

УДК 538.9

## ИССЛЕДОВАНИЕ КВАНТОВО-РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ НА ОСНОВЕ LiF С НАНОКЛАСТЕРАМИ Ag И Cu

© 2017 г. Я. В. Суворкин<sup>1</sup>, Л. И. Щепина<sup>1\*</sup>, И. Я. Щепин<sup>1</sup>, В. Л. Паперный<sup>1</sup>,  
Н. А. Иванов<sup>2</sup>, С. С. Колесников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт прикладной физики федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования “Иркутский государственный университет”

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Иркутский национальный исследовательский технический университет”

\*E-mail: schepina@api.isu.ru

Проведена оценка характерной энергии распределения нанокластеров Ag и Cu в тонких пленках на основе LiF по наклону кривой ВАХ, построенной в двойных логарифмических координатах  $\lg I = f(\lg U)$ . Показано, что энергетические состояния мелких кластеров лежат выше дна зоны проводимости и образуют потенциальный барьер, а крупных лежат ниже дна зоны проводимости – потенциальную яму. Получены экспериментальные результаты, подтверждающие изменение положения энергетических уровней в зависимости от размера нанокластера, а также влияние квантовых ограничений на электрические и оптические свойства системы.

DOI: 10.7868/S0367676517090010

### ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки на основе LiF с нанокластерами (НК) Ag или Cu являются перспективными материалами при разработке резистивных переключателей и элементов резистивной энергоэффективной памяти (ReRAM) [1]. Принцип действия ReRAM основан на использовании двух устойчивых состояний материала: высокорезистивного и низкорезистивного. Нанокластеры освобождают (низкорезистивное состояние) либо захватывают электроны (высокорезистивное). В связи с этим актуальной задачей является исследование распределения энергетических состояний НК в зависимости от их размера, так называемого квантово-размерного эффекта. Термин квантово-размерный эффект впервые ввел Frohlich [2] в 1937 г., основываясь на изменении распределения энергетического спектра в зависимости от размера и геометрии частиц. Увеличение концентрации нанокластеров серебра в пленках LiF, осажденных на поверхность стекла термическим испарением в вакууме, приводит к уменьшению энергии активации процесса электропереноса. Такое поведение наблюдается и в имплантированных ионами серебра кристаллах LiF, и интерпретируется нами гипотетически в рамках квантово-размерного эффекта [3]. Большинство исследований посвящено нуль-мерным системам. К ним относятся и коллоидные квантовые точки – образования из связанных атомов, находящиеся в пленке фтористого лития или в кристалле.

Квантовая точка должна быть настолько малой, чтобы были существенны квантовые эффекты. Характерный размер точки ( $r$ ), можно оценить по формуле

$$r = h(8\mu E_g)^{-1/2}, \quad (1)$$

где  $\mu$  – приведенная масса экситона,  $E_g$  – ширина запрещенной зоны [4]. Известен размер квантовой точки в GaAs от 2 нм и меньше; в кремнии – от 4.6 нм и меньше. Учитывая, что радиус  $\text{Ag}^0$ –1.44 Å;  $\text{Mg}^0$ –1.6 Å;  $\text{Au}^0$ –1.74 Å, очевидно, что размеры нанокластеров серебра меньше размеров нанокластеров Mg и Au. Учитывая, что размер атома меди ( $\text{Cu}^0$ –1.45 Å) близок к размеру атома Ag, в пленках на основе LiF с НК Cu также должен наблюдаться квантово-размерный эффект.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе проведены исследования электрических свойств тонких пленок на основе LiF с нанокластерами Ag и Cu. Пленки наносились на стекло методом термовакuumного химического парового осаждения (ТВХО) при 373 К. Давление в вакуумной камере было  $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст. Толщина пленок варьировалась от 500–700 нм. Контроль за нанокластерами металла осуществлялся по спектрам оптического поглощения в полосе плазмонного резонанса в области  $\sim 400$  нм для нанокластеров Ag,

~ 330 нм для нанокластеров Cu. Измерялись температурные зависимости поверхностной проводимости для определения энергии активации процесса электропереноса и вольт-амперные характеристики для установления характерной энергии распределения поверхностных нанокластеров по наклону кривой, построенной в двойных логарифмических координатах  $\lg I = f(\lg U)$ . Для изучения процессов электропереноса наносились серебряные электроды с зазором 1 мм. Измерения температурных зависимостей поверхностной проводимости ( $\sigma$ ) и ВАХ проводили по стандартной методике с использованием классической схемы Кюри в вакууме ( $2.6 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст.). Размеры кластеров и их состав оценивались по данным электронной микроскопии (ТЕМ FEI techno) и дифракции X-лучей (diffractometr Shimadzu Maxima XRD7000). Измерялись рентгенограммы, представляющие собой зависимость интенсивности рассеяния от угла дифракции. По этим данным определялись параметры решетки. Спектры оптического поглощения исследуемых пленок на основе LiF измерялись на спектрофотометре MPS-50L

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 1 представлены нормированные спектры оптического поглощения исследуемых нами пленок на основе LiF с НК Ag. Анализ спектров показывает полосу плазмонного резонанса (ППР) в области ~ 395 нм для пленок с преимущественным содержанием нанокластеров радиусом до ~ 5 нм. Смещение ППР до 420 нм и проявление коротковолнового поглощения в области 380 нм свидетельствует об укрупнении нанокластеров. Аналогичные изменения в спектре поглощения наблюдали авторы работы [5] при отжиге нанокластеров серебра на поверхности LiF (100) и увеличении радиуса до 40 нм. Дальнейшее увеличение размера НК Ag до  $R = 45$  нм сопровождается проявлением длинноволнового поглощения в области ~ 550 нм и увеличением вклада коротковолнового пика плазмонного резонанса в области ~ 380 нм.

На рис. 2 представлен снимок ТЕМ, на котором видны кластеры различных размеров. Анализ гистограммы (распределения количества частиц от их размера) показал максимальное содержание серебряных нанокластеров радиусом до 5 нм. На рис. 3 приведена ВАХ в двойных логарифмических координатах для этой пленки. По наклону кривой  $\text{tg} \alpha = l + 1$  можно определить параметр  $l$  и по формуле  $E_0 = lkT$  оценить характерную энергию распределения ловушек [6]. Для пленки с преимущественным размером НК радиусом до ~ 5 нм  $\text{tg} \alpha = 0.84$ . Следовательно, уровень находится выше дна зоны проводимости на расстоянии  $E_0 = 0.4 \cdot 10^{-2}$  эВ от дна зоны, т.е. поверхностные состояния мелких кластеров образуют потенциальный барьер, что приводит

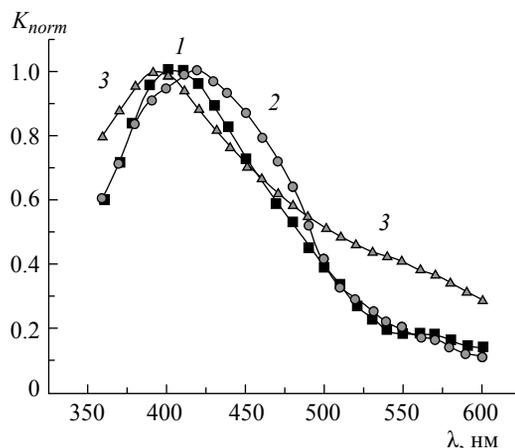


Рис. 1. Нормированные спектры поглощения пленок на основе LiF с НК Ag различного размера (1 – радиус нанокластеров 5 нм, 2–40 нм, 3–45 нм).

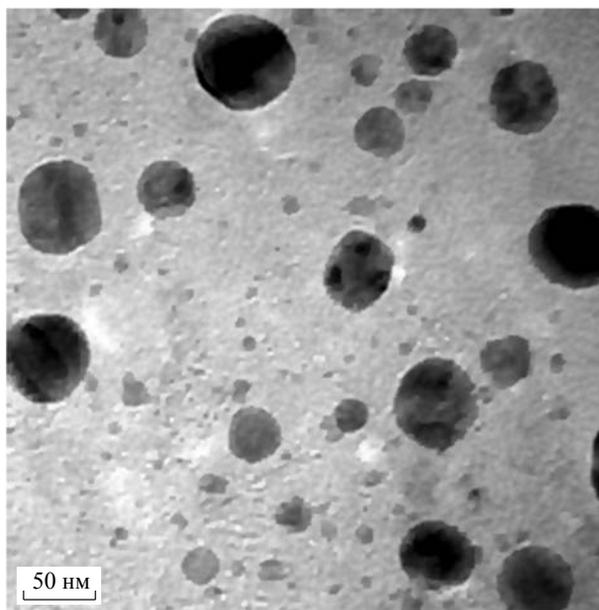
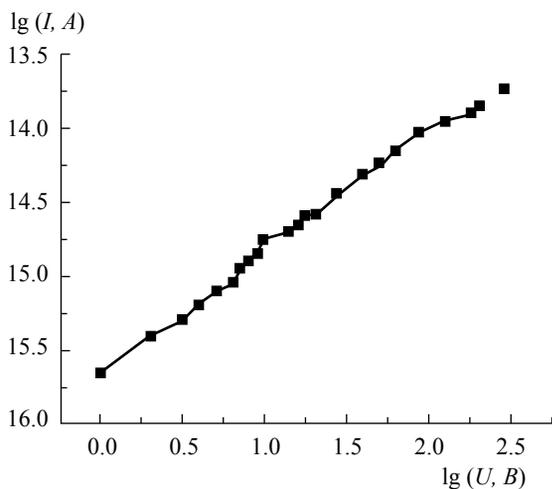
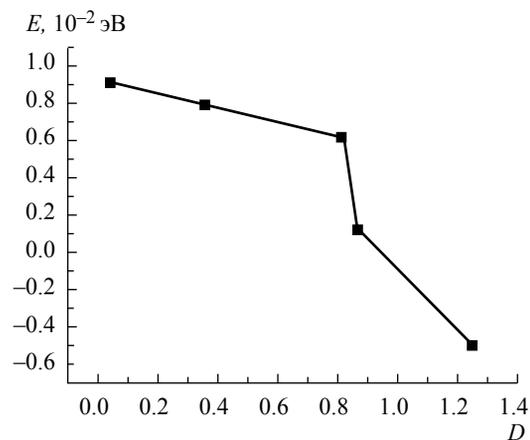


Рис. 2. Снимок ТЕМ (линейка 50 нм) пленки LiF с НК Ag, полученной на поверхности стекла термическим испарением в вакууме.

к изгибу зоны проводимости Li F. Ранее в работе [7] отмечалась деформация зоны проводимости и валентной зоны металлическими наноструктурами (Ag и Au) на поверхности кремния. По-видимому, высокая концентрация НК приводит к снижению потенциального барьера из-за перекрытия кулоновских потенциалов соседних нанокластеров, что объясняет малую высоту потенциального барьера. По ВАХ для нанокластеров серебра с  $R$  до 40 и 45 нм оценивалось положение энергетических уровней. Для НК с  $R$  до 40 нм  $\text{tg} \alpha = 0.88$ . Следовательно, поверхностные состояния НК серебра



**Рис. 3.** ВАХ в двойных логарифмических координатах для пленки LiF с преимущественным содержанием НК серебра радиусом до 5 нм.



**Рис. 4.** Энергетическое распределение нанокластеров меди в зависимости от оптической плотности в ППР 330 нм в тонких пленках Li F.

образуют энергетический уровень выше дна зоны проводимости на расстоянии  $E_0 = 0.3 \cdot 10^{-2}$  эВ от дна зоны. Но для НК с  $R$  до 45 нм  $\text{tg}\alpha = 1.03$ . Параметр  $l$  меняет знак, следовательно, положение энергетического уровня проявляется в зоне запрещенных энергий и находится на расстоянии  $0.77 \cdot 10^{-3}$  эВ ниже дна зоны проводимости. Вероятно, дальнейшее увеличение размера кластера сопровождается смещением энергетических уровней электронов в глубь зоны запрещенных энергий, поэтому неслучайно на температурной зависимости проводимости наблюдаются участки с энергией активации 0.28–0.36 эВ [3]. Увеличение размера нанокластера приводит к смещению энергетических уровней электронов ниже уровня Ферми и образованию потенциальной ямы. Проведенная оценка коэффициента пропускания стенок потенциальной ямы и потенциального барьера по формуле

$$D = D_0 \exp\left\{(-4\pi a/h) \cdot [2m(U - E)]^{1/2}\right\} \quad (2)$$

показала следующие результаты. Для потенциального барьера шириной  $a = 5$  нм  $D = 0.4D_0$ ; для потенциальной ямы шириной  $a = 45$  нм  $D = 9.8 \cdot 10^{-6} \cdot D_0 \sim 10^{-5} D_0$ . Полученные экспериментальные результаты хорошо согласуются с наблюдаемыми закономерностями: чем меньше размер наночастицы серебра, тем меньше сродство с электроном [8]. Следовательно, для мелких нанокластеров выше вероятность туннелирования электронов через потенциальный барьер (при низких температурах) и участие их в процессе электропереноса. Увеличение размера нанокластера (при отжиге) приводит к смещению электронных уровней ниже уровня Ферми и уменьшению коэффициента пропускания стенок потенциальной

ямы. Следовательно, и механизм переноса будет меняться на термоактивационный надбарьерный. Рассмотрим энергетическое распределение поверхностных нанокластеров меди в пленках на основе LiF. В работе [9] показано, что с увеличением концентрации меди в пленках  $\text{Cd}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{S}$ , полученных химическим осаждением, увеличивается вероятность образования кластеров меди больших размеров. Очевидно, что и в пленках на основе LiF с ростом оптической плотности в полосе плазмонного резонанса (330 нм), вероятность образования крупных кластеров меди повышается. На рис. 4 представлена зависимость энергетического распределения НК Cu от оптической плотности в ППР 330 нм. Обращает внимание наличие нескольких участков с различным наклоном. С увеличением оптической плотности до  $D = 0.87$  имеет место образование потенциального барьера, высота которого уменьшается с  $0.9 \cdot 10^{-2}$  ( $D = 0.06$ ) до  $0.1 \cdot 10^{-2}$  эВ по мере увеличения концентрации НК. По всей вероятности, это связано с укрупнением НК меди. При увеличении  $D > 0.95$  энергетические состояния нанокластеров меди образуют потенциальную яму, глубина которой достигает величины  $0.5 \cdot 10^{-2}$  эВ при  $D = 1.25$ . Наличие нескольких участков с различным наклоном свидетельствует об изменении механизма электропереноса. Высота потенциального барьера для мелких кластеров маленькая, и электроны туннелируют в зону проводимости при низких температурах. В случае крупных нанокластеров меди освобождение электронов из потенциальной ямы осуществляется термоактивационным надбарьерным путем, что подтверждается сменой механизма электропереноса, проявляющейся на зависимости рис. 4.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы показали, что поверхностные состояния нанокластеров серебра радиусом до 40 нм образуют систему энергетических уровней, лежащих выше зоны проводимости, а более крупные частицы (от 45 нм и больше) образуют энергетические уровни, лежащие ниже зоны проводимости. Для мелких нанокластеров серебра или меди выше вероятность туннелирования электронов через потенциальный барьер (при низких температурах) и участие их в процессе электропереноса. Увеличение размера нанокластера (при отжиге) приводит к смещению электронных уровней ниже уровня Ферми и уменьшению коэффициента пропускания стенок потенциальной ямы. Следовательно, и механизм переноса будет меняться на термоактивационный надбарьерный. Полученные результаты подтверждают, что размеры нанокластеров серебра и меди влияют на изменение распределения энергетических уровней, т.е. квантовые ограничения влияют на электрические и оптические свойства системы. Следовательно, возникают новые возможности использования квантовых точек с точно определенными свойствами при разработке различного типа нанооптоэлектронных приборов, а также при разработке и создании элементов резистивной энергоэффективной памяти.

Работа выполнена при частичной поддержке Минобрнауки РФ: Госзадание Минобрнауки на проведение научных исследований (базовая часть) проект № 3.8401–2017/БЧ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Genze Yu. V., Shchepina L. I., Shchepin I. Ya. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 2. С. 217; *Genze Yu. V., Shchepina L. I., Shchepin I. Ya. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. № 2. P. 194.
2. *Frohlich H.* // Physica. 1937. V. 4. P. 406.
3. *Иванов Н. А., Панерный В. Л., Щепина Л. И.* // Изв. вузов. Физика. 2011. Т. 54. № 2/2. С. 150.
4. *Ремпель А. А.* // Вестник Уральского отделения РАН. 2010. Т. 32. № 2. С. 45.
5. *Kreibig U., Vollmer M.* Optical properties of metal clusters. Berlin: Springer – Verlag, 1995. 313 p.
6. *Ламперт М., Марк П.* Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир. 1973. С. 416.
7. *Sell K., Barke I., Polei S. et al.* // Phys. Status Sol. (b). 2010. V. 247. № 5. P. 1087.
8. *Суздальев И. П.* Нанотехнология: Физхимия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. 2-е изд. М.: Физматлит, 2008. С. 245.
9. *Hadasa K., Yellaiah G., Nagabhushanam M.* // Bull. Mater. Sci. 2014. V. 37. № 1. P. 53.