивы МНЧ Ag в плёнках  $\text{TiO}_2$ . Плёнки формировались при помощи магнетронного распыления с применением селективного маскирования. Подобные многослойные структуры могут быть применены как мультиплексор, поскольку длина волны ПР для массивов МНЧ Ag в плёнках  $\text{TiO}_2$  может быть различной.

МНЧ в плёнке диэлектрика сильно изменяют его оптические нелинейные характеристики. В частности, нелинейную часть показателя преломления и восприимчивость 3-го порядка ( $\chi^3$ ). В [67] изучались нелинейно-оптические свойства НЧ Au в матрицах  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и ZnO. В [57, 58] исследовались нелинейно-оптические свойства композитных стекол с НЧ Au и Cu, сформированных методом ионной имплантации. Было установлено, что нелинейная оптическая восприимчивость третьего порядка  $\chi^3$  увеличивается с повышением дозы ионов и длительности отжига.



### 1.3. Коллективные плазмонные колебания в плотных массивах металлических наночастиц

Как уже упоминалось выше, для описания спектральных характеристик оптического поглощения структур с МНЧ можно применить теорию Ми [7]. В теории Ми МНЧ считаются идеальными шариками с диаметром  $D$ , намного меньшим длины волны  $D \ll \lambda$ .

Для случая сложного взаимодействия между МНЧ этот подход может быть модифицирован. Можно использовать дипольное приближение и рассчитать взаимодействие между НЧ при помощи теории Максвелла-Гарнетта [53]. В этом приближении рассматривается среда с эффективной диэлектрической проницаемостью, в которой фактор заполнения (относительный объём МНЧ)  $Q$  вводится как параметр [56]. Если  $Q \ll 1$ , то НЧ не взаимодействуют между собой. Такой случай реализуется, например, если массив МНЧ сформирован путём бомбардировки матрицы ионами металла [68, 69]. Однако данная модель не учитывает присутствующий в реальных структурах разброс частиц по размерам, но позволяет оценить основные параметры НЧ: средний радиус НЧ  $r_0$ ,  $Q$  и их концентрацию  $N$ .

Если среднее расстояние между частицами  $L$  сопоставимо с их диаметром, приближение  $Q \ll 1$  перестаёт работать. Плотные массивы НЧ могут формироваться методом ионной имплантации с высокой дозой ионов  $\Phi$  или магнетронным осаждением островковых плёнок Au с финальным отжигом. В последнем случае НЧ локализованы в одном слое внутри диэлектрика.

Для описания спектров поглощения плотных массивов НЧ можно использовать теорию эффективной среды Максвелла-Гарнетта [53], позволяющую учесть уплотнение массива НЧ (то есть высокие значения  $Q$ ). Частота, на которой происходит поглощение  $\omega_{MG}$ , зависит от  $Q$  следующим образом:

$$\omega_{MG}^2 = \frac{\omega_c^2}{1 + \varepsilon_0^2 \frac{Q + 2}{1 - Q}} \quad (7)$$

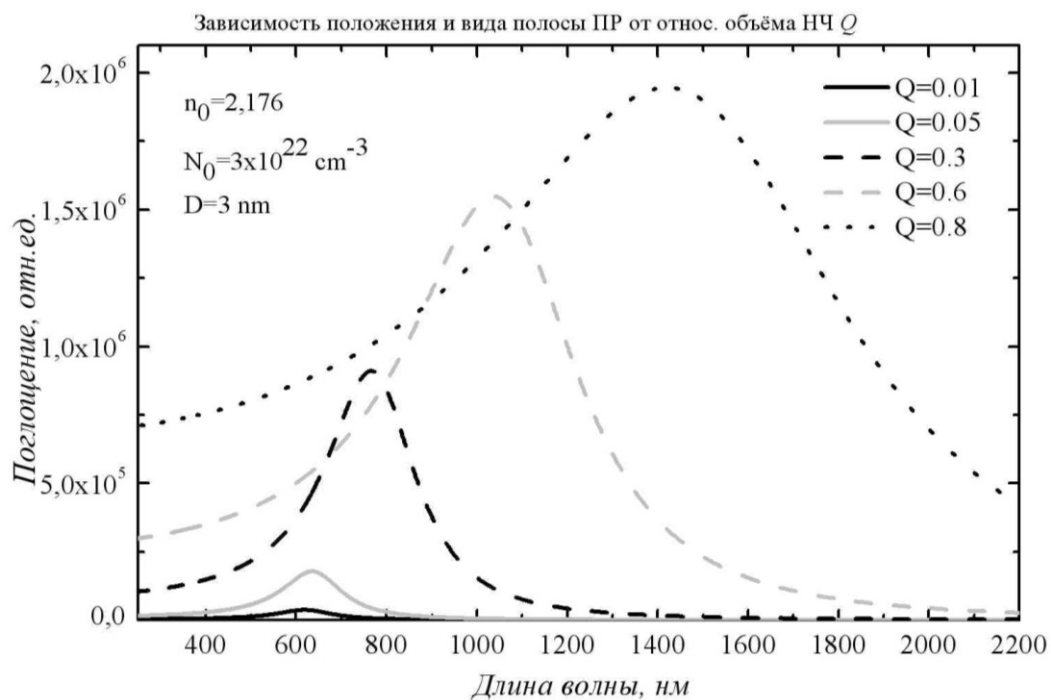


Рис. 2. Результаты расчётов спектров оптического поглощения массива НЧ Au в плёнке  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  при разных  $Q$ .

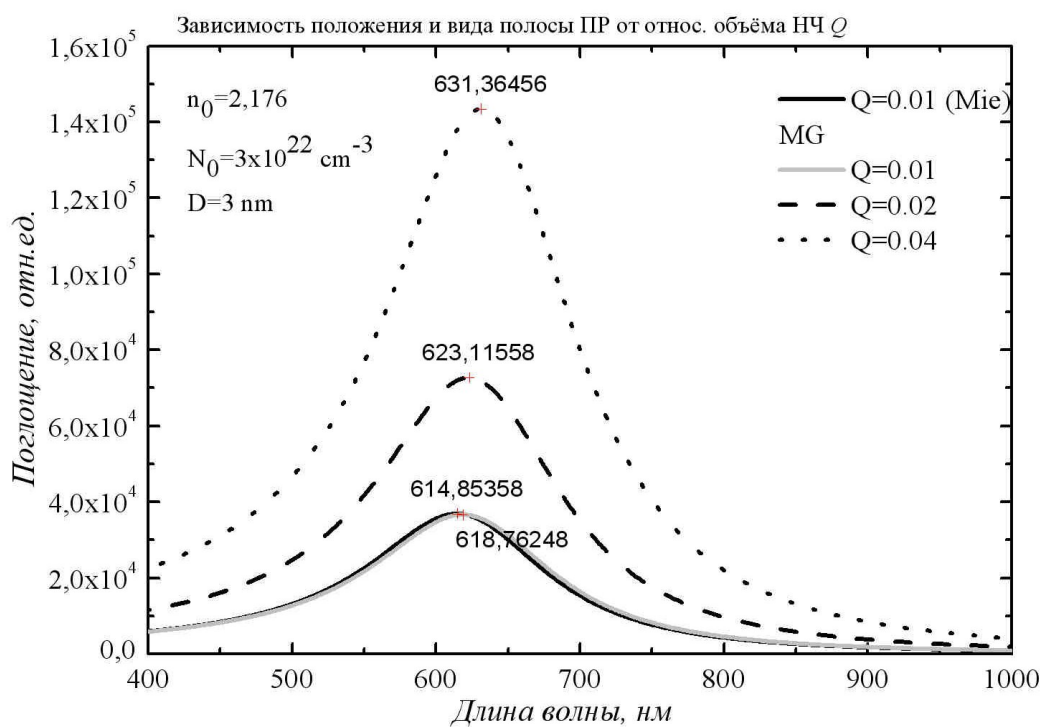


Рис. 3. Спектры оптического поглощения массива НЧ Au в плёнке  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ , рассчитанные по теориям Максвелла-Гарнетта и Ми при малых  $Q$ .

По теории Ми, частота поглощения зависит лишь от концентрации электронов. Интенсивность максимума пика поглощения зависит от  $Q$ :

$$\alpha_{MG\max} = \frac{9n_0^3}{4\pi\nu_l\sigma_0} \frac{\omega_{MG}^4}{\Delta\omega^2} \frac{Q}{(1-Q)^2} \quad (8)$$

Когда  $Q \rightarrow 0$  в (7) и (8), мы получаем теорию Ми:

$$\omega_{MG}^2 \xrightarrow{Q \rightarrow 0} \omega_0^2 = \omega_c^2 / (1 + 2\varepsilon_0^2), \quad (9)$$

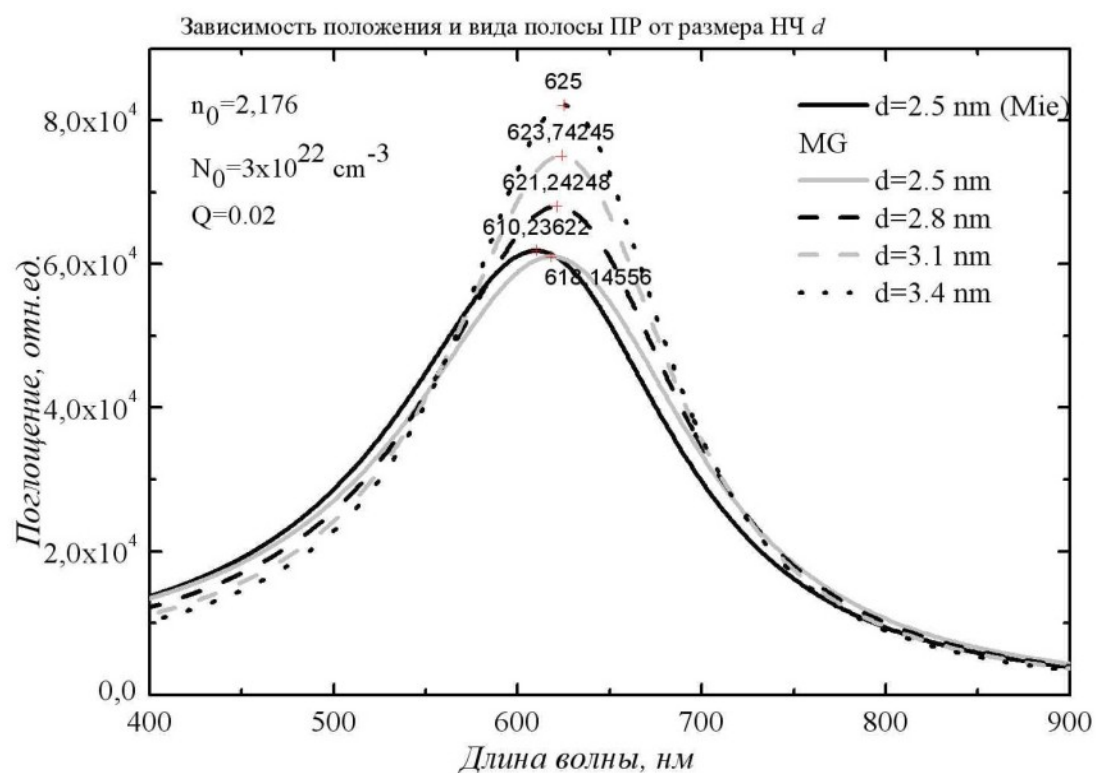
$$\alpha_{MG\max} \xrightarrow{Q \rightarrow 0} \alpha_{\max} = \frac{9\varepsilon_0^3 Q}{4\pi c \sigma_0} \frac{\omega_{MG}^4}{\Delta\omega^2} \quad (10)$$

На Рис. 2 представлены результаты расчётов спектров оптического поглощения массива НЧ Au в плёнке  $ZrO_2(Y)$  при разных  $Q$  по теории Максвелла-Гарнетта [70]. Из Рис. 2 видно, что при сильном увеличении плотности  $Q$  (до значений, близких к 1) наблюдается значительное увеличение длины волны максимума ПР (на  $\sim 830$  нм). Когда  $Q$  изменяется от 0,01 до 0,04, эффект «красного смещения» слабее, но составляет вполне измеримое значение  $\approx 13$  нм (от 618 до 631 нм) (Рис. 3). Для низких  $Q$  полоса ПР совпадает с той, что рассчитана по теории Ми (Рис. 3, серая и черная кривые).

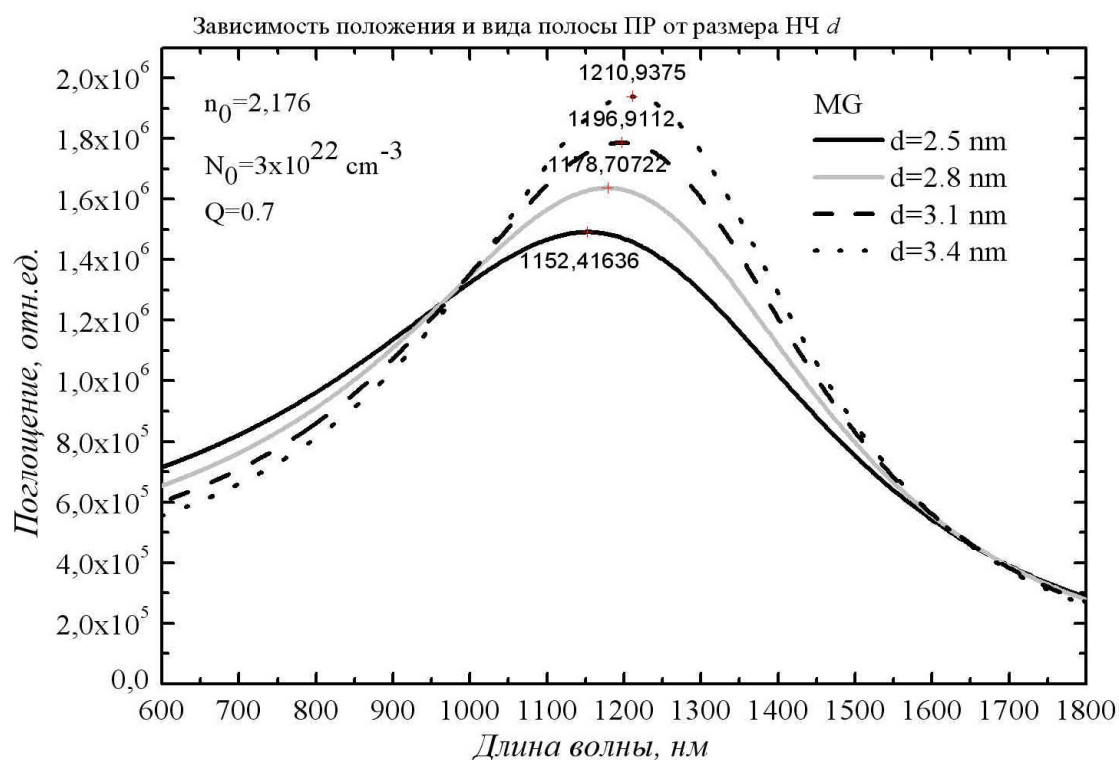
Когда размер НЧ увеличивается от 2,5 до 3,4 нм при условии  $D \ll \lambda$ , увеличение длины волны ПР тоже заметно (Рис. 4а): смещение примерно 7 нм (от 618 до 625 нм). Большее смещение пика ПР (59 нм, от 1152 до 1210 нм) наблюдается при  $Q$ , близких к 1 (Рис. 4б). Для расчётов использовалось значение показателя преломления  $n_0 \approx 2,176$ .

Исследования ПЭМ показывают, что НЧ в этом случае расположены довольно плотно [71], что приводит к увеличению длины волны ПР. Насколько увеличится длина волны ПР, зависит от того, насколько плотный массив НЧ.

Наблюдалось смещение пика ПР  $610 - 590 = 20$  нм для плёнок  $ZrO_2(Y)$ , в которых слой НЧ был имплантирован дозами ионов  $5 \cdot 10^{16}$  и  $5 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-2}$  соответственно. Большее смещение  $660 - 590 = 70$  нм наблюдалось для плёнок  $ZrO_2(Y)$ , полученных магнетронным напылением, с толщинами островковых плёнок Au 2 и 0,5 нм [71].

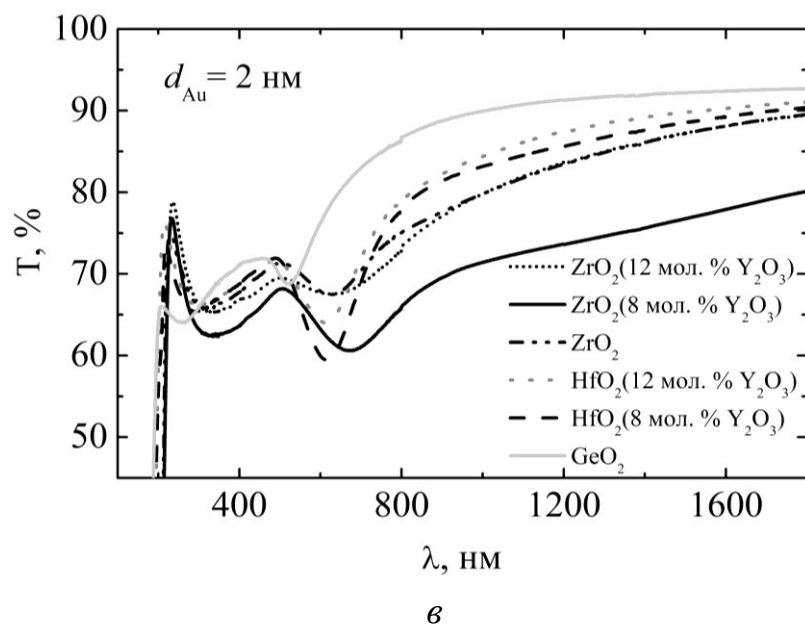
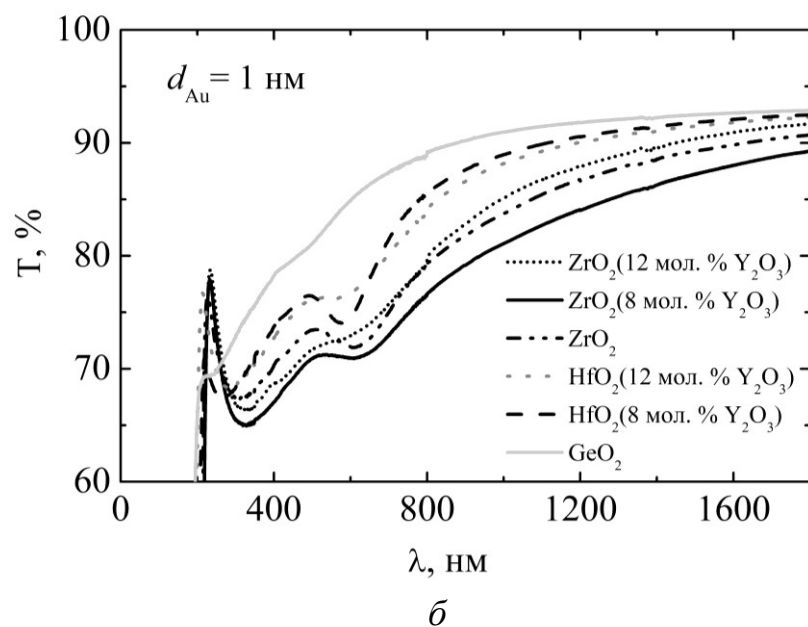
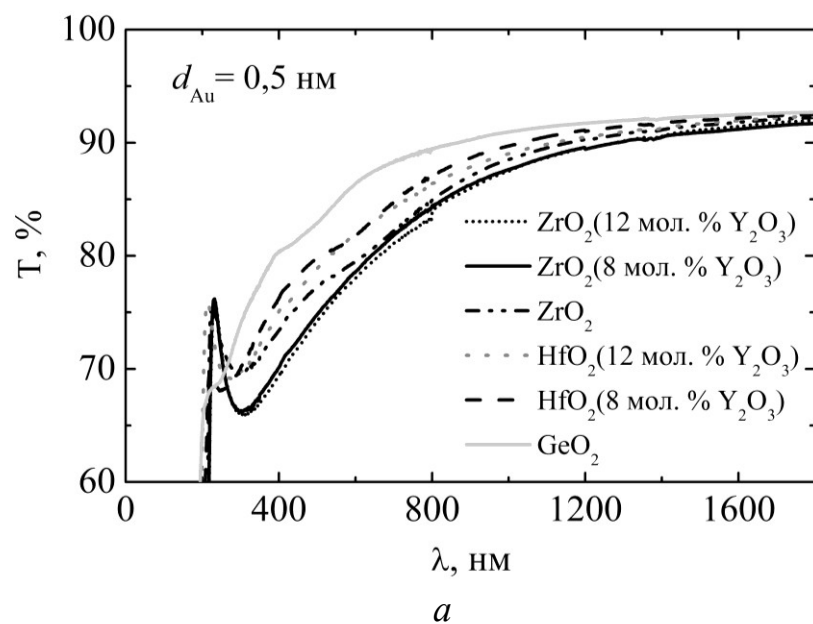


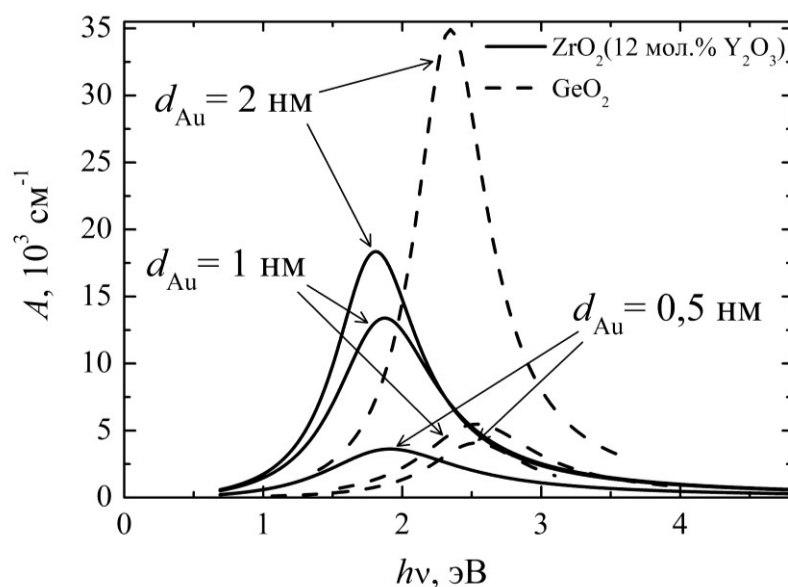
*a*



*б*

Рис. 4. Спектры оптического поглощения массивов НЧ Au в  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ , рассчитанные по теориям Максвелла-Гарнетта и Ми для разных  $D$  и  $Q$ : *a* —  $Q = 0,02$ , *б* —  $Q = 0,7$ .





г

Рис. 5. Спектры оптического пропускания ( $a - \text{в}$ ) и поглощения ( $г$ ) при 300 К структур  $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Au}/\text{ZrO}_2(\text{Y})$ ,  $\text{HfO}_2(\text{Y})/\text{Au}/\text{HfO}_2(\text{Y})$  и  $\text{GeO}_2/\text{Au}/\text{GeO}_2$  с различными значениями номинальной толщины плёнки Au  $d_{\text{Au}}$  после отжига при  $450^\circ\text{C}$  в течение 1 часа [28].

Авторы [72] исследовали положение полосы ПР в спектре для различных диаметров и взаимного расположения НЧ. Показано, что при уплотнении массива МНЧ пик ПР смещается в сторону более длинных волн.

В [28] изучены спектры оптического пропускания плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ ,  $\text{HfO}_2(\text{Y})$  и  $\text{GeO}_2$  с НЧ Au, полученных методом послойного магнетронного осаждения с последующим отжигом. В спектрах оптического пропускания структур после отжига наблюдались полосы ПР, связанные с оптическим возбуждением плазмонных колебаний в двумерных массивах НЧ Au (Рис. 5). Были изучены зависимости параметров массивов НЧ (диаметр НЧ  $D$ , поверхностная плотность  $N_s$ , фактор заполнения), определённые из спектров плазмонного оптического поглощения в НЧ (которые, в свою очередь, рассчитывались на основе экспериментально измеренных спектров пропускания), от номинальной толщины слоя Au  $d_{\text{Au}}$  и режимов отжига. В структурах с повышенной плотностью МНЧ (в которых расстояние между соседними МНЧ было сравнимо с диаметром МНЧ  $D$ ,

то есть фактор заполнения составлял до  $\sim 0,5$ ) наблюдался сдвиг ПР в длинноволновую область по сравнению со значениями, рассчитанными по теории Ми для одиночных НЧ Au для значений  $D$ , определённых по данным ПЭМ. Указанный дополнительный сдвиг был связан с возбуждением коллективных плазмонных колебаний в плотных массивах НЧ Au. Было найдено удовлетворительное соответствие между значениями  $D$ , рассчитанными из спектров плазмонного оптического поглощения (Рис. 5з) по теории Максвелла-Гарнетта и значениями, измеренными независимо методом ПЭМ.

Оптические характеристики упорядоченных массивов МНЧ (регулярных одномерных цепочек и двумерных массивов МНЧ) зависят еще от поляризации фотовозбуждающего излучения по отношению к особым направлениям массива МНЧ. Для расчёта коллективных плазмонных колебаний в массиве МНЧ приближение невзаимодействующих МНЧ неприменимо, моделирование сильно усложняется.

Авторы [73] численно рассчитывали оптические спектры и электромагнитное поле при плазмонном оптическом поглощении островковыми плёнками Ag, Au (толщина плёнок 5 нм). При оптическом поглощении массивом НЧ с диаметрами НЧ  $\approx 2$  нм между НЧ создаётся электрическое поле на 8 порядков выше поля падающего света. Наблюдаемый фотоотклик структуры вызван усилением электромагнитного поля в массиве МНЧ.

Авторами [74] был изучен эффект поверхностного ПР, а также усиление комбинационного рассеяния света (Surface Enhanced Raman Scattering, SERS) для ансамбля золотых НЧ. Было установлено, что на комбинационное рассеяние света главным образом влияют плазмонные колебания в массиве НЧ.

#### **1.4. Фотопроводимость диэлектрических плёнок с металлическими наночастицами**

ФП полупроводников является хорошо изученным и давно известным эффектом, который еще с 1940 года начал массово применяться. ФП полупроводников вызвана генерацией неравновесных носителей заряда при поглощении из-

лучения. Также хорошо известен прибор — болометр, который может быть изготовлен в виде металлической проволоки или фольги. Болометр меняет своё электросопротивление при нагреве вследствие поглощения электромагнитного излучения.

В последнее время появились работы, в которых сообщается о наблюдении ФП в диэлектрических нанокompозитных плёнках с МНЧ. ФП таких систем связывают с возникновением коллективных плазмонных колебаний в массиве МНЧ при оптическом поглощении. В большинстве из последних публикаций, посвященных данным структурам, приводятся оптические спектры, на которых присутствует пик поглощения, связанный с возбуждением коллективных плазмонных колебаний в массиве МНЧ при поглощении света. В литературе предлагаются различные модели механизма плазмонно-индуцированной ФП в нанокompозитных плёнках с МНЧ.

Так, в [13] исследовалась ФП двумерных (2D) массивов, плотно упакованных НЧ Au диаметром 2 – 3 нм в матрице алкантиола, сформированных на подложках SiO<sub>2</sub>/Si методом Ленгмюра-Блоджетт (Рис. 6). В спектрах ФП наблюдался выраженный пик на длине волны ПР в массиве НЧ Au  $\lambda_R \approx 600$  нм. На основании совпадения спектрального положения пиков в спектрах ФП и оптического поглощения исследуемых образцов авторы [13] сделали вывод, что наблюдаемая ФП обусловлена возбуждением поверхностных плазмон-поляритонных колебаний в массиве Au НЧ [75]. Сам эффект ФП был связан с увеличением проводимости алкановой матрицы вследствие её нагрева, обусловленного плазмонным оптическим поглощением в НЧ Au. То есть ФП имела болометрическую природу.



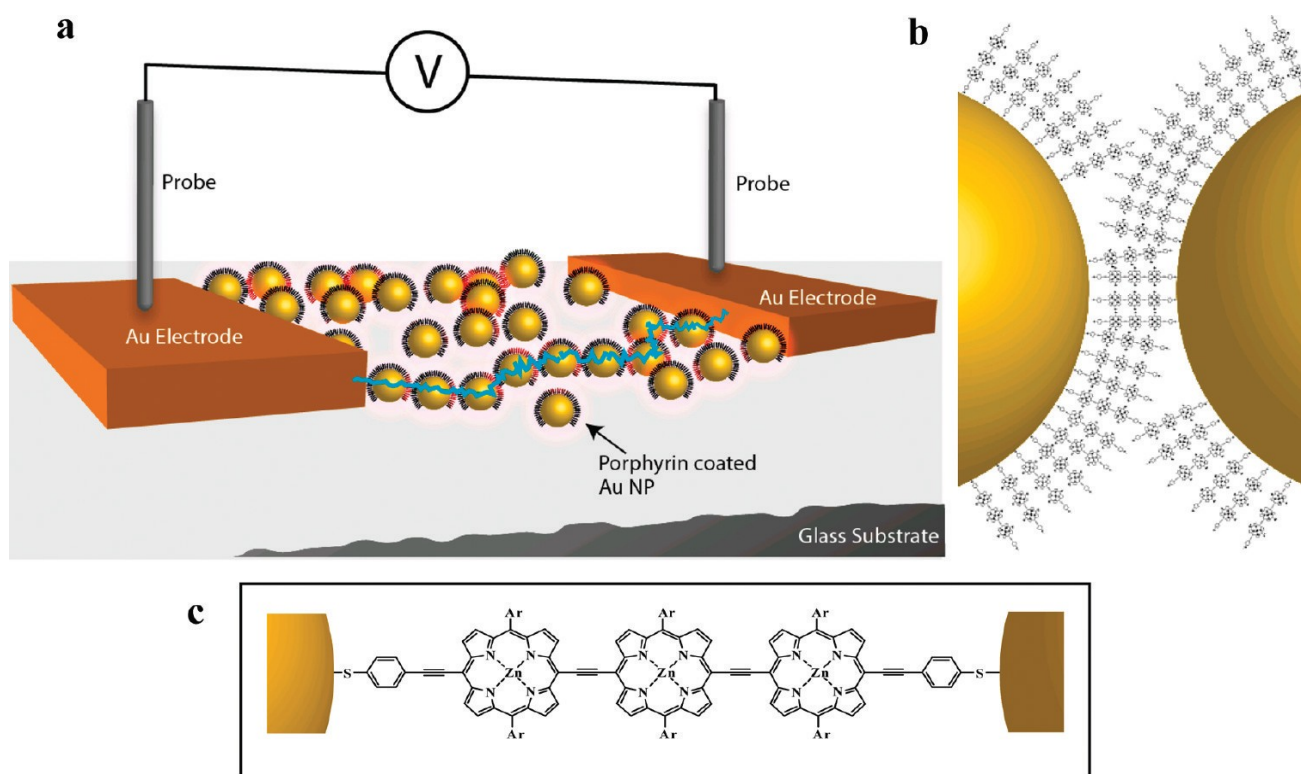


Рис. 6. Схема эксперимента по исследованию плазмонно-индуцированной ФП в массиве НЧ Au в алкановой матрице [13].

В [51] была изучена ФП в пористых плёнках  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сформированных методом анодного окисления плёнок Al, с 2D массивом Ag НЧ. ФП в данных плёнках была связана с туннелированием электронов между НЧ Ag через тонкие ( $\sim 1 - 10$  нм) барьеры  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , стимулированным поверхностными плазмон-поляритонами в Ag НЧ.

В [11] исследовалась ФП, индуцированная коллективными плазмонными возбуждениями в массивах НЧ Au, диспергированных в порфирине (дитиол- $\text{PZn}_3$ ). В этом случае диэлектрическая матрица способна проявлять собственную ФП, и роль НЧ Au заключалась в усилении плотности энергии возбуждающего электромагнитного излучения в промежутках между НЧ вследствие возбуждения коллективных плазмонных колебаний в массиве НЧ. В свою очередь, это приводит к усилению ФП порфирина в промежутках между НЧ.

Авторы [76] изучали ФП плёнок аморфного углерода (a-C) *p*-типа проводимости толщиной 35 нм, полученных методом импульсного лазерного осажде-

ния на подложки  $n$ -Si(111), с массивом НЧ Со. Атомная доля Со в плёнке С составила 10%, размер частиц Со — 7 нм. В работе исследовалось соотношение ФП и темнового тока, максимальное значение  $10^5$  было получено при температуре 77 К. Фоточувствительность (ФЧ) образцов без НЧ Со была на четыре порядка ниже, чем в образцах с НЧ Со. В спектрах оптического поглощения и ФЧ наблюдались пики на длине волны 710 нм. ФП плёнки а-С увеличивалась за счёт внутренней фотоэмиссии электронов из НЧ Со.

В работе [77] исследовалась ФП структур с НЧ Си, осаждёнными на подложке  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (50 нм) с электродами Au (100 нм). Были исследованы спектры оптического поглощения и вольт-амперные характеристики (ВАХ) при различных плотностях массивов НЧ, фотоотклик для различной длины волны фотовозбуждения и разной плотности НЧ. Были рассчитаны распределение электрического поля в массиве НЧ и усиление фототока в зависимости от длины волны фотовозбуждения.

Таким образом, механизм ФП нанокompозитных материалов на основе диэлектрических плёнок с МНЧ зависит от свойств диэлектрической матрицы и от плазмонных свойств массива МНЧ.

МНЧ применяют для модификации оптоэлектронных приборов. Авторами работы [78] исследовалась ФП полимерных нанокompозитных фотоячеек. Структуры формировались на стеклянных подложках с подслоем ИТО. Авторам удалось поднять эффективность преобразования энергии фотоячеек до 8,92% и получить внешний квантовый выход 81,5% за счёт встраивания массива НЧ Ag в активный слой. В [79] изучалась ФП в аналогичных структурах. Авторы [80] и [81] изучали плазмонные свойства полимерных фотоячеек с НЧ Ag. Авторы продемонстрировали, что эффективность фотоячеек увеличивается за счёт плазмонных свойств МНЧ и правильного расположения слоя МНЧ между активным слоем и слоями полимеров.

Авторами работы [9] исследовалась ФП плёнок  $\text{TiO}_2$  толщинами 70 – 90 нм с НЧ Au на подложке Si толщиной 380 мкм. В спектрах оптического поглощения

наблюдались пики на длинах волн 600 – 650 нм. Авторами было показано, что при помощи НЧ можно улучшить характеристики Si солнечных элементов.

Кроме диэлектрических плёнок с МНЧ плазмонно-индуцированную ФП могут проявлять структуры на основе нанопроволок. В [82] изучалась негативная ФП нити, состоящей из нанопроволок Ag. Длина нити составляла 8 мм, диаметр — 0,3 мм. Диаметр нанопроволок варьировался от 30 до 90 нм. Концы нити контактировали с Ag электродами, наблюдались линейные ВАХ. Было установлено, что ФП состоит из двух компонент: быстрая, обусловленная взаимодействием электронов и плазмонов на поверхности нанопроволок и медленная, связанная с разогревом нити за счёт плазмонного оптического поглощения. Наибольшее значение ФП вызвано быстрой компонентой, значение которой максимально при температуре 77 К.

### 1.5. Выводы к Главе 1

По результатам литературного обзора можно утверждать, что хорошо развиты методы получения МНЧ в диэлектрических матрицах, жидкостях, на поверхности подложки. Опубликовано большое количество работ по изучению коллективных плазмонных колебаний в массивах МНЧ, внедрённых в диэлектрические плёнки, построены и апробированы теоретические модели, описывающие плазмонные оптические свойства диэлектрических плёнок с МНЧ, при помощи МНЧ модифицируют свойства оптоэлектронных приборов.

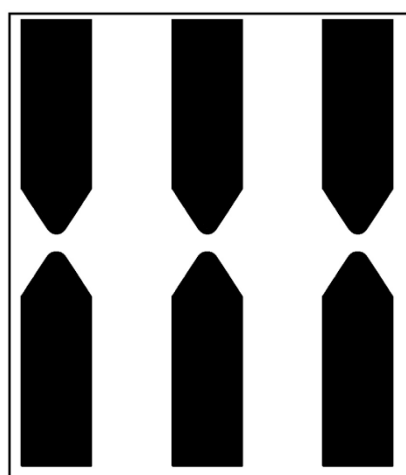
Опубликованы отдельные работы, в которых наблюдалась ФП диэлектрических плёнок со встроенными массивами МНЧ. В целом анализ литературных данных позволяет сделать вывод, что ФП в диэлектрических плёнках с МНЧ зависит как от плазмонных свойств массивов МНЧ, так и от механизма проводимости матрицы, в которую встраивают МНЧ. Механизм ФП диэлектрических материалов на основе оксидов переходных металлов с МНЧ остаётся неизученным.

## Глава 2. Объекты исследований и экспериментальные методики

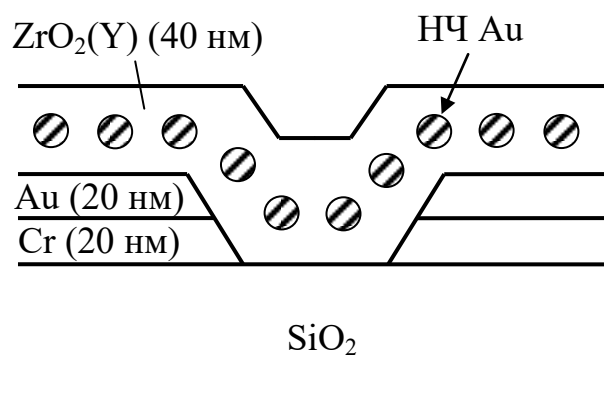
### 2.1. Изготовление планарных образцов на базе $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ с наночастицами Au

Образцы нанокомпозитных плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  со встроенными однослойными массивами НЧ Au для исследований ФП были сформированы методом высокочастотного (ВЧ) магнетронного осаждения в смеси газов Ar –  $\text{O}_2$  (50:50 % мол.) при давлении  $10^{-2}$  Торр при помощи вакуумной системы Torr International® MSS-3GS, предназначенной для осаждения тонких плёнок. Формирование образцов проводилось в лаборатории физики и технологии тонких плёнок Научно-исследовательского физико-технического института (НИФТИ) ННГУ им. Н.И. Лобачевского. Плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  осаждались из прессованных порошковых мишеней на подложках из плавленого кварца, отполированных до оптического качества. Температура подложки составляла  $T_g \approx 300^\circ\text{C}$ . Значения молярной доли стабилизирующего оксида  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в материале мишеней составляли 0 и  $\approx 0,12$ .

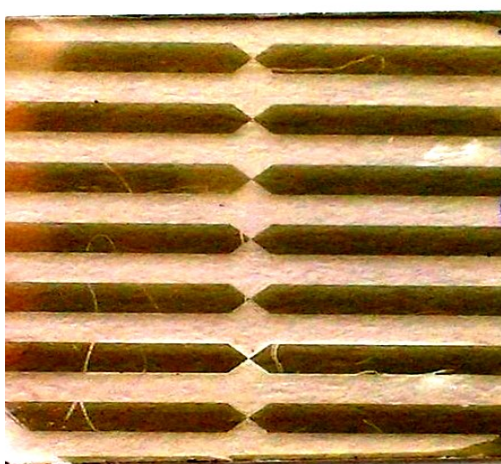
Для измерения ФП методом оптической литографии были сформированы полосковые электроды Au(20 нм)/Cr(20 нм) с сужениями в середине полосков. Пленки Au с адгезионным подслоем Cr осаждались на поверхность кварцевых подложек методом магнетронного распыления на постоянном токе в среде Ar (давление  $5 \cdot 10^{-3}$  Торр) при  $T_g = 200^\circ\text{C}$ . Фотолитография проводилась при помощи литографической линейки производства НПО «Планар» (Беларусь). Форма электродов схематически показана на Рис. 7а. Зазор между остриями в сужениях электродов  $d_g$  составлял 5 – 10 мкм. На каждом образце формировалось несколько (до 10) полосковых электродов (Рис. 7в). Ширина полосков и расстояние между ними составляли  $\sim 1$  мм. Отдельные области поверхности подложки оставались без электродов для измерения спектра оптического поглощения.



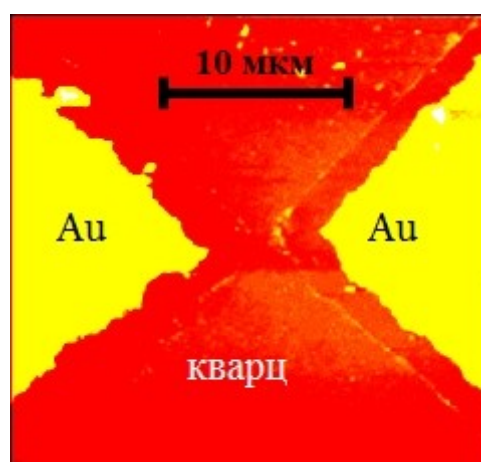
*a*



*б*



*в*



*г*

Рис. 7. Структура образцов на основе плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au для измерений планарной ФП. *a* — схема расположения электродов на поверхности кварцевых подложек (вид сверху), *б* — схема поперечного сечения образца в зазоре между электродами, *в* — микрофотография структуры с электродами (вид сверху), *г* — АСМ изображение зазора между электродами.

Геометрия зазоров между электродами в сужениях изучалась методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в атмосферных условиях с использованием АСМ «Солвер Про» фирмы НТ-МДТ. АСМ изображение зазора между остриями электродов приведено на Рис. 7г.

На поверхность кварцевых подложек со сформированными электродами Au/Cr осаждался подслоем  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  толщиной  $\approx 20$  нм. Далее при  $T_g = 200^\circ\text{C}$  оса-

ждались островковые плёнки Au с номинальной толщиной  $d_{\text{Au}} = 0,5 - 2,0$  нм. В свою очередь, островковые плёнки Au закрывались слоем  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  толщиной  $\approx 20$  нм, осаждавшимися при тех же условиях, что и подслоя  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ . Сформированные сэндвич-структуры  $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Au}/\text{ZrO}_2(\text{Y})$  подвергались термическому отжигу в среде Ar при температуре  $450^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Структура полученных нанокomпозитных пленок в зазоре между остриями электродов схематически показана на Рис. 7б. Ранее методом ПЭМ на поперечных срезах было установлено, что островковые плёнки Au в структуре  $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Au}/\text{ZrO}_2(\text{Y})$  после отжига в описанных выше условиях коагулируют в НЧ Au [83]. Почти сферические НЧ Au с диаметрами  $D = 1 - 3$  нм были сосредоточены в одной плоскости внутри пленок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  (Рис. 1). Среднее расстояние между НЧ Au в двумерных массивах составило  $L = 3 - 4$  нм, параметр плотности массивов  $a = D/L$  составил  $0,3 - 0,6$ .

Кроме того, были изготовлены образцы на основе плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au, сформированными методом ионной имплантации Au. Имплантация проводилась при помощи импульсного имплантера «Радуга-2». Доза ионов Au составляла  $\approx 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ , ускоряющее напряжение — 30 кВ, плотность ионного тока —  $12 \text{ мкА/см}^2$ , частота импульсов — 30 Гц, длительность импульсов — 200 мкс. Содержание ионов Au с различной зарядностью было следующим: +1 — 14%, +2 — 75%, +3 — 11%, средняя зарядность — +2.

Также были сформированы пленки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  толщиной  $\approx 40$  нм без НЧ Au в качестве образцов для сравнения. Кроме этого, изготавливались образцы на основе чистого  $\text{ZrO}_2$  (без стабилизирующего оксида  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) как с НЧ Au, так и без них, сформированные при тех же условиях.  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  характеризуется отличной от  $\text{ZrO}_2$  кристаллической структурой (моноклинная сингония), а также спектром и электронными свойствами доминирующих структурных дефектов: в отличие от  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ , в  $\text{ZrO}_2$   $\alpha$ -зона отсутствует вследствие относительно низкой концентрации вакансий кислорода. Помимо этого, подвижность кислородных ионов в  $\text{ZrO}_2$  намного ниже, чем в  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ . Ожидалось, что изучение ФП образцов на ос-

нове разных материалов поможет прояснить детали механизма ФП в  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ . Особенно — роль  $\alpha$ -зоны в этом материале.

Для исследований спектров ФП изготавливались более фоточувствительные образцы со встречно-штыревой структурой (ВШС) электродов, поскольку технически сложно было сформировать луч от Хе лампы достаточно высокой интенсивности и сфокусировать в небольшой зазор между полосковыми электродами. Образцы с ВШС обладают увеличенной площадью фоточувствительной области — зазора между металлическими электродами.

Образцы с ВШС формировались по технологии, аналогичной технологии изготовления образцов с полосковыми электродами. На поверхность кварцевых подложек наносился адгезионный подслоя  $\text{Ti}$  толщиной  $\approx 5$  нм, а затем слой  $\text{Au}$  толщиной  $\approx 40$  нм. На базе двухслойных структур  $\text{Au/Ti}$  методом оптической литографии формировались ВШС. Размеры ВШС составляли  $5 \times 5 \text{ мм}^2$ , ширина полосков и зазоров между ними  $\approx 10$  мкм. На Рис. 8 представлены схематическое изображение ВШС электродов и микрофотография участка поверхности образца для измерения спектров ФП, полученная при помощи оптического микроскопа Leica DM IRM.

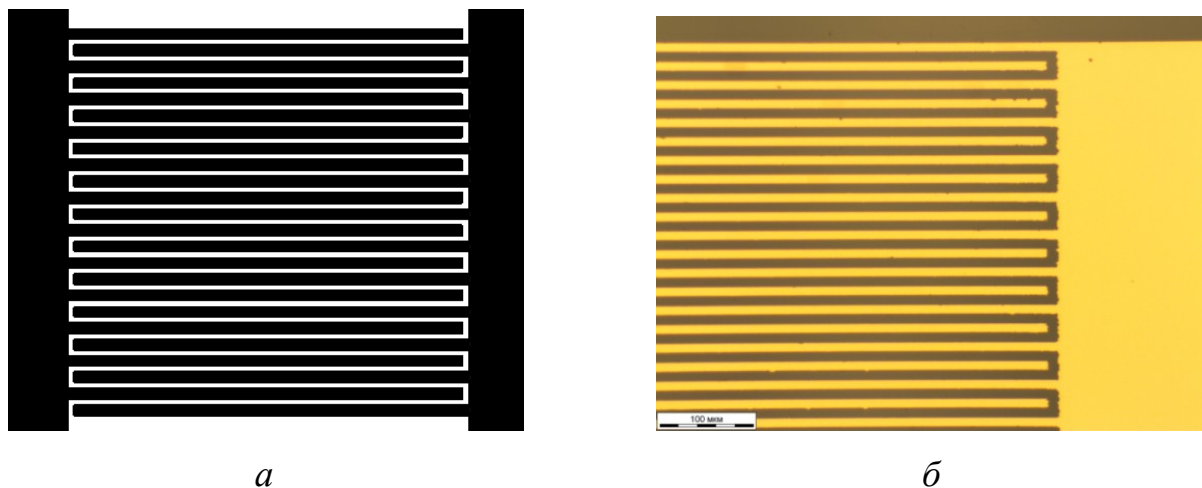


Рис. 8. Схема ВШС электродов на поверхности кварцевой подложки (вид сверху) (а) и микрофотография участка поверхности образца (б) для измерений спектров ФП.

Поверх ВШС электродов методом послойного магнетронного осаждения формировались 3-слойные структуры  $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{Au}/\text{ZrO}_2(\text{Y})$ , которые затем отжигались в Ar при  $300^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Толщины слоёв  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  составляли  $\approx 20$  нм, толщина плёнки Au  $d_{\text{Au}} \approx 2,0$  нм. Молярная доля стабилизирующего оксида  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в  $\text{ZrO}_2$  составляла 12%. В качестве образцов для сравнения использовались плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  толщиной  $\approx 40$  нм без НЧ Au, осаждённые в тех же условиях. Для  $d_{\text{Au}} \approx 2,0$  нм были получены значения диаметра НЧ  $D = 2,1 \pm 0,2$  нм, среднее расстояние между НЧ Au в 2D массиве  $L = 4,1 \pm 0,3$  нм, параметр плотности массива  $a = D/L \approx 0,5$ . Параметры изготовленных образцов представлены в Табл. 1.

Табл. 1. Параметры образцов тонкоплёночных структур для исследований планарной ФП.

| Номера образцов                   | Описание образцов                                                                                                                              |
|-----------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Тип электродов: полосковые        |                                                                                                                                                |
| 134М                              | $\text{ZrO}_2(\text{Y})40\text{нм}/\text{SiO}_2$ , НЧ Au сформированы методом ионной имплантации (доза Au $2 \times 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) |
| 135М                              | $\text{ZrO}_2(\text{Y})20\text{нм}/\text{Au}(2\text{нм})/\text{ZrO}_2(\text{Y})20\text{нм}/\text{SiO}_2$ (отжиг $450^\circ\text{C}$ , 2 мин)   |
| 141М                              | $\text{ZrO}_2(\text{Y})40\text{нм}/\text{SiO}_2$                                                                                               |
| 250М 1,2                          | $\text{ZrO}_2(\text{Y})20\text{нм}/\text{Au}(2\text{нм})/\text{ZrO}_2(\text{Y})20\text{нм}/\text{SiO}_2$ (отжиг $450^\circ\text{C}$ , 2 мин)   |
| Тип электродов: встречно-штыревые |                                                                                                                                                |
| 212М                              | $\text{ZrO}_2(\text{Y})20\text{нм}/\text{Au}(2\text{нм})/\text{ZrO}_2(\text{Y})20\text{нм}/\text{SiO}_2$ (отжиг $450^\circ\text{C}$ , 2 мин)   |
| 217М                              | $\text{ZrO}_2(\text{Y})20\text{нм}/\text{Au}(2\text{нм})/\text{ZrO}_2(\text{Y})20\text{нм}/\text{SiO}_2$                                       |
| 220М                              | $\text{ZrO}_2(\text{Y})20\text{нм}/\text{Au}(2\text{нм})/\text{ZrO}_2(\text{Y})20\text{нм}/\text{SiO}_2$                                       |
| 225М                              | $\text{ZrO}_2(\text{Y})20\text{нм}/\text{Au}(2\text{нм})/\text{ZrO}_2(\text{Y})20\text{нм}/\text{SiO}_2$                                       |



## 2.2. Методики измерений оптических спектров и спектров фоточувствительности

Спектры оптического пропускания плёнок измерялись при температуре 300 К при помощи спектрофотометра Varian® Cary™ 6000i (НОЦ ФТНС). Измерения проводились в двулучевом режиме. Спектры оптического пропускания пересчитывались в спектры оптического поглощения в приближении однородного слоя. Считалось, что поглощающие центры (НЧ Au) распределены на прозрачной подложке однородно. Учитывались многократные отражения и интерференция в слое. В зависимости от параметра плотности массива НЧ Au использовались теории Ми (формулы (1)-(6)) или Максвелла-Гарнетта (формулы (7)-(8)) для расчёта характеристик массивов НЧ. Показатель преломления образцов измерялся на эллипсометре Phe-102.

Для измерения спектров ФП применялась методика измерения спектров с набором полосовых светофильтров, края полос пропускания которых находились в пределах видимого диапазона длин волн  $\lambda = 400 - 700$  нм. В качестве широкополосного источника фотовозбуждения использовалась Хе лампа мощностью 500 Вт. Излучение ксеноновой лампы проходило через модулятор (частота модуляции  $f = 17,5$  Гц), светофильтр, затем фокусировалось кварцевой линзой на поверхность ВШС в пятно диаметром  $\approx 5$  мм.

На электроды ВШС подавалось постоянное напряжение  $V_b = 1,5$  В от гальванического элемента. Темновой ток через образцы измерялся при помощи измерителя параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A и составлял  $\approx 50$  пА при  $V_b = 10$  В, 300 К. Фототок регистрировался с помощью цифрового синхронного детектора Stanford Research SR 810. Образцы подключались к токовому входу синхронного детектора с входным сопротивлением  $10^8$  Ом последовательно с источником напряжения смещения. Порог обнаружения синхронного детектора в токовом режиме при входном сопротивлении  $10^8$  Ом и постоянной времени 0,3 с составлял  $\sim 100$  фА. Сигнал, снимаемый с выхода синхронного детектора, оцифровывался и подавался в управляющий компьютер.

Схема измерения спектров ФП образцов на основе  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с МНЧ Au ( $d_{\text{Au}} = 2 \text{ нм}$ ) изображена на Рис. 9.

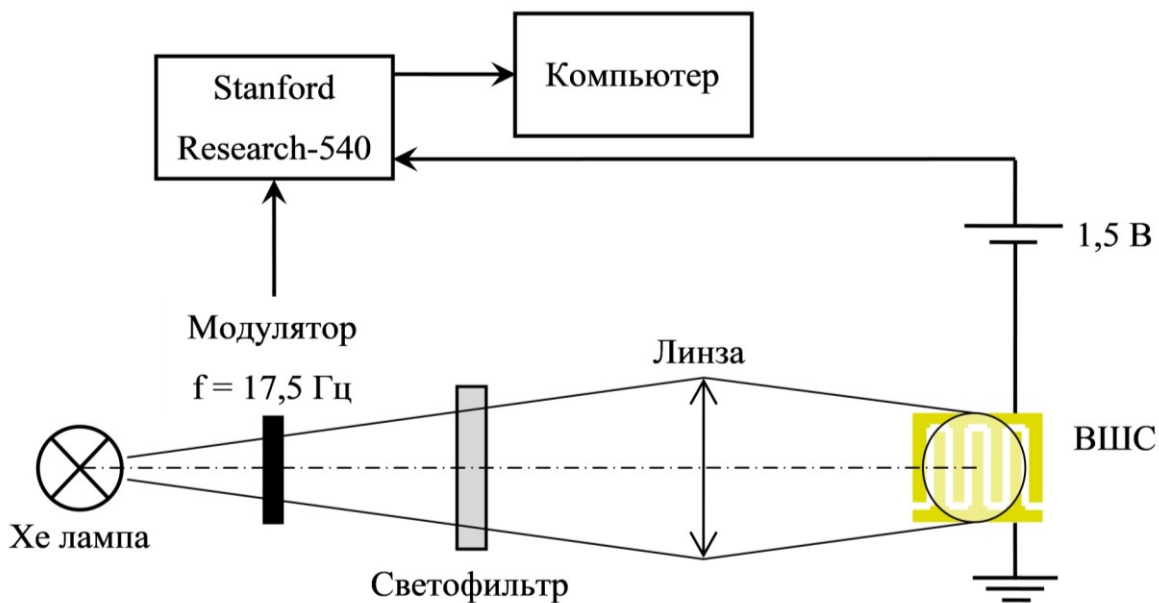


Рис. 9. Схема измерения спектров ФП плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})\text{:НЧ-Au}$ .

Список маркировки использованных в эксперименте оптических цветных светофильтров [84] и результаты измерения фототока для отдельных светофильтров содержатся в Табл. 2. Чтобы отсеять кванты с высокими энергиями из ультрафиолетовой области спектра Хе лампы и не повредить образец, в течение всех измерений использовался фильтр БС5.

Спектры оптического пропускания светофильтров  $T(\lambda)$  получены из [84] и переведены в цифровой вид при помощи программы Grafula 2.0. Для измерения спектра Хе лампы  $L(\lambda)$  использовался монохроматор Acton Research Spectra Pro 500i. Излучение детектировалось Si фотодиодом марки ФД-24К.

Табл. 2. Фототоки образца  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au ( $d_{\text{Au}} = 2$  нм) с ВШС для различных светофильтров.

| №  | Светофильтр | $I_{ph}$ , пА |
|----|-------------|---------------|
| 0  | BC5         | 2,45          |
| 1  | BC5 + ЖЗС6  | 0,76          |
| 2  | BC5 + ЖС19  | 1,62          |
| 3  | BC5 + ФС6   | 1,14          |
| 4  | BC5 + ЖС11  | 1,40          |
| 5  | BC5 + ЗС8   | 0,87          |
| 6  | BC5 + СЗС20 | 1,85          |
| 7  | BC5 + КС13  | 0,43          |
| 8  | BC5 + КС11  | 0,41          |
| 9  | BC5 + КС10  | 0,40          |
| 10 | BC5 + СС15  | 1,15          |
| 11 | BC5 + СС4   | 1,47          |
| 12 | BC5 + СС14  | 0,40          |
| 13 | BC5 + ОС12  | 0,54          |
| 14 | BC5 + СЗС22 | 1,49          |
| 15 | BC5 + СС5   | 0,58          |

Выбор методики измерения спектров ФП при помощи набора светофильтров связан с низкими значениями ФЧ образцов. При помощи решётчатого монохроматора Acton Research Spectra Pro 500i можно было получить наибольшую интенсивность фотовозбуждения  $\sim 1$  мВт/см<sup>2</sup>. В то же время минимальная интенсивность фотовозбуждения для образцов с ВШС электродами при  $\lambda = 660$  нм и  $T = 300$  К, при которой амплитуда первой гармоники фотоотклика при  $V_b = 1,5$  В и  $f = 17,5$  Гц соответствовала порогу обнаружения синхронного детектора ( $\sim 100$  фА), составляла  $\approx 80$  мВт/см<sup>2</sup>. То есть при помощи монохроматора невозможно было получить интенсивность фотовозбуждения, необходимую для изме-

рения спектров ФП. При помощи ксеноновой лампы удавалось получить интенсивность  $2 \text{ Вт/см}^2$  на длинах волн  $400 - 700 \text{ нм}$ . Эта интенсивность в  $\sim 20$  раз больше порога обнаружения ФП у ВШС, а значение фототока составляло  $\sim 1 - 2$  пА.

### 2.3. Методика обработки спектров фоточувствительности

Методика измерений и обработки спектров ФП была аналогична использованной в [85]. Спектры ФЧ исследуемых образцов  $S(\lambda)$  определяются как

$$S(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)}{L(\lambda)}, \quad (11)$$

где  $S(\lambda)$  — спектр ФЧ,  $I_{ph}(\lambda)$  — спектр фототока,  $L(\lambda)$  — спектр интенсивности фотовозбуждения. Для расчета спектров ФЧ использовалась следующая методика.

Пусть имеется всего  $N$  светофильтров. Если излучение широкополосного источника проходит через один светофильтр под номером  $k$  ( $k = 1, \dots, N$ ) и падает на образец, фототок  $i_k$  может быть выражен следующей формулой:

$$i_k = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} T_k(\lambda) L(\lambda) S(\lambda) d\lambda, \quad (12)$$

где  $T_k(\lambda)$  — спектр оптического пропускания  $k$ -го светофильтра,  $\lambda_{\min}$  и  $\lambda_{\max}$  — границы исследуемого спектрального диапазона. Таким образом, чтобы определить  $S(\lambda)$ , решалась система  $N$  интегральных уравнений:

$$\begin{cases} i_1 = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} T_1(\lambda) L(\lambda) S(\lambda) d\lambda \\ i_2 = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} T_2(\lambda) L(\lambda) S(\lambda) d\lambda \\ \dots \\ i_N = \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} T_N(\lambda) L(\lambda) S(\lambda) d\lambda \end{cases} \quad (13)$$

При переходе к численному интегрированию по методу трапеций система интегральных уравнений (13) преобразуется в систему линейных алгебраических уравнений (СЛАУ):

$$\begin{cases} \frac{1}{2}T_1(\lambda_1)L(\lambda_1)S(\lambda_1) + T_1(\lambda_2)L(\lambda_2)S(\lambda_2) + \dots + \frac{1}{2}T_1(\lambda_N)L(\lambda_N)S(\lambda_N) = \frac{i_1}{\Delta\lambda} \\ \frac{1}{2}T_2(\lambda_1)L(\lambda_1)S(\lambda_1) + T_2(\lambda_2)L(\lambda_2)S(\lambda_2) + \dots + \frac{1}{2}T_2(\lambda_N)L(\lambda_N)S(\lambda_N) = \frac{i_2}{\Delta\lambda} \\ \dots \\ \frac{1}{2}T_N(\lambda_1)L(\lambda_1)S(\lambda_1) + T_N(\lambda_2)L(\lambda_2)S(\lambda_2) + \dots + \frac{1}{2}T_N(\lambda_N)L(\lambda_N)S(\lambda_N) = \frac{i_N}{\Delta\lambda} \end{cases} \quad (14)$$

где  $\Delta\lambda = (\lambda_{\max} - \lambda_{\min})/(N - 1)$  – шаг дискретизации по  $\lambda$ ,  $i = 1, \dots, N$ .

Система (14) решалась относительно искомым значений  $S(\lambda_i)$  численно с помощью программного пакета MathCAD 2001 методом Гаусса с выбором ведущего элемента (использовалась встроенная функция lsolve, предназначенная для численного решения СЛАУ методом Гаусса). В эксперименте использовались значения  $\lambda_{\min} = 400$  нм и  $\lambda_{\max} = 700$  нм, количество светофильтров  $N = 16$ . Таким образом, значение  $\Delta\lambda$  составляло 20 нм.

#### **2.4. Методики измерений зависимости фотопроводимости от интенсивности фотовозбуждения, кинетики и температурной зависимости фотопроводимости**

Для измерений температурных, полевых зависимостей, а также кинетики ФП использовались образцы с полосковыми электродами. В этих экспериментах измерения ФП осуществлялись при модулированном фотовозбуждении с синхронным детектированием (Рис. 10).

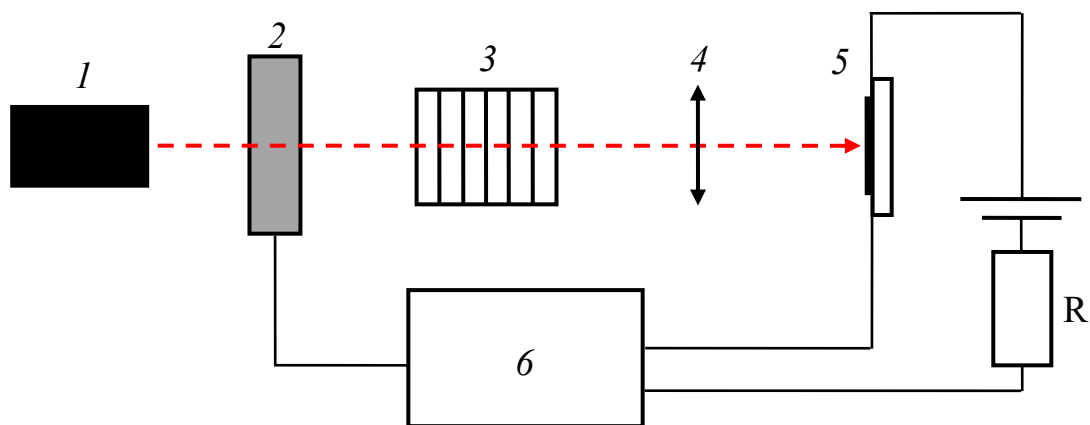


Рис. 10. Схема измерения ФП при монохроматическом фотовозбуждении. 1 — лазерный диод, 2 — модулятор, 3 — ослабитель интенсивности лазерного луча, 4 — объектив, 5 — держатель образца, 6 — синхронный детектор.

Для фотовозбуждения применялся лазерный диод (ЛД) непрерывного излучения с длиной волны 660 нм (что соответствует длине волны плазмонного резонанса в исследуемых структурах) и мощностью  $P \approx 1$  Вт. Интенсивность фотовозбуждения регулировалась при помощи ослабителя с набором нейтральных светофильтров. Луч ЛД фокусировался в зазор между электродами в пятно размером  $\sim 1$  мм. Во время измерения кинетики ФП излучение ЛД модулировалось при помощи модулятора Stanford Research<sup>®</sup> SR-540 с частотами  $f = 6 - 350$  Гц. Напряжение смещения на электродах исследуемых образцов составляло  $V_b = 10$  В, образцы подключались к токовому входу цифрового синхронного детектора Stanford Research SR-810 с входным сопротивлением  $10^8$  Ом последовательно с источником напряжения и ограничивающим резистором номиналом 5,6 кОм.

Темновой ток измерялся при помощи измерителя параметров полупроводниковых приборов Agilent B1500A и составлял  $\approx 500$  фА при  $V_b = 10$  В, 300 К. Для измерения температурных зависимостей ФП и темнового тока образцы погружались в стеклянный сосуд Дюара с жидким азотом. При этом использовался держатель образца, в который был встроен резистивный нагреватель. Температура образца плавно повышалась от 77 до 400 К по мере испарения жидкого азо-

та из сосуда Дюара и контролировалась при помощи термопары хромель-алюмель.

### **Глава 3. Фотопроводимость планарных структур на основе плёнок $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ с наночастицами Au**

В данной главе приводятся результаты экспериментальных исследований ФП планарных образцов на базе плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  толщиной 40 нм с НЧ Au, сформированных на кварцевых подложках. Целью исследований являлось выяснение механизмов ФП в указанных структурах. Приводятся результаты измерений спектров оптического пропускания и спектра ФП, зависимости ФП от интенсивности фотовозбуждения и частоты модуляции, температурная и полевая зависимости ФП. Данная серия экспериментов позволила выявить детали механизма ФП в различных условиях.

Основные результаты исследований, описанные в данной главе, были опубликованы в [A1, A2, A4, A5].

#### **3.1. Спектры оптического пропускания и фоточувствительности**

##### **3.1.1. Спектры оптического пропускания**

Спектры оптического пропускания плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au измерялись для образцов с различными исходными толщинами плёнок золота  $d_{\text{Au}}$ . На Рис. 11 представлены спектры оптического пропускания при разных значениях  $d_{\text{Au}}$ .



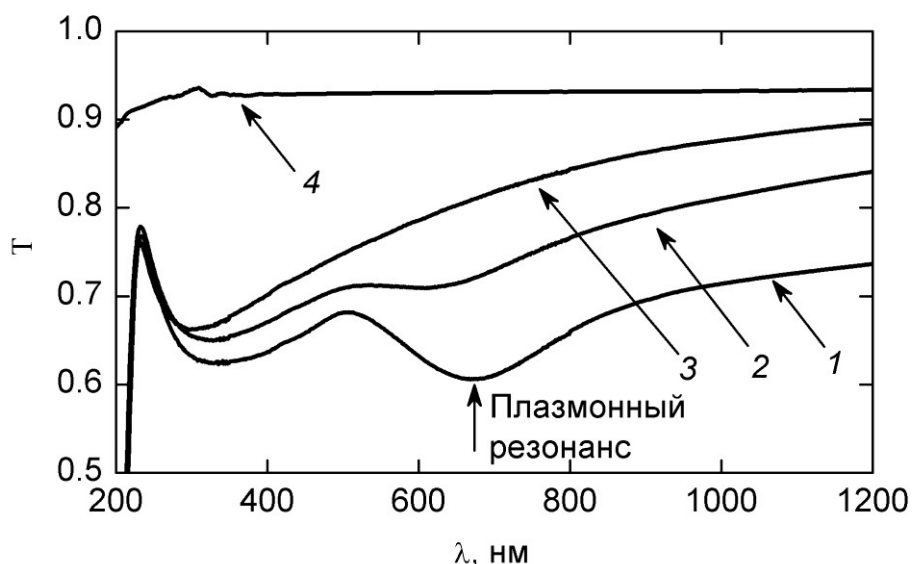


Рис. 11. Спектры оптического пропускания (300 К) плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au на подложке из плавленного кварца. Номинальная толщина слоя Au  $d_{\text{Au}}$ , нм: 1 — 2,0; 2 — 1,0; 3 — 0,5; 4 — 0 (подложка  $\text{SiO}_2$ ).

Выраженный пик плазмонного поглощения наблюдается при  $\lambda \approx 660$  нм для  $d_{\text{Au}} = 2,0$  нм (Рис. 11, кривая 1). Интенсивность пика плазмонного поглощения падает при уменьшении  $d_{\text{Au}}$  (Рис. 11, кривые 2 и 3).

Длина волны ПР, вычисленная по теории Ми [7] для одиночных НЧ Au с размерами, как в исследуемых образцах, меньше экспериментальной и равняется  $\lambda_R = 590 - 600$  нм. Увеличение длины волны ПР обусловлено коллективизацией плазмонных колебаний в массиве НЧ Au [53]. В плёнках  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с близкими средними размерами НЧ Au, но с меньшей объёмной концентрацией НЧ (сформированных методом ионной имплантации), ПР наблюдался в области длин волн  $\lambda_R = 590 - 600$  нм [86].

### 3.1.2. Спектр фоточувствительности

На Рис. 12 представлен спектр ФЧ плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au, полученный после обработки экспериментальных данных.

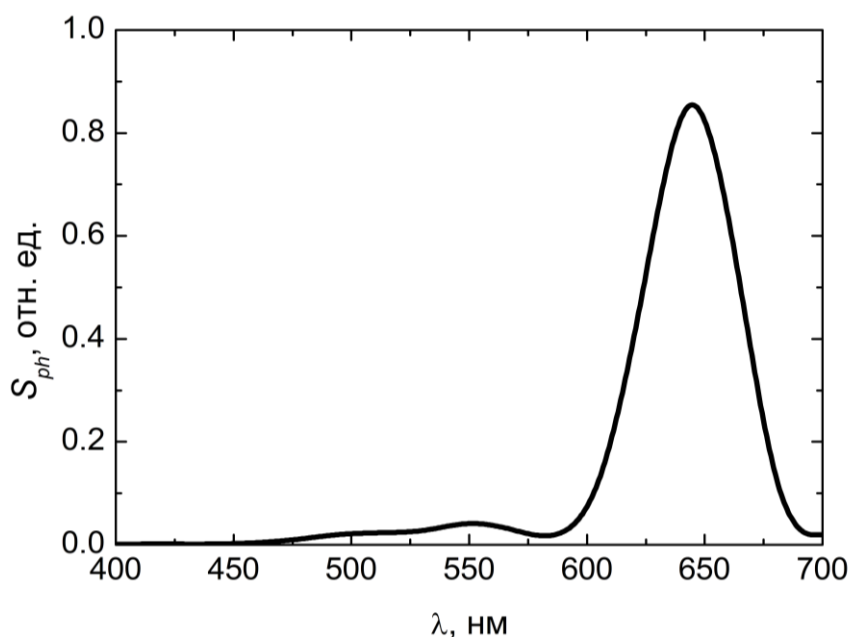


Рис. 12. Спектр ФЧ структуры  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au с ВШС электродами, изготовленной при помощи последовательного магнетронного осаждения ( $d_{\text{Au}} = 2$  нм) слоёв на кварцевую подложку ( $T = 300$  K).

В спектре ФЧ плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au (Рис. 12) наблюдается пик с максимумом на длине волны  $\lambda \approx 660$  нм, соответствующий максимуму пика коллективного ПР  $\lambda_R$  в спектре оптического пропускания плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au (Рис. 11), сформированной в тех же условиях. В то же время в плёнках  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  без НЧ Au в видимом диапазоне длин волн  $\lambda = 400 - 700$  нм ФП не была обнаружена (амплитуда фотоотклика не превышала порог обнаружения синхронного детектора  $\sim 100$  фА).

Вышеперечисленные факты свидетельствуют о том, что ФП плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au в области длин волн  $\lambda = 600 - 700$  нм обусловлена коллективными плазмонными возбуждениями в плотном массиве НЧ Au. Следует подчеркнуть, что проявление плазмонного пика в спектре ФЧ обусловлено существенным усилением взаимодействия фотонов возбуждающего излучения с электронами в НЧ Au в условиях ПР [87].

### 3.2. Зависимость фотопроводимости от интенсивности фотовозбуждения

Зависимости ФП от интенсивности фотовозбуждения были исследованы при 300 К и 77 К для структур  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au (образца № 134М), изготовленных послойным магнетронным осаждением,  $d_{\text{Au}} = 2$  нм) и для структур  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au, полученными при имплантации ионов Au с дозой  $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$  (образец № 135). Так же, для сравнения, исследовались структуры  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  без НЧ Au (образец № 141).

Измеряемый фототок  $I_{ph}$  лежал в интервале 1 – 10000 пА. Это значительно больше темнового тока ( $\approx 0,5$  пА при 300 К) и порога обнаружения синхронного детектора ( $\sim 100$  фА). В то же время в плёнках  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  без МНЧ ФП не превышала порога 100 фА. Этот факт вместе с данными измерений спектров ФП плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au даёт право утверждать, что ФП вызвана плазмонными колебаниями в массиве МНЧ.

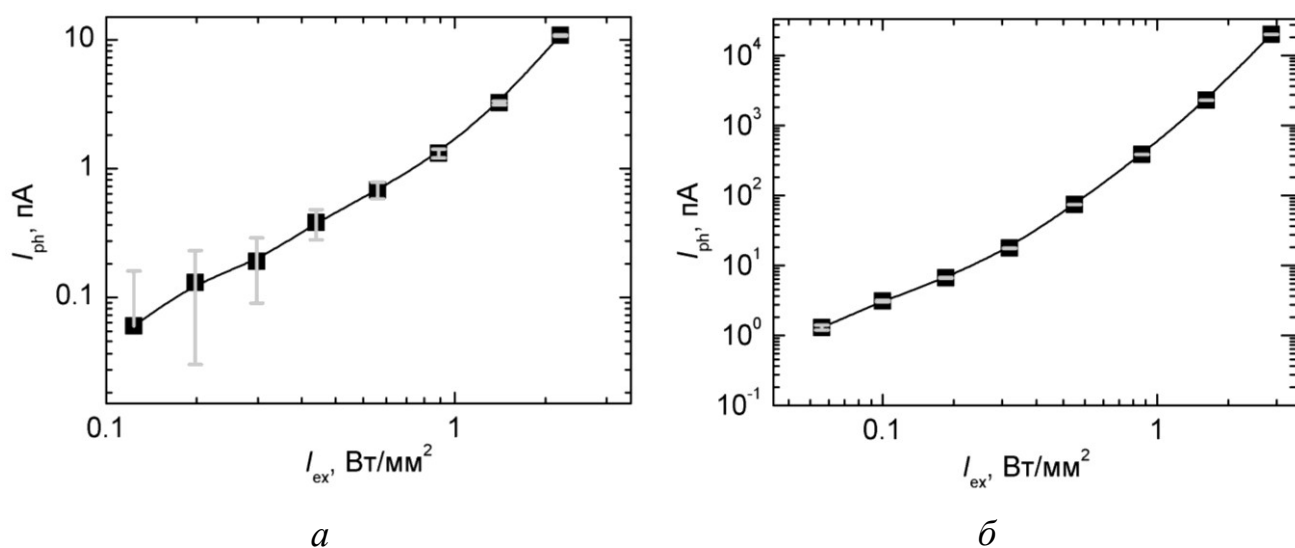


Рис. 13. Зависимость фототока от интенсивности фотовозбуждения  $I_{ex}$  на длине волны  $\lambda = 660$  нм. Технология изготовления образцов: *a* — магнетронное осаждение (№ 134М), *б* — ионная имплантация (№ 135).

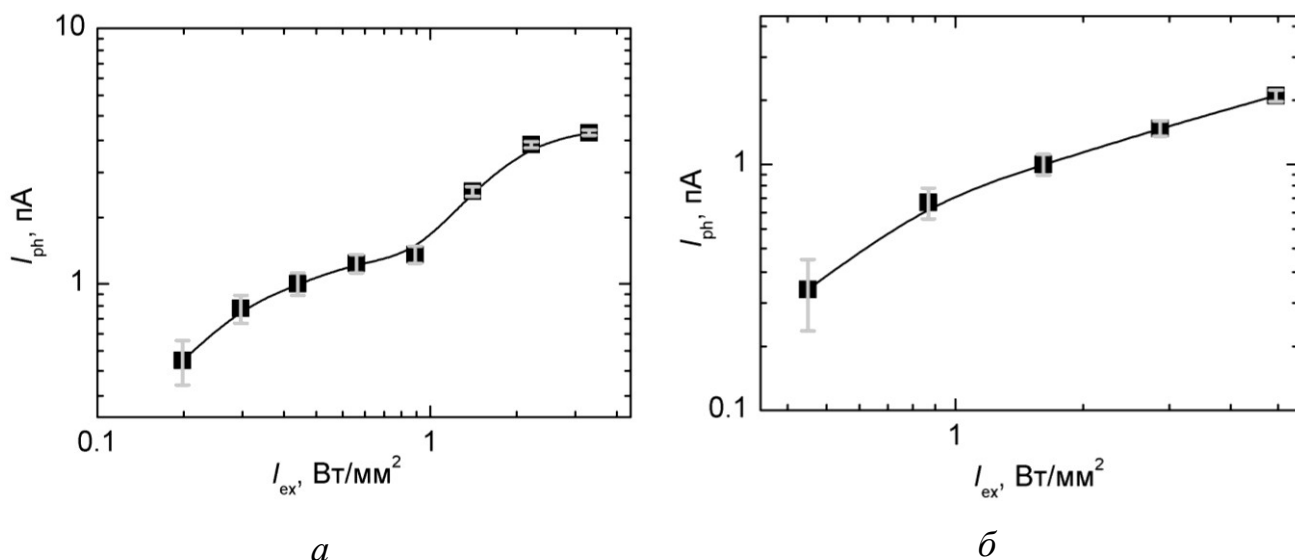


Рис. 14. Зависимость фототока от интенсивности фотовозбуждения  $I_{ex}$  при температуре 77 К для образца № 134. Длина волны фотовозбуждения: *a* — 650 нм, *б* — 465 нм.

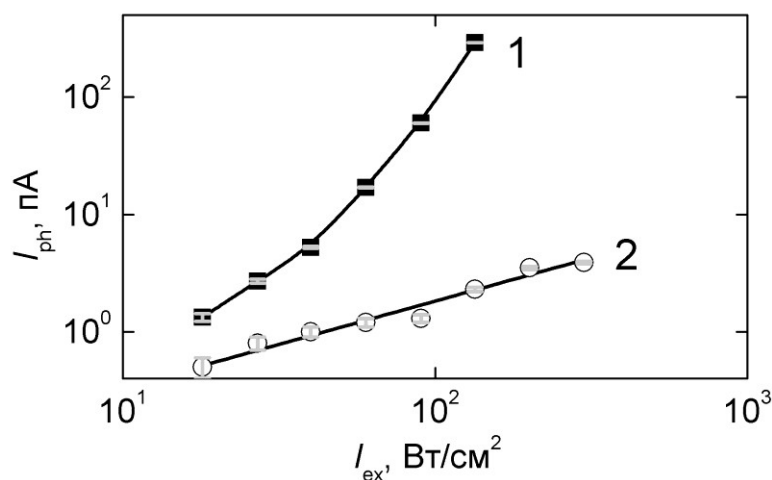


Рис. 15. Зависимость ФП плёнки  $ZrO_2(Y)$  с НЧ Au ( $d_{Au} = 2,0$  нм) от интенсивности фотовозбуждения  $I_{ex}$  при  $\lambda = 660$  нм,  $f = 13$  Гц.  $T$ , К: 1 — 300; 2 — 77.

Было установлено, что зависимость силы фототока  $I_{ph}$  от интенсивности фотовозбуждения  $I_{ex}$  может быть аппроксимирована степенной функцией  $I_{ph} \sim (I_{ex})^\gamma$ . При 300 К эта зависимость была суперлинейной (Рис. 15), при 77 К — сублинейной (Рис. 14),  $\gamma = 0,43 - 0,83$ . Эти факты указывают на различные механизмы ФП при разных температурах.

### 3.3. Кинетика фотопроводимости

На Рис. 16 изображены результаты измерений амплитуды колебаний фототока в зависимости от частоты модуляции лазерного луча при температуре 300 К. Длина волны фотовозбуждения  $\lambda = 660$  нм.

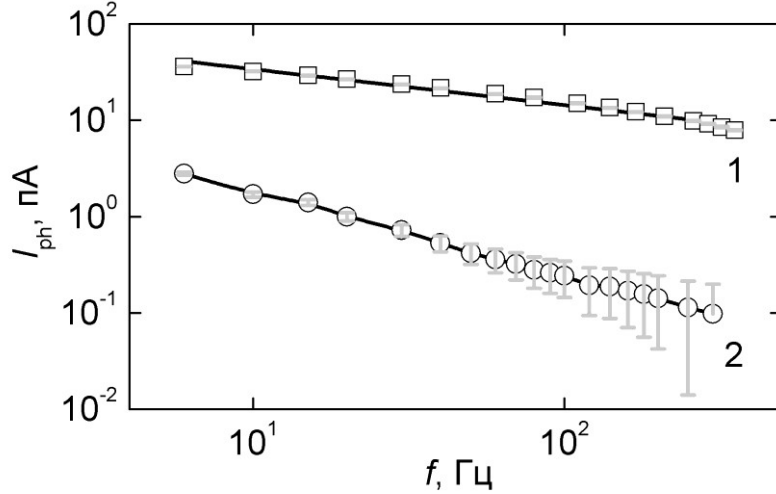


Рис. 16. Зависимость фототока через плёнку  $ZrO_2(Y)$  с НЧ Au ( $d_{Au}=2,0$  нм) от частоты модуляции фотовозбуждения  $f$  (300 К).  $I_{ex} = 65$  Вт/см<sup>2</sup>,  $\lambda = 660$  нм. Молярная доля Y: 1 — 0,12, 2 — 0.

Амплитуда колебаний ФП при модулированном фотовозбуждении уменьшается с увеличением частоты модуляции  $f$  (Рис. 16, кривая 1). Такое поведение характерно в том случае, если ФП измеряется при модулированном фотовозбуждении с применением синхронного детектирования и когда  $f^{-1} \ll \tau$ , где  $\tau$  — характерное время релаксации ФП [88]. Исходя из предположения, что кинетика релаксации ФП экспоненциальная

$$I = I_0 e^{-t_0/\tau} + I_1 \quad (15)$$

( $I_1$  — фоновый (темновой) ток) и интенсивность фотовозбуждения модулируется меандром, то соотношение между стационарной ФП  $I_0$  (при  $f \rightarrow 0$ ) и амплитудой 1-й гармоники ФП  $I_{ph}$ , которая измеряется синхронным детектором, задаётся выражением:

$$I_{ph} = I_0 \tanh\left(\frac{1}{4f\tau}\right), \quad (16)$$

т.е.  $I_{ph}$  уменьшается с ростом  $f$ . Именно такой характер имеют зависимости  $I_{ph}(f)$  на Рис. 16, что означает  $\tau \gg f^{-1}$ . Ниже будут подробно изложены процедура и результаты моделирования и доказано, что такое поведение кинетики ФП обусловлено последовательными циклами нагрева и охлаждения слоя НЧ Au (болометрическим механизмом ФП).

На Рис. 17 изображено изменение амплитуды колебаний  $I_{ph}$  для образца № 134, когда интенсивность фотовозбуждения резко увеличивается от 40 Вт/см<sup>2</sup> до 60 Вт/см<sup>2</sup>. Виден экспоненциальный фронт нарастания фототока и выход в насыщение спустя  $\sim 10$  с.

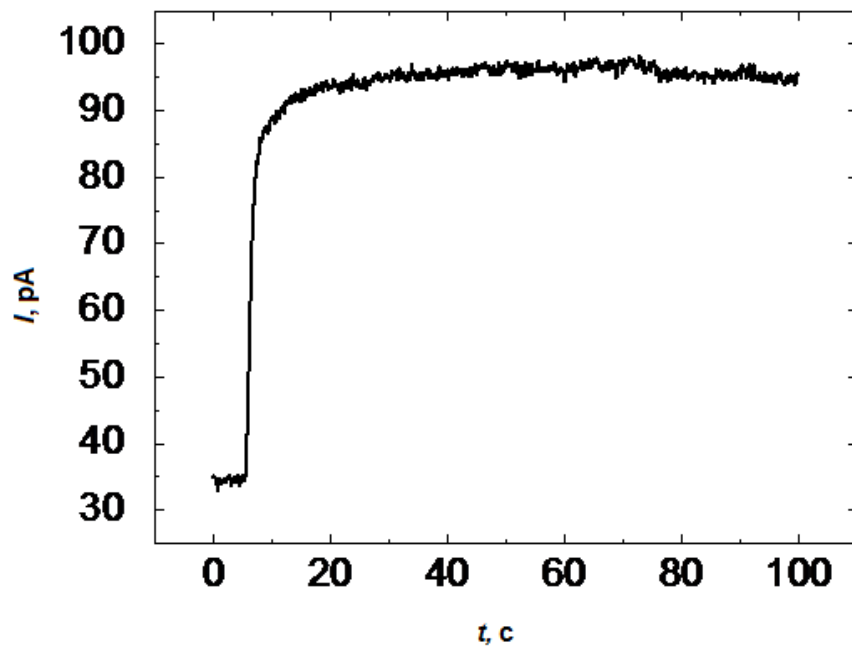


Рис. 17. Зависимость амплитуды колебаний  $I_{ph}$  от времени для образца  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au при резком увеличении интенсивности фотовозбуждения с 40 Вт/см<sup>2</sup> до 60 Вт/см<sup>2</sup>.  $\lambda = 650$  нм,  $T = 300$  К.

Однако ФП не зависела от  $f$  при температуре 77 К. Для объяснения различного характера частотной зависимости ФП при различных температурах предполагалось, что при 300 К ФП возникает из-за нагрева плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  вследствие плазмонного поглощения излучения в НЧ [89], то есть ФП плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ

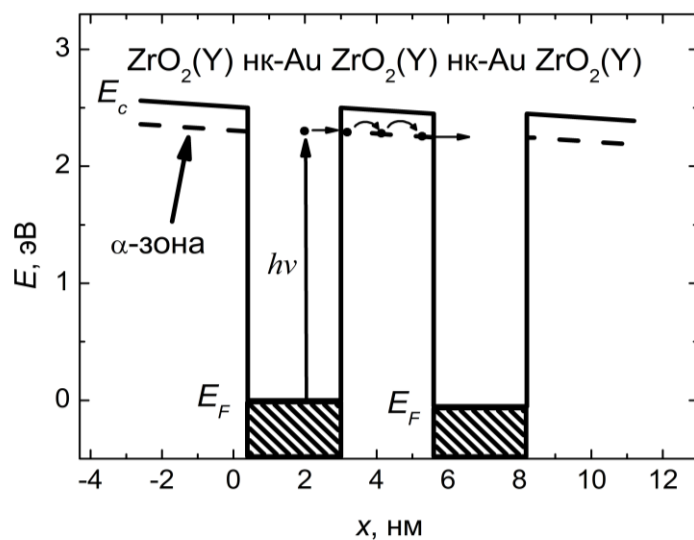
Au при 300 К имеет болометрическую природу, аналогично [75]. При этом отсутствие зависимости ФП от  $f$  при 77 К объясняется тем, что при низких температурах доминируют другие механизмы ФП.

### 3.4. Зонная диаграмма наночастиц Au в плёнке $\text{ZrO}_2(\text{Y})$

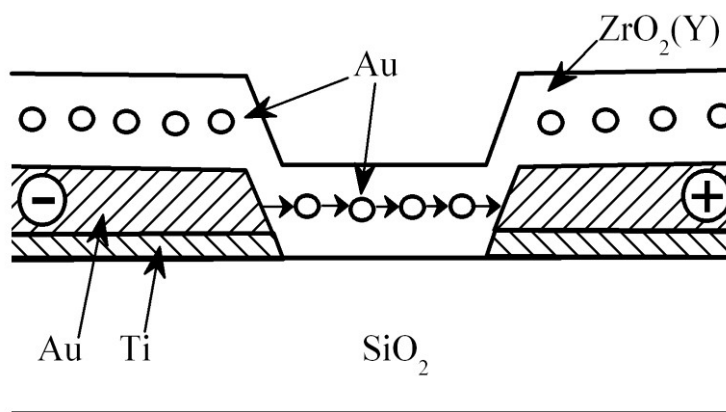
Рассмотрим механизм внутренней фотоэмиссии электронов с уровня Ферми в НЧ Au в зону проводимости  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ . Данный механизм ФП — один из возможных механизмов формирования ФП.

Важная характерная черта  $\text{ZrO}_2$  состоит в том, что вакансии кислорода создают глубокие донорные уровни в запрещенной зоне материала с энергией  $E_c - 0,3$  эВ, где  $E_c$  — энергия дна зоны проводимости [16]. В  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с кубической элементарной ячейкой кислородная вакансия является элементом кристаллической структуры, и концентрация вакансий зависит от концентрации атомов Y [16]. Когда молярная доля  $\text{Y} \geq 0,1$ , уровни, связанные с вакансиями кислорода, формируют дефектную зону ( $\alpha$ -зону), и транспорт электронов по этой зоне играет важную роль в механизме электропроводности  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ .

Энергия фотона  $h\nu$  при  $\lambda = 660$  нм равна  $\approx 1,9$  эВ, а высота барьера на границе Au/ $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  равна  $2,4 \pm 0,1$  эВ при температуре 300 К [90] (см. расчётную зонную диаграмму НЧ Au в матрице  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  на Рис. 18а). Энергии фотона не хватает для внутренней фотоэмиссии, но энергии фотона 1,9 эВ может быть достаточно для возбуждения электрона в  $\alpha$ -зону  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ . Возбуждение электрона в  $\alpha$ -зону может быть связано с его туннелированием через треугольный барьер на границе Au/ $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ , что схематически изображено на Рис. 18а. Принимая во внимание, что при фотовозбуждении с  $\lambda = 660$  нм в НЧ Au возникает ПР, механизм ФП можно объяснить оптическим возбуждением электронов в НЧ Au в  $\alpha$ -зону в барьеры  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с последующим туннелированием через треугольный барьер при условиях плазмонного резонанса в НЧ Au [51].



*a*



*б*

Рис. 18. *a* — расчетная зонная диаграмма (300 K) НЧ Au в плёнке  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  во внешнем электрическом поле 20 В/мкм.  $D = 2,6$  нм;  $h\nu$  — энергия фотона, соответствующая энергии коллективных плазмон-поляритонных возбуждений в массиве НЧ Au. *б* — схема транспорта электронов через НЧ Au в зазоре между электродами.

Отметим, ФП в плёнках  $\text{ZrO}_2$  с НЧ Au при 77 K не наблюдалась (фотоотклик не превысил порог обнаружения синхронного детектора  $\sim 100$  фА). Это связано с тем, что  $\alpha$ -зона в  $\text{ZrO}_2$  отсутствует по сравнению с  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ . ФП в образцах на основе пленок  $\text{GeO}_2$  (как с НЧ Au, так и без НЧ) также не наблюдалась, поскольку высота барьера на границе  $\text{Au}/\text{GeO}_2$ , по данным [91], составляет  $\approx$



3,5 эВ, а пик ПР в спектре оптического пропускания  $\text{GeO}_2$  с НЧ Au соответствует энергии фотонов  $h\nu \approx 2,3$  эВ (при  $d_{\text{Au}} \approx 2,0$  нм) (Рис. 19). Энергии фотонов  $h\nu \approx 2,3$  эВ не хватает для плазмонно-индуцированного туннелирования электронов через барьеры  $\text{GeO}_2$  в соседнюю НЧ Au. Болومترический механизм для структур на основе  $\text{GeO}_2$  также не был обнаружен.

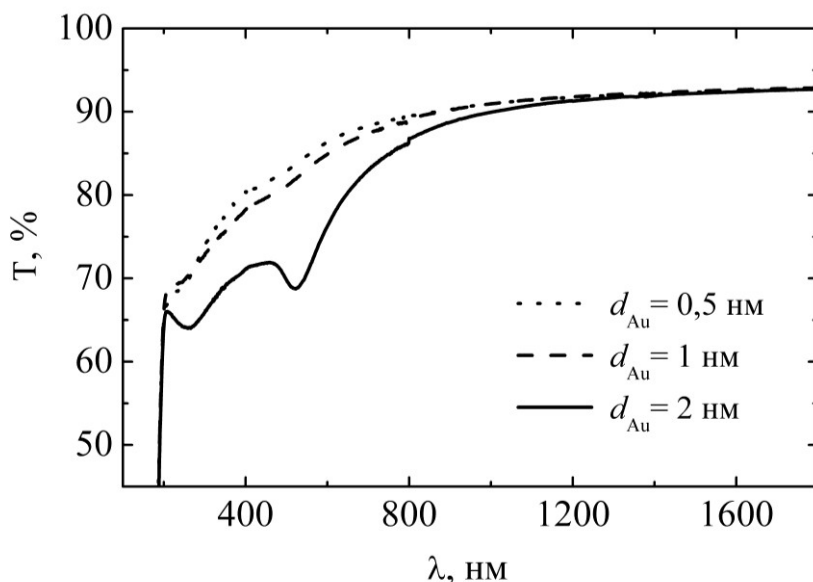


Рис. 19. Спектры оптического пропускания  $\text{GeO}_2$  при различных толщинах островковой плёнки Au.

Указанные факты подтверждают предположение, что ФП в нанокомпозитных плёнках  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au обусловлена транспортом фотовозбуждённых электронов между НЧ Au по  $\alpha$ -зоне. При этом в области температур вблизи 300 К доминирует болومترический механизм ФП: значения фототока  $I_{ph}$  определяются температурой образца, которая, в свою очередь, изменяется под действием нагрева матрицы  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  за счёт плазмонного оптического поглощения в НЧ Au.

### 3.5. Температурная зависимость фотопроводимости

Было установлено, что зависимость  $I_{ph}$  от температуры для образцов на основе плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с однослойным массивом НЧ Au при фотовозбуждении на

длине волны ПР  $\lambda_R = 660$  нм (Рис. 20, кривая 1) при температуре 300 К описывается законом Мотта:

$$I_{ph} = I_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_M}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (17)$$

так же, как и температурная зависимость темнового тока  $I_d$  (Рис. 20, кривая 2).

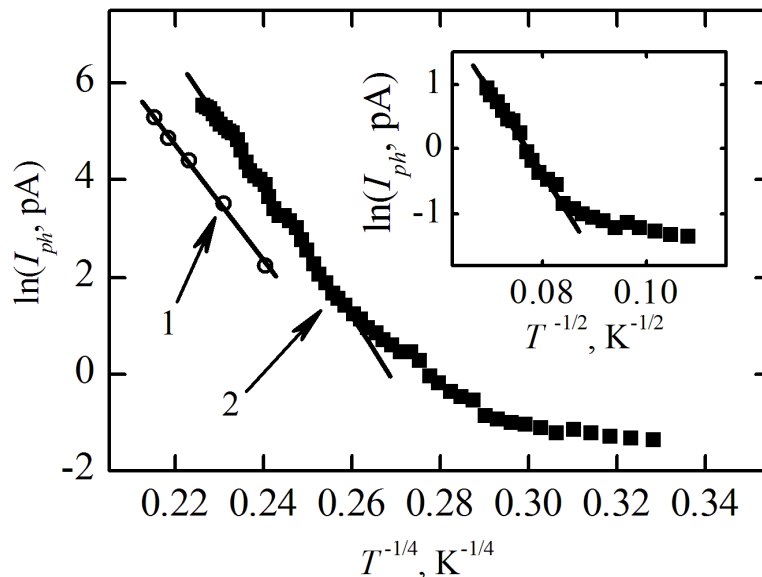


Рис. 20. Температурные зависимости темнового тока (1) и фототока (2) для плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au.  $V_b = 10$  В,  $\lambda = 660$  нм,  $P = 1,0$  Вт.

Значения температуры Мотта  $T_M$ , определённые по результатам аппроксимации температурных зависимостей фототока и темнового тока в области температур 230 – 400 К (Рис. 20) формулой (17), приведены в Табл. 3.

Табл. 3. Температура Мотта и некоторые характеристики электронного транспорта по  $\alpha$ -зоне в нанокompозитных плёнках  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au, определённые из температурных зависимостей фототока и темнового тока при 300 К.

|              | $T_M$ , К        | $\ln(I_0, \text{пА})$ | $g_F$ , $\text{см}^{-3} \text{эВ}^{-1}$ | $r$ , нм |
|--------------|------------------|-----------------------|-----------------------------------------|----------|
| фототок      | $3,2 \cdot 10^8$ | 36,01                 | $6,6 \cdot 10^{20}$                     | 3,4      |
| темновой ток | $2,0 \cdot 10^8$ | 30,98                 | $1,0 \cdot 10^{21}$                     | 3,0      |

При  $T \approx 230$  К на температурной зависимости  $I_{ph}$  наблюдается излом. При дальнейшем понижении температуры температурная зависимость фототока в диапазоне  $T = 230 - 130$  К может быть аппроксимирована формулой Эфроса-Шкловского [92] (см. вставку на Рис. 20)

$$I_{ph} = I_1 \exp \left[ - \left( \frac{T_{ES}}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (18)$$

Таким образом, можно сделать вывод, что в диапазоне  $T = 230 - 130$  К наличие кулоновской щели в спектре плотности состояний оказывает определяющее влияние на транспорт электронов по  $\alpha$ -зоне в  $ZrO_2(Y)$ .

Аппроксимация температурной зависимости  $I_{ph}$  в области  $T = 230 - 130$  К формулой (18) даёт значение температуры Эфроса-Шкловского  $T_{ES} \approx 1,7 \cdot 10^4$  К, из которого может быть получена оценка радиуса локализации волновой функции глубокого центра, связанного с вакансией кислорода [95]

$$a \sim \frac{\beta e^2}{\epsilon k_B T_{ES}}, \quad (19)$$

где  $\beta = 2,8$ ,  $e$  — элементарный заряд,  $k_B$  — постоянная Больцмана. Принимая для  $ZrO_2(Y)$  значение статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 25$ , получаем  $a \approx 0,105$  нм. Используя полученное значение  $a$ , можно оценить плотность состояний на уровне Ферми по формуле [95]

$$g_F \sim \frac{\beta_0}{a^3 k_B T_M}, \quad (20)$$

где  $\beta_0 = 21,2$ . Полученные значения  $g_F$  приведены в Табл. 3. При этом значение  $g_F$ , определённое из температурной зависимости  $I_{ph}$ , может быть интерпретировано как плотность состояний в  $\alpha$ -зоне  $ZrO_2(Y)$  для энергии квазиуровня Ферми  $E_{Fn}$  для электронов в неравновесных условиях при фотовозбуждении. Полученные значения  $g_F$  на два порядка величины меньше средней плотности состояний в  $\alpha$ -зоне, которая может быть оценена по формуле

$$\langle g \rangle = \frac{2}{r_v^3 \delta} \approx 7,5 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}, \quad (21)$$

где  $r_v$  — среднее расстояние между вакансиями кислорода в  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  ( $r_v \approx 0,645$  нм для молярной доли  $\text{Y}_2\text{O}_3$  0,12),  $\delta \sim 0,1$  эВ — ширина  $\alpha$ -зоны [16]. Это означает, что в условиях измерения температурной зависимости ФП квазиуровень Ферми для электронов находится в нижней части энергетического распределения плотности состояний  $g(E)$  (которое может быть аппроксимировано функцией Гаусса), на расстоянии 0,134 эВ ниже максимума  $g(E)$ . В этих условиях большее значение  $g_F$  при наличии фотовозбуждения соответствует вкладу механизма ФП, связанного с фотовозбуждением электронов из НЧ Au в  $\alpha$ -зону в  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  барьерах между НЧ.

Таким образом, данные измерений температурной зависимости ФП свидетельствуют, что в области температур вблизи 300 К ФП в исследованных образцах обусловлена совместным действием двух факторов: нагрева матрицы  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  за счёт плазмонного поглощения излучения в НЧ Au (болометрический эффект, обуславливающий медленную компоненту фотоотклика) и фотовозбуждением электронов из НЧ в  $\alpha$ -зону (быстрая компонента).

Зная  $g_F$ , можно оценить ширину кулоновской щели  $\Delta \sim (g_F/g_0)^{1/2}$  [93], где

$$g_0 = \frac{3}{\pi} \left( \frac{\varepsilon}{e^2} \right)^3 \quad (22)$$

Полученное значение  $\Delta \approx 11$  мэВ. Также в Табл. 3 приведены значения средней длины прыжка электронов при транспорте по  $\alpha$ -зоне  $r$  при 300 К, рассчитанные по формуле  $r = a(T_M/T)^{1/4}$  [95]. Полученные значения  $r$  сравнимы со средним расстоянием между НЧ  $L$  в исследованных образцах.

В диапазоне температур 130 – 77 К, ФП практически не зависит от температуры (Рис. 20, кривая 1). Заметим, что значение  $T_c = \Delta/k \approx 125$  К, при котором ширина кулоновской щели  $\Delta$  равна  $k_B T$ , соответствует началу участка слабой зависимости  $I_{ph}$  от температуры на кривой 1 Рис. 20 ( $T < 130$  К). Значение длины прыжка, рассчитанное для  $T = 130$  К по формуле  $r = a(T_{ES}/T)^{1/2}$  [93], справедли-

вой для прыжковой проводимости по механизму Эфроса-Шкловского, составляет  $\approx 1,2$  нм, т. е. оптически возбуждённый в  $\alpha$ -зону электрон на пути к соседней НЧ Au совершает не более 1 – 2 прыжков. С учётом вышеизложенного, слабую зависимость  $I_{ph}(T)$  в диапазоне температур 130 – 77 К можно объяснить, предположив, что в условиях, когда прыжковая проводимость с переменной длиной прыжка подавлена наличием кулоновской щели, более вероятным становится консервативное туннелирование фотовозбуждённых электронов в соседнюю НЧ через единичный вакансионный глубокий уровень в  $ZrO_2(Y)$ . Такой процесс значительно более вероятен, чем прямое туннелирование электронов между соседними НЧ с участием фотонов. Действительно, оценка туннельной прозрачности барьера  $ZrO_2(Y)$  для электрона, возбуждённого с уровня Ферми в НЧ Au  $E_F$  фотоном с энергией  $h\nu = 1,9$  эВ (Рис. 18а), по формуле для туннельной прозрачности прямоугольного барьера в квазиклассическом приближении

$$D_t \sim \exp \left[ - \frac{(L - D) \sqrt{2m_e(E_c - E_F - h\nu)}}{2\hbar} \right], \quad (23)$$

где  $\hbar$  — постоянная Планка,  $m_{eff} \approx 0,7m$  — эффективная масса электрона в  $ZrO_2(Y)$  [94],  $m$  — масса свободного электрона, даёт для  $E_C - E_F = 2,5$  эВ [90]  $D_t \approx 8,3 \cdot 10^{-4}$ . В то же время вероятность процесса последовательного туннелирования электрона на вакансию кислорода, находящуюся посередине барьера  $ZrO_2(Y)$  и далее — в соседнюю НЧ, можно оценить как  $\sim 0,5D_1 \approx 0,014$ , где  $D_1$  вычисляется по формуле (23) с заменой длины туннелирования  $(L - D)$  на  $(L - D)/2$ . Вышеприведённые оценки согласуются с результатами эксперимента: ФП при 77 К наблюдалась в образцах на основе  $ZrO_2(Y)$ , но не наблюдалась в образцах на основе чистого  $ZrO_2$ , в котором концентрация вакансий кислорода пренебрежимо мала по сравнению с  $ZrO_2(Y)$ .

Для диапазона температуры 77 К – 130 К параметры аппроксимации зависимости Эфроса-Шкловского:  $\ln(I_1, \text{nA}) = 0,83$ ,  $(T_{ES}, \text{K})^{1/2} = 20,69$ .

### 3.6. Полевая зависимость фотопроводимости

Зависимость фототока от напряжения между электродами  $V_b$  была линейной в диапазоне  $V_b = 0 - 10$  В, так же, как и темновые ВАХ образцов (Рис. 21).

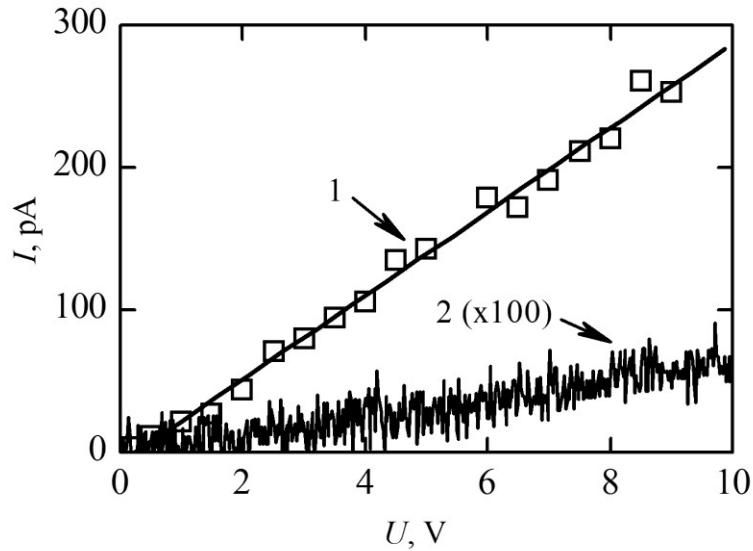


Рис. 21. Зависимость фототока от напряжения между электродами  $V_b$  (1) и темновая ВАХ (2) для образца  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au (300 К).  $\lambda = 660$  нм,  $P = 1,0$  Вт.

В то же время известно, что для прыжковой проводимости характерна экспоненциальная ВАХ [95]. Данное противоречие можно объяснить следующим. Неомическая ВАХ имеет место при условии  $eFZ \gg k_B T$ , где  $Z$  — размер перколяционного кластера. Однако в исследуемых образцах в качестве длины переноса электронов по  $\alpha$ -зоне следует принять среднее значение промежутков между НЧ  $L - D$ . В эксперименте максимальное значение напряжённости электрического поля в плоскости НЧ составляло  $F_{\max} \sim V_{g\max}/d_g \sim 10^5$  В/см (здесь  $V_{g\max} = 10$  В — максимальное использовавшееся значение  $V_g$ ). Для  $L - D = 2$  нм имеем  $eF_{\max}(L - D) \approx 20$  мэВ  $< kT$ , так что зависимость  $I_{ph}(V_g)$  и ВАХ, приведённые на Рис. 21, соответствуют омическому участку полевой зависимости прыжковой проводимости.

### 3.7. Математическое моделирование болометрической фотопроводимости

#### 3.7.1. Постановка задачи

В [88] было показано, что если время установления проводимости намного больше периода модуляции, то откликом на модулированный сигнал являются последовательные экспоненциальные нарастания и спады проводимости, которые со временем выходят в установившийся режим.

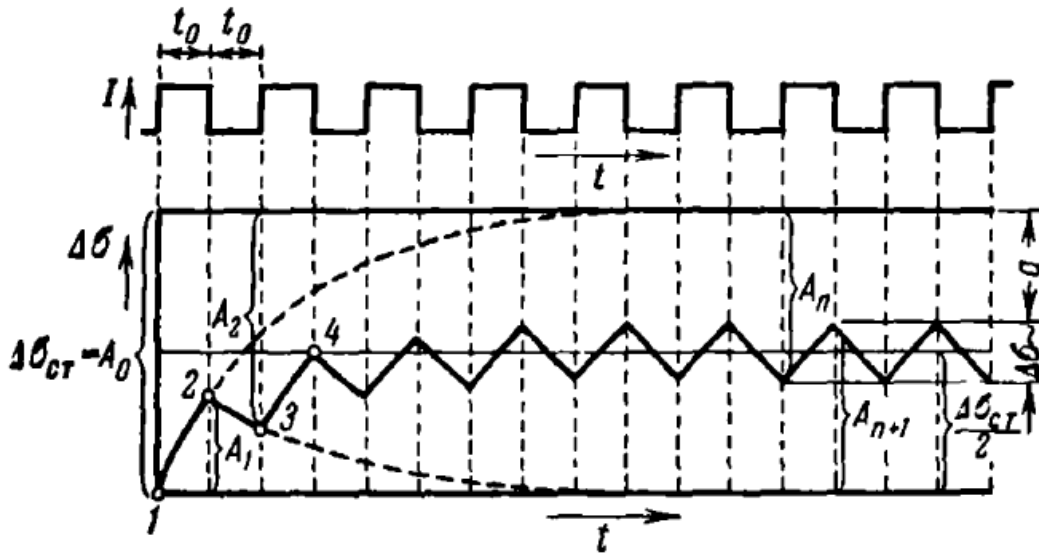


Рис. 22. Зависимость проводимости от модулированного (меандр) фотовозбуждения [88].

На Рис. 22 изображен график проводимости, наглядно демонстрирующий случай  $\tau \gg f^{-1}$ . При постоянном фотовозбуждении проводимость выходит в насыщение и достигает стационарного значения  $\Delta\sigma_{cm} = A_0$ . При возбуждении меандром проводимость не успевает выйти в насыщение, возникают последовательные колебания проводимости. Среднее значение проводимости выходит в насыщение и достигает уровня  $\frac{1}{2} \Delta\sigma_{cm}$ . Зависимости проводимости от характерных времен и параметров системы описываются следующими зависимостями [88]:

$$\Delta\sigma = A_0 \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad \Delta\sigma = A_1 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \Delta\sigma_{\sim} = \Delta\sigma_{cm} \tanh \frac{t_0}{2\tau} \quad (24)$$

Мы предполагаем, что болометрическая проводимость образцов с НЧ Au ведет себя аналогичным образом при модулированном фотовозбуждении. Период модуляции лазерного луча намного меньше характерного времени нагрева или охлаждения структуры, модуль колебания ФП в режиме насыщения должен зависеть от быстроты нагревания и охлаждения слоя НЧ. Этим объясняется характер зависимости ФП от частоты модуляции, наблюдаемый в эксперименте.

Моделирование кинетики болометрической ФП должно подтвердить указанное предположение.

### 3.7.2. Расчёт стационарного распределения температуры

Для определения болометрической проводимости образцов на базе  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  необходимо найти температуру в слое НЧ Au, то есть решить задачу теплопроводности структуры  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au на подложке  $\text{SiO}_2$ . Основой для дальнейшего моделирования будут следующие положения:

- латеральные размеры структуры намного больше, чем толщина — задача сводится к одномерной;
- поглощение лазерного излучения происходит в слое НЧ Au, остальные материалы не поглощают;
- слой НЧ Au заменим бесконечно тонким слоем ( $\delta$ -слоем), в котором происходит выделение тепла;
- вся мощность поглощаемого излучения полностью преобразуется в мощность выделяемой теплоты в  $\delta$ -слое с точностью до постоянного множителя, меньшего единицы (коэффициент оптического поглощения плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au и доля мощности, приходящейся на фотоэмиссию электронов с поверхности НЧ Au в  $\alpha$ -зону  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ );
- теплообмен излучением пренебрежимо мал по сравнению с теплообменом теплопроводностью.

Сначала рассчитаем стационарную электропроводность, считая, что температура в структуре является установившейся. Разобьём слой  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  на 2 слоя



(Рис. 23) — это позволит нам рассматривать уравнение теплопроводности без источника тепла. Бесконечно тонкий источник тепла учтём лишь в граничных условиях.

Решением стационарного одномерного уравнения теплопроводности

$$\frac{d^2 T}{dz^2}(z) = 0 \quad (25)$$

является линейная зависимость температуры от координаты:

$$T(z) = az + b, \quad (26)$$

$a$  и  $b$  — неопределенные константы.

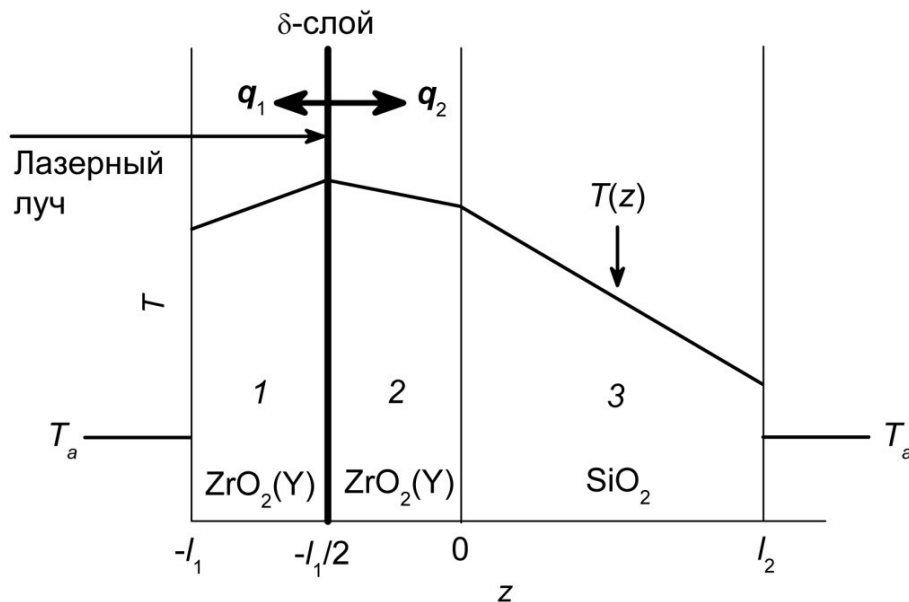


Рис. 23. Стационарное распределение температуры  $T(z)$  в структуре  $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{SiO}_2$  со слоем НЧ Au при постоянном фотовозбуждении (качественно). Нумерация слоёв: 1 —  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  слева от  $\delta$ -слоя, 2 —  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  справа от  $\delta$ -слоя, 3 —  $\text{SiO}_2$ .

В начальный момент температура по всей толщине образца равна температуре окружающей среды  $T_a$ . Введем новую переменную  $U$ , равную разности температур тела и окружающей среды:

$$U(z) = T(z) - T_a \quad (27)$$

Стационарное температурное поле  $U_{st}(z)$  будет задаваться кусочно функциями  $U_1 - U_3$ :

$$U_{st}(z) = \begin{cases} U_1(z), & -l_1 < z < -l_1/2 \\ U_2(z), & -l_1/2 < z < 0 \\ U_3(z), & 0 < z < l_2 \end{cases}, \quad (28)$$

где

$$\begin{aligned} U_1(z) &= a_1 z + b_1 \\ U_2(z) &= a_2 z + b_2 \\ U_3(z) &= a_3 z + b_3 \end{aligned} \quad (29)$$

$a_1 - a_3, b_1 - b_3$  — неопределенные константы,  $l_1$  — толщина плёнки  $ZrO_2(Y)$ ,  $l_2$  — толщина подложки  $SiO_2$ .

При поглощении излучения выделяется количество теплоты  $q_{ex}[\text{Вт/м}^2]$ . Безразмерный коэффициент оптического поглощения в пике ПР  $C_a$  может быть оценен из спектра оптического поглощения структуры, измеренного экспериментально (Рис. 5), как  $\approx 0,1$ , мощность лазерного диода  $P = 1,0$  Вт. Диаметр пятна лазерного луча на поверхности  $D_p$  варьировался в пределах 100 – 500 мкм. Таким образом, интенсивность фотовозбуждения будет равна

$$I_{ex} = \frac{4P}{\pi D_p^2} \quad (30)$$

Плотность потока тепла, выделяющегося в  $\delta$ -слое при фотовозбуждении, будет равна

$$q_{ex} = C_a(1 - p_{phe})I_{ex} \quad (31)$$

$p_{phe}$  — доля мощности излучения, приходящейся на фотоэмиссию.

Таким образом, максимальное значение  $q_{ex}$  в условиях экспериментов, проводимых в настоящей работе, могло составлять 1273 Вт/см<sup>2</sup>.

Вектор потока тепла  $\mathbf{q}(z)$  связан с градиентом температуры:

$$\vec{q}(\vec{r}) = -\varsigma(\vec{r}) \text{grad } [T(\vec{r})], \quad (32)$$

$\varsigma = \lambda / c_p$  [м<sup>2</sup>/с] — коэффициент температуропроводности,  $\rho$  — объёмная плотность массы.

Поток тепла, исходящий с поверхности тела, будем считать пропорциональным разности температур поверхности и окружающей среды (закон Ньютона-Рихмана). Вектор плотности потока тепла равен:

$$\vec{q} = \alpha(T_s - T_a)\vec{n}, \quad (33)$$

где  $T_s$  — температура поверхности тела,  $\vec{n}$  — вектор нормали к поверхности тела,  $\alpha[\text{Вт/м}^2\text{К}]$  — коэффициент отдачи теплоты с поверхности во внешнюю среду.

Поток тепла, исходящий от  $\delta$ -слоя в положительном направлении оси  $z$ , с вычетом потока тепла в противоположную сторону будет равен потоку  $q_{ex}$ . Граничные условия запишутся следующим образом:

$$\left\{ \begin{array}{l} -\kappa_1 \frac{dU_1}{dz}(-l_1) = -\alpha_1 U_1(-l_1) \\ U_1(-l_1/2) = U_2(-l_1/2) \\ -\kappa_1 \frac{dU_2}{dz}(-l_1/2) - \left( -\kappa_1 \frac{dU_1}{dz}(-l_1/2) \right) = q_{ex} \\ U_2(0) = U_3(0) \\ -\kappa_1 \frac{dU_2}{dz}(0) = -\kappa_2 \frac{dU_3}{dz}(0) \\ -\kappa_2 \frac{dU_3}{dz}(l_2) = \alpha_2 U_3(l_2) \end{array} \right. ; \quad (34)$$

где  $\kappa[\text{Вт/м}\cdot\text{К}]$  — коэффициент теплопроводности.

Применим граничные условия (34) к линейным функциям температуры (29). В результате получим СЛАУ для нахождения констант интегрирования:

$$\left\{ \begin{array}{l} \kappa_1 a_1 = \alpha_1((-l_1)a_1 + b_1) \\ a_1(-l_1/2) + b_1 = a_2(-l_1/2) + b_2 \\ \kappa_1 a_1 - \kappa_1 a_2 = q_{ex} \\ b_2 = b_3 \\ \kappa_1 a_2 = \kappa_2 a_3 \\ \kappa_2 a_3 = -\alpha_2(a_3 l_2 + b_3) \end{array} \right. \quad (35)$$

После решения СЛАУ (35) относительно констант  $a_1 - a_3$ ,  $b_1 - b_3$  получим следующие выражения:

$$\begin{aligned}
a_3 &= -q_{ex} \frac{\alpha_2}{2} \frac{l_1 \alpha_1 + 2\kappa_1}{l_2 \alpha_1 \alpha_2 \kappa_1 + l_1 \alpha_1 \alpha_2 \kappa_2 + \alpha_1 \kappa_1 \kappa_2 + \alpha_2 \kappa_1 \kappa_2} \\
a_2 &= \frac{\kappa_2}{\kappa_1} a_3 \\
a_1 &= a_2 + \frac{q_{ex}}{\kappa_1} \\
b_2 &= q_{ex} \frac{1}{2} \frac{l_1 l_2 \alpha_1 \alpha_2 + 2l_2 \alpha_2 \kappa_1 + l_1 \alpha_1 \kappa_2 + 2\kappa_1 \kappa_2}{l_2 \alpha_1 \alpha_2 \kappa_1 + l_1 \alpha_1 \alpha_2 \kappa_2 + \alpha_1 \kappa_1 \kappa_2 + \alpha_2 \kappa_1 \kappa_2} \\
b_1 &= b_2 + \frac{l_1}{2} (a_1 - a_2) \\
b_3 &= b_2
\end{aligned} \tag{36}$$

После определения констант известны функции  $U_1(z) - U_3(z)$  и стационарное температурное поле  $U_{st}(z)$ . Для расчётов  $U_{st}(z)$  будем использовать параметры материалов, приведенные в Табл. 4.

Табл. 4. Значения параметров материалов, использованные в расчёте распределения температуры в нанокompозитных структурах  $ZrO_2(Y):HCl-Au/SiO_2$ .

| Материал         | $\rho$ , кг/м <sup>3</sup> | $c$ , Дж/(кг·К) | $\kappa$ , Вт/(м·К) |
|------------------|----------------------------|-----------------|---------------------|
| Плавленный кварц | 2210                       | 730             | 1,4                 |
| $ZrO_2(Y)$       | 6100                       | 454             | 1,938               |
| Воздух           | 1,2                        | 1005            | 0,0258              |

Результат расчёта стационарного распределения температуры в структуре  $ZrO_2(Y)(20 \text{ нм})/HCl-Au/ZrO_2(Y)(20 \text{ нм})/SiO_2(0,5 \text{ мм})$  представлен на Рис. 24.

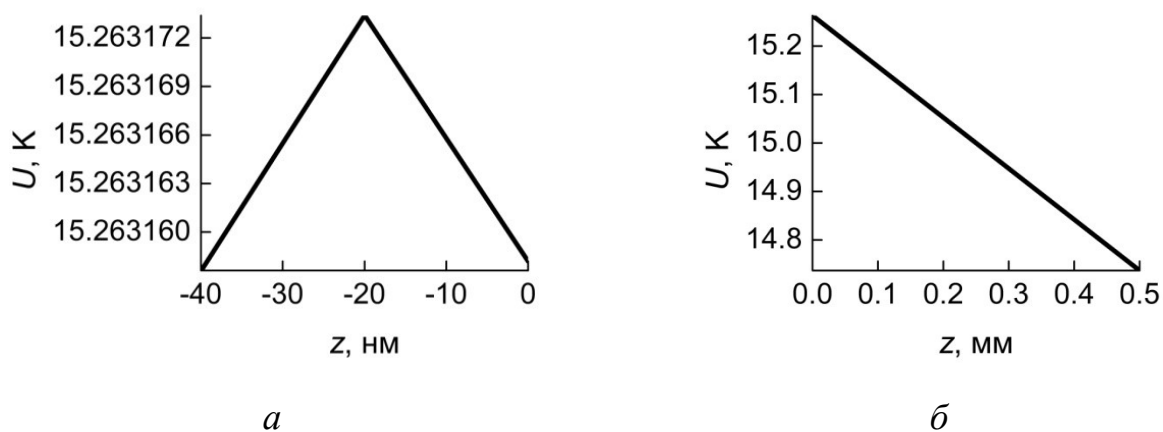


Рис. 24. Распределение температуры в стационарном режиме в поперечном сечении структуры образца: *а* — в слое  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ , *б* — в кварцевой подложке. Параметры расчёта:  $I_{ex} = 3 \text{ Вт/см}^2$ ,  $\alpha_1 = \alpha_2 = 100 \text{ Вт/(м}^2\text{К)}$ .

Поскольку слой  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  намного тоньше, чем подложка  $\text{SiO}_2$ , температура в нём изменяется слабо (Рис. 24а). Изменение температуры в плёнке  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  по отношению ко всей длине структуры составляет  $\sim 0,024 \text{ К/м}$ , а в подложке температура изменяется на  $\sim 2000 \text{ К/м}$ , то есть разогрев слоя  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  можно считать равномерным. Разогрев  $\delta$ -слоя составляет  $\approx 15 \text{ К}$ . Приближенной моделью такой структуры для описания теплопроводности может быть подложка без плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с источником тепла на поверхности. Расчёты по такой приближённой модели показали, что поверхность подложки при тех же параметрах подложки разогревается на  $\approx 14,9 \text{ К}$ , и расхождение с предыдущим расчётом составляет 2,7%.

Температура в слое НЧ Au равна

$$U_{\delta} = U_1(-l_1/2) = -a_1 l_1/2 + b_1 \quad (37)$$

Если привести константы к общему множителю  $q_{ex}$ , получим линейную зависимость температуры  $U_{\delta st}$  от потока тепла  $q_{ex}$ :

$$U_{\delta st} = v q_{ex}, \quad (38)$$

где  $v$  — параметр, зависящий от  $l_1$ ,  $l_2$ ,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$ ,  $\kappa_1$ ,  $\kappa_2$ . Согласно (38) установившаяся температура  $\delta$ -слоя линейно зависит от интенсивности фотовозбуждения.

### 3.7.3. Расчёт кинетики нагрева при модулированном фотовозбуждении

Для расчёта кинетики ФП и зависимости переменной компоненты фототока от интенсивности фотовозбуждения необходимо решить нестационарное уравнение теплопроводности для исследуемых структур и определить зависимость температуры в слое НЧ Au от времени  $T_\delta(t)$  (Рис. 25).

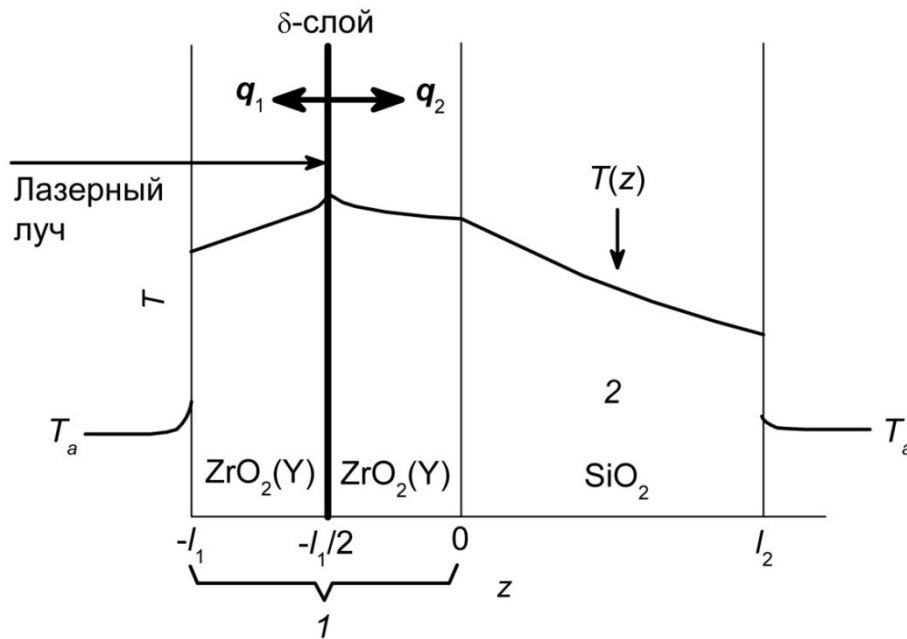


Рис. 25. Распределение температуры в структуре  $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{НЧ-Au}/\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{SiO}_2$  при фотовозбуждении в некоторый момент времени  $t > 0$  (качественно). Слои  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  и  $\text{SiO}_2$  обозначены цифрами 1 и 2, соответственно. Стрелками показаны направления векторов потоков тепла  $q_1$  и  $q_2$  от слоя НЧ Au.

Неоднородное уравнение теплопроводности с источниками тепла в общем виде:

$$c(z)\rho(z)\frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z}\kappa(z)\frac{\partial U}{\partial z} + R(z,t), \quad (39)$$

где  $R$  — объемная плотность источников тепла.

Вследствие того, что при нагреве температуру в плёнке  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  можно считать равномерно распределённой, координатные функции  $X$  будем искать в приближении, когда источник тепла отсутствует. Если источник тепла отсутст-

вует и параметры материала неизменны, уравнение (39) примет однородную форму:

$$\frac{\partial U}{\partial t} = \varsigma \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \quad (40)$$

Для решения уравнения (40) воспользуемся методом разделения переменных (метод Фурье). Представим температуру в виде произведения координатной функции  $X$ , зависящей только от  $z$ , и временной функции  $\Theta$ , зависящей только от  $t$ :

$$U(z, t) = X(z)\Theta(t) \quad (41)$$

После подстановки (41) в (40) получим:

$$\begin{aligned} \varsigma_1 \frac{X^{(1)''}}{X} &= \frac{\dot{\Theta}}{\Theta} = -v^2 \\ \varsigma_2 \frac{X^{(2)''}}{X} &= \frac{\dot{\Theta}}{\Theta} = -v^2 \end{aligned} \quad (42)$$

Левые части уравнений являются функциями только координаты, правые — функциями только времени. Поскольку эти функции независимы, обе части каждого из уравнений должны быть равны константе: для фиксированной координаты соотношение  $\Theta'/\Theta$  изменяться не должно, как и не должно изменяться соотношение  $X''/X$  для фиксированного момента времени.

Вторая степень константы  $v$  выбрана для удобства. Знак минус перед  $v^2$  выбирается из физических соображений — решение с положительной константой, как правило, либо тривиальное, либо экспоненциально нарастающее по времени. При подстановке  $v = 0$  получается стационарное уравнение теплопроводности (прямая).

Уравнения для координатных функций  $X^{(1)}(z)$  и  $X^{(2)}(z)$  будут иметь вид

$$\begin{cases} X^{(1)''} + \frac{v^2}{\varsigma_1} X^{(1)} = 0, & -l_1 < z < 0 \\ X^{(2)''} + \frac{v^2}{\varsigma_2} X^{(2)} = 0, & 0 < z < l_2 \end{cases} \quad (43)$$

Уравнения (43) — это уравнения гармонического осциллятора, общие решения которых можно представить как

$$\begin{aligned} X^{(1)} &= A \cos \frac{vz}{\sqrt{\zeta_1}} + B \sin \frac{vz}{\sqrt{\zeta_1}}, \\ X^{(2)} &= M \cos \frac{vz}{\sqrt{\zeta_2}} + N \sin \frac{vz}{\sqrt{\zeta_2}}. \end{aligned} \quad (44)$$

Граничные условия будут накладываться на функции  $X$  и примут вид

$$\begin{aligned} -\kappa_1 X^{(1)'}(-l_1) &= -\alpha_1 X^{(1)}(-l_1) \\ X^{(1)}(0) &= X^{(2)}(0) \\ -\kappa_1 X^{(1)'}(0) &= -\kappa_2 X^{(2)'}(0) \\ -\kappa_2 X^{(2)'}(l_2) &= \alpha_2 X^{(2)}(l_2) \end{aligned} \quad (45)$$

Из выражений (45) для  $z = 0$  получим, что

$$M = A, \quad N = \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \sqrt{\frac{\zeta_2}{\zeta_1}}, \quad (46)$$

Подставляя (46) в два оставшихся граничных условия (45), получим два алгебраических уравнения:

$$\begin{cases} A \left( \kappa_1 \frac{v}{\sqrt{\zeta_1}} \sin \frac{vl_1}{\sqrt{\zeta_1}} - \alpha_1 \cos \frac{vl_1}{\sqrt{\zeta_1}} \right) + B \left( \kappa_1 \frac{v}{\sqrt{\zeta_1}} \cos \frac{vl_1}{\sqrt{\zeta_1}} + \alpha_1 \sin \frac{vl_1}{\sqrt{\zeta_1}} \right) = 0, \\ A \left( -\kappa_2 \frac{v}{\sqrt{\zeta_2}} \sin \frac{vl_2}{\sqrt{\zeta_2}} + \alpha_2 \cos \frac{vl_2}{\sqrt{\zeta_2}} \right) + \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \sqrt{\frac{\zeta_2}{\zeta_1}} B \left( \kappa_2 \frac{v}{\sqrt{\zeta_2}} \cos \frac{vl_2}{\sqrt{\zeta_2}} + \alpha_2 \sin \frac{vl_2}{\sqrt{\zeta_2}} \right) = 0. \end{cases} \quad (47)$$

Нетривиальное решение СЛАУ относительно  $v$  существует, если равен нулю определитель матрицы коэффициентов, стоящих при  $A$  и  $B$ :

$$\det \begin{pmatrix} \kappa_1 \frac{v}{\sqrt{\zeta_1}} \sin \frac{vl_1}{\sqrt{\zeta_1}} - \alpha_1 \cos \frac{vl_1}{\sqrt{\zeta_1}} & \kappa_1 \frac{v}{\sqrt{\zeta_1}} \cos \frac{vl_1}{\sqrt{\zeta_1}} + \alpha_1 \sin \frac{vl_1}{\sqrt{\zeta_1}} \\ -\kappa_2 \frac{v}{\sqrt{\zeta_2}} \sin \frac{vl_2}{\sqrt{\zeta_2}} + \alpha_2 \cos \frac{vl_2}{\sqrt{\zeta_2}} & \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \sqrt{\frac{\zeta_2}{\zeta_1}} \left[ \kappa_2 \frac{v}{\sqrt{\zeta_2}} \cos \frac{vl_2}{\sqrt{\zeta_2}} + \alpha_2 \sin \frac{vl_2}{\sqrt{\zeta_2}} \right] \end{pmatrix} = 0 \quad (48)$$

Из (48) могут быть численно найдены корни  $v_n$ .



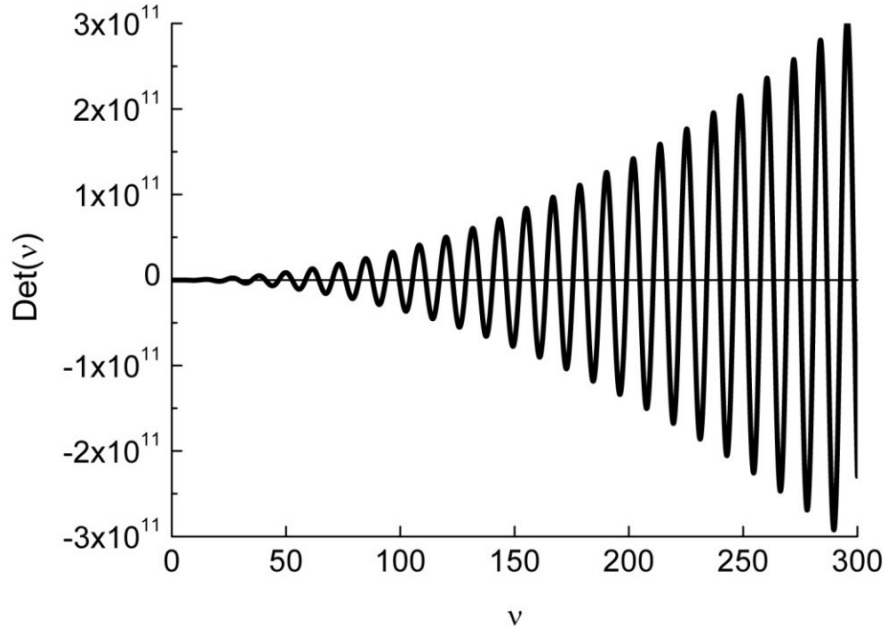


Рис. 26. Пример зависимости определителя (48) от  $v$ .

Корень  $v = 0$  не вносит вклад в результирующее решение (тривиальное решение). После определения корней  $v_n$  константы  $A_n$  и  $B_n$  будут связаны множителем  $p_n$ :

$$B_n = p_n A_n, \quad p_n = -\frac{\kappa_1 \frac{v_n}{\sqrt{\zeta_1}} \sin k_n^{(1)} - \alpha_1 \cos k_n^{(1)}}{\kappa_1 \frac{v_n}{\sqrt{\zeta_1}} \cos k_n^{(1)} + \alpha_1 \sin k_n^{(1)}}, \quad (49)$$

где  $k_n^{(1)} = \frac{v_n l_1}{\sqrt{\zeta_1}}$ . Также введём  $k_n^{(2)} = \frac{v_n l_2}{\sqrt{\zeta_2}}$ .

Таким образом, частное решение для координатной функции будет иметь следующий вид

$$\begin{aligned} X_n^{(1)} &= A_n \left( \cos \frac{v_n z}{\sqrt{\zeta_1}} + p_n \sin \frac{v_n z}{\sqrt{\zeta_1}} \right), \quad -l_1 < z < 0 \\ X_n^{(2)} &= A_n \left( \cos \frac{v_n z}{\sqrt{\zeta_2}} + \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \sqrt{\frac{\zeta_2}{\zeta_1}} p_n \sin \frac{v_n z}{\sqrt{\zeta_2}} \right), \quad 0 < z < l_2 \end{aligned} \quad (50)$$

Координатные функции  $X_n$  и  $X_m$  ортогональные, т.е.

$$\int_{-l_1}^{l_2} X_n(z) X_m(z) dz = \int_{-l_1}^0 X_n^{(1)}(z) X_m^{(1)}(z) dz + \int_0^{l_2} X_n^{(2)}(z) X_m^{(2)}(z) dz \sim \delta_{nm} \quad (51)$$

Нормируем координатные функции. Должно выполняться равенство

$$\int_{-l_1}^0 (X_n^{(1)}(z))^2 dz + \int_0^{l_2} (X_n^{(2)}(z))^2 dz = \delta_{nm}, \quad (52)$$

после интегрирования получим:

$$\begin{aligned} \frac{1}{A_n^2} = & \frac{l_1}{2} + \frac{l_2}{2} + \frac{p_n^2 l_1}{2} + \frac{p_n^2 \zeta_2 \kappa_1^2 l_1}{2 \zeta_1 \kappa_2^2} - \frac{\sqrt{\zeta_1} p_n}{v_n} \sin^2 k_n^{(1)} + \frac{\sqrt{\zeta_1}}{4 v_n} \sin(2 k_n^{(1)}) \\ & - \frac{\sqrt{\zeta_1} p_n^2}{4 v_n} \sin(2 k_n^{(1)}) + \frac{\zeta_2 \kappa_1 p_n}{\sqrt{\zeta_1} \kappa_2 v_n} \sin^2 k_n^{(2)} + \frac{\sqrt{\zeta_2}}{4 v_n} \sin(2 k_n^{(2)}) - \frac{\zeta_2^{3/2} \kappa_1^2 p_n^2}{4 \zeta_1 \kappa_2^2 v_n} \sin(2 k_n^{(2)}) \end{aligned} \quad (53)$$

Если координатные функции ортогональные и нормированные, это даёт нам право записать

$$\int_{-l_1}^{l_2} X_n(z) X_m(z) dz = \int_{-l_1}^0 X_n^{(1)}(z) X_m^{(1)}(z) dz + \int_0^{l_2} X_n^{(2)}(z) X_m^{(2)}(z) dz = \delta_{nm}, \quad (54)$$

здесь  $\delta_{nm}$  — символ Кронекера.

Важно, что в силу малой толщины плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$

$$\int_{-l_1}^0 (X_n^{(1)}(z))^2 dz \ll \int_0^{l_2} (X_n^{(2)}(z))^2 dz, \quad (55)$$

поэтому

$$\int_0^{l_2} (X_n^{(2)}(z))^2 dz \approx 1. \quad (56)$$

Общим решением является суперпозиция частных:

$$U(z, t) = \sum_{n=1}^{\infty} X_n(z) \Theta_n(t), \quad (57)$$

неопределенные константы ряда учтём в функциях  $\Theta_n(t)$ .

Решением для временной функции  $\Theta(t)$  является функция вида  $\text{const} \cdot e^{-v^2 t}$ . Однако, чтобы сделать возможным наличие членов ряда, не зависящих от времени (такие члены являются частным решением уравнения теплопроводности), и

обеспечить стационарный режим  $\dot{U} = 0$ , временную функцию будем искать в виде

$$\Theta_n(t) = K_n + L_n e^{-v_n^2 t}, \quad (58)$$

где  $K_n$  и  $L_n$  — неопределённые константы.  $K_n$  и  $L_n$  можно найти из начального условия и условия выхода на стационарный режим при  $t \rightarrow \infty$ :

$$\begin{aligned} t = 0: \quad \sum_n X_n(z)(K_n + L_n) &= 0 \\ t \rightarrow \infty: \quad \sum_n X_n(z)K_n &= U_{st}(z) \end{aligned} \quad (59)$$

Умножим оба равенства (59) на  $X_m$ , проинтегрируем от  $-l_1$  до  $l_2$ . В силу того, что функции  $X_n$  ортонормированные (54), будем иметь

$$\begin{aligned} K_n &= \int_{-l_1}^{l_2} U_{st}(z) X_n(z) dz \\ L_n &= -K_n \end{aligned} \quad (60)$$

Но мы не будем так вычислять коэффициенты ряда  $K_n$  и  $L_n$ , поскольку, как мы увидим позже, результирующее решение будет выглядеть проще, если пойти другим путём. Источник тепла в нашем случае имеет вид

$$R(z, t) = q_{ex} \delta_D(z + l_1 / 2) \theta(t), \quad (61)$$

где  $\delta_D(z)$  — дельта-функция Дирака,  $\theta(t)$  — ступенчатая функция (функция Хевисайда). Уравнение теплопроводности с источником тепла при  $t \geq 0$  имеет вид

$$c(z)\rho(z) \frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \kappa(z) \frac{\partial U}{\partial z} + q_{ex} \delta_D(z + l_1 / 2) \quad (62)$$

Подставим общее решение (57) в уравнение теплопроводности (62):

$$c(z)\rho(z) \sum_n X_n(z) \dot{\Theta}_n(t) = \frac{\partial}{\partial z} \kappa(z) \sum_n X'_n(z) \Theta_n(t) + q_{ex} \delta_D(z + l_1 / 2) \quad (63)$$

Умножим обе части равенства (63) на  $X_m$ , проинтегрируем по длине структуры и учтём, что  $X'' = -v^2 X / \zeta$  (43):

$$\begin{aligned} \sum_n \dot{\Theta}_n \left[ c_1 \rho_1 \int_{-l_1}^0 X_n^{(1)} X_m^{(1)} dz + c_2 \rho_2 \int_0^{l_2} X_n^{(2)} X_m^{(2)} dz \right] = \\ - \sum_n v_n^2 \Theta_n \left[ c_1 \rho_1 \int_{-l_1}^0 X_n^{(1)} X_m^{(1)} dz + c_2 \rho_2 \int_0^{l_2} X_n^{(2)} X_m^{(2)} dz \right] + q_{ex} X_m^{(1)} (-l_1 / 2) \end{aligned} \quad (64)$$

Если  $n = m$ , то в силу (55) и (56) получим следующее выражение

$$\frac{d\Theta_m}{dt} + v^2 \Theta_m = \frac{q_{ex}}{c_2 \rho_2} X_m^{(1)} (-l_1 / 2) \quad (65)$$

При  $n \neq m$  парные слагаемые

$$c_1 \rho_1 \int_{-l_1}^0 X_n^{(1)} X_m^{(1)} dz + c_2 \rho_2 \int_0^{l_2} X_n^{(2)} X_m^{(2)} dz \quad (66)$$

намного меньше по модулю, чем

$$c_2 \rho_2 \int_0^{l_2} (X_n^{(2)})^2 dz \quad (67)$$

и при  $n \rightarrow \infty$  стремятся к нулю.

Подставляя общее выражение (58) для  $\Theta_m$  в (65), определим  $K_m$ :

$$K_m = \frac{q_{ex}}{c_2 \rho_2} \frac{X_m(-l_1 / 2)}{v_m^2}, \quad (68)$$

константы  $L_m$  находим из начального условия  $U(z, t = 0) = U_{init}(z)$  ( $U_{init}(z)$  – начальное температурное поле):

$$L_m = \int_{-l_1}^{l_2} U_{init}(z) X_m(z) dz - \frac{q_{ex}}{c_2 \rho_2} \frac{X_m(-l_1 / 2)}{v_m^2} \quad (69)$$

Рассмотрим разогрев структуры с нулевым начальным температурным полем  $U_{init}(z) = 0$ . Тогда  $U(z, t)$  будет задаваться выражением

$$U(z, t) = \frac{q_{ex}}{c_2 \rho_2} \sum_n \frac{X_n^{(1)}(-l_1 / 2)}{v_n^2} X_n(z) (1 - e^{-v_n^2 t}), \quad (70)$$

а температура  $\delta$ -слоя равна

$$U_\delta(t) = \eta \sum_n M_n (1 - e^{-v_n^2 t}), \quad (71)$$

где  $\eta = \frac{q_{ex}}{c_2 \rho_2}$ ,  $M_n = \left( \frac{X_n^{(1)}(-l_1/2)}{v_n} \right)^2$ .

Согласно (71) стационарная температура при  $t \rightarrow \infty$  будет равна:

$$U_{\delta st} = \eta \sum_n M_n \quad (72)$$

Используя (70), рассчитаем распределение температуры в структуре в различные моменты времени. На Рис. 27 и Рис. 28 изображены результаты расчётов.

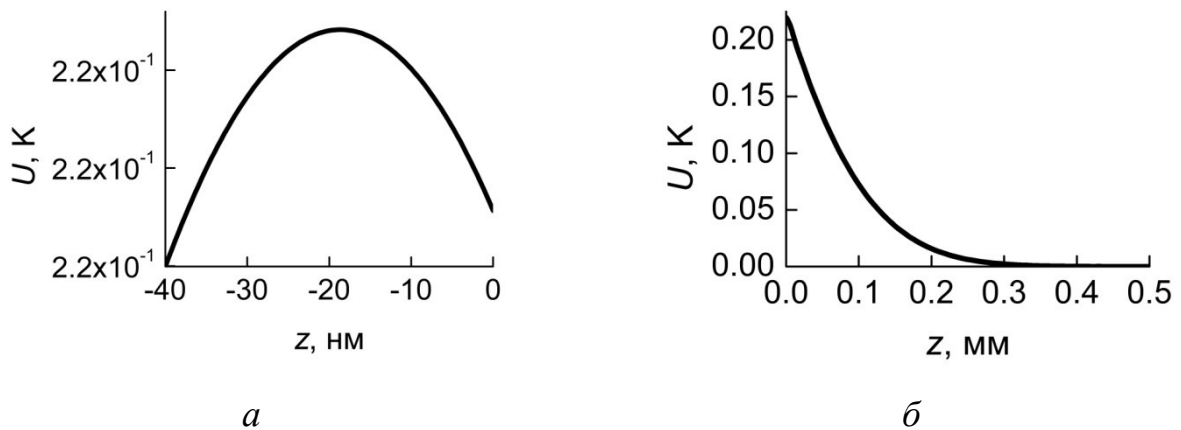


Рис. 27. Результат расчёта профиля температуры в структуре в момент времени  $t = 0,01$  с: *a* — в слое  $ZrO_2(Y)$ , *б* — в кварцевой подложке. Использовано 30 первых членов ряда.

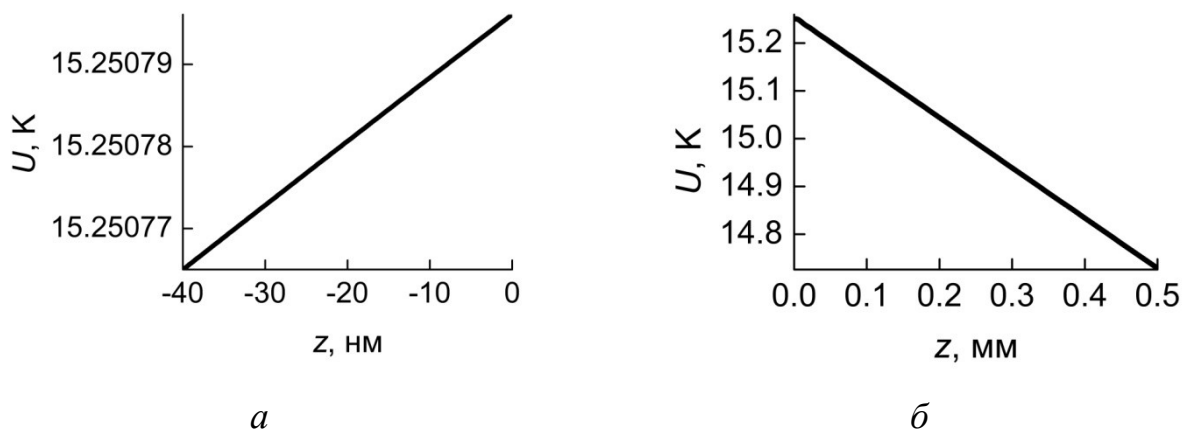


Рис. 28. Результат расчёта профиля температуры в структуре в момент времени  $t = 30$  с: *a* — в слое  $ZrO_2(Y)$ , *б* — в кварцевой подложке. Использовано 30 первых членов ряда.

Из Рис. 27 и Рис. 28 видно, что температура в плёнке  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  изменяется очень слабо, слой  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  равномерно разогрет, как и для стационарного решения. В момент времени  $t = 30$  с профиль температуры линейный (Рис. 28б), можно считать, что температура вышла на стационарный режим. В отличие от стационарного решения, не наблюдается изменения производной температуры в  $\delta$ -слое, так как координатные функции искались из условия отсутствия источника тепла. По истечении первого периода модуляции лазерного луча  $\tau$  температура в  $\delta$ -слое будет равна

$$U_\delta = \eta \sum_n M_n H_n, \quad H_n = 1 - e^{-v_n^2 \tau}, \quad (73)$$

где  $H_n$  – коэффициенты ряда для случая нагрева.

После наступит период охлаждения, справедливы те же координатные функции  $X_n$  и уравнение (65),  $K_m = 0$ . Для периода охлаждения отсчёт времени начнём с нуля  $t = 0$ . Если взять начальное температурное поле для первого нагрева (70) по истечении периода модуляции  $\tau$  и учесть ортонормированность координатных функций, получим

$$L_n = \eta \frac{X_n(-l_1/2)}{v_n^2} H_n, \quad (74)$$

температурное поле будет задаваться функцией

$$U(z, t) = \eta \sum_n \frac{X_n^{(1)}(-l_1/2)}{v_n^2} X_n(z) H_n e^{-v_n^2 t}, \quad (75)$$

а температура  $\delta$ -слоя по истечении периода модуляции  $\tau$  будет равна

$$U_\delta = \eta \sum_n M_n C_n, \quad C_n = H_n e^{-v_n^2 \tau}, \quad (76)$$

где  $C_n$  – коэффициенты ряда для случая охлаждения. Если начальное температурное поле для второго периода нагрева принять равным температурному полю после первого периода охлаждения ((75) при  $t = \tau$ ), будем иметь следующее температурное поле:

$$U(z, t) = \eta \sum_n \frac{X_n^{(1)}(-l_1/2)}{v_n^2} X_n(z) (1 + (C_n - 1)e^{-v_n^2 t}) \quad (77)$$

(начало отсчёта времени  $t = 0$ ), а температура  $\delta$ -слоя по истечении периода модуляции  $\tau$  составит

$$U_\delta = \eta \sum_n M_n H_n, \quad H_n = 1 + (C_n - 1)e^{-v_n^2 \tau} \quad (78)$$

Для последующих циклов нагрев-охлаждение коэффициенты  $C_n$  и  $H_n$  будут связаны рекуррентно соотношениями (76), (78) и могут быть последовательно пересчитаны для расчёта динамики температуры  $\delta$ -слоя при модулированном фотовозбуждении (первые значения  $H_n$  задаются выражением (73)). На Рис. 29 изображен расчётный график зависимости температуры от времени в слое НЧ Au при постоянном и модулированном фотовозбуждениях.

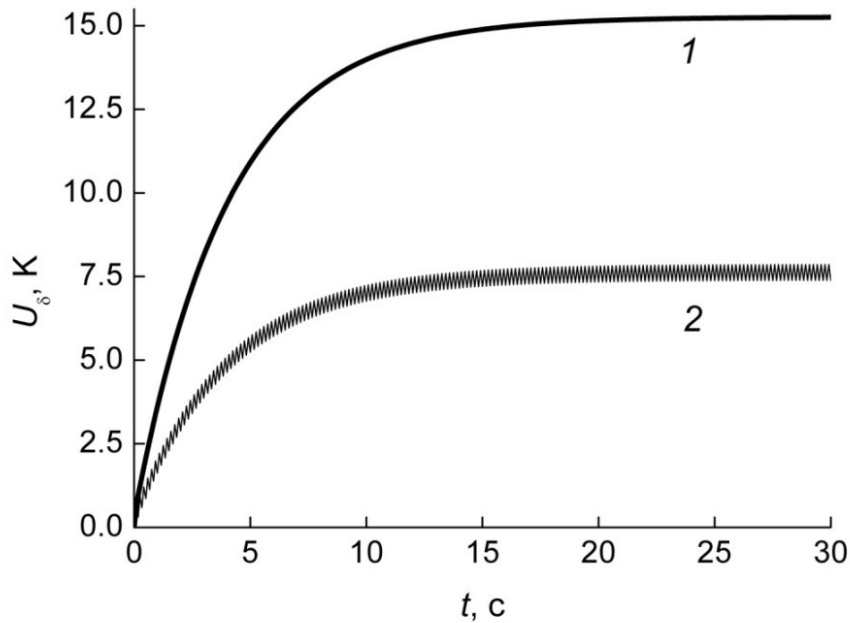


Рис. 29. Результат расчёта динамики температуры в  $\delta$ -слое: 1 — постоянное фотовозбуждение с интенсивностью  $I_{ex} = 3 \text{ Вт/см}^2$ , 2 — модулированное фотовозбуждение с интенсивностью  $I_{ex} = 3 \text{ Вт/см}^2$  и частотой модуляции 12 Гц.

Результат, представленный на Рис. 29, согласуется с [88]: среднее значение температуры при модулированном фотовозбуждении в 2 раза меньше температуры при том же уровне интенсивности постоянного фотовозбуждения. По-

сколько минимальная частота модуляции составляла  $f = 12$  Гц, а максимальный период модуляции  $\tau = 1/f = 0,083$  с, то зависимость  $U_\delta(\tau)$  должна быть близка к линейной относительно  $\tau$  (см. Рис. 29 при малых  $t$ ) с точностью до коэффициента наклона. Линейность можно получить, если разложить в ряд экспоненты в (73), (76), (78) относительно  $\tau$  до линейного члена. Кроме того, при достижении насыщения в каждый следующий период нагрев-охлаждение коэффициенты ряда должны быть равны, т.е.  $H_n^{(m)} = H_n^{(m+1)}$ ,  $C_n^{(m)} = C_n^{(m+1)}$  ( $m$  — номер периода модуляции). Следовательно, мы можем записать систему уравнений

$$\begin{cases} C_n^{(m \rightarrow \infty)} = H_n^{(m \rightarrow \infty)} e^{-v_n^2 \tau} \\ H_n^{(m \rightarrow \infty)} = 1 + (C_n^{(m \rightarrow \infty)} - 1) e^{-v_n^2 \tau}, \end{cases} \quad (79)$$

разность  $H_n - C_n$  равна

$$H_n^{(m \rightarrow \infty)} - C_n^{(m \rightarrow \infty)} = \frac{1 - e^{-v_n^2 \tau}}{1 + e^{-v_n^2 \tau}} = \tanh \frac{v_n^2 \tau}{2} \quad (80)$$

Время  $t_0 \sim 1/v_n^2$  — это характерное время выхода в стационарный режим. Разность колебаний температуры при выходе в режим насыщения будет равна

$$\Delta U_\delta = \eta \sum_n M_n (H_n - C_n) = \eta \sum_n M_n \tanh \frac{v_n^2 \tau}{2} \quad (81)$$

Если взять первый корень  $v_n$ , можно разложить экспоненты в (80) вблизи нулевого аргумента. Тогда разность  $H_n - C_n$  при  $v_n^2 \tau \rightarrow 0$  стремится к

$$H_1 - C_1 \approx \frac{v_1^2}{2f}, \quad (82)$$

изменение температуры  $\Delta U_\delta$  во время циклов нагрев-охлаждение будет равно

$$\Delta U_\delta = \frac{\eta}{2f} (X_1^{(1)}(-l_1/2))^2, \quad (83)$$

то есть в линейном приближении переменная составляющая температуры  $\delta$ -слоя  $\Delta U_\delta$  прямо пропорциональна интенсивности фотовозбуждения и обратно пропорциональна частоте модуляции лазерного луча. Линейными являются и зависимости  $U_{\delta, st}$ ,  $\Delta U_\delta$  от интенсивности фотовозбуждения  $I_{ex}$ .



Можно получить, что для произвольного номера периода модуляции  $m$  коэффициенты  $C_n$  и  $H_n$  равны:

$$\begin{aligned} H_n^{(m)} &= \sum_{k=0}^{(m-1)/2} \left( e^{-2kv_n^2\tau} - e^{-(2k+1)v_n^2\tau} \right) \\ C_n^{(m)} &= \sum_{k=0}^{m/2} \left( e^{-(2k-1)v_n^2\tau} - e^{-2kv_n^2\tau} \right) \end{aligned} \quad (84)$$

При количестве периодов модуляции, стремящемся к бесконечности, суммы (84) сходятся к

$$\begin{aligned} H_n^{(\infty)} &= \frac{e^{v_n^2\tau}}{1 + e^{v_n^2\tau}} = \frac{1}{1 + e^{-v_n^2\tau}} \\ C_n^{(\infty)} &= \frac{1}{1 + e^{v_n^2\tau}} = \frac{e^{-v_n^2\tau}}{1 + e^{-v_n^2\tau}} \end{aligned} \quad (85)$$

что согласуется с (80).

Температуры  $\delta$ -слоя после каждого периода модуляции равны

$$\begin{aligned} U_{\delta(\infty)H} &= \eta \sum_n \frac{M_n}{1 + e^{-v_n^2\tau}} \\ U_{\delta(\infty)C} &= \eta \sum_n \frac{M_n}{1 + e^{v_n^2\tau}} \end{aligned} \quad (86)$$

Температуры (86) линейно зависят от интенсивности фотовозбуждения.

Возьмём производную от температурной зависимости Мотта по температуре, чтобы найти изменение фототока, и подставим переменную составляющую температуры (83):

$$\Delta I_{ph} = I_0 \exp \left[ - \left( \frac{T_M}{T_\delta} \right)^{1/4} \right] \frac{T_M^{1/4}}{4T_\delta^{5/4}} \frac{q_{ex}}{2c_2\rho_2f} (X_1^{(1)}(-l_1/2))^2 \quad (87)$$

Согласно стационарной модели теплопроводности, температура  $\delta$ -слоя  $T_\delta$  линейно зависит от интенсивности фотовозбуждения. Выражение (87) будет суперлинейно относительно интенсивности фотовозбуждения (при температуре Мотта, определённой по аппроксимации температурной зависимости).

Возьмём производную зависимости Эфроса-Шкловского и подставим в неё изменение температуры (83):

$$\Delta I_{ph} = I_1 \exp \left[ - \left( \frac{T_{ES}}{T_\delta} \right)^{1/2} \right] \frac{T_{ES}^{1/2}}{2T_\delta^{3/2}} \frac{q_{ex}}{2c_2\rho_2 f} (X_1^{(1)}(-l_1/2))^2 \quad (88)$$

Зависимость фототока от интенсивности фотовозбуждения (88) проявляет сублинейный характер (при значении температуры Эфроса-Шкловского, определённой по результатам измерений температурных зависимостей), что согласуется с результатами экспериментов.

Согласно (87) – (88), переменная составляющая фототока обратно пропорциональна  $f$ , кинетика ФП должна быть линейной. Данное заключение согласуется с результатами измерения кинетики ФП при комнатной температуре в планарных структурах. Согласно (83), переменная составляющая температуры линейно зависит от интенсивности фотовозбуждения. Но нелинейные температурные зависимости фотопроводимости приводят к нелинейности зависимости фотопроводимости от интенсивности фотовозбуждения (нелинейные зависимости наблюдались в экспериментах).

#### 3.7.4. Численное моделирование теплопроводности

Для подтверждения правильности найденного в п. 3.7.3. Главы 3 аналитического решения и приемлемости сделанных упрощений в данном разделе принято численное моделирование точных исходных уравнений. При численном решении уравнения теплопроводности с источником тепла использовалась конечно-разностная схема с неявной дискретизацией по времени. Кроме этого, при помощи численного моделирования изучено влияние нелинейных граничных условий на динамику разогрева и стационарную температуру  $\delta$ -слоя.

Введем разбиение оси  $z$  с шагом  $\Delta z$  и индексом  $j = 1, \dots, J$  (Рис. 30) и дискретизацию по времени с шагом  $\Delta t$  и индексом  $n$ .

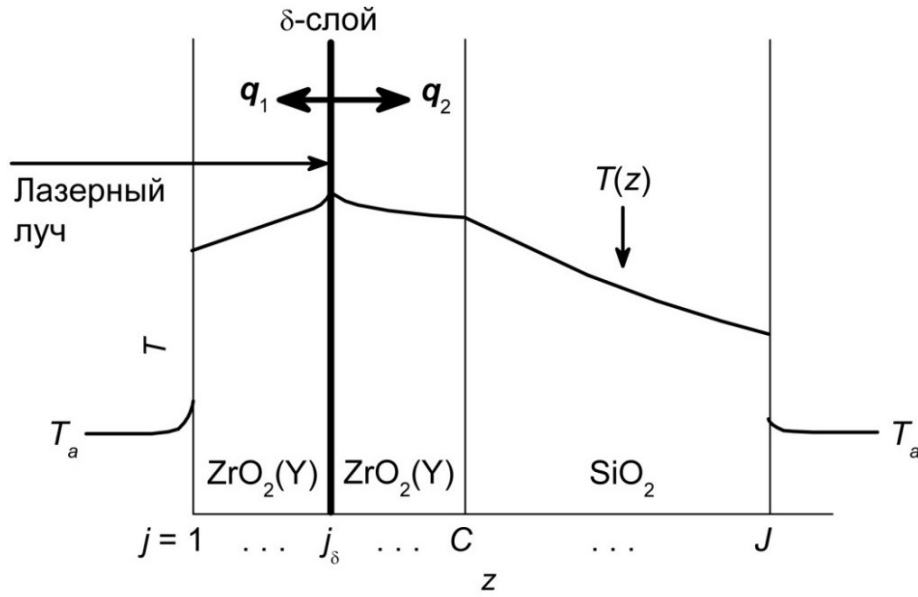


Рис. 30. Схематичный график температурного профиля в структуре  $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{SiO}_2$  при фотовозбуждении в некоторый момент времени  $t > 0$ . Индексы граничных участков слоёв образца:  $j = 1$  — поверхность плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ ,  $j_\delta$  — слой НЧ Au ( $\delta$ -слой),  $C$  — контакт  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  и  $\text{SiO}_2$ ,  $J$  — поверхность  $\text{SiO}_2$ . Стрелками показаны направления потоков тепла  $q_1$  и  $q_2$  от слоя НЧ Au.

Однородное уравнение теплопроводности в конечных разностях будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{U_j^{n+1} - U_j^n}{\Delta t} = \varsigma \frac{1}{\Delta z} \left( \frac{U_{j+1}^{n+1} - U_j^{n+1}}{\Delta z} - \frac{U_j^{n+1} - U_{j-1}^{n+1}}{\Delta z} \right) \quad (89)$$

или

$$\frac{\varsigma \Delta t}{\Delta z^2} U_{j-1}^{n+1} - \left( 1 + 2 \frac{\varsigma \Delta t}{\Delta z^2} \right) U_j^{n+1} + \frac{\varsigma \Delta t}{\Delta z^2} U_{j+1}^{n+1} = -U_j^n \quad (90)$$

Источник тепла учтём в граничных условиях. Далее представим граничные условия (34) в конечных разностях.

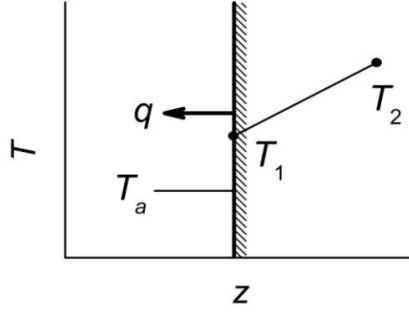


Рис. 31. Схема для формулировки граничных условий 4-го рода в конечных разностях.

Если градиент температуры вблизи поверхности тела принять таким, какой изображен на Рис. 31, то закон Ньютона-Рихмана для линейного отвода тепла с поверхности твердого тела в конечных разностях будет иметь вид:

$$-U_1^{n+1} + U_2^{n+1} = \frac{\alpha \Delta z}{\kappa} U_1^n \quad (91)$$

Условие выделения тепла  $q$  в координатной точке с индексом  $j_\delta$ :

$$-U_{j_\delta+1}^{n+1} + 2U_j^{n+1} - U_{j_\delta-1}^{n+1} = \frac{q \Delta z}{\kappa} \quad (92)$$

Граничное условие равенства потоков тепла на границе теплового контакта двух тел:

$$-\frac{\kappa_1}{\Delta z_1} U_{C-1}^{n+1} + \left( \frac{\kappa_1}{\Delta z_1} + \frac{\kappa_2}{\Delta z_2} \right) U_C^{n+1} - \frac{\kappa_2}{\Delta z_2} U_{C+1}^{n+1} = 0 \quad (93)$$

Равенство температур на границе обеспечивается выбором общей координатной точки с индексом  $C$ . В уравнении (93) учтена неоднородная координатная сетка с шагами  $\Delta z_1$  и  $\Delta z_2$  в слоях  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  и  $\text{SiO}_2$ .

В условиях конвективного движения воздуха вблизи поверхности твердого тела поток тепла может нелинейно зависеть от разности температур поверхности тела и окружающей среды. Поток тепла  $q_s$ , исходящий с поверхности тела, аппроксимируем квадратичным полиномом:

$$\bar{q}_s(U_s) = (\alpha |U_s| + \beta |U_s|^2) \text{sign}(U_s) \vec{n}, \quad (94)$$

$\beta [\text{Вт}/\text{м}^2 \text{К}^2]$  — квадратичный коэффициент теплоотдачи.

В (94) разложение выполнено по степеням модулей  $U_s$ , знак  $U_s$  учтён функцией  $\text{sign}(U_s)$ , чтобы сохранить верное направление вектора  $\mathbf{q}_s$ . Наличие квадратичного члена обусловлено усилением теплообмена из-за конвективного движения воздуха вблизи поверхности. С учётом (94) граничные условия для поверхностей  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  и  $\text{SiO}_2$  будут следующими:

$$\begin{aligned} -U_1^{n+1} + U_2^{n+1} &= \frac{\Delta z_1}{\kappa_1} (\alpha_1 |U_1^n| + \beta_1 |U_1^n|^2) \text{sign}(U_1^n) \\ -U_{j-1}^{n+1} + U_j^{n+1} &= -\frac{\Delta z_2}{\kappa_2} (\alpha_2 |U_j^n| + \beta_2 |U_j^n|^2) \text{sign}(U_j^n) \end{aligned} \quad (95)$$

СЛАУ для всей структуры в присутствии  $\delta$ -образного источника тепла примет вид:

$$\left\{ \begin{aligned} -U_1^{n+1} + U_2^{n+1} &= \frac{\Delta z_1}{\kappa_1} (\alpha_1 |U_1^n| + \beta_1 |U_1^n|^2) \text{sign}(U_1^n) \\ \gamma_1 U_{j-1}^{n+1} - (1 + 2\gamma_1) U_j^{n+1} + \gamma_1 U_{j+1}^{n+1} &= -U_j^n, \quad 2 \leq j \leq j_\delta - 1 \\ -U_{j_\delta-1}^{n+1} + 2U_{j_\delta}^{n+1} - U_{j_\delta+1}^{n+1} &= \frac{q_{ex} \Delta z_1}{\kappa_1} \\ \gamma_1 U_{j-1}^{n+1} - (1 + 2\gamma_1) U_j^{n+1} + \gamma_1 U_{j+1}^{n+1} &= -U_j^n, \quad j_\delta + 1 \leq j \leq C - 1 \\ -\frac{\kappa_1}{\Delta z_1} U_{C-1}^{n+1} + \left( \frac{\kappa_1}{\Delta z_1} + \frac{\kappa_2}{\Delta z_2} \right) U_C^{n+1} - \frac{\kappa_2}{\Delta z_2} U_{C+1}^{n+1} &= 0 \\ \gamma_2 U_{j-1}^{n+1} - (1 + 2\gamma_2) U_j^{n+1} + \gamma_2 U_{j+1}^{n+1} &= -U_j^n, \quad C + 1 \leq j \leq J - 1 \\ -U_{J-1}^{n+1} + U_J^{n+1} &= -\frac{\Delta z_2}{\kappa_2} (\alpha_2 |U_J^n| + \beta_2 |U_J^n|^2) \text{sign}(U_J^n) \end{aligned} \right. \quad (96)$$

а при его отсутствии:

$$\left\{ \begin{array}{l} -U_1^{n+1} + U_2^{n+1} = \frac{\Delta z_1}{\kappa_1} (\alpha_1 |U_1^n| + \beta_1 |U_1^n|^2) \text{sign}(U_1^n) \\ \gamma_1 U_{j-1}^{n+1} - (1 + 2\gamma_1) U_j^{n+1} + \gamma_1 U_{j+1}^{n+1} = -U_j^n, \quad 2 \leq j \leq C-1 \\ -\frac{\kappa_1}{\Delta z_1} U_{C-1}^{n+1} + \left( \frac{\kappa_1}{\Delta z_1} + \frac{\kappa_2}{\Delta z_2} \right) U_C^{n+1} - \frac{\kappa_2}{\Delta z_2} U_{C+1}^{n+1} = 0 \\ \gamma_2 U_{j-1}^{n+1} - (1 + 2\gamma_2) U_j^{n+1} + \gamma_2 U_{j+1}^{n+1} = -U_j^n, \quad C+1 \leq j \leq J-1 \\ -U_{J-1}^{n+1} + U_J^{n+1} = -\frac{\Delta z_2}{\kappa_2} (\alpha_2 |U_J^n| + \beta_2 |U_J^n|^2) \text{sign}(U_J^n) \end{array} \right. \quad (97)$$

В формулах (96)-(97) введены обозначения  $\gamma_1 = \frac{\varsigma_1 \Delta t}{\Delta z_1^2}$ ,  $\gamma_2 = \frac{\varsigma_2 \Delta t}{\Delta z_2^2}$ ,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  —

коэффициенты теплоотдачи с поверхностей  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  и  $\text{SiO}_2$ . Коэффициенты перед неизвестными значениями температур на следующем временном шаге образуют трехдиагональную матрицу, а величины в правых частях равенств — вектор-столбец, значениями которого являются известные константы и температуры, взятые с предыдущего временного слоя.

СЛАУ (96)-(97) с нелинейными граничными условиями решались методом прогонки. Программа для решения СЛАУ была написана на языке программирования C++ (консольное приложение): для расчётов, визуализации и сохранения данных были разработаны классы и набор функций, позволяющих выполнять «высокоуровневые» операции. Программа была апробирована на стационарном аналитическом решении задачи теплопроводности плоской неограниченной стенки, по обе стороны которой находятся жидкости с разными фиксированными температурами. Также результат расчёта стационарной температуры для исследуемых структур сравнивался со стационарным аналитическим расчётом температуры в  $\delta$ -слое (с решением, полученным в п. 3.7.2.). Результаты расчёта динамики разогрева  $\delta$ -слоя приведены на Рис. 32.

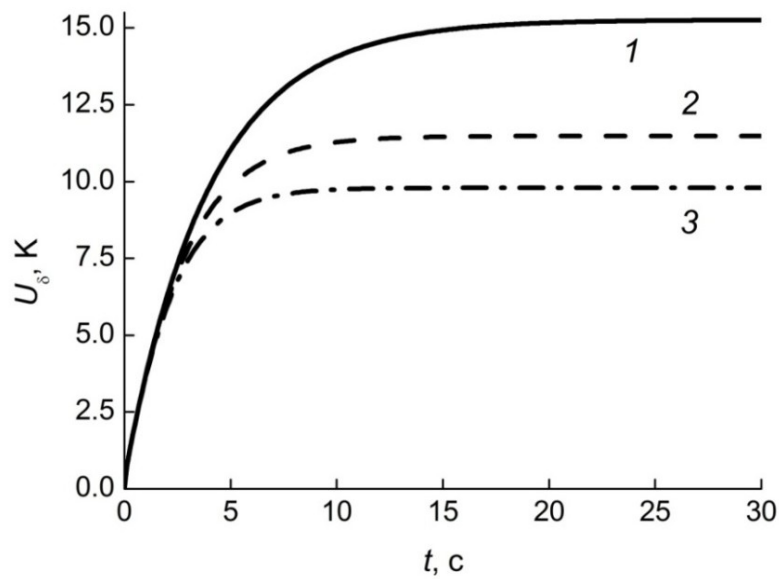


Рис. 32. Динамика разогрева  $\delta$ -слоя при интенсивности фотовозбуждения  $I_{ex} = 3 \text{ Вт/см}^2$ . 1 — линейные граничные условия ( $\beta = 0$ ), 2 —  $\beta = 3$ , 3 —  $\beta = 6$ .

Из Рис. 32 видно, что квадратичные граничные условия теплоотдачи с поверхности уменьшают время выхода в стационарное состояние и максимальную температуру  $\delta$ -слоя. Значение температуры  $\delta$ -слоя в насыщении для линейных граничных условий  $\approx 15,3 \text{ К}$  совпадает со значением, полученным по формулам (29), (36)-(38) для стационарного решения. Также сравнивались результаты расчёта динамики температуры в  $\delta$ -слое по аналитической модели (формула (73)) и численным методом при линейной теплоотдаче. Результат расчёта по аналитической модели совпадает с кривой 1, расхождение между аналитическим и численным расчётами составляет не больше  $\sim 0,03\%$ .

Рассчитаем установившуюся температуру в  $\delta$ -слое в зависимости от интенсивности фотовозбуждения  $U_{\delta \text{ st}}(I_{ex})$  для различных  $\beta$ . Результаты расчётов изображены на Рис. 33.

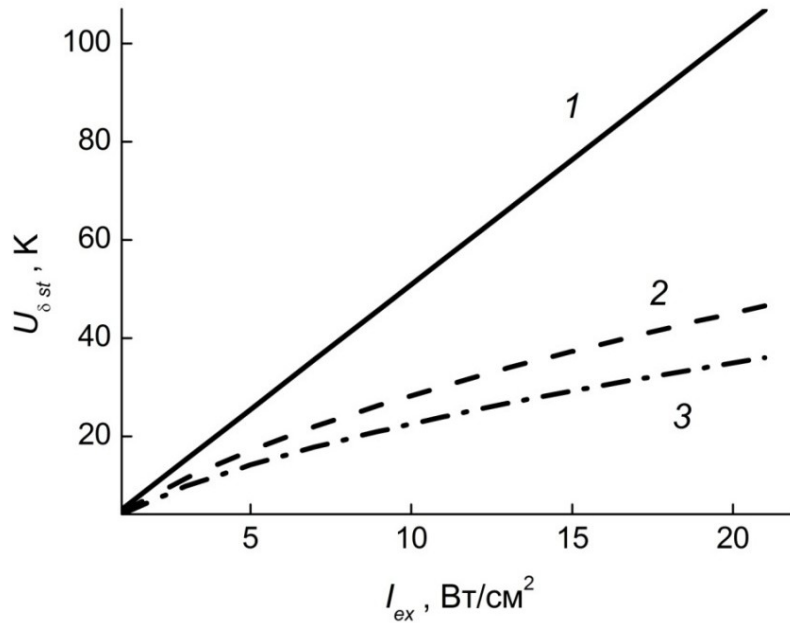


Рис. 33. Зависимости установившейся температуры слоя наночастиц от интенсивности постоянного фотовозбуждения: 1 —  $\beta = 0$ , 2 —  $\beta = 3$ , 3 —  $\beta = 6$ .

При  $\beta > 0$  значение стационарной температуры в  $\delta$ -слое уменьшается и зависимость  $U_{\delta st}(I_{ex})$  является сублинейной (Рис. 33). Это означает, что таким же образом изменится зависимость болометрического тока  $I(I_{ex})$  (аппроксимация Мотта) при добавлении коэффициента  $\beta > 0$  к граничным условиям.

Поскольку результаты численного моделирования исходных уравнений совпадают с результатами, полученными при помощи стационарного решения и при помощи модели кинетики разогрева и охлаждения, сделанные допущения при получении аналитической модели можно считать приемлемыми, а результаты моделирования — достоверными.

### 3.7.5. Результаты моделирования. Сравнение с экспериментом

На Рис. 34 представлены результаты моделирования болометрического тока в зависимости от интенсивности модулированного фотовозбуждения.



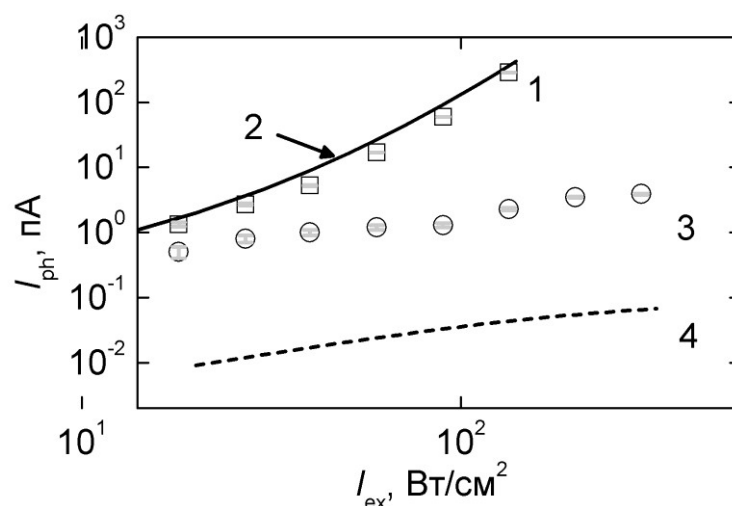


Рис. 34. Зависимости фототока от интенсивности модулированного фотовозбуждения: 1, 3 — результаты измерений фототока при 300 и 77 К; 2, 4 — результат расчёта болометрического тока при 300 К и 77 К.  $\lambda = 660$  нм,  $f = 13$  Гц.

На Рис. 35 представлены результаты расчёта кинетики ФП  $I_{ph}(f)$  при температурах 300 К (кривая 2) и 77 К (кривая 4).

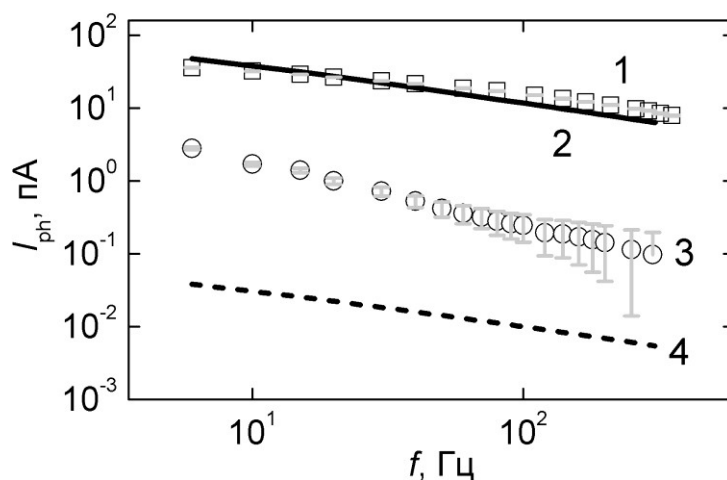


Рис. 35. Зависимости ФП плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au ( $d_{\text{Au}} = 2,0$  нм) от частоты модуляции  $f$ : 1, 3 — эксперимент (300 К); 2, 4 — расчёт при 300 К и 77 К.  $I_{\text{ex}} = 65$  Вт/см<sup>2</sup>,  $\lambda = 660$  нм. Молярная доля Y: 1 — 0,12; 3 — 0.

Аналитическая модель программировалась в пакете Mathematica. Температуры рассчитывались по формулам (85). Использовались аппроксимации Мотта и Эфроса-Шкловского температурной зависимости темновой проводимости для диапазонов температур 300-400 К и 77-130 К.

Коэффициент отдачи тепла  $\alpha$  подбирался для получения параллельности экспериментальных и расчётных кривых кинетики фотопроводимости. Постоянная добавка может быть связана с фотоэмиссией, которая не зависит от модуляции лазерного луча. С этим же коэффициентом теплоотдачи кривые фототока в зависимости от интенсивности фотовозбуждения при 300 К близки по абсолютному значению.

Наблюдается параллельность кривых 3 и 4 на Рис. 34. Расчетные и экспериментальные кривые зависимости от интенсивности фотовозбуждения при 77 К не обязательно должны быть параллельны, так как фотоэмиссионный и болометрический токи зависят от интенсивности фотовозбуждения. Важен факт того, что болометрический расчётный ток на два порядка меньше экспериментального.

Болометрический рассчитанный ток при температуре 77 К меньше экспериментального примерно на два порядка и не превышает порога 0,1 пА (кривые 4 на Рис. 34 и Рис. 35). Различия между экспериментальными и расчётными кривыми при температуре 77 К на Рис. 34 и Рис. 35 по абсолютному значению объясняются тем, что проводимость при 77 К нельзя объяснить болометрическим механизмом.

Отклонение от линейности экспериментальной кривой 1 на Рис. 35 на высоких частотах модуляции связано, по-видимому, с тем, что колебания температуры слоя НЧ, вызванные модулированным фотовозбуждением, не успевали выйти в насыщение. То же самое наблюдалось при моделировании: если время действия модулированного фотовозбуждения было мало, на низких частотах температура выходила в насыщение, но не выходила в насыщение на высоких частотах, значение детектируемой переменной компоненты тока оказывалось ниже.

В настоящей работе выдвигается и экспериментально обосновывается (в нижеследующей главе) гипотеза, что другим, альтернативным механизмом ФП в плёнках  $\text{ZrO}_2(\text{Y})\text{:НЧ-Au}$  является фотоэмиссия электронов из НЧ Au. Подчерк-

нём, что темп фотоэмиссии не зависит от частоты модуляции лазерного луча в исследованном диапазоне частот, поскольку фотоэмиссия является намного более быстрым процессом.

### 3.8. Выводы к Главе 3

1. В оптических спектрах пленок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  со слоем НЧ Au присутствует пик поглощения на длине волны 660 нм. В спектре ФЧ наблюдается пик проводимости на той же длине волны. Ширины пиков в спектре оптического пропускания и в спектре ФП совпадают. В образцах без НЧ Au ФП не наблюдалась. Таким образом, оптическое поглощение и ФП при фотовозбуждении при  $\lambda = 660$  нм связаны с ПР в слое НЧ.

2. На формирование ФП влияет дефектная  $\alpha$ -зона  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ . В образцах без  $\alpha$ -зоны ( $\text{ZrO}$  с НЧ Au) ФП на  $\sim 2$  порядка ниже, чем в образцах  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au. ФП обусловлена фотовозбуждением электронов из НЧ Au в  $\alpha$ -зону  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  и последующим туннелированием в соседнюю НЧ в электрическом поле.

3. При высоких температурах (300 K) проводимость носит прыжковый характер (закон Мотта) и главным образом зависит от температуры плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ . Кинетика ФП  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au зависит от скорости нагрева и охлаждения матрицы  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  при поглощении слоем НЧ Au модулированного оптического излучения (болометрический эффект).

4. При низких температурах (77 K) ФП обусловлена усиленной ПР внутренней фотоэмиссией электронов из НЧ Au в  $\alpha$ -зону в  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с последующим туннельным транспортом между НЧ Au.

5. ВАХ планарных образцов  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au при напряжениях  $V_b = 0 - 10$  В — линейные, что связано с низким значением электрического поля в промежутках между НЧ.

Заключения, касающиеся математического моделирования:

1. По результатам аналитического моделирования кинетики нагрева температуры  $\delta$ -слоя после каждого из циклов модуляции лазерного луча линейно за-

висят от интенсивности фотовозбуждения. Нелинейность экспериментальной зависимости ФП от интенсивности фотовозбуждения связана с нелинейными температурными зависимостями проводимости. Переменная составляющая температуры  $\delta$ -слоя обратно пропорциональна частоте модуляции в линейном приближении.

2. Расчёт установившейся температуры по стационарной и динамической аналитическим моделям совпадают с результатами численного моделирования точных исходных уравнений. Полученную аналитическую модель можно считать верной, а результаты — достоверными.

3. Нелинейные граничные условия уменьшают характерное время установления температуры в  $\delta$ -слое и модуль температуры  $\delta$ -слоя при фотовозбуждении. Зависимость стационарной температуры от интенсивности фотовозбуждения является сублинейной.

4. Результаты моделирования подтверждают предположение о болометрическом механизме фотопроводимости при 300 К — кинетика ФП определяется быстротой нагрева и охлаждения матрицы  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  при поглощении слоем НЧ Au модулированного излучения.

5. Для описания экспериментальных данных было достаточно линейных граничных условий для теплоотдачи с поверхности образцов. Это говорит о том, что роль конвекции воздуха в эксперименте была невелика.

6. Нелинейность измеренной кинетики ФП на высоких частотах связано, по-видимому, с тем, что колебания температуры слоя НЧ не успевали выйти в насыщение.

## Глава 4. Локальная поперечная фотопроводимость ультратонких плёнок $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ с наночастицами Au

Для подтверждения эффекта фотоэмиссии в исследованных структурах и выявления его роли в механизме ФП были предприняты измерения полевой зависимости ФП. В планарных образцах трудно создать необходимые значения напряжённости электрического поля вследствие ограничения напряжения между электродами 10 В (ограничения входного напряжения используемого синхронного детектора). Используя метод АСМ с проводящим зондом, можно создавать достаточно сильное электрическое поле в исследуемой диэлектрической плёнке на проводящей подложке при напряжении между зондом и подложкой  $< 10$  В (ввиду малой толщины исследуемых плёнок) и варьировать его в широких пределах (вплоть до  $10^7$  В/см при  $V_g = 4$  В и выше).

С целью выяснения деталей механизма ФП в нанокompозитных материалах на основе  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ , связанного с внутренней фотоэмиссией электронов из НЧ Au, методом контактной туннельной АСМ исследовалась локальная поперечная ФП плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au. Основные результаты, описанные в данной главе, опубликованы в [А3, А6].

### 4.1. Методика измерений

Для измерения поперечной ФП методом туннельной АСМ изготавливались ультратонкие плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  ( $\approx 12$  мол. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) толщиной  $\approx 4$  нм, сформированные на подложках из стекла с прозрачным проводящим слоем ИТО толщиной 40 нм методом послойного магнетронного осаждения структур  $\text{ZrO}_2(\text{Y})(2 \text{ нм})/\text{Au}(1 \text{ нм})/\text{ZrO}_2(\text{Y})(2 \text{ нм})$  с последующим отжигом в среде Ar в течение 1 часа при  $300^\circ\text{C}$ . Методики осаждения и отжига были аналогичны описанным выше в п. 2.1. Главы 2. В данных структурах, как и в описанных выше, плёнки Au коагулируют в сферические НЧ [96]. Кроме того, были сформированы плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  на стеклянных подложках с подслоем ИТО без НЧ Au в качестве

образцов для сравнения. Толщина плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  в этих образцах (4 нм) равнялась общей толщине  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  в нанокompозитных плёнках в образцах с НЧ Au.

Предварительная диагностика параметров массивов НЧ проводилась методом спектроскопии оптического пропускания. Спектры оптического пропускания ультратонких плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au, осаждённых на прозрачные подложки с подслоем ИТО, а также образцов для сравнения без НЧ Au, исследовались при 300 К при помощи спектрофотометра Varian® Cary™ 6000i. Методика была аналогичной описанной в п. 2.2. Главы 2. В спектре пропускания был обнаружен пик плазмонного поглощения с максимумом на длине волны  $\lambda \approx 660$  нм, связанный с коллективным ПР в плотном массиве НЧ Au. По теории Максвелла-Гарнетта были рассчитаны параметры массива НЧ. Среднее расстояние между НЧ в двумерных массивах было  $L = 3 - 4$  нм, параметр плотности массивов  $a = D/L = 0,3 - 0,5$ .

Измерения локальной поперечной ФП проводились при 300 К на АСМ Omicron UHV AFM/STM LF1 в контактном режиме (Рис. 36). Фотовозбуждение области контакта АСМ зонда к поверхности образца осуществлялось сфокусированным излучением полупроводникового лазерного диода мощностью  $\sim 1$  Вт на длине волны ПР  $\lambda \approx 660$  нм.

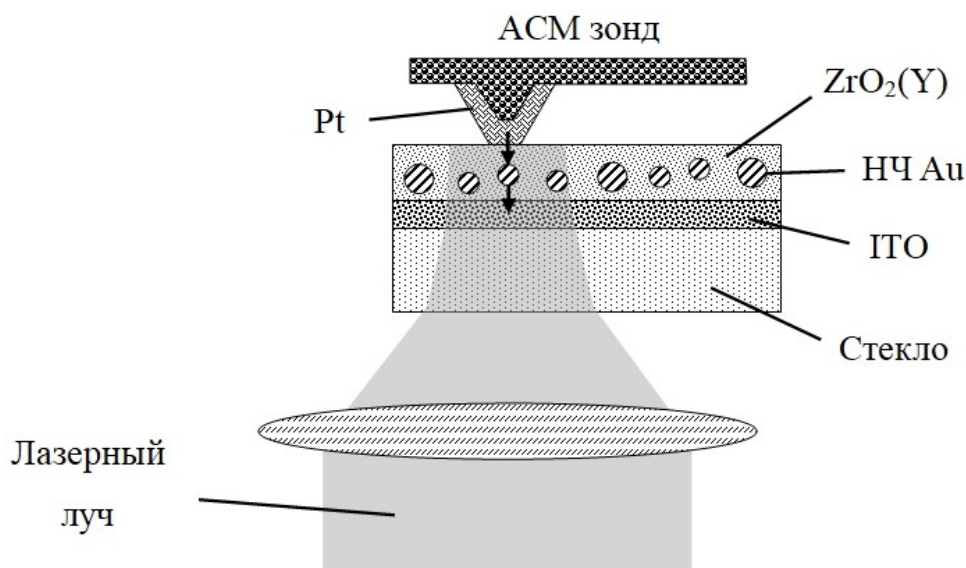


Рис. 36. Схема эксперимента по изучению локальной поперечной ФП плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с наночастицами Au методом туннельной АСМ.

Луч от лазерного диода проходил через ослабляющий светофильтр, фокусирующие линзы, модулятор и направлялся внутрь АСМ/СТМ камеры. Проходящий через зонд ток измерялся при помощи синхронного детектора. На Рис. 37 изображён общий вид экспериментальной установки.

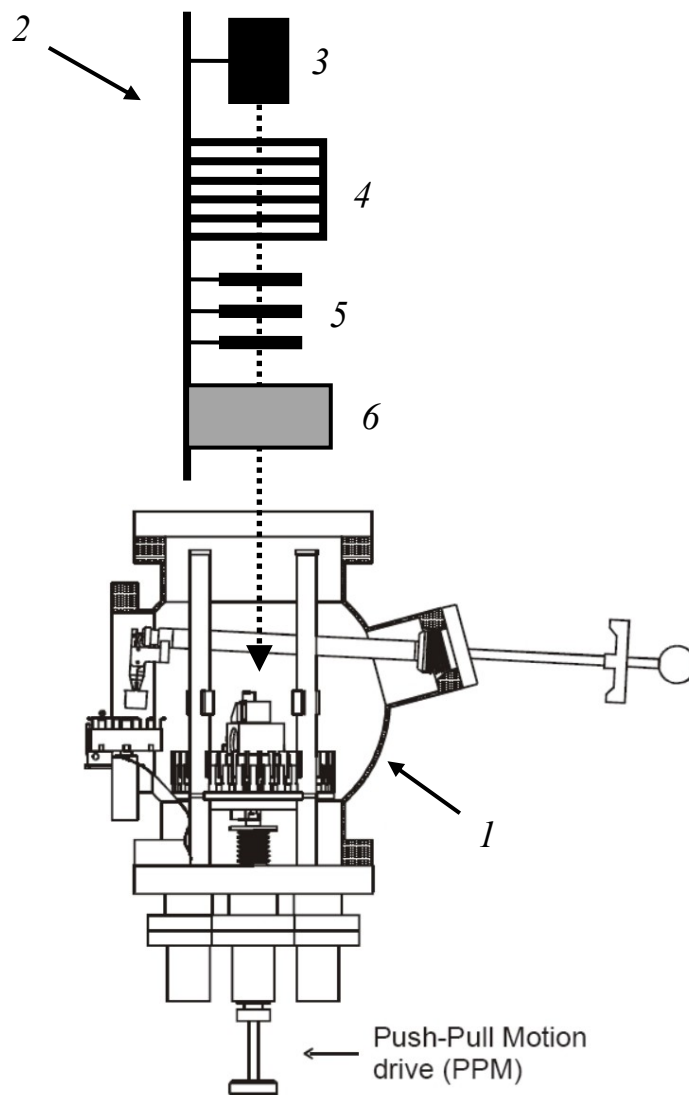


Рис. 37. Общая схема экспериментальной установки. 1 — АСМ/СТМ камера, 2 — оптическая скамья, 3 — лазерный диод, 4 — разъёмы для установки светофильтров, 5 — набор фокусирующих линз, 6 — модулятор.

Чтобы направить лазерный луч в область контакта зонда и образца, был изготовлен специальный держатель образца, в который была встроена поворотная  $90^\circ$  призма полного внутреннего отражения размером  $2 \times 2 \times 2$  мм. Призма поворачивала луч лазера (направленный параллельно плоскости образца) и направ-

ляла в область контакта АСМ зонда к поверхности плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})\text{:Hf-Au}$  (Рис. 38).

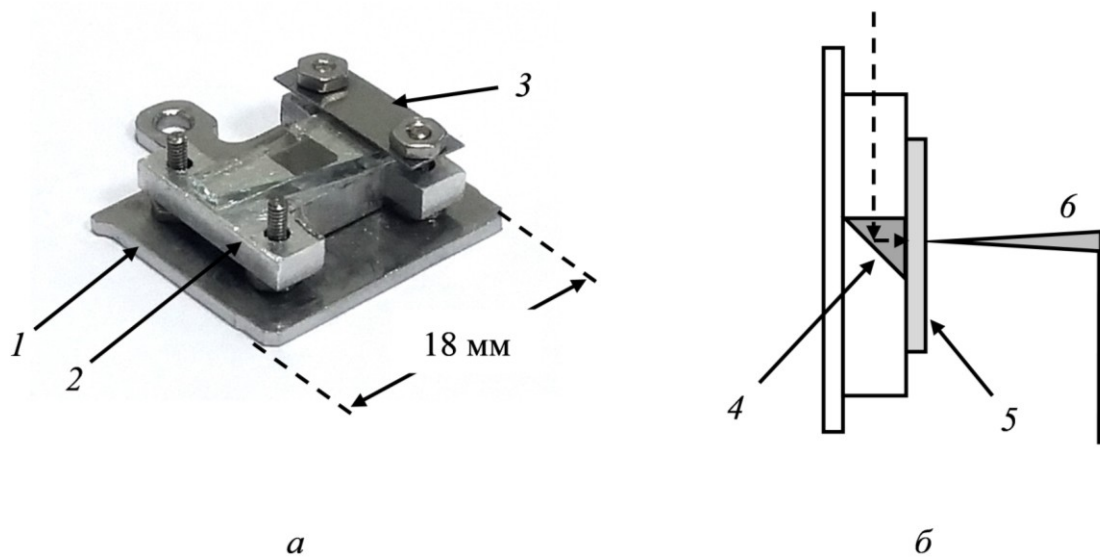


Рис. 38. Модифицированный держатель образцов: *а* — фотография образца в сборе, *б* — схема расположения держателя образцов, призмы, образца и зонда в разрезе, проходящем через призму и зонд. 1 — стандартный держатель образцов Omicron, 2 — держатель призмы, 3 — прижимная пластина, 4 — поворотная призма, 5 — исследуемый образец, 6 — зонд.

На стандартный держатель образцов на шпильки был посажен держатель, в центр которого вставлялась призма. На держатель призмы устанавливался исследуемый образец с НЧ Au и фиксировался металлическими полосками, которые удерживались гайками. Фотодиод оптической системы микроскопа закрывался синим светофильтром СЗС-11, чтобы предохранить его от засветки возбуждающим излучением с длиной волны 660 нм, но пропустить ИК излучение юстировочного лазера АСМ с длиной волны излучения 880 нм (Рис. 39).



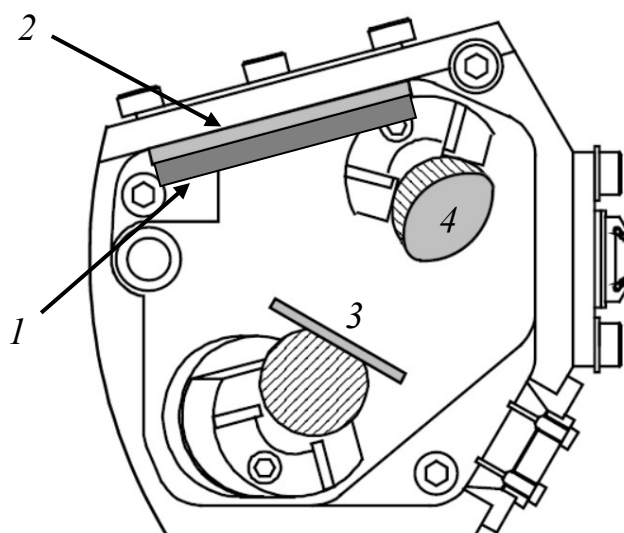


Рис. 39. Оптическая система позиционирования кантилевера. 1 — дополнительный светофильтр, 2 — четырёхсекционный фотодетектор, 3, 4 — зеркала.

Использовались АСМ зонды с Pt покрытием производства компании НТ-МДТ. В эксперименте измерялись ВАХ контакта АСМ зонда с поверхностью образца при фотовозбуждении и в темноте. Также исследовалась зависимость ВАХ от интенсивности фотовозбуждения, которая регулировалась при помощи набора нейтральных светофильтров.

## 4.2. Вольт-амперные характеристики

Была проведена серия измерений ВАХ методом АСМ в контактном режиме при различных уровнях фотовозбуждения на длине волны ПР. На Рис. 40 приведены типичная ВАХ контакта АСМ зонда с поверхностью плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au — темновая и при фотовозбуждении.

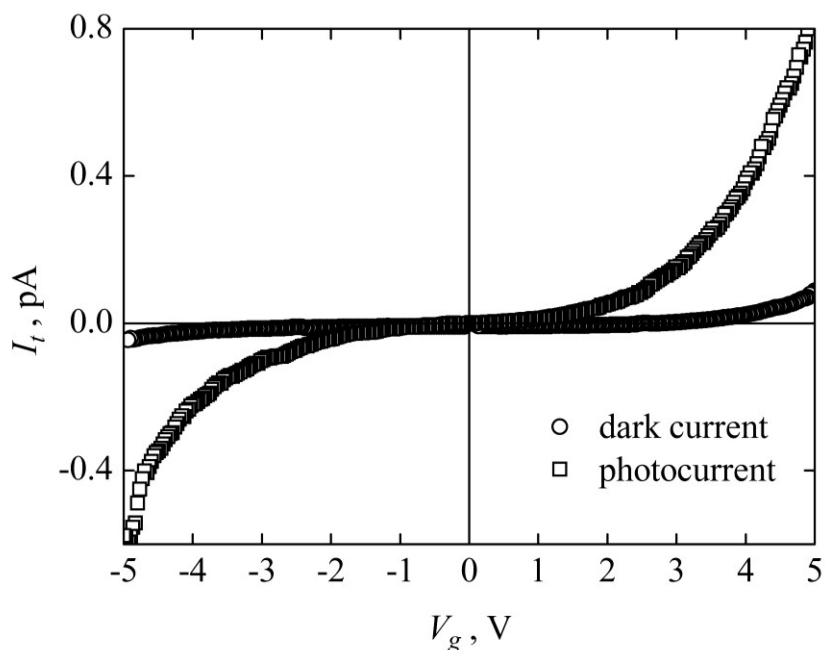


Рис. 40. ВАХ контакта АСМ зонда с поверхностью плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{ITO}$  с наночастицами Au (темновая и при фотовозбуждении).

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  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ , усиленной плазмонным резонансом в НЧ Au. На Рис. 41 приведены ВАХ контакта АСМ зонда с плёнкой  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au, измеренные при разных интенсивностях фотовозбуждения.

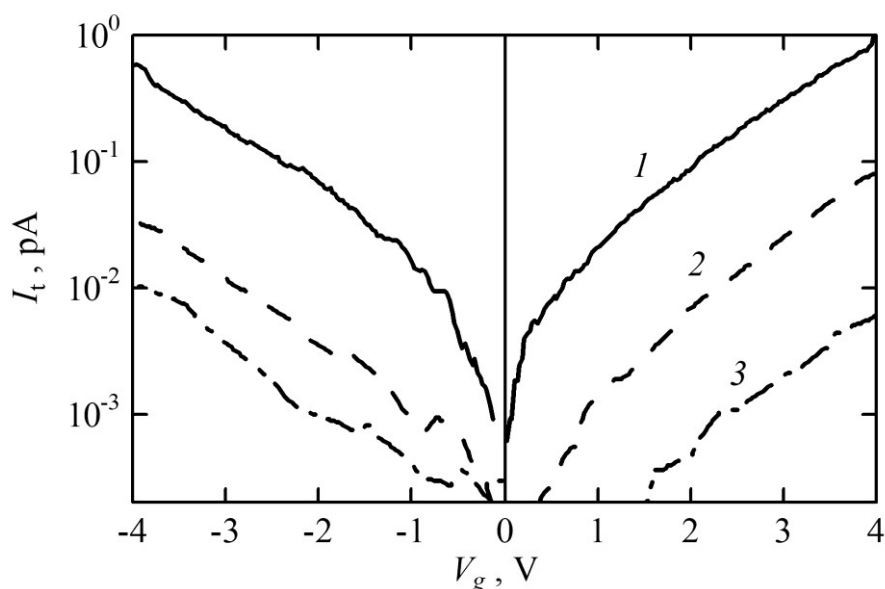


Рис. 41. ВАХ контакта АСМ зонда с поверхностью плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{ITO}$  с наночастицами Au при различной мощности фотовозбуждения: 1 — 65,1 мВт, 2 — 5,9 мВт, 3 — 1,8 мВт.

Из Рис. 41 видно, что при  $V_g = 1 - 4$  В зависимость фототока от интенсивности фотовозбуждения близка к линейной. В указанном диапазоне  $V_g$  зависимость  $I_t(V_g)$  имеет экспоненциальный характер:  $I_t \sim \exp(aV_g)$ , где  $a$  — константа. Экспоненциальная ВАХ характерна для прыжковой проводимости [95] и указывает, что ФП в области  $V_g = 1 - 4$  В (соответствующий диапазон значений  $F \sim V_g/d$  для  $d = 4$  нм составляет  $\sim 2,5 \cdot 10^6 - 10^7$  В/см) обусловлена фотовозбуждением электронов с уровня Ферми в НЧ Au в  $\alpha$ -зону в  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ . Данный механизм реализуется при планарной ФП в аналогичных структурах [51].

Максимальное значение  $F$  между электродами при исследовании планарной ФП в [51] составляло  $\sim 10^5$  В/см. Данной напряжённости поля недостаточно для непосредственного туннелирования электронов в зону проводимости  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с участием фотонов. Напомним, в планарных структурах наблюдалась линейная зависимость фототока от напряжения между электродами. В структурах, исследованных в настоящей работе, толщина слоя  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  была значительно меньше, чем минимальное значение расстояния между электродами в планар-

ных структурах ( $\sim 1 \text{ мкм}$ ), что позволило достичь значений  $F$ , при которых проявляется эффект полевой эмиссии электронов из НЧ Au.

### 4.3. Модельная зонная диаграмма

При подаче высоких напряжений  $V_g$  на АСМ зонд барьеры  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  должны искажаться и утоньшаться, что должно привести к росту фотоэмиссионного тока из НЧ Au. Кроме этого должно увеличиваться электрическое поле на границе ИТО/ $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  и должна возникать область в ИТО вблизи  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с повышенной концентрацией электронов. Со стороны ИТО будет формироваться провал на профиле потенциала; высота барьера со стороны ИТО уменьшится, что увеличит вероятность туннелирования электронов из ИТО. Концентрацию электронов и профиль потенциала можно рассчитать, если численно решить уравнение Пуассона методом стрельбы. Необходимые для расчёта диаграммы параметры приведены в Табл. 5.

Табл. 5. Параметры материалов, необходимые для расчёта зонной диаграммы.

| Материал                 | $\chi$ , эВ | $\Phi$ , эВ | $E_F - E_C$ , эВ | $\varepsilon$ | $m_{\text{eff}}/m$ |
|--------------------------|-------------|-------------|------------------|---------------|--------------------|
| Pt                       | —           | 5,3         | —                | —             | 1                  |
| ИТО                      | —           | 4,5 [97]    | 0,36             | 3,5 [98]      | 0,6                |
| Au                       | —           | 4,76        | —                | —             | 1                  |
| $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ | 2,26        | —           | —                | 25            | 0,6                |

Для определения толщины слоя ИТО, нанесённого на стеклянные подложки, использовался метод ПЭМ на поперечных срезах. Толщина слоя ИТО составила 40 нм. Концентрация электронов в слое ИТО определялась путём измерения эффекта Холла и составила  $n' = 4,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Измерения проводились при постоянном токе при температуре 300 К.

Концентрация электронов связана с эффективной плотностью состояний в зоне проводимости ИТО и положением уровня Ферми относительно дна зоны

проводимости, которое может быть вычислено через интеграл Ферми-Дирака с индексом 1/2 [99]:

$$n = N_C F_{1/2}(\eta) \quad (98)$$

где  $\eta$  – приведённый уровень Ферми

$$\eta = \frac{E_F - E_C}{k_B T} \quad (99)$$

Эффективная плотность состояний и интеграл Ферми-Дирака с индексом 1/2 задаются следующими выражениями [99]:

$$N_C = 2 \left( \frac{2\pi m_{eff} k_B T}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2} \quad (100)$$

$$F_{1/2}(\eta) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}}{\exp(\varepsilon - \eta) + 1} d\varepsilon$$

Таким образом, решив уравнение

$$N_C F_{1/2}(\eta) - n' = 0 \quad (101)$$

можно найти положение уровня Ферми в ИТО.

Случай  $5 < \eta < \infty$  соответствует сильному вырождению полупроводника. Воспользуемся приближениями интеграла Ферми-Дирака [99]

$$F_{1/2}(\eta) \approx \frac{4}{3\sqrt{\pi}} \eta^{3/2} \quad (102)$$

и концентрации электронов

$$n_0 \approx \frac{4N_C}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{E_F - E_C}{k_B T} \right)^{3/2} \quad (103)$$

Было найдено значение  $\eta = 14,2$  и из него  $E_F - E_C = 0,36$  эВ (при 300 К).

Кроме этого, будем считать, что электрическое поле, вызванное приложенным напряжением  $V_g$ , достаточно высокое, поэтому наклон зон слоёв  $ZrO_2(Y)$ , вызванный внешним электрическим полем, одинаковый. Искривлением зон, связанным с контактной разностью потенциалов Pt, Au, ИТО, можно пренебречь.

На Рис. 42 схематически показаны значения энергетических параметров материалов, составляющих исследуемую структуру Pt/ZrO<sub>2</sub>(Y):НЧ-Au/ITO: работы выхода для металлов (Au, Pt), а также для ITO; сродство к электрону для ZrO<sub>2</sub>(Y); зазор между уровнем Ферми и дном зоны проводимости для ITO.

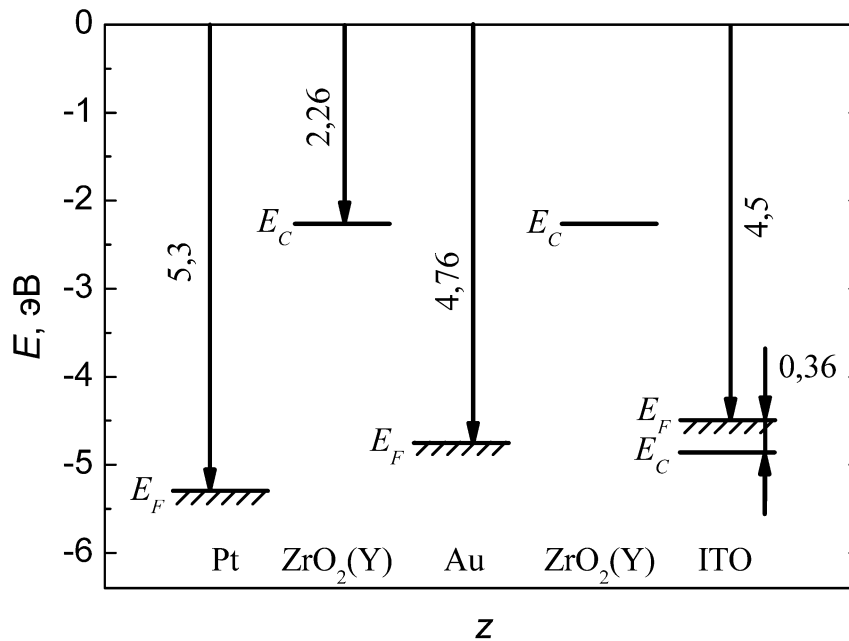


Рис. 42. Зонная диаграмма в отсутствие контакта между материалами. Уровень вакуума соответствует энергии  $E = 0$ .

В случае, когда материалы контактируют и приложено электрическое напряжение внешним источником, область слоя ITO вблизи контакта с ZrO<sub>2</sub>(Y) обогащается электронами, и происходит изгиб зоны, связанный с наличием внешнего электрического поля. Плотность uncompensated charge в этой области равна

$$\rho_{ch}(z) = -e(n(e\phi(z)) - n_0) \quad (104)$$

Первый член представляет собой концентрацию электронов проводимости с учётом электрического потенциала  $\phi$  (который вызван внешним напряжением  $V_g$ ), второй – положительный заряд полностью ионизованных доноров. Концентрация электронов при наличии электрического потенциала равна:

$$n(e\varphi) \approx \frac{4N_C}{3\sqrt{\pi}} \left( \frac{E_F - (E_C - e\varphi)}{k_B T} \right)^{3/2} \quad (105)$$

Для расчёта профиля электрического потенциала необходимо решить уравнение Пуассона:

$$-\frac{d^2\varphi}{dz^2} = \frac{\rho_{ch}(z)}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (106)$$

В конечных разностях уравнение (106) примет вид:

$$-\frac{\varphi_{i+1} - 2\varphi_i + \varphi_{i-1}}{h^2} = \frac{\rho_{ch\ i}}{\varepsilon_1\varepsilon_0} \quad (107)$$

или

$$\varphi_{i+1} = 2\varphi_i - \varphi_{i-1} - \frac{h^2}{\varepsilon_1\varepsilon_0} \rho_{ch\ i} \quad (108)$$

Между слоями  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  и ИТО электрические поля соотносятся как

$$\varepsilon_1 F_1 = \varepsilon_2 F_2, \quad F_1 = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} F_2 \quad (109)$$

где  $F_2$  – электрическое поле в диэлектрике  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ ,  $F_1$  – электрическое поле в слое ИТО на границе  $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{ИТО}$ .

Значение  $\varphi_1$  высчитывается из  $\varphi_0$  через электрическое поле  $F_1$ :

$$\varphi_1 = \varphi_0 - hF_1 \quad (110)$$

При расчёте профиля зонной диаграммы в слое ИТО для решения уравнения Пуассона с нелинейной правой частью использовался метод стрельбы. Задавалось электрическое поле на диэлектриках  $F_2$ , потенциал  $\varphi_0$  являлся прицельным параметром, при верно подобранном значении которого должно выполняться граничное условие:

$$\varphi(z \rightarrow \infty) \rightarrow 0 \quad (111)$$

Суммарное напряжение на структуре равно

$$V_g = 2F_2 d + \varphi_0 \quad (112)$$

где  $d$  — толщина диэлектрика.

На Рис. 43 изображена расчётная зонная диаграмма контакта АСМ зонда к поверхности образца при  $F_2 = 1,4 \text{ В/2 нм}$ . При расчёте учитывался эффект обогащения слоя ИТО вблизи границы раздела  $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{ИТО}$ . Суммарное падение напряжения на всех слоях для данного  $F_2$  составило  $V_g = 4,1 \text{ В}$ .

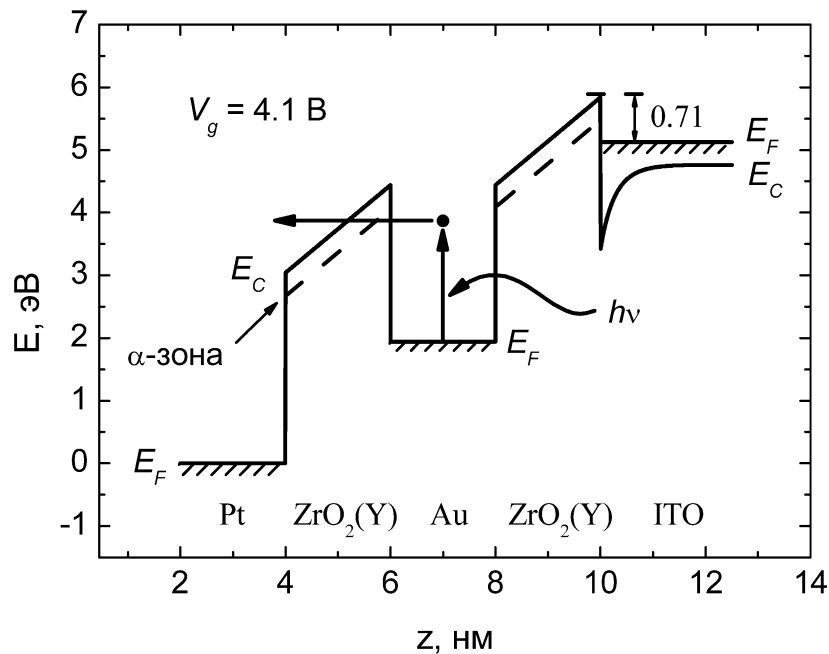


Рис. 43. Результат расчёта зонной диаграммы.  $F_2 = 1,4 \text{ В/2 нм}$ ,  $V_g = 4,1 \text{ В}$ .

При увеличении напряжения на структуре 1) утоньшаются барьеры диэлектрика  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  вследствие искажения электрическим полем и 2) увеличивается электрическое поле в слое ИТО вблизи границы с  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ . Увеличение напряженности электрического поля на границе ИТО/ $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  приводит к еще большему изгибу зон и образованию еще более глубокой «ямы» для электронов вблизи границы. Но поскольку разрыв зон между материалами не изменяется, барьер для электронов в слое ИТО уменьшается. При  $F_2 = 1,4 \text{ В/2 нм}$  высота барьера на границе ИТО/ $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  составила 0,71 эВ.

Заметим, что энергия фотона  $h\nu$  для  $\lambda = 660 \text{ нм}$  составляет  $\approx 1,9 \text{ эВ}$ , что недостаточно для непосредственной внутренней фотоэмиссии электронов с уровня Ферми в НЧ Au в зону проводимости  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ , поскольку высота потенциального барьера на границе Au/ $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  между уровнем Ферми в Au и дном зоны прово-



димости в  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  составляет  $\approx 2,5$  эВ [90]. Тем не менее, в достаточно сильном электрическом поле между АСМ зондом и подслоем ИТО возможна фотоэмиссия электрона с уровня Ферми в НЧ Au, связанная с туннелированием через треугольный потенциальный барьер на границе Au НЧ и окружающей матрицей  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ , как показано схематически на Рис. 43.

#### 4.4. Аппроксимация Фаулера

Туннелирование через треугольный потенциальный барьер означает, что транспорт носителей происходит в сильном электрическом поле в режиме автоэмиссии, когда электроны вырываются из металла за счёт сильного внешнего электрического поля. На Рис. 44 представлен участок ВАХ контакта АСМ зонда с поверхностью плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с НЧ Au, измеренной в условиях фотовозбуждения, в координатах Фаулера  $\ln[I_t/(V_g)^2] - 1/V_g$ .

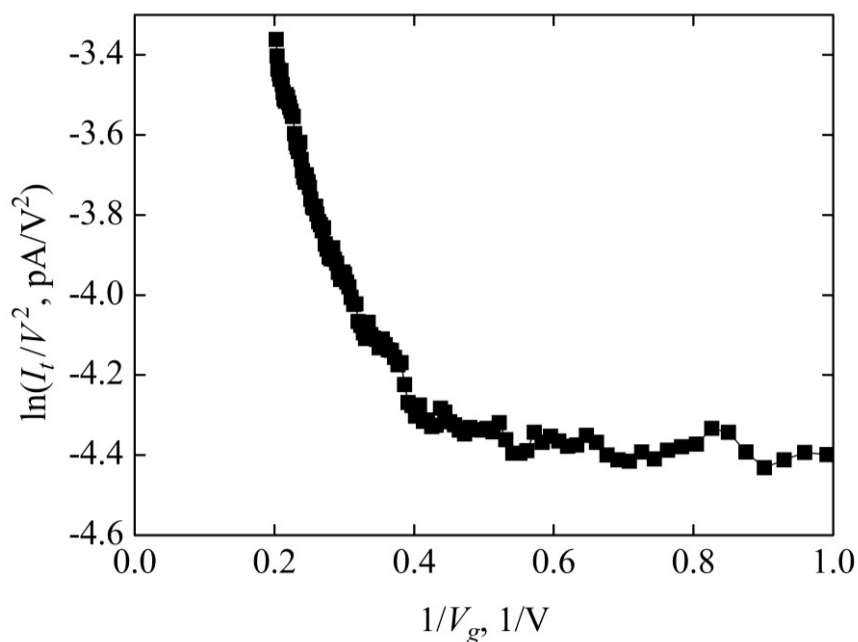


Рис. 44. Участок ВАХ контакта АСМ зонда с поверхностью плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})/\text{ITO}$  с наночастицами Au, измеренной в условиях фотовозбуждения, в координатах Фаулера.

Как видно из Рис. 44, участок ВАХ в области напряжений  $V_g = 4 - 5$  В спрямляется в указанных координатах, что указывает на туннелирование через треугольный потенциальный барьер (в режиме автоэлектронной эмиссии). Значение высоты потенциального барьера для туннелирования  $\phi$ , полученное аппроксимацией прямого участка ВАХ на Рис. 44 формулой Фаулера:

$$I = AF^2 \exp \left[ -\frac{4\sqrt{2m_{eff}}\phi^{3/2}}{3\pi eF} \right] \quad (113)$$

где  $A$  — константа,  $F = V_g/d$  — напряжённость электрического поля между АСМ зондом и подслоем ИТО,  $d$  — толщина плёнки  $ZrO_2(Y)$ ,  $e$  — заряд электрона,  $m_{eff} \approx 0,6m_0$  — эффективная масса электрона в  $ZrO_2(Y)$  [94],  $m_0$  — масса свободного электрона, составляет  $\approx 0,5$  эВ. В совокупности с энергией фотона  $h\nu \approx 1,9$  эВ данное значение близко к высоте потенциального барьера на границе  $Au/ZrO_2(Y)$  ( $\approx 2,5$  эВ) (Рис. 43). Это подтверждает сделанное предположение, что наблюдаемое увеличение  $I_t$  в условиях фотовозбуждения в области  $V_g = 4 - 5$  В обусловлено автоэмиссией электронов с уровня Ферми в НЧ Au в зону проводимости  $ZrO_2(Y)$  с участием фотонов в условиях ПР.

#### 4.5. Выводы к Главе 4

1. ВАХ в области низких напряжений  $V_g = 1 - 4$  В (электрические поля  $\sim 2,5 \cdot 10^6 - 10^7$  В/см) имеет экспоненциальный вид (прыжковая проводимость). Фототок обусловлен фотовозбуждением электронов с уровня Ферми в НЧ Au в  $\alpha$ -зону в  $ZrO_2(Y)$  и последующим туннелированием в зонд. Механизм прыжковой проводимости наблюдался ранее при исследовании ФП в планарных структурах при 300 К.

2. При высокой напряжённости электрического поля ( $\sim 10^7$  В/см и больше) ВАХ (область напряжений  $V_g = 4 - 5$  В) проводимость происходит в режиме автоэлектронной эмиссии (закон Фаулера). Рост фототока в условиях ПР при фотовозбуждении в области  $V_g = 4 - 5$  В обусловлен фотовозбуждением электронов

с уровня Ферми в НЧ Au и последующим туннелированием в зонд через треугольный потенциальный барьер  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ .

## Заключение

- Разработана технология получения тонких плёнок (4-40 нм) на основе  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ ,  $\text{ZrO}_2$  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 встречно-штыревые структуры (на основе диэлектрических плёнок толщиной 40 нм с массивами наночастиц на кварцевой подложке), тонкие плёнки  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  толщиной  $\sim 4$  нм со встроенными массивами наночастиц Au на проводящих прозрачных подложках для исследования поперечной фотопроводимости методом комбинированной АСМ/СТМ.

- Установлено, что фотопроводимость плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  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 ( $T \sim 77$  К) доминирует компонента, связанная с плазмон-индуцированным фотовозбуждением электронов с уровня Ферми наночастиц Au в вакансионную  $\alpha$ -зону барьеров  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  и транспортом электронов по  $\alpha$ -зоне между ближайшими наночастицами Au. В области высоких температур ( $T \sim 300$  К) преобладает болометрический механизм вследствие нагрева  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  между наночастицами Au, разогретыми при плазмонном оптическом 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 моделиро-

вание болометрической проводимости образцов на основе  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с наночастицами Au.

- Исследования локальной поперечной фотопроводимости при помощи комбинированной АСМ/СТМ показали, что поперечная фотопроводимость подчиняется закону Фаулера при напряженности электрического поля в  $\text{ZrO}_2(\text{Y}) \sim 10^7$  В/см и выше и обусловлена оптическим возбуждением электронов в наночастицах Au с последующим туннелированием через потенциальный барьер на границе материалов Au/ $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  (полевая эмиссия).

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

## Список использованных источников

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. Puentes. 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 TiO<sub>2</sub> 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 situ embedding 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. C. Binns. Nanoclusters deposited on surfaces. Surf. Sci. R, 44, 1, p. 1-49 (2001).
18. А.В. Смирнов, А.Л. Иванов, В.Д. Кочаков и др. Плазмонный резонанс в наноструктурах серебро–никель. Вестник Чувашского университета, Физика, № 3, с. 15-18 (2010).
19. Я.А. Стельмах, Л.А. Крушинская, Е.И. Оранская. Формирование нанокompозитов  $Al_2O_3$ —Co способом электронно-лучевого испарения в вакууме. СЭМ, электронно-лучевые процессы, № 3 (116), с. 26-30 (2014).
20. J. Shen, Zh. Gai, J. Kirschner. Growth and magnetism of metallic thin films and multilayers by pulsed-laser deposition. Surf. Sci. R, 52, 5-6, pp.163-218 (2004).
21. Н.В. Лянгузов, В.Е. Кайдашев, В.Б. Широков и др. Магнетронное и импульсное лазерное напыление наночастиц и несплошных пленок Ag и Au и исследование их оптических свойств. ЖТФ, т. 82, в. 10, с. 90-95 (2012).
22. Л.И. Богуславский. Методы получения наночастиц и их размерночувствительные физические параметры. Вестник МИТХТ, т. 5, № 5, с. 3-12 (2010).

23. А.М. Орлов, И.О. Явтушенко, Д.С. Боднарский и др. Получение металлических наночастиц из водных растворов в плазме искрового разряда. ЖТФ, т. 83, в. 9, с. 24-30 (2013).
24. Д.А. Антонов, Д.О. Филатов, А.В. Зенкевич и др. Исследование электронных свойств нанокластеров Au в SiO<sub>2</sub> методом комбинированной сканирующей туннельной / атомно-силовой микроскопии. Известия Академии наук: Серия физическая, т. 71, № 1, с. 61-63 (2007).
25. W. Guan et al. Nonvolatile resistive switching memory utilizing gold nanocrystals embedded in zirconium oxide. Appl. Phys. Lett., v. 91, № 6, p. 062111 1–3. (2007).
26. S.H. Cho, S. Lee, D.Y. Kub et al. Growth behavior and optical properties of metal-nanoparticle dispersed dielectric thin films formed by alternating sputtering. Thin Solid Films, 447 – 448, 1, p. 68-73 (2004).
27. С.В. Тихов, О.Н. Горшков, Д.А. Павлов и др. ПЖТФ, т. 40(9), 9 (2014).
28. O. Gorshkov, I. Antonov, D. Filatov et al. Adv. Mater. Sci. Eng., 1759469 (2017).
29. W.Z. Ostwald. Über die vermeintliche Isomerie des rotten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper. Zeitschr. Phys. Chem., 34, 495 (1900); 37, 385 (1901).
30. C.Z. Wagner. Theorie der Alterung Von Niederschlagen durch Umlösen (Ostwald–Reifung). Zeitschr. Electrochem, 65, 581 (1961).
31. W. Thomson (Lord Kelvin). On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. Philosophical Magazine, 43, 448 (1871).
32. J.W. Gibbs. On the equilibrium of heterogeneous substances. Transactions of Connecticut Academy, 3, 108 (1876).
33. И.М. Лифшиц, В.В. Слёзов. О кинетике диффузионного распада пересыщенных твердых растворов. ЖЭТФ, 35, 479 (1958).



34. 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).
35. Р.А. Ганеев и др. Нелинейный оптический отклик наночастиц серебра и меди в ближнем ультрафиолетовом спектральном диапазоне. *ФТТ*, т. 46, № 2, с. 341–346 (2004).
36. Y. Saito et al. Optical properties of YSZ implanted with Ag ions. *Nucl. Instr. Meth. B.*, v. 206, № 3, p. 272–276 (2003).
37. P.D. Townsend. Optical effects of ion implantation. *Rep. Prog. Phys.*, 50, 5, p. 501-558 (1987).
38. K. Fukami et al. Gold nanoparticles ion implanted in glass with enhanced nonlinear optical properties. *J. Appl. Phys.*, v.75, № 6, p. 3075–3080 (1994).
39. N. Kitazawa et al. Precipitation of silver particles in glasses by ion irradiation. *Jpn. J. Appl. Phys.*, v. 33(2), № 9A, p. 1245–1247 (1994).
40. А.Л. Степанов. Ионный синтез наночастиц меди в сапфире и их модификация мощными импульсами эксимерного лазера (Обзор). *ЖТФ*, т. 75, № 3, с. 1–14 (2005).
41. A.L. Stepanov, I.B. Khaibullin. Fabrication of metal nanoparticles in sapphire by low-energy ion implantation. *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 9, 109 (2005).
42. О.Н. Горшков, Д.А. Павлов, В.Н. Трушин и др. Особенности формирования нанокристаллов золота в стабилизированном диоксиде циркония методом ионной имплантации. *ПЖТФ*, № 4, с. 60 (2012).
43. А.С. Осташев и др. Роль ионизационных процессов в формировании металлических наноразмерных включений при облучении  $ZrO_2(Y)$  легкими ионами. *Известия РАН, серия физическая*, т. 66, № 9, с. 1374–1376 (2002).
44. M. Nastasi, J.W. Mayer, J.K. Hirvonen. *Ion-solid interaction: fundamentals and applications*. Cambridge University Press (1996).

45. О.Н. Горшков и др. Особенности формирования нанокристаллов Au в стабилизированном диоксиде циркония методом ионной имплантации. ПЖТФ, т. 38, № 4, с. 60–65 (2012).
46. S. Liu, M. D. Regulacio, S. Y. Tee et al. Preparation, Functionality, and Application of Metal Oxide-coated Noble Metal Nanoparticles. Chem. Rec., 00, 00–00 (2016).
47. P. Yang, J. Zheng, Y. Xu et al. Colloidal Synthesis and Applications of Plasmonic Metal Nanoparticles. Adv. Mater (2016).
- 48 T.M. Lopez, D. Avnir, M.A. Aegerter. Emerging Fields in Sol-Gel Science and Technology. Springer (2003).
49. W. Shen et al. The photoinduced formation of gold nanoparticles in a mesoporous titania gel monolith. Nanotechnology, v. 20, № 10, p. 105605 1–8 (2009).
50. H. Yanagi et al. Nanofabrication of Gold Particles in Glass Films by AFM-Assisted Local Reduction. Langmuir, v. 15, № 21, p. 4773–4776 (1999).
51. C.-H. Huang, H.-Y. Lin, B.-C. Lau et al. Opt. Express, v. 18, № 26, p. 27891 (2010).
52. Y. Tan, K. Wong, K. Ming Ng. Facile synthesis of porous carbon spheres embedded with metal nanoparticles and their applications as supercapacitor electrodes. RSC Advances (2016).
53. J.C. Maxwell Garnett. Colors in metal glasses and in metallic films. Phil. Trans. R. Soc. London. A., v. 203, p. 385–420 (1904).
54. Г.А. Лорентц. Теория электронов и её применение к явлениям света и теплового излучения. Пер. с англ. М.В. Савостьяновой под ред. Т.П. Кравца. Изд-во Тех.–теор. Лит. М.: 1953. – 472 с.
55. К.С. Шифрин. Рассеяние света в мутной среде. М.–Л.: Гос. изд-во технико–теоретической литературы, 1951. – 289 с.
56. A. Meldrum et al. Structure and properties of nanoparticles formed by ion implantation. Topics Appl. Physics, v. 116, p. 255–285 (2010).

57. K. Fukami et al. Gold nanoparticles ion implanted in glass with enhanced nonlinear optical properties. *J. Appl. Phys.*, v. 75, № 6, p. 3075–3080 (1994).
58. Y.H. Wang et al. Nonlinear optical properties of Cu nanocluster composite fabricated by 180 keV ion implantation. *Physica B.*, v. 404, p. 4295–4298 (2009).
59. R. Gans. Über die Form ultramikroskopischen Silberteilchen. *Ann. Physic. b.* 47, s. 270 (1915).
60. S. Zhu et al. Localized surface plasmon resonance–based hybrid Au–Ag nanoparticles for detection of *Staphylococcus aureus* enterotoxin B. *Opt. Mat.*, v. 31, № 18, p. 1608–1613 (2009).
61. S. Zhu et al. Fabrication and characterization of rhombic silver nanoparticles for biosensing. *Opt. Mat.*, v. 31, № 9, p. 769–774 (2009).
62. U. Kreibig, M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Berlin: Springer, 535 p. (1995).
63. A. Mayoral et al. Polyhedral shaped gold nanoparticles with outstanding near–infrared light absorption. *Appl. Phys. A.*, v. 97, № 1, p. 11–18 (2009).
64. G. Baffou et al. Nanoscale Control of Optical Heating in Complex Plasmonic Systems. *Nano Lett.*, v. 4, № 2, p. 709–716 (2010).
65. Nanoengineered Devices Based On Electro-Optical Modulation Of The Electrical And Optical Properties Of Plasmonic Nanoparticles. Babak Nikoobakht, Potomac, MD (US). United States. Patent Application Publication. Pub. No.: US 2011/0116168 A1. Pub. Date: May 19, 2011.
66. G. Xu et al. Wavelength multiplexing and tuning in nano–Ag/dielectric multilayers. *Appl. Phys. A.*, v. 94, № 6, p. 525–530 (2009).
67. А.И. Ряснянский и др. Нелинейные оптические свойства наночастиц золота, диспергированных в различных оптически прозрачных матрицах. *ФТТ*, т. 51, № 1, с. 52–56 (2009).
68. К.С. Шифрин. *Рассеяние света в мутной среде*. Москва–Ленинград. Государственное издательство технико-теоретической литературы (1951).

69. G.W. Arnold. Near-surface nucleation and crystallization of an ion-implanted lithia-alumina-silica glass. *Journal of Applied Physics*, 46(10), 4466-4473 (1975).
70. G. Mattei. Metal Nanoclusters for Optical Properties. *Topics in Applied Physics*, 116, 287–316 (2010).
71. О.Н. Горшков. Формирование плотных массивов наночастиц золота в тонких пленках стабилизированного диоксида циркония методом магнетронного распыления. *Письма в журнал технической физики*, 42(1), 72 (2016).
72. P. Pavaskar et al. A microscopic study of strongly plasmonic Au and Ag islands and thin films. *J. Appl. Phys.*, v. 113, № 3, p. 034302 1–6 (2013).
73. L.A. Sweatlock et al. Highly confined electromagnetic fields in arrays of strongly coupled Ag nanoparticles. *Phys. Rev. B.*, v. 71, № 23, p. 235408 1–11 (2005).
74. M.K. Hossain et al. Surface-enhanced Raman scattering and plasmon excitations from isolated and elongated gold nanoaggregates. *Chem. Phys. Lett.*, v. 477, p. 130–134 (2009).
75. M.A. Mangold, C. Weiss, M. Calame et al. *Appl. Phys. Lett.*, v. 94, № 16, p. 161104 (2009).
76. Y.C. Jiang, J.F. Wang, J.Gao. Giant photoconductivity induced by plasmonic Co nanoparticles in Co-doped amorphous carbon/silicon heterostructures. *Carbon* 72, p. 106-113 (2014).
77. K.Y. Yang, K.C. Choi, I.-S. Kang et al. Surface plasmon resonance enhanced photoconductivity in Cu nanoparticle films. *Optics Express*, v. 18, № 16, pp. 16379-16386 (2010).
78. H. Choi, J.-P. Lee, S.-J. Ko, et al. *Nano Lett.*, 13, 2204 (2013).
79. J. Zhang, L. Zhong, Y. Sun, et al. *Adv. Mater.*, 28, 2897 (2016).
80. B. Chen, W. Zhang, X. Zhou et al. *Nano Energy*, 2, 906 (2013).
81. D.H. Wang, K.H. Park, J.H. Seo et al. *Adv. Energy Mater*, 1, 766 (2011).

82. J.-L. Sun, W. Zhang, J.-L. Zhu et al. Negative photoconductivity induced by surface plasmon polaritons in Ag nanowire macrobundles. *Optics express*, v. 18, № 5, p. 4066 (2010).
83. О.Н. Горшков, И.Н. Антонов, Д.О. Филатов и др. Письма в ЖТФ, 42, 36 (2016).
84. Т.И. Вейнберг. Каталог цветного стекла. М.: Машиностроение, 62 с. (1967).
85. J. Bao, M.G. Bawendi. *Nature*, 523, 67 (2015).
86. О.Н. Горшков, Д.А. Павлов, В.Н. Трушин и др. Письма в ЖТФ, 38, 60 (2012).
87. Y.C. Jiang, J.F. Wang, J. Gao. *Carbon*, 72, 106 (2014).
88. С.М. Рывкин. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. Москва, Государственное издательство физико-математической литературы, 58 (1963).
89. G. Baffou, R. Quidant, F. J. Garcia de Abajo. *Nano Lett*, v. 4, № 709 (2010).
90. D.O. Filatov, D.V. Guseinov, I.N. Antonov et al. *RSC Advances*, v. 4, p. 57337 (2014).
91. A.V. Shaposhnikov. Mechanism of  $\text{GeO}_2$  resistive switching based on the multi-phonon assisted tunneling between traps. *Applied Physics Letters*, 100(24), 243506 (2012).
92. И.С. Шлимак. ФТП, 27, 1944 (1993).
93. Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. – 413 с.
94. T.V. Perevalov, A.V. Shaposhnikov, K.A. Nazyrov et al. Defects in High-k Gate Dielectric Stacks. *Nano-Electronic Semiconductor Devices*, Berlin: Springer, p. 430 (2006).
95. В.Ф. Гантмахер. Электроны в неупорядоченных системах. Физматлит, М. 288 с (2013).

96. O. Gorshkov, I. Antonov, D. Filatov et al. Adv. Mater. Sci. Eng. Article id 1759469 (2017).

97. Y. Park, V. Choong, Y. Gao et al. Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy. Appl. Phys. Lett., v 68, № 19 (1996).

98. Р.М. Закирова. Разработка метода модификации свойств ИТО плёнок ионно-лучевой обработкой при реактивном ВЧ магнетронном напылении. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Ижевск (2013).

99. К.В. Шалимова. Физика полупроводников. «Лань», 400 с. (2010).

## Приложение. 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  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  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. Korotayeva. 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).

A3. **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  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с наночастицами Au методом туннельной атомно-силовой микроскопии. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. № 5, с. 70–74 (2019).

A4. **Д.А. Лискин**, Д.О. Филатов. Фотопроводимость плёнок  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  со встроенными наночастицами Au. 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.

A5. 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  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  со встроенными наночастицами Au, 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  $\text{ZrO}_2(\text{Y})$  с наночастицами Au методом туннельной атомно-силовой микроскопии. Материалы XXII Международного симпозиума «Нанوفизика и нанoeлектроника». 12-15 марта 2018 г., Нижний Новгород, издательство Нижегородского госуниверситета им. Н.И. Лобачевского. Том 1, с. 336-337.