УДК 541.123:546.21

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ПЛЕНОК ZrO₂(Y) С НАНОЧАСТИЦАМИ Au МЕТОДОМ ТУННЕЛЬНОЙ АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИИ

© 2019 г. Д. А. Лискин^{1, *}, Д. О. Филатов¹, О. Н. Горшков¹, Д. А. Антонов¹, И. Н. Антонов¹, М. Е. Шенина¹, А. С. Новиков¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия *E-mail: dmitry_liskin@mail.ru Поступила в редакцию 12.06.2018 г. После доработки 26.06.2018 г. Принята к публикации 28.06.2018 г.

Методом туннельной атомно-силовой микроскопии исследована локальная поперечная фотопроводимость ультратонких (толщиной ~4 нм) пленок $ZrO_2(Y)$ со встроенными однослойными массивами наночастиц Au размером ~2 нм. Пленки $ZrO_2(Y)$ с наночастицами Au были сформированы на стеклянных подложках с прозрачным проводящим подслоем оксида индия-олова методом послойного магнетронного осаждения с последующим отжигом. В спектрах оптического поглощения образцов наблюдается пик на длине волны $\lambda \approx 660$ нм, обусловленный коллективным плазмонным резонансом в плотных массивах наночастиц Au. Фототок между зондом микроскопа и проводящим подслоем измерялся при фотовозбуждении области контакта зонда с поверхностью образца через прозрачную подложку излучением полупроводникового лазера на длине волны плазмонного резонанса. Возрастание тока через зонд атомно-силового микроскопа при фотовозбуждении связано с автоэмиссией электронов из наночастиц Au в зону проводимости $ZrO_2(Y)$ в сильном электрическом поле, возникающем между зондом и подслоем оксида индия-олова, с участием фотонов в условиях плазмонного резонанса.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, металлические наночастицы в диэлектрических пленках, фотопроводимость, плазмонный резонанс.

DOI: 10.1134/S0207352819050135

введение

Исследования коллективных плазмонных возбуждений в нанокомпозитных материалах, представляющих собой массивы металлических наночастиц, диспергированных в диэлектрических матрицах, привлекают большое внимание в последние годы [1]. Подобные материалы обладают уникальными нелинейно-оптическими свойствами, что, в свою очередь, открывает перспективу для создания на их основе новых устройств интегральной оптики и оптоэлектроники [2-4]. Недавно появились сообщения о наблюдении в таких системах фотопроводимости, связанной с коллективными плазмонными возбуждениями в плотных массивах металлических наночастиц (например, [5, 6]). Использование данного эффекта открывает широкие возможности для разработки новых оптоэлектронных приборов на основе диэлектрических пленок с массивами металлических наночастиц. Однако, если к настоящему времени опубликовано большое количе-

ство работ, посвященных исследованиям коллективных плазмонных возбуждений в массивах металлических наночастиц [7, 8], то плазмонноиндушированная фотопроводимость в нанокомпозитных диэлектрических пленках остается слабо изученной. В частности, мало изучены многие детали механизма плазмонно-индуцированной фотопроводимости в таких системах, а именно, каким образом плазмонные колебания в массивах металлических наночастиц изменяют электропроводность нанокомпозитных пленок. В литературе предлагаются различные модели механизма плазмонно-индуцированной фотопроводимости в нанокомпозитных материалах. Так, в [9] исследовалась фотопроводимость двумерных (2D) массивов плотноупакованных наночастиц Аи диаметром 2-3 нм в матрице алкантиола, сформированных на подложках SiO₂/Si методом Лэнгмюра-Блоджетт. В спектрах фотопроводимости наблюдался выраженный пик на длине волны плазмонного резонанса в массиве

наночастиц Au $\lambda_R \approx 600$ нм. На основании совпадения положений пиков в спектрах фотопроводимости и оптического поглощения исследуемых образцов авторы [9] сделали вывод, что наблюдаемая фотопроводимость обусловлена возбуждением поверхностных плазмонно-поляритонных колебаний в массиве наночастиц Au [10]. Сам эффект фотопроводимости был связан с увеличением проводимости алкановой матрицы вследствие ее нагрева, обусловленного плазмонным оптическим поглощением в наночастицах Au, т.е. фотопроводимость имела болометрическую природу. В [11] была изучена фотопроводимость в пористых пленках Al₂O₃, сформированных методом анодного окисления пленок Al, с 2D массивом наночастиц Ад. Фотопроводимость в этих пленках была связана с туннелированием электронов, стимулированным поверхностными плазмон-поляритонами в наночастицах Ag, между наночастицами Al через тонкие (~1-10 нм) барьеры Al₂O₃. В [5] изучалась фотопроводимость, индуцированная коллективными плазмонными возбуждениями в массивах наночастиц Au, диспергированных в порфирине (дитиол-PZn₃). В этом случае диэлектрическая матрица способна проявлять собственную фотопроводимость, и роль наночастиц Аи заключалась в увеличении плотности энергии возбуждающего электромагнитного поля в промежутках между ними вследствие возбуждения коллективных плазмонных колебаний. В свою очередь, это приводит к усилению фотопроводимости порфирина в промежутках между наночастицами.

В связи с изложенным можно сделать вывод, что механизм фотопроводимости нанокомпозитных пленок кардинальным образом зависит от свойств диэлектрической матрицы. В [12] была исследована планарная фотопроводимость пленок ZrO₂(Y) с однослойными массивами наночастиц Аи. В ее спектре наблюдался пик на длине волны $\lambda \approx 660$ нм, соответствующей длине волны коллективного плазмонного резонанса в плотных массивах наночастиц Аи в спектрах оптического поглощения образцов [13]. Исследования кинетики фотопроводимости выявили два механизма, по-разному проявляющиеся при различных температурах. При 300 К доминирующий вклад в фотопроводимость вносит нагрев матрицы ZrO₂(Y) вследствие плазмонного оптического поглощения в наночастицах Au (болометрический эффект [5]). Нагрев приводит к изменению проводимости ZrO₂(Y) в вакансионной α-зоне, которая происходит по прыжковому (моттовскому) механизму. При 77 К фотопроводимость обусловлена фотовозбуждением электронов на уровне Ферми наночастиц Au и их переходом в α -зону в ZrO₂(Y) с последующим туннельным транспортом между

наночастицами через вакансии кислорода во внешнем электрическом поле.

В настоящей работе методом туннельной атомно-силовой микроскопии (ACM) исследована локальная поперечная фотопроводимость пленок ZrO₂(Y) с наночастицами Au с целью выяснения микроскопических деталей механизма фотопроводимости в подобных нанокомпозитных материалах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки ZrO₂(Y) (~12 мол. % Y₂O₃) толщиной ~4 нм были сформированы на подложках из стекла с прозрачным проводящим слоем оксида инлия-олова (ITO – indium tin oxide) толшиной ~1 мкм (рис. 1) методом послойного магнетронного осаждения структур ZrO₂(Y)(2 нм)/Au(1 нм)/ $ZrO_{2}(Y)(2 нм)$ с последующим отжигом в среде Ar в течение 1 ч при 300°С. Ранее [14, 15] исследования подобных структур, осажденных на подложки Si в аналогичных условиях методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, показали, что островковые пленки Au в структуре $ZrO_2(Y)/Au/ZrO_2(Y)$ после отжига коагулируют в почти сферические наночастицы Аи диаметром 2-3 нм, которые сосредоточены в одном слое в матрице $ZrO_2(Y)$. Среднее расстояние между наночастицами в 2D массивах было $\ell =$ = 3–4 нм, параметр плотности массивов $a = D/\ell =$ = 0.3-0.5 (в зависимости от номинальной толщины исходной пленки Аи и других условий осаждения и отжига). Более подробно методика формирования нанокомпозитных пленок ZrO₂(Y) с наночастицами Au, а также результаты исследований их структуры и оптических свойств методами просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии оптического поглощения изложены в [12, 13]. Кроме того, были сформированы пленки ZrO₂(Y) на стеклянных подложках с подслоем ITO без наночастиц Au в качестве образцов для сравнения. Толщина пленок ZrO₂(Y) в этих образцах (~4 нм) была равна общей толщине нанокомпозитных пленок в образцах с наночастицами Аи.

Спектры оптического пропускания пленок $ZrO_2(Y)$ с наночастицами Au, осажденных на прозрачные подложки с подслоем ITO, исследовали при 300 К при помощи спектрофотометра Varian[®] Cary^{тм} 6000i. В спектрах оптического поглощения наблюдался пик на длине волны $\lambda \approx 660$ нм, связанный с коллективным плазмонным резонансом в плотном массиве наночастиц Au.

Локальную поперечную фотопроводимость измеряли при 300 К с помощью ACM Omicron UHV AFM/STM LF1 в контактной моде при фотовозбуждении области контакта ACM-зонда с

поверхностью образца сфокусированным излучением полупроводникового лазерного диода мощностью ~1 Вт на длине волны плазмонного резонанса $\lambda \approx 660$ нм. Использовались ACM-зонды с алмазоподобным покрытием производства компании HT-MДТ марки NSG-11 DCP. Вольтамперные характеристики (BAX) контакта ACMзонда с поверхностью образца измерялись при фотовозбуждении и в темноте. Также исследовалась зависимость BAX от интенсивности фотовозбуждения, которую регулировали с помощью набора нейтральных светофильтров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены ВАХ контакта АСМ-зонда с поверхностью пленки ZrO₂(Y) с наночастииами Au – темновая и при фотовозбуждении. Увеличение силы электрического тока через АСМ-зонд І, при фотовозбуждении связано с внутренней фотоэмиссией электронов с уровня Ферми в наночастицах Аи в зону проводимости матрицы ZrO₂(Y), усиленной плазмонным резонансом в наночастицах. На рис. 3 представлена зонная диаграмма контакта АСМ-зонда с поверхностью образца. Заметим, что энергия фотона hv для $\lambda = 660$ нм составляет ~1.9 эВ, что недостаточно для непосредственной внутренней фотоэмиссии электронов с уровня Ферми в наночастицах Au в зону проводимости ZrO₂(Y), поскольку высота потенциального барьера на границе Аи-ZrO₂(Y) между уровнем Ферми в Au и дном зоны проводимости в ZrO₂(Y) составляет ~2.5 эВ [16]. Тем не менее, в лостаточно сильном электрическом поле между АСМ-зондом и подслоем ITO возможна фотоэмиссия электрона с уровня Ферми в наночастицах Аи, связанная с туннелированием через треугольный потенциальный барьер на границе между Аи и окружающей матрицей $ZrO_{2}(Y)$, как показано схематически на рис. 3.

На рис. 4 представлен участок ВАХ контакта ACM-зонда с поверхностью пленки $ZrO_2(Y)$ с наночастицами Au, измеренной в условиях фотовозбуждения, в координатах $I_t/(V_g)^2 - 1/V_g$. Как видно из рис. 4, участок ВАХ в области напряжений $V_g = 4-5$ В спрямляется, что указывает на туннелирование через треугольный потенциальный барьер (в режиме автоэлектронной эмиссии). Высота потенциального барьера для туннелирования φ получена в результате аппроксимации прямого участка ВАХ на рис. 4 формулой Фаулера:

$$I = AF^{2} \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m}\varphi^{3/2}}{3\pi eF}\right],$$
 (1)

где A – константа, $F = V_g/d$ – напряженность электрического поля между ACM-зондом и под-



Рис. 1. Схема эксперимента по изучению локальной поперечной фотопроводимости пленок ZrO₂(Y) с наночастицами Au методом туннельной атомно-силовой микроскопии. *1* – алмазоподобное покрытие.



Рис. 2. ВАХ контакта АСМ-зонда с поверхностью пленки $ZrO_2(Y)/ITO$ с наночастицами Au: темновая (1); при фотовозбуждении (2).



Рис. 3. Качественная зонная диаграмма контакта ACM-зонда с пленкой $ZrO_2(Y)/ITO$ с наночастицами Au. Стрелками показан механизм автоэлектронной эмиссии из наночастиц Au с участием фотона, hv – энергия фотона.



Рис. 4. Участок ВАХ в координатах Фаулера контакта АСМ-зонда с поверхностью пленки ZrO₂(Y)/ITO с наночастицами Au, измеренной в условиях фотовозбуждения.



Рис. 5. ВАХ контакта АСМ-зонда с поверхностью пленки $ZrO_2(Y)/ITO$ с наночастицами Аu при различной мощности фотовозбуждения: 1 - 65.1; 2 - 5.9; 3 - 1.8 мВт.

слоем ITO, d – толщина пленки ZrO₂(Y), e – заряд электрона, $m \approx 0.6m_0$ – эффективная масса электрона в ZrO₂(Y) [17], m_0 – масса свободного электрона. Она составляет ~0.5 эВ. В совокупности с энергией фотона $hv \approx 1.9$ эВ данное значение близко к высоте потенциального барьера на границе Au–ZrO₂(Y) (~2.5 эВ). Это подтверждает сделанное выше предположение, что наблюдаемое увеличение I_t в условиях фотовозбуждения в области $V_g = 4-5$ В обусловлено автоэмиссией электронов с уровня Ферми в наночастицах Au в зону проводимости ZrO₂(Y) с участием фотонов в условиях плазмонного резонанса.

На рис. 5 приведены ВАХ контакта АСМ-зонда с пленкой ZrO₂(Y) с наночастицами Au, измеренные при разных интенсивностях фотовозбуждения.

Из рис. 5 видно, что при $V_g = 1-4$ В зависимость фототока от интенсивности фотовозбуждения близка к линейной. В указанном диапазоне V_g зависимость $I_l(V_g)$ носит экспоненциальный характер: $I_t \sim \exp(aV_g)$, где a – константа. Экспоненциальная ВАХ характерна для прыжковой проводимости [18] и указывает, что фотопроводимость в области $V_g = 1 - 4$ В (соответствующий диапазон значений $F \sim V_{e}/d$ для d = 4 нм составляет ~2.5 × × 10⁶-10⁷ В/см) обусловлена фотовозбуждением электронов с уровня Ферми в наночастицах Аи в α -зону в ZrO₂(Y). Данный механизм реализуется при планарной фотопроводимости в аналогичных структурах [11, 12]. Максимальное значение F между электродами составляло ~10⁵ В/см. Данной напряженности поля недостаточно для непосредственного туннелирования электронов в зону проводимости ZrO₂(Y) с участием фононов. Отметим, что в [12] наблюдалась линейная зависимость фототока от напряжения между электродами. В структурах, исследованных в настоящей работе, толщина слоя ZrO₂(Y) была значительно меньше, чем минимальное значение расстояния между электродами в [11, 12] (~1 мкм), что позволило достичь значений F, при которых проявляется эффект полевой эмиссии электронов из наночастиц Аи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы показывают, что локальная поперечная фотопроводимость ультратонких пленок ZrO₂(Y) со встроенными однослойными массивами наночастиц Аи при напряженности электрического поля в пленке $ZrO_{2}(Y) \sim 10^{7} \text{ B/см}$ обусловлена оптическим возбуждением электронов на уровне Ферми в наночастицах Au и их переходом в зону проводимости матрицы ZrO₂(Y), которое связано с туннелированием электронов через треугольный потенциальный барьер на границе Au-ZrO₂(Y) в сильном электрическом поле. При меньших значениях напряженности электрического поля фотопроводимость обусловлена фотовозбуждением электронов на уровне Ферми в наночастицах Аи и их переходом в вакансионную α -зону в ZrO₂(Y) с последующим транспортом к электродам в α-зоне по прыжковому (моттовскому) механизму. Эффективность оптического возбуждения электронов в наночастицах Аи усиливается эффектом коллективного плазмонного резонанса в плотном массиве наночастии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (№ 16.7864.2017/БЧ). При выполнении работы использовалось обору-

дование Центра коллективного пользования – Научно-образовательного центра "Физика твердотельных наноструктур" Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hwang J.D., Wang F.H., Kung C.Y. et al. // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. № 17. P. 173110. doi 10.1063/ 1.4875657
- Shalaev V.M. // Nat. Photonics. 2007. V. 1. P. 41. doi 10.1038/nphoton.2006.49
- Hess O., Pendry J.B., Maier S.A. et al. // Nat. Mater. 2012. V. 11. P. 573. doi 10.1038/nmat3356
- Atwater H.A., Polman A. // Nat. Mater. 2010. V. 9. P. 205. doi 10.1038/nmat2629
- Pelton M., Aizpurua J., Bryant G. // Laser Photon. 2008. V. 2. P. 136. doi 10.1002/lpor.200810003
- Banerjee P., Conklin D., Nanayakkara S. et al. // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 1019. doi 10.1021/nn901148m
- 7. *Trügler A*. Optical Properties of Metallic Nanoparticles: Basic Principles and Simulation. Berlin–Heidelberg: Springer, 2016. 227 p.
- Ammari H., Deng Y., Millien P. // Arch. Rational Mech. Anal. 2016. V. 220. P. 109. doi 10.1007/s00205-015-0928-0

- Hashimoto T., Fukunishi Y., Zheng B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2013. V. 102. № 8. P. 083702. doi 10.1063/ 1.4792210
- 10. *Mangold M.A., Weiss C., Calame M., Holleitner A.W. //* Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. № 16. P. 161104. doi 10.1063/1.3116148
- 11. *Huang C.-H., Lin H.-Y., Lau B.-C. et al.* // Opt. Express. 2010. V. 18. № 26. P. 27891. doi 10.1364/ OE.18.027891
- Liskin D.A., Filatov D.O., Gorshkov O.N. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. V. 816. P. 012010. doi 10.1088/1742-6596/816/1/012010
- Filatov D.O., Antonov I.N., Sinutkin D.Yu. et al. // Semiconductors. 2018. V. 52. № 4. P. 465. doi 10.1134/ S1063782618040140
- 14. Горшков О.Н., Антонов И.Н., Филатов Д.О. и др. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. № 1. С. 72.
- Gorshkov O., Antonov I., Filatov D. et al. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2017. P. 1759469. doi 10.1155/2017/1759469
- Filatov D., Guseinov D., Antonov I. et al. // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 57337. doi 10.1039/c4ra10236c
- Perevalov T.V., Shaposhnikov A.V., Nazyrov K.A. et al. // Defects in High-k Gate Dielectric Stacks: Nano-Electronic Semiconductor Devices. Berlin–Heidelberg: Springer, 2006. P. 430.
- 18. Гантмахер В.Ф. Электроны в неупорядоченных средах. М.: Физматлит, 2013. 288 с.

Investigation of Local Photoconductivity of ZrO₂(Y) Films with Embedded Au Nanoparticles by Conductive Atomic Force Microscopy

D. A. Liskin, D. O. Filatov, O. N. Gorshkov, D. A. Antonov, I. N. Antonov, M. E. Shenina, A. S. Novikov

The local transverse photoconductivity of ultrathin (~4 nm) $ZrO_2(Y)$ films with embedded single-layered arrays of Au nanoparticles (~2 nm in diameter) was studied by conductive atomic force microscopy. The $ZrO_2(Y)$ films with Au nanoparticles were formed on glass substrates with transparent conductive indium-tin oxide sublayers using layer-by-layer magnetron deposition followed by annealing. Peaks observed in the optical absorption spectra of the samples at the wavelength $\lambda \approx 660$ nm were attributed to the collective plasmon resonance in dense arrays of Au nanoparticles. The photocurrent between the microscope probe and the indium-tin oxide sublayer was measured during the photoexcitation of the contact between the probe and the sample surface thorough the transparent substrate by radiation of a semiconductor laser diode at the plasmon resonance wavelength. The increase in current through the probe of the atomic force microscope under photoexcitation was attributed to the photon-assisted emission of electrons from the Au nanoparticles into the conduction band of $ZrO_2(Y)$ in a strong electric field applied between the probe and indium-tin oxide sublayer under plasmon resonance conditions.

Keywords: atomic force microscopy, metallic nanoparticles in dielectric films, photoconductivity, plasmon resonance.