

УДК 538.9

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ LiF С НАНОКЛАСТЕРАМИ ЗОЛОТА И МЕДИ

© 2015 г. Ю. В. Гензе¹, Л. И. Щепина¹, И. Я. Щепин¹, О. И. Шипилова¹,
В. Л. Паперный¹, Н. А. Иванов²

E-mail: schepina@api.isu.ru

Проведены измерения температурной зависимости поверхностной проводимости тонких пленок на основе LiF с нанокластерами Au и Cu для определения энергии активации процесса электропереноса и вольт-амперных характеристик. Обнаружен мемристорный эффект и установлено соотношение сопротивлений в момент включения и выключения. Показана перспективность использования нанокластеров меди.

DOI: 10.7868/S0367676515020118

ВВЕДЕНИЕ

Плазмонный резонанс наночастиц металла (Au, Ag, Pt, Cu, Mg) используют при создании химических и биологических сенсоров. При контакте с биообъектами плазмонные эффекты позволяют более чем на порядок увеличить интенсивность сигналов флуоресценции, т.е. значительно расширяют возможности обнаружения и диагностики биологических объектов. Основным эффектом, который при этом используют, является локальное усиление амплитуды поля электромагнитной волны в условиях плазмонного резонанса [1]. Для синтеза металлических наночастиц могут быть использованы химические реакции в жидких и полимерных средах, электрохимические методы, вакуумное напыление или лазерная абляция на подложку, ионная имплантация и ряд других методов. Как электронная, так и ионная составляющие в проводимости таких структур могут быть использованы при разработке различного типа нанооптоэлектронных устройств: фотовольтаических ячеек, инфракрасных детекторов, резистивных переключателей (мемристоров). Мемристорный эффект, который заключается в реализации двух состояний сопротивления: низкого при положительных значениях напряжения и высокого при отрицательных — был обнаружен для различных материалов: TiO_x , NiO_x , CuO_x , HfO_x [2–5]. Биполярный эффект переключения проводящего состояния наблюдается в структурах типа металл–диэлектрик–полупроводник (МДП). Один

из недостатков таких структур — высокая начальная проводимость диэлектрика, не позволяющая распознать открытое и закрытое состояния, а также неоднородность материала диэлектрика, обусловленная его поликристаллической структурой [2]. Все базовые принципы функционирования мемристоров еще не установлены. В работе [3] рассматриваются электрические свойства и механизм переноса носителей в элементах памяти на основе произвольно ориентированных сетей нанопроволок на поверхности ZnO. Описан механизм переключения с точки зрения образования и разрыва проводящих нитей из кислородных вакансий, локализованных на поверхности структур. Такие мемристоры относятся к ионным системам коммутации. Существует еще одна категория мемристоров, основанная на электронной системе коммутации, когда включение и выключение устройства осуществляется заполнением и освобождением электронных ловушек [4]. Электронные переключатели имеют лучшую производительность, однако движение ионов во время электронной коммутации не может быть полностью исключено. Так, в работе [4] показано, что миграция кислорода в структуре на основе Pt/TiO₂/Pt значительно ухудшает надежность переключения. Деградация вызвана снижением концентрации ловушек в результате заполнения вакансий ионами кислорода. В исследуемых нами пленках освобождение электронов происходит из нанокластеров металла, которые не взаимодействуют с ионами кислорода. В связи с этим ожидается увеличение устойчивости созданных на их основе мемристоров. Все это делает актуальным изучение электрических свойств тонких пленок с нанокластерами металла на основе кристалла LiF.

¹ Научно-исследовательский институт прикладной физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования “Иркутский государственный университет”.

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования “Иркутский государственный технический университет”.

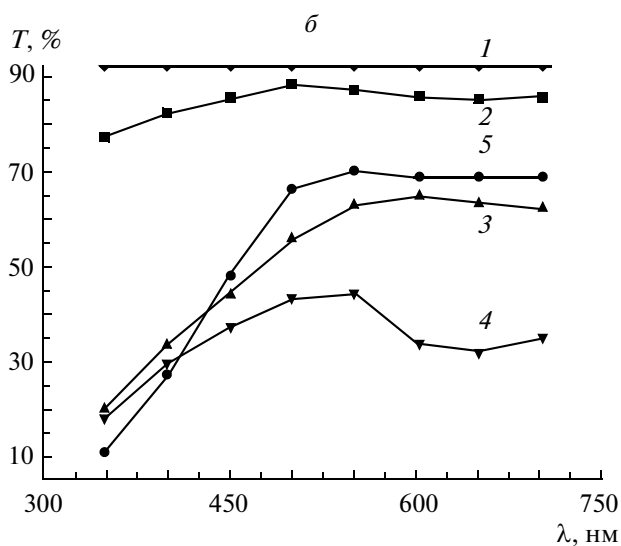
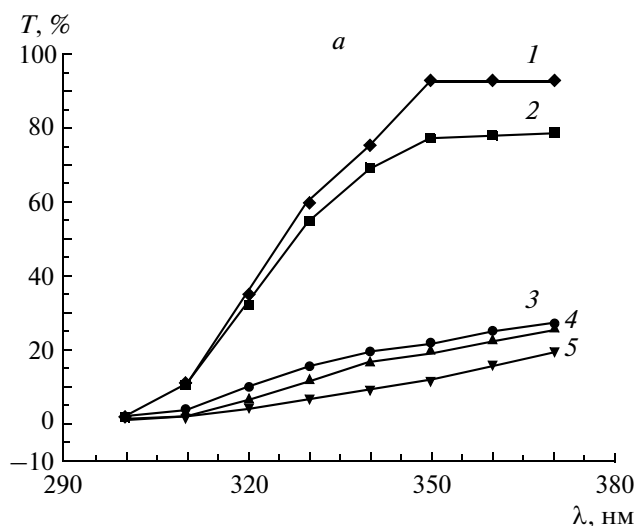


Рис. 1. Спектры пропускания тонких пленок на основе LiF с НК меди, полученные ТВХПО на SiO₂ в УФ (а) и видимой области (б) с различной концентрацией меди (D – оптическая плотность на $\lambda = 330$ нм): стекло (1), $D = 0.04$ (2); 0.47 (3); 0.72 (4); 0.93 (5).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Учитывая распределение электронов в атомах Au ($6S^1$) и Cu ($4S^1$), интересно использование пленок на основе LiF с нанокластерами золота и меди в качестве материала для мемристора. В данной работе проведены исследования электрических свойств тонких пленок на основе LiF с нанокластерами Au (I тип) и LiF с нанокластерами Cu (II тип). Пленки наносились на стекло методом термовакuumного химического парофазного осаждения (ТВХПО). Давление в вакуумной камере было $\sim 10^{-5}$ мм. рт.ст. Толщина пленок варьировалась от 500 до 700 нм. Контроль за нанокластерами металла осуществляли по спектрам

оптического поглощения в полосе плазмонного резонанса в области ~ 530 нм для нанокластеров Au, ~ 330 нм для нанокластеров Cu. Измеряли температурные зависимости поверхностной проводимости для определения энергии активации процесса электропереноса и вольт-амперные характеристики для установления соотношения сопротивления в момент выключения ($R_{\text{выкл}}$) электрического поля и включения ($R_{\text{вкл}}$). $R_{\text{вкл}}$ определяли по величине тока при напряжении 2 В; $R_{\text{выкл}}$ – при напряжении 0 В. Для изучения процессов электропереноса наносили серебряные электроды с зазором 1 мм. Измерения температурных зависимостей поверхностной проводимости (σ) и ВАХ проводили по стандартной методике с использованием классической схемы Кюри в вакууме ($2.6 \cdot 10^{-4}$ мм. рт.ст.).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Энергия активации процесса электропереноса, определенная по наклону начального участка кривой $\lg \sigma = f(1/T)$ в пленках I типа, свидетельствует об электронном типе поверхностной проводимости. Величина энергии активации этого процесса (~ 0.40 эВ) меньше, чем энергия активации ионной составляющей (~ 1.03 эВ). После отжига при 1020 К в течение 15 мин на воздухе уровень поверхностной проводимости на температурной зависимости $\lg \sigma = f(1/T)$ уменьшается на два порядка, при этом в спектре оптического поглощения наблюдается смещение полосы плазмонного резонанса нанокластеров Au в длинноволновую область. Согласно [6], смещение максимума с $\lambda = 510$ нм до 540 нм вызвано укрупнением нанокластеров золота с $2R = 3$ нм до $2R = 8$ нм. Понижение уровня проводимости пленки I типа приводит к ухудшению параметра: $R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}} = 5 \cdot 10^1$ при 2 В. Сравним с известными результатами имеющимися к началу исследования: $R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}} = 10$ для мемристоров на основе оксида титана [5]; $R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}} = 2 \cdot 10^2$ при 2 В для LiF с НК Mg [7]; $R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}} = 3 \cdot 10^4$ для мемристоров на основе LNO/BiFeZnO/Pt [8]. Следовательно, можно предположить, что понижение уровня проводимости пленки I типа и наблюдаемое ухудшение параметра $R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}}$ обусловлены укрупнением нанокластеров золота в процессе отжига. Эти экспериментальные результаты согласуются с данными, полученными нами на приповерхностных слоях LiF, имплантированных Mg [9].

В пленках I типа установлена глубина залегания ловушек (E_0), образованных нанокластерами золота, которая составляет $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ эВ. Глубину залегания ловушек рассчитывали по формуле

$$E_0 = lkT, \quad (1)$$

где параметр l определяли по наклону кривой ($\operatorname{tg} \alpha = l + 1$), построенной в двойных логарифмических координатах: $\lg I = f(\lg U)$. Полученное значение свидетельствует о том, что ловушки находятся близко к зоне проводимости, на основании чего можно предположить, что механизм электропереноса соответствует механизму Шоттки [10].

На рис. 1 представлены спектры оптического пропускания исследуемых пленок II типа на основе LiF с нанокластерами Cu в УФ (рис. 1а) и видимой области (рис. 1б) соответственно. Как видно из рис. 1б (кривая 4), среди пленок II типа представляет интерес пленка, для которой наблюдается поглощение в области 550–750 нм, обусловленное, согласно результатам работы [11], оксидами меди. С целью изучения влияния оксидов меди на электрические свойства исследуемых нами пленок, полученных термовакuumным химическим парофазным осаждением, были приготовлены пленки при низком значении вакуума ($\sim 10^{-4}$ мм. рт.ст.). На вольт-амперной характеристике данной пленки наблюдается асимметрия ветвей при положительных и отрицательных значениях напряжения. Соотношение $R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}}$ понижается до 6.0. Следовательно, присутствие оксидов отрицательно сказывается на параметре ($R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}}$): закись меди (Cu_2O) увеличивает ток в выключенном состоянии, а окись меди (CuO) увеличивает сопротивление пленки во включенном состоянии.

Энергия активации процесса электропереноса, определенная по наклону начального участка кривой $\lg \sigma = f(1/T)$ для пленки LiF с нанокластерами Cu (оптическая плотность $D \approx 0.47$ на $\lambda = 330$ нм, рис. 1, кривая 3) соответствует значению $E = 0.45$ эВ. Увеличение концентрации нанокластеров Cu ($D \approx 0.93$ на $\lambda = 330$ нм, рис. 1, кривая 5) сопровождается понижением энергии активации до 0.40 эВ, что, по-видимому, связано с увеличением числа носителей, освобожденных из нанокластеров меди меньшего размера. Вольт-амперная характеристика данной пленки показана на рис. 2. Симметричность ветвей при положительном и отрицательном значениях напряжения свидетельствует об отсутствии барьера Шоттки и об освобождении электронов и заполнении электронами одного типа электронных ловушек.

Тангенс угла наклона прямой на вольт-амперной характеристике, построенной в двойных логарифмических координатах, соответствует значению $\operatorname{tg} \alpha = l + 1 \approx 1$ эВ. В случае, когда $\operatorname{tg} \alpha \approx 1$, наблюдается омический контакт, свидетельствующий о том, что на поверхности пленки имеются

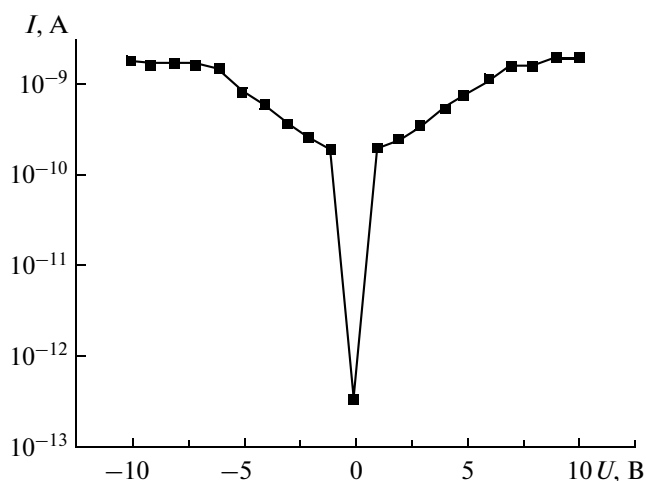


Рис. 2. Вольт-амперная характеристика пленки LiF с нанокластерами Cu (оптическая плотность на $\lambda = 330$ нм $D = 0.47$).

равновесные носители с концентрацией (n_0), обуславливающие поверхностный ток (I):

$$I = \frac{en_0\mu U}{L}, \quad (2)$$

где μ – подвижность носителей, U – напряжение, L – расстояние между электродами. Источником таких носителей может быть группа очень мелких доноров, которыми и являются поверхностные состояния нанокластеров меди. Энергия активации ($E = 0.40$ – 0.45 эВ), по-видимому, соответствует значению, относящемуся к электронным ловушкам, обусловленным присутствием нанокластеров меди в объеме (толщина пленки $d \approx 700$ нм).

На рис. 3 представлена зависимость параметра $R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}}$ от концентрации нанокластеров меди. Концентрацию НК оценивали по оптической плотности (D) в полосе плазмонного резонанса нанокластеров меди на длине волны $\lambda = 330$ нм. Для пленки с высокой концентрацией меди, подвергнутой отжигу при 570 К ($D = 2.2$), получено соотношение $R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}} \sim 9 \cdot 10^4$. На данный момент это лучший результат для исследуемых нами пленок. Две последние точки на зависимости параметра $R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}}$ от концентрации нанокластеров меди (рис. 3) приведены для отожженных образцов. Но при отжиге, как было показано выше, нанокластеры укрупняются и уменьшается количество электронов, участвующих в процессе электропереноса. Соотношение $R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}}$ можно значительно увеличить, если удастся технологически устранить образование оксидов меди в процессе термовакuumного химического парофазного осаждения тонкой пленки на основе LiF с нанокластерами Cu на стекло. Например, осуществить напыление в условиях более высокого вакуума

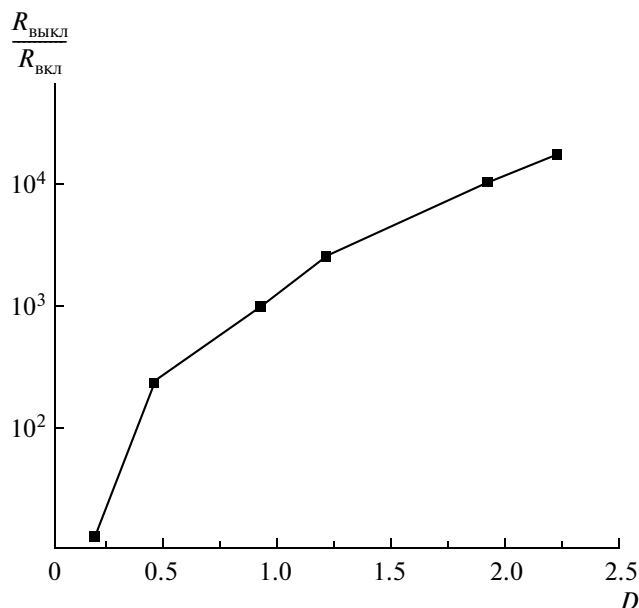


Рис. 3. Зависимость параметра ($R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}}$) от оптической плотности нанокластеров меди (D) на $\lambda \approx 330$ нм.

(10^{-5} мм рт. ст.) для снижения остаточной концентрации кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ранее нами был предложен материал для мемристоров на основе приповерхностных слоев кристалла фтористого лития имплантированного магнием [7]. Было получено соотношение сопротивлений $R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}} = 2 \cdot 10^2$ при 2 В. Использование нанокластеров меди в тонких пленках на основе кристалла фтористого лития, полученных методом термовакuumного химического парофазного осаждения на стекло, позволило существенно

увеличить параметр ($R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}} = 9 \cdot 10^4$ при 2 В). Необходимо отметить, что, согласно требованиям, предъявляемым к мемристорам, соотношение $R_{\text{выкл}}/R_{\text{вкл}}$ должно быть больше 10^3 [8]. Простота технологического процесса изготовления и низкая стоимость затрат на производство пленок фтористого лития с нанокластерами меди дают преимущества перед другими материалами для создания мемристоров на их основе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Госзадание на проведение НИР № 091-14-105).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eichelbaum M., Rademann K. // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. № . P. 127.
2. Бердников А.Е., Гусев В.Н., Мироненко А. А. и др. // Физика и техника полупроводников. 2013. Т. 47. № 5. С. 626.
3. Wang H.J., Zou C.W., Zhou L. et al. // Phys. Status Solidi. 2011. V. 5. № 7. P. 223.
4. Kuung M.K., Seungwu H., Hwang C.S. // Nanotechnology. 2012. V. 23. № 3. 035201.
5. Храповицкая Ю.В., Маслова Н.Е., Грищенко В.А. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. № 7. С. 87.
6. Kreibitz Uwe, Vollmer Michael. Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer – Verlag, 1995. 313 p.
7. Иванов Н.А., Паперный В.Л., Щепина Л.И., Шепин И.Я. // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 2/2. С. 166.
8. Xue-Yang Yuan // Chinese Phys. B. 2013. V. 22. № 10. 107702.
9. Иванов Н.А., Паперный В.Л., Щепина Л.И., Шепин И.Я. // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 2/2. С. 150.
10. Lévassieur D., Bouyssou E., R de Paolis et al. // J. Phys: Condens Matter. 2013. V. 25. 495901.
11. Гижевский В.А., Сухоруков Ю.П., Москвин А.С. // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. № 2. С. 336.