

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Саратовский национальный исследовательский государственный
университет имени Н.Г. Чернышевского»

На правах рукописи



Галушка Виктор Владимирович

**ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ И ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ
НА ИОННЫЙ ПЕРЕНОС В СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ
ИОДИДА СЕРЕБРА И ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ**

2.2.2. – Электронная компонентная база микро- и наноэлектроники,
квантовых устройств

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
профессор Вениг Сергей Борисович

Саратов – 2022

Оглавление

Список сокращений и обозначений	4
Введение	5
Глава 1. Современное состояние исследований массопереноса в структурах с ионной проводимостью и измерительных системах	12
1.1 Переключения в резистивных структурах металл–изолятор–металл	12
1.2 Артефакты как результат массопереноса в электронной микроскопии ..	16
1.3 Выводы по первой главе	24
Глава 2. Исследование массопереноса в структурах с ионопроводящими слоями	25
2.1 Слоистые структуры с твердым электролитом и туннельно-прозрачным для электронов барьером	25
2.2 Массоперенос в структурах на основе пористого кремния	48
2.3 Выводы по второй главе	73
Глава 3. Массоперенос в структурах на основе пористого кремния под воздействием ультрафиолетового, гамма излучения и электрического поля	75
3.1 Перераспределение концентрации серебра в слоях пористого кремния под воздействием ультрафиолетового излучения	75
3.2 Переключение в структурах с твердым электролитом Ag/AgI	81
3.3 Влияние гамма-излучения малых доз на свойства мезопористого кремния с наночастицами серебра	89
3.4 Выводы по третьей главе	103

Глава 4. Массоперенос в системах под воздействием электронного луча	104
4.1 Массоперенос в структурах с твердым электролитом Ag-AgI	104
4.2 Определение элементного состава исследуемых образцов с учетом слоя дополнительно осажденного углерода	113
4.3 Выводы по четвертой главе	133
Заключение	134
Список работ, опубликованных по теме диссертации	135
Список используемых источников	140

Список сокращений и обозначений

СЭМ, РЭМ, SEM – сканирующая (растровая) электронная микроскопия
 СТМ и АСМ – сканирующая туннельная и атомно-силовая микроскопия
 EDX, ЭДС-микроанализ – энергодисперсионный метод микроанализа
 ВАХ, I-V характеристика – вольтамперная характеристика
 PMC – Programmable Metallization Cell
 MIM – металл-изолятор-металл
 ИК и УФ – инфракрасный и ультрафиолетовый диапазон длин волн
 SE и BSE – вторичные и обратно отраженные электроны
 ZAF – метод коррекции в микроанализе состава электронным лучом
 $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ – спектральные параметры отражения в эллипсометрии
 n, k – оптические показатели преломления и поглощения материала
 I_{tun} – ток в структуре с туннельным барьером
 АЦП и ЦАП – аналого-цифровой и цифро- аналоговый преобразователи
 Si-ПК, PSi – пористый кремний
 SiMP:Fe, ПК(Fe) – мезопористый кремний насыщенный железом
 PVP –поливинилпирролидон водорастворимый полимер
 ReRAM – резистивная память
 HRS и LRS – состояния с высоким и низким сопротивлением
 методом EE – метод получения мезопористого кремния
 TED и ТЕВ – метод сканирующей электронной микроскопии на просвет

Введение

Развитие электроники и вычислительных систем направлено на поиск принципов, позволяющих минимизировать затраты энергии на процессы записи, считывания и хранения информации. Один из путей – переход на многоуровневую технологию формирования элементов. Уменьшение размеров элементов на уровне масштабов «нано» приводит к увеличению утечки заряда (туннельный эффект) и уменьшению электрической прочности изолирующих слоев, вызванной миграцией ионов в сильных электрических полях. Представляется перспективным использование этого явления в качестве нового принципа работы устройств. Управлять «прозрачностью» туннельного барьера возможно путем изменения его размеров, перемещением вещества (массоперенос). Перенос вещества в твердом состоянии возможен под действием электрического поля в материалах с ионной проводимостью. Способностью к переносу ионов в твердом состоянии обладают некоторые материалы. Электрохимические процессы в слое изолятора и на его границах могут приводить к изменению электропроводности электрохимической ячейки. Наноструктуры с ионным переносом способны выполнять функции, как энергонезависимой памяти, так и служить элементами адаптивной логики.

Перспективен поиск композитных материалов с высокой ионной проводимостью. Насыщение пористой матрицы металлами и твердыми электролитами открывает новые возможности использования таких композитов. Представляет интерес изучение воздействия γ -излучения на электрофизические и фотоэлектрические свойства структур на основе пористого кремния.

Развитие технологий миниатюризации не представляется возможным без использования таких инструментов контроля как зондовая микроскопия и методы анализа состава и структуры материалов. В процессе исследования микро- и нанообъектов электронным лучом существует проблема локального загрязнения поверхности продуктами разложения углеводородов, неизбежно

присутствующих в вакуумно-газовой среде микроскопа. Осаждение слоя углерода искажает получаемые результаты, приводит к погрешности определения химического состава, существенному уменьшению контраста изображения, изменению наблюдаемых размеров объектов. Изучение факторов, влияющих на процессы осаждения углерода, а также разработка способов, позволяющих снизить влияния указанных артефактов, представляется важной задачей метрологии. Локальное осаждение электронным лучом может служить инструментом сухой литографии.

Целью диссертационной работы является установление возможности обратимого управления проводимостью структур металл-изолятор-металл за счет массопереноса в слоях с ионной проводимостью и влияния внешних воздействий на ионный перенос в наноструктурах, а также возможности учета и управления процессом осаждения углерода электронным лучом.

Для достижения указанной цели в работе были поставлены и решены следующие задачи:

- изучение динамики образования слоев твердого электролита AgI на поверхности металлического серебра в ходе образования;
- определение оптимальных свойств слоя AgI, при которых наблюдается массоперенос серебра;
- экспериментальное исследование токовых характеристик туннельных структур, содержащих в качестве электрода структуру AgI/Ag и их теоретическое описание;
- получение и исследование свойства структур пористого кремния, насыщенных металлами и твердыми электролитами;
- изучение процесса образования слоя углерода на поверхности образца при использовании электронно-зондовых методов микроанализа;
- улучшение достоверности результатов количественного элементного анализа электронным зондом в условиях осаждения углерода.

Научная новизна работы

- установлено, что явление массопереноса серебра через тонкий слой AgI с образованием кластеров металла на его поверхности наблюдается при условии сплошной пленки;
- показано обратимое изменение проводимости туннельной структуры, содержащей слой AgI/Ag. На основе экспериментальных токовых зависимостей получена функциональная зависимость проводимости туннельного зазора в ходе роста серебряного кластера;
- обнаружены мемристорные свойства в структуре металл-пористый полимер-AgI/Ag;
- обнаружено влияние УФ излучения на массоперенос серебра в слоях пористого кремния;
- показана возможность получения ионопроводящего композита, состоящего из матрицы пористого кремния и приповерхностных слоев, насыщенных AgI;
- реализованы структуры с обратимо управляемым изменением сопротивления на основе слоев пористого кремния и твердого электролита;
- выявлены факторы, позволяющие снизить влияние артефактов осаждения углерода из газовой среды электронного микроскопа, что позволило существенно улучшить достоверность результатов количественного элементного анализа электронным зондом.

Практическая значимость

Предложены и реализованы конструкции и устройства для контролируемого получения слоистых структур с требуемой толщиной слоя AgI на поверхности слоя серебра. Модернизирована установка контроля процесса образования пористого кремния. Показана возможность насыщения пористого слоя кремния металлами, что существенно оказывает влияние на электрофизические свойства получаемых композитов. Получены структуры с управляемым сопротивлением на основе AgI/Ag в качестве активного электрода и пористых слоев полимера (или кремния).

Показано, что осаждение углерода при электронно-микроскопических исследованиях приводит не только к искажениям регистрируемой топологии, но может существенным образом исказить результаты элементного анализа. Проведен расчет влияния толщины образующегося слоя углерода на ослабление характеристических линий спектра рентгеновского отклика. Оценена вносимая ошибка определения количественного состава образца. Разработаны методики и приводятся рекомендации для режимов проведения электронно-зондового микроанализа.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. В слоистых структурах, образованных ионопроводящими AgI/Ag и диэлектрическими слоями при протекании тока возникает обратимое изменение проводимости за счет массопереноса серебра, управляемое направлением и количеством перенесенного заряда.
2. В слоях пористого кремния, поверхность которого насыщена серебром, электрическое поле или ультрафиолетовое излучение вызывает перенос серебра как вдоль, так и перпендикулярно поверхности кремния, причем прямое воздействие потока электронов на поверхность структуры приводит к образованию серебряных кластеров.
3. Для резистивной структуры на основе композитного материала, состоящей из матрицы пористого кремния, поры которого заполнены иодистым серебром, характерно переключение сопротивления в зависимости от направления протекания тока через структуру.
4. В области гистерезиса вольт-амперной характеристики структуры металл | пористый кремний | металл существует долговременная память стабильного переключенного состояния, управляемая дозой гамма-излучения.
5. Количество осажденного углерода в камере растрового электронного микроскопа снижается при воздействии на образец ультрафиолетового излучения, нагрева и электрического потенциала, учет динамики образования слоя позволяет значительно улучшить достоверность результатов измерения элементного состава.

Достоверность результатов проведенных исследований обеспечивается применением широко апробированных и хорошо зарекомендовавших себя методов исследования и аппаратуры, включающих в себя:

- оптические методы (спектральная эллипсометрия, интерферометрия, спектрофотометрия, рамановская спектроскопия, диффрактометрия);
- зондовые методы (туннельная, атомно-силовая, электронная микроскопия и электронно-зондовый микроанализ);
- электрофизические методы (исследование вольт-амперных и вольт-фарадных зависимостей);
- аппаратуру и методы обеспечивающие исследования влияния воздействия ультрафиолетового, электронного и рентгеновского тормозного излучения;
- независимые методы анализа, статистическую обработку результатов, согласованность с данными, полученными другими авторами, широкую апробацию результатов работы на международных и всероссийских конференциях.

Апробация работы проходила в рамках научных семинаров кафедры «Материаловедения технологии и управления качеством» СГУ и на научно-технических конференциях:

- Всероссийская научная школа-семинар «Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине» 23-25 мая 2007 г., Саратов;
- Всероссийская научно-практическая конференция молодых ученых «Инновации и актуальные проблемы техники и технологий» 15–16 сентября 2009 г., и 26-29 октября 2010 г Саратов;
- Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы электронного приборостроения АПЭП-2010, 2012, 2014, 2016, 2018, 2020» г. Саратов;
- Международная конференция «Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. "Композит -2010" 30 июня – 2 июля 2010 г., Саратов;
- 18 Международное совещание «Физика конденсированных сред» 25 ноября 2011 г., Анкара, Турция;
- III Международная школа-семинар «Наночастицы, наноструктурные покрытия и микроконтейнеры: технология, свойства, применения. 5-9 мая 2011 г., Анталья, Турция;
- IV Всероссийская школа-семинар студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению развития ННС

«Нанобиотехнология» Нанобиотехнологии: проблемы и перспективы» 29 сентября - 1 октября 2011 г., Белгород;

- Тридцать вторая международная конференция «Композиционные материалы в промышленности» 4-8 июня 2012 г., Ялта-Киев;
- Международная конференция «Ионный перенос в органических и неорганических мембранах» 28 мая-2 июня 2012г., Краснодар;
- II Международная конференция молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» 21-24 апреля 2014 г., Энгельс;
- Всероссийская научная школа-семинар «Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами» 19-20 мая 2016 г. и 16 - 17 мая 2019 г. Саратов;
- Всероссийская молодежная конференция «Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине» 11-12 ноября 2015 г., Саратов;
- X Международная научная конференция «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» 20-23 августа 2018 г., Минск, Беларусь;
- Международная конференция «Nanoparticles, Nanostructured Coatings And Microcontainers: Technology, Properties» 2014 г, Гент, Бельгия; 2015 г, Саратов, Россия, 2016 г., Томск, Россия;

Материалы диссертационной работы использовались при выполнении научно-исследовательских работ:

НИОКР «Разработка методов снижения влияния артефактов при рентгеноспектральном микроанализе в электронной микроскопии» контракт № 8758 р /13975; «Разработка методов активного воздействия с целью снижения влияния артефактов в электронной микроскопии» контракт № 10072 р /14303;

Грант РФФИ/TUBITAK №10-08-91219-СТА «Влияние морфологии, условий получения и внешних воздействий на диэлектрические и магнитные свойства нанокompозитов»;

Грант 13-08-00678 А, «Композиционные материалы и покрытия на основе смесей тяжелых микро- и наночастиц с полимером и их свойства при знакопеременных деформациях в поле ультразвуковой волны»;

Гос. задание по проекту №3468, регистрация в ЕГИСУ НИОКР №114121550163, «Фазовая и структурная модификация микро- и наноструктур электромагнитным излучением широкого спектрального диапазона энергий»;

Грант РФФИ №18-07-00752 А, «Комплексное исследование кинетики формирования нано-, мезопористого кремния при гамма-облучении в сочетании с компьютерным моделированием для радиационно-стойких элементов микроэлектроники».

Публикации. По теме диссертационного исследования опубликовано 39 работ [1-39], в том числе 10 статей в журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus (всего 15 статей в журналах, включенных в «Перечень российских рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук» Высшей аттестационной комиссией при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации).

Основные результаты диссертации получены автором лично. Автором проводился анализ литературы, постановка экспериментов, построение математических моделей. Обсуждение и интерпретация результатов подготовка статей и докладов осуществлялись совместно с научным руководителем и коллективом соавторов. При использовании результатов других авторов и, полученных в соавторстве, приводятся соответствующие ссылки.

Диссертация состоит из введения, четырех глав с выводами, заключения и списка литературы, содержащего 148 наименований. Основная часть работы изложена на 148 страницах, содержит 92 рисунка и 3 таблицы.

Глава 1. Современное состояние исследований массопереноса в структурах с ионной проводимостью и измерительных системах

1.1 Переключения в резистивных структурах металл–изолятор–металл

Сведения об эффектах памяти и переключении в оксидных слоях известны достаточно давно, так например, в работе [40] приводится обзор таких систем. В последние годы интерес к ионным структурам особенно вырос в связи с развитием и возможностями технологий управлять свойствами материалов на уровне микро- и наномасштабов путем формирования тонких пленок, частиц, композитов. В эпоху «нано» на стыке физики твердого тела и химии образовался новый раздел науки – наноионика [41], изучающая процессы ионного переноса в твердотельных наносистемах.

В обзорах [42–47] описаны мемристорные структуры, обладающие энергонезависимой памятью и возможностью обратимого переключения электрического сопротивлением. Обзор технологий и материалов, претендующих на устройства памяти нового поколения, был представлен в работе [48]. Особое место отведено МІМ (металл-изолятор-металл) структурам с перепрограммируемой памятью, в основе которых процессы окисления-восстановления на границах слоев и перенос ионов в твердых электролитах. В работе [49] отражена динамика роста числа публикаций в области резистивных переключателей за последние годы и сравнение характеристик устройств.

Классифицировать в первом приближении устройства можно по типам переноса вещества на структуры с переносом отрицательно заряженных ионов - анионов и твердых электролитов с подвижными катионами. В первом случае резистивное переключение, как правило, реализуется в структурах на основе окислов за счет электромиграции вакансий кислорода, как например, в МІМ структурах с оксидными нанослоями циркония и гафния [50], слоях оксида титана [51–54], оксида никеля [55] и др. Для материалов с катионной проводимо-

стью характерно формирование проводящих металлических перемычек в объеме твердого электролита или на его поверхности. Попытки синтеза твердых растворов сложного состава, уменьшение размеров частиц композитов и формирование тонких слоев направлены на увеличение ионной проводимости и снижение энергии активации переноса подвижных ионов. Примерами успешных устройств с переключением сопротивления могут служить структуры на основе Cu_2S [56–58] или пористом композите из частиц окислов тантала и кремния [59]. Имеются работы, посвященные исследованиям композитов на основе матриц анодного оксида алюминия, насыщенных $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ [60] или Ag/AgI [61]. Ионная проводимость AgI в матрице анодного оксида алюминия подробно рассмотрена в работе [62], где при температурах существенно ниже обычного для фазового перехода наблюдалась высокая ионная проводимость. В работе [63] приведены результаты насыщения матрицы опала расплавом AgI . Структуры, переключение в которых происходит за счет образования или разрушения проводящей перемычки, в ряде работ получили обозначение (PMC) Programmable Metallization Cell [64].

В работе [65] подробно рассмотрены механизмы ионного переноса в существующих резистивных структурах без туннельного барьера. Большой интерес с позиции высокой кратности изменения сопротивления при минимально затраченной энергии на переключение представляют туннельные структуры с ионной проводимостью одного из электродов [66–69]. Исследованиям туннельной структуры с активным электродом $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ подробно уделено внимание в работах [70–73]. Изменение сопротивления в структурах со смешанной электронно-ионной проводимостью, как например, при использовании в качестве твердого электролита Ag_2S , приводит к снижению эффективности переноса ионов серебра за счет шунтирования части протекающего через твердый электролит тока электронной проводимости. Большинству твердых электролитов свойственно явление прораствания усовдендритов металла через слой, что существенно меняет их свойства. В меньшей

степени данные недостатки замечены для структуры AgI/Ag [74,75]. Резистивный эффект переключения проводимости в структуре Pt/AgI/Ag с тонкой пленкой AgI ~ 0.4 мкм демонстрируется при комнатной температуре [76,77]. При нормальном давлении иодид серебра существует в трех фазах, некоторые его свойства приводятся в работе [78]. В отличие от общепринятого обозначения аллотропных форм высокотемпературная фаза, имеющая высокую ионную проводимость, обозначается как α -AgI и имеет кубическую объемно-центрированную кристаллическую решетку из ионов иода ($a=5.046\text{\AA}$), в то время, как подрешетка серебра разупорядочена, что и обеспечивает каналы высокой проводимости для ионов серебра. Фаза α -AgI стабильна в диапазоне температур от 146 C° (фазовый переход) до 557 C° (плавление) или при высоких давлениях [79,80]. При температурах ниже 146 C° существуют фазы: гексагональная β -AgI ($a=4.592\text{\AA}$ $c=7.509\text{\AA}$), кубическая гранецентрированная γ -AgI ($a=6.473\text{\AA}$) и δ -AgI ($a=6.13\text{\AA}$) при давлении свыше $3 \cdot 10^8$ Па. Фаза γ -AgI метастабильна и при температурах выше 135 C° частично перестраивается в β -AgI. Обратный переход из $\beta \rightarrow \gamma$ возможен либо нагревом с закалкой, либо измельчением, что свидетельствует о высокой поверхностной энергии γ -AgI. В работе [78] приводится теория, согласно которой фаза γ -AgI является высокотемпературной формой и при фазовом переходе $\beta \rightarrow \gamma$ размер кристаллитов уменьшается вдвое, а избыток энергии переходит в энергию деформации. При температурах ниже 146 C° AgI состоит из чередующихся слоев γ -AgI и β -AgI. Так, например, в работе [81] исследовались «политипы» AgI, обладающие высокой ионной проводимостью. Расчеты коэффициентов диффузии серебра в гетероструктурах из слоев γ -AgI и β -AgI методом молекулярной динамики [82] опровергают гипотезу увеличения собственной проводимости за счет пространственного заряда на границах фаз. Таким образом, увеличение проводимости напрямую связано с морфологией и дефектами кристаллитов. Доля фаз также зависит от степени отклонения

стехиометрического состава и вида примесных ионов, так при избытке иода или ионов с большим ионным радиусом AgI образует преимущественно β -AgI, в то время, как при избытке ионов серебра или в присутствии примесных ионов с малым ионным радиусом образуется γ -AgI. В работе [83] приводятся результаты корреляции энергии активации ионной проводимости и расстояния между ионами Ag и I для стекол семейства AgI. Увеличение дистанции между ионами приводит к уменьшению энергии активации.

Наночастицы AgI размерами около 10 нм, синтезированные в полимере поливинилпирролидон (PVP), позволяют сместить фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$ до температур примерно 40 С° [84,85]. Наночастицы γ -AgI меньше 10 нм, полученные закалкой в жидком азоте расплавленного AgI, обладают при комнатной температуре проводимостью на 2 порядка выше исходного AgI, что объясняется большим числом дефектов в кристаллах, образованных при закалке [86].

Следует отметить такую особенность суперионных кристаллов, в частности AgI, как способность под действием света УФ диапазона образовывать на поверхности нитевидные кристаллы (сходные по структуре с γ -AgI) [87,88] В работе [89] на основе методов молекулярной динамики приводятся расчеты свойств твердых электролитов и их растворов.

Область применения устройств на эффекте ионной проводимости в твердых электролитах не ограничивается возможностями реализации ячеек памяти и логическими устройствами нового типа.

1.2 Артефакты как результат массопереноса в электронной микроскопии

1.2.1 Физические основы растровой электронной микроскопии и электронно-зондового микроанализа

Методы растровой (сканирующей) электронной микроскопии и реализуемые электронным лучом методы микроанализа химического состава и кристаллической структуры являются на сегодняшний день незаменимыми при исследовании микро- и наноструктур. Комплекс сведений, получаемый с большого числа детекторов при различных параметрах электронного луча, позволяет сформировать более полное представление об объекте исследования. Конструкция растрового электронного микроскопа представляет собой вакуумную систему, содержащую устройства формирования электронного луча и регистрации сигналов, возникающих при взаимодействии электронов первичного пучка с приповерхностным объемом исследуемого образца. Электронная пушка и фокусирующая электронный пучок система магнитных линз формируют на поверхности исследуемого объекта пятно минимального размера. Система отклонения луча перемещает его, в плоскости образца синхронно регистрируя вторичные сигналы.

Регистрируемыми различными детекторами сигналами служат: упруго отраженные электроны BSE с энергией близкой к энергии первичного пучка; вторичные электроны SE обладающие энергией менее 50 эВ. В электронном спектре сигналов также присутствуют Оже электроны, но в растровой электронной микроскопии их как правило не регистрируют.

Зачастую для получения информации о топологическом рельефе используется отклик вторичных электронов. Высокое пространственное разрешения получаемых изображений обусловлено малой глубиной выхода электронов из приповерхностного слоя, рисунок 1.1.

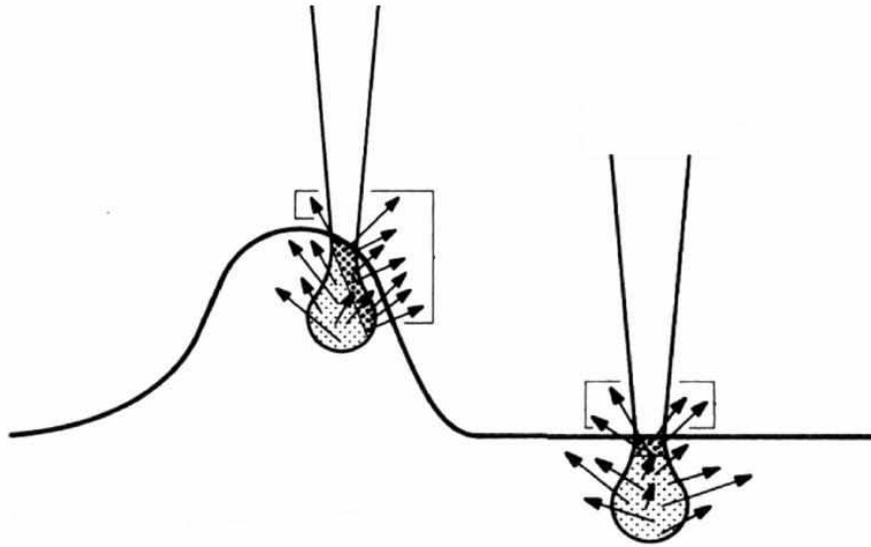


Рисунок 1.1 – Топографический контраст за счет вторичных электронов

Упруго отраженные электроны BSE имеют возможность выхода с гораздо большей глубины, что снижает пространственное разрешение, однако контраст получаемого изображения более чувствителен к атомному номеру Z материала образца. Помимо электронного спектра сигналов происходит генерация фотонов оптического излучения (катодолюминесценции), а также рентгеновского спектра излучений тормозного и характеристического до энергий, не превышающих энергию первичного электрона.

Глубину проникновения электронов в материал можно оценить из соотношения [90]

$$R = \frac{0.0276 \cdot A \cdot E^{1.67}}{Z^{0.89} \cdot \rho}, \quad (1.1)$$

где R - глубина проникновения (мкм),
 A – атомный вес (г/моль),
 E – энергия первичных электронов (кэВ),
 Z – атомный номер элемента образца,
 ρ – плотность образца (г/см³).

Если толщина образца меньше глубины проникновения первичного пучка в материал, возможна регистрация сигнала на просвет ТЕМ. Детектор наведенных токов EBIC позволяет исследовать электрофизические свойства образца под действием электронного пучка. Регистрируя рентгеновский спектр система микроанализа позволяет на основе характеристических пиков определять химический состава приповерхностной области в месте воздействия электронного зонда. Информацию о кристаллической структуре и ориентации кристаллов можно получить в результате анализа картин дифракции отраженных электронов.

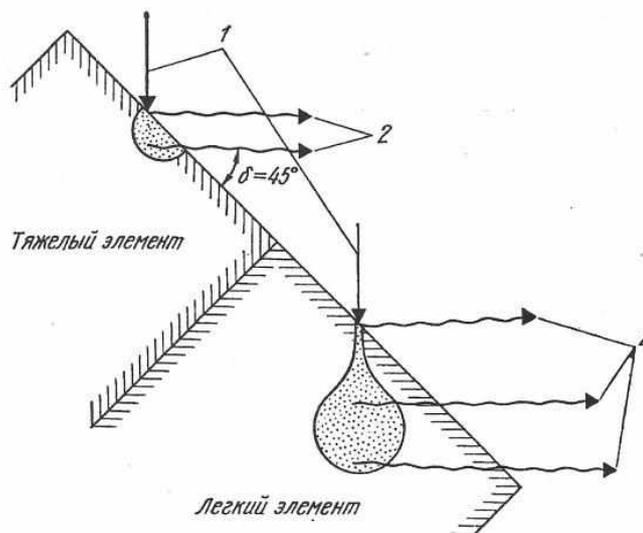
Рентгеновские характеристические фотоны испускаются при электронных переходах между внутренними энергетическими уровнями атомов. Ионизация атома осуществляется электронами с энергией достаточной, чтобы возбудить атом и высвободить электрон с глубоких уровней. Возможно вторичное возбуждение, когда ионизация атома происходит за счет поглощения рентгеновского фотона. Помимо характеристического рентгеновского излучения генерируется тормозное излучение с непрерывным спектром вплоть до максимальной энергии падающих электронов (предел Дуана – Ханта).

Отношение интенсивностей линии в образце и эталоне позволяет оценить количественный состав. Достоверность результатов существенно зависит от выбора модели коррекции (ZAF), учитывающей атомный номер элементов образца (Z), самопоглощение рентгеновских квантов в образце (A) и переизлучение в результате флюорисценции (F) [91],

$$C_i = C_{st} \frac{N_i}{N_{i,st}} \cdot \frac{(ZAF)_{i,st}}{(ZAF)_i} \quad (1.2)$$

где C_i –концентрация элемента в исследуемом образце, C_{st} –концентрация элемента в эталоне сравнения, N_i – число зарегистрированных рентгеновских квантов в характеристической линии спектра исследуемого образца, N_{st} – число зарегистрированных рентгеновских квантов в характеристической линии спектра эталона сравнения.

Основным достоинством метода является локальность определения химического состава, реализуемая в электронной микроскопии. Электроны первичного пучка с энергией до 30 кэВ способны проникать на глубины нескольких единиц, а в некоторых случаях десятков микрометров и рассеиваются в форме сферы или «груши» (рисунок 1.2).



1 - первичный электронный луч, 2 - рентгеновское излучение

Рисунок 1.2 – Область взаимодействия электронного пучка с разными по атомному номеру материалами

Создаваемая в образце область взаимодействия определяет анализируемый объем вещества. Улучшение разрешения путем уменьшения энергии не всегда оправдано, так как для возбуждения атома необходима энергия, превышающая для данной энергетической оболочки атома критическую энергию возбуждения. Обычно для микроанализа электронным лучом используют значения ускоряющего напряжения в интервале 10-30 кВ. Регистрация рентгеновского излучения осуществляется детекторами энергодисперсионного или волнового типов.

В первом типе детекторов используется протяженная область полупроводникового детектора, в которой энергия поглощенного рентгеновского кванта преобразуется в импульс тока. Число образовавшихся электронно-дырочных пар пропорционально энергии фотона. Главное преимущество такого типа детекторов – высокое быстродействие и низкие токи первичного пучка. Основной недостаток – низкая разрешающая способность (более 150 эВ) и уширения пика вследствие шумов. Волновой тип детекторов основан на отражении рентгеновского излучения от кристалла-анализатора и регистрации интенсивности газонаполненным счетчиком. Достоинством такого спектрометра является его высокая разрешающая способность, зависящая от кристалла детектора и составляющая менее 10 эВ.

Если определение качественного состава, особенно для энергдисперсионного метода, не представляет особых сложностей, за исключением особых случаев наложения пиков в образцах сложного состава, то количественная оценка производится порой с большой долей погрешности [92].

Сложности количественного анализа обусловлены выбором не только корректного для данного образца эталона, но и метода расчета поправочных коэффициентов, учета фона тормозного излучения, геометрии образца и многих других факторов.

1.2.2 Артефакты при растровой электронной микроскопии

Определение «Артефакт» – явление, наблюдаемое при исследовании объекта, возникающее в ходе его исследования вследствие применяемых методов (инструментов), несвойственное этому объекту и искажающее результаты исследования. Так под действием тока электронного луча при исследовании ионопроводящих материалов методами электронной микроскопии наблюдаются изменения изображений во времени (рисунок 1.3).

Связано это в первую очередь с перераспределением ионов серебра и восстановлением до металлических усов (кластеров) на поверхности и по

границам зерен иодистого серебра. Другой мешающий фактор, возникающий в процессе исследований электронным лучом накопление электрического потенциала на поверхности, но отличительной особенностью данного материала является высокая эмиссия вторичных электронов и как следствие образование положительного потенциала на поверхности. Это проявляется как в отсутствии поглощенного тока с образца (отрицательные значения видимо отображаются как ноль), так и высокой яркости AgI на фоне заземленной подложки. Неизбежно проявляется загрязнение поверхности образца продуктами разложения углеводородов из газовой среды электронного микроскопа. Покрывающий слой углерода существенно влияет на сигнал вторичной эмиссии, участок быстро темнеет и падает контраст изображения.

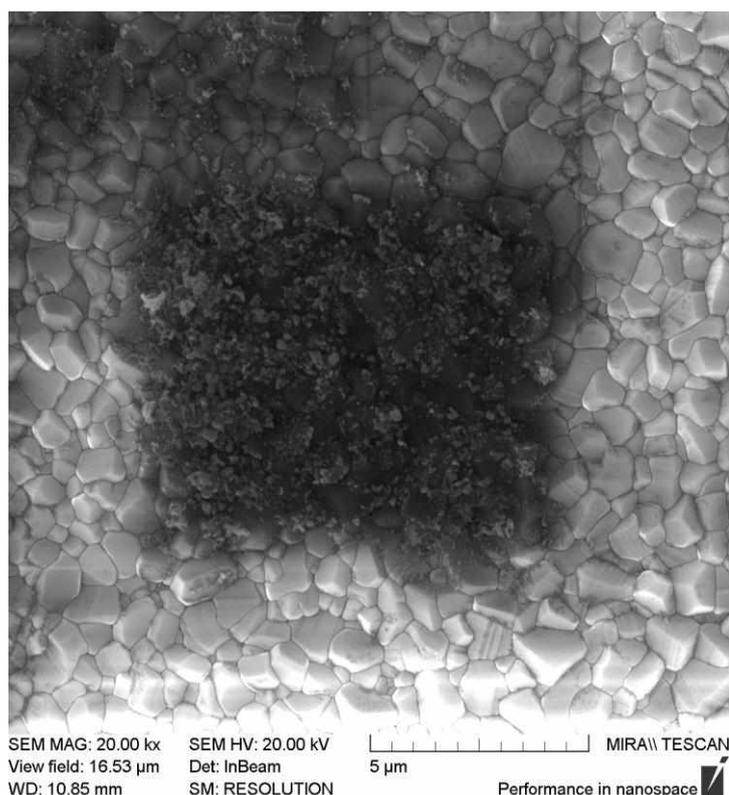


Рисунок 1.3 – Поверхность слоя AgI в после воздействия электронного зонда СЭМ

1.2.3 Осаждение углерода при электронной микроскопии

Одним из факторов, приводящих к существенной погрешности не только при проведении микроанализа, но и при получении сведений о морфологии является образование на поверхности исследуемого участка артефактов, обусловленных действием электронного луча. Помимо модификации образца энергией первичного пучка существует проблема углеродного загрязнения на поверхности образца как внесенного с образцом, так и присутствующего в вакуумной системе микроскопа. Осаждение углерода в электронной микроскопии, при котором углерод образуется на исследуемой поверхности образца, находящегося в вакууме в ходе электронной микроскопии, сравнительно мало изученное явление, хотя известно достаточно давно. Образец в данном случае находится в вакууме (газовой фазе), и образование углерода происходит из-за модификации углеродной составляющей под влиянием процессов, возбуждаемых в объёме камеры и на поверхности образца. Можно предположить, что в этих процессах существенную роль играют процессы образования ионов, их перенос и электронная нейтрализация. Осаждение углерода из газовой фазы представляет практический интерес, по крайней мере, в двух аспектах таких, как исключение ряда артефактов при электронно-микроскопическом изучении морфологии и состава и создание методов контролируемого локального осаждения вещества.

Проведенный анализ литературных данных [93–102] показал, что модификация материала при его взаимодействии с электронным потоком рассматривалась в различных аспектах, целях и ситуациях. Задача осаждения углерода при растровой электронной микроскопии исследована недостаточно. Не получены сведения и ответы на принципиально важные вопросы, как для практических задач, так и для выяснения механизма процесса.

Опыт работы в области растровой электронной микроскопии и элементного микроанализа позволяет в ряде случаев сводить к минимуму влияние следов углеродного осаждением, однако это доставляет определенные

сложности. Образующаяся пленка загрязнения оказывает заметное влияние на интенсивность возбуждения рентгеновского излучения, рассеивая часть энергии первичного пучка, а также частично ослабляет рентгеновское излучение от образца, приводя к «наблюдаемому» перераспределению количественного результата. Особенно влияние углеродного загрязнения проявляется при анализе легких элементов, содержащих в своем составе углерод. Данная проблема в электронной микроскопии и связанные с ней артефакты известны давно и объясняются неизбежным наличием паров углеводородов в вакуумной системе микроскопа [93–96].

На изображениях полученных электронной микроскопией нередко можно встретить следы загрязнений, образующиеся преимущественно по краям области сканирования. Такой эффект объясняют миграцией молекул углеводородов по поверхности образца и разложением при попадании в зону действия электронного луча (рисунок 1.4).

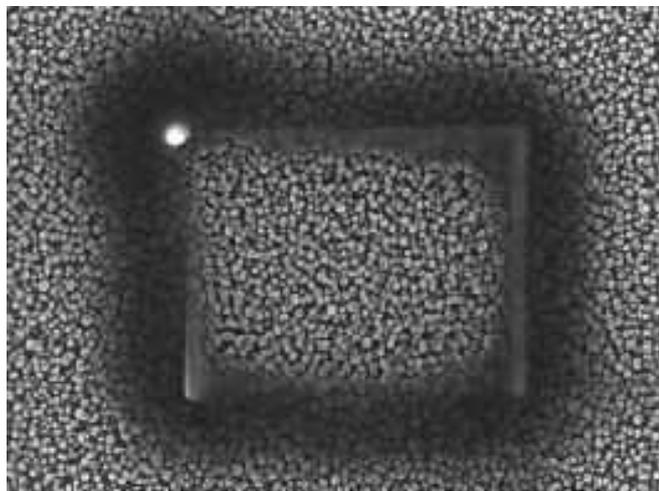


Рисунок 1.4 – Пример осаждения углеродного загрязнения по периметру облучаемого участка

Источником углеводородов могут быть полимерные материалы, входящие в состав изоляции проводов, уплотнителей, смазки трущихся деталей, вакуумная система, а также загрязнения, вносимые на поверхности или в составе исследуемых образцов. С целью уменьшения влияния загрязнений размещают в вакуумной камере РЭМ рядом с образцом охлаждаемый адсорбер

или обдувают поверхность потоком инертного газа для уменьшения парциального давления углеводородов вблизи поверхности. Наиболее успешную очистку камеры и поверхности образца от следов углерода осуществляют плазмой кислорода низкой энергии [97,103].

Применение плазменной очистки возможно на стадии подготовки образца к исследованию, в процессе исследований загрязнения осаждаются вновь. Наряду с перечисленными мерами целесообразно применение вакуумных материалов с низким выделением углеводородов, использование в камере микроскопа полипропиленовой изоляции [98] и фторуглеродных смазок в подвижных механических узлах. Существуют примеры использования данного явления для закрепления объектов к поверхности углеродным покрытием [99], литографии [100,101], исследования проводимости углерода [102] и др.

Необходимо изучение факторов, влияющих на процессы осаждения углерода на поверхность образца при воздействии электронным лучом.

1.3 Выводы по первой главе

В результате проведенного анализа современного состояния исследований в области структур с твердым электролитом автор пришел к выводу, что иодид серебра перспективный материал по причине ряда уникальных свойств. Видны пути стабилизации высокопроводящей фазы AgI, уменьшением размеров кристаллитов или помещения их в пористую матрицу. Общим для большинства резистивных структур с твердым электролитом является структура типа Металл-Изолятор-Твердый электролит. Наиболее перспективным в качестве диэлектрика может служить туннельнотонкий для электронов барьер (вакуумный зазор) или пористый диэлектрик.

Необходимы способы снижения или учета неизбежно присутствующего осаждения углерода на исследуемую поверхность изучаемого электронной микроскопией объекта.

Глава 2. Исследование массопереноса в структурах с ионопроводящими слоями

2.1 Слоистые структуры с твердым электролитом и туннельно - прозрачным для электронов барьером

2.1.1 Получение ионопроводящих структур серебро-йодид серебра

В работах [73–75,104–108] показано, что наноразмерные частицы, тонкие пленки и композиты с включениями йодида серебра (AgI) обладают ионной проводимостью выше по сравнению с макро- материалом. Одной из задач работы было получение однородных субмикронных слоев серебра и модификации поверхности с образованием AgI слоев, обладающих массопереносом.

Подложками для напыления пленок служили кварцевые предметные стекла, полированные поверхности пластин ситала и кремния, а также прозрачные пластинки слюды. Напыление серебра проводилось методом термического резистивного испарения в вакууме с помощью установки ВУП-5 при остаточном давлении менее 10^{-4} мм.рт.ст.. Подложки предварительно подвергались отмывке и обезжириванию кипячением в растворителе CCl_4 . Контроль толщины напыляемой пленки в ряде случаев осуществлялся *in situ* по отражению и/или пропусканию излучения He-Ne лазера ($\lambda=0.63$ мкм). Напыление с контролем позволяло получать частично прозрачные слои металлов толщиной 10-20 нм. Толщина и оптические свойства получаемых слоев оценивались как по угловой зависимости коэффициента отражения [2] так и методом спектральной эллипсометрии [111].

Качество поверхности получаемых напылением слоев металла оценивалось методами растровой электронной микроскопии (рисунок 2.1). В ряде случаев контроль средствами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) позволял выявить причины дефектов и загрязнений посторонними

материалами получаемых слоев. По причине неудовлетворительной воспроизводимости свойств слоев металла, напыляемых данным методом, ряд исследований по модификации поверхности серебра проводился на полированной пластине. Слои AgI на поверхности серебра получали прямым взаимодействием поверхности серебра с газовой средой, содержащей пары иода. Получение однородной по поверхности пленки иодистого серебра AgI на поверхности металлического серебра Ag потребовало разработки и изготовления специальной реакционной камеры (рисунок 2.2). В верхней части камеры расположен вентилятор, перемешивающий пары иода и стеклянная капиллярная трубка для введения паров иода через иглу медицинского шприца. Подложка со слоем металлического серебра помещалась в нижней части камеры. Конструкция камеры позволяет удалять реактор, оставляя подложку неподвижной, что особенно важно при исследовании кинетики образования слоев AgI методом спектральной эллипсометрии. Насыщенные пары иода могут подаваться в реактор порциями через капилляр или продуваться газом-носителем последовательно через термостатированный контейнер с кристаллическим иодом. Встроенный вентилятор способствует равномерному распределению паров иода над поверхностью подложки, что обеспечивает равномерное поступление реагентов и как следствие одинакового роста по толщине слоя AgI. Толщина и оптические свойства слоя AgI контролировались в ходе образования методом спектральной эллипсометрии с интервалом в 1 мин.

Контролировать концентрацию иода в реакционной камере крайне затруднительно, поэтому проведение процесса модификации проводилось при комнатной температуре и соответствующему данной температуре парциальному давлению паров иода. Адсорбцией количества иода на поверхности стенок реакционной камеры можно пренебречь.

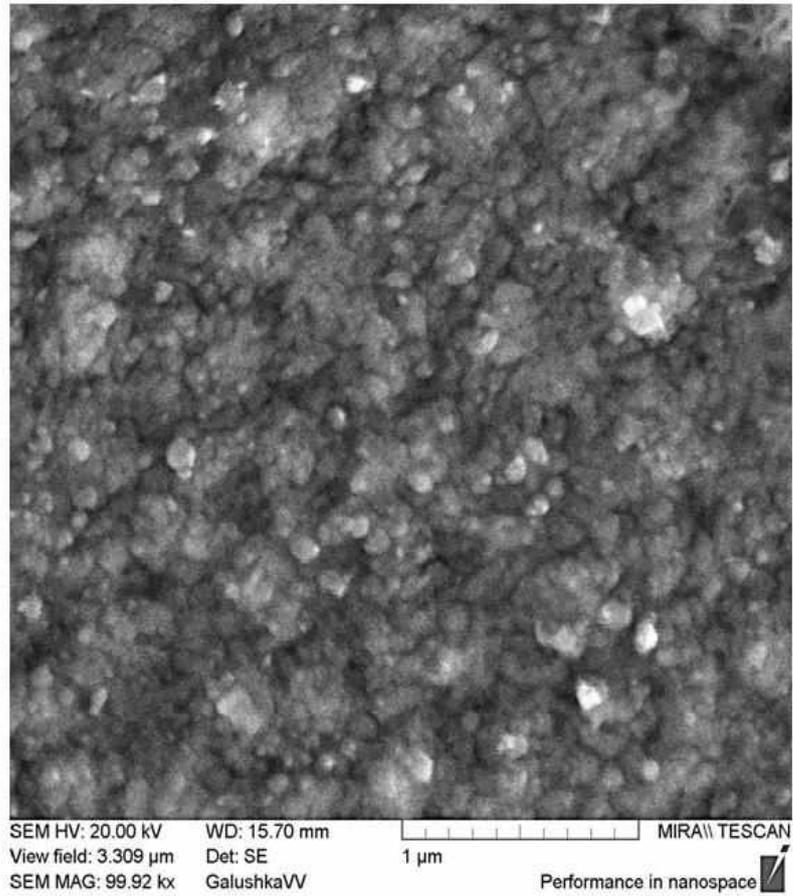


Рисунок 2.1 – Поверхность пленки серебра получена методом резистивного испарения в вакууме.



Рисунок 2.2 Реакционная камера для получения слоев иодистого серебра

Давление насыщенных паров P оценивалось из справочных данных [109], где представлены значения парциального давления паров иода I_2 для ряда температур (рисунок 2.3).

Интерполяцией справочных данных в области температур $T=(-10..+40\text{ C}^\circ)$ (рисунок 2.3а) получена зависимость давления паров иода (рисунок 2.3б), описываемая функцией:

$$P(T) = e^{(-3.37+0.105 \cdot T - 3.65 \cdot 10^{-4} \cdot T^2)} \quad (2.1)$$

Описанный в работе [110] метод позволяет управлять концентрацией паров иода в реакционной камере, регулируя поток газа, продуваемого через термостат с иодом и температуру термостата (рисунок 2.4). Целесообразно использование области низких температур источника паров, что реализуется Пельтье элементами охлаждения, и позволяет уменьшить концентрацию паров иода при малом расходе газа носителя.

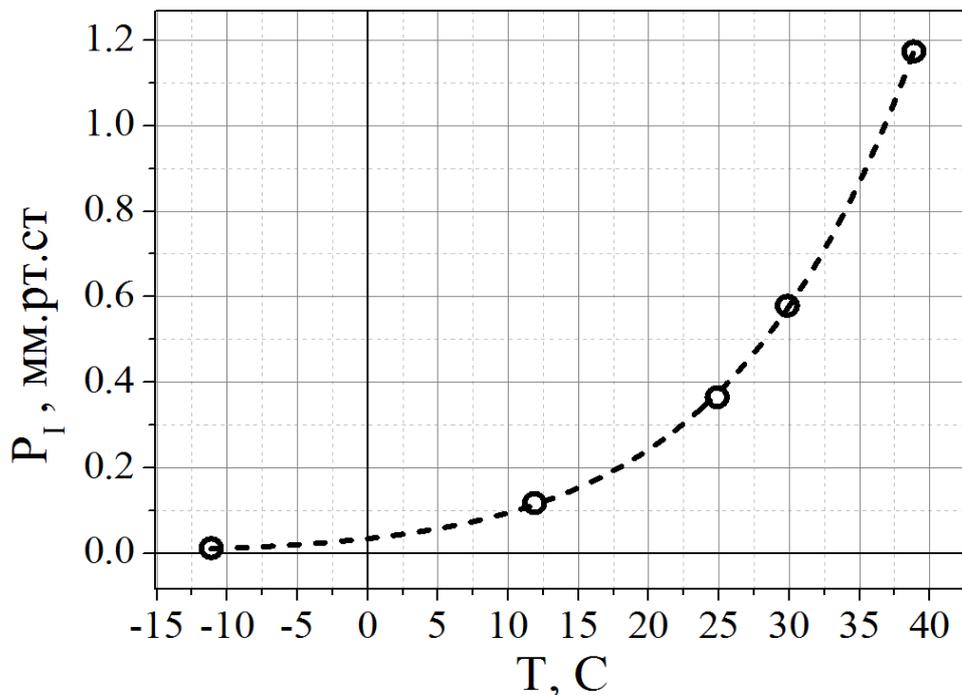


Рисунок 2.3 – Температурная зависимость упругости паров иода

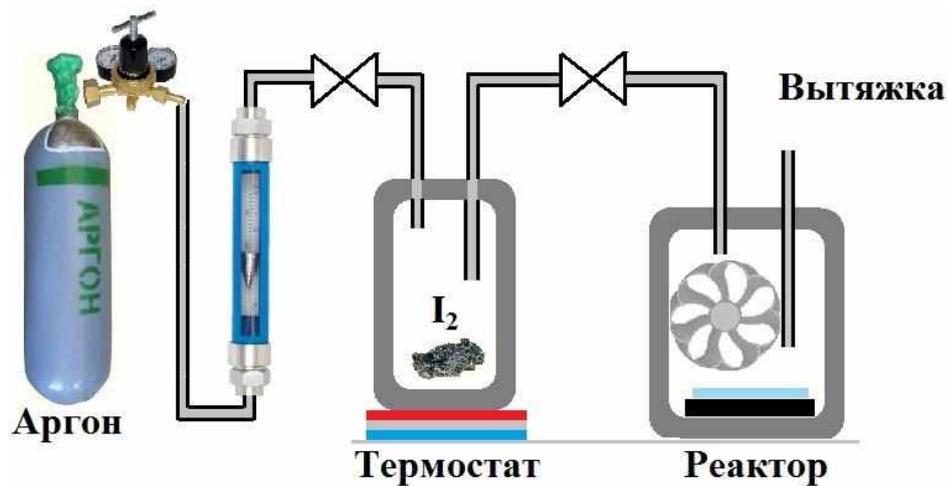


Рисунок 2.4 – Схема дозирования паров иода в камеру реактора

В ряде случаев контроль получаемых структур средствами электронной микроскопии позволяет своевременно выявить причины неудовлетворительных результатов. Так, например, после модификации в парах иода в пленке AgI были обнаружены локальные участки со слоистыми структурами не характерные для AgI. В составе слоя серебра, полученного напылением, методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа было обнаружено присутствие следов цинка. Образовавшиеся на поверхности слоистые структуры соответствуют иодиду цинка ZnI_2 .

2.1.2 Оптические методы контроля процесса образования нанослоев иодида серебра

Изучение процесса образования нанометровых слоев AgI на поверхности серебра за счет его модификации проводилось с помощью метода спектральной эллипсометрии. Для проведения высокоточных эллипсометрических измерений на тонких поглощающих слоях AgI необходимо обеспечить соблюдение ряда требований к исследуемому образцу и измерительной установке эллипсометрического контроля. Известно, что AgI относится к чувствительным к свету материалам [112]. Экспериментально установлено, что воздействие анализирующего излучения, использовавшегося при спектральных измерениях,

не оказывает заметного влияния на оптические свойства структур, даже при времени воздействия, на порядок превышающем длительности одного измерения. Также было установлено, что процесс образования AgI завершается практически сразу (менее 15 с) после прекращения подачи паров иода, после чего образовавшаяся структура не изменяет своих оптических свойств в течение длительного времени (не менее нескольких суток). Необходимым условием для контроля *in situ* является быстроедействие используемой аппаратуры. Эллипсометрический комплекс «Эллипс – 1000 АСГ», разработанный в ИФП СО РАН [113], полностью удовлетворяет требованиям к проведению контроля процесса модификации серебра в парах иода по диапазону длин волн, быстрдействию и программному обеспечению. Используемый комплекс позволяет проводить спектральные измерения параметров Ψ и Δ в диапазоне длин волн – $\lambda = 350-1000$ нм при углах падения – $\theta = 45^\circ, 50^\circ, 55^\circ, 60^\circ, 65^\circ, 70^\circ, 90^\circ$. Время единичного измерения составляет примерно 50 мс, а получение полного спектра занимает около 30 с. Диаметр светового пятна составляет примерно 3 мм. Программное обеспечение позволяет строить модели исследуемых структур и рассчитывать спектральные зависимости оптических параметров слоев. Для решения прямой и обратной задачи эллипсометрии были определены спектры оптических свойств используемых материалов (ϵ' и ϵ'' или n и k) с последующим сохранением в базе данных. Одно из условий проведения эксперимента – это соответствие выбираемой при решении обратной задачи эллипсометрии модели структуры и исследуемого объекта. Слой серебра, служащий в качестве подложки, должен быть достаточно «толстым», чтобы внутреннее отражение от нижней границы слоя серебра с подложкой не оказывало влияние на контроль эллипсометрических параметров в процессе модификации слоя серебра. Предварительные измерения и расчеты позволили установить, что толщина слоя серебра d больше 100 нм позволяет рассматривать слой серебра как полубесконечный.

Помимо этого, полученные значения оптических свойств слоя серебра перед каждой модификацией заносились в базу данных как материал подложки и моделирование кинетики образования слоя AgI проводилось относительно данной подложки. На рисунке 2.5а приводится пример расчета спектров $n(\lambda)$ и $k(\lambda)$ для слоя серебра на подложке ситалла по измеренным спектральным зависимостям $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ и нахождение свойств образующего слоя AgI на серебре по измеренным значениям $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ (рисунок 2.5б).

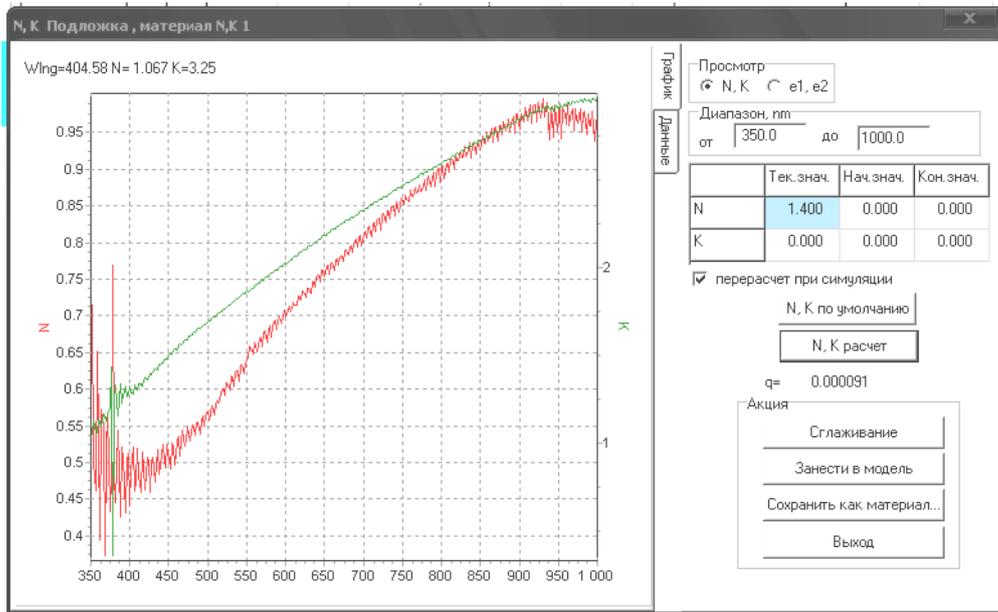
Проведенные предварительные исследования позволили реализовать основную задачу – выяснение возможности определения по полученным спектрам $\Psi(\lambda, t)$ и $\Delta(\lambda, t)$ зависимостей толщины образующегося слоя от времени модификации и спектральных зависимостей показателей преломления и поглощения на различных этапах образования структуры без использования каких либо априорных связей между оптическими свойствами.

Такое ограничение определяется тем, что при изучении наноструктур использование априорных связей, свойственных монолитным материалам и микрослоям, становится зачастую неоправданным.

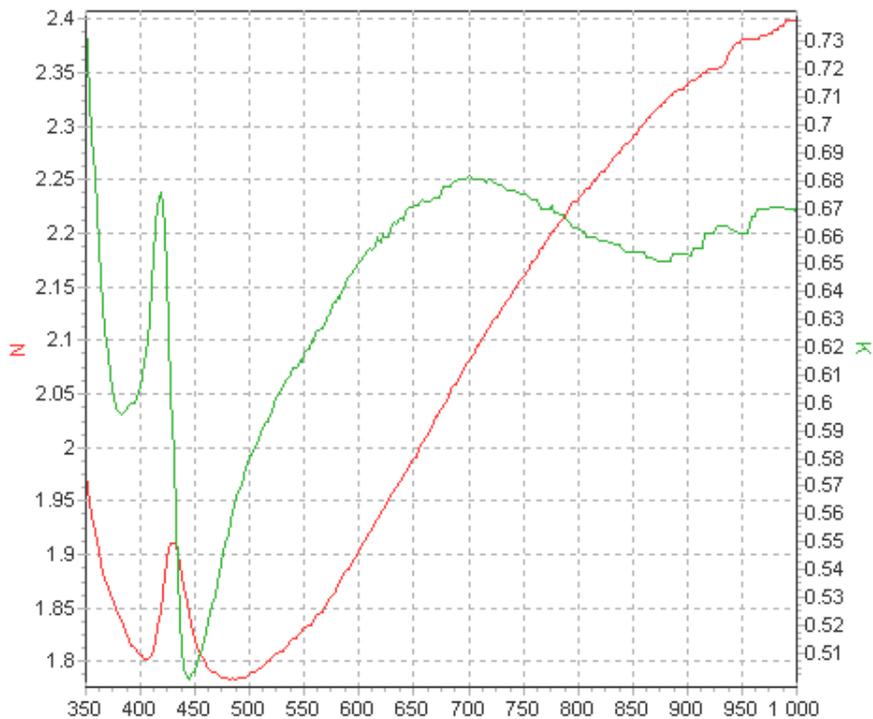
Формально задача определения по двум экспериментально измеренным спектральным зависимостям значений $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ трех неизвестных толщины d , показателей преломления n и поглощения k не совсем корректна. Поэтому исследована возможность сведения задачи к поиску на каждой длине волны в каждый момент времени двух неизвестных.

Такая возможность может быть обеспечена, в частности, шириной используемого спектрального диапазона, в котором область фундаментального поглощения соседствует с областью, в которой значения показателя поглощения могут быть столь малыми, что их влияние на $\Psi(\lambda, t)$ и $\Delta(\lambda, t)$ может не учитываться.

В области малого поглощения определяемыми величинами являются толщина d и показатель преломления n .



а)



б)

Рисунок 2.5 – Спектральная зависимость показателей преломления n и поглощения k : а) – для подложки б) – для слоя AgI толщиной 17 нм

Полученные значения толщины d могут быть использованы при определении показателей n и k на всем исследуемом участке спектра. Программное обеспечение эллипсометрического комплекса «Эллипс – 1000 АСГ» позволяет сохранять в одном проекте серию измерений для последующей обработки экспериментальных данных. На рисунке 2.6 представлены экспериментальные зависимости $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ на различных стадиях роста пленки иодистого серебра на поверхности серебра.

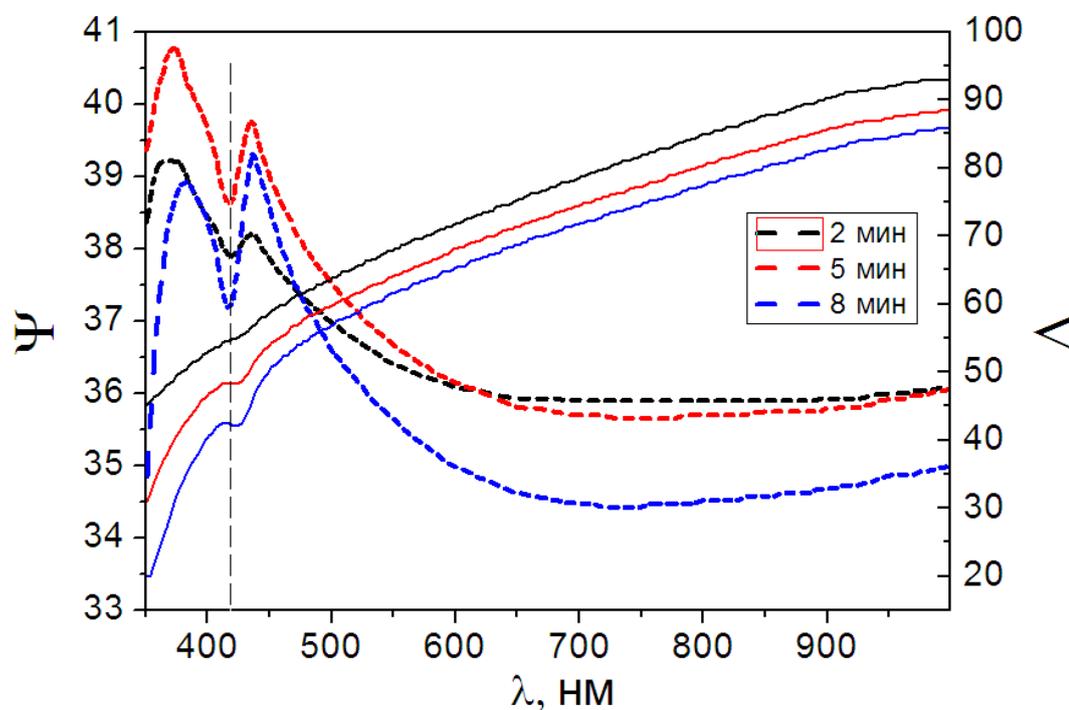


Рисунок 2.6 – Спектральные зависимости $\psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ структуры AgI/Ag после 2, 5 и 8 мин модификации ; $\psi(\lambda)$ – пунктирные, $\Delta(\lambda)$ – сплошные линии

После первых минут взаимодействия серебра с парами иода на зависимостях $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ наблюдается появление характерного для AgI экситонного пика. Аналогичный пик для AgI наблюдался на $\lambda=420$ нм в работах [114,115]. Толщина слоя d и показатель преломления n образующегося слоя AgI определялись в области прозрачности (длинноволновой области спектра 800 - 1000 нм) решением обратной задачи эллипсометрии для непоглощающего слоя на поглощающей подложке с известными свойствами. На рисунке 2.7 приводятся значения толщины слоев AgI, определенные в процессе модификации серебра для нескольких длин волн в области малого поглощения ($k \approx 0$).

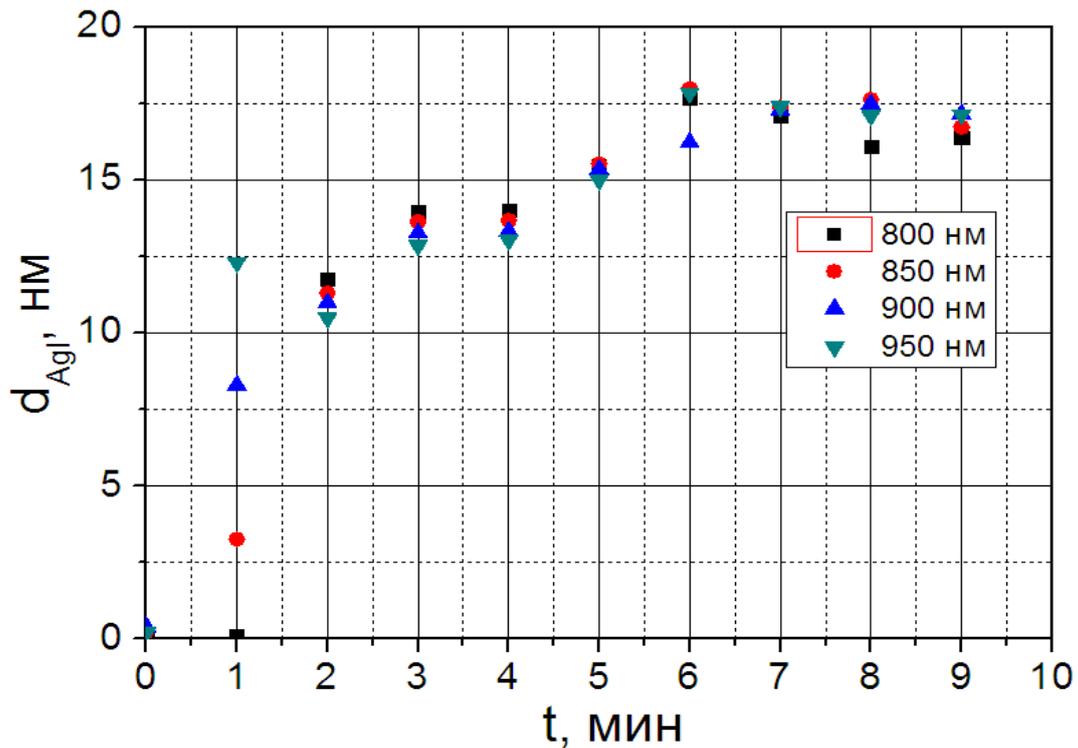


Рисунок 2.7 – Изменение толщины пленки AgI от времени воздействия насыщенных паров иода на слой металлического серебра

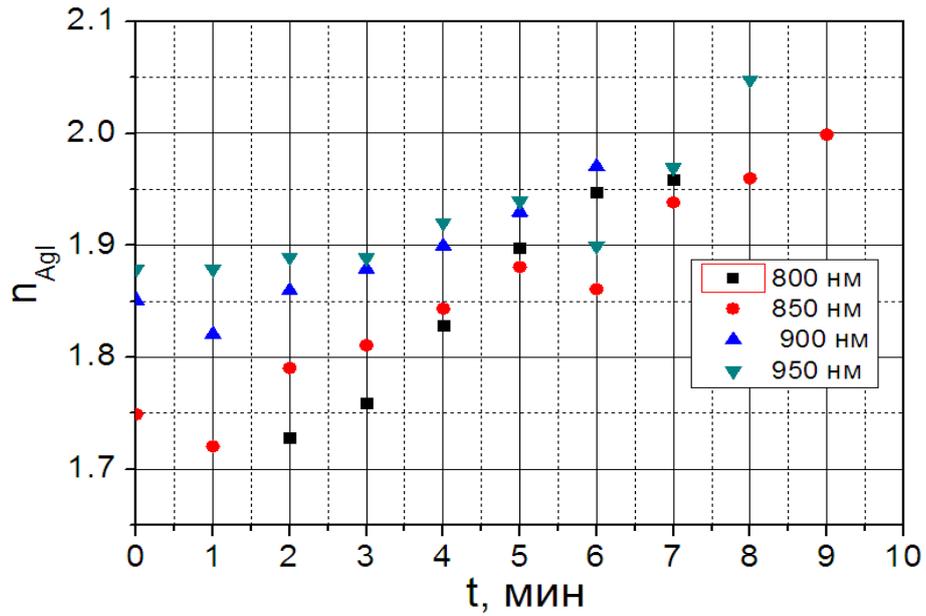


Рисунок 2.8 – Изменение показателя преломления пленки AgI от времени воздействия насыщенных паров иода на слой металлического серебра

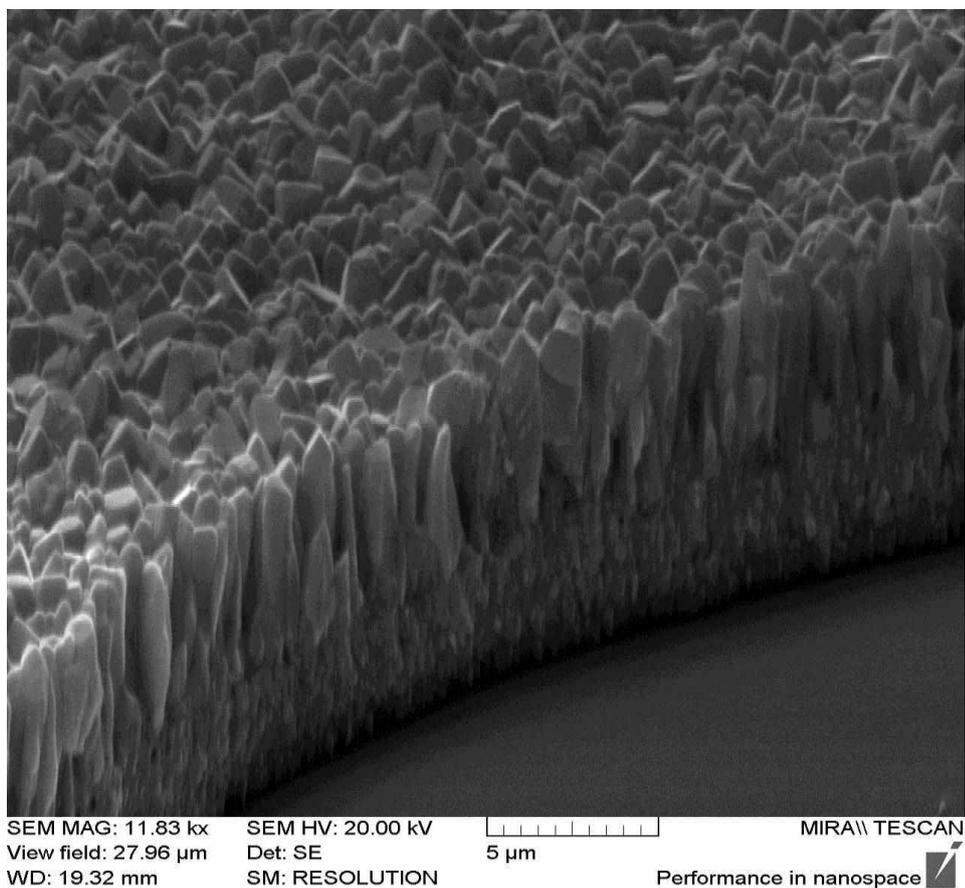


Рисунок 2.9 – СЭМ изображение слоя AgI на стеклянной подложке

По мере увеличения толщины слоя AgI получаемые значения толщины в меньшей степени зависят от длины волны, на которой проводилось их определение. Это можно объяснить шероховатостью границ пленок и островковым характером их образования на начальном этапе роста, где несоответствие модели плоскопараллельных границ структуры наиболее значимо. Последующее уплотнение пленки AgI с ростом толщины согласуется с увеличением показателя преломления (рисунок 2.8). Полученные предварительные значения толщин пленок позволяют определить спектральные зависимости показателей преломления и поглощения во всём спектральном диапазоне и дают сведения о кинетике изменения свойств слоя AgI. Обработка экспериментально полученных спектров $\Psi(\lambda)$ и $\Delta(\lambda)$ проводилась средствами программного обеспечения спектроэллипсометра в разделе «n, k расчет» с использованием значений толщин слоя, определённой в области малого поглощения.

После продолжительного пребывания в насыщенных парах иода и полной модификации пленки серебра на сколе пленки четко видны различия размеров кристаллитов по глубине (рисунок 2.9). Объем образующегося в ходе реакции AgI в 2 раза превышает значение объема исходного серебра (оценка проведена на основе справочных значений плотностей данных веществ), что приводит к увеличению толщины пленки в 4 раза по сравнению с исходной толщиной серебра на подложке.

На сколе видно, что кристаллиты имеют вытянутую форму, так как в латеральном направлении рост ограничивается соседними кристаллами. С увеличением толщины слоя диффузия иода через уплотняющуюся пленку уменьшается, и дальнейшее образование происходит преимущественно на поверхности AgI за счет диффузии ионов серебра к поверхности. В условиях избытка иода на поверхности и недостатка серебра это может приводить к образованию гексагональной модификации AgI.

Мелкокристаллические кристаллы в нижней части пленки под действием деформаций бокового сжатия и недостатка иода, вероятно, имеют большую долю кубической фазы.

Проводились исследования спектральных зависимостей пропускания структур, полученных описанным выше методом, но с существенно меньшей толщиной исходного серебряного подслоя. Измерения проводились на спектрофотометре «СФ-2000». Частично прозрачная пленка серебра осаждалась в вакууме на подложку из слюды с контролем пропускания *in situ*. Спектры пропускания структур слюда – серебро – иодистое серебро показаны на рисунке 2.10, где нижний график соответствует структуре слюда – серебро, а верхний слюда – иодистое серебро.

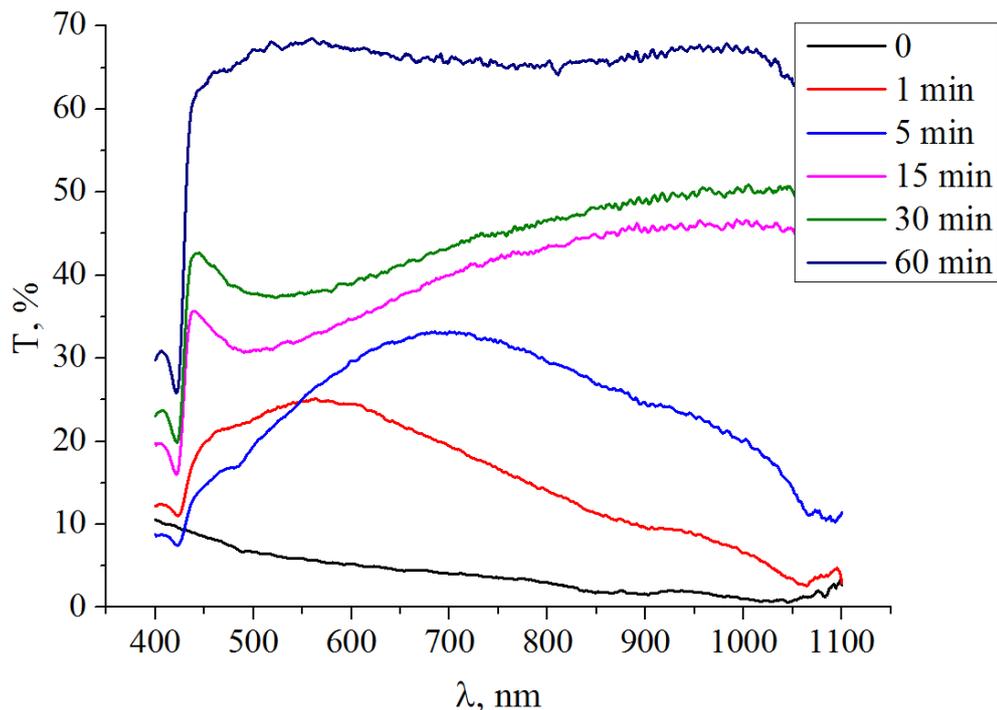
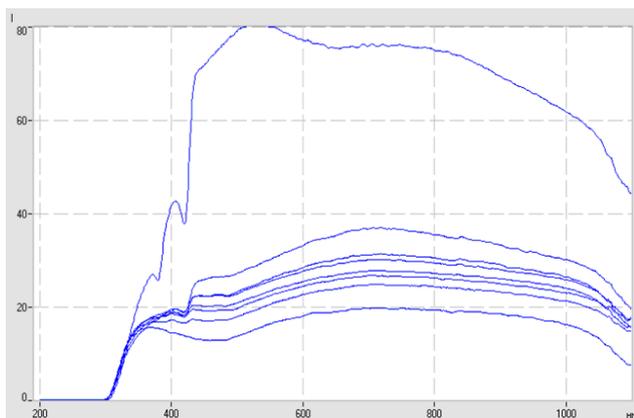
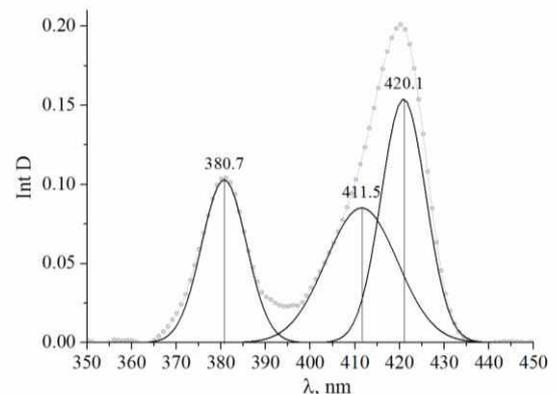


Рисунок 2.10 – Спектральная зависимость коэффициента пропускания структуры AgI-Ag на слюде при различных значениях времени модификации Ag в парах иода

В процессе реакции толщина пленки серебра Ag уменьшается, так как часть серебра расходуется на образование AgI и общее пропускание структуры подложка – слой серебра – иодистое серебро увеличивается. Исходя из уровня начального пропускания слоя серебра, толщина пленки оценивается примерно 15 нм. Пик поглощения, наблюдаемый на спектрах пропускания, $\lambda = 420$ нм указывает на формирование слоя AgI уже после первой минуты взаимодействия паров иода с серебром. На толстых пленках AgI d около 10 мкм помимо экситонного пика поглощения на длине волны λ 420 нм неоднократно обнаруживался пик поглощения в области 380 нм (рисунок 2.11). Имеются сведения [116], где оптическую плотность суспензии AgI в аммиачной среде измеряют на длине волны λ порядка 380 нм, как соответствующей максимуму поглощения AgI.



а)



б)

Рисунок 2.11 – Спектры пропускания структуры AgI/Ag-кварц от времени модификации в парах иода пленки серебра а) и оптической плотности для слоя AgI на кварце в области пиков поглощения б)

Таким образом, полученные результаты спектрофотометрии согласуются с результатами эллипсометрических исследований, что подтверждает образование слоя AgI на поверхности серебра в парах иода, наблюдаемое уже с единиц нанометров.

Методики эллипсометрических и спектрофотометрических исследований позволяют осуществлять многопараметровое определение свойств нанометровых слоев и получать спектральные зависимости показателей преломления и поглощения слоев, значения их толщин без каких либо априорных предположений о связях между n и k или предположений об их спектральных зависимостях.

2.1.3 Исследование массопереноса в наноструктурах Ag/AgI с туннельным барьером

Метод туннельной микроскопии, основанный на квантовом явлении преодоления электронами потенциального барьера, образованного зазором между электродами [117], позволяет с высоким разрешением бесконтактно исследовать поверхность проводящих материалов. Туннельный ток I_{tun} от величины зазора ΔZ имеет экспоненциальную зависимость (2.5) и система обратной связи сканирующего туннельного микроскопа (СТМ) функционирует таким образом, что стремится удерживать постоянным заданный туннельный ток ($I_{\text{tun}} = \text{const}$) за счет изменения величины туннельного барьера (зазора между иглой пьезосканера и поверхностью образца).

$$I_{\text{tun}} \sim e^{-k \cdot \Delta Z} \quad (2.2)$$

где k - коэффициентом затухания ($k = \frac{\sqrt{2m\phi^*}}{\hbar}$), ϕ^* - величина работы выхода электронов для материалов зонда и образца, \hbar – постоянная Планка, m – масса электрона. Обычно для металлов коэффициент затухания составляет $\sim 2 \text{ \AA}^{-1}$.

Полученную структуру Ag/AgI помещали на столик туннельного микроскопа, где в качестве зонда использована вольфрамовая проволока, подготовленная электрохимическим травлением в растворе 5% КОН. Подвод зонда к поверхности с рабочим туннельным током $I_{\text{tun}} = 0.2 \text{ нА}$ осуществлялся при положительном потенциале зонда $U_{\text{tun}} = 0.2 \text{ В}$. Следует учитывать, что

туннельный зазор, поддерживаемый системой обратной связи микроскопа, зависит не только от величин туннельного тока I_{tun} и напряжения U_{tun} , но также от локальной работы выхода электронов ϕ^* из материалов зонда и подложки, адсорбированных на них веществ. Значения туннельного тока и напряжения определяют проводимость туннельного барьера и, как следствие, величину туннельного зазора.

Экспериментально установлено, что при исследовании структуры AgI/Ag отрицательный потенциал зонда более 0.5 В приводит к резкому увеличению туннельного тока и перемещению зонда по направлению от поверхности. Ограничения дальнейшего перемещения сканера зонда приводит к замыканию туннельного зазора, что проявляется как завышенное значение тока в системе. Уменьшение напряжения приводит к обратимому восстановлению туннельного тока и положению зонда в состоянии близкое к исходному. Подобное поведение системы многократно воспроизводимо на разных участках образца.

Встроенные в туннельный микроскоп средства измерения токовых зависимостей $I(V)$ позволяют проводить необходимое число измерений значения тока от напряжения в заданном диапазоне. Получаемые $I-V$ характеристики туннельной структуры W-туннельный зазор-AgI/Ag указывают на «динамический» характер исследуемой системы. Среди многообразия полученных зависимостей можно выделить две характерные (рисунок 2.12), показывающие различные состояния системы и ее развитие во времени.

Процедура измерения $I-V$ характеристик подразумевает отключение сканера перемещения зонда на время измерения зависимости. Тестовые измерения $I-V$ характеристик средствами туннельного микроскопа производились с помощью эталонного резистора 10 МОм (погрешностью менее 0.5%), закрепленного между держателем иглы и столиком, удерживающим образец.

Результаты эксперимента указывают, что нелинейность и погрешность измерения не превышают 3 %. Предел измерения тока в СТМ составляет не более 25 нА. Результаты исследования процесса измерения в используемом режиме при 300 точек и параметрах напряжений $U_{\text{нач}} = -0.1$ В и $U_{\text{кон}} = 0.8$ В отображены на рисунке 2.12 [6]. Из рисунка 2.13 видно, что предварительно в течение 200 мс происходит стабилизация туннельного тока I_{tun} при напряжении $U_{\text{нач}}$ (в данном случае $I_{\text{tun}}=0.2$ нА) путем изменения туннельного зазора Z . Далее при неизменном положении зонда (обратная связь, поддерживающая постоянным туннельный ток, временно отключается) проводится измерение 300 значений тока при линейном изменении напряжения, что занимает 35 мс. После достижения конечного значения $U_{\text{кон}}$ напряжение возвращается в исходное состояние $U_{\text{нач}}$. Следует отметить, что потенциал подается на подложку, в то время как игла зонда через измеритель тока имеет потенциал «земли», следовательно положительные значения напряжения на I-V зависимостях соответствуют току туннелирующих электронов с иглы сканера на подложку. Регистрация процесса осуществлялась комплексом L-Card.

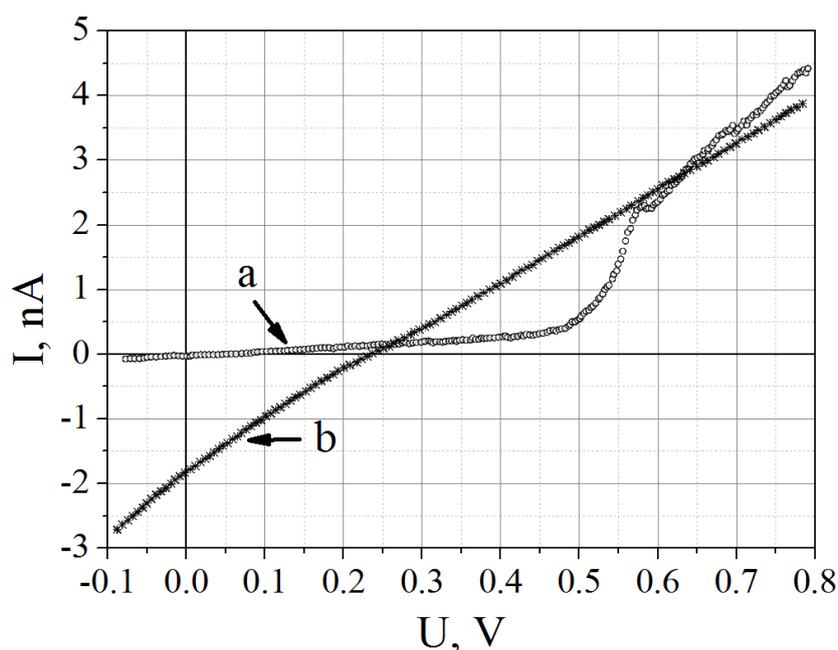


Рисунок 2.12 – Туннельные зависимости I-V контакта W-AgI/Ag: а) – с начальным туннельным зазором, б) – в состоянии контакта

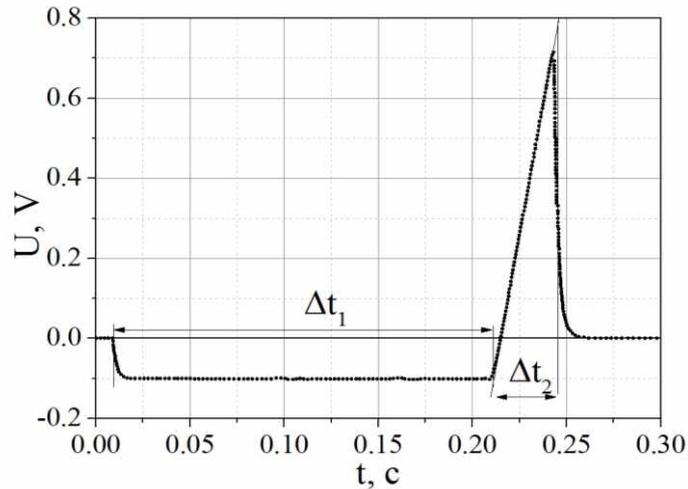


Рисунок 2.13 – Процесс измерения зависимостей туннельный ток - напряжение в одном из режимов СТМ

Исследование структуры Ag/AgI/туннельный зазор/W (рисунок 2.14) в режиме измерения $I(V)$ показало, что вид зависимости определяется предысторией воздействия на образец. Так, после подачи положительного импульса (относительно подложки) амплитудой более 0.5 В и последующего измерения $I(V)$ получается практически линейный характер зависимости (рисунок 2.15), указывающий на омический контакт. Из экспериментальной зависимости следует, что контактная разность потенциалов структуры вольфрамовый зонд - серебряный мостик - ионный проводник - серебро составляет $U_{\text{конг}} \sim 0.25$ В, при последовательном сопротивлении структуры $R_{\text{посл.}} \sim 140$ МОм. В случае, если измерениям ВАХ предшествовало положительное напряжение на зонде, вид ВАХ подобен представленному на рисунке 2.16.

Из полученной зависимости (рисунок 2.16) следует, что в диапазоне от -0.1 до 0.4 В (участок a-b) сопротивление структуры остается неизменным и определяется величиной начального туннельного зазора Z_0 . При разности потенциалов больше 0.4 В наблюдается экспоненциальное возрастание туннельного тока (участок b-c), что может свидетельствовать о процессе уменьшения туннельного зазора.

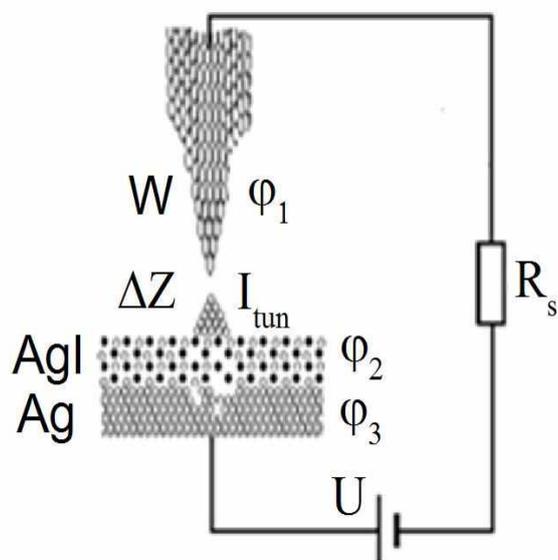


Рисунок 2.14 – Схема туннельной структуры с твердым электролитом на основе Ag/AgI

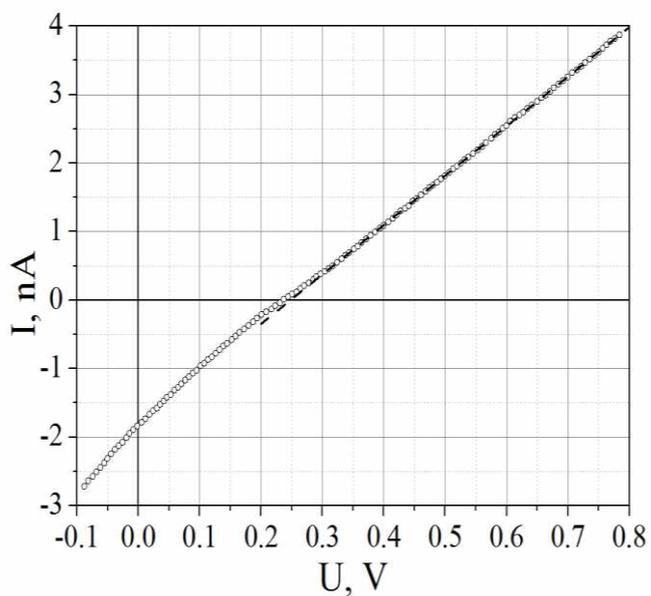


Рисунок 2.15 – Экспериментальная зависимость $I(V)$ структуры W-Ag-AgI/Ag в состоянии замкнутого туннельного зазора

Объяснением наблюдаемой зависимости может служить образование кластера серебра за счет переноса через слой твердого электролита. Исчезновению туннельного сопротивления соответствует линейный участок ВАХ при разности потенциалов более 0.6 В (рисунок 2.16). Линейные участки зависимости позволяют дать оценку проводимости структуры до и после переключения. Так, сопротивление структуры с начальным туннельным зазором на участке до 0.4 В составляет около 1.5 ГОм и контактная разность потенциалов 0.04 В. В условиях когда туннельный зазор отсутствует (участок от 0.6 до 0.7 В) сопротивление составляет около 80 кОм, а контактная разность потенциалов 0.4 В. Кратность переключения на представленной зависимости составила примерно 20 (рисунок 2.17). Смещение линейного участка ВАХ графика на 0.4 В свидетельствует по-видимому о внутренней ЭДС, проявившейся при замыкании зазора, что также согласуется с наблюдаемым уменьшением тока при напряжении около 0.6 В.

Наиболее интересен участок ВАХ от 0.4 В до 0.6 В, где туннельный ток стремительно нарастает. Изменение проводимости туннельного барьера возможно за счет образования кластера серебра в начальном зазоре. По полученным в эксперименте данным построена зависимость сопротивления структуры от перенесенного заряда электронами (рисунок 2.17), откуда следует, что на переключение сопротивления затрачен заряд около 5 пКл. Для модельного описания наблюдаемой $I(V)$ зависимости учитывались такие параметры как, скорость изменения напряжения $\Delta U/\Delta t = 25.7$ В/с; диапазон напряжений в процессе переключения от 0.4 до 0.57 В. Начальный туннельный ток $I_{\text{tun}} = 0.2$ нА при разности потенциалов $U = 0.4$ В позволяет по проводимости туннельного барьера $G_{\text{tun}} = 5 \cdot 10^{-10}$ См оценить величину начального зазора между иглой зонда и поверхностью - $Z_0 \sim 5.3 \cdot 10^{-10}$ м.

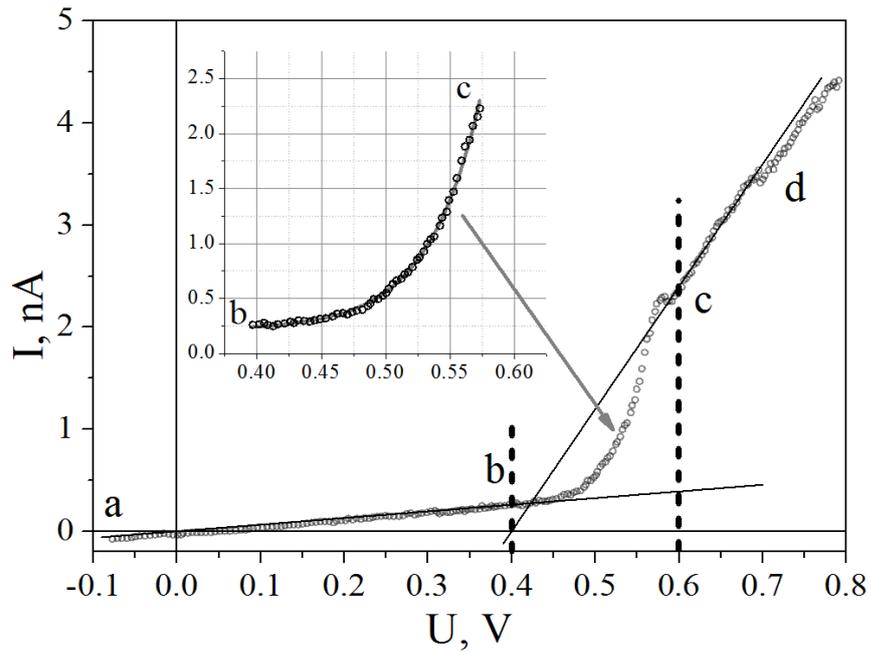


Рисунок 2.16 – Экспериментальная зависимость I-V туннельной структуры W- Δ Z-AgI/Ag (a-b - серебро в туннельном зазоре отсутствует; b-c - процесс роста серебра в зазоре; c-d туннельный зазор замкнут кластером серебра)

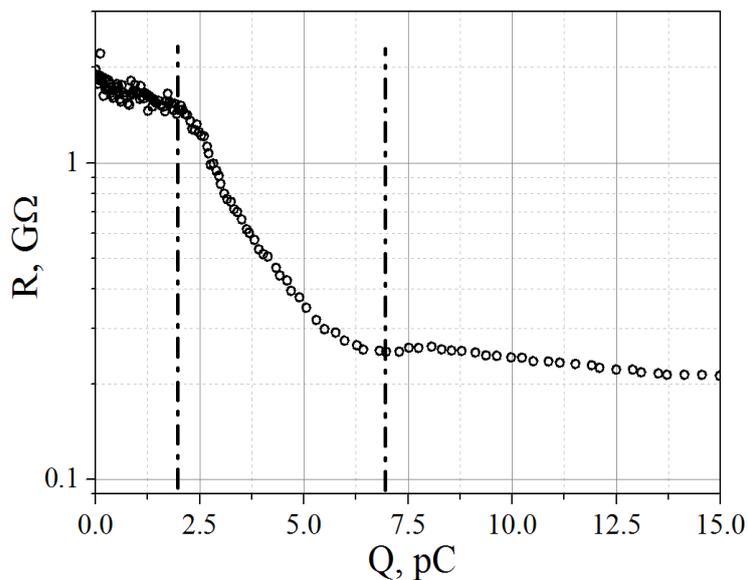


Рисунок 2.17 – Зависимость сопротивления туннельной структуры от перенесенного заряда

Последовательное сопротивление структуры из данных, полученных при замыкании туннельного промежутка на участке экспериментальной зависимости $I(V)$ $U > 0.6$ В, составляет $R_s = 83.3$ МОм. Проводимость туннельного контакта $G_{\text{тун}}$, следуя работам [118–120], можно представить в упрощенной форме как:

$$G_{\text{тун}} = G_0 e^{-k \cdot \Delta Z} \quad (2.3),$$

где $G_0 = 2e^2/h$ – квант проводимости контакта двух атомов, e – элементарный электрический заряд, h – постоянная Планка, k – коэффициент затухания (в работе [121] $k \sim 2.25 \text{ \AA}^{-1}$), ΔZ – туннельный зазор.

Туннельный зазор по мере образования серебра на поверхности структуры Ag/AgI уменьшается на величину пропорционально прошедшему через туннельный барьер заряду $\Delta Z = Z_0 - f(Q)$. В общем случае перенесенный заряд определяется как $\Delta Q = \int I_{\text{тун}} dt$. В первом приближении можно считать, что высота кластера серебра линейно зависит от некоторой доли затраченного заряда $\eta \cdot \Delta Q$. Физический смысл коэффициента $1/\eta$ есть величина заряда ΔQ электронов, преодолевших туннельный барьер для изменения туннельного зазора на 1 \AA . Как результат, получим следующее соотношение для расчета $I(V)$ характеристики структуры с переменным туннельным зазором, зависящим от протекающего заряда электронов:

$$I_{\text{тун}} = \frac{U}{R_s + 1/G_0 e^{-k \cdot (Z_0 - \eta \int I_{\text{тун}} \cdot dt)}} \quad (2.4)$$

Для расчета туннельного тока в качестве параметра входит само значение протекающего тока. Процедура расчета $I(V)$ зависимости содержит итерационные циклы, в которых следующее значение тока определяется значением, полученным на предыдущем шаге. Также при расчетах $\Delta Q = \int I_{\text{тун}} \cdot dt$ интеграл заменен суммой с малым разбиением шага по времени. Наилучшее согласование результатов расчета с экспериментальной зависимостью

достигается при значении параметра $1/\eta \sim 4 \text{ пКл} \cdot \text{Å}^{-1}$. Сопоставление расчетных зависимостей на основе выражения (2.4) с экспериментальными данными позволяет определить величину заряда, достаточную для переключения структуры.

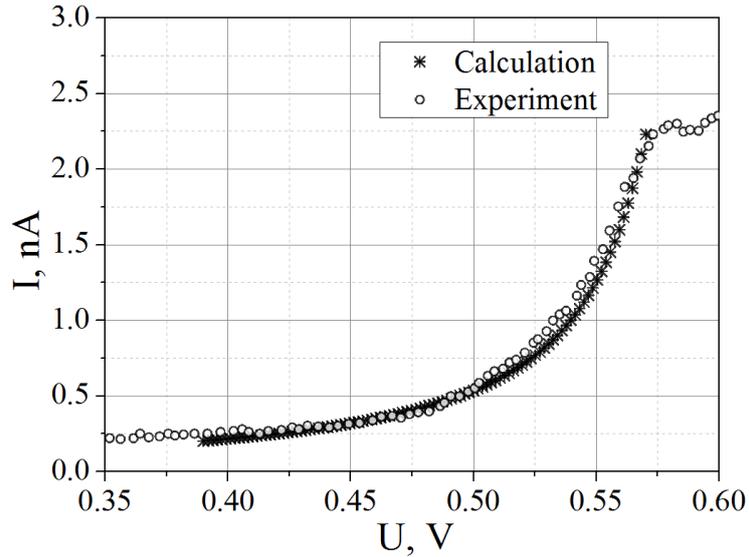


Рисунок 2.18 – Сопоставление расчетной и экспериментальной зависимостей I-V туннельной структуры за счет переноса вещества

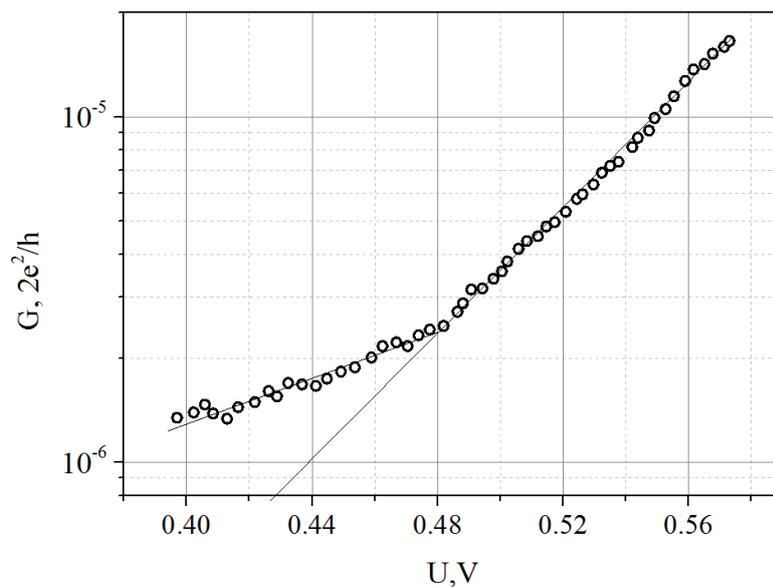


Рисунок 2.19 – Экспериментальная зависимость $G(U)$ туннельной структуры W- ΔZ -AgI/Ag

Величина, прошедшего через структуру заряда на участке $I(V)$ зависимости от 0.4 до 0.6 В, составляет менее $5 \cdot 10^{-12}$ Кл, что хорошо согласуется с расчетами предложенной модели. Предположение о линейной зависимости $\Delta Z(Q)$ позволяет получить теоретическую $I(V)$ характеристику аналогичную экспериментальной кривой (рисунок 2.18). Коэффициент $1/\eta$, составивший 4 пКл·Å⁻¹, может служить функциональным параметром ионопроводящих материалов с подобным механизмом переключения проводимости структур.

Совпадение результатов моделирования с экспериментальными значениями наблюдается на участке ВАХ 0.48-0.58 В, где экспериментальная зависимость $G(U)$ в логарифмическом масштабе принимает линейный характер (рисунок 2.19). При этом значение туннельного зазора от 5Å уменьшается до значения 3.54Å, что составляет 1.5·а (а - межплоскостное расстояние для кубической решетки серебра) и, как показано в работе [121], при таких расстояниях происходит деформация растяжения решеток с образованием контакта материалов зонда и кластера на поверхности.

2.2 Массоперенос в структурах на основе пористого кремния

2.2.1 Контролируемое получение пористого кремния, насыщенного металлом

Пористый кремний получали путем электрохимической обработки пластины монокристаллического кремния, служащей анодом [1, 17]. Катодом служила платиновая проволока свитая в спираль. В качестве электролита использовался водный раствор плавиковой кислоты. Состав электролита: 48% раствор плавиковой кислоты, изопропиловый спирт в соотношении 1:1. Электрохимическая обработка проводилась в гальваностатическом режиме при плотности тока 8 мА/см².

Образование слоя пористого кремния на поверхности пластины монокристаллического кремния описывается моделью, согласно которой при обработке в электролитах, содержащих плавиковую кислоту, на поверхности кремниевого анода под действием электрического тока проходят реакции, при

которых образуется бифторид кремния с дальнейшим химическим восстановлением кремния из бифторида кремния. При этом образуется нерастворимая поверхностная аморфная пленка. Толщина этой пленки составляет доли микрона (0.2 мкм) и диаметр пор около 10Å. Важным фактором является величина критической плотности анодного тока. Образование пористого кремния имеет место только в том случае, когда плотность анодного тока ниже критической. От плотности тока зависят такие параметры процесса, как скорость образования слоя ПК, так и пористость q -отношение доли пор к кремниевому остову. Для определения параметров образующегося слоя ПК в процессе анодного травления использовалось отражение излучения со стороны обратной травящейся. В работе [122] получена связь определяемых параметров скорости образования пористого кремния v , показателя преломления n_3 и толщины слоя пористого кремния d с периодами полигармонической функции, которой описывалась временная зависимость коэффициента отражения от структуры $R(t)$.

$$v = \frac{\lambda}{2n_2} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.5),$$

$$n_3 = n_2 \left(1 - \frac{T_1}{T_2} \right) \quad (2.6),$$

$$d = \frac{m_1 \lambda}{4(n_2)} \quad (2.7),$$

где T_1 - период низкочастотной гармоники;

T_2 - период высокочастотной гармоники,

m_1 - число полупериодов высокочастотной гармоники,

n_2 - показатель преломления подложки кремния.

Оптические свойства образующегося слоя, как показано в [123], можно описать соотношением для смеси на основе формул Максвелла-Гарнетта

$$\varepsilon_C = \varepsilon_M \left[1 + q \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_M}{\varepsilon_M + \beta(1-q)(\varepsilon_i - \varepsilon_M)} \right] \quad (2.8),$$

где $\beta=1/2$, ε_c – эффективная диэлектрическая проницаемость композита, ε_M – диэлектрическая проницаемость матрицы (например кремний), ε_i – диэлектрическая проницаемость включений (например электролит), q – объемная доля включений в матрицу, определяющую пористость ПК

При условии малого поглощения на длине волны анализирующего излучения ПК пористость q можно определить как:

$$q = \frac{(n_3^2 - n_2^2)(n_1^2 + n_2^2)}{(n_3^2 + n_2^2)(n_1^2 - n_2^2)} \quad (2.9)$$

где n_1 –показатель преломления электролита;

n_3 – показатель преломления пористого кремния

На длине волны анализирующего излучения $\lambda=1.064$ мкм $n_2 = 3.55$, $n_1=1.36$.

Установка интерференционного контроля в ходе получения пористого кремния, схематически приведённая на рисунке 2.20, состоит из съемной фторопластовой кюветы, источника постоянного тока, оптической системы (лазера, зеркала, фотоприемника, системы регистрации на базе ПК оснащенного АЦП-ЦАП и программного обеспечения регистрации и обработки сигналов).

Кювета имеет в нижней части отверстие площадью 1 см^2 , уплотнительное кольцо из химически стойкой резины и прижимной контакт с отверстием в центре для подвода анализирующего излучения. Катодом служит платиновая спираль, погружаемая в раствор плавиковой кислоты. Источник тока – блок

питания в режиме стабилизатора тока при максимальном напряжении 40 В. Контроль осуществляется с обратной стороны пластины на длине волны 1064 нм. В качестве источника излучения использован зеленый лазер, в котором генерацию линии 532 нм (зеленого спектра) получают за счет удвоения частоты в активном кристалле КТР. Линию 1064 нм за счет накачки с длиной волны 808 нм получают в кристалле NdYV.

Предварительная юстировка луча зеркалом производится на зеленой линии спектра, что существенно облегчает процесс, так как необходимо совместить отраженный луч от обратной стороны кремниевой пластины на фотодетектор, расположенный в нижней части установки, посредством юстировочных винтов поворота и наклона единственного зеркала. Благодаря средствам фиксации съемной кюветы и корпуса оптической системы необходимость в частой юстировке отпадает, что позволяет с высокой надежностью проводить серии экспериментов, снимая и устанавливая кювету. Измерение сигнала интерференции отражения в процессе получения пористого кремния проводится с применением оптических фильтров марки ИКС или использованием в качестве фильтра на выходе лазера кремниевой пластины, чтобы исключить паразитное влияние остальных линий спектра. Полученный с использованием спектрофотометра СФ-2000 спектр пропускания кремниевой пластины (рисунок 2.21а) позволил установить, что интенсивность прошедшего излучения на длине волны 1064 нм составляет ~60 % при толщине кремниевого фильтра $d \sim 300$ мкм, в то время как линия накачки лазера $\lambda = 808$ нм практически полностью поглощается.

Отражение кремния при нормальном угле падения излучения, рассчитанное на основе табличных значений оптических свойств в области длины волны $\lambda = 1.064$ мкм, от границы кремний – воздух составляет ~ 31.5 % (рисунок 2.21б). Интенсивность отраженного сигнала, принимаемая кремниевым фотодетектором, содержит как относительно слабый полезный сигнал, получаемый за счет интерференции на границах ПК-Si, так и “фоновый” от границы кремний – воздух. Кремниевый фотоприемник марки

ФД-24К подключен к схеме регистрации в диодном режиме с обратным смещением 5 В последовательно с нагрузочным подстроечным сопротивлением 47 кОм. Разность потенциалов на резисторе, пропорциональное фототоку детектора, подается на вход усилителя и преобразователя АЦП. С целью компенсации “фонового” сигнала инвертированный вход усилителя связан с выходом преобразователя ЦАП той же системы сбора данных. При данных параметрах схемы фоновый сигнал от обратной стороны кремниевой пластины составляет ~ 2.4 В, в то время, как размах полезного сигнала интерференции не превышает 0.3 В. В описанном выше методе определения параметров контролируемого получения пористого кремния абсолютные значения интенсивности участие не принимают. При снятии зависимостей интерференционного сигнала по оси ординат отображается отношение интенсивности полезного сигнала к сигналу фона. По числу экстремумов высокочастотной составляющей на интерференционной зависимости экспресс методом оценивается толщина образующегося пористого слоя кремния.

Как видно на рисунке 2.22а даже без специальной математической обработки сигнала в течение первых 30 секунд хорошо прослеживаются около 23 высокочастотных максимума и минимума, что позволяет оценить скорость примерно 55 нм/с уже с первых секунд начала процесса. К сожалению, не всегда просто выделить составляющие разных периодов, как например, в этом же процессе после первой минуты получения пористого кремния (рисунок 2.22б). В этом случае применяются способы разложения сложного периодического сигнала методом Фурье преобразований.

После получения пористого слоя кремния подача тока была прекращена. Продолжающееся изменение сигнала интерференции указывает на процессы в структуре, происходящие в присутствии электролита (рисунок 2.23).

После процедуры промывки дистиллированной водой фторопластовой ячейки с образцом от остатков электролита была получена запись процесса

насыщения пористого кремния серебром в растворе 0.01M AgNO_3 в течение 2 ч. (рисунок 2.24).

В начале процесса на поверхности слоя пористого кремния образуется слой серебра. На скеле структуры видна неоднородность распределения серебряных включений по глубине пористого слоя. Общая толщина пористого слоя согласуется с оценкой скорости образования пористого кремния в процессе получения.

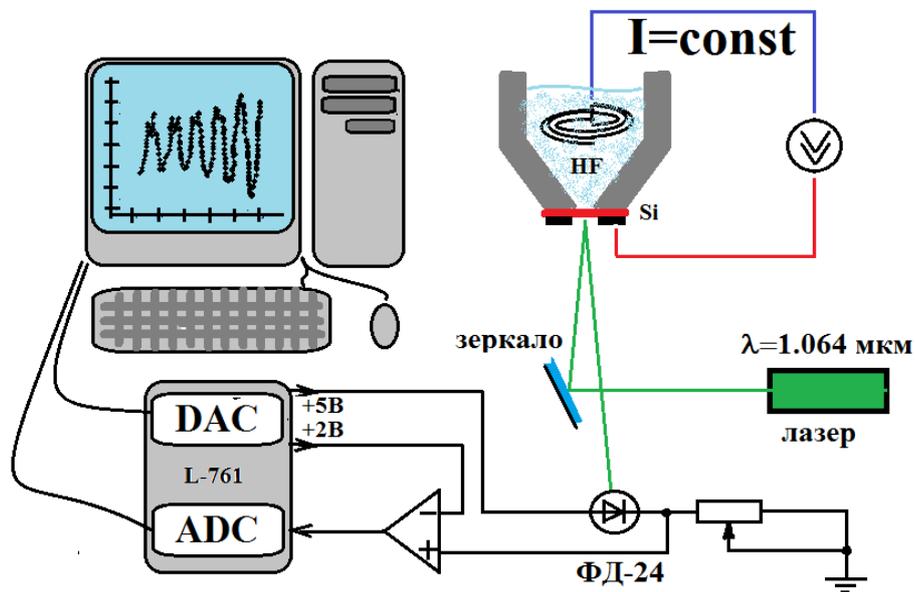
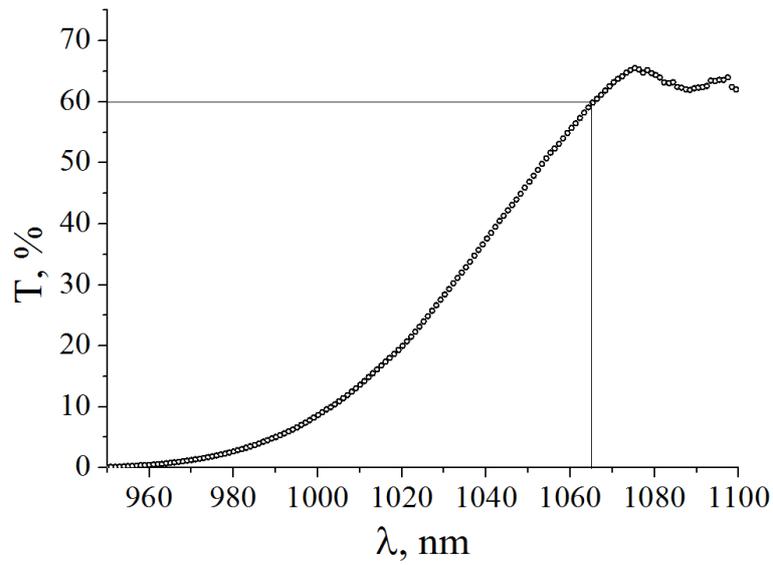
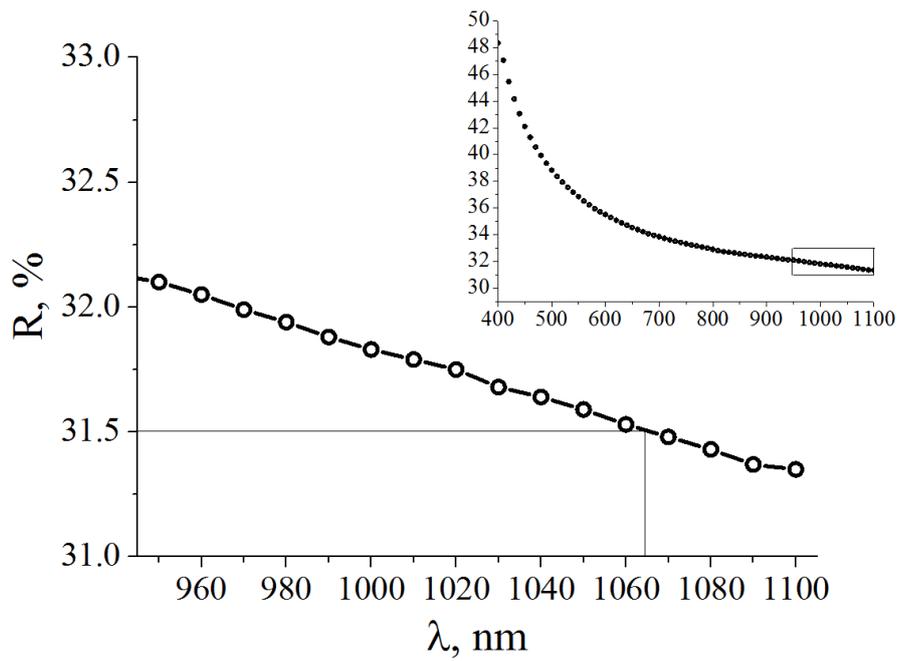


Рисунок 2.20 – Схема установки контролируемого получения пористого кремния

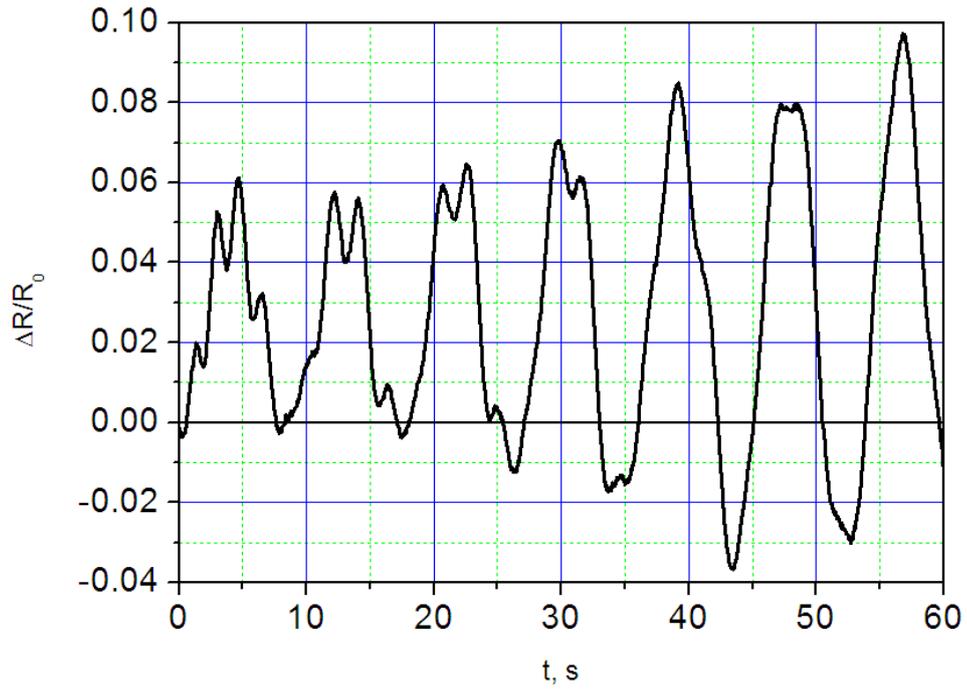


а)

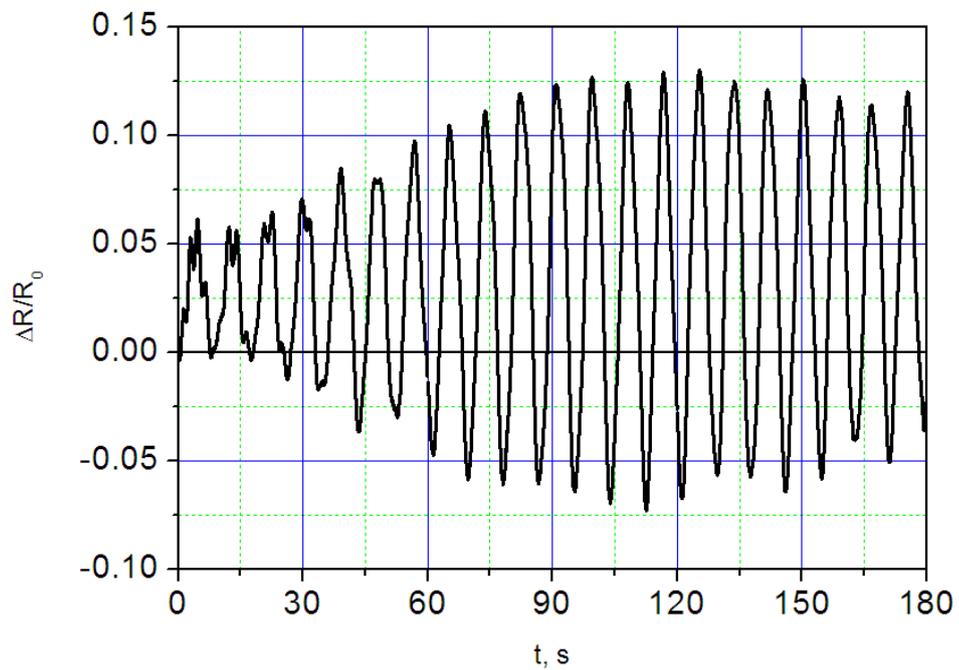


б)

Рисунок 2.21 – Экспериментальный спектр пропускания подложки монокристаллического кремния толщиной $d \sim 300$ мкм (а), расчетный спектр отражения от границы кремний воздух (б)



a)



б)

Рисунок 2.22 – Изменение отражения в ходе процесса электрохимического получения пористого кремния первая минута (а) и всего процесса (б)

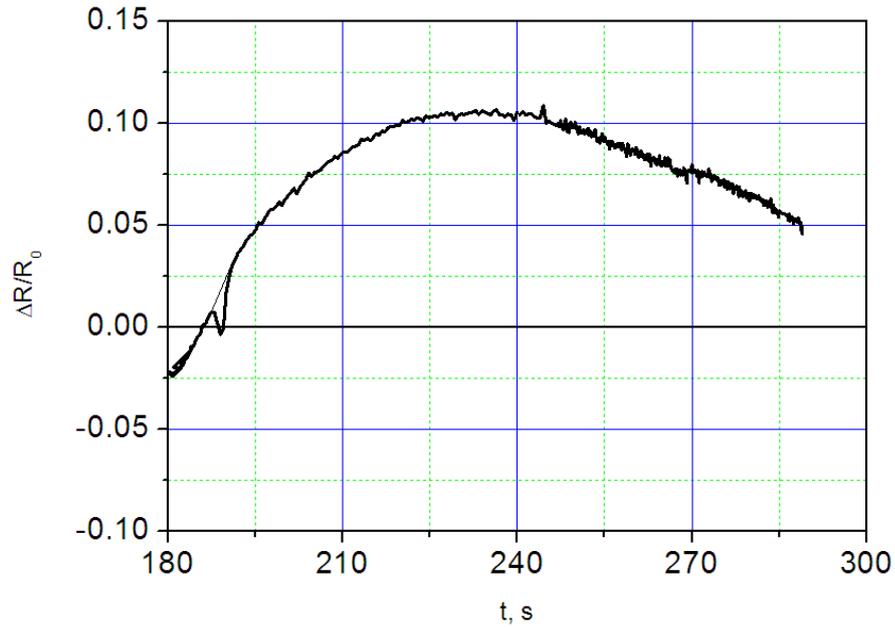


Рисунок 2.23 – Изменение отражения после отключения тока и модификации структуры Si-ПК в растворе HF

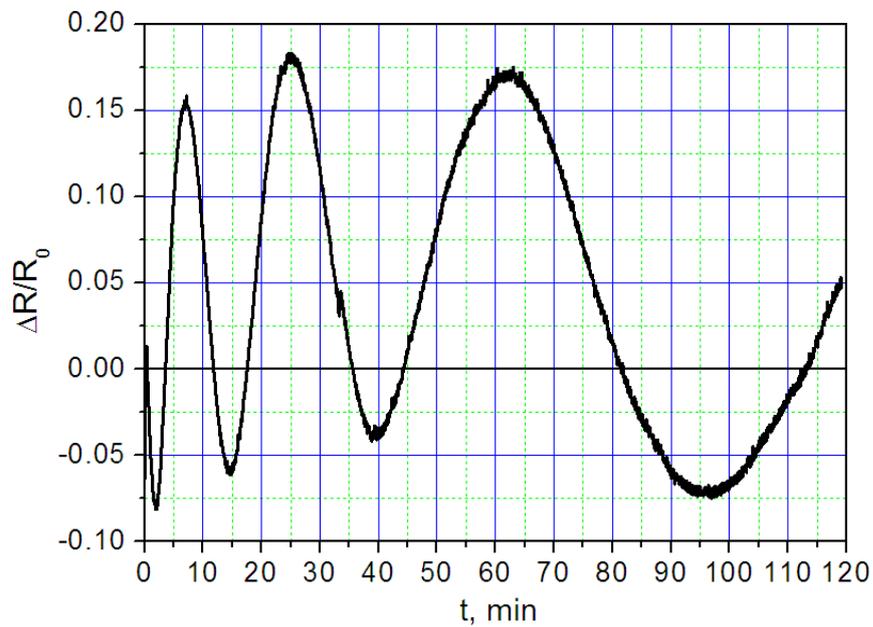


Рисунок 2.24 – Зависимость отражения в ходе насыщения серебром структуры Si-ПК в растворе AgNO₃

На глубине около 8-9 мкм от поверхности число серебряных включений существенно уменьшается. Полученный слой пористого кремния с неоднородностью распределения серебряных включений с размерами 30-50 нм можно представить как композит Si-SiO₂-Ag с градиентом свойств по глубине. Содержание серебра практически линейно убывает от 7 %_{вес} на глубине около 1 мкм от поверхности до 1.2 %_{вес} на глубине 8 мкм. Для увеличения локальности анализа измерения проводились при энергии первичного пучка 7 кэВ.

По распределению элементного состава наблюдается неоднородность распределения по глубине кислорода, что при наличии в спектрах характеристического пика, принадлежащего азоту, может свидетельствовать о присутствии следов AgNO₃. Однако следов как азота от нитрата серебра, так и фтора от плавиковой кислоты в составе пористого кремния не обнаружилось.

В работе [124] указывается на присутствие в пористом кремнии доли серебра в окисленном состоянии. Это представляет интерес с позиции получения фазы AgI в порах кремния, обладающей высокой ионной проводимостью. Из патента [125] известно, что в результате взаимодействия оксида серебра с парами иода образуется кубическая фаза, которая по сравнению с гексагональной обладает подвижностью ионов серебра значительно более высокой. Другим фактором образования кубической фазы может являться деформация сжатия при образовании AgI в ограниченном объеме в окружении кристаллической матрицы кремния.

Удаление механическим способом слоя восстановленного серебра с поверхности и проведение серии измерений с участка 1x1 мкм при энергиях первичного пучка электронов от 7.5 до 30 кэВ приводит к результатам, представленным на рисунке 2.25 и в Таблице 1. На рисунке 2.26 показана морфология поверхности пористого кремния насыщенного серебром.

Таблица 1. Результат микроанализа структуры Si-ПК/Ag

E	O	Si	Ag	O	Si	Ag
keV	ат %	ат %	ат %	вес %	вес %	вес %
7.5	47.34	40.11	12.56	23.39	34.78	41.83
10	44.70	44.62	10.68	22.92	40.16	36.92
12.5	43.98	46.23	9.79	23.01	42.45	34.54
15	41.23	50.06	8.70	21.95	46.80	31.25
17.5	41.79	50.67	7.53	23.02	49.00	27.98
20	41.20	51.75	7.05	22.94	50.58	26.48
22.5	40.43	53.31	6.27	22.94	53.09	23.97
25	38.77	55.49	5.75	22.16	55.68	22.15
27.5	37.43	57.24	5.33	21.54	57.81	20.66
30	37.55	57.67	4.78	21.96	59.19	18.86

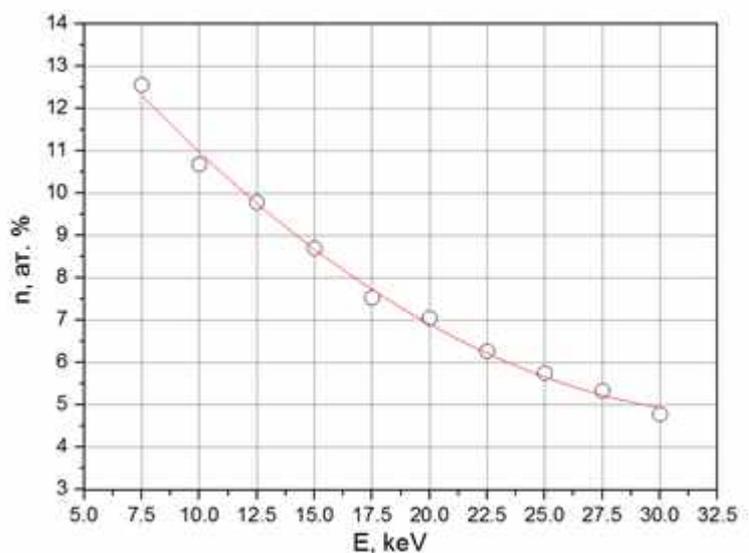


Рисунок 2.25 – Зависимость регистрируемой концентрации Ag с поверхности пористого кремния от энергии первичного пучка электронов

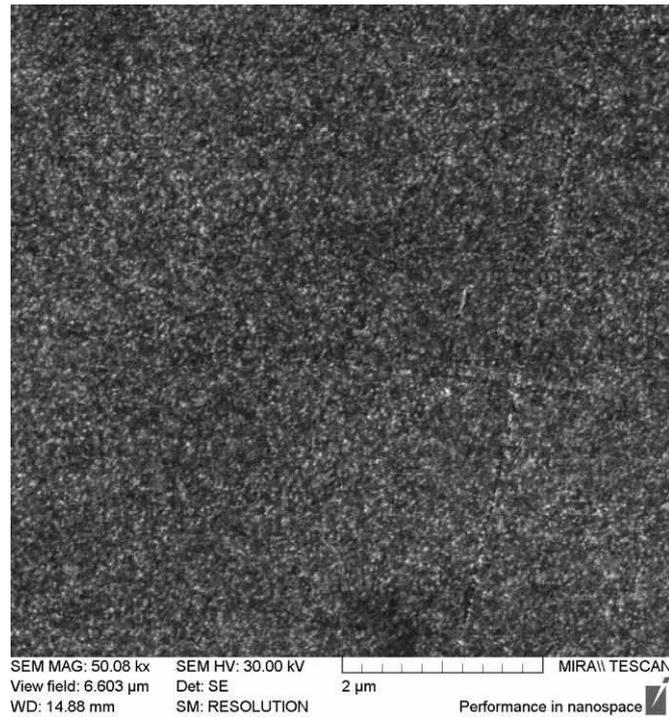


Рисунок 2.26 – SEM изображение морфологии поверхности пористого кремния, насыщенного серебром

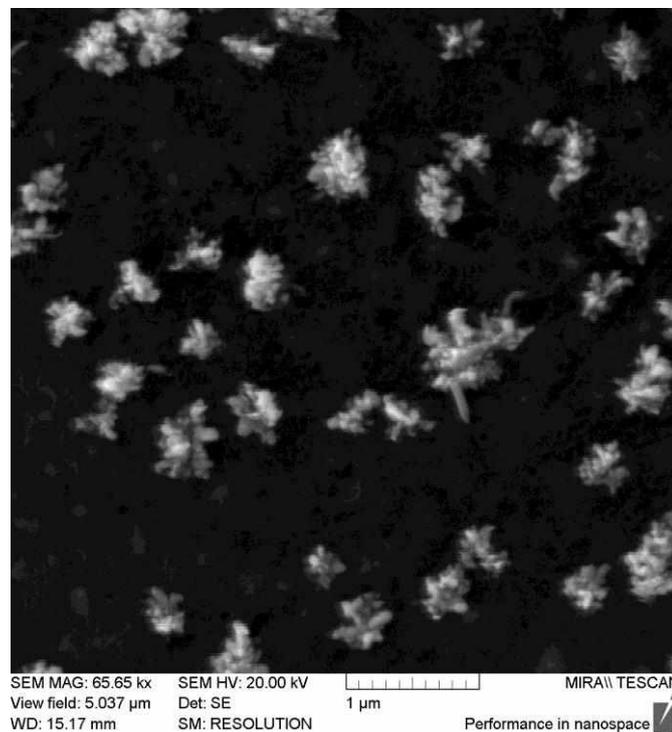


Рисунок 2.27 – Кластеры серебра, образованные под действием электронного луча на поверхности пористого кремния насыщенного Ag/AgI

Воздействие паров иода на приповерхностный слой пористого кремния, предварительно насыщенного серебром, приводит к образованию в пористом слое кремния частиц AgI и металлических кластеров (усов) на поверхности под воздействием электронного луча СЭМ (рисунок 2.27).

Таким образом, показана возможность контролируемого получения пористого слоя кремния насыщенного серебром и твердым электролитом AgI. Полученный композит пористый кремний - твердый электролит демонстрирует массоперенос под действием электронного луча СЭМ.

2.2.2 Исследование электрических свойств структур пористого кремния

Мезопористые слои кремния были получены методом химического травления кремния [20, 4, 25]. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния р-типа КДБ-4.5. В основе метода лежит замещение атомов кремния при восстановлении ионов серебра Ag^+ в водном растворе $AgNO_3$ с концентрацией 0.02 М и плавиковой кислоте концентрацией 5М при температуре 20 С° в течение 1 часа. На поверхности кремния образуются кристаллы металлического серебра в виде дендритного нароста. В ряде случаев по получению структур с Ag/AgI на поверхности пористого слоя кремния слой образовавшегося металлического серебра как в порах, так и на поверхности, не удаляли.

Так, например, взаимодействие дендритного нароста серебра с насыщенными парами иода в течение 10 мин при температуре 20 С° привело к образованию сплошного слоя AgI, обладающего массопереносом. Это напрямую наблюдается под действием электронного луча СЭМ (рисунок 2.28). Кластеры серебра интенсивно образуются практически однородно в областях сканирования электронным лучом на поверхности пленки.

В других случаях стравливали в растворе азотной кислоты и проводили насыщение серебром или железом из растворов солей этих металлов. Отсутствие серебра было подтверждено средствами электронно-зондового микроанализа и растровой электронной микроскопией.

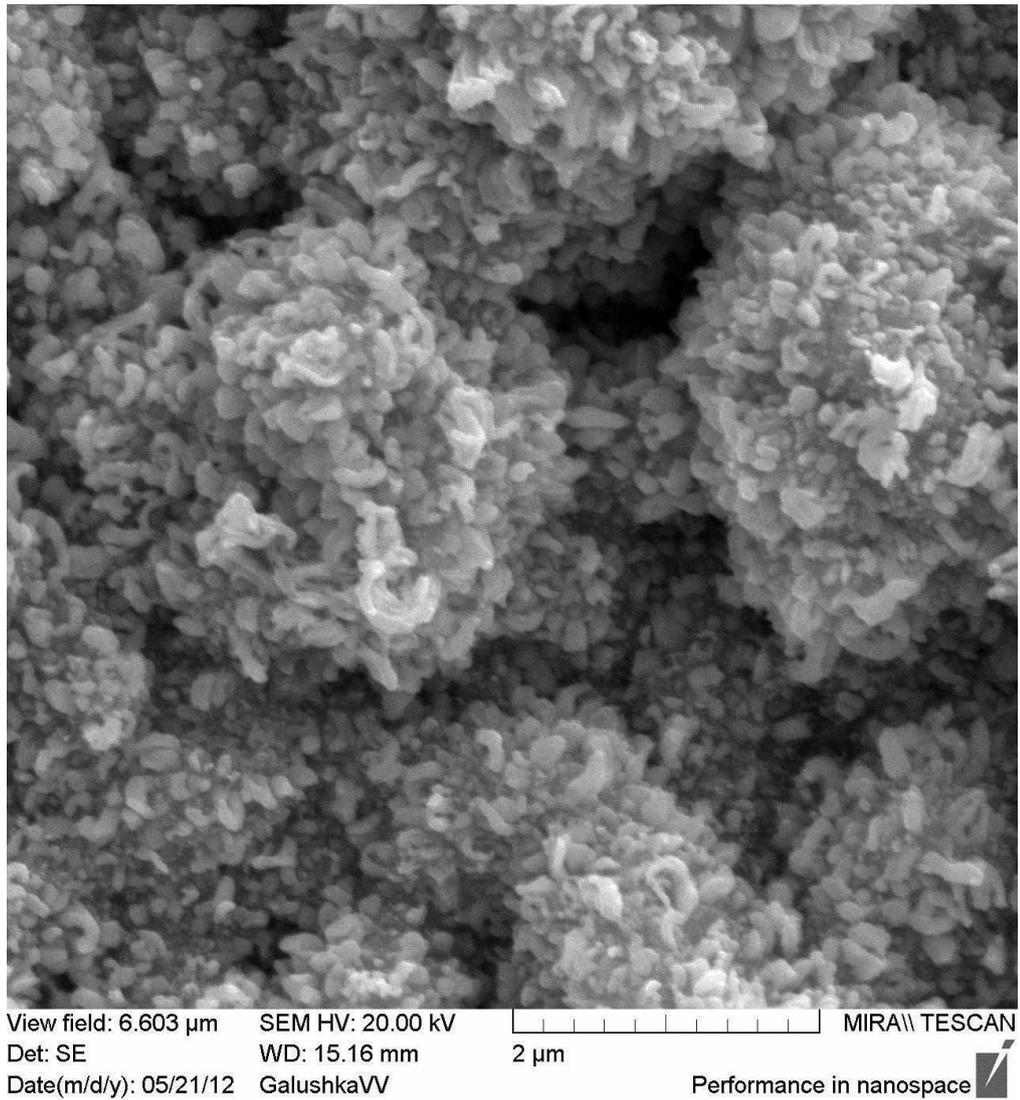


Рисунок 2.28 – Образование серебра на поверхности слоя AgI под действием электронного луча SEM

Поверх слоя AgI методом терморезистивного напыления в вакууме через маску с размером ячеек 1x1 мм были нанесены последовательно субмикронные слои серебра, хрома и алюминия. Измерения электрических характеристик (зависимости $I(U)$) проводились с помощью системы регистрации X-Y аналоговых сигналов программно-аппаратным комплексом на базе системы сбора данных, состоящей из персонального компьютера, программы Power Graph и платы расширения L-card, содержащей аналого-цифровой и цифро-аналоговый преобразователи L-791. Была разработана приставка для усиления и преобразования сигнала ток-напряжение (рисунок 2.29).

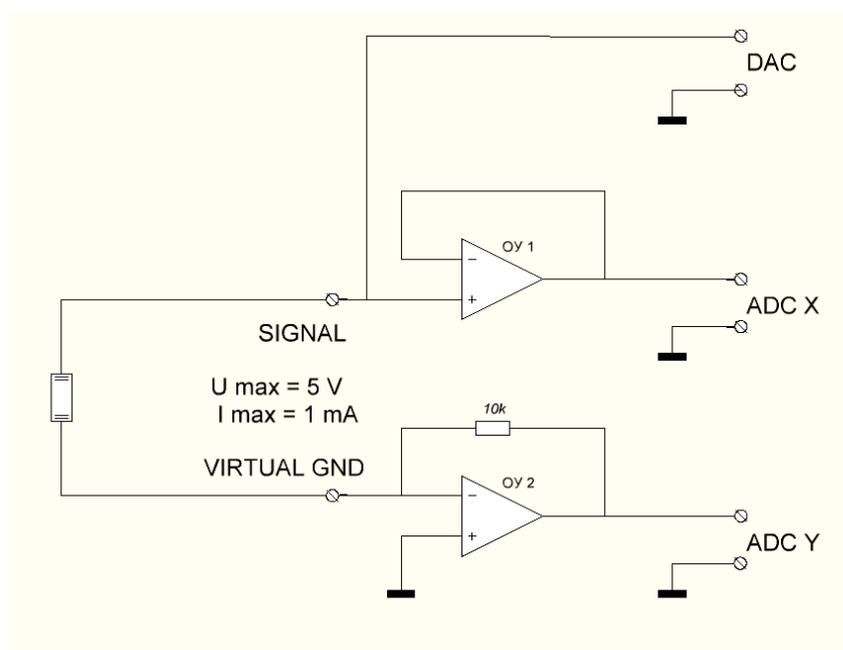


Рисунок 2.29 – Принципиальная схема измерительной приставки измерения ВАХ

Измерения ВАХ проводились при линейном изменении приложенного к контактам образца напряжения со скоростью изменения 0.1 В/с в диапазоне от 0 до 2.5 В. Вид вольт амперной зависимости указывает на обратимые процессы в структуре, приводящие к изменению сопротивления в зависимости от полярности протекающего тока и времени (рисунок 2.30).

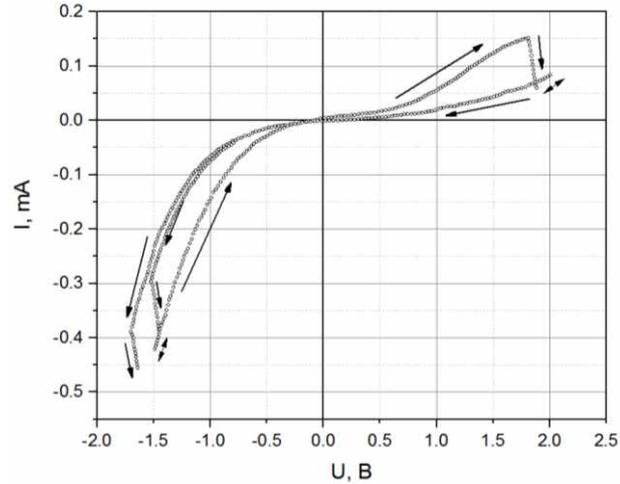
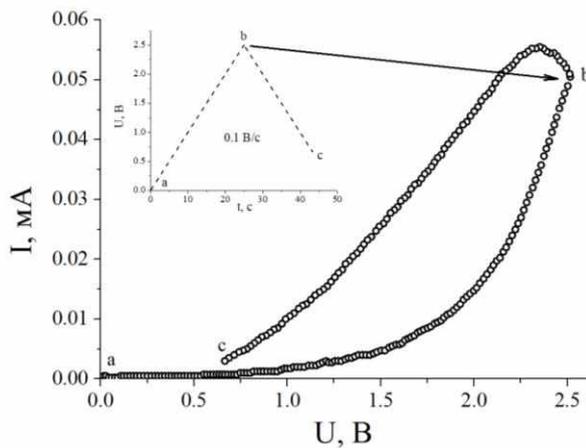
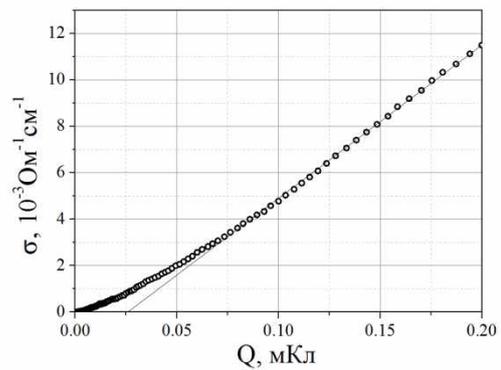


Рисунок 2.30 – Гистерезис зависимости $I(U,t)$, мемристорный эффект

На рисунке 2.31а приводится пример петли зависимости $I(U,t)$. Так, на участке нарастания напряжения от 0 до 2.5 В по значениям тока и времени процесса рассчитаны значения перенесенного заряда через структуру и изменения проводимости, отнесенные на единицу площади структуры. Наблюдаемые зависимости тока в структурах Ag/AgI-туннельный зазор-металл хорошо поддаются описанию на основе линейной связи туннельного зазора и перенесенного заряда (рисунок 2.31б).



а)

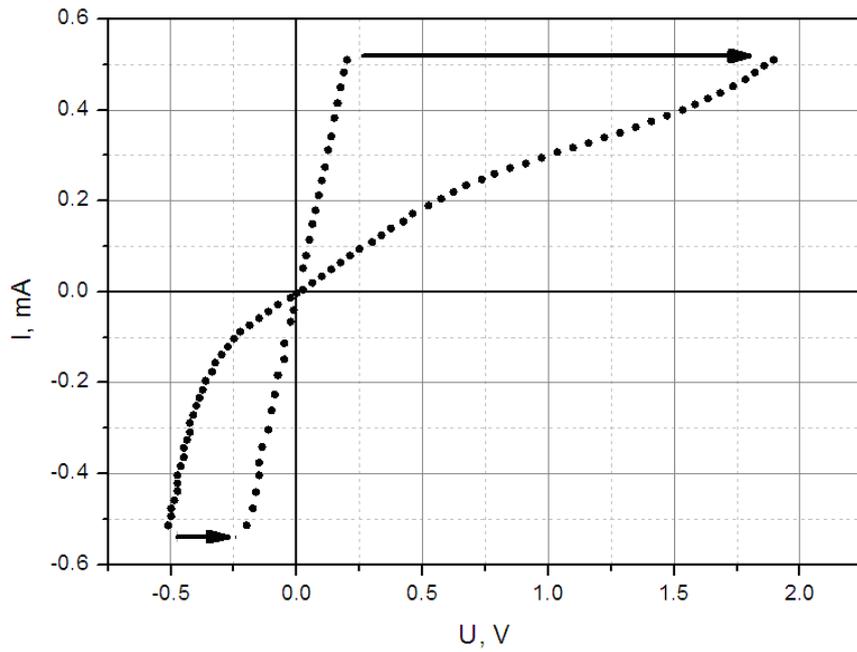


б)

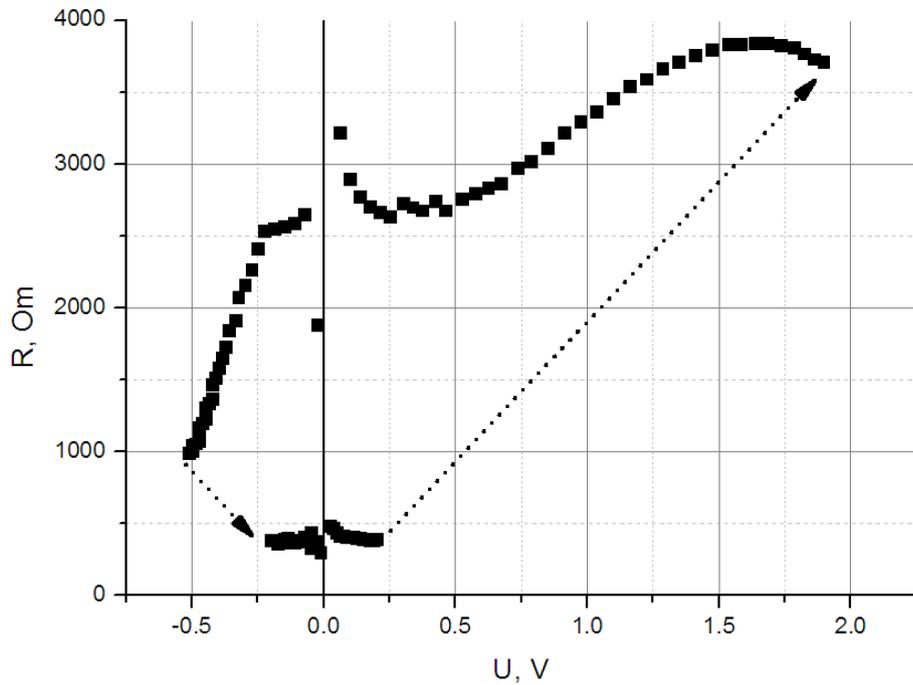
Рисунок 2.31 – Изменение проводимости структуры Si-ПК-AgI/Ag при линейном изменении напряжения

Второй способ нанесения слоев Ag/AgI на поверхность структуры Si-ПК заключался в осаждении на поверхность пористого слоя из раствора наночастиц AgI и последующем напылении металлических контактов с подслоем Ag. Структура была получена на подложке Si (ЭКЭС-0.01, ориентация (111)). Пористый слой кремния получали в водном растворе AgNO_3 0,02 моля и HF 5 моль в течение 1 часа с последующим травлением остатков серебра в растворе HNO_3 1 час. Поверх осажденного слоя наночастиц AgI напылялись терморезистивным испарением в вакууме через маску с размером ячеек 1 мм^2 контакты последовательно серебро, хром, алюминий. Зависимости тока от напряжения демонстрируют изменение сопротивления в разы при омическом характере в области малых напряжений (рисунок 2.32). Изменение сопротивления наблюдается при разности потенциалов 0.25-0.5 В. Максимальный ток через структуру ограничивался на уровне 0.5 мА, изменение напряжения проводилось линейно со скоростью 0.1 В/с амплитудой до 2 В.

Наночастицы AgI были получены методом химического синтеза в водном растворе поливинилпирролидона (PVP) взаимодействием солей AgNO_3 и KI с последующей многократной промывкой в ультразвуковой ванне в среде этилового спирта с целью удаления остатков PVP полимера (рисунок 2.33). Полученные частицы характеризуются полидисперсностью размеров, где средний размер частиц составляет около 50 нм. Не исключено, что воздействие локальных давлений кавитации при отмывке с применением ультразвука могло приводить к модификации частиц AgI. Исследование ионопроводящих материалов методами электронной микроскопии крайне затруднительно по причине быстрой модификации исследуемого участка даже при малых уровнях тока электронного пучка, однако наблюдение факта переноса через ионнопроводящие слои позволяет количественно судить об интенсивности процесса.



a)



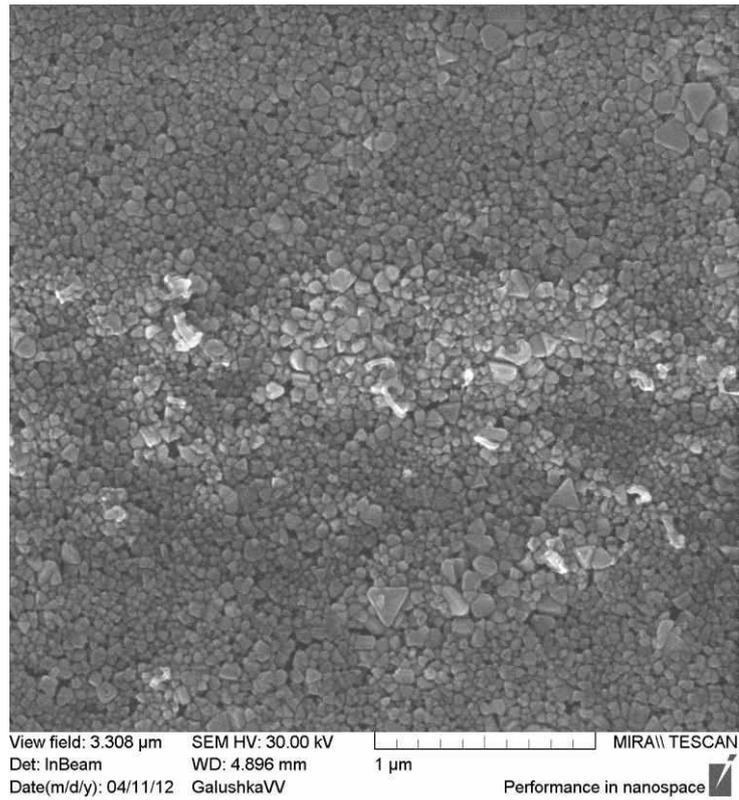
б)

Рисунок 2.32 – Вид вольтамперной зависимости структуры Si-Sip-Ag/AgI
а), б) - изменение сопротивления от напряжения

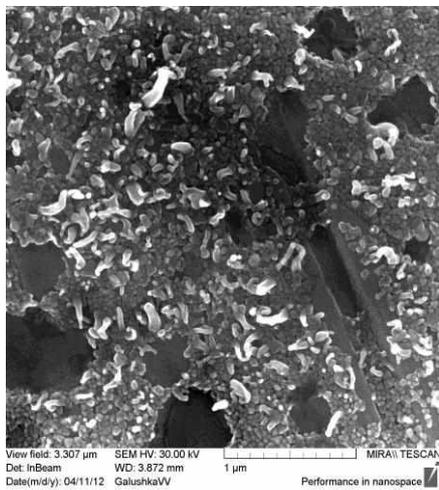
Экспериментально замечено, что наночастицы AgI, синтезированные в растворах и осажденные на серебряную подложку аналогично изолированным друг от друга кластерам (островкам), образованным в ходе модификации поверхности серебра в парах иода низкой концентрации, эффекта переноса серебра под действием потока электронов не проявляют (рисунок 2.34) [29]. В случае сплошного слоя частиц AgI, либо образования пленки из островков AgI наблюдается интенсивный массоперенос серебра через слой AgI. Установлено, что преимущественно перенос происходит по границам кристаллитов. При иодировании металлического серебра в парах малой концентрации наблюдается образование островков размерами около 20 нм, плотность которых с увеличением количества иода увеличивается, но размеры остаются практически неизменными (рисунок 2.34). Результаты дифрактометрии при последовательном нагреве и охлаждении показывают фазовый переход $\beta/\gamma \rightarrow \alpha$ -AgI при температуре свыше 150 C° (появляется пик на $2\Theta \approx 25$ град) и его стабилизацию при охлаждении до температур ~ 60 C° (рисунок 2.35).

В качестве ионопроводящего композита с высокой ионной проводимостью представляется возможным синтез наночастиц серебра с последующей частичной или полной модификацией в иодосодержащей среде для получения оболочек AgI вокруг серебряного ядра. Исходя из того, что объемы образующегося AgI в результате модификации в два раза превосходят исходное количество серебра, возможно получение механически напряженных структур ядро-оболочка.

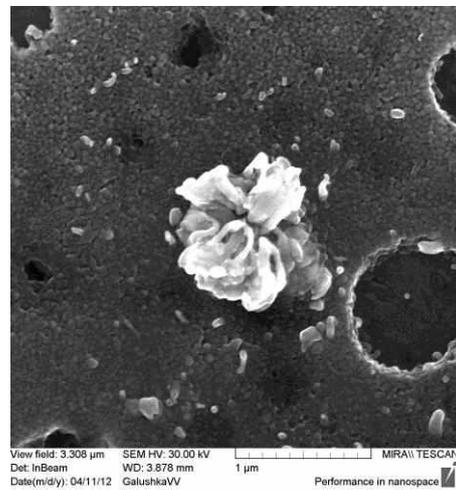
Проведенные предварительные эксперименты показывают возможность синтеза наночастиц AgI с размерами менее 10 нм при низких концентрациях исходных реагентов без использования дополнительных стабилизирующих реагентов таких, как PVP (рисунок 2.36).



a)

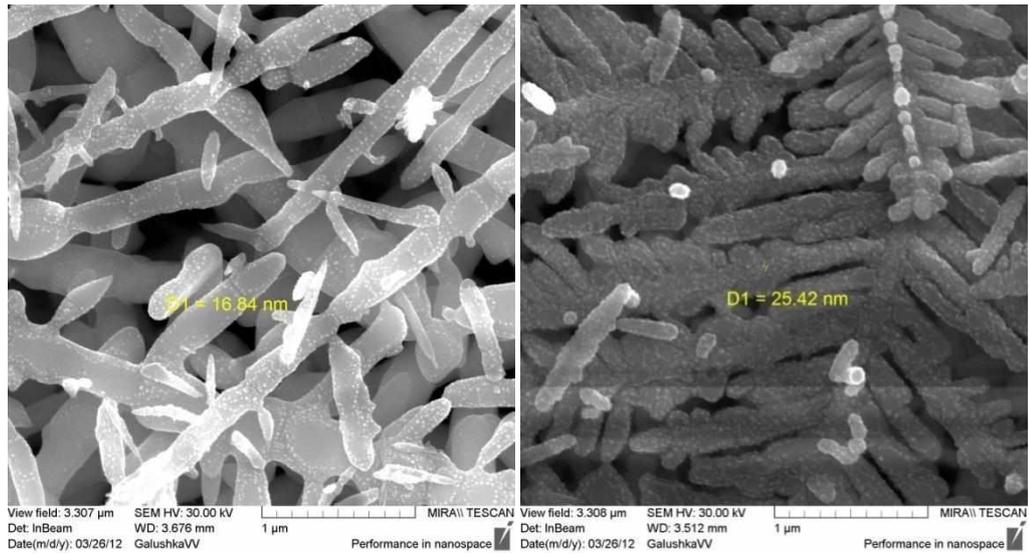


б)



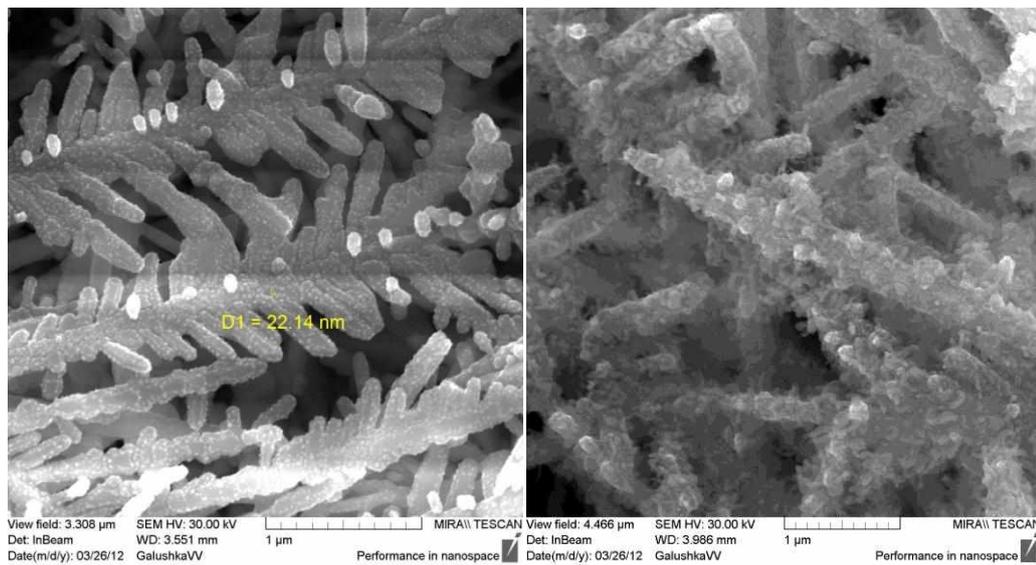
в)

Рисунок 2.33 Частицы AgI, синтезированные в растворе полимера PVP а), результат воздействия электронного луча СЭМ б) и в)



a)

б)



в)

г)

Рисунок 2.34 Кластеры AgI на поверхности Ag при модификации в парах

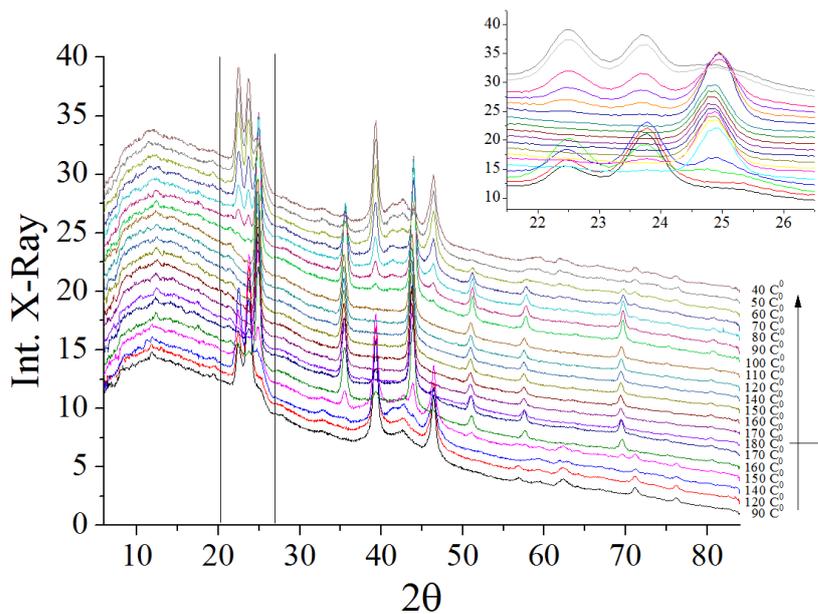


Рисунок 2.35 Дифрактограммы порошка наночастиц AgI, стабилизированного PVP

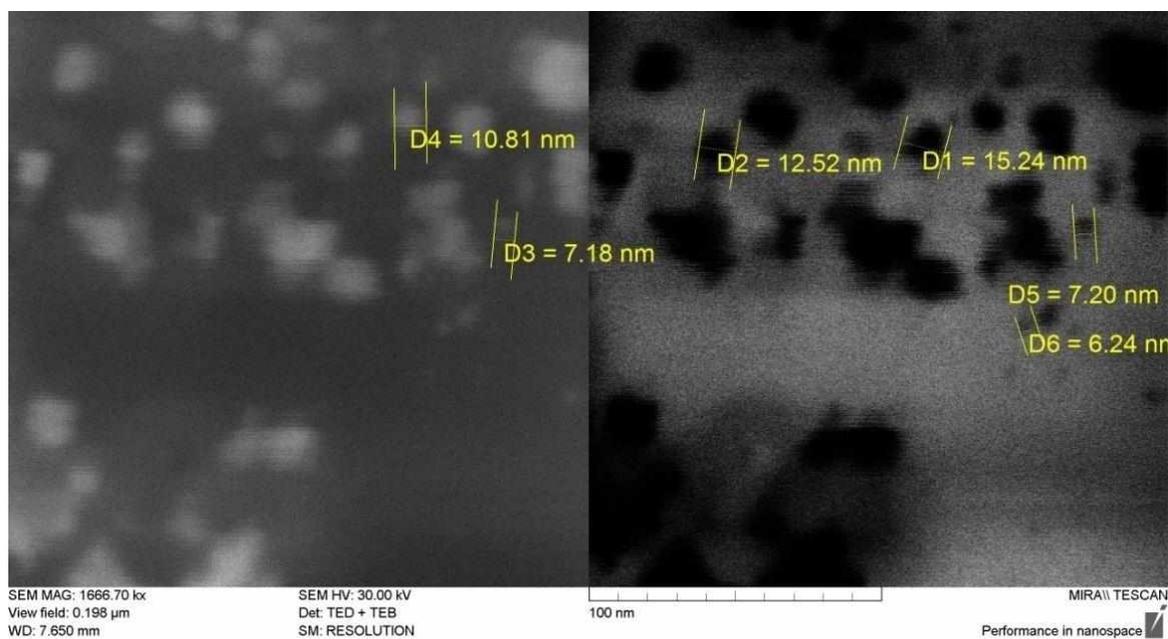


Рисунок 2.36 Синтезированный в воде AgI при малых концентрациях реагентов

Показано, что структуры на основе пористого кремния и твердого электролита AgI проявляют свойства обратимого изменения сопротивления при пропускании тока в ту или иную сторону. Изменение сопротивления пропорционально прошедшему заряду электронов через структуру. Полученные частицы твердого электролита проявляют свойства массопереноса лишь при сплошном слое.

2.2.3 Свойства пористого кремния, насыщенного железом

Рассматривалась возможность насыщения пористого кремния железом для получения слоев с массопереносом [7, 28, 126]. Было исследовано влияние железа на процесс фотолюминесценции пористого кремния и вольт амперные характеристики структур на основе пористого кремния с частицами железа ПК(Fe). Концентрация железа в слоях ПК(Fe) оценивалась по содержанию Fe в пассивирующих растворах. Концентрация железа определялась в слоях пористого кремния, полученного методом неэлектролитического травления (ЕЕ). В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния р-типа КДБ-4.5 с ориентацией (100). Часть поверхности подложек оставалась защищенной от влияния раствора. Поверхность пористого слоя после получения пассивировалась железом в водном растворе 0.1 или 0.3М $F(NO_3)_3$. Время пассивации составляло от 5–10 мин до 24 ч. На полученных образцах осаждением в вакууме были сформированы алюминиевые контакты в виде полосок как на слое пористого кремния насыщенного железом, так и области защищенной от электролитов.

Морфология, состав и толщины модифицированных слоев определялись методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа. Характеристические пики рентгеновского излучения подтверждают наличие железа в слое пористого кремния (рисунок 2.37).

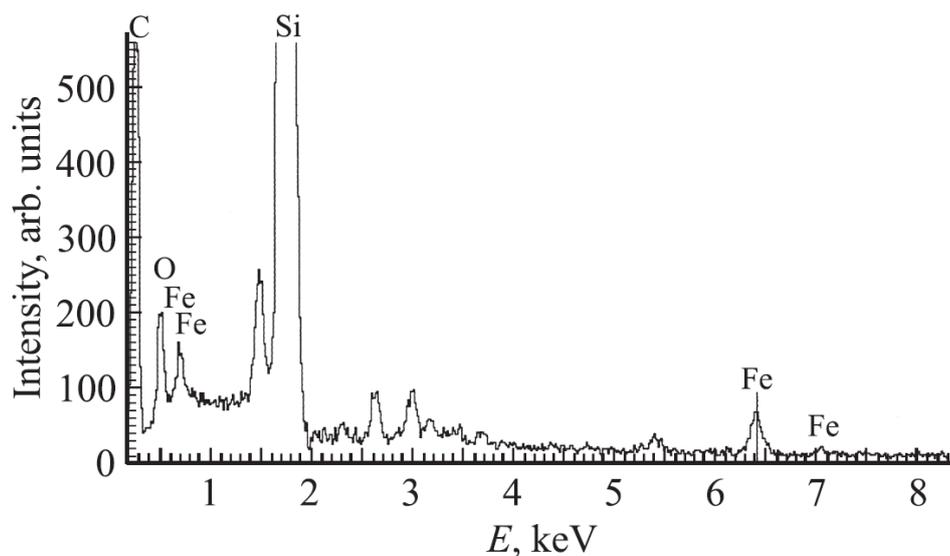


Рисунок 2.37 EDX спектры образца пористого кремния, пассивированного железом

Используя полученные результаты, установлена зависимость концентрации железа в слоях мезопористого кремния в зависимости от концентрации $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в растворе и времени пассивации. При концентрации $0.1\text{--}0.3\text{M}$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в воде в течение $5\text{--}10$ мин концентрация Fe в образцах находилась в пределах $0.1\text{--}0.2$ ат%, пребывание в растворе 0.5M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ в течение 24 ч увеличивало концентрацию железа до 1 ат% [5]. Исследования вольт-амперных характеристик структур Al-ПК(Fe)-pSi-Al на постоянном токе, показали, что проводимость структур зависит от концентрации Fe немонотонно. Пассивация железом стабилизирует электрофизические свойства структур и изменяет параметры вольтамперных характеристик на постоянном токе. Частотные зависимости емкости, добротности и вольтфарадные характеристики (ВФХ) измерялись с помощью цифрового измерителя LCR 819 и прецизионного анализатора WK 6440 В в диапазоне частот $10\text{--}10^5$ Гц. Вольтфарадные характеристики снимались при подаче на структуру внешнего напряжения 10В .

Проводимость на переменном токе определялась по экспериментальным значениям тангенса угла диэлектрических потерь структур. Полученные

зависимости показали, что проводимость на переменном токе в области частот $10-10^3$ Гц в исходных образцах и при малой концентрации железа слабо зависит от частоты. При этом проводимость образца при концентрации Fe 0.1–0.2 ат% превосходит проводимость исходного в 5–10 раз на частоте 10^2-10^3 Гц. С ростом частоты (10^3-10^5 Гц) проводимость возрастает по степенному закону $\sigma \propto \omega^s$ при $s \approx 0.4-0.8$, что соответствует ”прыжковому“ характеру переноса носителей заряда через потенциальный барьер соседних свободных состояний[100].

При пассивации Fe показатель s в степенной зависимости σ от частоты изменяется и зависит от концентрации железа. Так, s уменьшается от 0.75–0.8 в исходных образцах до 0.4–0.5 при пассивации железом малой концентрацией (рисунок 2.38 кривые 2, 3) и возрастает до 0.9–0.95 при концентрации Fe примерно 1 % ат (кривая 4). Уменьшение показателя степени s в зависимости $\sigma \propto \omega^s$ свидетельствует об изменении длины прыжка и величины потенциального барьера. При малых концентрациях железа уменьшаются барьер от 0.6 до 0.3 эВ и длина прыжка от 70–60 Å в исходном образце, до значений 40–50 Å в образцах с железом.

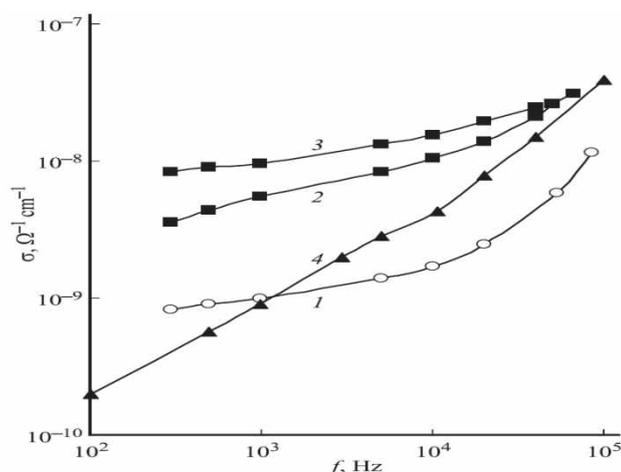


Рисунок 2.38 Частотная зависимость проводимости структуры при пассивации железом при различных концентрациях Fe, :1-0 %; 2,3,4 - 0.1, 0.2, 1%

С ростом концентрации Fe $\sim 1 \text{ \%}_{\text{ат}}$ показатель s приближается к единице, и зависимость проводимости $\sigma(\omega)$ становится линейной. Это характерно для туннельного переноса носителей заряда сквозь барьер по оборванным связям или над барьером в случае сильной деформации решетки вокруг занятого центра в ряде неупорядоченных материалов [127]. Таким образом, пассивация железом изменяет не только величину проводимости слоя SiMP:Fe, но и характер переноса носителей на низких частотах. При концентрации железа около $1 \text{ \%}_{\text{ат}}$ преимущественным становится туннельный перенос сквозь барьеры по сравнению с "прыжковым" по оборванным связям.

Пассивация железом слоя ПК стабилизирует электрофизические свойства, что подтвердилось значениями концентрации ловушек, оцененным по ВАХ при длительном хранении структур. Полученные результаты, вероятно, объясняются процессами взаимодействия ионов железа с поверхностью кремния и образованием Si-O, O-Si-Fe, Fe-O связей. Это приводит к стабилизации поверхности пористого кремния и, соответственно, свойств структур на основе ПК(Fe). Массоперенос в слоях пористого кремния, пассивированного железом SiMP:Fe, не обнаружен.

2.3 Выводы по второй главе

Предложена и реализована методика контролируемого *in situ* получения нанометровых слоев AgI на слое серебра. Показано, что структуры Ag/AgI демонстрируют управляемый обратимый массоперенос. Наблюдаемые зависимости тока в структурах Ag/AgI-туннельный зазор-металл хорошо поддаются описанию на основе линейной связи туннельного зазора и перенесенного заряда.

Насыщение слоев пористого кремния металлами, в частности, серебром и железом существенно влияет на свойства получаемых композитов. Продемонстрирована возможность получения структур с мемристорными

свойствами на основе пористого кремния и слоев Ag/AgI. Подвижность металлов, в частности Ag по наноразмерным порам в электрическом поле позволяет реализовать функциональные устройства, обладающие памятью.

Пассивация железом слоя SiMP стабилизирует электрофизические свойства, изменяя не только величину проводимости слоя SiMP:Fe, но и характер переноса носителей. При концентрации железа $\sim 1 \text{ \%}_{\text{ат}}$ преимущественным становится туннельный перенос сквозь барьеры по сравнению с "прыжковым" по оборванным связям. Массоперенос в слоях пористого кремния, пассивированного железом SiMP:Fe, не обнаружен.

3. Массоперенос в структурах на основе пористого кремния под воздействие ультрафиолетового, гамма излучения и электрического поля

3.1 Перераспределение концентрации серебра в слоях пористого кремния под воздействием ультрафиолетового излучения

В данном разделе рассматривается влияние ультрафиолетового облучения на свойства структур пористого кремния насыщенного серебром. Образцы получали электрохимическим травлением (ЭХ) кремния при постоянной плотности тока 50 мА/см^2 в течение 10 мин. Раствор электролита состоит из плавиковой кислоты HF и изопропилового спирта $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ в соотношении (1:1). Подложка монокристаллического кремния (ЭКЭС-0.01 ориентация (111)). Средняя толщина пористого слоя кремния после 10 мин травления составляла порядка 30 мкм. Образцы выдерживались в растворе 0.01 Моль AgNO_3 как правило в течение 1 часа и подвергались освещению ультрафиолетовым спектром лампы ДРШ 250 с целью разложения потенциальных солей AgNO_3 в слое ПК.

Так, после 10 мин электрохимического травления и 1 часа насыщения по результатам СЭМ исследований скола структуры толщина слоя пористого кремния составила порядка 26 мкм, а толщина слоя насыщенного Ag - 3.5 мкм. После 1 часа освещения УФ светом границы положение насыщенного серебром слоя увеличилась до 5 мкм с явным увеличением концентрации серебра на границе насыщенного и ненасыщенного слоя в ПК (рисунок 3.1).

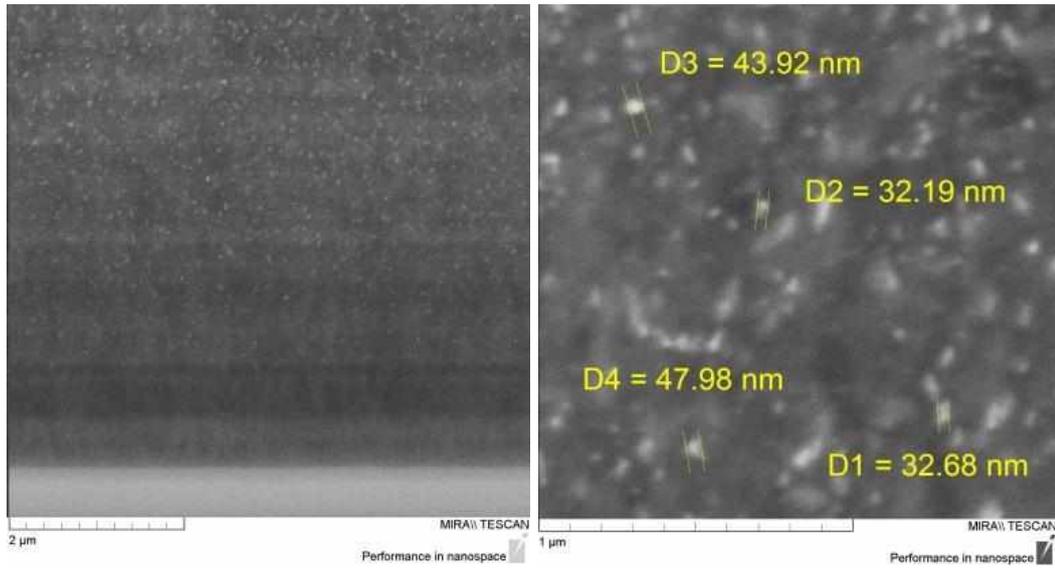


Рисунок 3.1 – Скол структуры пористого кремния с включениями Ag

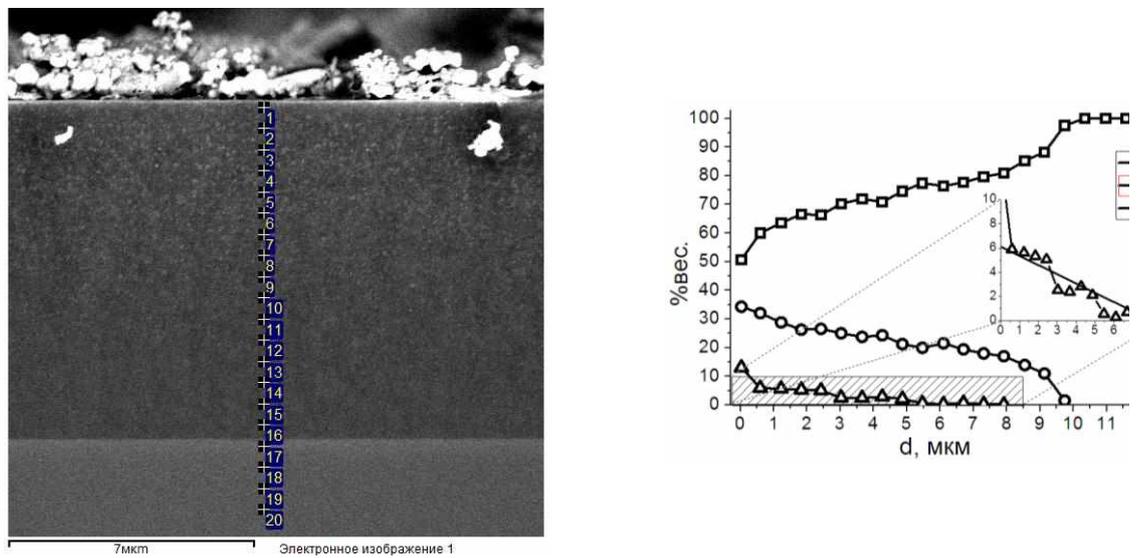
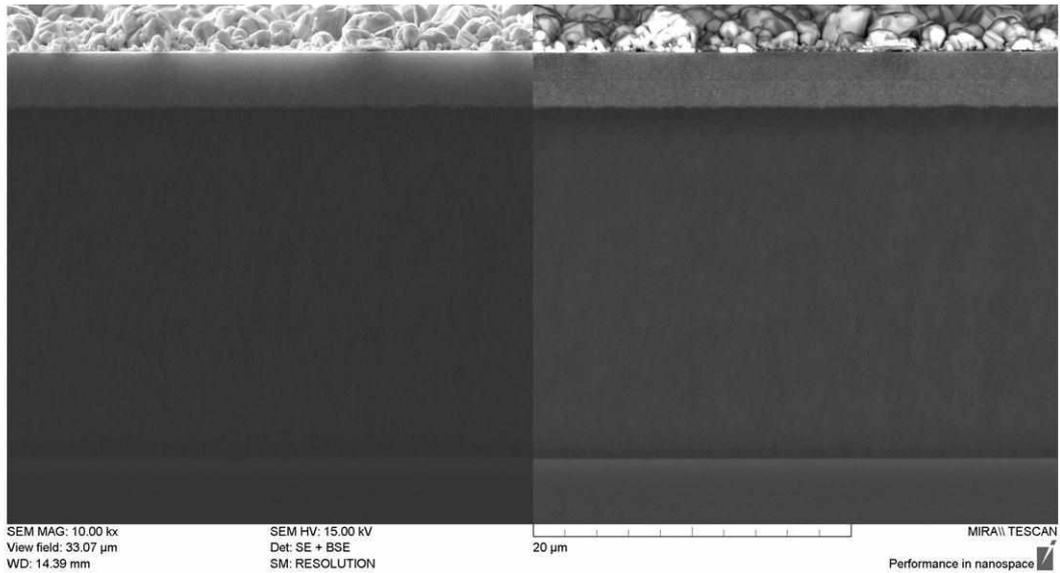
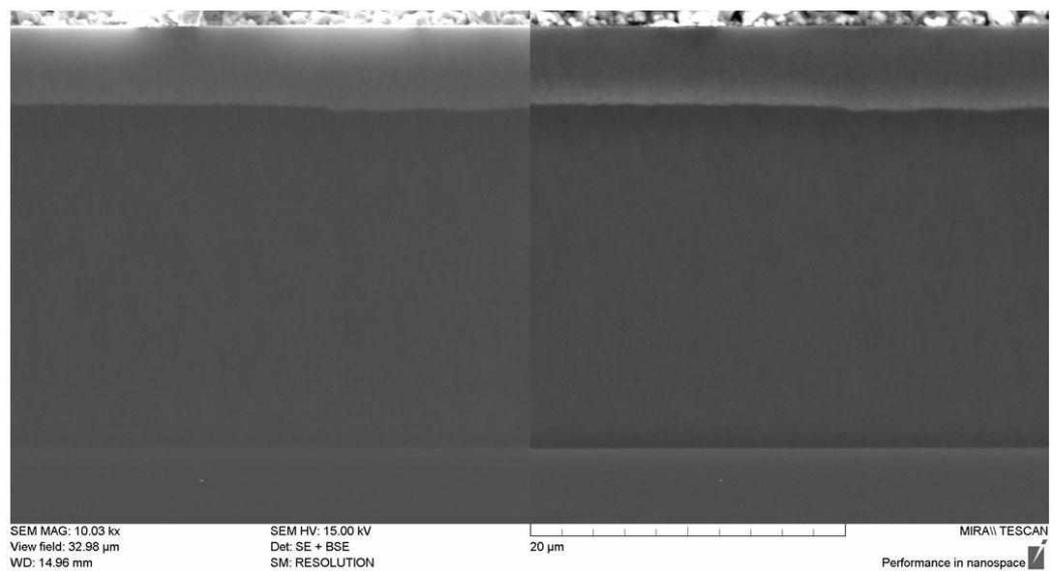


Рисунок 3.2 – Распределение химических элементов по глубине скола



a)



б)

Рисунок 3.3 – Скол структуры Si-ПК-Ag после 1 ч насыщения Ag (а), после освещения 1ч УФ (б)

Способами увеличения глубины проникновения серебра в слой пористого кремния были выбраны продолжительное пребывание в растворе 0.01 моль AgNO_3 (1 и 3 часа), освещение УФ излучением ртутной лампы ДРШ-250 (1, 3, 6 часов). Установлено, что увеличение времени освещения до 3 часов увеличивает глубину границы с 4.8 мкм до 6.5 мкм. Для сравнения разные части данного образца были подвергнуты дополнительному освещению УФ без нагрева и с нагревом при температуре 100 $^{\circ}\text{C}$ без освещения продолжительностью 3 часа на предмет механизма диффузии. Установлено, что нагрев существенно не повлиял на морфологию скола образца, в то время как освещение УФ увеличило толщину слоя насыщенного серебром до 9.7 мкм.

Продолжительное освещение УФ не только увеличивает глубину проникновения серебра в слой пористого кремния, но также приводит к образованию локализованных скоплений частиц серебра в структуре слоя (рисунок 3.4).

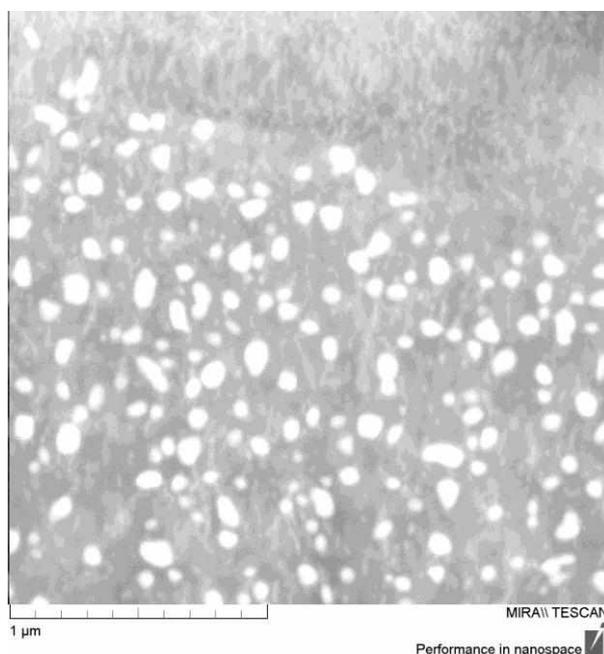
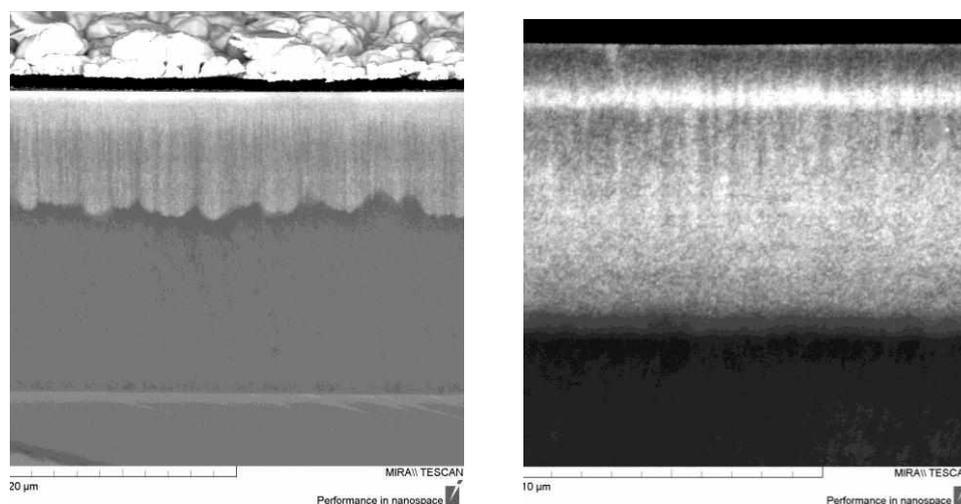


Рисунок 3.4 – Частицы серебра в пористом слое кремния после 6 часов экспозиции УФ спектром лампы ДРШ-250

Установлено, что наличие крупных скоплений металлического серебра на поверхности при длительной засветке приводит к формированию неоднородной глубины проникновения серебра в слой пористого кремния (рисунок 3.5а). В случае если слой серебра на поверхности отсутствовал (был механически удален) глубина проникновения серебра в слой была практически постоянна (рисунок 3.5б).



а)

б)

Рисунок 3.5 – Неоднородность глубины проникновения серебра в слой ПК

В первом случае концентрация серебра с глубиной убывает монотонно с максимумом на поверхности, а во втором случае приповерхностный слой ПК становится более обеднен серебром.

Зависимость концентрации Ag на сколе от расстояния до поверхности после 3 часов облучения ультрафиолетом ртутной лампы представлена на рисунке 3.6.

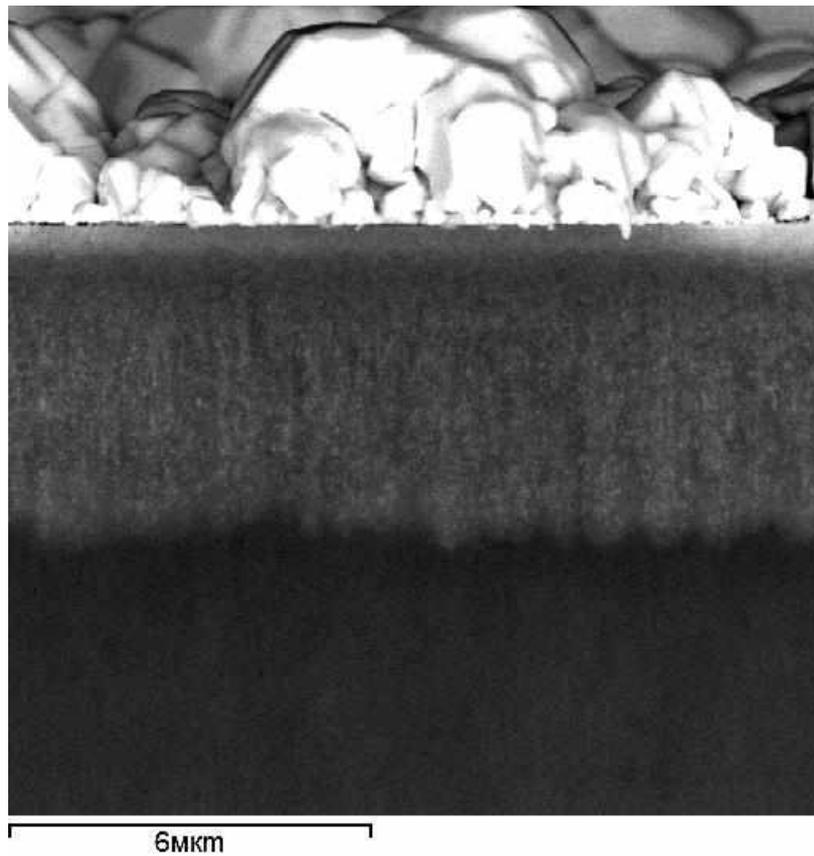
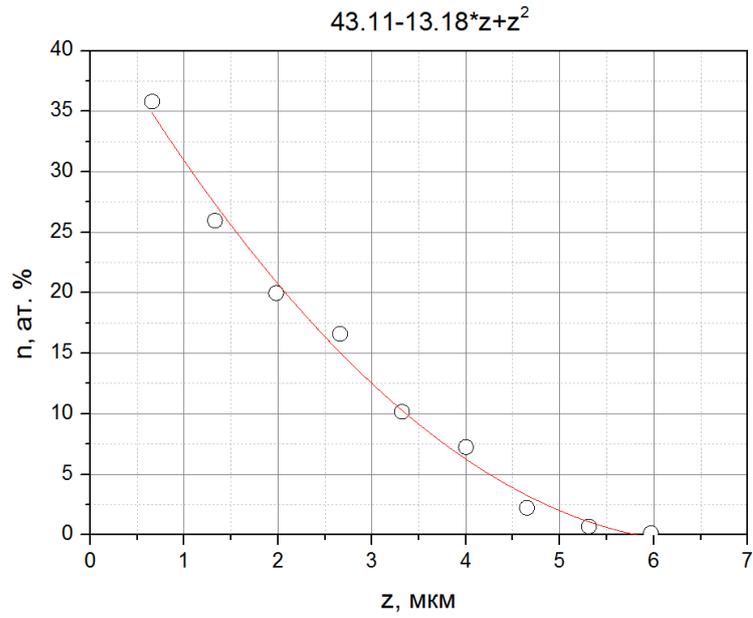


Рисунок 3.6 – Распределение серебра по глубине пористого слоя кремния после 3 часов облучения УФ

Ультрафиолетовое излучение способствует переносу и перераспределению концентрации металла, в частности серебра в слое пористого кремния. Показано, что тепловое воздействие до температур 100 С не оказывает существенного влияния на массоперенос серебра в пористом кремнии. Продолжительное облучение ультрафиолетом приводит к образованию локальных скоплений металла в порах.

3.2 Переключение в структурах с твердым электролитом Ag/AgI

3.2.1 Переключение в структуре Ag/AgI-пористый диэлектрик-металл

С целью реализации мемристорного устройства была создана пленочная структура Ag/AgI-пористый диэлектрик-металл, где диэлектриком служила пористая пленка полистирола толщиной $5 \cdot 10^{-9}$ м. [21, 35] Пассивным электродом служил слой хрома как металл относительно инертный к соединениям иода (рисунок 3.7).

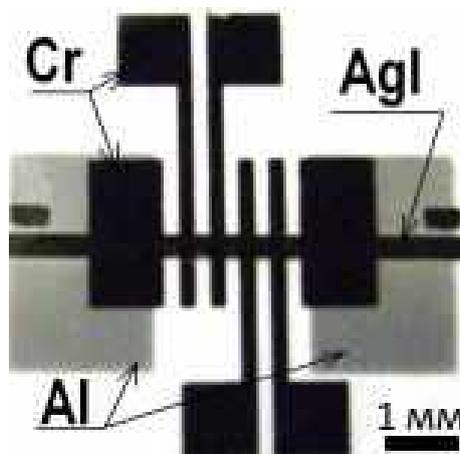


Рисунок 3.7 – Топология резистивного переключателя, полученная последовательным напылением слоев металлов через маски

В пористом диэлектрическом слое за счет переноса ионов серебра через слой AgI и формирования проводящих каналов обнаружено обратимое изменение электропроводности структуры. Управление сопротивлением

полученной структуры осуществлялось импульсами напряжения разной полярности амплитудой 1 В через последовательное сопротивление 10^3 Ом в течение не более 1 с. Было установлено, что состояние устройства с низким сопротивлением (LRS) составляло меньше 70 Ом, в то время, как состояние структуры с высоким сопротивлением (HRS) превосходило 200 кОм (рисунок 3.8). К подобного рода устройствам с управлением проводимостью структур токами и/или перенесенным зарядом в обоих направлениях в последние годы проявляется особый интерес с точки зрения не только перспективы хранения информации - резистивная память ReRAM, но и в качестве новых систем обработки сигналов подобно биологическим нейронам [54, 128, 129].

Общими чертами мемристорных структур являются наличие слоя, способного менять сопротивление за счет обратимого перемещения материала. В нашем случае в качестве материала диэлектрика опробован слой полимера – полистирол, тонкие слои которого представляют собой пористую пленку. Получение нанослоя полистирола заключалось в подборе концентрации полистирола в составе растворителя до степени, когда нанесение раствора на подложку после испарения растворителя образует слой полистирола необходимой толщины. Контроль толщин получаемых слоев полимера на стадии приготовления раствора осуществлялся методом спектральной эллипсометрии, где подложкой служила полированная поверхность монокристаллического кремния. После первого разбавления 1:10 насыщенного раствора полистирола толщина слоя составила 70 нм. Второй этап разбавления 1:10 дал толщину слоя 30 нм, на третьем этапе 1:20 толщина плёнки составила 7 нм. На заключительном этапе 1:10 эффективная толщина слоя полистирола составила 2,5 нм. Полученные в ходе проведения экспериментов результаты разбавления представлены на рисунке 3.9.

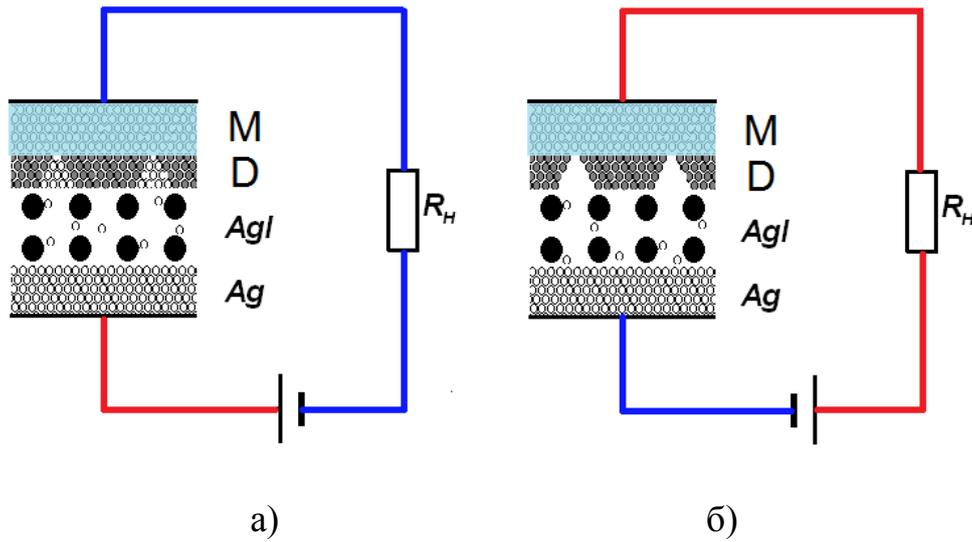


Рисунок 3.8 – Схема переключателя Ag-AgI-диэлектрик-металл в состоянии LRS (а) и в состоянии HRS (б)

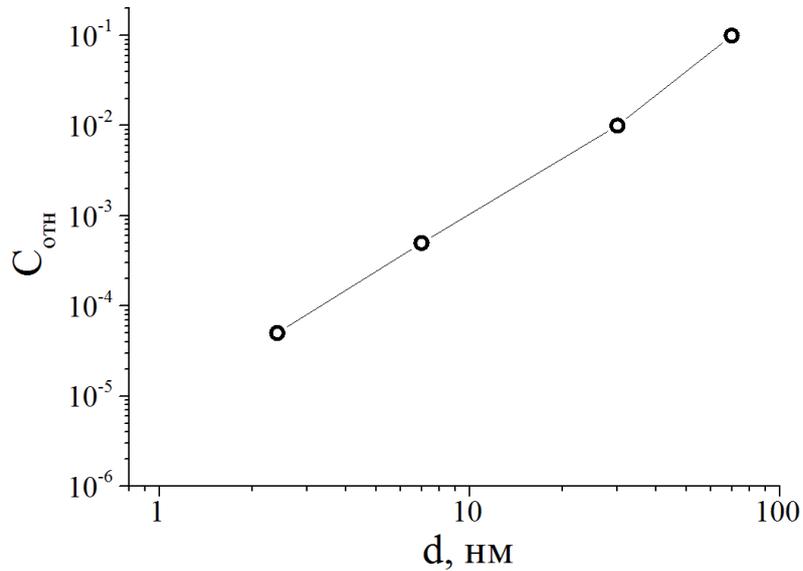
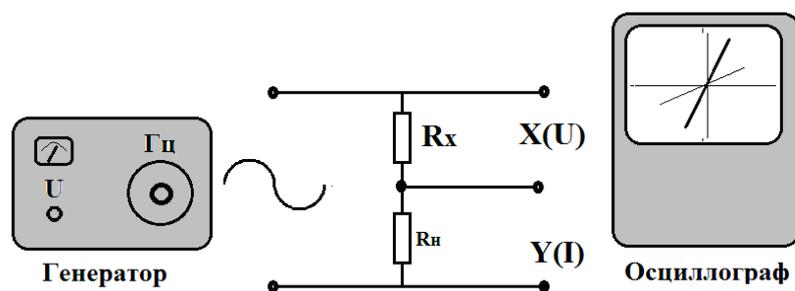
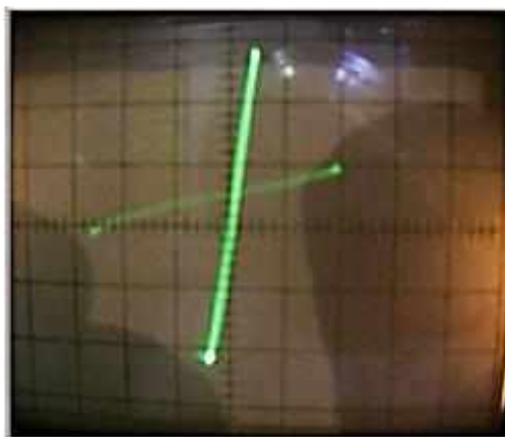


Рисунок 3.9 – Зависимость относительной концентрации полистирола в растворе от эффективной толщины пленки на поверхности кремниевой подложки



а)



б)

Рисунок 3.10 – Схема измерительной установки а) и фотография осциллограммы ВАХ б)

Таким образом, экспериментально получена зависимость эффективной толщины и относительной концентрации полистирола. Установлена возможность и способ получения слоёв полистирола заданной толщины подбором концентрации полистирола в растворе.

Предварительные исследования электрофизических свойств показали, что структура Ag/AgI –полистирол–металл обладает свойством переключения сопротивления, однако использование в качестве пассивного металла слоя индия и расположение контактных площадок над структурой приводит к деградации. Несмотря на перечисленные недостатки конструкции, с помощью простой установки из генератора синусоидальных сигналов, осциллографа в режиме X-Y и простой электрической схемы удалось наблюдать картины ВАХ

в состояниях с низким и высоким сопротивлением (рисунок 3.10). Напряжения с нагрузочного резистора R_n , пропорциональное току в последовательной цепи, подавалось на Y вход осциллографа, а напряжение с образца на вход X. Существенным недостатком данной измерительной схемы являлось перераспределение напряжения с генератора между исследуемой структурой и последовательным сопротивлением. На видеозаписи процесса удалось зафиксировать моменты переключения сопротивления структуры. Прямые измерения сопротивления в состоянии с низким сопротивлением LRS составляли 150-50 Ом, а в HRS состоянии превосходили 2 МОм. Применение в качестве материала верхнего пассивного контакта легкоплавкого индия со временем приводило к необратимому замыканию электродов. Применение в качестве материала электрода алюминия вызывает образование даже при нормальных условиях соединения иодид алюминия AlI_3 . По этой причине использован подслоя хрома, который не позволяет напрямую контактировать алюминию с иодом. Взаимодействие иода с пленкой хрома также возможно, но при повышенных температурах. Специальные эксперименты по продолжительному воздействию более 50 часов насыщенных паров иода при температурах 20 С на свойства наноразмерной пленки хрома нанесенной на кварцевую подложку, показали слабое взаимодействие иода с хромом. Поиск инертных к иоду материалов для пассивных контактов является отдельной задачей исследований.

3.2.2 Переключение в структуре Ag/AgI-пористый кремний - металл

С целью получения структуры пористого кремния частично заполненного серебром в качестве подложки использована полированная пластина монокристалла кремния ЭКЭС-0.01 с ориентацией (111). Первоначально для создания на поверхности кремния затравок из кластеров серебра методом EE на 5-10 секунд образец помещался в водный раствор $AgNO_3$ 0.02 моля : HF 5 моль , где происходит вытравливание Si при восстановлении на поверхности Ag. Не удаляя частиц серебра с поверхности проводилось электрохимическое

травление в растворе плавиковой кислоты HF : изопропиловый спирт C₃H₈O (1:1) при плотности тока 50 мА/см² в течение 10 мин. Толщина пористого слоя в результате комбинированного способа составила 45 мкм. Насыщение приповерхностного слоя пористого кремния серебром проводилось в течение 1 часа в водном растворе 0.01 Моль AgNO₃ с последующей экспозицией УФ спектром от ртутной лампы ДРШ 250 в течение 1 час. По результатам электронной микроскопии и микроанализа электронным лучом толщина пористого слоя, насыщенного серебром, составила ~ 4.8 мкм (рисунок 3.11). Далее поверхность образца подвергалась действию паров иода, после чего методом резистивного испарения в вакууме на поверхность были нанесены металлические контакты в следующей последовательности Ag, Cr, Al. Контакты к структуре получены напылением через маску с площадью ячеек 1 мм². Слой серебра служит активным электродом, поставляющим ионы серебра в слой AgI. Подложка с низким сопротивлением и омический контакт к ней служат пассивным электродом, а слой пористого кремния с высоким сопротивлением выступает в роли диэлектрика с управляемой проводимостью.

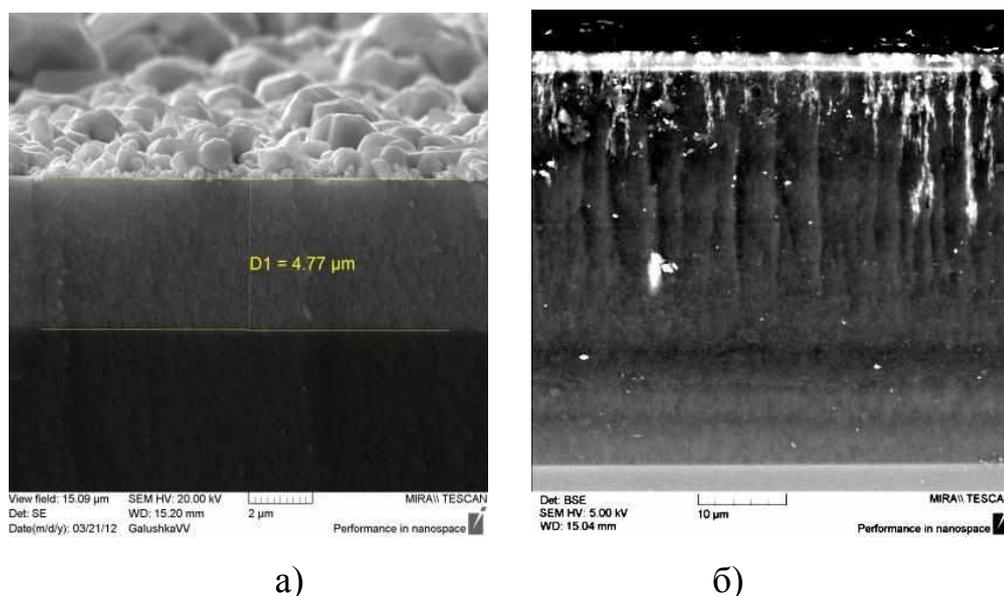


Рисунок 3.11 – Структура Si-ПК-AgI/Ag после насыщения серебром а), б) - после электрических испытаний

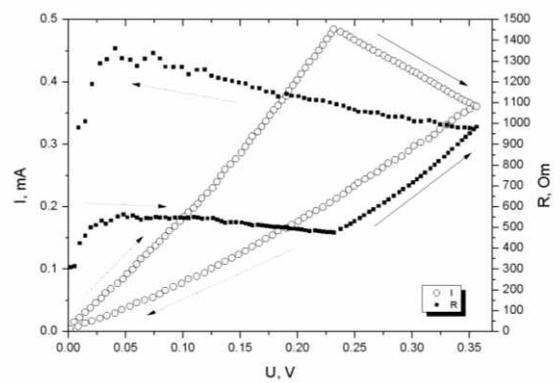
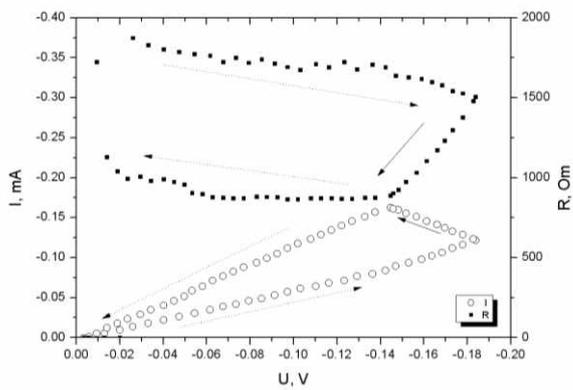
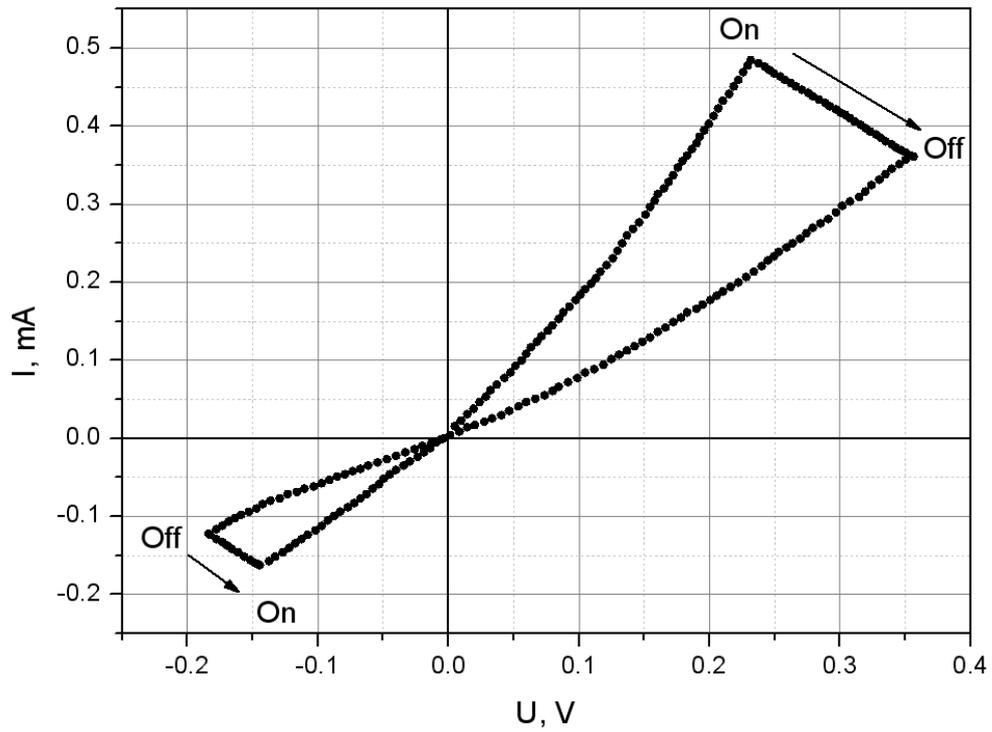


Рисунок 3.12 – ВАХ структуры Si-ПК-AgI/Ag с переменным сопротивлением

Полученная структура Si-ПК-AgI/Ag показала обратимое изменение сопротивления и линейные зависимости тока от напряжения в диапазоне десятых долей вольта (рисунок 3.12). Также на сколе структуры после электрических испытаний в слое пористого кремния толщиной 45 мкм наблюдаются проникающие на глубину до 20 мкм области с высоким контрастом в отраженных электронах, что соответствует насыщенным серебром участкам пористого кремния в результате электродиффузии (рисунок 3.11 б).

3.2.3 Образование серебряных нитей на поверхности слоя пористого кремния насыщенного серебром

На поверхности пористого кремния насыщенного серебром после проведения электрофизических исследований, включающих в себя измерения вольтамперных и вольтфарадных характеристик, были обнаружены серебряные нити. На рисунках 3.13 и 3.14 представлены СЭМ изображения поверхности слоя пористого кремния до и после образования нитей серебра.

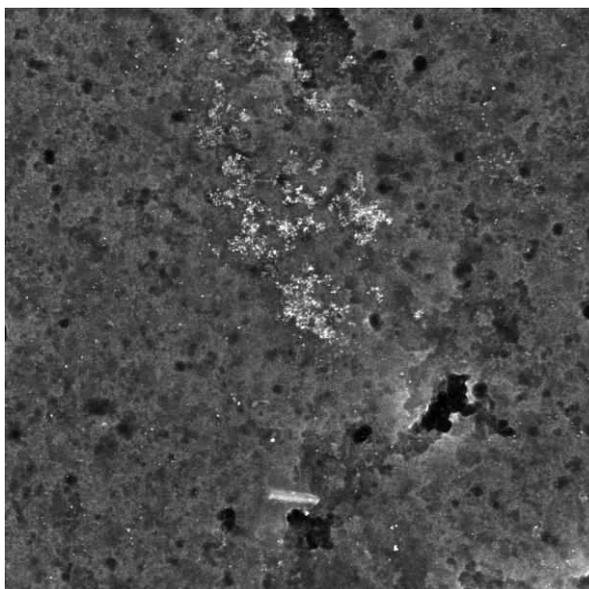


Рисунок 3.13 – СЭМ изображение поверхности пористого кремния, насыщенного серебром

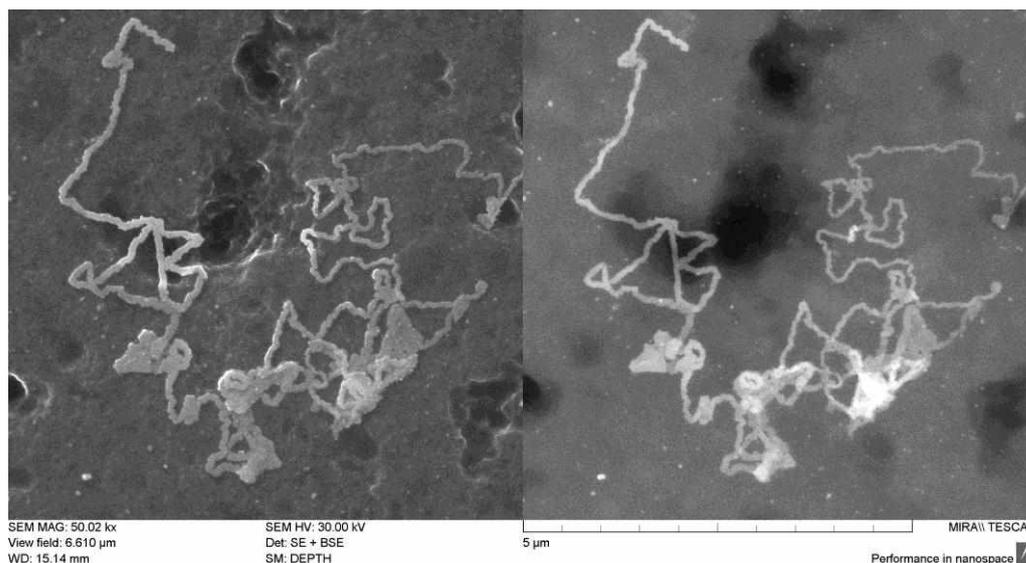


Рисунок 3.14 – Образование нитей серебра на поверхности слоя пористого кремния, насыщенного серебром после воздействий электрическим полем

Наблюдение эффекта массопереноса в слоях AgI при электронно-зондовых исследованиях показало, что отдельные кластеры не проявляют заметного переноса серебра под действием тока электронного пучка. Увеличение числа кластеров AgI на некоторой стадии модификации приводит к образованию сплошной однородной пленки и при этом под воздействием тока электронного луча наблюдается интенсивный массоперенос серебра с образованием металлических усов на поверхности. Обнаружен эффект миграции серебра по поверхности пористого кремния и образования протяженных нитей

3.3 Влияние гамма-излучения малых доз на свойства мезопористого кремния с наночастицами серебра

3.3.1 Влияние гамма-излучения малых доз на электрофизические свойства мезопористого кремния

Воздействие гамма излучения малыми дозами от 1 до 100 кР показывает улучшение электрофизических свойств материалов «Эффект малых доз» при

этом происходит упорядочение кристаллической структуры. В работах [130, 131] показано, что облучение кремниевых диодных структурах приводит к уменьшению дефектов в кристалле и как следствие к повышению проводимости и увеличению времени жизни неосновных носителей заряда. В работе [132] приводятся исследования радиационной стойкости пористого кремния и влияние интенсивности облучения на фотолюминесценцию. Также показан эффект уменьшения пористости под воздействием γ -излучения [133]. Однако, влияние малых доз γ -излучения на электрофизические свойства пористого кремния изучены не достаточно. Как правило в качестве пористого кремния в исследованиях применялся P-Si полученный электрохимически. В работах [7, 8] мезапористый кремний SiMP получали химическим травлением с использованием металлов с последующим насыщением различными металлами.

Исследования влияния гамма-излучения на свойства мезопористого кремния представляют интерес как для выяснения возможности управления дефектностью в материале с высоким уровнем оборванных связей, с одной стороны, так и рассмотрение возможности создания на основе устройств с зарядовой связью. [9, 10, 36]. Слои SiMP на кремние получали в течение часа в растворе $\text{AgNO}_3 : \text{HF}$ с концентрациями 0.02M : 5M при температуре 20 °C, подложкой служили монокристаллические пластины кремния p-типа [7]. Обратную сторону подложек и часть поверхности для нанесения в дальнейшем омических контактов защищали нанесением стойких к травителю лаков. В ходе реакции травления на поверхности SiMP образуется рыхлый слой металлического серебра, который удаляли в растворе азотной кислоты. Отсутствие следов серебра было подтверждено методами электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа анализа.

Омические контакты формировали напылением через маску в вакууме методом резистивного испарения алюминия. Напыление проводилось при остаточном давлении порядка 10^{-5} мм.рт.ст. на прогретую до температуры

около 120 °С подложку с последующим вжиганием контактов при 400 °С в течение 40 мин. Схема образца приведена на вставке (рисунок 3.15а).

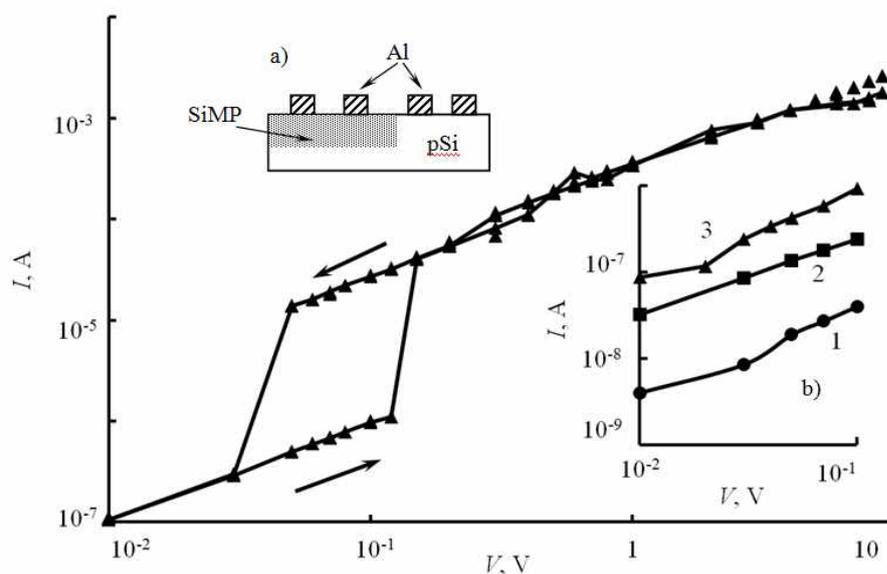


Рисунок 3.15 – Вольтамперная характеристика структуры после гамма-излучения $D=20$ кР, смещение – плюс на подложке а) схема образца, б) омический участок I-V характеристики, доза облучения D , кР: 1-0, 2-5, 3-20

Облучения структур проводилось тормозным излучением бетатрона при максимальной энергии 25 МэВ в лаборатории ядерной физики Научно-исследовательского института механики и физики Саратовского государственного университета. Экспозиционная доза менялась от 5 до 40 кР. Морфология и толщины слоев до и после облучения исследовались методами сканирующей электронной микроскопии. Пример поверхности слоя SiMP после гамма облучения приведен на (рисунке 3.16).

Исходные слои SiMP до облучения имели столбчатую структуру [8]. Пористость слоев до облучения, определенная гравиметрическим методом составляла 0.5-0.7 при среднем размере «столбов» 100-200 нм.

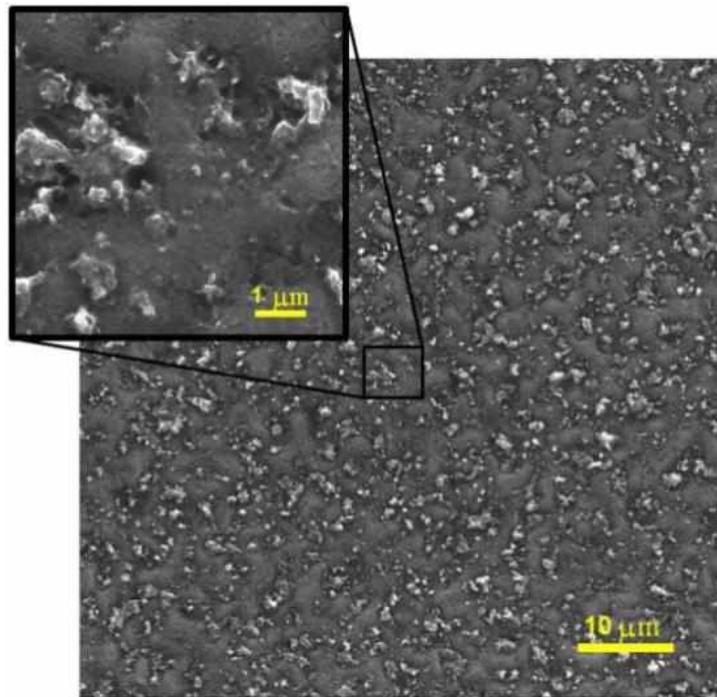


Рисунок 3.16 – Морфология поверхности структуры Al-SiMP-pSi-Al после гамма облучения. Экспозиционная доза $D=20\text{кР}$

После облучения проявляются образования размером до 600 нм, что приводит к уменьшению пористости и согласуется с данными в работе [133] по изучению влияния гамма-излучения на структуру пористого кремния, полученного электрохимическим путем.

Измерение вольтамперных характеристик проводилось с шагом 10 мВ от Зависимости вольтамперных характеристик измерялись в режиме нарастания и последующего снижения напряжения. До облучения исследуемые структуры имели вольтамперные характеристики двух видов: барьерного типа и характеристику с токами, ограниченными пространственным зарядом [134].

Влияние гамма- излучения на электрофизические свойства SiMP показали следующее: в структурах барьерного типа облучение приводит к изменению вида вольтамперной характеристики с увеличением дозы; уменьшается барьер в

контакте алюминий – мезапористый кремний. Величина барьера ϕ_{bm} , определяемая согласно [135], по формуле 3.1.

$$\phi_{bm} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{A^{**} T^2}{I_s} \right), \quad (3.1)$$

где A^{**} при комнатной температуре 300 К равна $120 \text{ А см}^{-2} \text{ К}^{-2}$,

I_s – плотность тока насыщения.

При облучении плотность тока насыщения возрастает, что может быть, связано с уменьшением ловушек в обедненном слое на границе алюминий мезапористый кремний и как следствие уменьшается барьер ϕ_{bm} . Величина барьера ϕ_{bm} при дозе 5 кР уменьшается до 0.6 по сравнению с 0.67 в исходном. Вольтамперная характеристика при дозах свыше 10 кР имеет вид токов, ограниченных пространственным зарядом, рисунок 3.15. Слои мезапористого кремния после облучения становятся более проводящими, оцененная по омическому участку вольтамперной характеристики, проводимость слоя возрастает до $10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ после облучения дозой 20кР (в исходном составляла $5 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ (вставка на рисунке 3.15b). В режиме нарастания и последующего снижения напряжения на ВАХ в области ловушечного переноса носителей заряда наблюдается гистерезис, обладающий высокой стабильностью. Наблюдаемый гистерезис характеризуется ростом тока в 20-30 раз (при дозе 20 кР) в диапазоне от 50 до 200 мВ. При достижении тока около 1 мА происходит практически полное заполнение ловушек. При многократном последовательном включении и выключении напряжения стабильное значение тока в гистерезисе сохраняется с высокой степенью точности, до долей микроампер. Спустя около 60 суток, ток постепенно уменьшается и стабилизация гистерезиса происходит через 70-90 суток, что может быть связано с постепенным перераспределением накопленной при облучении энергии в кристаллической структуре [136]. При уменьшении напряжения до

10-20 мВ достигаются исходные значения тока, что соответствует переходу от ловушечного переноса носителей заряда к омическому участку ВАХ (рисунок 3.15). В случае структур, имеющих вольтамперную характеристику с токами ограниченными пространственным зарядом до облучения, после облучения наблюдается уменьшение гистерезиса по величине тока и по шкале напряжений, что может говорить об уменьшении концентрации ловушек.

Концентрация ловушек рассчитывалась в области токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ) двумя методами: step by step при экспоненциальном распределении ловушек по запрещенной зоне и по критическому значению напряжения V_n - перехода от ловушечного переноса носителей заряда к квадратичной зависимости $I \sim V^2$

$$N_t = \frac{\varepsilon' \varepsilon_0 V_n}{qd^2}, \quad (3.2)$$

где d – толщина слоя, ε' - диэлектрическая проницаемость мезапористого кремния.

Величина концентрации ловушек при облучении дозой около 20 кР падает по сравнению с исходной от $2 \cdot 10^{15}$ до $4 \cdot 10^{14}$ [см⁻³ эВ⁻¹], при этом участок с ТОПЗ в облученных образцах смещен по шкале напряжений в область меньших напряжений. Резкий рост тока указывает на уменьшение концентрации ловушек. Заполнение ловушек облученного слоя мезапористого кремния неравновесными носителями приводит к сдвигу положения уровня Ферми. ΔE_f рассчитывался, как

$$\Delta E_F = kT \ln \left(\frac{I_2 V_1}{I_1 V_2} \right), \quad (3.3)$$

где I_1 , I_2 , и V_1 , V_2 значения тока и напряжения в области ТОПЗ.

Сдвиг уровня Ферми обусловлен ростом концентрации свободных носителей заряда, которая изменяется в $\sim e^3$, при полученном сдвиге $\Delta E_F - 3kT$, что согласуется с изменением тока в 10-20 раз.

В слоях с ТОПЗ до облучения изменение тока в гистерезисе не превышало 2-3 раза, что соответствует сдвигу $\Delta E_F \sim kT$. Полученное стабильное значение тока в гистерезисе свидетельствует о равновесном состоянии, при котором скорости захвата и возбуждения электронов с ловушек равны. При этом уровень Ферми сдвинут в новое стабильное положение.

Изменение концентрации ловушек в слоях пористого кремния, вызванное воздействием ионизирующего гамма-излучения зависит от свойств слоя, его толщины, вида ВАХ, влияния контактных областей. При дозе от 5 до 20 кР концентрация ловушек в пористом кремнии падает от $2 \cdot 10^{15}$ до $4 \cdot 10^{14}$ $\text{см}^{-3}\text{эВ}^{-1}$, при этом влияние излучения на подложку практически не наблюдается (рисунок 3.17).

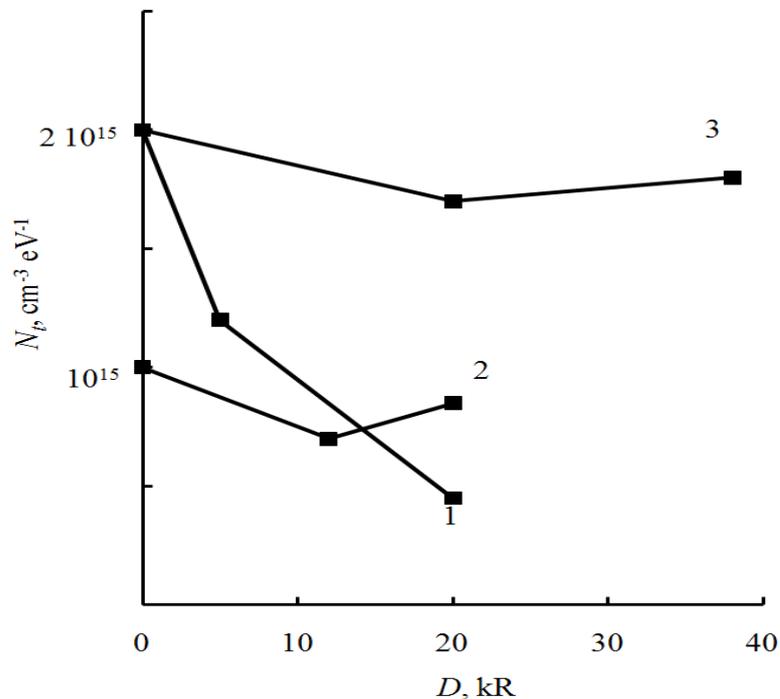


Рисунок 3.17 – Концентрация ловушек в облученных структурах Al-SiMP-pSi-Al с ТОПЗ. Толщина слоя SiMP: 1- 2.5 мкм, 2- 1 мкм. 3-облученная подложка

Малые дозы гамма облучения, снижают дефектность SiMP, повышают его стабильность, а также оказывают влияние на зарядовые состояния и память переключенного состояния.

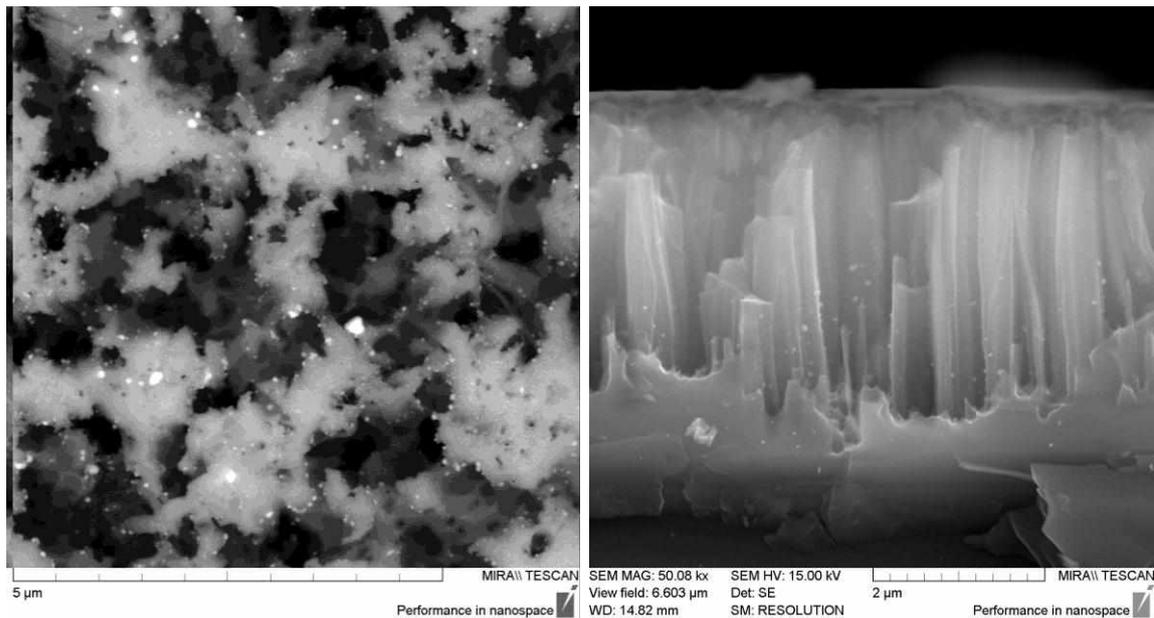
3.3.2 Фотозлектрические свойств структур на основе мезопористого кремния с наночастицами серебра

Пористый кремний с введенными наночастицами металлов представляется перспективным нанокомпозитным материалом для оптоэлектроники, сенсорики и медицины [137].

Влияние наночастиц серебра на свойства пористого кремния рассматривалось как для слоев нанопористого кремния, полученных электрохимическим травлением кремния, так и для слоев мезопористого кремния, полученных химическим травлением, связанным с металлом. В нанопористых кремниевых структурах серебро влияет на электролюминесценцию, сдвигая максимум в длинноволновую область [124]. Исследование оптических свойств слоев мезопористого кремния, насыщенного серебром показало, что серебро снижает отражение структуры в широком видимом диапазоне частот и соответственно повышает поглощение, что перспективно для использования в солнечной энергетике [138]. В литературе приведены сведения об оптическом переключении электрической проводимости в пористой пленке окисла алюминия с наночастицами серебра [139]. Представляет интерес исследование фотозлектрических свойств структур пористого кремния с возможностью оптического управления электрическими свойствами, так как серебро обладает высокой проводимостью и способностью к пространственному перемещению [140].

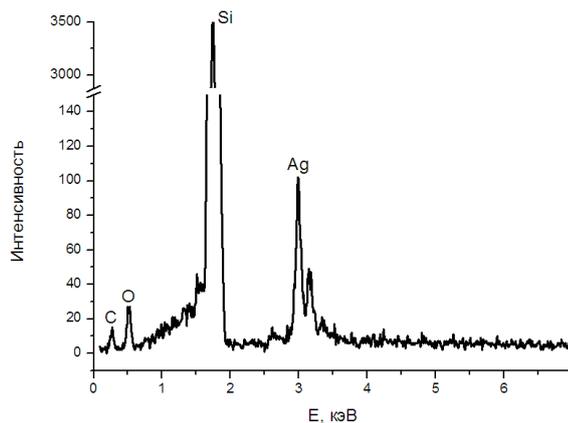
Мезопористые слои кремния были получены методом химического травления кремния [4]. Для удаления дендритного нароста серебра образцы были протравлены в концентрированной азотной кислоте в течение 30 минут. В качестве подложек использовались пластины монокристаллического кремния р-типа КДБ-4.5. Осаждение частиц серебра проводилось погружением в водный

раствор AgNO_3 с концентрацией 0.01 М, время пассивации составляло 60 минут. Промывка образцов проводилась в изопропиловом спирте с последующей просушкой на воздухе. Наличие серебра в образце на поверхности и сколе, а также энергодисперсионный спектр (EDX) представлены на рисунке 3.18. Видно что, частицы серебра по поверхности пор проникают вплоть до границы с подложкой.



а)

б)



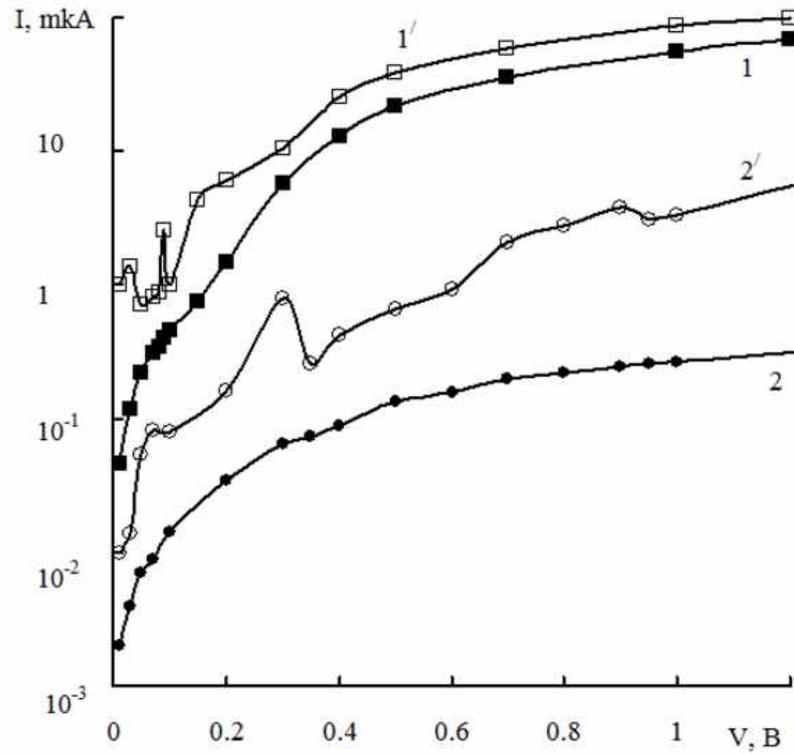
в)

Рисунок 3.18 – Морфология слоя мезопористого кремния, а) поверхность насыщенного Ag, б) – на сколе слоя образца в) – энергодисперсионный рентгеновский спектр

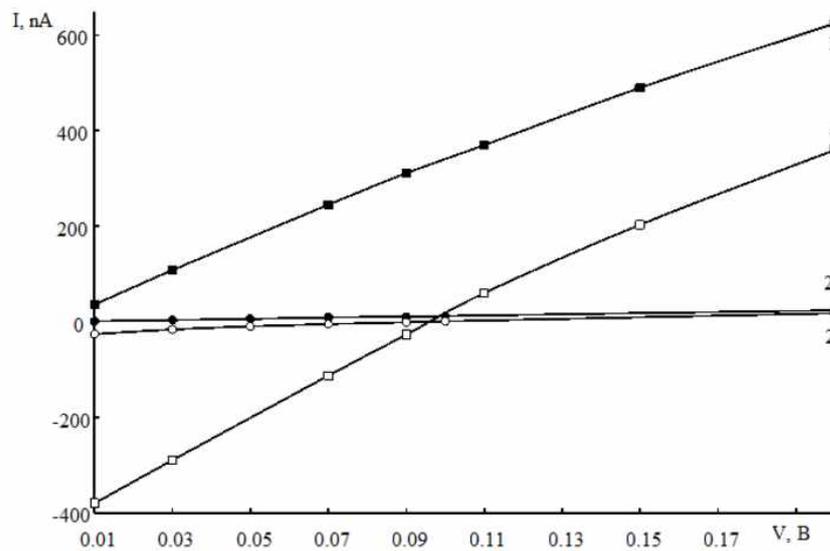
На полученных образцах создавались структуры Al-SiMP:Ag-pSi-Al. Контакт на подложку наносился испарением алюминия в вакууме при давлении 10^{-5} мм.рт.ст. с последующим вжиганием при температуре 400 °С в течение 40 мин. На слой мезопористого кремния, насыщенного серебром, напылялись полоски алюминия в вакууме при прогреве до температуры 120 °С в течение 30 минут.

Исследовались фотоэлектрические и фотовольтаические свойства, вольт-амперная характеристика в темноте и при освещении структур. Измерения вольтамперных зависимостей проводились от источника постоянного тока при ступенчатом изменении напряжения в диапазоне 0 – 10 В с шагом 0.01 В. Источник света имел спектр, близкий к АМ-1. Мощность падающего излучения составляла около 150 мВт/см². Напряжение холостого хода V_{oc} и ток короткого замыкания I_{sc} измерялись цифровым электрометром.

Введение наночастиц серебра в мезопористый кремний изменяет вид вольт-амперной характеристики структуры от барьерного с двумя барьерами Al-SiMP и SiMP-pSi (рисунок 3.19) к характеристике с токами, ограниченными пространственным зарядом как в темноте, так и при воздействии освещения (рисунок 3.20).



а)



б)

Рисунок 3.19 – Вольтамперная характеристика структуры Al-SiMP-pSi-Al. Время травления мезопористого кремния в HNO_3 : 5 мин. (1, 1'), 30 мин.(2, 2'). 1,2 в темноте, 1', 2' - при освещении AM-1. Смещение на подложке – плюс а), минус на подложке б)

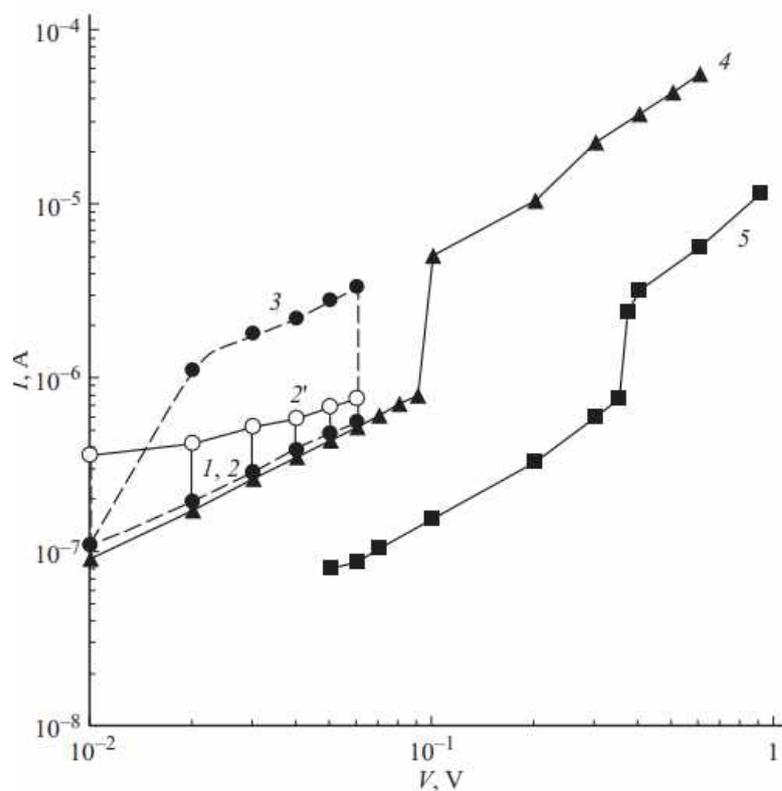


Рисунок 3.20 – Вольтамперная характеристика структуры Al-SiMP:Ag-pSi-Al. Время травления в HNO₃: 1,2,3,4 - 5 мин.; 5 – 30 мин. в темноте. 2' – при освещении AM-1; 2,3,4,5 – в темноте после освещения. Смещение на подложке плюс

На обратной ветви ВАХ исходной (без серебра) структуры при освещении существует отрицательный участок тока (рисунок 3.19,б), что, как показано ранее [22], связано с наличием двух барьеров в структуре, и зависит от морфологии слоя. Особенностью ВАХ структур с серебром Al-SiMP:Ag-pSi-Al является то, что в режиме «темно»-«свет»-«темно» при фиксированных значениях напряжения наблюдается выброс темнового тока после освещения и I_{dph} , который значительно превышает исходное значение темнового тока I_d и даже фототок I_{ph} примерно в 3-5 раз. При этом данное явление наблюдается в узком интервале напряжений 0.05 – 0.07 В.

При меньшем напряжении темновой ток после освещения спадает к исходному (рисунок 3.20, кривая 2,1), как в обычном фотопроводнике. Увеличенное значение тока I_{dph} обладает памятью воздействия. При последовательном уменьшении напряжения после скачка увеличенное значение тока I_{dph} сохраняется, наблюдается гистерезис во всем диапазоне напряжений вплоть до $V \sim 0.01-0.02$ В, при котором темновые токи до и после освещения совпадают (рисунок 3.20, кривая 3).

Следует отметить, что наблюдаемая особенность в зависимости I_{dph} сохраняется при повторных включениях в течение 20 суток, но при этом выброс тока сдвигается по шкале напряжений в область более высоких V (рисунок 3.20, кривая 4) и стабилизируется при $V \sim 0.1$ В. Это значение V соответствует области токов, ограниченных пространственным зарядом, без освещения образца. Таким образом, свет сдвигает напряжение быстрого роста I_{dph} в область меньших напряжений.

Для объяснения этих особенностей фотоэлектрических свойств структуры необходимо сравнить ВАХ до и после введения наночастиц серебра в слой мезопористого кремния. Как видно из рисунка 3.19. в прямой ветви ВАХ исходных структур (без серебра) при освещении наблюдаются особые точки минимального тока, которые видимо связаны с захватом фотогенерируемых носителей на оборванные связи ловушечного характера, обусловленные технологическими режимами получения мезопористого кремния. Так, при удалении травлением дендритного нароста Ag в процессе получения мезопористого кремния в течение 5 или 30 минут (рисунок 3.19, кривая 1', 2'), положение минимумов тока составляет по напряжению ~ 0.1 и 0.35 В. При введении серебра в указанных структурах при этих напряжениях наблюдается скачкообразный рост темнового тока после освещения (рисунок 3.19, кривая 4, 5).

Известно, что серебро концентрируется в области оборванных связей путем захвата электрона с дальнейшей нейтрализацией ионом Ag^+ и

закреплением атома серебра [141]. При полном заполнении фотоэлектронами ловушек фототок практически равен темновому. При выключении света захваченные фотоносители освобождаются приложенным электрическим полем, что проявляется в скачке темнового тока I_{dph} . Таким образом, область напряжения, в которой наблюдается увеличение темнового тока I_{dph} , совпадает с областью ВАХ, в которой проявляются минимумы тока, обусловленные ловушками в исходном состоянии без серебра. Концентрация ловушек в структурах вблизи уровня Ферми определялась в области ТОПЗ, соответствующей $I \sim V^n$ ($n > 2$), в темноте и при освещении. В темноте $N_t \sim (1-6) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$, на свету $N_t \sim 6 \cdot 10^{16} - 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \text{ эВ}^{-1}$. Сдвиг напряжений ТОПЗ со временем, очевидно, связан с пространственным перемещением наночастиц серебра между атомами кремния и их закреплением в области оборванных связей.

Фотовольтаические характеристики структуры имели следующие значения: напряжение холостого хода $V_{oc} \sim 70 - 230 \text{ мВ}$ до введения серебра и $10 - 30 \text{ мВ}$ после, ток короткого замыкания соответственно 40 мкА/см^2 и $0.5 - 1 \text{ мкА/см}^2$. Как видно, насыщение серебром ухудшает фотовольтаические характеристики образцов, что связано с изменением вида вольтамперных характеристик от барьерного к ТОПЗ.

Проведенные исследования показали, что особенностью фотоэлектрических свойств структур с мезопористым кремнием, насыщенным наночастицами серебра, является оптически управляемое скачкообразное увеличение темнового тока с памятью воздействия.

Показано, что в режиме работы «темно» - «свет» - «темно» наблюдается резкий скачок темнового тока после освещения АМ-1, который превышает исходный темновой и фототок в 3-5 раз. Напряжения, при которых наблюдаются данные скачки тока, соответствуют диапазону существования ловушек, образованных в процессе получения исходного мезопористого кремния. Установлено, что увеличенное значение темнового тока обладает

долговременной памятью воздействия. Объяснением «скачка тока» может быть максимальный захват генерируемых фотоносителей ловушками с последующим их освобождением после освещения в электрическом поле.

3.4 Выводы по третьей главе

Показано, что облучение ультрафиолетом оказывает существенное влияние на перераспределение серебра в слое пористого кремния. В результате освещения глубина проникновения серебра в слой пористого кремния увеличивается в разы.

Исследования растровой электронной микроскопией образующегося слоя иодида серебра показывают, что на поверхности серебра образуются отдельные кластеры AgI, число которых увеличивается, а размеры кластеров практически не меняются и составляют 20 ± 5 нм. Заметного переноса серебра под действием тока электронного пучка через отдельные кластеры не наблюдается. Увеличение числа кластеров AgI на некоторой стадии приводит к образованию сплошной пленки. Под воздействием тока электронного луча через сплошную пленку AgI наблюдается интенсивный перенос с образованием серебряных усов на поверхности.

Исследовано влияние малых доз гамма излучения на электрические характеристики структур на основе слоя пористого кремния. Показано, что в структуре с мезопористым кремнием на кремниевой подложке р-типа, воздействие гамма-квантов изменяет концентрации ловушек, что приводит к возрастанию проводимости слоя пористого кремния. Обнаружена долговременная память стабильного переключенного состояния в области гистерезиса I-V- характеристики, управляемая дозой гамма излучения.

Проведенные исследования показали, что особенностью фотоэлектрических свойств структур с мезопористым кремнием, насыщенным наночастицами серебра, является оптически управляемое скачкообразное увеличение темнового тока с памятью воздействия.

4. Массоперенос в системах под воздействием электронного луча

4.1 Массоперенос в структурах с твердым электролитом Ag-AgI

Для получения малых толщин скоростей роста пленки AgI применялся способ разбавления насыщенных паров иода путем отбора их фиксированной порции шприцем и напуска в реакционную камеру. Объем используемого реактора составляет 150 см³, а порции паров, отбираемые из герметично закрытого объема с кристаллическим иодом 10-15 см³. Замечено, что в результате разбавления паров иода, получаемые пленки AgI, на подложке серебра имеют на начальных стадиях островковый вид. Например, после 1 мин воздействия в количестве 20 мл насыщенных паров иода наблюдается образование кластеров на поверхности серебра размерами порядка 20 нм (рисунок 4.1). Взаимодействие поверхности серебра с насыщенными парами иода при комнатной температуре в течение 30 секунд приводит к образованию сплошного слоя AgI, проявляющего свойства массопереноса. Массоперенос «в режиме реального времени» легко удается наблюдать в сканирующем электронном микроскопе, где под действием сфокусированного электронного луча происходит образование кластеров и нитей серебра на поверхности слоя AgI (рисунок 4.2). Наблюдение данного эффекта может служить экспресс методом для качественной оценки ионной проводимости подобных ионопроводящих материалов. Похожий рост нитей серебра приводится в работе [142].

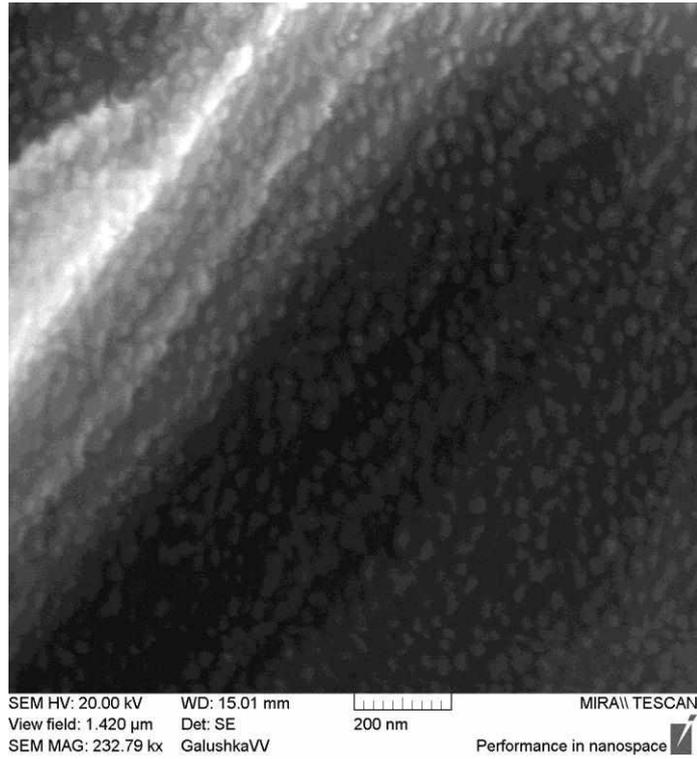


Рисунок 4.1 – Кластеры AgI на поверхности слоя серебра

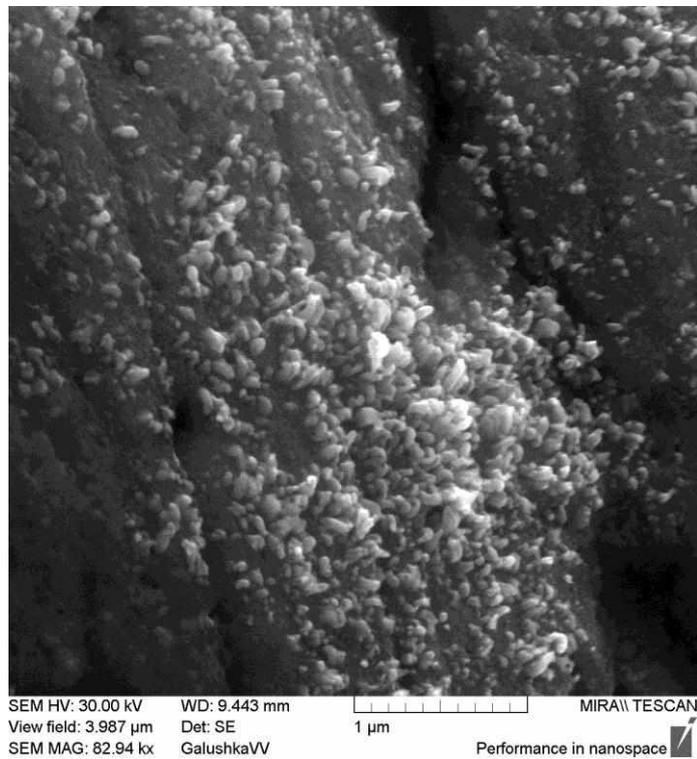


Рисунок 4.2 – Наблюдение массопереноса серебра на поверхности нанослоя AgI под действием электронного луча СЭМ

В ходе исследований массопереноса в тонких пленках твердого электролита случайно были получены слоистые структуры, представленные на (рисунок 4.3).

Как было установлено средствами электронно-зондового микроанализа подобные структуры образованы присутствием цинка в пленке серебра при термическом напылении.

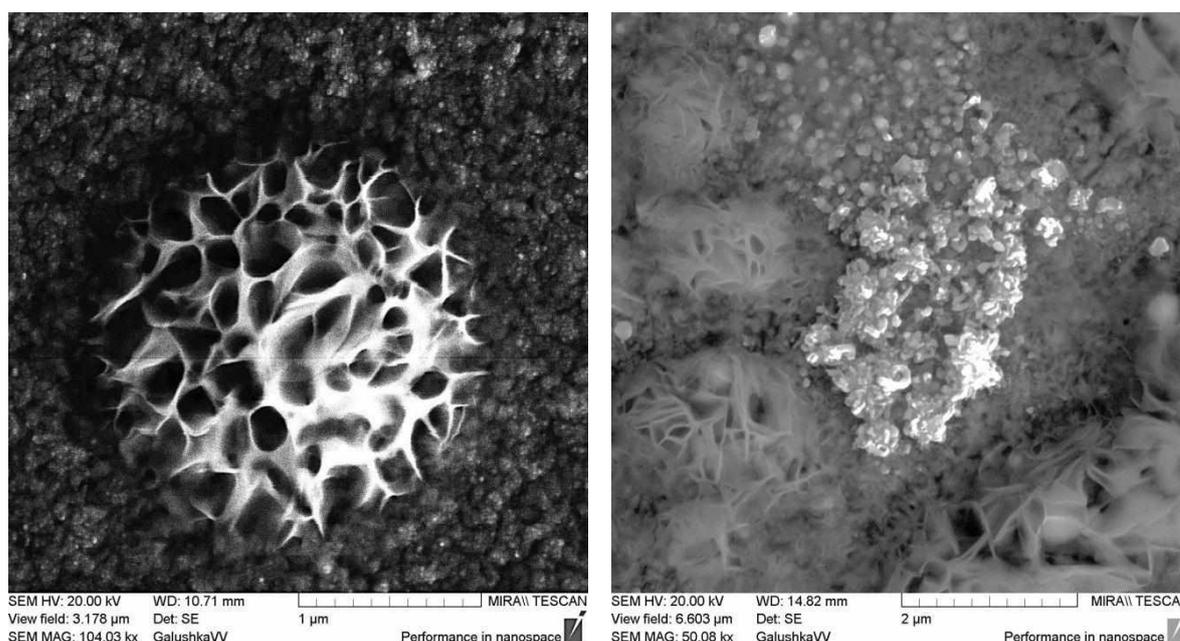


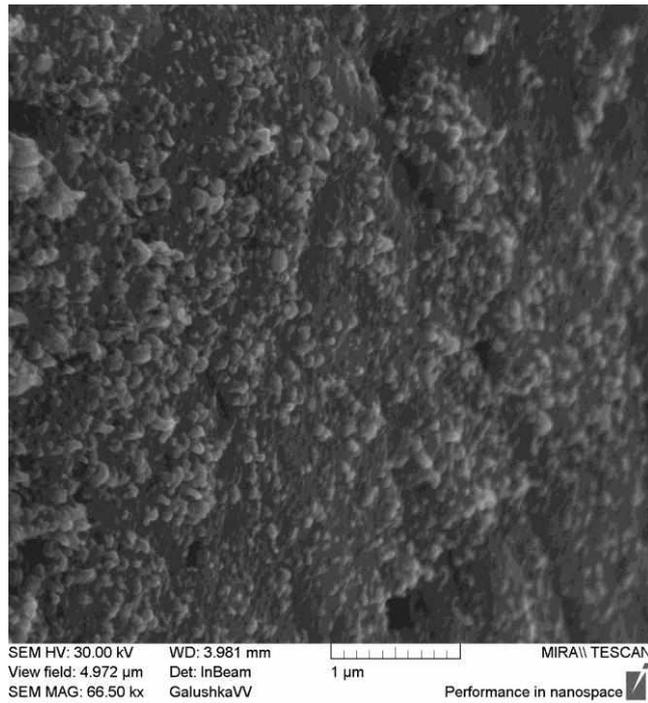
Рисунок 4.3 – Слоистые структуры на поверхности пленки серебра

Экспериментально установлено, что кластеры-островки AgI не проявляют под действием электронного луча СЭМ массопереноса серебра. По мере увеличения количества иода число кластеров AgI увеличивается, в то время как их размеры остаются практически не изменными. Установлено что эффект переноса серебра через слой AgI начинает проявляться на стадии образования сплошной пленки AgI.

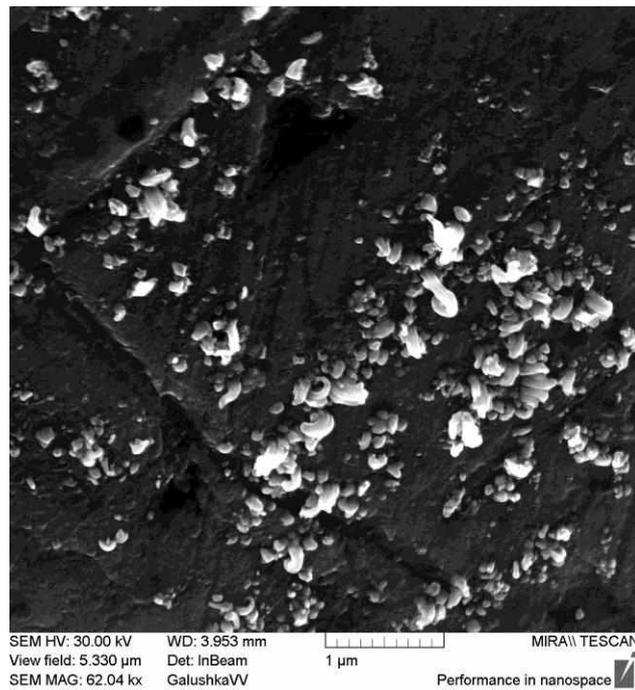
Напрямую наблюдать образование и ликвидацию кластеров серебра на поверхности ионопроводящих структур средствами туннельной микроскопии затруднительно. Сканирование поверхности Ag/AgI возможно лишь при полярности напряжения, когда электроны туннелируют с поверхности, при

этом с поверхности удаляется серебро. Сканирующая электронная микроскопия СЭМ дает возможность в реальном времени наблюдать образование на поверхности AgI кластеров серебра, но не позволяет провести обратный процесс их удаления (рисунок 4.4). Как было установлено, воздействие на поверхность серебра насыщенных паров иода при комнатной температуре в течение 30 с достаточно для формирования сплошной нанометровой пленки AgI, обладающей массопереносом серебра.

Кластер серебра, образованный на поверхности структуры Ag/AgI под действием тока электронного пучка РЭМ, был обнаружен при сканировании участка поверхности в режиме полуконтакта на атомно-силовом микроскопе АСМ. На изображении (рисунок 4.5а) наблюдается кластер в нижней центральной части картинки. Возможности сканирующего зондового микроскопа СЭМ NanoEducator позволяют переключать сканирование между туннельным и атомно-силовым режимами, при этом зонд и участок сканирования остаются те же. Используя указанную возможность, участок был повторно сканирован в туннельном режиме при положительном потенциале на игле зонда. Как и следовало ожидать, кластер серебра на поверхности не был обнаружен, что свидетельствует о его ликвидации под действием туннельного тока в процессе сканирования (рисунок 4.5б). Сканируемые участки идентичны, вид впадин в левой области сканов характерен для обоих изображений. Данный эксперимент подтверждает возможность управляемой в обе стороны модификации поверхности (например, литографии) и продолжительного сохранения состояния (памяти) в структурах, содержащих слои AgI/Ag.

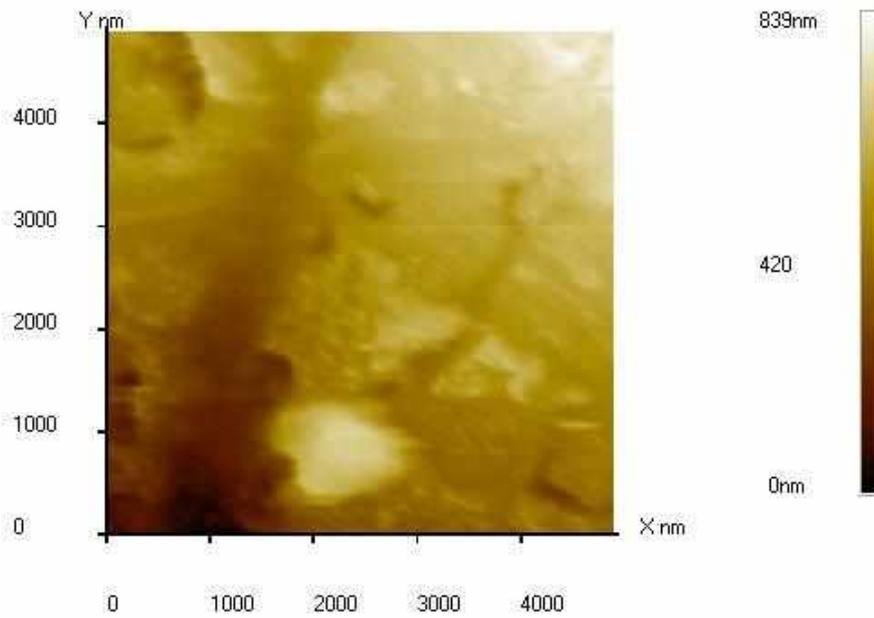


a)

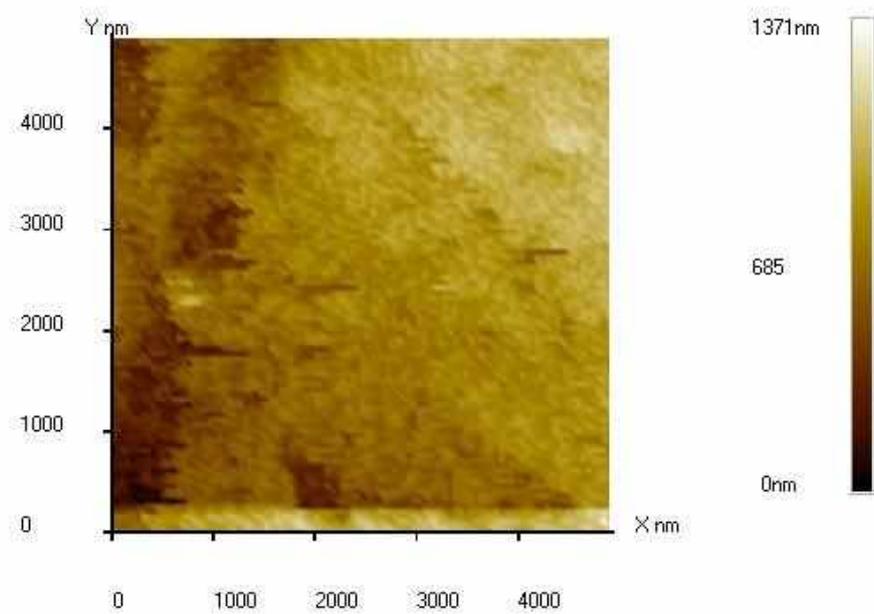


б)

Рисунок 4.4 – СЭМ изображения кластеров серебра на поверхности структуры AgI/Ag



a)



б)

Рисунок 4.5 – Изображение поверхности структуры AgI/Ag: а) в АСМ режиме полуконтактный метод, б) в СТМ режиме при туннелировании электронов с поверхности

На образцах микрокристаллов AgI, полученных в результате взаимодействия солей AgNO₃ и KI под действием электронного луча, наблюдаются образования кластеров серебра преимущественно слоями на торцах кристаллов (рисунок 4.6). Более интенсивное образование серебра по определенным плоскостям крупных кристаллов можно интерпретировать как слои γ -AgI, обладающие по сравнению с β -AgI более высокой проводимостью ионов.

Порошок, состоящий из микрочастиц AgI, был подвергнут воздействию давлением пресса $P \sim 10^6$ Па, после чего произведен скол образца для исследований РЭМ. Следует отметить, что исходный порошок AgI имеет цвет бледно желтый, а после пресса таблетка стала коричневой. Есть основание полагать, что воздействие давления меняет кристаллическую структуру AgI [143]. На сломе полученного образца под действием луча СЭМ (рисунок 4.7) перенос серебра с образованием усов наблюдается существенно интенсивнее и практически однородно по поверхности. Выделить отдельные кристаллы в спрессованном образце также не представляется возможным. Серия последовательных сканов демонстрирует динамику образование серебра под действием электронного луча.

Ожидалось, что нанесение микрокристаллов AgI на поверхность металлического серебра при воздействии на них электронным пучком будет приводить к росту усов серебра на поверхности кристалла и восполнению ионов за счет подложки, однако усы образовывались в нижней части кристалла. Вызвано это тем, что вторичная эмиссия с частиц AgI превышает по величине ток первичного пучка и приводит к накоплению положительного заряда на частицах. Поток электронов из подложки, стремясь компенсировать статический заряд частицы, восстанавливает ионы серебра на контакте частицы с подложкой.

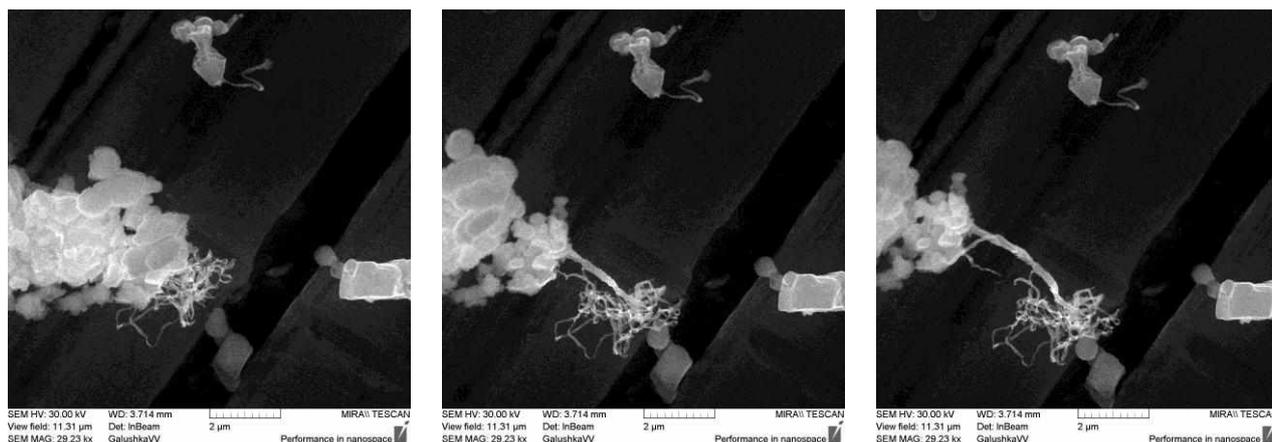


Рисунок 4.8 – СЭМ изображения образования усика из скопления AgI на подложке

Слой наночастиц AgI на серебряной подложке приводит к интенсивному образованию усов серебра (рисунок 4.9).

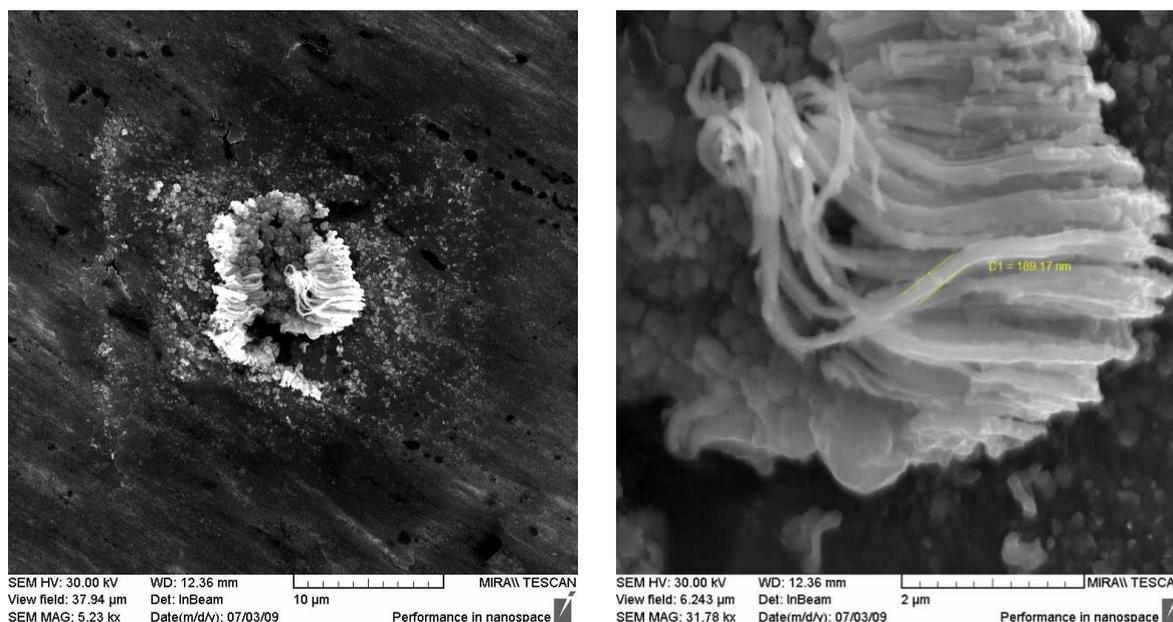


Рисунок 4.9 – Образование Ag на поверхности AgI под действием электронного луча СЭМ

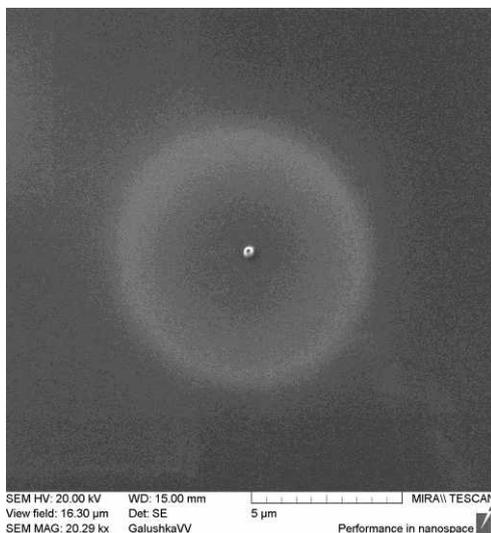
Таким образом, под воздействием тока в зондовых измерительных системах наблюдается перенос серебра в структурах с твердым электролитом Ag-AgI, что осложняет интерпретацию результатов.

4.2 Определение элементного состава исследуемых образцов с учетом слоя дополнительно осажденного углерода

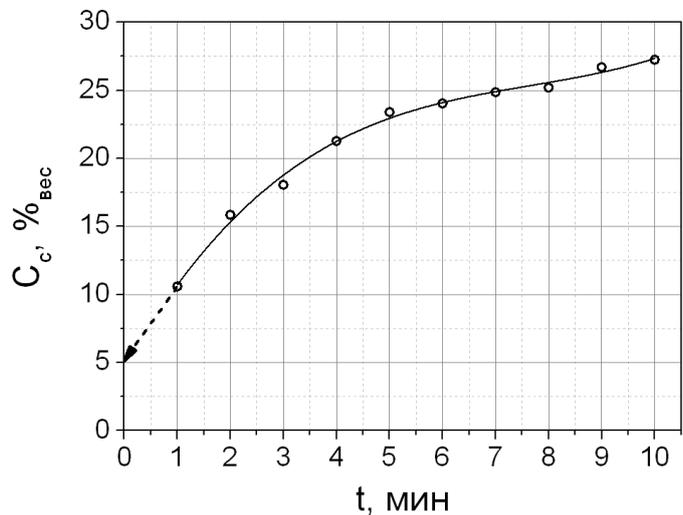
4.2.1 Осаждение углерода из газовой среды электронного микроскопа

Воздействие сфокусированного электронного луча в точке образца около 10 минут вызывает образование заметного пятна в радиусе нескольких микрометров от непосредственного места воздействия и еще более заметный след в самой точке как на морфологии, так и по результатам элементного состава (рисунок 4.10) [3, 26-27, 31-32].

Зачастую, на морфологиях рельефа артефакты, вызванные осаждением продуктов разложения углеводородов, проявляются как потемнение участка сканирования если формируется однородная пленка на больших участках сканирования, (рисунок 4.11 а), либо в виде неоднородностей таких как, полосы (рисунок 4.11 б, ж, з), точки (рисунок 4.11 в), оболочка покрывающая нано и микро объекты (рисунок 4.11 г-д), следы углеродного осаждения, наблюдаемые за пределами области сканирования (рисунок 4.11 е).

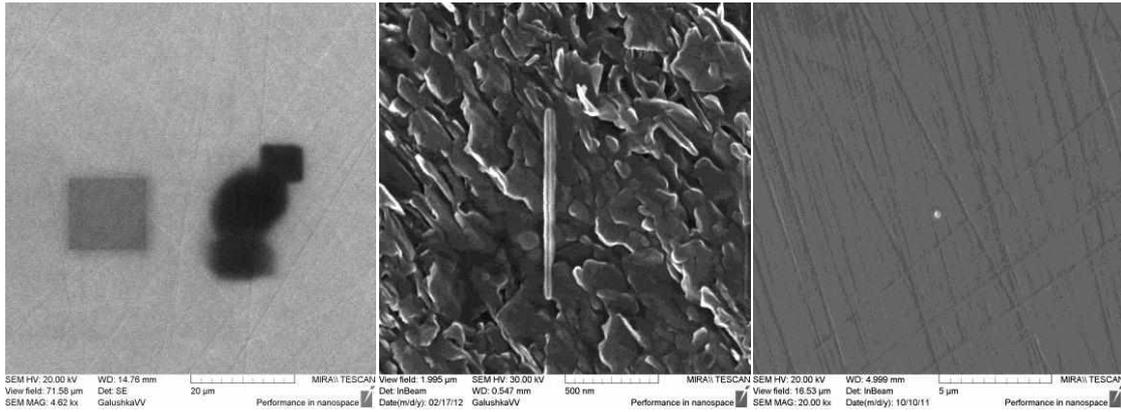


а)



б)

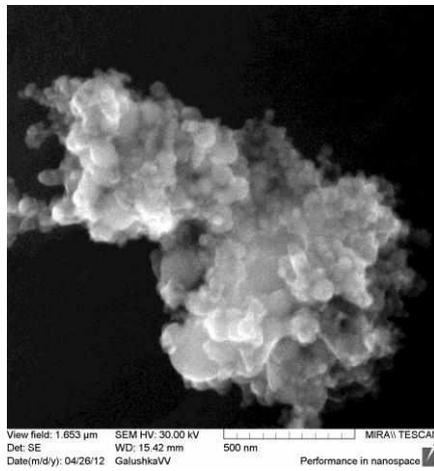
Рисунок 4.10 – Результат локального воздействия электронного пучка в течение $t=10$ мин на кремниевую подложку: а) – след на морфологии, б) – динамика изменения весового содержания углерода



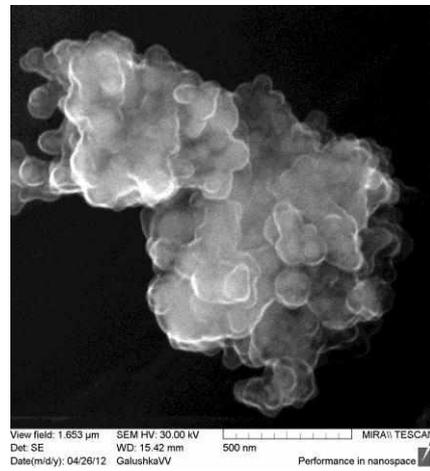
а)

б)

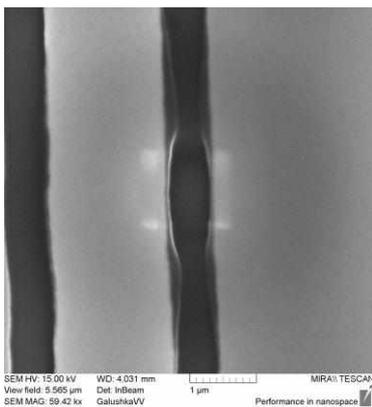
в)



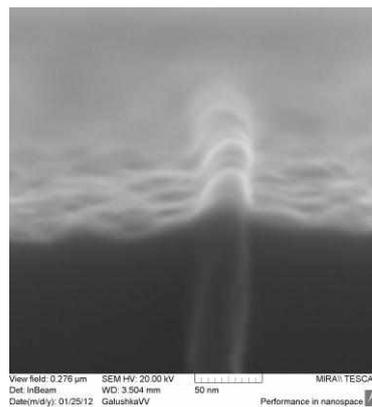
г)



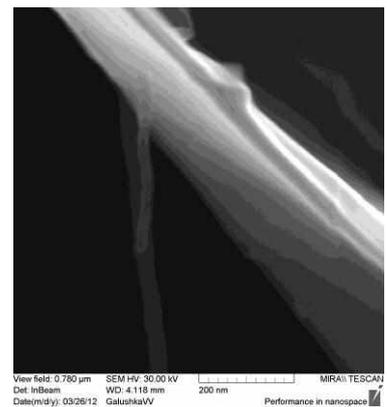
д)



е)



ж)



з)

Рисунок 4.11 – Артефакты вызванные осаждением углерода в электронной микроскопии

4.2.2 Восстановление толщины слоя по регистрируемой концентрации углерода

Одной из сложностей в применении поправок при количественном микроанализе на толщину слоя углерода, полученного напылением намеренно или осажденному под действием электронного луча, является отсутствие сведений о толщине слоя. Регистрируя динамику изменения весовой концентрации со временем, необходимо иметь соответствие толщины слоя и его весовой доли для введения соответствующих поправок в модели расчета количественного состава, заложенной в ПО. На примере кварца SiO_2 с нанесенным изначально слоем углерода была получена динамика образования слоя углерода в течение 10 мин, (рисунок 4.12). Для каждого измерения получены толщины слоя углерода, при которых стехиометрический состав диоксида кремния наиболее точно соответствует эталонному содержанию. Полученные значения толщин углерода сопоставлены с концентрациями для данных спектров. В результате сопоставления получена динамика изменения толщины углеродного слоя со временем.

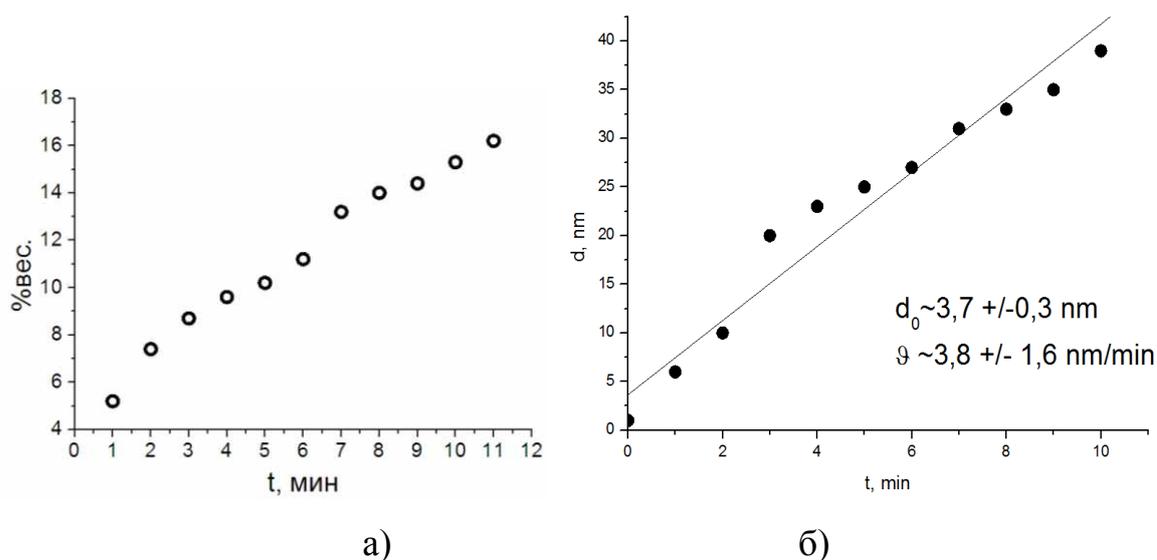


Рисунок 4.12 – Динамика изменения: а) – концентрации от времени; б) зависимости толщины от времени облучения участка поверхности 1x1 мкм

Оценка толщины слоя углерода подтверждена результатами исследований углеродного образования методами АСМ на подложке GaAs в течение 20 мин облучения, (рисунок 4.13).

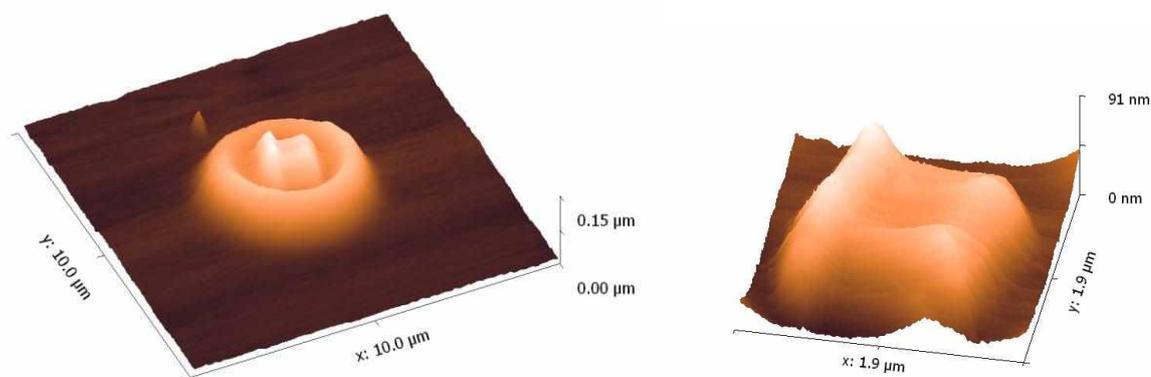


Рисунок 4.13 – АСМ рельеф углеродного образования на подложке монокристалла GaAs в результате воздействия электронного луча на площадку 1 мкм^2 в течение 20 минуты током 1.5 нА при энергии 20 кэВ

Средняя толщина слоя углерода в пределах области воздействия электронного луча согласуется с результатами расчетов. Неоднородность толщины углеродного слоя в центре участка может быть связана с локальным нагревом слоя и, как следствие, более высокой десорбцией углерода с данного участка. Полученные результаты позволяют использовать зависимость толщины осаждаемого углерода от времени в качестве калибровочной при расчёте концентрации.

4.2.3 Учет динамики образования слоя углерода

Учет поглощения рентгеновского излучения в слое, покрывающем образец, возможен, если известна плотность пленки и ее толщина. Программное обеспечение системы микроанализа содержит библиотеку материалов, где например, плотность углерода $\rho=2.25 \text{ г/см}^3$, что соответствует табличному значению для графита, толщина пленки напыления 15 нм (рисунок 4.14). Однако, достоверных сведений о реальной плотности углеродного слоя и толщинах как напыляемого, так и образующегося в ходе исследования нет.

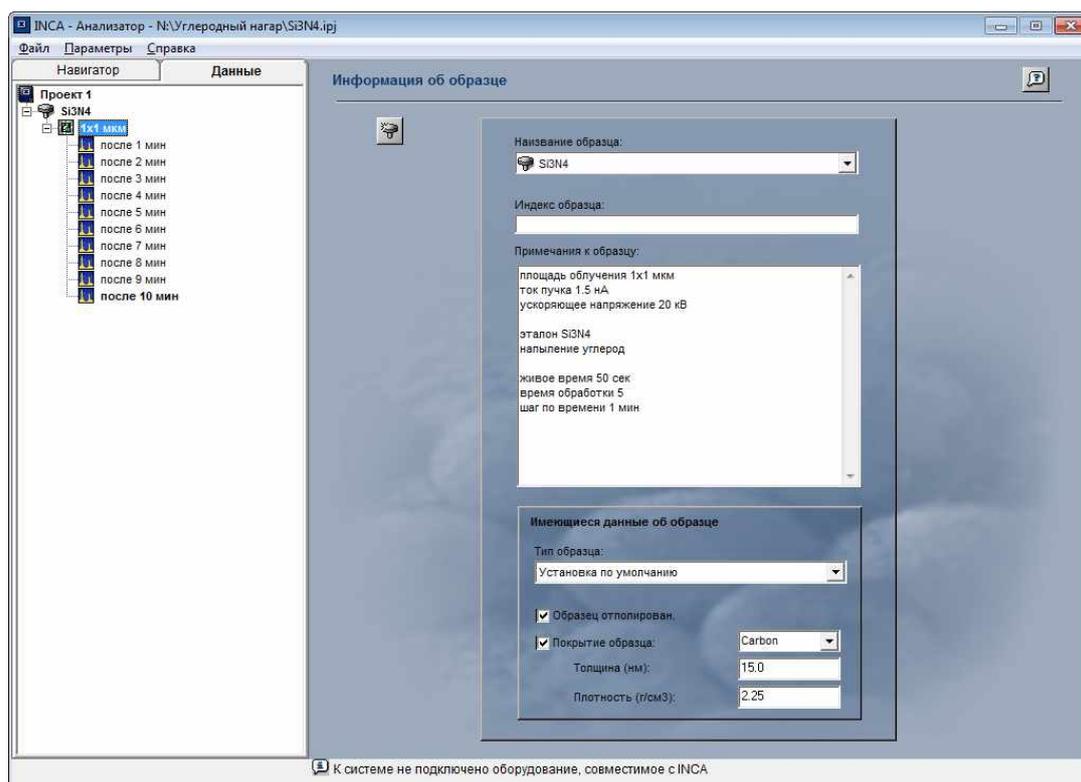


Рисунок 4.14 – Изображение окна коррекции на толщину покрытия образца

Воспользуемся справочными данными поглощения рентгеновского излучения в веществе [144] с по формуле (4.1) оценим влияние толщины слоя углерода.

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu_m \cdot \rho \cdot d), \quad (4.1)$$

где I – интенсивность прошедшего через слой излучения,

I_0 – интенсивность начального потока излучения,

μ_m – массовый коэффициент ослабления,

ρ – плотностью материала поглощающего слоя,

d – толщина поглощающего слоя.

Уменьшение интенсивности моноэнергетического излучения с длиной волны λ , прошедшего через слой углерода толщиной d с плотностью ρ существенно зависит от значения массового коэффициента ослабления μ_m . Для химических элементов с зарядовыми числами $3 < z < 10$ массовый коэффициент ослабления μ_m определяется по формуле (4.2)

$$\mu_m = C \cdot \lambda^\alpha \cdot z^\beta, \quad (4.2)$$

где $C=5.4 \cdot 10^3$, $\alpha=2.92$ и $\beta=3.07$.

При вычислении коэффициента μ_m длина волны λ рентгеновского излучения должна быть выражена в ангстремах, а численные значения этого коэффициента — в $\text{см}^2/\text{г}$. Зависимость массового коэффициента ослабления μ_m в слое углерода от энергии рентгеновского излучения представлена на рисунке 4.15.

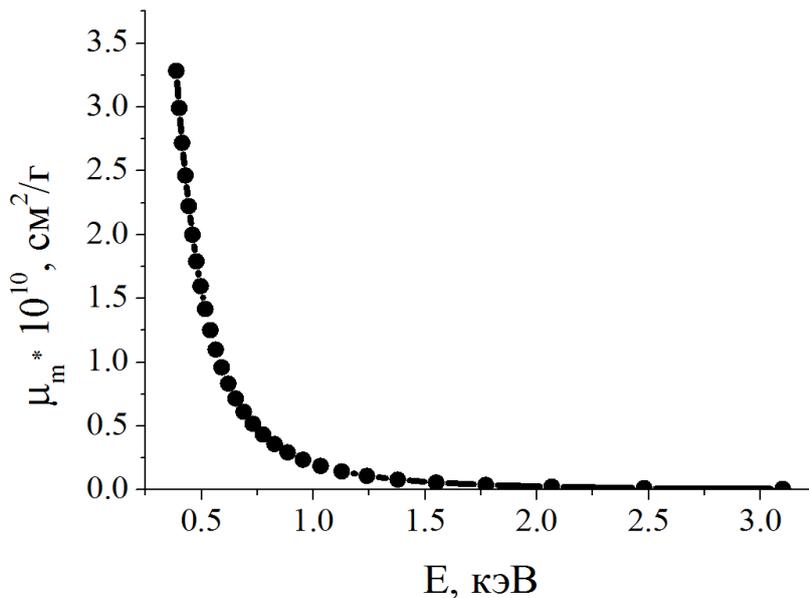


Рисунок 4.15 – Зависимость массового коэффициента ослабления излучения в слое углерода от энергии рентгеновского излучения

Рассмотрим как изменится отношение интенсивностей регистрируемых линий для элементов подложки из Si_3N_4 I_{0N} , I_{0Si} при изменении толщины слоя углерода

$$\eta_{N/Si} = \frac{I_{0N} \cdot \exp(-\mu_{mN} \cdot \rho \cdot d)}{I_{0Si} \cdot \exp(-\mu_{mSi} \cdot \rho \cdot d)} = \frac{I_{0N}}{I_{0Si}} \cdot \exp[(\mu_{mSi} - \mu_{mN}) \cdot \rho \cdot d]. \quad (4.3)$$

Коэффициенты ослабления μ_m в слое углерода для характеристических K_α линий интересующих элементов приведены в Таблице 5.

Таблица 2. Массовые коэффициенты ослабления для K_α линий углерода.

Элемент	Энергия K_α E, кэВ	Длина волны K_α λ , Å	Массовый коэфф. ослабления μ_m , см ² /Г
Si	1.74	7.13	$4.09 \cdot 10^8$
N	0.39	31.6	$3.16 \cdot 10^{10}$

Принимая во внимание малые толщины и разность значений коэффициентов ослабления,

$$(\mu_{mSi} - \mu_{mN}) \cdot \rho \cdot d \ll 1, \quad (4.4)$$

$$\exp[(\mu_{mSi} - \mu_{mN}) \cdot \rho \cdot d] \cong 1 + (\mu_{mSi} - \mu_{mN}) \cdot \rho \cdot d \quad (4.5)$$

получим упрощённое выражение (4.6)

$$\eta_{N/Si} = \frac{I_{0N}}{I_{0Si}} + \frac{I_{0N}}{I_{0Si}} \cdot [(\mu_{mSi} - \mu_{mN}) \cdot \rho \cdot d] \quad (4.6)$$

Следует, что регистрируемая (наблюдаемая) стехиометрия состава может изменяться с ростом толщины слоя углерода как в сторону увеличения, так и уменьшения отношения компонентов. Причем, чем более разнесены энергии анализируемых пиков и больше толщина поглощающего слоя, тем выше

ошибка количественного результата. Исследование образца с известным составом (эталоны) позволяет восстановить физические параметры тонкого слоя на поверхности образца. На рисунке 4.16 приведены экспериментальные зависимости количественного состава, полученные с одного и того же участка площадью 1 мкм^2 эталонного образца Si_3N_4 , покрытого изначально тонким проводящим слоем углерода. В течение 10 мин облучения электронным пучком с энергией $E=20 \text{ кэВ}$ при токе пучка $I=1.5 \text{ нА}$ отчетливо прослеживается увеличение атомарного содержания углерода C_c и, как следствие, уменьшение остальных компонентов содержания азота C_N и кремния C_{Si} , соответственно.

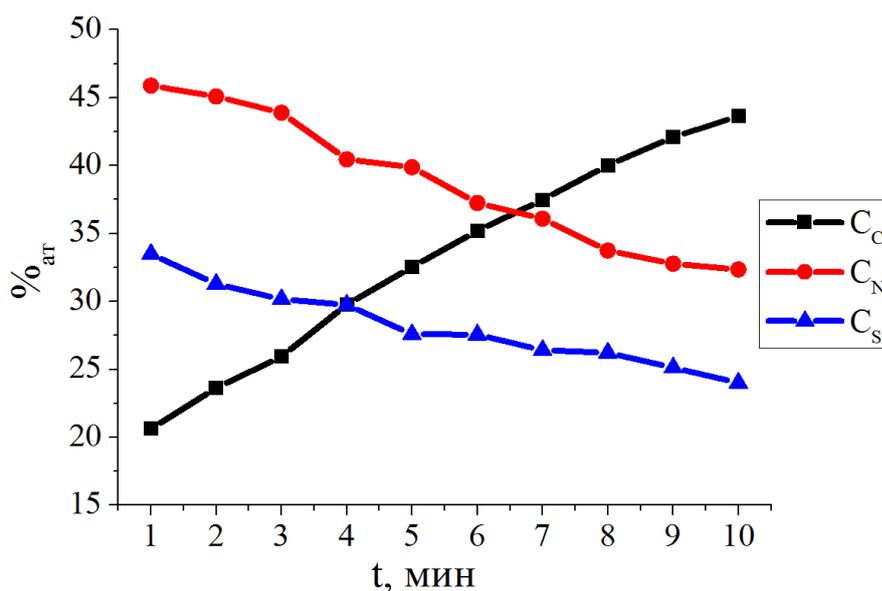


Рисунок 4.16 – Динамика изменения количественного состава в ходе облучения электронным лучом эталонного образца Si_3N_4 с углеродным покрытием

С помощью линейной интерполяции получим скорость изменения концентрации и начальное значение до воздействия электронного луча, результаты сведены в Таблицу 3.

Таблица 3. Изменение концентрации компонентов структуры C-Si₃N₄.

Элемент	Начальная концентрация, ат. %	Скорость изменения содержания, ат% / мин.
Si	33.44	-0.96
N	47.89	-1.66
C	18.68	2.62

Динамика изменения отношения $\eta_{N/Si}$ концентрации азота N к кремнию Si в результате поглощения рентгеновского излучения в слое углерода представлена на рисунке 4.17.

Вследствии того, что излучение K_{α} линии азота N ослабляется слоем углерода выше, имеем уменьшение $\eta_{N/Si}$ от времени. Значение отношения атомных концентрациях N/Si образца без углеродного покрытия должно соответствовать $\eta_{N/Si} = 1.5$.

Средствами программного обеспечения системы микроанализа возможна коррекция параметров d толщины слоя покрытия и ρ плотности. Параметром недоступным для коррекции и заранее неизвестным является массовый коэффициент ослабления излучения. С целью сопоставления используемого в программном обеспечении значения массового коэффициента ослабления для углерода с имеющимися справочными данными [144] получена зависимость содержания Si для первого спектра от толщины слоя углерода при плотности углеродного слоя ρ (рисунок 4.18). Толщина напыленного слоя углерода на подложке эталонного образца Si₃N₄ с учетом стехиометрического состава образца составляет 40 нм.

Полученная зависимость хорошо описывается выражением для ослабления интенсивности сигнала, так как концентрации компонентов пропорциональны интенсивностям пиков

$$C_{Si} = C_{0Si} \cdot \exp(-\mu_m \cdot \rho_C \cdot d_C) \quad (4.7)$$

В случае нулевой толщины $d=0$ получим $C_{0Si} = 45.95$, а коэффициент ослабления для линии Si составляет $\mu_m = 16 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}$, что существенно отличается от справочных данных. Тем не менее, из полученного значения следует, что через пленку углерода толщиной $d=100 \text{ нм}$ с указанными параметрами плотности и коэффициентом ослабления $\mu_m = 16 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{г}$ проходит 70% излучения с энергией 0.4 кэВ, а после 10 мин воздействия электронного луча эффективная толщина углеродного слоя составляет 70 нм.

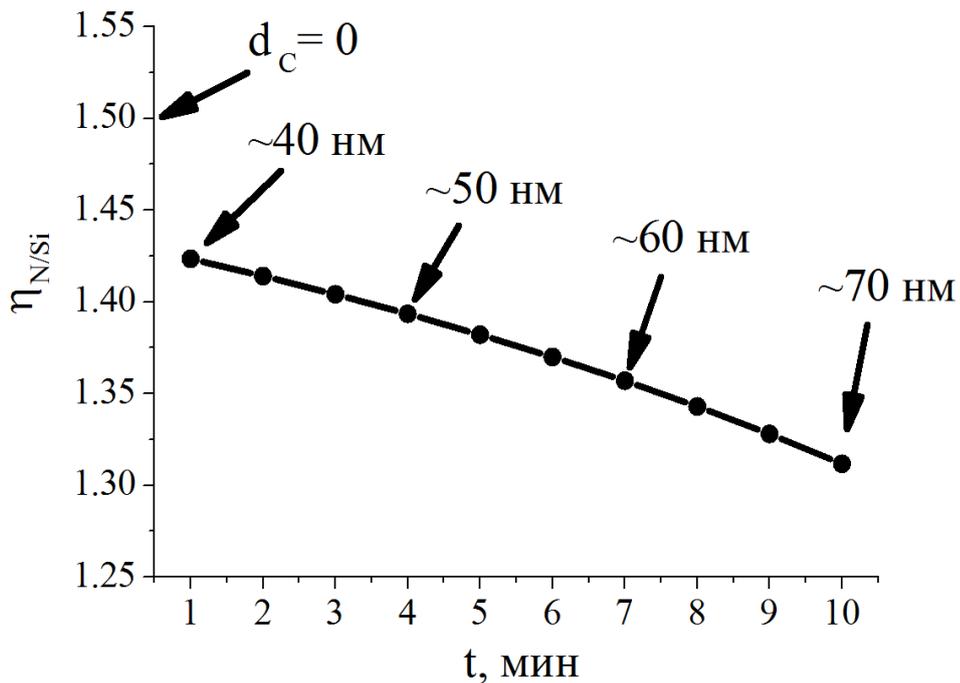


Рисунок 4.17 – Изменение регистрируемой стехиометрии в результате увеличения слоя углерода

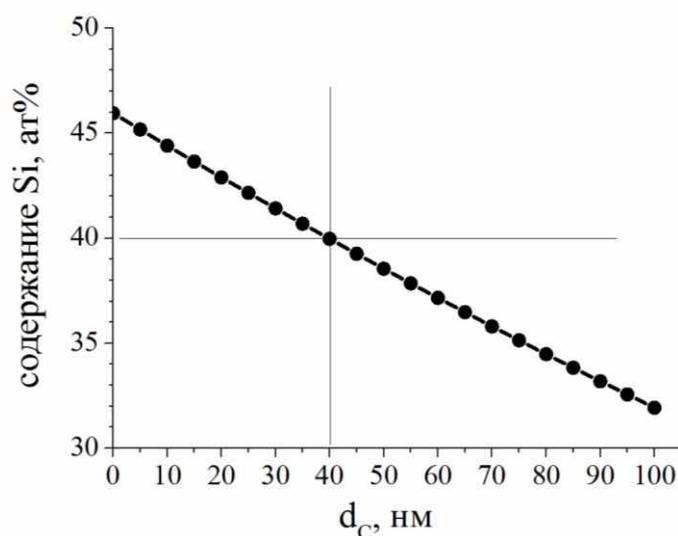
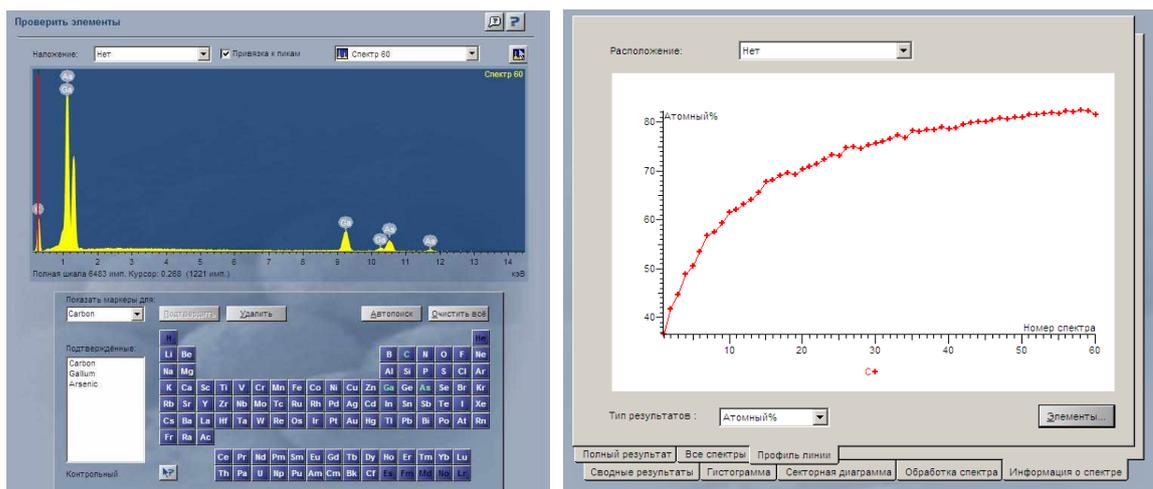


Рисунок 4.18 – Зависимость расчетного содержания Si в структуре C-Si₃N₄ от толщины слоя углерода

Иной случай, когда осаждение углерода происходит на скол монокристалла GaAs. Атомные номера элементов как и их вес, отличаются сравнительно мало (Ga ($z=31$ $M=69.72$ а.е.м.) и As ($z=33$ $M=74.92$ а.е.м.)) Наборы характеристических пиков рентгеновского излучения располагаются по шкале энергий на сравнительно близких по значениям величинах ($K_{\alpha}=9.24$ кэВ, $L_{\alpha}=1.09$ кэВ) для Ga и ($K_{\alpha}=10.53$ кэВ, $L_{\alpha}=1.28$ кэВ) для As и массовый коэффициент ослабления следовательно изменяется незначительно. Так, например, воздействие электронным пучком на площадку 1x1 мкм в течение $t=1$ часа приводит к существенному изменению регистрируемого состава по углероду, (рисунок 4.19).

Программное обеспечение системы микроанализа INCA позволяет для обеспечения количественного анализа автоматически выбирать пики для Ga K_{α} и для As L_{α} . Динамика изменения содержания компонентов будет иметь вид, представленный на рисунке 4.20, видно, что с увеличением слоя углерода L линия As, расположенная в низкоэнергетической части спектра, поглощается больше и приводит к погрешности определения стехиометрического состава.



а)

б)

Рисунок 4.19 – Результаты исследований состава после 1 часа облучения участка 1мкм^2 GaAs при энергии $E=20$ кэВ и токе пучка $I=1.5$ нА: а) рентгеновский спектр, б) динамика изменения ат. содержания углерода

На рисунке 4.21 приведено сравнение динамики изменения значений стехиометрического состава при выборе различных комбинаций линий для анализа, где К и L обозначают линию спектра для анализа в числителе для Ga и через знак дроби в знаменателе для As, соответственно.

Как и следовало ожидать, наименьшее влияние образующийся слой углерода на поверхности оказывает при выборе для обоих элементов пиков, расположенных в высокоэнергетической части спектра (К линий), где коэффициенты ослабления в углероде мало отличаются. Выбор линий для анализа низкой энергии более чувствителен к дисперсии коэффициента ослабления и может приводить в зависимости от выбора пиков к регистрируемому изменению стехиометрии как в сторону увеличения, так и уменьшения стехиометрии. Ввиду того, что автоматический выбор пиков как, например, случай с GaAs, приводит к большей ошибке количественного анализа, рекомендуется по возможности осуществлять анализ по характеристическим пикам излучения с большей энергией или близкими (но без наложения) по энергии пиками вручную. Проводить расчет параметров

рентгеновских пиков особенно с учетом их наложения (перекрывтия) и вычитанием тормозного фона помогает программное обеспечение Fityk [145]. Пример серии линий для элементов монокристалла GaAs после вычета фона показан на рисунке 4.22.

Отношение интенсивности конкретных пиков в образце и эталоне позволяет определить количественный состав образца, применяя адекватную модель коррекции на поглощение и переизлучение в образце (ZAF коррекция). Сведения о параметрах интенсивности рентгеновских пиков полезны при сопоставлении результатов моделирования программами CASINO [146] или WinXRay [147] с натурным экспериментом.

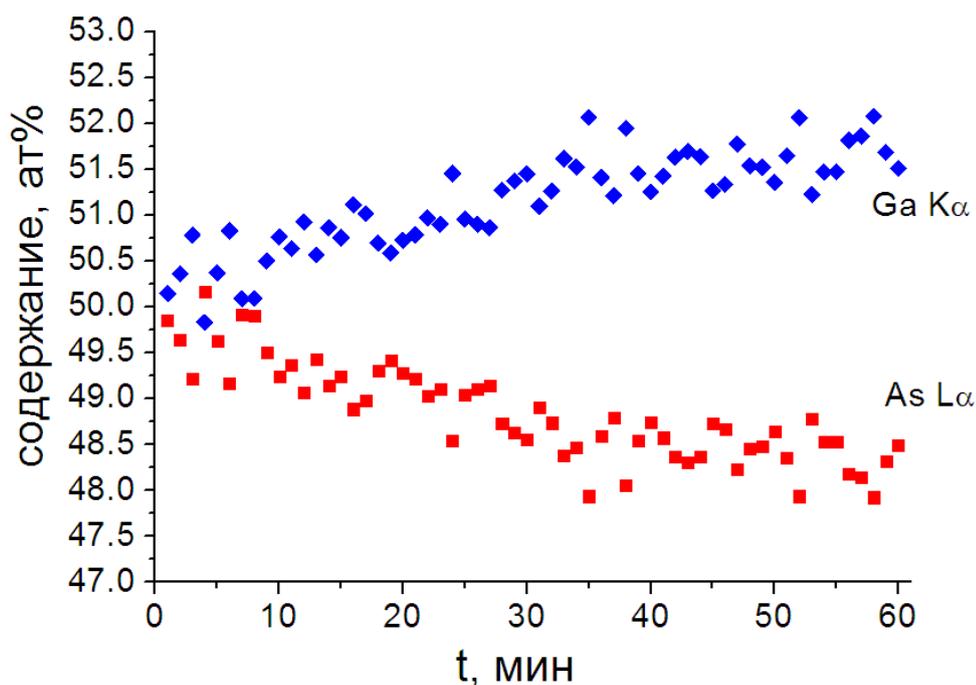


Рисунок 4.20 – Регистрируемое изменение состава вследствие роста слоя углерода на поверхности подложки GaAs

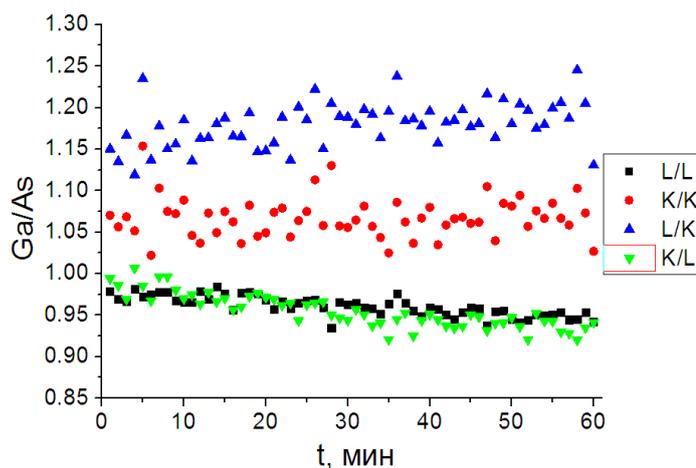


Рисунок 4.21 – Изменение стехиометрии, при различных комбинациях линий характеристического излучения для подложки GaAs

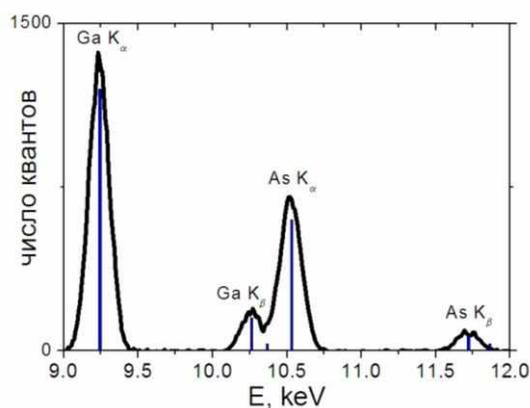


Рисунок 4.22 – Интенсивности пиков характеристического рентгена в спектре GaAs

Была исследована динамика изменения интенсивности сигнала вторичных электронов путем статистической обработки серии СЭМ изображений одного и того же однородного участка кремния 1мкм^2 при токе $I=1.5\text{ нА}$ и энергии пучка $E=20\text{ кэВ}$. На рисунке 4.23 приведены примеры исходных изображений после 1, 5 и 10 мин облучения электронным пучком. Усреднением интенсивности по всем точкам изображения рассчитано среднее значение интенсивности сигнала вторичной эмиссии для данного изображения.

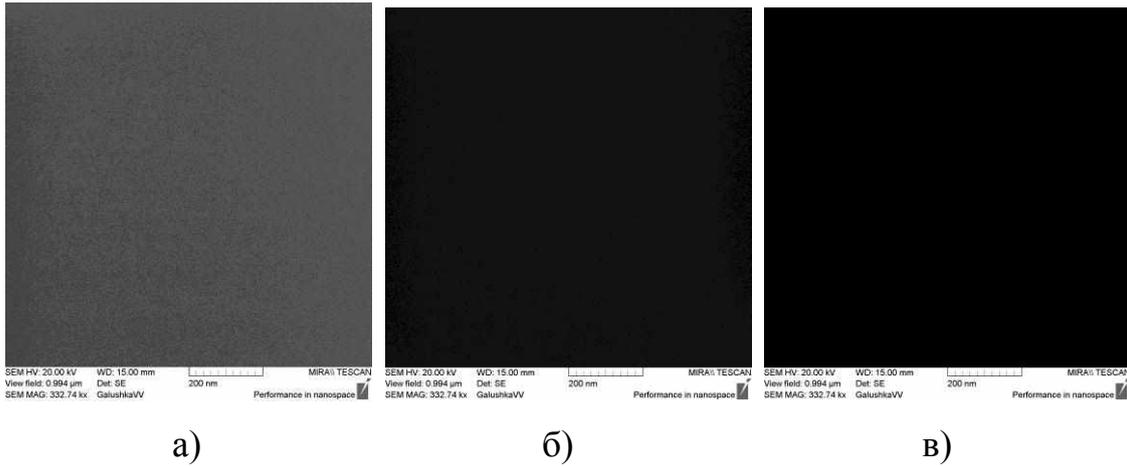


Рисунок 4.23 – Интенсивность вторичной эмиссии после облучения электронным лучом: а) $t=1$ мин, б) $t=5$ мин и в) $t=10$ мин

Полученная зависимость интенсивности (в относительных единицах) от времени облучения описывается суммарным ослаблением в слое как первичного пучка, так и вторичных электронов при условии, что толщина слоя от времени меняется по линейному закону (рисунок 4.24).

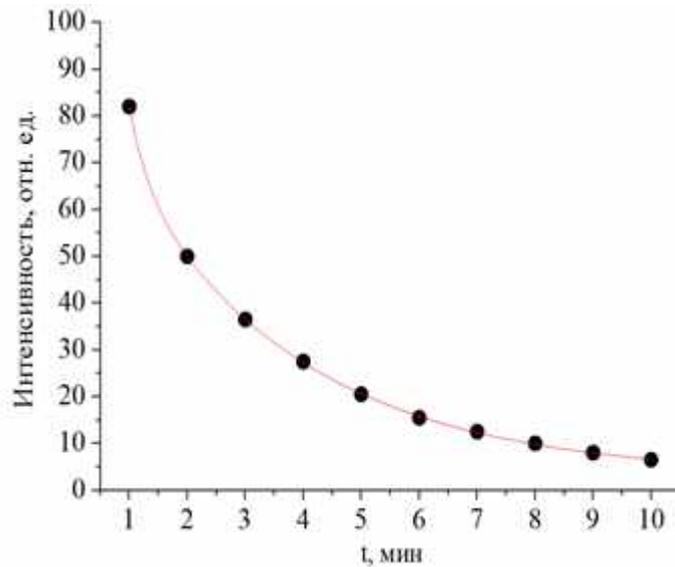


Рисунок 4.24 – Динамика изменения интенсивности вторичных электронов за 10 мин облучения участка 1×1 мкм² током $I=1.5$ нА при энергии первичного пучка $E=20$ кэВ

Таким образом, показано, что неучитываемое поглощение в слое, нанесенном целенаправленно для создания проводящей поверхности на диэлектриках напылением углеродного слоя или металлов, а также, что более важно, неконтролируемое осаждение в ходе исследований электронным лучом углеродных образований на поверхности исследуемого объекта приводят к дополнительным ошибкам в количественном анализе. Однако, изучение динамики изменения состава позволяет получить сведения для определения искомым значений состава образца и неизвестных толщин слоев на поверхности подложек с заведомо известной стехиометрией.

На основе полученных сведений предложена методика учета образующегося слоя углерода. Восстановление истинного состава проводится следующим образом: измерения 10 спектров и экстраполяция полученных данных в начало отсчета по времени. Это позволяет определить содержание компонентов до момента начала воздействия электронным лучом. Для исключения дрейфа луча измерения проводятся по области размером 1 мкм^2 и дрейф луча компенсируется вручную, удерживая контрастный объект в центре изображения.

4.2.4 Процесс углеродного загрязнения электронным лучом

В ходе облучения участка с размером $100 \times 100 \text{ мкм}$ высоким током пучка $I = 10 \text{ нА}$ с энергией электронов $E = 20 \text{ кэВ}$ при максимальной скорости сканирования 0.2 мс/рх1 и разрешении изображения $768 \times 768 \text{ рх1}$, было обнаружено появление локальных участков загрязнения (агрегатов) размерами единицы микрометров, хаотически возникающих в пределах области развертки луча в режиме регистрации вторичных электронов. На рисунке 4.25 представлен результат облучения в течение $t=15 \text{ сек}$, где число агрегатов на поверхности за указанное время насчитывалось порядка 100. Аналогичный результат получен при токе пучка $I \sim 10 \text{ пА}$ и энергии $E=30 \text{ кэВ}$ в режиме на просвет в темном TED и светом ТЕВ поле на органической пленке формвара. Средний диаметр кластеров при этом составлял 30 нм , (рисунок 4.26).

Если считать, что загрязнения образуются только в результате миграции по поверхности адсорбированных молекул углеводородов, то образование агрегатов должно было происходить преимущественно по периметру облучаемого участка как показано на рисунке 4.27 [148]. Наши наблюдения свидетельствуют об ином механизме переноса углеродного загрязнения. Осаждение преимущественно по периметру сканируемого участка возможно при достаточно высоком уровне загрязнения поверхности образца, когда содержание адсорбированных поверхностью углеводородов намного превышает их содержание в газовой среде. Ввиду того, что в условиях высокой скорости развертки луча подобная особенность осаждения не наблюдается, можно предположить, что загрязнения вносятся исключительно из газовой среды. Молекулы углеводородов, присутствующие в среде остаточных газов вакуумной камеры микроскопа, попадая в зону действия сфокусированного электронного пучка у поверхности образца, подвергаются разрушению. Продукты разложения осаждаются на поверхность, что вызывает появление локальных пятен, рисунок 4.28. Это также объясняет появление следов углеродного загрязнения за пределами участка сканирования и зависимость размеров пятна загрязнения от энергии электронов первичного пучка. Локальные участки загрязнения размерами 20-30 нм образуются хаотично в пределах облучаемого участка. Наложение кластеров углерода со временем приводит к формированию сплошной пленки. Уменьшение площади сканирования и увеличение продолжительности облучения приводит к образованию слоя, состоящего из наложения агрегатов, что хорошо видно в режиме на просвет (рисунок 4.29). В ходе проведения микроанализа электронным лучом в выбранной точке образца за 60 с накопления спектра при рекомендованных для микроанализа режимах тока пучка $I=1.5$ нА и энергии электронов $E=20$ кэВ на поверхности свежего скола кремния образуется углеродный кластер высотой 50 нм, (рисунок 4.30). Профиль углеродного кластера был получен средствами атомно-силовой микроскопии.

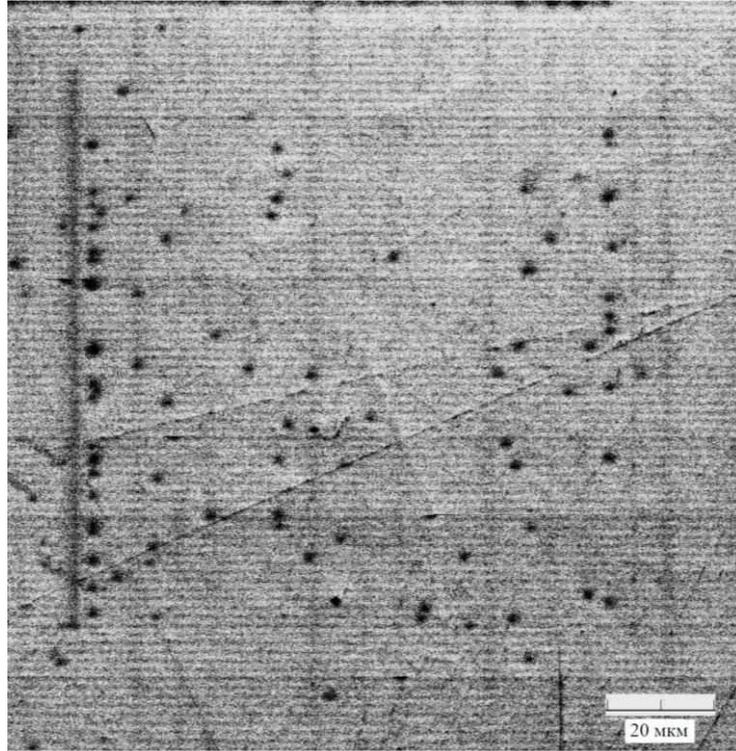


Рисунок 4.25 – Результат сканирования $t=15$ сек большим током пучка $I=10$ нА поверхности кремния с энергией электронов первичного пучка $E=30$ кэВ

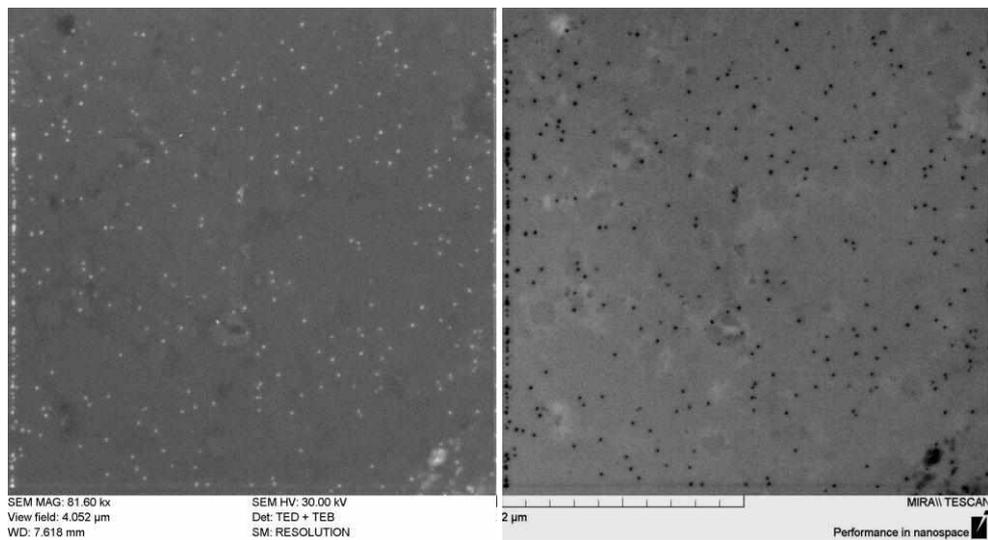


Рисунок 4.26 – Изображения на просвет локального осаждения углерода
а) детектор темного поля TED, б) детектор светлого поля TEB

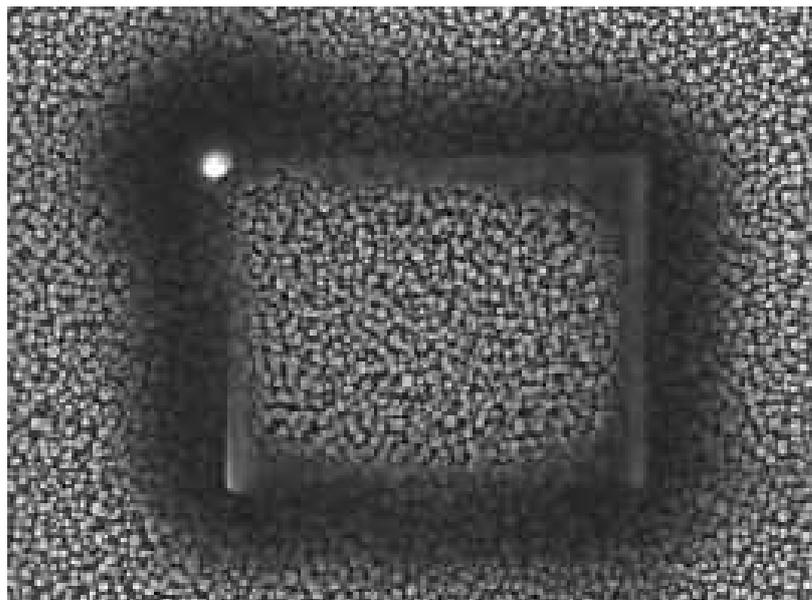
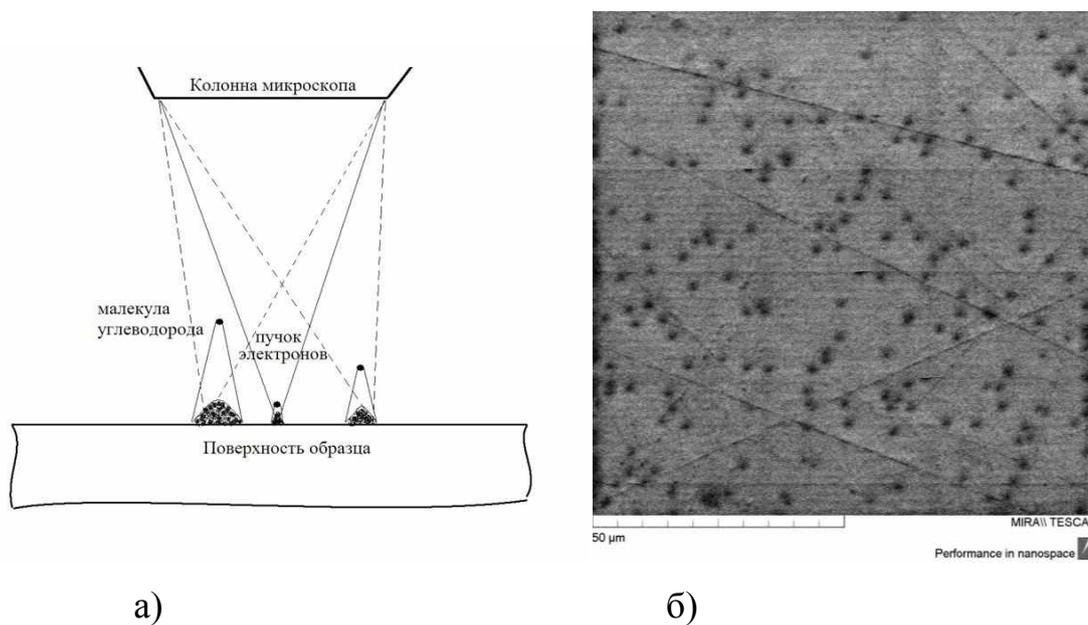


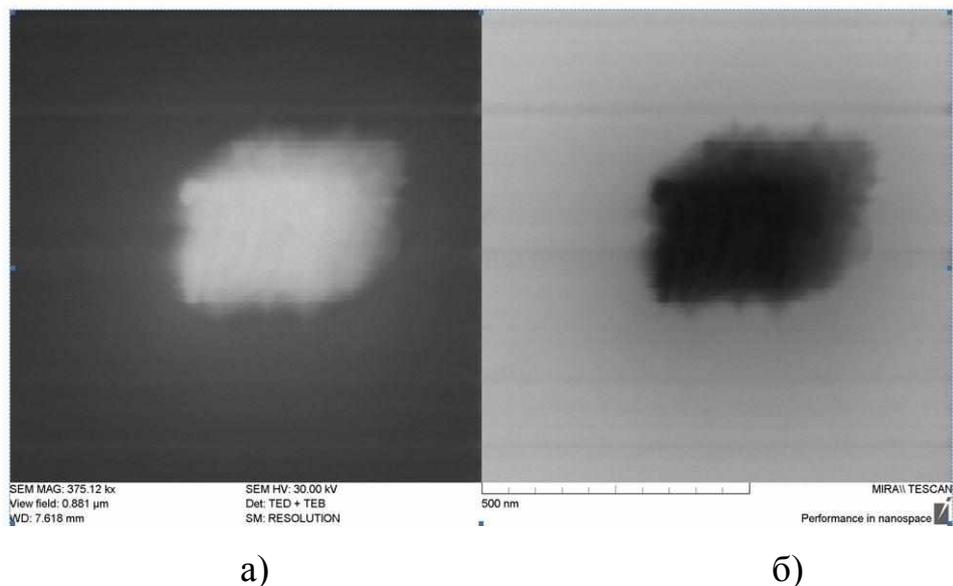
Рисунок 4.27 – Пример осаждения углеродного загрязнения по периметру облучаемого участка



а)

б)

Рисунок 4.28 – Процесс осаждения углерода: а) схема процесса осаждения б) результат сканирования током $I=10$ нА энергией электронов $E=30$ кэВ в течение $t=1$ мин участка поверхности кремния 100×100 мкм²

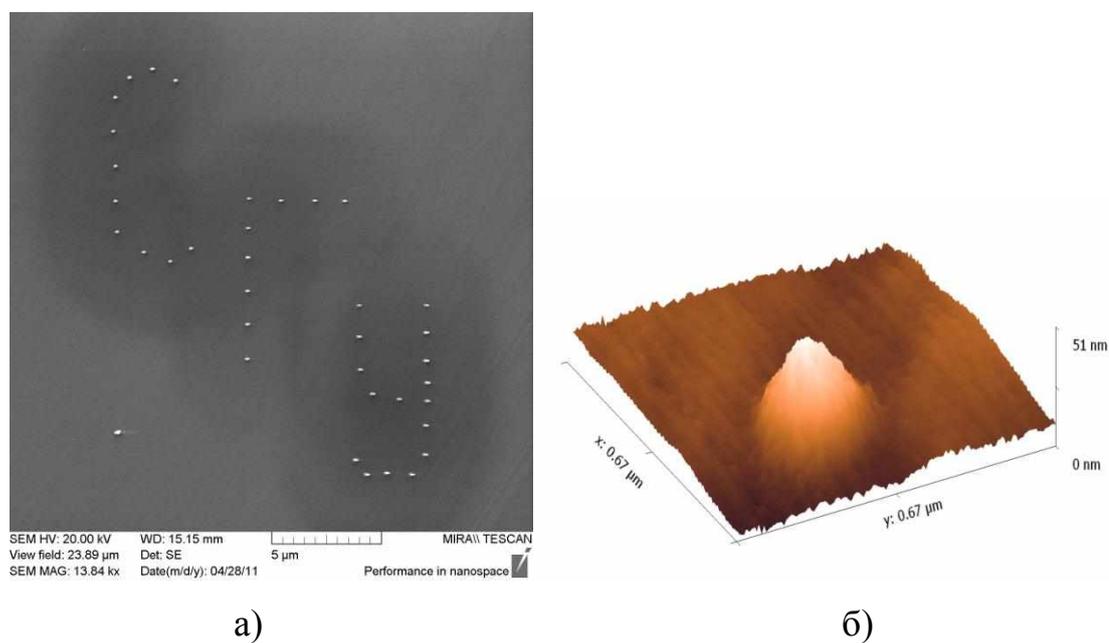


а)

б)

Рисунок 4.29 – Изображения на просвет углеродного слоя на пленке формвара при энергии первичного пучка электронов $E=30$ кэВ и токе $I=10$ пА

а) детектор темного поля, б) детектор светлого поля



а)

б)

Рисунок 4.30 – Кластер углерода на кремнии, в результате воздействия электронным лучом: а) пример литографии, б) АСМ изображение кластера

Полученные экспериментально сведения позволяют выдвинуть предположение о механизме разложения углеводородов из газовой фазы микроскопа и осаждения углерода на поверхность. Как показано на рисунке 4.30а, контролируемое осаждение углерода может служить основой для создания заданной топологии рельефа на поверхности.

4.3 Выводы по четвертой главе

Показана возможность получения структур Ag/AgI-пористый диэлектрик-металл, обладающих мемристорными свойствами. В качестве пористого диэлектрика применен тонкий слой пористого полимера.

Получены и исследованы резистивные структуры Ag/AgI-пористый кремний-металл, переключающие сопротивление в зависимости от направления протекающего тока.

Предложены режимы проведения микроанализа, обеспечивающие низкие энергетические воздействия на образец и способ проведения количественного элементного анализа, учитывающий динамику процесса осаждения углерода на исследуемую поверхность.

Показана возможность создания заданного рельефа на поверхности локальным осаждением углерода при воздействии электронного луча. Приводится объяснение процесса осаждения углеводородов из газовой фазы микроскопа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты диссертационного исследования:

1. Разработана методика и устройства для контролируемого получения структур AgI/Ag модификацией поверхности серебряного слоя в парах иода.
2. Показано, что динамика образования нанослоев AgI за счет иодизации поверхности серебра имеет нелинейный характер. С ростом толщины слоя AgI скорость образования уменьшается, пленка уплотняется.
3. На основе экспериментальной зависимости туннельного тока от напряжения в области переключения сопротивления структуры с ионной проводимостью и туннельным барьером разработана математическая модель, описывающая изменение проводимости туннельного барьера при массопереносе вещества в туннельный зазор.
4. Показана возможность получения структур, обладающих мемристорными свойствами на основе слоев Ag/AgI-пористый диэлектрик-металл.
5. Установлено что, облучение ультрафиолетом структур пористого кремния, частично насыщенных серебром, приводит к миграции и перераспределению концентрации серебра на поверхности и в объеме пористого слоя.
6. Композитный материал, состоящий из матрицы пористого кремния, поры которой заполнены иодистым серебром, обладает массопереносом ионов серебра. Получены и исследованы резистивные структуры Ag/AgI-пористый кремний-металл обладающие переключением сопротивления в зависимости от направления протекающего тока.
7. Показано, что воздействие гамма излучения приводит к возрастанию проводимости слоя пористого кремния. Обнаружена долговременная память стабильного переключенного состояния в области гистерезиса вольт амперной характеристики.
8. Показано, что особенностью фотоэлектрических свойств структур с мезопористым кремнием, насыщенным наночастицами серебра, является оптически управляемое скачкообразное увеличение темнового тока с памятью воздействия.
9. Предложен способ проведения количественного элементного анализа, учитывающий динамику процесса осаждения углерода на исследуемую поверхность.
10. Показана возможность создания заданного рельефа на поверхности локальным осаждением углерода при воздействии электронного луча.

Список работ, опубликованных по теме диссертации

Статьи в изданиях перечня ВАК РФ

1. Белобровая О.Я., Биленко Д.И., **Галушка В.В.**, Жаркова Э.А., Терин Д.В., Хасина Е.И. Влияние адсорбции на емкостные свойства нанопористого кремния // Нано- и микросистемная техника. – 2009. – № 10. – С.15–18.
2. Биленко Д.И., Сагайдачный А.А., **Галушка В.В.**, Полянская В.П. Определение оптических свойств и толщины нанослоев по угловым зависимостям коэффициента отражения // Журнал технической физики. – 2010. – Т.80. – Вып. 10. – С. 89–94.
3. **Галушка В.В.**, Биленко Д.И. Снижение влияния артефактов при рентгеноспектральном микроанализе в электронной микроскопии // Вестник СГТУ. – 2010. – №4(51). – С. 20–25.
4. Биленко Д.И., **Галушка В.В.**, Жаркова Э.А., Мысенко И.Б., Терин Д.В., Хасина Е.И. Электрофизические и фотоэлектрические свойства наноструктур, полученных неэлектролитическим травлением кремния // Физика и техника полупроводников. –2011. – Т. 45. – Вып. 7. – С. 984–987.
5. Биленко Д.И., **Галушка В.В.**, Жаркова Э.А., Мысенко И.Б., Терин Д.В., Хасина Е.И. Электрофизические свойства мезопористого кремния, пассивированного железом // Физика и техника полупроводников. – 2013. – Т. 47. – Вып. 5. – С. 644-648.
6. **Галушка В.В.**, Биленко Д.И., Терин Д.В. Исследование управляемого массопереноса в наноструктурах AgI-Ag методом туннельной микроскопии// Нано- и микросистемная техника. – 2014. – №8. – С.37– 42.
7. Биленко Д.И., **Галушка В.В.**, Жаркова Э.А., Мысенко И.Б., Терин Д.В., Хасина Е.И. Фотоэлектрические и фотовольтаические свойства структур на основе мезопористого кремния, пассивированного железом // и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48. – № 10. – С.1405-1408.
8. Биленко Д.И., **Галушка В.В.**, Жаркова Э.А., Мысенко И.Б., Терин Д.В., Хасина Е.И. Особенности фотоэлектрических свойств структур на основе мезопористого кремния с наночастицами серебра // Письма в журнал технической физики. 2015. – Т. 41. – Вып. 21. – С.80–87.
9. Биленко Д.И., **Галушка В.В.**, Жаркова Э.А., Сидоров В.И., Терин Д.В., Хасина Е.И. Влияние гамма-излучения малых доз на электрофизические свойства мезопористого кремния// Письма в журнал технической физики. – 2017. – Т.43. – Вып. 3. – С.57–63.
10. **Галушка В.В.**, Жаркова Э.А., Терин Д.В. Сидоров В.И., Хасина Е.И. Емкостные свойства структур на основе мезопористого кремния,

- облученного малыми дозами гамма-излучения// Письма в журнал технической физики. – 2017. – Т.43. – Вып. 21. –С. 72–77.
11. **Galushka V.V.**, Belobrovaya O.Y., Bratashov D.N., Kondrateva O.Yu., Polyanskaya V.P., Sidorov V.I., Yagudin I.T. & Terin D.V. Gamma-Radiation Monitoring of Luminescent Porous Silicon for Tumor Imaging // BioNanoScience. – 2018. – Т. 8. – №. 3. – С. 818–822.
 12. Биленко Д.И., Белобровая О.Я., Терин Д.В., **Галушка В.В.**, Галушка И.В., Жаркова Э.А., Полянская В.П., Сидоров В.И., Ягудин И.Т. Влияние малых доз гамма-излучения на оптические свойства пористого кремния // Физика и техника полупроводников. – 2018. – Т.52. – Вып. 3. – С.349–352.
 13. Белобровая О.Я., **Галушка В.В.**, Карагайчев А.Л., Полянская В.П., Сидоров В.И., Терин Д.В. Формирование слоев наноструктурированного пористого кремния при облучении малыми дозами γ -радиации // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. –2019. –Т. 19.– Вып. 4. –С. 312-316.
 14. **Галушка В.В.**, Жаркова Э.А., Терин Д.В., Сидоров В.И., Хасина Е.И. Механизмы частотно-зависимой проводимости мезопористого кремния при гамма-облучении малыми дозами // Письма в журнал технической физики. – 2019. – Т. 45. – Вып. 11. – С. 6–8.
 15. Белобровая О.Я., **Галушка В.В.**, Исмаилова В.С. Полянская В.П., Сидоров В.И., Терин Д.В., Машков А.А. Влияние малых доз гамма-излучения на оптические свойства наноструктурированного кремния, полученного методом металл-стимулированного химического травления *insitu* // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия Физика. – 2020. – Т. 20. – Вып. 4. – С. 288-298.

Статьи и тезисы докладов

16. Биленко Д. И., Вениг С.Б., Терин Д.В., Белобровая О.Я., Галушка В.В., Галушка И.В, Жаркова Э.А., Мельникова Т.Е., Мысенко И.Б., Полянская В.П., Сагайдачный А.А., Хасина Е.И. Многопараметровая диагностика микро- и наноструктур / Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2015. - 134 с.
17. Методы и средства контроля процессов и структур *in situ* /Биленко Д.И., Белобровая О.Я., Терин Д.В. / под ред. Д.И. Биленко и С.Б. Венига - учебное пособие для студентов, магистрантов и аспирантов направлений "Электроника и наноэлектроника", "Материаловедение и технологии материалов", "Биотехнические системы и технологии" : в 2 ч. - Саратов : Изд-во Саратов. ун-та. 2014. - Ч. 1. 200 с. (12,5 печ. л.)(другие). ISBN 978-5-292-04289-1

18. Биленко Д.И., Терин Д.В., Белобровая О.Я., Галушка И.В., Жаркова Э.А., Полянская В.П., Сидоров В.И., Ягудин И.Т. Оптические свойства пористого кремния при воздействии малых доз гамма-излучения // Нано- и биомедицинские технологии. Управление качеством. Проблемы и перспективы : сборник научных статей. - Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2016. С. 15–19

19. Биленко Д. И., Галушка В. В., Мысенко И. Б., Терин Д. В. Контролируемое *in situ* получение гибридных структур полупроводник-металл на основе пористого кремния. // II Межд. конф. молодых ученых «Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» 21-24 апреля 2014 г. Энгельс

20. Биленко Д. И., Галушка В. В., Мысенко И. Б., Терин Д. В. Управление электрофизическими свойствами, полученных электрохимически и методом бестоковой модификации наноструктур на основе серебра и кремния. // II Межд. конф. молодых ученых « Актуальные проблемы теории и практики электрохимических процессов» 21-24 апреля 2014 г. Энгельс.

21. Биленко Д. И., Галушка В. В., Мысенко И. Б., Терин Д. В. Мемристорные структуры на основе слоев туннельно-тонкого органического диэлектрика и пористого кремния. "Актуальные проблемы электронного приборостроения" Матер. конф., Саратов 19-20 сентября 2012 г., СГТУ С. 436–437

22. Биленко Д. И., Галушка В. В., Жаркова Э. А., Мысенко И. Б., Терин Д. В. Хасина Е. И. Электрофизические свойства наноструктур Al-SiMP-pSi-Al, пассивированных железом"Актуальные проблемы электронного приборостроения" Матер. конф. 19-20 сентября 2012 Саратов г. СГТУ С. 430-431

23. Bilenko D.I., Galushka V.V., Mysenko I.B., Razumov K., Uchaikin D., Smirnov A., Terin D.V. Membranes in memristors structures // Ion transport in organic and inorganic membranes: материалы Proceedings International Conference, Krasnodar. 28 May-2 June 2012. Krasnodar. 2012. P.30–33

24. Tyurin I.A., M.M.Kardash, Terin D.V., Elerman Y., Bilenko D.I., Dincer I., Tozkoparan O., Yildirim O., Galushka V.V., Oleynik D.V. Modification and implementation of iron nanopowder into chemisorbtion polimeric materials. Properties and prospects // Композиционные материалы в промышленности: материалы Тридцать второй межд. конф., Ялта-Киев.4-8 июня 2012 г. -Киев: УИЦ "Наука. Техника. Технология". 2012. С.281 – 284

25. Биленко Д.И., Галушка В.В., Мысенко И.Б., Разумов К.А., Учайкин Д.А., Смирнов А.С., Терин Д.В. Массоперенос ионов серебра в композитных мемристорных структурах//Композиционные материалы в промышленности: материалы Тридцать второй

межд. конф., Ялта-Киев.4-8 июня 2012 г.-Киев: УИЦ " Наука. Техника. Технология ". 2012. С.286 – 288

26. Галушка В.В., Чичварина О.Г., Биленко Д.И. «Осаждение углерода – артефакт при микроанализе в электронной микроскопии» Нанобиотехнологии: проблемы и перспективы: сб.трудов IV Всеросс. школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по тематическому направлению развития ННС «Нанобиотехнология» 29 сентября - 1 октября 2011 Белгород: БелГУ. С. 25–28

27. Chichvarina O.G., Galushka V.V., Bilenko D.I. Artefacts in SEM hydrocarbon contamination // В сб. Представляем научные достижения миру. Естественные науки: матер. Научной конф. молодых ученых Presenting Academic Achievements to the World». – Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 2011. Вып. 2. С.12–15

28. Биленко Д.И., Галушка В.В., Жаркова Е.А., Мысенко И.Б., Хасина Е.И., Терин Д.В. Создание наноструктур с помощью не токовой модификации монокристалла кремния с последующей пассивацией железом // Наночастицы, наноструктурные покрытия и микроконтейнеры: технология, свойства, применения: матер. III Межд. школы-семинара, Анталья. 5-9 мая 2011г.: Изд-во Саратов. ун-та, 2011.С.41 – 42.

29. Биленко Д.И., Галушка В.В., Терин Д.В. Прямое электрическое действие на ионный проводник // Наночастицы, наноструктурные покрытия и микроконтейнеры: технология, свойства, применения: материалы III Межд. школы-семинара, Анталья 5-9 мая 2011 г. : Изд-во Саратов. ун-та, 2011.С. 2011. С.46 – 48

30. Биленко Д.И., Галушка В.В., Жаркова Э.А., Мысенко И.Б., Хасина Е.И., Огурцов Д.В., Терин Д.В. Образование и особенности микро- и наноструктур на основе бестоковой модификации монокристаллического кремния // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология: доклады Межд. конф. "Композит-2010". 30 июня – 2 июля 2010 г Саратов: СГТУ. С.284–286

31. Д.И. Биленко, В.В. Галушка Особенности и возможности определения состава углеродсодержащих объектов сканирующей электронной микроскопией //Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. Доклады межд. конф. "Композит -2010".30 июня – 2 июля 2010 г., Саратов: СГТУ. С.143-145.

32. В.В. Галушка, Д.И. Биленко. Снижение влияния артефактов при рентгеноспектральном микроанализе в электронной микроскопии. // Инновации и

актуальные проблемы техники и технологий. Т. II Материалы Всерос. научно- практической конф. молодых ученых. 26-29 окт. 2010 г. Саратов: СГТУ. С. 23-25.

33. В.В. Галушка, Д.И. Биленко, Э.А. Жаркова, И.Б. Мысенко. Исследование свойств наноструктур, полученных методом водного неэлектролитического травления монокристаллического кремния. // Инновации и актуальные проблемы техники и технологий. Т. II : Материалы Всерос. научно- практической конф. молодых ученых. 26-29 октября 2010 г. Саратов: СГТУ. С. 16-18.

34. Биленко Д.И., Галушка В.В., Жаркова Э.А., Мысенко И.Б., Хасина Е.И., Огурцов Д.В., Терин Д.В. Исследование свойств наноструктур, полученных бестоковой модификацией монокристаллического кремния //Актуальные проблемы электронного приборостроения АПЭП-2010: Материалы Межд. научно-технической конф., Саратов. 22-23 сентября 2010 г. -Саратов. 2010. С.147-148

35. Галушка В.В., Жулидов Е.В., Михлевич Д.С., Биленко Д.И. Изучение свойств мемристорной системы на обратимо управляемом массопереносе.// Материалы Всерос. научно-практическая конф. молодых ученых «Инновации и актуальные проблемы техники и технологий» 15–16 сентября 2009г. – Саратов. Т.1. С. 254-255.

36. Модификация пористого кремния гамма-облучением /Биленко Д.И., Белобровая О.Я., Галушка В.В., Галушка И.В., Жаркова Э.А., Мысенко И.Б., Полянская В.П., Сидоров В.И., Терин Д.В., Хасина Е.И., Ягудин И.Т. // Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами : Материалы Всероссийской научной школы-семинара. Саратов. 19-20 мая 2016 г. - Саратов : Изд-во "Саратовский источник", 2016. С. 17-20.

37. Поиск оптимальных способов получения многофункциональных структур на основе пористого кремния /Биленко Д.И., Белобровая О.Я., Галушка И.В., Жаркова Э.А., Кочнев Д.О., Мысенко И.Б., Полянская В.П., Терин Д.В., Хасина Е.И. // Взаимодействие сверхвысокочастотного, терагерцового и оптического излучения с полупроводниковыми микро- и наноструктурами, метаматериалами и биообъектами : материалы Всероссийской научной школы-семинара, Саратов. 19-20 мая 2016 г. - Саратов : Изд-во "Саратовский источник", 2016. С. 23-26.

38. Пористый кремний с наночастицами AgI-перспективный материал для биомедицинских применений /Биленко Д.И., Белобровая О.Я., Галушка В.В., Жаркова Э.А., Кочнев Д.О., Мысенко И.Б., Полянская В.П., Терин Д.В. // Методы компьютерной диагностики в биологии и медицине : материалы Всероссийской молодежной конференции. - Саратов. 11-12 ноября 2015 г. - Саратов : Изд-во Саратовский источник, 2015. С. 201-203.

39. Изменение параметров пористого кремния при облучении подложки О.Я. Белобровая, В.В. Галушка, И.В. Галушка, Э.А. Жаркова, В.П. Полянская, В.И. Сидоров, Д.В. Терин, И.Т. Ягудин // *Материалы X Международной научной конференции «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах»*, посвящённой 90-летию НАН Беларуси и 25-летию МААН СНГ 20-23 августа 2018 года

Список используемых источников

40. Oxley, D.P. Electroforming, switching and memory effects in oxide thin films / D. P. Oxley // *Electrocomponent. Science and Technology*. – 1977. – Vol. 3. – pp. 217-224.
41. Despotuli, A.L. A step towards nanoionics / A.L. Despotuli, V.I. Nikolaichik // *Original Research Article Solid State Ionics*. – 1993. – Vol. 60, Issue 4. – pp. 275-278.
42. Yang, J. J. Memristive devices for computing / J. Joshua Yang, Dmitri B. Strukov and Duncan R. Stewart // *NATURE NANOTECHNOLOGY*. – 2013. – Vol. 8. – pp. 13-24.
43. Chen, A. *Ionic Memory Technology*/ Edited by V.V. Kharton // *Solid State Electrochemistry II. Electrodes, Interfaces and Ceramic Membranes*. Weinheim Wiley-VCH. – 2011. – pp. 1-30.
44. Waser, R. Nanoionics-based resistive switching memories/ R. Waser, M. Aono. // *Nature Materials*. – 2007. – Vol. 6. – pp. 833-840.
45. Sawa, A. Resistive switching in transition metal oxides. / A. Sawa // *Materialstoday*. – 2008. – Vol. 11, Issue 6. – pp. 28-36.
46. Vongehr, S. Missing the Memristor: Novel Nanotechnology or rather new Case Study for the Philosophy and Sociology of Science? / S. Vongehr // *Advanced Science Letters*. – 2012. – Vol. 17, Issue 1. – pp. 285-290.
47. Massimiliano, D.V. Memcomputing: A computing paradigm to store and process information on the same physical platform / Pershin Y.V., D.V. Massimiliano // *2014 International Workshop on Computational Electronics (IWCE)*. – 2014. – pp. 1–8.
48. *International Technology Roadmap for Semiconductors*. –2011. – pp. 1-77
49. Nonvolatile resistive switching memories- characteristics, mechanisms and challenges/ F. Pan, C. Chen, Z. Wang et al. // *Progress in Natural Science: Materials International*. –2010. –Vol. 20. – pp. 1-15.
50. Electronic and electrical properties of functional interfaces studied by hard X-ray photoemission/ A. Zenkevich, Y. Matveyev, M. Minnekaev et al. // *Journal of*

- Electron Spectroscopy and Related Phenomena – 2013.– Vol. 190, Part B, – pp. 302-308
51. The missing memristor found / D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart et al. // Nature. – 2008. № 453. – pp. 80-83
 52. Смолин, В.К. Мемристоры - перспективная элементная база микро- и наноэлектроники/ В.К. Смолин // Нано и микросистемная техника. – 2012. – №10. – С. 27-30.
 53. Memristor-CMOS Hybrid Integrated Circuits for Reconfigurable Logic / Q. Xia, W. Robinett, M.W. Cumbie, et al. //NANO LETTERS. – 2009. – Vol. 9. №.10. – pp. 3640-3645.
 54. Filippov V. A. A biomorphic neuron model and principles of designing a neural network with memristor synapses for a biomorphic neuroprocessor / V. A. Filippov, A. N. Bobylev, A. N. Busygin, A. D. Pisarev, S. Yu. Udovichenko // Neural Computing and Applications. 2020. Vol. 32. Pp. 2471-2485.
 55. Nanowire-based resistive switching memories: devices, operation and scaling. /D. Ielmini, C. Cagli, F. Nardi et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2013. – №46. – pp. 074006-12.
 56. A Solid Electrolyte Nanometer Switch/ T. Sakamoto, S. Kaeriyama, M. Mizuno et al. // Electrical Engineering in Japan. – 2008. –Vol. 165., № 1. – pp. 68-73.
 57. Nanometer-scale switches using copper sulfide / T. Sakamoto, H. Sunamura, H. Kawaura et al. // App. Phys. Lett. – 2003. – Vol. 82., №18. – pp. 3032-3034.
 58. A Nonvolatile Programmable Solid-Electrolyte Nanometer Switch /S. Kaeriyama, T. Sakamoto, H. Sunamura et al. // IEEE J. of Solid-State Circuits. – 2005. – Vol. 40., №.1. – pp. 168-176.
 59. Effects of Moisture on the Switching Characteristics of Oxide-Based, Gapless-Type Atomic Switches/ T. Tsuruoka, K. Terabe, T. Hasegawa et al. // Adv. Funct. Mater. –2012. – №22. – pp. 70-77.
 60. Ionic–Electronic Conductor Nanostructures: Template-Confined Growth and Nonlinear Electrical Transport / C. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa, et al.//Small. – 2005. – Vol. 1., № 10. – pp. 971 – 975.
 61. Anomalous phase transition and ionic conductivity of AgI nanowire grown using porous alumina template/ C. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa et al. // J. Appl. Phys. – 2007. – №102. – pp.124308-5.
 62. Enhanced ionic conductivity of AgI nanowires/AAO composites fabricated by a simple approach / L. Liu, S. Lee, J. Li, et al. // Nanotechnology. – 2008. – №19. – pp. 495706-7.
 63. Электрические свойства наноструктурированного иодида серебра в пористой матрице опала / А. Е. Лукин, Е. Н. Иванова, С. В. Панькова и др.

- // Вестник Псковского государственного университета. Серия:
Естественные и физико-математические науки. – 2013. – №. 3. – С. 158-164.
64. Kozicki, M.N. Nanoscale Memory Elements Based on Solid-State Electrolytes/ M.N. Kozicki, M. Park and M. Mitkova // IEEE Trans. ON Nanotechnol. – 2005. – Vol. 4., № 3. – pp. 331-338.
 65. Redox-Based Resistive Switching Memories –Nanoionic Mechanisms, Prospects, and Challenges / B.R. Waser, R. Dittmann, G. Staikov et al. // Adv. Mater. – 2009. – № 21. – pp. 2632-2663.
 66. Switching Property of Atomic Switch Controlled by Solid Electrochemical Reaction / T. Tamura, T. Hasegawa, K. Terabe et al. // Japanese Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol. 45., №. 12. – pp. L364-L366.
 67. Quantized conductance atomic Switch / K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama et al. // NATURE. – 2005. – Vol. 433. – pp. 47-50.
 68. Formation and disappearance of a nanoscale silver cluster realized by solid electrochemical reaction / K. Terabe, T. Nakayama, T. Hasegawa, et al. // J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 91., № 12. – pp. 10110-10114.
 69. Memristive operations demonstrated by gap-type atomic switches / T. Hasegawa, A. Nayak, T. Ohno et al. // Appl Phys A. – 2011. – №102. – pp. 811-815.
 70. Quantum point contact switch realized by solid electrochemical reaction / K. Terabe, T. Hasegawa, T. Nakayama et al. // RIKEN Review. – 2001. – № 37. – pp. 7-8.
 71. Ionic/electronic mixed conductor tip of a scanning tunneling microscope as a metal atom source for nanostructuring. / K. Terabe, T. Nakayama, T. Hasegawa et al. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 80., № 21. – pp. 4009-4011.
 72. Resistance switching of an individual Ag₂S/Ag nanowire heterostructure / C. Liang, K. Terabe, T. Hasegawa et al. // Nanotechnology. – 2007. – №18. – pp. 485202-5.
 73. Rate-Limiting Processes Determining the Switching Time in a Ag₂S Atomic Switch / A. Nayak, T. Tamura, T. Tsuruoka et al. // J. Phys. Chem. Lett. – 2010. – №1. – pp. 604–608.
 74. Зайт, В. Ионная и смешанная проводимость в твердых солях / В. Зайт // Успехи физических наук. – 1937. – Т. 8., Вып. 4. – С. 542-582.
 75. Кобеко, П.П. Ионная и смешанная проводимость твердых тел / П.П. Кобеко, И.В. Курчатов // Успехи физических наук. – 1928. – Т. 8. – С. 361-393.

76. Resistive switching and memory effects of AgI thin film / X.F. Liang, Y. Chen, L. Shi, et al. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – №40. – pp.4767-4770.
77. Tappertzhofen, S. Quantum conductance and switching kinetics of AgI-based microcrossbar cells / S. Tappertzhofen, I. Valov, R. Waser // *Nanotechnology.* – 2012 – №23 – pp. 145703-6.
78. Ролстен, Р. Ф. Йодидные металлы и йодиды металлов / Р. Ф. Ролстен. – М. : Металлургия, – 1968. – 524 с.
79. Козырев, С.П. Аномальные свойства оптических решеточных колебаний в HgTe: двукратная модель решеточного потенциала для атома Hg / С.П. Козырев // *Физика твердого тела.* – 2010. – Т. 52., Вып. 3. – С. 531-539.
80. Массовая кристаллизация в неорганических системах: учеб. пособие / Т.А. Ларичев, Л.В. Сотникова, Б.А. Сечкарев, и др.- Кемерово: Кузбассвузиздат, – 2006. – 176 с.
81. Guo, B. AgI Nanoplates with Mesoscopic Superionic Conductivity at Room Temperature / B. Guo, J. Lee and J. Maier // *Adv. Mater.* – 2005. – №17. – pp. 2815-2819.
82. Morgan, B.J. Absence of a space-charge-derived enhancement of ionic conductivity in β/γ -heterostructured 7H- and 9R-AgI / B.J. Morgan and P.A. Madden // *J. Phys.: Condens. Matter.* –2012 –№. 24 –pp. 275303-9.
83. Correlation Between I-Ag Distance and Ionic Conductivity in AgI Fast-Ion-Conducting Glasses / A. Sanson, F. Rocca, C. Armellini et al. // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – №.101. – pp. 155901-4
84. Size-controlled stabilization of the superionic phase to room temperature in polymer-coated AgI nanoparticles / R. Makiura, T. Yonemura, T. Yamada et al. // *Nature Materials.* – 2009. – №8. – pp. 476-480.
85. Preparation of Sub-10 nm AgI Nanoparticles and a Study on their Phase Transition Temperature / S. Yamasaki, T. Yamada, H. Kobayashi et al. // *Chem. Asian J.* – 2013. – № 8. – pp. 73-75.
86. Ionic conductivity of nano-scale γ -AgI / Y. Wang, L. Huang, H. He et al. // *Physica B.* – 2003. – № 325. – pp. 357–361.
87. Фотостимулированный рост нитевидных кристаллов в суперионных кристаллах типа AgI / И.Х. Акопян, М.Э. Лабзовская, Б.В. Новиков, и др. // *ЖТФ.* – 2012. – Т. 82., Вып. 2. – С. 63-67.
88. Резников, В.А. Структура нитевидных кристаллов AgI / В.А. Резников, А.В. Струц // *Письма в ЖТФ.* – 1992. – Т. 18., Вып. 6. – С. 81-85.
89. Иванов-Шиц, А.К. Компьютерное моделирование суперионных проводников. II. Катионные проводники. Обзор. / А.К. Иванов-Шиц // *Кристаллография.* – 2007. –Т. 52., № 2. – С. 318-331.

90. Kanaya, K. Penetration and energy-loss theory of electrons in solid targets / K. Kanaya and S. Okayama// J. Phys. D: Appl. Phys. – 1972. – Vol. 5. – pp. 43-58.
91. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis / J.I. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman et al. // Springer US. –2003. – pp.689
92. Eggert, F. Standardfreie Elektronenstrahl-Mikroanalyse (mit dem EDX im Rasterelektronenmikroskop Ein Handbuch fur die Praxis) / F. Eggert.- Books on Demand. – 2005. – 187 с.
93. Vldar, A. Active Monitoring and Control Electron Beam Induced Contamination. / A. E. Vldar, M. T. Postek, R. Vane, // Proc. SPIE – 2001. – Vol. 4344, – pp. 835–843.
94. Ларионов, Ю.В. Влияние загрязнения образцов в РЭМ на измерение линейных размеров. / Ю.В. Ларионов, В.Б. Митюхдяев, М.Н. Филиппов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2008. – № 9. – С. 53-64.
95. Egerton, R.F. Radiation damage in the TEM and SEM / R.F. Egerton, P. Li, M. Malac // Micron. – 2004. – Vol. 35. – pp. 399-409.
96. Atomic force microscopy study of electron beam written contamination structures. / M. Amman, J. W. Sleight, D. R. Lombardi et al. // Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures. – 1996. – Vol. 14., Issue 1. – pp. 54-62.
97. Contamination-Free Transmission Electron Microscopy for High-Resolution Carbon Elemental Mapping of Polymers / S. Horiuchi, T. Hanada, M. Ebisawa, et al. // ACS Nano. – 2009. – Vol. 3. – pp. 1297-1304.
98. Скотт, В Количественный электронно-зондовый микроанализ / В. Скотт, Г. Лава. М.: Мир, – 1986. – 352 с.
99. Moskalenko, A.V. Electron-beam-induced welding of 3D nano-objects from beneath/ A.V. Moskalenko, D.J. Burbidge, G. Viau et al. // Nanotechnology. – 2007. – Vol. 18., № 2. – pp. 025304(1-6).
100. Constructive three-dimensional lithography with electronbeam induced deposition for quantum effect devices/ H. Koops, J. Kretz, M. Rudolph et al. // Journal of Vacuum Science & Technology B. – 1993. – Vol. 11. – pp. 2386-2389.
101. On-line nanolithography using electron beam-induced deposition technique /U. Hubner , R. Plontke , M. Blume et al. // Microelectronic Engineering. – 2001. – Vol. 57-58. – pp. 953–958.
102. In Situ Fabrication and Graphitization of Amorphous Carbon Nanowires and Their Electrical Properties / C. H. Jin, J. Y. Wang, Q. Chen, et al. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – pp. 5423-5428.

103. Isabell T.C. и др. Plasma Cleaning and Its Applications for Electron Microscopy/ T.C. Isabell, P.E. Fischione, C. O'Keefe, et al. // *Microsc. Microanal.* – 1999. Vol. 5, Issue 2. – pp. 126-135.
104. Уваров, Н.Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем/ Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев // *Успехи химии.* – 2001. – Т. 70, № 4. – С. 307-329.
105. Уваров, Н.Ф. Особенности ионного переноса в нанокompозитных твердых электролитах./ Н.Ф. Уваров // *Вторая Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2007»*, Новосибирск, – 2007. – № 39. – с. 3369.
106. Room Temperature Electrodeposition of Oriented AgI Crystals / K. Chen, R. Liu, H. Wang, et al.// *Journal of The Electrochemical Society.* – 2011. – Vol. 158, Issue 4. – pp. 200-203.
107. Furusawa, S. Fabrication and ionic conduction of ionic conducting thin films. / S. Furusawa // *Physics of Solid State Ionics.* – 2006. – pp. 271-302.
108. Xu, B. Thermally stable AgI quantum-dot-based room-temperature fast ionic conductors / B. Xu, X. Wang // *Small.* – 2011. – Vol. 7, Issue 24. – pp. 3439-3444.
109. Дриц, М.Е. Свойства элементов. Справочник / М.Е. Дриц.- М.: «Металлургия». –1985. – 672 с.
110. Адсорбция паров йода некоторыми адсорбентами / В.Г. Колобродов, А.А. Саньков, Л.В. Карнацевич, и др. // *Вопросы атомной науки и техники.* – 2003. – № 6. – С.114-119.
111. Эллипсометрия – прецизионный метод контроля тонкопленочных структур с субнанометровым разрешением / В.А. Швец, Е.В. Спесивцев, С.В. Рыхлицкий, и др. // *Российские нанотехнологии.* – 2009. – Т. 4., № 3. – С. 72-85.
112. Бармасов, А.В. Фотоиндуцированная кристаллизация α -AgI в β -AgI / А.В. Бармасов, В.А. Резников // *Письма в ЖТФ.* – 1990. – Т. 16, № 1. – С. 41-44.
113. Эллипсометрический комплекс для исследования быстропротекающих температурных процессов / В.А. Швец, С.И. Чикичев, В.Ю.Прокопьев и др. // *Автометрия.* – 2004. – Т. 40., № 6. – С. 61-69.
114. Berry, C. Structure and Optical Absorption of AgI Microcrystals. / C. Berry // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol. 161., № 3. – pp. 848-851.
115. Mohan, D.B. Surface plasmon–exciton transition in ultra-thin silver and silver iodide films/ D.B. Mohan, K.Sreejith, C.S. Sunandana // *Appl. Phys. B.* – 2007. – Vol. 89., № 1. – pp. 59-63.
116. Бурыкина О.В., Мальцева В.С., Шевлякова О.А., Дуплихина М.Г. Способ турбидиметрического определения йодид-ионов // Патент РФ Ru 2377557 С2 от 2009 г.

117. Simmons, J.G. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film / J.G. Simmons // *Journal of Applied Physics*. – 1963. – Vol. 34., № 6. – pp. 1793-1803.
118. The signature of conductance quantization in metallic point contacts / J.M. Krasns, J.M. Rultenbeek, V.V. Fisun et al. // *Nature*. – 1995. – Vol. 375. – pp. 767-769.
119. Properties of Metallic Nanowires: From Conductance Quantization to Localization / J.I. Pascual, J.Mendez, J.Gomez-Herrero et al. // *Science*. – 1995. – Vol. 267. – pp. 1793-1795.
120. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings / M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer et al. // *Phys. Rev. B*. – 1985. – Vol. 31, № 10. – pp. 6207-6215.
121. Single atom adhesion in optimized gold nanojunctions / M. L. Trouwborst, E.H. Huisman, F.L. Bakker et al. // *Phys. Rev. Lett*. – 2008. – Vol. 100, № 17, – pp. 175502(4).
122. In situ measurement of porous silicons and the influence of ambient gas on its properties/ D.I. Bilenko, O.Y. Belobrovaya, O.Y. Coldobanova et al. // *Sensors and Actuators*. – 2000. – Vol. 79, Issue 2. – pp. 147-152.
123. Электродинамические свойства полупроводниковых неупорядоченных сред / Д.И. Биленко, Ю. Н. Галишникова, Е.И. Хасина и др. // *Физика полупроводников и полупроводниковая электроника*. Саратов, Изд-во Саратов. ун-та. – 1986. – С. 32–52.
124. Electroless deposition study of silver into porous silicon / G. Fortas, S. Sam, N. Gabouze, et al. // *Surf. Interface Anal*. – 2006. – № 38. – pp. 808–810.
125. Л.Д. Юшина, В.П. Кочергин, И.В. Кочергина СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИОДИДА СЕРЕБРА // Патент СССР SU 823271. 1977г.
126. Photoluminescence enhancement and stabilisation of porous silicon passivated by iron / M. Rahmani, A. Moadhen, M-A Zaibi et al. // *Journal of Luminescence*. – 2008. – Vol. 128., № 11. – pp. 1763-1766.
127. Мотт, Н. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э. Дэвис. - М.: Мир, 1982.- т. 1, - 368 с.
128. A theoretical and experimental study of neuromorphic atomic switch networks for reservoir computing / H.O. Sillin, R. Aguilera, H. Shieh et al. // *Nanotechnology*. 2013. – №24. – pp. 384004-11.
129. Compact modeling of CRS devices based on ECM cells for memory, logic and neuromorphic applications. / E. Linn, S. Menzel, S. Ferch et al. // *Nanotechnology*. – 2013. – № 24. – pp. 384008-11.

130. Чернов, И.П. Упорядочение структуры кристаллов ионизирующим излучением (эффект малых доз ионизирующего излучения)/ И.П. Чернов, А.П. Мамонтов // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 303, № 1. – С. 74-80.
131. Рахматов, А.З. Влияние проникающей радиации на параметры кремниевого планарного высокочастотного высоковольтного выпрямительного диода / А.З. Рахматов, М.Ю. Ташметов, Л.С. Сандлер // Вопросы атомной науки и техники. – 2011. № 4. – С. 26-33.
132. Влияние гамма-облучения на свойства пористого кремния / Е.В. Астрова, Р.Ф. Витман, В.В. Емцев и др. // ФТП. – 1996. –Т. 30, № 3. – С. 507-515.
133. Khalaf Abbas, I. The Effect of Gamma Irradiation on the Structural Properties of Porous Silicon / I. Khalaf Abbas, L. Ahmed Najam, A. UlKahliq AuobSulaiman // Int. J. Phys. – 2014. –Vol. 3, № 1. – pp. 1–7.
134. Лампер, М. Инжекционные токи в твердых телах. / М. Ламперт, П. Марк // Мир. – 1973. 413 с.
135. Зи, С.М. Физика полупроводниковых приборов. / С.М. Зи // М. : Мир – 1984. 455 с.
136. Мамонтов, А.П. Эффект малых доз ионизирующего излучения/ А. П. Мамонтов, И. П. Чернов // Томский политехнический ун-т. - 2-е изд., перераб. и доп. - Томск: Дельтаплан. – 2009. – 286 с.
137. Получение нанокompозитов пористого кремния с железом и кобальтом и исследование их электронного строения методами рентгеновской спектроскопии / В.М. Кашкаров, А.С. Леньшин, Б.Л. Агапов и др. // Письма в ЖТФ. – 2009. –Т. 35, № 17. – С. 89-96.
138. Optical Properties of Black Silicon with Precipitated Silver and Gold Nanoparticles / R. Jarimaviciute-Zvalioniene, I. Prosycevas, Z. Kaminskiene et al. // Acta Phys. Pol. A. – 2011. – Vol. 120, № 5. – pp. 942-945.
139. Chakraborty, R. Metal-assisted Porous silicon formation using solution deposition of nanoscale silver films / R. Chakraborty, R. Das // J. Opt. – 2014. – Vol. 43, Issue 4. – pp. 350–354.
140. Plasmon-induced optical switching of electrical conductivity in porous anodic aluminum oxide films encapsulated with silver nanoparticle arrays / C.-H. Huang, H.-Y. Lin, B.-C. Lau et al. // Opt. Express. – 2010. Vol. 18, Issue 26. – pp. 27891-27899.
141. Мейкляр П.В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. - М.: Наука, –1972. – С. 42-46.

142. Conductance switching in Ag₂S devices fabricated by in situ sulfurization / M. Morales-Masis, S. J. van der Molen, W.T. Fu et al. // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20., № 9. – pp. 095710-6.
143. Hull, S. Pressure-induced phase transitions in AgCl, AgBr, and AgI / S. Hull, D. A. Keen // *Phys. Rev. B. - Condens. Matter. Phys.* – 1999. – Vol. 59., № 2. – pp. 750-761.
144. Блохин, М.А. Рентгеноспектральный справочник / М.А.Блохин, И.Г. Швейцер.- М.: Наука, – 1982. – 376 с.
145. Wojdyr, M Fityk: a general-purpose peak fitting program /M. Wojdyr // *Journal of Applied Crystallography*. – 2010. – Vol. 43, № 5-1. – pp. 1126-1128
146. Поздеева, Т.Ю. Моделирование методом Монте-Карло взаимодействия электронного луча с веществом / Т.Ю. Поздеева, А.А. Сметкин // *Машиностроение*. – 2017. – Т. 2. – С. 7-21.
147. Win X-ray : A New Monte Carlo Program that Computes X-ray Spectra Obtained with a Scanning Electron Microscope / R. Gauvin, E. Lifshin, H. Demers, P. Horny et al. // *Microsc.Microanal.* – 2006. – Vol. 12. – pp. 49–64.
148. Vladar, A. E., Postek, M. T. and Vane, R: Active Monitoring and Control of Electron-Beam-Induced Contamination, Proc. SPIE Vol. 4344, p. 835-843, Metrology, Inspection, and Process Control for Microlithography XV, Neal T. Sullivan; Ed. 2001

Выражаю благодарность научному руководителю профессору Венигу Сергею Борисовичу за ценные советы и помощь при работе над диссертацией. Глубокую благодарность и признательность хочу выразить профессору Биленко Давиду Исаковичу и сплоченному под его руководством коллективу лаборатории Микроэлектроники, где мне посчастливилось учиться.

Благодарю соавторов, коллег и сотрудников лабораторий университета, результаты совместных исследований с которыми вошли в настоящую диссертацию. Особенно за помощь и поддержку на всех этапах работы хочу поблагодарить Терина Дениса Владимировича, Полянскую Валентину Петровну и Белобровую Ольгу Яковлевну.