



Българска академия на науките

Институт по физика на твърдото тяло

„Академик Георги Наджаков“

Бул. Цариградско шосе 72, 1784 София; <http://www.issp.bas.bg>; тел. +359 2 875 8061; факс: +359 2 416 9357

Максим Кирилов Сандулов

Приложения на йонната имплантация за целите на наноразмерен електрически запис на информация в диамантено-подобен въглерод

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен „Доктор“

Специалност: “Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя”

Научен ръководител:

Доц. Д-р Таня Цветанова Цветкова

Рецензенти:

1. Проф. дфн Албена Паскалева Дончева
2. Проф. дфн Дориана Иванова Димова-Малиновска

София, 2018

Дисертацията е резултат от участието на дисертанта в международен проект “Care RAMM” (“Carbon Resistive RAM Materials” – 01.02.2013-01.02.2016) финансиран от Европейската Комисия.

Дисертацията се състои от 150 страници, 69 фигури, 2 таблици и 201 цитирани литературни източника. Представени са 8 броя публикации свързани с дисертационния труд.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от научен семинар на Направление “Физическа оптика и оптични методи”.

Институт по физика на твърдото тяло „Акад. Георги Наджаков” – БАН,
състоял се на 07.12.2017 година.

<http://www.issp.bas.bg>

ISSP-BAS-2018-PhD023

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 25.04.2018 от 11.00 часа в зала300 на Институт по Физика на Твърдото Тяло „Акад. Г. Наджаков” – БАН, бул. „Цариградско шосе” 72, пред научно жури в състав:

1. Проф. дфн. Албена Паскалева Дончева – ИФТТ-БАН
2. Доц.д-р Тая Цветанова Цветкова – ИФТТ-БАН
3. Проф. дфн. Дориана Иванова Димова-Малиновска – ЦІ СЕНЕИ-БАН
4. Доц. д-р Теодор Иванов Миленов – ИЕ-БАН
5. Доц. Д-р Василка Христова Пенчева – ИЕ-БАН

Съдържание

ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД.....	4
АКТУАЛНОСТ НА ТЕМАТА	4
СЪСТОЯНИЕ НА ИЗСЛЕДВАНИЯ ПРОБЛЕМ.....	4
ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ИЗСЛЕДВАНЕТО	5
ОБЕКТ И ПРЕДМЕТ НА ИЗСЛЕДВАНЕТО	6
ХРОНОЛОГИЧНИ РАМКИ НА ИЗСЛЕДВАНЕТО	6
МЕТОДОЛОГИЧНА ОСНОВА НА ИЗСЛЕДВАНЕТО	6
ЕМПИРИЧНА БАЗА НА ИЗСЛЕДВАНЕТО.....	6
АПРОБАЦИЯ НА РЕЗУЛТАТИТЕ ОТ ИЗСЛЕДВАНЕТО	7
НАУЧНА НОВОСТ НА ПОЛУЧЕНИТЕ РЕЗУЛТАТИ.....	8
ПРАКТИЧЕСКА ЗНАЧИМОСТ НА ПОЛУЧЕНИТЕ РЕЗУЛТАТИ	8
ЛИЧЕН ПРИНОС НА ДОКТОРАНТА	8
СТРУКТУРА НА ДИСЕРТАЦИЯТА	9
ОСНОВНО СЪДЪРЖАНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД.....	10
АКТУАЛНОСТ НА ДИСЕРТАЦИОННОТО ИЗСЛЕДВАНЕ	10
ГЛАВА 1. АНАЛИЗ НА ПРОБЛЕМА НА ДИСЕРТАЦИОННОТО ИЗСЛЕДВАНЕ	11
1.1. <i>Цифрова памет с произведен достъп</i>	<i>11</i>
1.2. <i>Концепция, особености на операционните процеси и класификация на фазовите памети</i>	<i>11</i>
1.3. <i>Вътрешна структура и електрични свойства на базовите алотропни форми на въглерода.....</i>	<i>14</i>
1.3. <i>Аморфен диамантеноподобен въглерод</i>	<i>17</i>
1.3.1. <i>Модел на атомния строеж и електронната структура на тетраедричния въглерод.....</i>	<i>17</i>
1.3.2. <i>Модел на локализираните и дефектни състояния</i>	<i>18</i>
1.3.3. <i>Модел на механизма на образуване на ta-C слоеве</i>	<i>19</i>
1.3.4. <i>Електронен зонен строеж на ta-C слоевете.....</i>	<i>20</i>
1.3.5. <i>Механизъм на електрическата проводимост в ta-C.....</i>	<i>20</i>
1.3.6. <i>Ефект на електронна полева емисия в ta-C слоеве</i>	<i>21</i>
1.3.7. <i>Физически модел на ефекта на резистивното превключване в структурата на диамантеноподобния тетраедричен въглерод ta-C.....</i>	<i>21</i>
1.3.8. <i>Механизъм на обратимо превключване на резистивното електрично състояние в ta-C слоеве</i>	<i>22</i>
1.3.9. <i>Процеси на запис (SET) и изтриване (RESET) протичащи в резистивните елементарни клетки памети.....</i>	<i>24</i>

1.3.10. Принципно устройство на елементарна клетка от паметта базирана върху а-С материали.....	24
1.3.11. Модифициращо влияние на легиращата азотна примес върху електричните характеристики на ta-C слоеве	25
1.4. <i>Техника на азотна йонна имплантация, като приповърхностен структурномодифициращ метод на ta-C слоеве.</i>	27
Глава 2. РАЗВИТИЕ НА МЕТОДИКА ЗА РЕШЕНИЕ НА ПРОБЛЕМА	28
Глава 3. РЕЗУЛТАТИ ОТ ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИТЕ ИЗСЛЕДВАНИЯ	30
3.1. <i>Раманова спектроскопия</i>	30
3.2. <i>Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS)</i>	32
3.3. <i>Оптични методи за изследване на експерименталните ta-C въглеродни слоеве</i>	34
3.4. <i>Изследване на топография и електрически характеристики на ta-C слоевете с помощта на атомно силова микроскопия в проводящ режим (C-AFM)</i>	35
3.5. <i>Топографски изследвания на фазовия състав на немплантираните и азот имплантираните ta-C слоеве с помощта на сканираща електронна микроскопия (SEM)</i>	39
3.6. <i>Изследване на морфологичния и фазовоструктурен строеж на немплантираните и азот имплантираните ta-C слоеве с помощта на трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ)</i>	41
3.7. <i>Изследване на вътрешно кристалния строеж на йонно индуцираната фазова модификация на въглеродна структура с помощта на метода на електронната дифракция от избрана област (SAED) в ta-C слоевете.</i>	42
Глава 4. РЕШЕНИЕ НА ПРОБЛЕМА	43
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	44
ЛИТЕРАТУРНИ ИЗТОЧНИЦИ.....	46
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТА	49

Обща характеристика на дисертационния труд

Актуалност на темата

Постоянното увеличаване на количеството информация, модернизация на софтуерните приложения и миниатюризацията на електронните устройства налага все по-високи изисквания към модулите цифрови памет, от гледна точка на информационна плътност (информационен капацитет), компактност, сигурност, енергонезависимост и операционна скорост. Тези и много повече предимства могат да бъдат осигурени от модули памет базирани върху въглеродни материали, чието многообразие от алотропни форми може да обезпечи в пълна степен необходимите изисквания за създаване на цифрови електронни фазови памет с произволен достъп (RAM). Синтетичните аморфни въглеродни материали представляват обширен клас въглеродни материали, които се класифицират главно според относителния фазов състав на базовите въглеродни хибридации sp^3/sp^2 , и се характеризират с широк спектър от физични свойства [1, 2]. За изследване на електричните характеристики е избран диамантеноподобния въглероден материал, класифициращ се като тетраедричен въглерод ta-C със съдържание на sp^3 въглеродните състояния над 60% [1, 2], който се явява диелектрик, с широкозонна структура, висока топлопроводност и прозрачност във видимия спектър. Освен множеството от технологични предимства, въглеродните материали се явяват екологично чисти, лесно рециклируеми материали.

Внимание е обърнато именно на диамантеноподобните аморфни въглеродни слоеве с високо sp^3 съдържание (ta-C), поради факта че те демонстрират ефекта на обратимо резистивно превключване между две устойчиви електрични състояния. За разлика от аморфните въглеродни материали (a-C) с високо съдържание на sp^2 хибридираните атоми, които експериментално показват необратим фазов преход в нискорезистивно електрично състояние.

Темата на дисертацията е посветна върху изследването на влиянието на фазовоструктурните изменения и химичната азотна модификация, въведени с помощта на метода на йонната имплантация, върху електричните характеристиките на превключващото резистивно състояние в диамантеноподобните тетраедрични въглеродни (ta-C) тънки слоеве.

Състояние на изследвания проблем

Kreupl демонстрира възможността за превключване между високо и ниско резистивно електрично състояние в sp^3 матрицата на ta-C слоевете чрез прилагане на подходящи електрически импулси в експериментална структура от W/ta-C/W. В този случай се предполага термична зависимост на превключващия механизъм чрез образуването и разрушаването (разкъсване) на проводящи sp^2 структури от нишки в обръжение на обогатена sp^3 матрица на ta-C слоевете [3].

Chai наблюдава аналогично поведение на резистивно превключване в sp^3 обогатени ta-C филми (с Pd електроди), предполагайки, като причина за възникване на проводящи sp^2 влакна в sp^3 изолираща матрица, атомната миграция индуцирана от външно електрическо въздействие [4].

Колектив от съавтори публикуват експериментални резултати [5] показващи обратимо резистивно превключване (с повече от 100 цикъла и продължителност ~50 ns SET и ~4 ns RESET импулсите), и както беше пр дказано о т

компютърните симулации, по-качественият контрол на sp^3 състава и градиента на температурата T може да доведе до по-висока издръжливост на процесите. Остава предизвикателството в достигане на няколко стотин презаписваеми цикъла.

Проведени са множество експериментални изследвания върху собствената електрична проводимост [6, 7] и електронната полева емисия [8 - 10] в $ta-C$ слоеве, както и модифициращото влияние на азотната примесна съставляваща върху електричните характеристики [11 - 14]. Поради множеството възможни конфигурации между азота и въглерода, само малък брой от тях се явяват активни донорни състояния допринасящи към механизма на електричната проводимост и електронна полева емисия. Затова при ниски дози на легиране с азот (до 5% at.e.) се наблюдава ръст в електричната проводимост и намаляване в праговите напрежения на полева емисия. Следващото увеличаване на азотната примес в структурата на $ta-C$ слоевете води до съществено влошаване на електричните му свойства [8, 15]. Изяснено е за съществуването на критични стойности на азотната концентрация, в близост на които трябва да се водят допълнителни научни изследвания.

Цел и задачи на изследването

Целта на дисертацията се явява разработката на технологията за йонно-лъчево структурно-химично модифициране и оптимизиране на ефекта на електричното резистивно превключване в тетраедрични въглеродни тънки слоеве, за целите на електрични RAM памети, изучаване на механизмите и условията на електростимулираните обратими фазови преходи, подобряване и оптимизиране условията на процесите за запис/изтриване чрез въвеждане на фазовоструктурни модификации и химичното въздействие на азота.

За да се изследва потенциала на въглеродния $ta-C$ материал е необходимо правилно да бъде адресиран набора от научно-технологичните задачи:

✓ Получаване на наноразмерни тетраедрични въглеродни слоеве със зададено съдържание на sp^3/sp^2 конфигурации и с различни дебелини (15, 20, 40 nm) за да се анализира размерния ефект.

✓ Изчисляване и определяне на оптималния набор от условия (D, E) на азотната йонна имплантация, с цел модификация на $ta-C$ структурата и постигане оптимални спадове в праговото напрежение на превключване.

✓ Изследване на измененията в структурните особености водещи до промяна в електричните характеристики на имплантираните $ta-C$ филми.

✓ Изследване на предизвиканите електрически промени, в ефекта на резистивното електрическо превключване, от величината на имплантационната доза.

✓ Изследване на природата и причините за образуване на sp^2 влакнестите проводящи структури, отговорни за ефекта на резистивното превключване.

✓ Оценка на ефектите от йонното структурно модифициране и химичното азотно въздействие върху електричните характеристики на $ta-C$ слоевете.

✓ Да се предложи приложно решение за модифициране на електричните свойства чрез управление на sp^2 влакнестите проводящи структури.

Обект и предмет на изследването

Обектът на изследването представляват физико-електричните характеристики на ефекта на резистивното превключване в наноразмерни диамантеноподобни слоеве с азотно имплантирана легираща съставляваща в прецизно зададен концентрационен интервал. Докато предметът на изследването се явява йонно-имплантационната техника, като високочувствителен структурно модифициращ метод на наноразмерни аморфни въглеродни слоеве, с присъщите за метода ефекти на наноразмерно между атомно влияние и ядрено-електронни въздействия, както и влиянието на тази техника върху превключващото напрежение на такива слоеве за целите на приложенията им в RAM памети.

Хронологични рамки на изследването

Изследванията са проведени в периода от 2013 до 2015 година. На първия етап от началото на хронологичната рамка е определен типът на аморфния експериментален въглероден материал на образците и са извършени процесите на отлагане в три типа дебелини (15, 20 и 40 nm) на наноразмерни ta-C слоеве, върху три типа подложки. Следващ за отлагането е процесът на йонната азотна имплантация, с предварително изчислени и определени начални условия на имплантационния процес, за постигане на оптимални модификационни свойства в структурата. Според хронологичния ред бяха извършени анализите с помощта на неструктурните вибрационни спектроскопски техники - Раманова спектроскопия, Инфрачервена спектроскопия (FTIR), както и Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS),. последвани от електрическите измервания на ефекта на резистивното превключване проведени с помощта на атомно-силова микроскопия в проводящ режим (CAFM). Бяха направени оптически спектроскопски изследвания във видимия и ултравиолетовия диапазон. Вътрешно структурните, морфологични и топографски особености на имплантираните и неимплантираните ta-C слоеве бяха изследвани с помощта на методите на електронната микроскопия: Трансмисионна електронна микроскопия (TEM), Сканираща електронна микроскопия (SEM) и Електронна дифракция от избрана област (SAED).

Методологична основа на изследването

Базовите методи за структурно изследване и качествен анализ, използвани в настоящата работа, са:

- Раманов спектрален анализ
- Инфрачервена спектроскопия (FTIR)
- Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS)
- Сканираща електронна микроскопия (SEM)
- Трансмисионна електронна микроскопия (TEM)
- Електронна дифрактометрия (SAED)
- Проводяща атомно-силова микроскопия (C-AFM)
- Оптична спектроскопия

Емпирична база на изследването

Достоверността на научните резултати се осигурява чрез използването на прецизните квалифицирани съвременни високотехнологични методи за отлагане, имплантиране и научно-изследователски анализ на ta-C филмите: метода на филтрирано вакуумно катодно-дъгово отлагане (FCVA), йонна

мплантиция (II), проводяща атомносилово микроскопия (С-AFM), сканираща и трансмисионна електронна микроскопия (SEM, TEM), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), раманова спектроскопия (Raman spectroscopy), инфрачервена спектроскопия (FTIR), електронно-дифракционен микроанализ от избрана област (SAED). Високоточното сертифицирано научно оборудване и откалибрирани измервателни сензори, точен контрол на геометричните параметри на изследваните структури, както и тяхния качествен състав обезпечава сигурността и достоверността на изложените резултати, както и тяхното експериментално повторение и възпроизводимост. Съгласуваността и допълваемостта между различните изследователски методи осигуряват в голяма степен разбирането на механизмите на електростимулираните фазови трансформации протичащи в обема на та-С слоевете.

Апробация на резултатите от изследването

Основните резултати на дисертационната работа са били докладвани и нееднократно обсъждани на следващите конференции, семинари и учебни школи:

1) The X-th International Conference on Ion Implantation and other Applications of Ions and Electrons - **ION 2014**, Kazimierz Dolny, Poland, June 23-26, 2014 :

M.Sandulov, M.Berova, T.Tsvetkova and J.Zuk: “Ion beam induced darkening in tetrahedral amorphous carbon thin films”;

2) The XVIII-th International School on Condensed Matter Physics - **ISCMP 2014**, Varna, Bulgaria, September 1–6, 2014 :

M.Sandulov, M.Berova and T.Tsvetkova: “Ion implantation induced modification of ta-C films”.

3) The 9th International Conference on New Electrical and Electronic Technologies and their Industrial Implementation - **NEET 2015**, Zakopane, Poland, June 23 - 26, 2015:

M.Berova, **M.Sandulov**, T.Tsvetkova, I.Avramova, R.Boettger and L.Bischoff: “X-Ray Photoelectron Study of Ion Implanted Tetrahedral Carbon”;

4) The XIX-th International School on Vacuum, Electron and Ion Technologies – **VEIT 2015**, Sozopol, Bulgaria, 21 – 25 September, 2015:

M.Berova, **M.Sandulov**, T.Tsvetkova, D.Karashanova, R.Boettger and L.Bischoff: “Structural modification of Ga⁺ and N⁺ ion implanted ta-C films”;

5) INERA Conference 2015: Light in Nanoscience and Nanotechnology - **LNN 2015**, Hissar, Bulgaria, 19 – 22 October, 2015:

M.Berova, **M.Sandulov**, T.Tsvetkova, L.Bischoff, R.Boettger and M.Abrashev: “Vibrational spectroscopy of Ga⁺ ion implanted ta-C films”;

6) The 19th International Conference on Surface Modification of Materials by Ion Beams - **SMMIB-19**, Chiang Mai, Thailand, 22-27 November 2015:

T.Tsvetkova, M.Berova, **M.Sandulov**, S.Kitova, L.Avramov, R.Boettger and L.Bischoff: “Focused ion beam optical patterning of ta-C films”;

7) XVI-ти Зимен Семинар “ИНТЕРДИСЦИПЛИНАРНА ФИЗИКА - модерната физика” на младите учени и докторанти от институтите на БАН на 8ми км /ИФТТ, ИЯИЯЕ, ИЕ, ЦЛСЕНЕИ, НИХМ и ИА/, 06-08 декември 2013, Творчески дом на БАН ”Златни мостове” – Витоша:

М.Сандулов, М.Берова, Т.Цветкова, Д.Райт: “Приложение на йонната имплантация за целите на наноразмерни RAM памети в диамантено подобен въглерод”;

М.Берова, **М.Сандулов**, Т.Цветкова, Л.Бишоф: “Йонна имплантация за архивирание на наноразмерни данни в диамантено подобен въглерод”;

8) XVIII-ти Зимен Семинар “ИНТЕРДИСЦИПЛИНАРНА ФИЗИКА - модерната физика” на младите учени и докторанти от институтите на БАН на 8ми км /ИФГТ, ИЯИЯЕ, ИЕ, ЦЛСЕНЕИ, НИХМ и ИА/, 04-06 декември 2015, Творчески дом на БАН ”Златни мостове” – Витоша:

М.Сандулов, М.Берова, Т.Цветкова, Д.Райт: “Влияние на йонната имплантация върху процесите на наноразмерна RAM памет в диамантено подобен въглерод”;

М.Берова, **М.Сандулов**, Т.Цветкова, Л.Бишоф: “Наноразмерен оптически запис на информация чрез йонна имплантация в диамантено подобен въглерод”;

9) IV-та Национална Студентска Научна Сесия по Физика и Инженерни технологии, 25-27 май 2015 година, град Пловдив:

M.Sandulov, M.Berova, T.Tsvetkova and D.Wright: “Ion implantation uses for nanoscale RAM memories in diamond-like carbon”;

M.Berova, **M.Sandulov**, T.Tsvetkova and L.Bischoff: “Ion implantation applications for high density data archiving in diamond-like carbon”.

10) NATO Advanced Study Institute: NANO–OPTICS: PRINCIPLES ENABLING BASIC RESEARCH AND APPLICATIONS, Erice, Sicily, Italy; July 4-19, 2015.

Научна новост на получените резултати

Научната новост се състои в използване на технологията на азотната йонна имплантация за индуциране на структурно модифициране и прецизно азотно легиране за оптимизиране на електричните свойства на ta-C слоевете. Следимплантационният ефект на радиационни дефекти позволява чрез структурното им влияние да се оптимизират електричните параметри на ефекта на резистивното превключване в ta-C наноразмерните слоеве. Чрез метода на йонната имплантация се постига прецизно и точно въвеждане на азотните примеси и тяхното еднородно разпределение в обема на ta-C слоевете, което причинява допълнителни спадове в праговото напрежение на превключване в ефекта на резистивна памет.

Практическа значимост на получените резултати

Практическото значение на работата се заключава в оптимизиране на потенциалната възможност за внедряване на диамантено-подобните , екологично чисти и безопасни модули цифрови памети на базата на фазови преходи, в космическата, авиационната и повседневно-битова електронна индустрия, с цел повишаване функционалния капацитет, надеждността, устойчивостта на работа в неблагоприятни външни условия и намаляване на енергопотреблението, както и себестоимостта на техническите електроустройства.

Личен принос на докторанта

Получените резултати и изложението на основните тези в дисертацията, предназначени към защита, отразяват персоналният принос на автора в изследователската дейност. Авторът проведе обширното литературно проучване

и калкулиране на оптималните условия на модифициращата йонно имплантационна техника, за създаване необходимите ta-C образци, с оптимални преходно фазови характеристики. Процедурите в експерименталните изследвания бяха извършени с колективното сътрудничество на операторите, научните сътрудници и съавторите, участващи в публикациите. Анализът, интерпретацията и тълкуването на получените резултати са осъществени от автора със съвместното съгласуване с научно-изследователската група.

Структура на дисертацията

Дисертацията се състои от 150 страници, 69 фигури, 2 таблици и 201 цитирани литературни източника. Представени са 8 броя публикации свързани с дисертационния труд. Съдържанието на дисертацията е структурирано в следните части:

В глава 1 е представено въведението, където накратко са отразени актуалността на темата, целите, задачите и особеностите на дисертационния труд.

В глава 2 е направен литературен преглед на следната информация:

Глава 2.1. е озаглавена “Понятие, устройство и видове цифрови памети”. Подробно са разгледани концепцията, устройството и класификацията на цифрови паметни базирани на материали с изменящ се фазов състав.

В глава 2.2 са разгледани многообразието от електрични свойства и зависимостта им от вътрешните структурни особености на алотропните форми на въглерода.

В глава 2.3 е направен преглед на фазовата класификация и атомния строеж на аморфния диаманеноподобен въглерод. Представени са най-разпространените модели и тяхната непосредствена връзка с електричните характеристики в ta-C слоевете, като: модели на атомния строеж и електронната структура, модели на локализираните и дефектни състояния, модел на механизма на образуване и физически модел на ефекта на резистивното превключване, механизъм на проводимост и електронна полева емисия в структурата на ta-C. Тук е направен преглед на проблема до момента относно ефекта на обратимото резистивно превключване в ta-C слоеве. Разгледан е механизмът на обратимото резистивно превключване, разгледани са процесите на запис (SET) и изтриване (RESET) протичащи в резистивните елементарни клетки, представено е принципното устройство на елементарна клетка от паметта базирана върху ta-C. Главата завършва с подраздел описващ модифициращото влияние на азотната примес върху електричните характеристики на ta-C слоевете, представено в публикациите до началото на настоящото изследване.

В глава 3 са разгледани технически процеси и експериментални резултати в процеса на изследването.

В глава 3.1 е представена информация относно техниката и началните условия на процеса на отлагане на ta-C слоевете.

Глава 3.2 разкрива възможностите на йонната имплантация като модифициращ структурата на ta-C метод. Прави се бърз преглед на принципите и особеностите на йонната имплантация, накратко устройството на йонен имплантатор. Представен е алгоритъмът за изчисляване и определяне на началните условия на йонната имплантация, енергия и доза (E, D), с цел

постигане оптимални структурни изменения за намаляване стойностите на праговото напрежение на резистивното превключване. Описани са процедурите на подготовка и провеждане на азотната йонна имплантация с обобщителни изводи към подраздела.

Глава 3.3 съвмещава в себе си всички получени експериментални резултати от използваните научно-изследователски техники за фазово-структурен, морфологичен и електричен анализ на въглеродните ta-C слоеве. Започваме с вибрационните методи за фазов анализ (3.3.1. Раманова спектроскопия и 3.3.3. Инфрочервена спектроскопия (FTIR)) и 3.3.2. Фотоелектронна рентгенова спектроскопия (XPS). Следва глава 3.3.4. Изследване на топография и електрически характеристики на ta-C слоевете с помощта на атомно силова микроскопия в проводящ режим (C-AFM). В глава 3.3.5 са направени оптични експериментални анализи на ta-C слоевете. Глава 3.3.6. е посветена на топографски изследвания на фазовия състав чрез методите на сканиращата електронна микроскопия (SEM) на имплантирани и неимплантирани ta-C филми. В глава 3.3.7 са представени резултатите от трансмисионната електронна микроскопия (ТЕМ) демонстриращи измененията във фазово-структурните морфологични особености на имплантираните и неимплантираните ta-C слоеве. В глава 3.3.8 са изложени интересни данни относно изследване, проведено с помощта на електронната дифракция от избрана област (SAED), на вътрешно кристалния строеж на йонно-индуцираната въглеродна структура в ta-C слоеве.

В глава 4. Заключение, са изложени всички базови резултати от експериментите, тяхната интерпретация, съгласуваност и направените изводи

В глава 5 са представени научните приноси на дисертационния труд.

Дисертацията завършва с обзора на използваните литературни източници. .

Основно съдържание на дисертационния труд

Актуалност на дисертационното изследване

Еволюцията на цифровата електронна индустрия, автоматично налага развитието на цифровите електронни модули памети, без чието наличие не може да функционира нито едно електронно устройство. Главните тенденции в развитието на цифровите памети с произволен достъп се движат в следните направления: увеличение на информационната плътност, посредством минимизиране в размерите на елементарната клетка, минимизиране на енергопотреблението на клетката, увеличаване в скоростите на операционните процеси (запис/изтриване), осигуряване на енергонезависимата надеждност на информацията. Цифрови памети базирани върху въглеродни материали биха допринесли към горепосочените предимства със своята екологична безвредност и лесна рециклируемост. От голямото многообразие на алотропни въглеродни форми, а именно на синтетичните аморфни въглеродни (a-C) материали, единствено диамантеноподобният тетраедричен въглерод (ta-C) предоставя възможност за използване на ефекта на обратимото резистивно прагово превключване за целите на въглеродни фазови памети с произволен достъп (RAM). Оптимизиране на параметрите в ta-C материала, като скорост на операционните процеси, коефициент на енергопотребление, зависимост на

размерността от информационната плътност, биха ускорили и улеснили внедряването на аморфните въглеродни материали в основата на цифровите фазови памет. По тази причина целта на дисертацията се явява произвеждане на фазово структурни и химични изменения в строежа на тънки ta-C филми и изследване на тяхното влияние върху електричните характеристики, а именно върху резистивния ефект на превключване. С помощта на метода на йонната имплантация бяха въведени структурни модификации и постигнато монотонно разпределение на азотния примесен елемент в обема на ta-C слоевете.

Глава 1. Анализ на проблема на дисертационното изследване

Приложения на йонната имплантация за целите на нано-размерен електрически запис на информация в диамантено подобен въглерод

Проблемът поставен в дисертационното изследване се състои в създаване на методологичен подход за влияние върху електричните характеристики на ефекта на резистивното превключване чрез изменение на фазово структурните особености в ta-C слоя. Задачата на дисертацията се свежда до постигане на значителни спадове в стойностите на превключващото прагово напрежение и намаляване на необходимата мощност за произвеждане на процеса на запис (SET) в наноразмерните ta-C слоеве. С тази цел е изследвано влиянието на йонноиндуцираното структурно изменение и химичната азотна модификация върху електричните характеристики на ефекта на превключване в ta-C образците, придивикани чрез метода на нискоенергетичната азотна йонна имплантация.

За да се пр добие по-пълна картина за процесите, условията и характеристиките на ефектите в аморфните въглеродни материали приспособими към фазови цифрови памет, е направен кратък литературен обзор.

1.1. Цифрова памет с произвден достъп

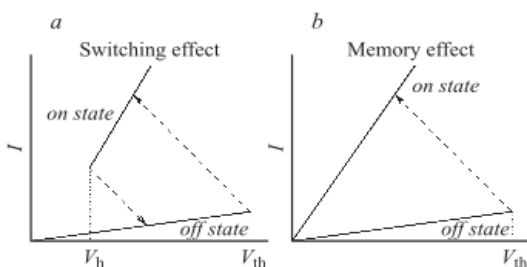
Цифрова памет с произволен достъп, известно като оперативно запомнящо устройство (ОЗУ) или RAM (Random Access Memory), е памет предназначена за съхранение на опериращата (постоянно променяща се) информация, програми и числа, необходими за текущите изчисления. Благодарение на ОЗУ се реализира динамичния процес на изпълнение на програмата, замяна на стари данни с нови, при това достъпът за четене, запис и изтриване е осигурен до всяка клетка от матрицата на ЗУ. Всяко ОЗУ се състои от две базови части: акумулираща матрица като хранилище на данни и управляваща схема посредством която се осъществява адресация, въвеждане и извеждане на информацията от елементарните клетки. Елементите на паметта се явяват бистабилни запомнящи клетки, основното свойство на които е наличие на две устойчиви физични състояния. Според метода и устройството за съхраняване на данни RAM паметите се подразделят на динамични (Dynamic RAM) и статични (Static RAM) оперативни ЗУ.

1.2. Концепция, особености на операционните процеси и класификация на фазовите памет

Елементарните клетки на фазовите памет се базират върху материали способни да съществуват в няколко устойчиви алотропни форми, при нормални

външни термодинамични условия. Разликата във физичните свойства (полученият контраст) на тези материали (материали преминаващи от една структурна фаза в друга – Phase Change Materials [PCM]) при преход от едно алотропно състояние в друго се използва за кодиране на бит цифрова информация.

Още през 1963 г. беше открит и през 1968 г. запатентован, от Стан Овшински, “ефекта на превключване” в халкогенидният състав на стъклообразния полупроводник (ХСП) $\text{Si}_{12}\text{Te}_{48}\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}$ (STAG) [16], при който се наблюдава увеличение на електричното съпротивление под въздействието на електрично поле след критичната стойност на напрежението V_{th} (фиг. 1 а). Овшински за първи път наблюдава, че в някои от съединенията, след ефекта на превключване, възникват преструктурирани локални области и състоянието с ниско съпротивление може да се съхранява даже при отсъствие на напрежение. Конкретният ефект бива наречен *ефект на паметта* (фиг. 1 б).



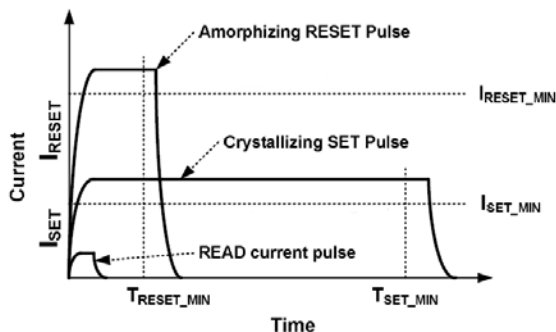
Фиг. 1. V-I характеристики на ефекта на превключване (а) и ефекта на паметта (б) в РСМ материал.

След откриване на ефекта на паметта, достатъчно бързо се изяснява, че ефектът е свързан с преход на материала от аморфно стъклообразно състояние в кристално състояние с ниско електрическо съпротивление [17].

Подборът на подходящ фазов материал за реализация на цифрова памет се осъществява по следните базови критерии:

- Наличие на най-малко две термодинамично-устойчиви състояния (кристално и аморфно) при зададени външни условия.
- Времето за кристализация на материала, при стайна температура, трябва да превишава десетки години, а времето на кристализация при температура близка до температурата на топене (процес на запис), няколко десетки наносекунди.
- Трябва да се наблюдава доловима разлика, поне на един порядък, в специфичното електрично съпротивление между кристална и аморфна фаза.
- Материалът трябва да издържа достатъчно голямо количество презаписваеми цикли.

Операционните процеси на запис и изтриване в подобни фазови материали протичат на базата на термостимулирани фазови преходи, чрез прилагане на електрично, оптично или топлинно въздействие.



Фиг. 2. Илюстрация на формата на инициращите импулси (оптични, електрични) отговорни за протичащите операции на запис, изтриване и четене във фазовите памети [18].

На фиг. 2 е илюстрирана формата на импулсите (електрични, оптични), които внасят подходящи термодинамични условия за инициране на фазови преходи (процеси на запис и изтриване). За протичане на процеса на кристализация (процес на запис, SET) е необходимо да се подаде импулс с амплитуда достатъчна да осигури локален ръст на температурата до температура на кристализация (I_{SET_MIN}) и продължителност на импулса (T_{SET_MIN}) достатъчна да осигури необходимото време и енергия на атомите да заемат своите равновесни места в структурата. Процеса на изтриване (RESET) се постига чрез прилагане на импулс с висока амплитуда (I_{RESET_MIN}) и много ниска продължителност (T_{RESET_MIN}). Величината на амплитудата има за цел достигане на температури на топене, а ниската продължителност на импулса – бързо охлаждане (аморфизиране) на материала (фиг. 2). Четенето се извършва с нискоамплитуден безопасен импулс (READ current pulse) без последствия в структурата и свойствата (фиг. 2) [18].

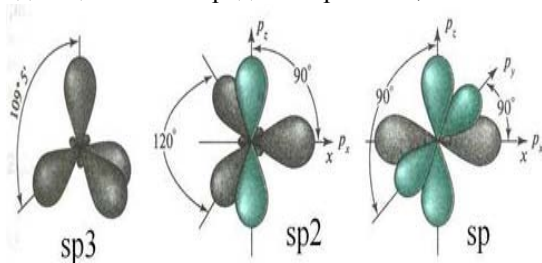
Както споменава Ямада в доклада си [19], при достатъчно висока скорост на охлаждане може да се аморфизира практически всеки материал, затова е необходимо търсенето да се насочи към материали, които бързо се кристализират. Именно високата скорост на кристализация, позволява в съвременните клетки фазови памети да се ускори запис на информацията до стойности по-малко от 50 наносекунди [19].

Класификацията на цифровите модули оперативни фазови памети се прави на базата на използваните физични характеристики, като ефект на паметта. Най-разпространените памети базирани на оптичен фазов контраст представляват множество компактдискове, (CD-RW, DVD±RW, DVD-RAM, BD-RE) използващи разлики в оптичните константи. MRAM (Magnetic RAM) и FRAM (Ferroelectric RAM) фазовите памети са базирани съответно върху магнитните и електричните свойства на материала. Фазова памет с произволен достъп основана на резистивните характеристики на материала (RRAM) използва възможността на материала да преминава от високоомно в нискоомно състояние и обратно. Според полярността на управляващия импулс резистивните фазови памети се подразделят на униполярни, в които процесите на запис/изтриване не

зависят от полярността на импулса и биполярни – процесите на запис/изтриване зависят от направлението на управляващите сигнали [20].

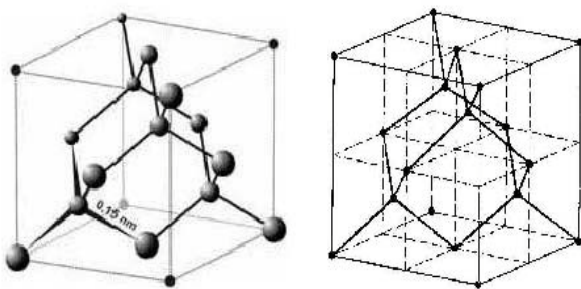
1.3. Вътрешна структура и електрични свойства на базовите алотропни форми на въглерода

Съществуват три основни валентни състояния на въглеродния атом, които определят всички физически и химически особености на въглеродната структура. Абстрактното изображение на тетрадрична (sp^3), тригонална (sp^2) и линейна (sp) хибридации на въглеродните орбитали, е показано на фиг. 3.



Фиг. 3. Абстрактно изображение на пространственото тетрадрично (sp^3), тригонално (sp^2) и линейно (sp) разположение на орбиталите във въглеродния атом.

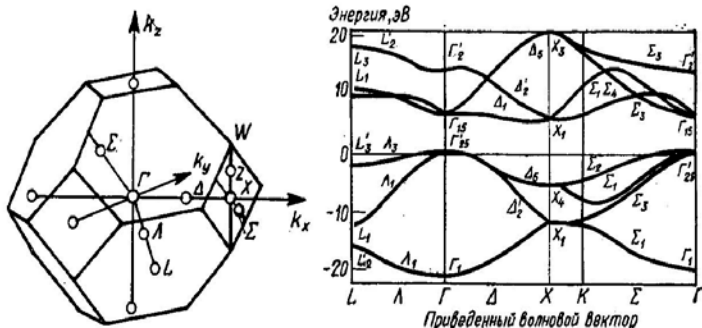
От въглеродни атоми в sp^3 хибридации, се състои структурата на диаманта, също така и теоретически предсказаните политипни въглеродни модификации, като суперкубан и ректангулан. Всички атоми в кристалния диамант образуват четири еквивалентни ковалентни σ връзки със съседните атоми, намиращи се в състояние на sp^3 хибридации фиг. 4.



Фиг. 4. Стереометрично изображение на тетрадричната диамантена структура

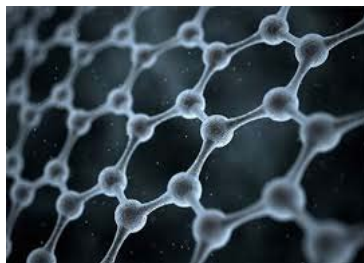
Електрофизичните свойства на въглеродните политипни модификации изцяло се определят от характера и типа на реализираните валентни връзки в структурата. От представената зонна диаграма на фиг. 5, виждаме че кристалният диамант е широкозонен материал, с ширина на забранената зона до 5.5 eV, стойности на диелектричната проникваемост $\epsilon=5.7$. Проводимостта на диамантените кристали може да се изменя в широки граници в зависимост от концентрацията на примесите и дефектите в структурата, които създават в забранената зона локални примесни нива или цял спектър от локални

енергетични състояния, наличието на някои от които оказва съществено влияние върху електрофизичните свойства на диаманта [21].



Фиг. 5. Модел на енергетична зонна диаграма на диаманта (от ляво) в съответните направления в първата зона на Брюлюен (от дясно).

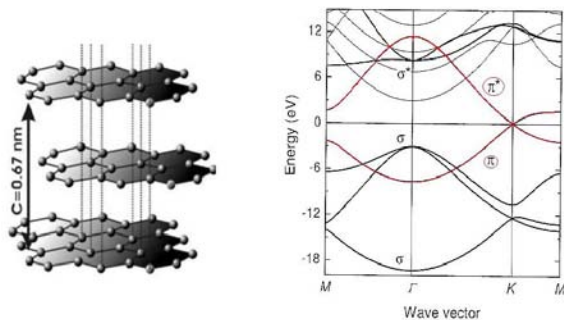
Структурата на графита се реализира от sp^2 хибридизации на въглеродните атоми в различни конфигурации. Двумерният графит се състои от графенови слоеве, подредени в пластове изградени от sp^2 хибридизирани атоми на въглерода разполагащи се в ъглите на правилни шестоъгълници (хексагони C_6 , фиг. 6).



Фиг.6. Изображение на хексагонален едноатомен графенов слой.

Всеки въглероден атом в графита образува три ковалентни връзки с три съседни атома, докато валентните делокализирани π електрони от всеки въглероден атом, образуват допълнителни връзки чрез припокриване на електронните си облаци. Колективизирането на делокализираните π електрони в графеновите слоеве, придава на оптичните и електричните характеристики в графита, метален характер.

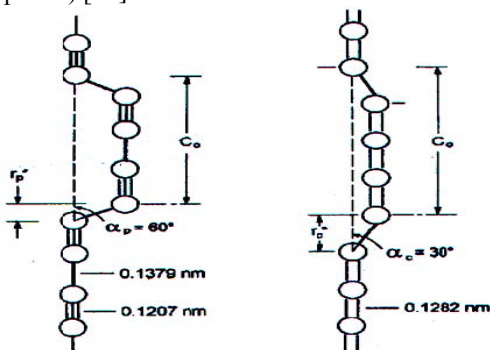
Моделът на енергетичната зонна структура на графита, зависи от типа реализиран кристален строеж. Тези структури се характеризират с относителна анизотропия на свойствата, което се обуславя от нееквивалентността на химичните връзки в различни кристалографични направления. В рамките на зонната теория на твърдото тяло, това обстоятелство води до частично припокриване на потенциалните релефи на дъното на зоната на проводимостта и тавана на валентната зона, в някои кристалографични направления (фиг. 7).



Фиг. 7. Изображение на фрагмент от графитена кристална структура (от ляво) и енергетична зонна диаграма (от дясно).

Валентните електрони, осъществяващи химически връзки, се делокализират в определени направления от кристала, придобивайки мобилни способности [22]. Поради тази причина графитените плоскости имат анизотропно разпределение на физичните свойства (електрични, термични), и показват метален електричен характер в някои кристалографски направления.

Третата алотропна форма на въглеродната структура, карбинът, е изградена от въглеродни атоми в състояние на **sp** хибридикация, при което се образуват две σ връзки с ъгъл между тях от 180° и две ортогонално разположени значително по слаби π връзки (фиг. 8) [23].



Фиг.8. Изображение на теоритичен структурен модел на двата типа изомерни

Структурата на карбина се състои от множество въглеродни верижки (нишки), разполагащи се паралелно едни спрямо други и свързани помежду си чрез Ван дер Ваалсовите сили. Карбинът се смята за полупроводник с електронен тип проводимост, с ширина на забранената зона от порядъка на 1 до 2 eV и притежава фотоелектрични свойства [24].

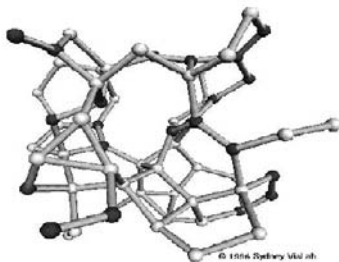
Изводът от тази глава е, че физичните свойства и тяхната анизотропна проява във въглеродните структури изцяло се определят от типа хибридикация, тяхното относително разпределение и конфигурация в структурата на материала.

1.3. Аморфен диамантеноподобен въглерод

Аморфният въглерод образува обширен клас некристални въглеродни структури съставени от разнообразни комбинации на трите хибридни валентни състояния на въглерода, в различно количествено съотношение и пространствена конфигурация. Способността на въглеродния атом да формира разнообразни микроструктури в различно съотношение на sp^3 , sp^2 и sp^1 хибридни състояния при неизменен химичен състав, определя многообразието от атрактивни физикохимични, оптични и електрични свойства на аморфните въглеродни материали. Класификацията главно се съставя според относителното съдържание на sp^3 и sp^2 хибридизираните въглеродни състояния.

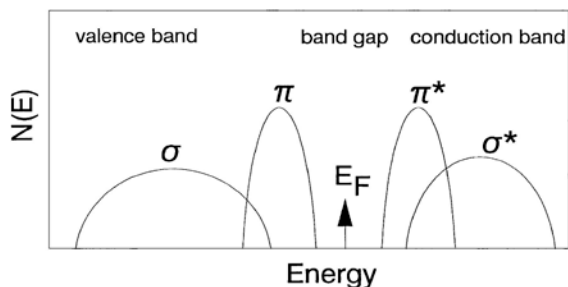
1.3.1. Модел на атомния строеж и електронната структура на тетраедричния въглерод

Диамантеноподобният въглерод представлява аморфен материал състоящ се от въглеродни атоми намиращи се в sp^3/sp^2 миксирана структура с доминиращо съдържание на sp^3 валентните състояния. Аморфен въглерод със съдържание на sp^3 въглеродни атоми достигащо 60 - 87% се окачествява, като тетраедричен аморфен въглерод (ta-C) [1, 25]. Главните микро-параметри влияещи на физичните свойства на въглеродния материал са количественото съотношение на sp^3/sp^2 хибридизираните състояния в структурата и разпределението на sp^2 кълъстерите [25 – 27].



Фиг. 9. Симулационно изображение на триизмерна пространствена структура на аморфен въглерод, включващ и двете sp^2 и sp^3 хибридации на въглерода

Робъртсън разглежда простичък модел на атомния строеж на ta-C през 1986 [27], представляващ произволна мрежа ковалентно свързани въглеродни атоми в различни хибридации (фиг. 9), базиран върху свойствата на σ и π връзките. σ връзките на всички въглеродни възли образуват заети σ състояния във валентната зона и свободни σ^* състояния в зоната на проводимостта, разделени от широка зона със забранени състояния $\sigma - \sigma^*$ (фиг. 10) [27], за разлика от π връзките, които образуват заети π състояния и свободни π^* състояния със значително по-тясна забранена зона $\pi - \pi^*$ [26].



Фиг. 10. Схематично изображение на σ и π зонните състояния образувани в

Главният ефект е благоприятното влияние на свързаните върху кълстеризиранията на sp^2 въглеродните атоми, водещо до икономия на вътрешна енергия спрямо случайно разпределени sp^2 и sp^3 въглеродни атоми. Този ефект води към основите на кълстерния модел [27]. Кълстерният модел представя една триизмерна sp^3 свързана матрица, в която произволно внедрените sp^2 атоми, са склонни да се нареждат в планарни структури, – свързани кълстери с определен размер. Подредбата на sp^2 атомите контролира електронните свойства и оптичната забранена зона, тъй като са разположени по-близо до енергията на Ферми, докато sp^3 взаимодействията влияят на механичните свойства.

Ефектът на безпорядъка в електронна система е теоретично изследван *Robertson and O'Reilly 1986* [26]. Установено е, че енергията на забранената зона $\pi - \pi^*$ може да варира между 0 и ~ 5 eV, изцяло като функция зависи от близкото и средно подреждане между състоянията.

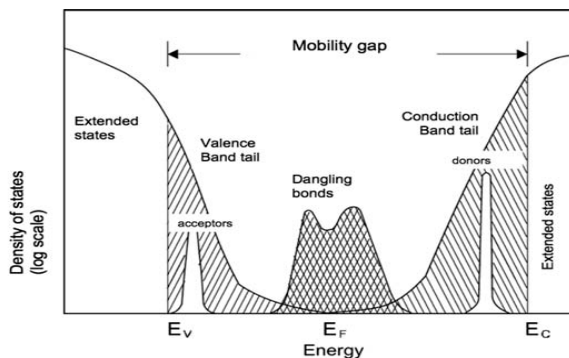
По този начин липсата на далечен порядък може да доведе до два ефекта:

- *продуциране на разширение на разрешените състояния в забранената зона, както в σ система*
- *възможна поява на нов тип средно подреждане, което води до образуване или затваряне на пролуката със забранени състояния.*

Зависимостта на забранената зона от средното подреждане е уникална характеристика на π системите [27].

1.3.2. Модел на локализираните и дефектни състояния

Образуваните електронни състояния в безпорядъчна структура се класифицират според тяхния тип: разширени електронни състояния, опасни състояния и дълбоколокализираните състояния (Mott and Davis 1979, Robertson 1983 [28, 7]). Опашните електронни състояния се разпростират от краищата на ВЗ и ЗП към средата на забранената зона (фиг. 11) и се явяват умерено локализираните. Разширените електронни нива са отделени от локализираните състояния чрез енергиен бариер, наричан ръб на подвижността.



Фиг. 11. Изображение на зонната структура на на а-С. Показани са разширените разрешени състояния и локализираните опасни състояния, както и зоната на

Забранената зона съдържа определено количество локализирани електронни нива, поради което, е прието да се нарича “псевдозона” или зона на подвижността (*Mobility Gap*), в която се наблюдава нулева подвижност на локализираните състояния при 0 К. В а-С псевдозоната се определя, като енергийна разлика между ръба на ЗП и ВЗ притежаваща относително тясен енергиен интервал (0.4 – 0.7 eV). Разпространението на “опашките” причинява припокриването им в средата на забранената зона (фиг.11).

В работата [26] е разгледан произхода на локализираните състояния в а-С материала. Получен е резултат, свидетелстващ за силната локализация на π състоянията в σ образуваната забранена зона. **Високата локализация на състоянията възниква поради безпорядъчното разпределение на образуваните двуестенни ъгли връзките. Т.е. чрез структурно подреждане на sp^2 хибридни състояния на паралелно нареждане на π орбиталите намалява локализацията и улеснява взаимодействието на орбиталите.**

Дефект в произволна мрежа се определя, като структурна конфигурация пораждаща електронни състояния в близост до Ферми енергията [27, 30]. Дефектите в изцяло sp^3 формирана структура са изолирани sp^3 състояния или скъсани “висящи” връзки. В комбинирана $sp^3 - sp^2$ матрица главно се срещат три типа дефекти.

1.3.3. Модел на механизма на образуване на ta-С слоеве

Диамантено подобните въглеродни материали със sp^3 съдържание надвишаващо 60%, се образуват главно с помощта на високоенергетични йонни техники на отлагане (FCVA, MSIBD, PLD) [7, 28, 29], даващи зависимост на концентрацията на sp^3 фазата от енергията на “врълхлиташите” йони. Лившиц [30] предлага модел на механизма на израстване на ta-С слоевете, посредством нискоенергетична йонна събплантация, описан в три базови етапа: стълкновение, термализация и релаксация.

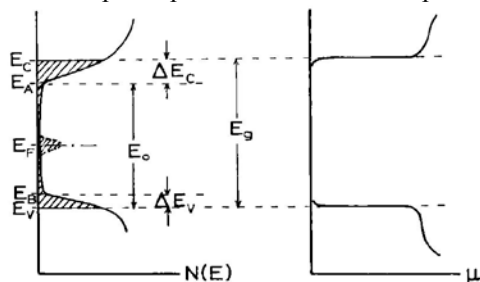
Робъртсън и Дейвис предполагат, че енергетичният йонен поток поражда метастабилно увеличаване на плътността на а-С. А високоенергетичните условия на йонната бомбардировка, спомагат за по-лесното подреждане на атомната хибридизация, следвайки локалната плътност и структура. Падащите

йони използват само част от своята кинетична енергия за преодоляване на проникващия бариер на повърхността. Остатъчната енергия бързо се разсейва за около 10^{-12} s в процеса на “топлинния клин” (“thermal spike”), по време на който може да настъпи релаксация на придобитата допълнителна плътност в структурата на a-C. Следователно максимална плътност възниква при оптимална стойност на йонната енергия, увеличаваща количеството на проникналите йони и минимизираща ефекта на релаксация [31].

В работата [32] са представени експериментални потвърждения за наличие на критични стойности на двусното вътрешноструктурно напрежение, превишаването на което води до рязко формиране на sp^3 въглеродна фаза (ta-C). Главната движеща сила във формирането на sp^3 хибридни състояния се явява наличието на вътрешноструктурно напрежение (налягане).

1.3.4. Електронен зонен строеж на ta-C слоевете

Електричните свойства на аморфния диамантеноподобен въглерод могат да бъдат изменяни от полуметални до диелектрични, в зависимост от концентрацията и разпределението на sp^3 / sp^2 фазите, относителната конфигурация на sp^2 структурите и взаимодействието помежду им. Чистите ta-C слоеве се характеризират обикновено с високи стойности на електричното съпротивление в диапазона от $10^2 - 10^{16}$ Ω cm, зависещи главно от условията на отлагане [8]. Забранената зона на диамантено подобния въглерод може да варира от 1 eV – 4 eV, в зависимост от относителното съдържание на sp^3 фазата [33]. Образуваните висящи връзки или въглеродни пръстени съставени от нечетно количество членове в sp^2 хибридации, пораждат допълнителни π електронни състояния в средата на забранената зона [34]. Зонният строеж на ta-C се определя главно от sp^3 свързаната матрица, формирайки σ и σ^* състояния. Опашните състояния се характеризират с доста по-малко количество π състояния, формирайки π и π^* зони. Опашните локализираните състояния ($\Delta E_c = E_c - E_A$ и $\Delta E_v = E_v - E_B$, фиг. 12) на тези зони се разпростират до средата на забранената зона, където се припокриват в близост до Ферми енергията.



Фиг. 12. Изображение, с термините на зонната теория на плътността на състоянията $N(E)$ (отляво) и проводимостта μ (отдясно) като функция от

Причината за формирането на локализираните опашни състояния е липсата на далечно подреждане и наличие на дефекти в структурата [7].

1.3.5. Механизъм на електрическата проводимост в ta-C

Според модела на Дейвис и Мот (Mott and Davis 1979) [7], съставен на базата на плътността на състоянията и подвижността на зарядите в аморфните

полупроводници (фиг. 12), съществуват три типа независими потоци на заряд, дължащи се съответно на:

а. Електрони възбудени в зоната на проводимостта E_c или възбудени дупки във валентната зона E_v , продуциращи движение на заряд σF в разширените нелокализиращи състояния, където F е силата на електричното поле по зависимостта,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\{-(E_c - E_F)/kT\}.$$

б. Възбудени електрони в опасните локализиращи състояния E_A или възбудени дупки в опасните състояния E_B , пораждащи прескоков механизъм на тока по зависимостта (за електрони),

$$\sigma_1 F \exp\{-(E_A - E_F + \Delta W_1)/kT\},$$

където ΔW_1 е активационната енергия на скокова проводимост, $\sigma_1/\sigma_0 \sim 1/1000$.

с. Индуциране на проводимост посредством прескачане на електрони между локализиращите състояния в близост до Ферми енергията, според зависимостта

$$\sigma_2 F \exp(-\Delta W_2/kT),$$

където $\sigma_2 \ll \sigma_1$ и ΔW_2 е активационната енергията на прескока, от порядъка на половината ширина на дефектните състояния [7].

1.3.6. Ефект на електронна полева емисия в *ta-C* слоеве

Полевата емисия в полупроводниковите материали може да възниква главно от валентната зона, електронни състояния в забранената зона или от зоната на проводимостта, от акумулиращия повърхностен слой [35]. Предшестващите модели на електронна полева емисия, възникваща в диамантеноподобния въглерод, бяха приписвани на ниското електронно сродство на диаманта [36], така наречения ефект на антената на проводящите канали [15], емисия на електрони от дефектни състояния [37], закривяване на зоните в изпразващите слоеве [38].

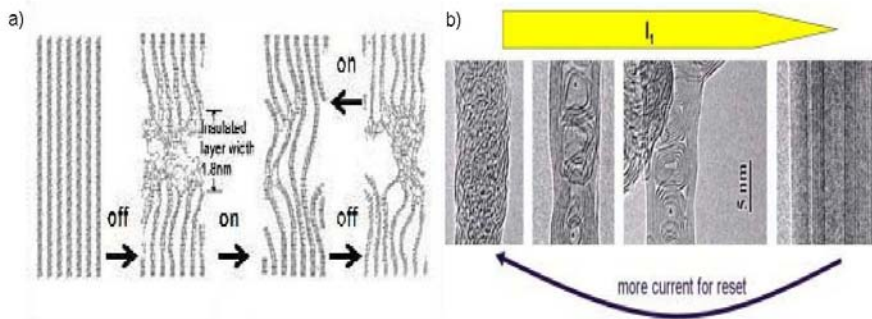
Робъртсън представя в [10] модела на полевата електронна емисия в твърда материя подчиняваща се на зависимостта на *Fowler-Nordheim*, моделирано чрез надбарьерно квантовомеханично тунелиране,

$$J = aE^2 \exp(-b\phi^{3/2} / \beta E),$$

където J плътността на тока (A/m^2), ϕ е височината на потенциалния барьер (eV), E електричното поле (Vm^{-1}), β е фактор на усилване на полевата емисия вземащ предвид заострената геометрия на емитерите и $b=6.8 \times 10^9$ е константа.

1.3.7. Физически модел на ефекта на резистивното превключване в структурата на диамантеноподобния тетраедричен въглерод *ta-C*

Обратимото изменение на електричното съпротивление се наблюдава именно в sp^3 обогатените *ta-C* слоеве, където ефекта на превключване се приписва на формирането и разрушаването на проводящи влакнести sp^2 образни структури [39-41]. Тези структури в някои случаи се явяват графитени (sp^2 структури) и водят до униполярно превключване, докато в други случаи “влакната” придобиват метален характер водещо до биполярна зависимост от превключващия импулс.



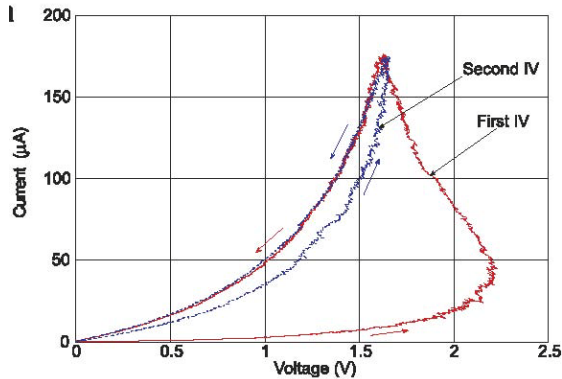
Фиг. 13. (а) Симуляционно изображение на процесите на разкъсване на sp^2 образните влакна чрез прилагане на къс (sub-ns) импулс с високо температурно възбуждане и тяхното последващо преправяне чрез прилагане на по-продължителен (~ 2 ns) импулс с по-ниско температурно възбуждане [42]. (b) Визуализация на модулираните процеси чрез ТЕМ измерване [43]. Приложение на ел. ток променя структурата на влакната от безпорядъчно разположени към подредени sp^2 влакнести структури. Електричното съпротивление на въглеродните структури намалява отляво на дясно на ТЕМ изображението с фактор около 100 [43]

Изчислителните симуляционни модели (фиг. 13 а), потвърждават възможността за провеждане на процесите на запис (SET) и изтриване (RESET) чрез формиране и разкъсване на sp^2 образните нишки в sp^3 въглеродната матрица под въздействието на подходящи електрически импулси [42]. Експерименталните потвърждения за наличието на промени в sp^2 образните влакнести структури се появиха от ТЕМ наблюденията на структурното им развитие в процес на *in-situ* нагряване, където безпорядъчните структури в нишките плавно се трансформират в “кристализирана” sp^2 фаза, фиг. 13, b [43].

1.3.8. Механизъм на обратимо превключване на резистивното електрично състояние в *ta-C* слоеве

В аморфната диаманеноподобна sp^3 доминираща въглеродна мрежа с високо електрично съпротивление, наличието на sp^2 структурирани вериги води до анизотропно електрически проводящо състояние на въглеродния материал. Два физични механизма са известни чрез които а-С осъществява фазов преход от високо в ниско резистивно електрично състояние, рехибридизация на въглеродните атоми от sp^3 в sp^2 [3] и преразпределение на sp^2 въглеродните клъстери в проводящи пътечки [39].

Превключващият механизъм в *ta-C* материалите се изразява в рязка промяна от високо в ниско електрически резистивно състояние под въздействието на прагово напрежение на превключване V_{th} . Поведението на волт амперната характеристика под праговото напрежение на превключване V_{th} (проводящ режим под праговото напрежение, фиг. 14) предполага *Poole-Frenkel* тип проводимост, според изследванията на няколко научни групи [39, 43].



Фиг. 14. Волт-амперна характеристика получена от 20 nm a-C, демонстрираща поведението на зависимостта под праговото напрежение на превключване V_{th} [41]

Наблюдават се изменения в съпротивлението в зависимост от приложеното електрическо поле в региона под праговото превключващо напрежение V_{th} , както предполага теорията на *Poole–Frenkel* за проводимостта по изолираните дефектни състояния (*traps*), математически описано с уравнението:

$$I = KV \exp \{-\Phi_B/k_B T\} \exp \{(q/k_B T) \sqrt{(qV/\pi \epsilon t)}\},$$

където K е константа и Φ_B , k_B , T , q , ϵ , t са съответно енергийният барьер при нулеви стойности на електричното поле, константата на Болцман, температура, елементарен заряд, диелектрическата проницаемост и дебелината на слоя. Това аномално поведение се дължи на изолираните дефектни *trap* състояния в модела на проводимостта на *Poole–Frenkel* [39, 43, 44]. Ако плътността на захватните дефекти (*traps*) е достатъчно висока, водеща до средно междуdefектно разстояние от няколко нанометра, тогава модифицираният *Poole–Frenkel* модел се описва с уравнението:

$$I = K' \exp \{-\Phi_B/k_B T\} \sinh \{(qVdz/k_B T 2t)\},$$

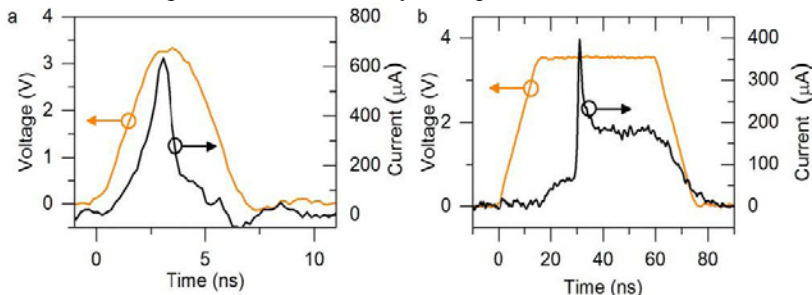
където K' е константа и dz средната дистанция между дефектните състояния. При средна дистанция от ~ 2.2 nm. Трябва да се отбележи, че модифицираният *Poole–Frenkel* транспортен модел включващ висока плътност на дефектите (*traps*) беше предложен от Ielmini and Zhang за да се обясни проводимостта под праговото напрежение на превключване V_{th} в GST (*Germanium Selenide Telluride*) [11]. Едно от потвържденията за наличие на полева зависимост на праговото напрежение на превключване, се явява почти линейната зависимост на праговото напрежение от дебелината на слоя [39].

Процесът на образуване на проводящи sp^2 хибридизирани пътечки в sp^3 структура на ta-C слоя протича в два етапа. При стойности на напрежението под праговото (фиг. 14), се наблюдава наличие на проводимост според *Poole–Frenkel* теорията по изолираните дефектни състояния (*traps*). Ръстът на напрежението води до увеличено количество образувана Джаулева топлина и съответен ръст на температурата. При достигане на критични стойности на температурата, се наблюдава перманентно корелационно подреждане на sp^2 хибридните клъстери в проводящи влакнестообразни структури.

Процесът на разрушаване на проводящите пътечки се предполага като процес на рехибризация на sp^2 в sp^3 , и като дисоциация на фрагменти от проводящите пътечки в по-малки sp^2 кълъстери. Изтъква се ключовата роля на градиента на температурата (T) в механизма на обратимото превключване, при което най-ефективното разсейване на топлинна енергия се осъществява в ортогонално направление на проводящите влакнести структури.

1.3.9. Процеси на запис (SET) и изтриване (RESET) протичащи в резистивните елементарни клетки памети

Авторите в [5] описват експериментално изпробваните условия на процесите на запис/изтриване, където в съгласие с повечето изследвания се потвърждава възможността за управляван обратим контрол на резистивното състояние чрез подходящо подбрани профили на електрическите импулси (амплитуда и продължителност). Постигнатата продължителност на формиращия запис (SET) импулс е от порядъка на ~ 50 ns и с достатъчно висока амплитуда (фиг. 15 b), за да осигури необходимите време и енергия за кристализация на sp^2 . Процеса на изтриване (RESET) чрез разрушаване на проводящите пътечки и превключване във високорезистивно състояние, се постига чрез прилагане на електричен импулс с по-малка продължителност от записващия (SET) за да се предотврати термодинамичната кристализация на хибридните sp^2 кълъстери. На фиг 15 a, е показан типичен изтриващ (RESET) импулс с продължителност от ~ 4 ns.

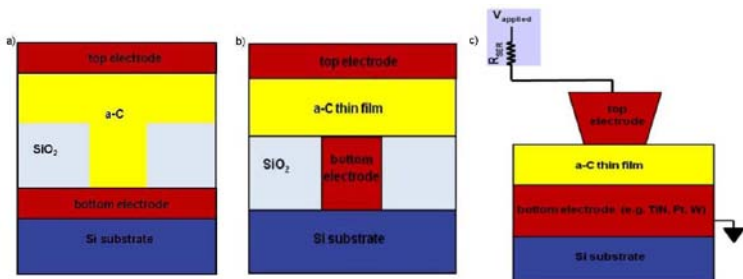


Фиг.15. а) Типичен високоскоростен изтриващ (RESET) импулс за $t_{a-C} \sim 4$ ns и б) типичен високоскоростен записващ (SET) импулс от ~ 50 ns. След достигане на максималния волтаж за процеса на запис, около 15 ns са необходими за

Параметрите описващи профилите на електрическите импулси (продължителност, амплитуда и форма на управляващия импулс) играят решаваща роля в определяне на скоростта, типа и качеството на процесите в та-С базираните памети.

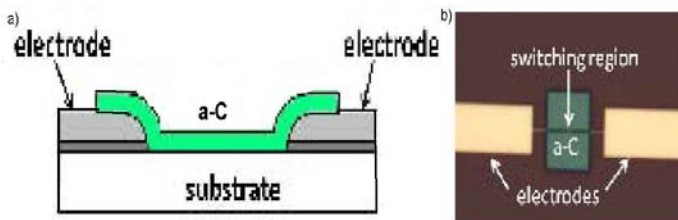
1.3.10. Принципно устройство на елементарна клетка от паметта базирана върху а-С материали

Принципният дизайн на клетка от паметта базирана върху аморфен въглероден материал е показан на фиг. 16 a, b, като осъществими 'plug' и 'pore' тип дизайни. Върху Si подложка се отлага метализиращ слой играещ ролята на долен електрод и ограничаващ слой SiO_2 .



Фиг.16. Схематично изображение на технологията на 'pore' (a) и 'plug' (b) дизайните на елементарните клетки памети базирани върху аморфен въглерод а-С. Принципно постановка на експеримента за електрически измервания (c) с CAFM.

Разликата в 'plug' и 'pore' технологията се заключава в ограничаване на физичните размери на активния въглероден ('pore', фиг. 16 a) слой или долния електрод ('plug', фиг. 16 b). Структурата завършва с горен контактен електрод. На фиг. 16 c, е показана принципната схема на установката за провеждане на електрически измервания предназначени за аморфните въглеродни клетки памети. Схематично показана е структура на латерално разположена клетка от паметта (фиг. 17 a), въз основа на а-С активен слой. На фиг. 17 b, е показано електронно изображение на прототип от клетката на паметта с два контактни електрода между които е разположен активния слой а-С.



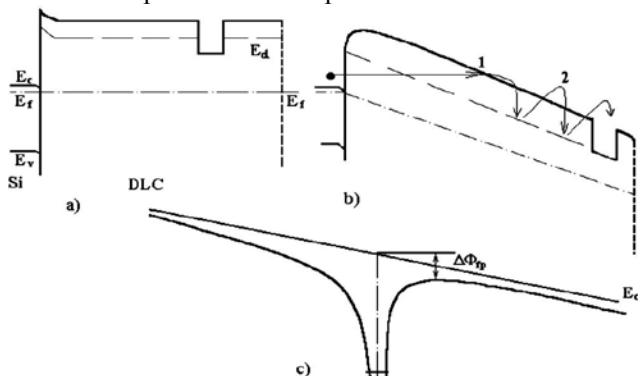
Фиг. 17. Схематично изображение на латералната структура на клетка от паметта (a) и електронно изображение на прототипна структура на клетка от паметта (b) базирани върху а-С

Със стрелка (фиг. 17 b) е указан тясният превключващ регион (*switching region*) от активната област на а-С слоя, разположен между двата контактни електрода, който претърпява фазови изменения.

1.3.11. Модифициращо влияние на легиращата азотна примес върху електричните характеристики на та-С слоеве

Според повечето автори в диамантеноподобния въглерод се реализират главно два механизма на проводимост в зависимост от приложеното електрическо поле. При ниски електрични полета, се реализира транспортният механизъм по теорията на Pool-Frenkel, която предполага съществуването на изолирани примесни центрове. Ръстът на приложеното електрично поле

причинява намаляване на енергетичните бариери и позволява надбариерно прескачане на заряди по локализираните състояния съгласно механизма на Pool-Frenkel [11]. С последващото увеличаване на електричното поле управляващият механизъм на зарядовия транспорт се сменя от Pool-Frenkel в Fowler-Nordheim механизъм фиг. 18. Авторите в работата [45] предполагат омичен характер на проводимостта при ниски електрични полета сменящ се с Pool-Frenkel механизъм при високи електрични полета.



Фиг. 18. Фрагмент от зонната диаграма на Si:DLC и демонстрация на транспортния механизъм в слабо легиран с азот филм DLC: а-без приложено ел. поле; б-при действие на ел. поле; в- намаляване на потенциалния бариер при действие на ел. поле (Pool-Frenkel ефект). 1-Fowler-Nordheim тунелиране; 2-Pool-Frenkel транспортен механизъм

Симуляционното изследване потвърдено от експерименталните резултати в работата [12], демонстрира как азотната легираща концентрация качваща се до 1% води до увеличаване на sp^2 съотношението в а-С материала от 11% до 25%. Резултатите относно енергиите на азота в различни състояния на заместване показват, че увеличаването на sp^2 съдържанието отчасти се дължи на графитизацията около азотния атом [12].

При въвеждане на ниски количества на азот се наблюдава рязък ръст на електричната проводимост на диамантеноподобните слоеве. Последващото увеличаване на азотното съдържание води до постепенен спад на проводимостта σ . Тази зависимост може да бъде обяснена, като характерна особеност за вграждане във въглеродната структура на азотния елемент, притежаващ добра разтворимост в диамантени и диамантено подобни въглеродни материали в сравнение с други примеси от n-тип. Но не всички азотни атоми играят ролята на йонизирани донорни центрове. Азотът може да създава разнообразни електронни конфигурации на връзките с въглерода [13].

Съгласно модела представен в [11], азотът при ниски концентрации се вгражда в структурната мрежа на а-С слоя, като легираща примес, причинявайки образуване на донорни нива и ръст на електричната проводимост. При високи концентрации азотът се вгражда в структурата на а-С материала, в конфигурации на нелегиращи центрове причиняващи създаването на дълбоки

енергийни електронни състояния (electron traps) в средния регион на забранената зона.

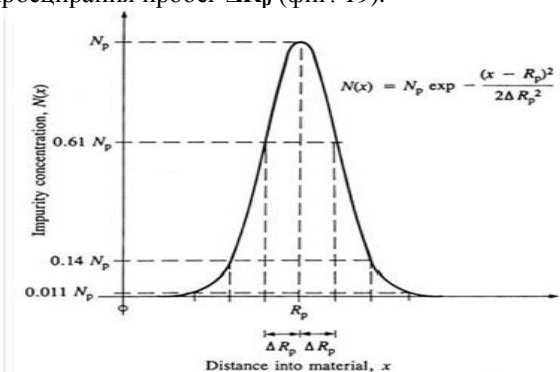
1.4. Техника на азотна йонна имплантация, като приповърхностен структурномодифициращ метод на ta-C слоеве.

Методът на йонната имплантация е базиран върху внедряването в твърда мишена на ускорени в електростатическо поле йонизирани атоми и молекули. В процеса на внедряване, движещите се енергетични йони взаимодействат с атомите в структурата на мишената, отдавайки им на порции от кинетичната си енергия до спиране. Дълбочината на внедряване зависи не само от енергията и масата на ускорените йони, но и от масата и структурата на твърдото вещество в мишената.

Йонната бомбардировка позволява модификация на практически всички физически свойства на приповърхностните области на твърдото тяло: електрофизически, механически (твърдост, фрикционност), каталитически, оптически, емисионни [45].

За разлика от другите методи на въвеждане на примеси, йонната имплантация не зависи от границите на химичната разтворимост на легиращото вещество, както и от неговата концентрация на повърхността, също така и от температурата в процеса на въвеждане. Тъй като имплантацията е процес протичащ при термодинамично неравновесни условия, с нейна помощ могат да се създават съединения и сплави в нестехиометрични съотношения, както и разтвори с концентрации на примесите съществено превишаващи пределната разтворимост на примесите във веществото на мишената [46]. При благоприятни условия примесните атоми могат да образуват химични връзки с атомите на мишената, непосредствено в процеса на внедряване или в настъпващите следимплантационни процеси или в следващите етапи на технологичната обработка на материала.

Концентрацията на внедрените йони се подчинява на определено разпределение на примесите в дълбочина, описващо се чрез Гаусово (нормално) разпределение на йоните със среден проекциран пробег R_p и стандартно отклонение от проекцирания пробег ΔR_p (фиг. 19).



Фиг. 19. Схематично изображение на графика на Гаусовото (нормално) приближение на разпределението на имплантираните йони в твърда материя

Едни от най важните предимства на йонната имплантация като легиращ метод са:

1. Съкращение времето на процеса за внедряване на примесите до 10^2 - 10^4 пъти, постигане еднородност на разпределението по повърхността и добра възпроизводимост на зададените параметри.

2. Възможност за точен контрол на количеството на въвежданите примесни йони, посредством просто интегриране на тока на йоните върху мишената, което е особено важно при ниски концентрации.

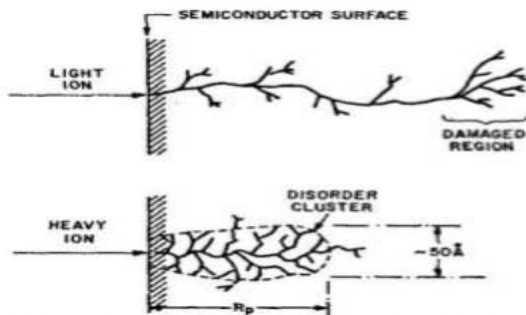
3. Чистота на въведената примес тъй, като процесът включва масепарация.

4. Ниска температура на процеса.

5. Простота в методите на маскиране регионите от повърхността на образеца.

6. Малка дълбочина на внедряване на йоните (от микрометри до нанометри), което дава възможност за легиране на тънки приповърхностни слоеве с рязък градиент на концентрацията.

7. Опция за многостъпкова имплантация, чрез промяна на ускоряващото напрежение на йоните, позволяваща да бъде създадена предварително зададена форма на профила на разпределението на примесите.



Фиг. 20. Изображение на радиационни дефекти образувани при внедряване на лек йон (горната илюстрация) и тежък йон (долната).

Най-същественият недостатък на йонната имплантация се явява нарушената първоначална структура на материала – създаване на радиационни дефекти в резултат на първични сблъсъци на йоните с атомите на мишената или в резултат на вторични сблъсквания между вече изместените атоми с други атоми от матрицата на мишената (фиг. 20) [45, 46]. Радиационните дефекти причиняват изменение на електрофизичните свойства на материала.

Глава 2. Развитие на методика за решение на проблема

Приложения на йонната имплантация за целите на нано-размерен електрически запис на информация в диамантено подобен въглерод.

Известно е, че йонната имплантация увеличава съдържанието на sp^2 състоянията и усилва тяхното свързващо взаимодействие [51, 52, 65], което би могло да подсили формирането на sp^2 образните нишки.

Авторите демонстрират [3, 4, 5] възможността за превключване между високо и ниско резистивно състояние в sp^3 матрицата на ta-C слоеве чрез прилагане на подходящи електрически импулси.

McKenzie [48] публикува данни относно влиянието на азотната примес с концентрации до 3 at.% върху режимите на проводимост в ta-C, които биха могли да бъдат регулирани чрез потенциална разлика. Чрез получените концентрации на азотната примес, въведени в процес на отлагане са предизвикани изменения в структурата на ta-C от преимущественно sp^3 към sp^2 свързана структура. Ronning публикува данни [43] за влиянието на азотната примес, върху проводящите свойства на ta-C слоевете, легирани с концентрации от 0, 1 до 5 at.% в процес на отлагане. Легираните образци показват по-висока проводимост, дължаща се на увеличената плътност на състоянията около Ферми енергията и опасните състояния, чието наличие улеснява проводимостта чрез допълнителен “скоков” механизъм чрез локализираните състояния в близост до енергията на Ферми. От *Gerstner* и *McKenzi* [49] е публикувано изследване посветено на електричните характеристики в N^+ легирани ta-C тънки слоеве (ta-C:N) в процес на отлагане концентрации по-малки от 1 at.%, където открива наличие на “ефекта на паметта”, който се свързва с дълбоките йонизирани донорни състояния.

Veerasamy установява че ta-C може да бъде контролирано легиран в n-тип полупроводник чрез легиране с азот в концентрации вариращи от 0,15 до 10 % [50].

Chen с колегите си [51] публикува резултатите посветени на свойствата на електронната полева емисия в ta-C нанокристални филми, които били оптимизирани чрез структурното въздействие на имплантираните C^+ и N^+ йони при ниски дози от порядъка на 10^{14} cm^{-2} . Достигнати са значителни спадове в праговото напрежение и увеличение на плътността на потока на електронната емисия.

В работата [52] са представени експериментални данни относно структурните трансформации в ta-C слоеве, предизвикани чрез C^+ йонна имплантация, пряко влияещи върху ефекта на електронната полева емисия. Представените данни показват, че началото на трансформацията възниква при доза 10^{16} cm^{-2} , докато дозите от порядъка на $10^{17} \text{ ions/cm}^2$, предизвиква формиране на базови графитни плоскости с доминираща ориентация в направление по нормалата към повърхността на ta-C слоя. Тези структурни трансформации предизвикват припокриване на валентната със зоната на проводимостта, и преход от полупроводникови към полуметални електрични свойства [52].

Изследването има за цел чрез метода на йонната азотна имплантация да се предизвикат структурни модификации в наноразмерни ta-C слоеве, влияещи на електричните характеристики на ефекта на резистивното превключване. Йонното въздействие с ниски дози (от порядъка на 10^{13} до 10^{15} cm^{-2}) на азотния елемент, се очаква да предизвика преферентно разпределение на sp^2 кълстерите оказващо улесняващо и стимулиращо влияние на процеса на фазов преход. Интервалът на дозите, от 10^{13} до 10^{15} cm^{-2} , беше определен на базата на многобройните експерименти показващи влиянието на азотната концентрация върху електричните свойства. Наборът от дози е подбран оптимално за изследване на концентрационния интервал,

$$D1 = 3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ (N1} \sim 0.03 \text{ at. \%)},$$

$$D2 = 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ (N2} \sim 0.1 \text{ at. \%)},$$

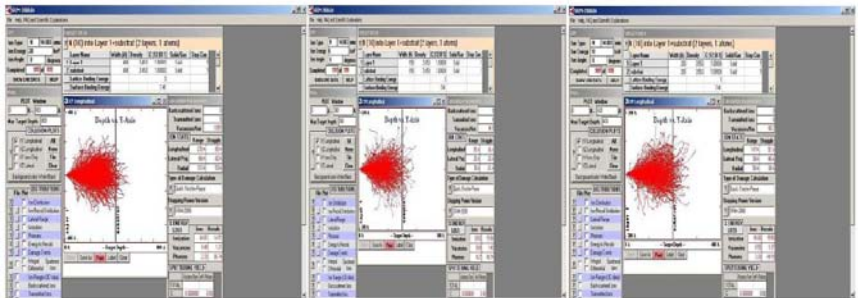
$$D3 = 3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ (N3} \sim 0.3 \text{ at. \%)},$$

$$D4 = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ (N4} \sim 1 \text{ at. \%)},$$

$$D5 = 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \text{ (N5} \sim 3 \text{ at. \%)}.$$

Изследване на размерните ефекти в тетраедричните въглеродни експериментални тънки слоеве беше осигурено чрез различните стойности в дебелините (от 15, 20 и 40 nm) на наноразмерните слоеве. Образците бяха отложени върху стъклени (*Corning glass substrates*), силициеви (*c-Si*) и специални сандвич-подобни подложки (*Si/SiO₂/Ti/Pt*), съобразно особеностите на различните научноизследователски техники за анализ. Отлагането чрез метода на филтрираната катодна вакуумна дъга (FCVA) дава възможност за получаване на нехидрогенизирани ta-C образци с високо съдържание на въглеродни атоми в sp³ състояния.

Стойностите на началните условия на йонната имплантация, енергията **E** и дозата **D**, определят съответно дълбочината на внедряване и средната концентрация на имплантираните йони във аморфния въглерод. Беше направен подбор на енергиите на ускорените азотни йони съобразно различните дебелини на диамантено-подобните слоеве (15, 20 и 40 nm), с цел да се осигури оптимална концентрация на азотната примес в активната област на слоя, с помощта на симулационната софтуерна програма SRIM (Stopping Range of Ions in Matter). В проведения подбор бяха установени оптималните стойности на енергиите от 20 keV, 10 keV и 6 keV на азотните йони имплантирани в ta-C слоеве с дебелини от 40, 20 и 15 nm съответно (фиг. 21).



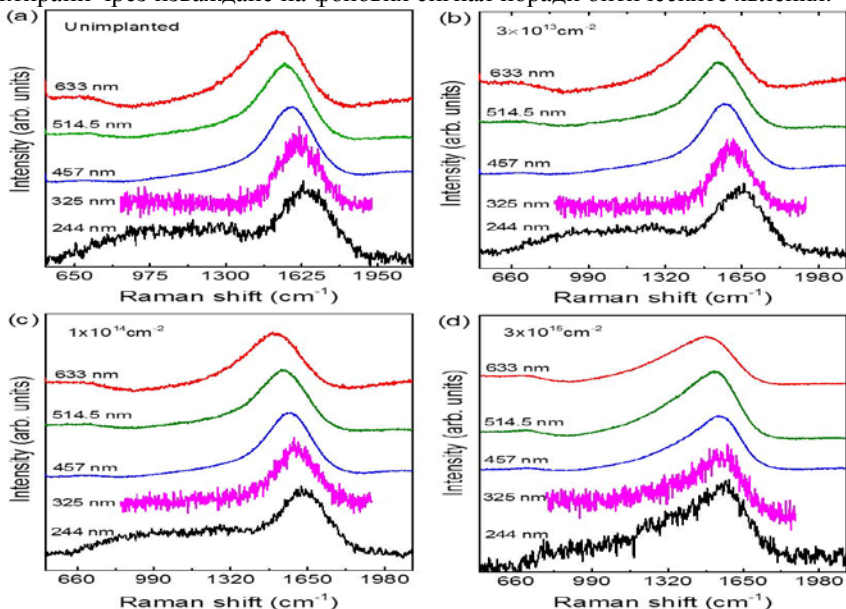
Фиг. 21. Изображение на резултатите от симулационни експерименти на азотна йонна имплантация, подредени отляво на дясно, за ta-C слоеве с дебелини от 40, 20 и 15 nm имплантирани с енергии съответно от 20, 10 и 6 keV .

Глава 3. Резултати от експерименталните изследвания

3.1. Раманова спектроскопия

Използвани са методите на Рамановата спектроскопия за определяне на относителния фазов състав между sp³/sp² хибриднизираните въглеродни връзки, величината на конгломерирание на различните фази и относителната степен на подреждане [53].

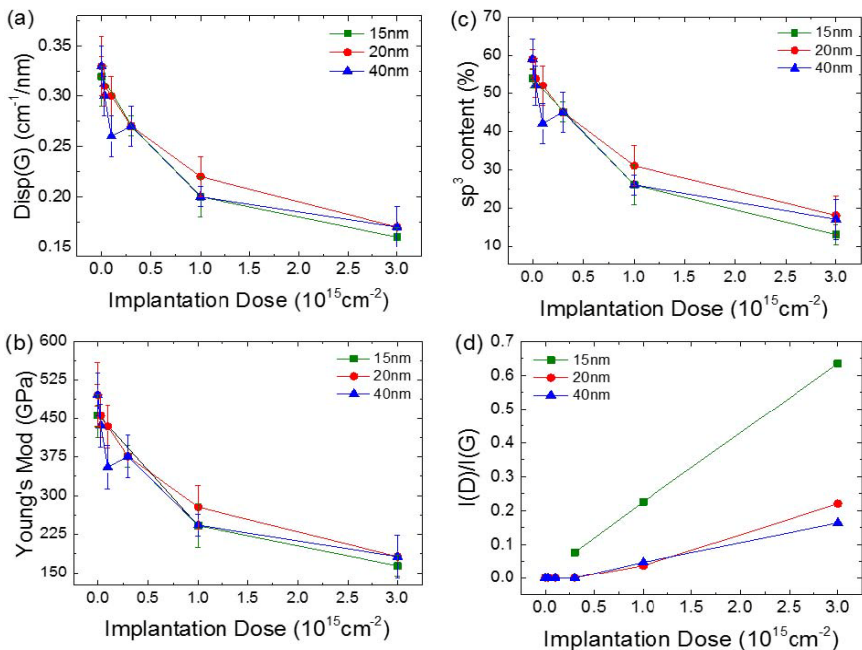
Неполяризираният Раманов спектър беше регистриран при дължини на възбуждащите лъчения от 244, 325, 457, 514 и 633 nm с използване на Renishaw InVia спектрометър снабден с микроскоп със система Lecia DM LM. Всички спектри измерени при дължина на възбуждащото лъчение от 244 и 325 nm бяха коректирани чрез изваждане на фоновия сигнал поради оптичните явления.



Фиг. 22. Изображение на Раманов спектър на 20 nm ta-C слой (a) преди (b-d) след имплантация съответно с доза (b) $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, (c) $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ и (d) $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$

Мултичестотният Раманов спектър беше регистриран преди и след процеса на имплантация. На фиг. 22 е представен Рамановият спектър на 20 nm образец преди и след имплантация с дози 3×10^{13} , 1×10^{14} , $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Извлечените данни за параметри на връзките за всички имплантационни дози за 15, 20, 40 nm ta-C филми са изобразени на фиг. 23. Рамановата спектроскопия свидетелства за намаляване в стойностите на Юнг модула (фиг. 23, b) както и в sp^3 съдържанието (фиг. 23, c) с нарастване на имплантационната доза. Увеличаване на съотношението в интензивностите на D и G пиковете, $I(D)/I(G)$, също така се наблюдава с увеличаване на дозата (фиг. 23, d), което се оказва пряко доказателство за намаляване на степента на безпорядъка в структурата на ta-C [54].

Рамановите спектри на неимплантираните ta-C слоеве, както и тези на имплантираните с доза достигаща до $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ имат незначително изразен D пик, със съотношение на интензитетите $I(D)/I(G) \ll 0.1$, което теоритично отговаря на много малък размер на клъстерите $\ll 0.5 \text{ nm}$ [55-57].



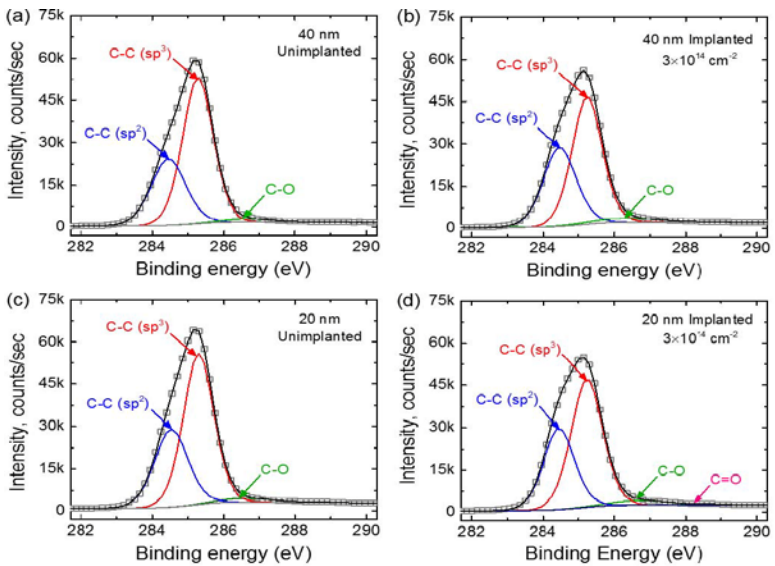
Фиг. 23. (а) Дисперсията на G пика Disp(G) , (b) зависимост на Юнг модула от дозата, (c) съдържани на sp^3 хибридни атоми, като функция от имплантираната доза за 15, 20 и 40 nm ta-C, (d) $I(D)/I(G)$ при 514, 5 nm.

Увеличаването в размера на sp^2 кълъстерите е забелязано при по-високите имплантационни дози, както е показано на (фиг. 23, d). Растежът на $I(D)/I(G)$ е по-ясно изразен в ta-C слоеве с дебелини от 15 nm, където кълъстерният размер се увеличава до $\sim 1.1 \text{ nm}$ при стойности на дозата от $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

Данните показани на фиг. 23 извлечени от рамановите спектри, демонстрират чрез ръста на съотношението I_D/I_G и намаляванията в стойностите на дисперсията на G пика, свидетелствуват за увеличаващата се степен на подредба в аморфната структура на ta-C.

3.2. Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS)

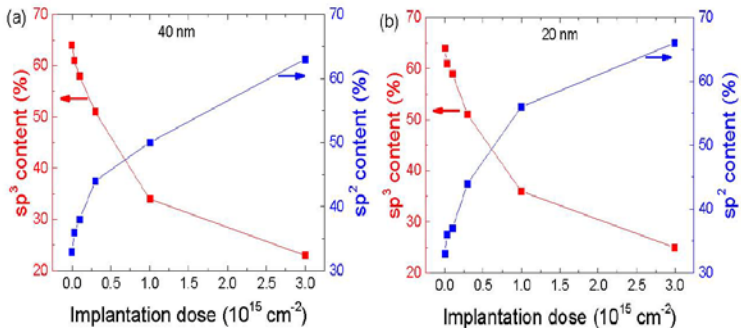
Рентгеновите фотоелектронни измервания бяха извършени с помощта на Kratos Analytical AXIS Nova XPS спектрометър, оборудван с монохроматичен източник (Al-K α ; 1486.6 eV). Базовите линии на спектъра C1 бяха получени от три различни региона от всеки образец, със стойности на преминаващата енергия от 20 eV, със стъпка по енергия от 0.15 eV, със задръжка на времето от 100 ms и размер на облъчващото петно $\sim 300 \mu\text{m}$.



Фиг. 24. Изображение на C1s XPS спектър с висока резолюция за 40 nm (a, b) и 20 nm (c, d) ta-C експериментални слоеве измерени преди (a, c) и след (b, d) провеждане на имплантация с доза от $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

Базовите линии C1s от спектрите на ta-C филмите, бяха получени както за имплантираните, така и за неимплантираните тънки въглеродни слоеве, с резултати демонстрирани за 20 и 40 nm слоеве (фиг. 24).

След провеждане на N₂ имплантация се наблюдават изменения в свързващата структура (фиг. 24 b, d), индикиращи се чрез разширяване на формата на C1s пика и намаляване на неговата интензивност. Анализите на XPS спектрите разкриват намаляване в съдържанието на sp³ и увеличаване на sp² хибридизираните въглеродни атоми с увеличаване на азотната доза. Обобщените резултати са изобразени на фиг. 25.

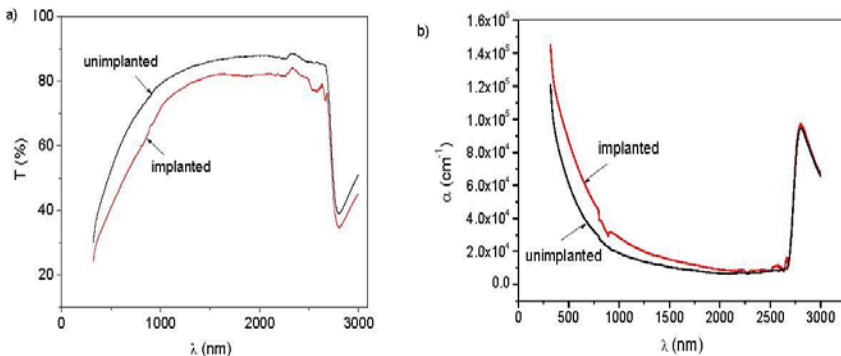


Фиг. 25. Изобразени са графиките, според фотоелектричните рентгенови измервания, на влиянието на дозата на N₂ имплантация върху концентрацията на sp² и sp³ връзките съответно в (a) 40 nm и (b) 20 nm ta-C слоеве.

Причините за увеличаващата се степен на sp^2 фазата се явяват натрупаните радиационни дефекти с нарастване на дозата и увеличената концентрация на азотния елемент, предразполагащ към графитизация.

3.3. Оптични методи за изследване на експерименталните ta-C въглеродни слоеве

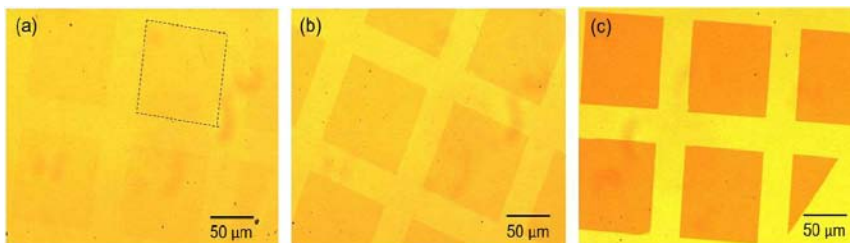
Характеристиките на оптичното пропускане T и абсолютното огледално отражение R бяха измерени с Cary 5E спектрометър при нормален спектър на падащия светлинен сноп в диапазона на дължините на вълните от 350-2500 nm. Оптичните константи на въглеродните слоеве бяха определени посредством използване на методите на Newton-Raphson техника на итерациите [58] и техника на свободните гъвкави Nelder-Mead прости производни [59].



Фиг. 26. Представени са зависимост на оптичната пропускливост T от дължината на инцидентната вълна (a) и изчислената корелационна зависимост на коефициента на поглъщане α от дължината на вълната (b). Неимплантиран образец и N_2 имплантиран ta-C слой с доза $3 \times 10^{14} cm^{-2}$.

Оптичната характеристика на неимплантираните и азот имплантираните ta-C филми, отложени върху стъклени подложки, беше извършена чрез измерване на оптичната пропускливост T (оптична трансмисия) в диапазона от дължините на вълните от 350-2500 nm (фиг. 26 a), както и на оптичното отражение R в същата област от спектъра. От получените спектри по-горе метод бяха изчислени оптичните коефициенти на абсорбция α в същия диапазон на дължините на вълните за двата типа ta-C образци (фиг. 26 b).

Регистрираните модификации в оптичните характеристики на ta-C слоеве след провеждане на йонна имплантация са резултат от възникналите имплантационно индуцирани структурни промени и радиационни дефекти, които модифицират оптичната забранена зона и електронните свойства на ta-C филмите.



Фиг. 27. Оптически микроскопски изображения на регион от 20 nm ta-C слоеве съдържащи, както неимплантирани така и имплантирани области от въглеродния слой с дози от (a) $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, (b) $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ и (c) $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. С увеличаване на дозата, имплантираните региони демонстрират по-рязък контраст, дължащ се на увеличаване на оптичната абсорбция.

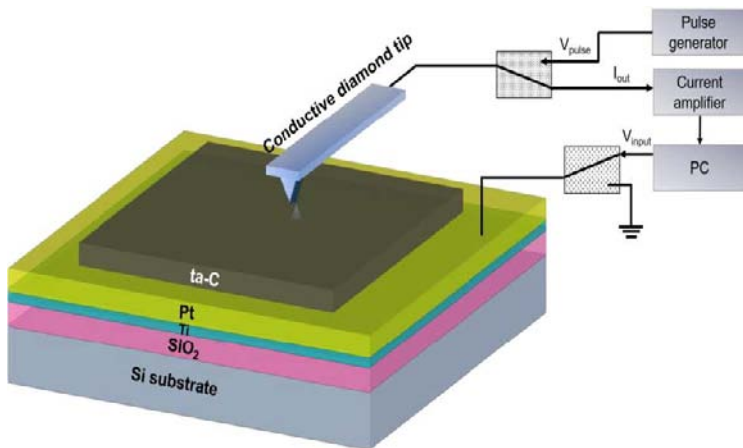
На фиг. 27 са показани оптични микрофотографии на неимплантирани и имплантирани региони от области на ta-C слоеве с дебелина от 20 nm маскирани с медни мрежи използвани при ТЕМ измервания.

Получените резултати от оптичните изследвания показват значителни влияния на относително ниската доза от $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ на азотната йонна имплантация върху способността към графитизация на микроструктурите и модификация на оптичните свойства в ta-C филмите.

3.4. Изследване на топография и електрически характеристики на ta-C слоевете с помощта на атомно силова микроскопия в проводящ режим (C-AFM)

Топографията и разпределението на повърхностния заряд бяха изследвани с помощта на атомно-силовата микроскопска техника Veeco Inova със сканираща сондираща микроскопска система (Bruker corp.) в проводящ режим на работа, снабден с проводящи Si кантилеври покрити с тънък слой легиран диамант (Bruker AFM probes, DDESP-FM-10). Върховете на тези кантилеври притежават номинален радиус на върха от $\sim 100 \text{ nm}$, резонансна честота от $\sim 60 - 100 \text{ kHz}$ и силова константа $\sim 1 - 5 \text{ Nm}^{-1}$ [60].

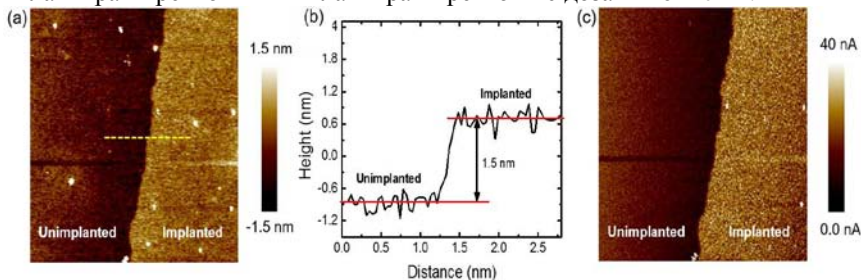
С помощта на САФМ е изследвано разпределението на повърхностния електричен заряд на избран участък от ta-C слоя и са получени зависимостите на волт амперните характеристики, в контактен режим чрез прилагане на потенциал към долния Pt електрод при заземен връх на кантилевъра, схематично демонстрирано на Фиг. 28.



Фиг. 28. Схематично изображение на CAFM в контактен режим използван при измервания на резистивното превключване на ta-C слоеве отложени върху долни Pt електроди. Върхчето на кантилевера е покрито с тънък проводящ слой от легиран диамант, играещ ролята на горен контактен електрод, затварящ електрическата измервателна верига

Върхчето на кантилевера на атомно-силовия микроскоп в проводящ режим (CAFM), в измерванията на резистивното превключване, играе ролята на горен електрод осъществяващ директен контакт с ta-C слоевете, докато подлежащият под ta-C слоя Pt слой участва като долен контактен електрод, електрически свързан към CAFM системата.

Топографските изображения на образците, получени в традиционния (AFM) режим, демонстрират незначителни изменения в повърхностната грапавост. На фиг. 29 са показани изображения на област от 20 nm слой включващ неимплантирани региони и имплантирани региони с доза $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$.

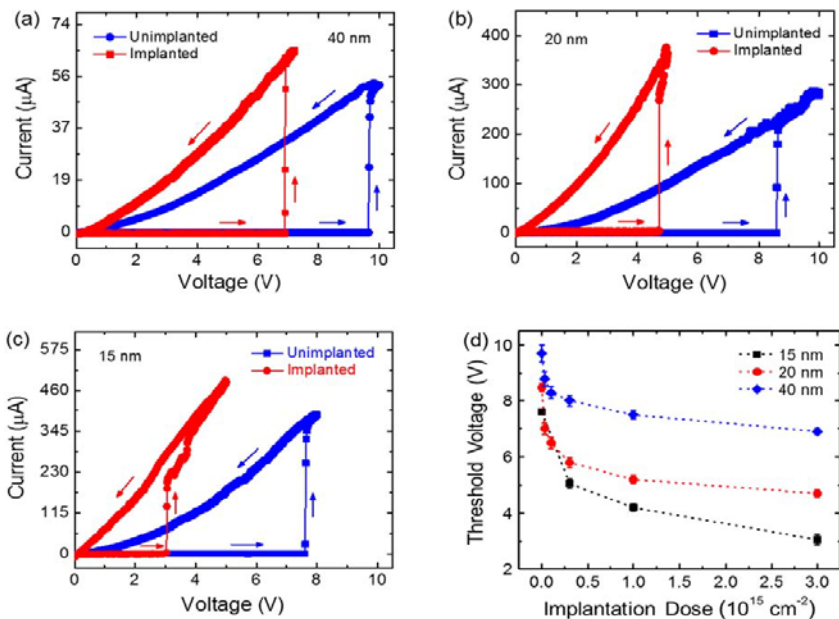


Фиг. 29. AFM (a) изображение на топография и (b) височинен повърхностен профил на границата на неимплантираните и имплантираните области от 20 nm ta-C слой с доза от $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. (c) CAFM изображение на разпределението на повърхностния електричен заряд на същата област. И двете AFM сканиращи изображения заснемат регион с площ от $8 \times 10 \mu\text{m}^2$.

Наблюдават се забележими промени в цялостната височина (целия обем) от областите на образеца подложени на имплантация в сравнение с

неимплантираните. Отчетливо се виждат значително по-високите стойности на повърхностния електричен заряд на имплантираните повърхности в сравнение с неимплантираните повърхности от ta-C слоя.

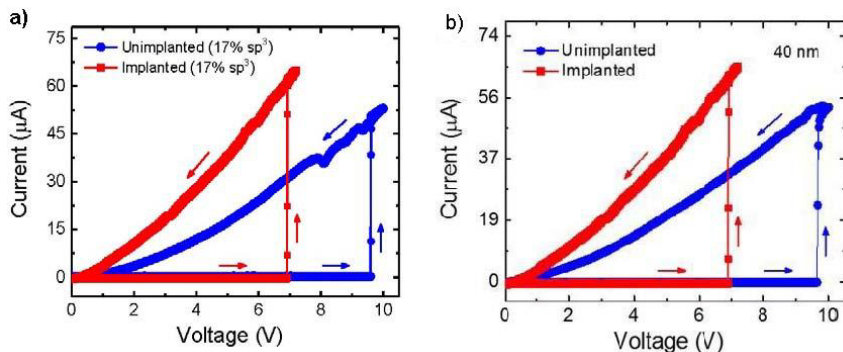
За да се оцени ролята на N_2 имплантацията върху свойствата на резистивното превключване, беше използвана техника на атомно-силовата микроскопия в режим на електрична проводимост. Волт-амперните характеристики бяха получени чрез плавно покачване на стойностите на приложеното напрежение и измерване на резултиращия ток от върха на SAFM, статично. На фиг. 30 a, b, c са изобразени волт-амперните характеристики съответно за 40, 20, 15 nm ta-C слоеве както за неимплантираните така и за имплантираните с доза $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Всички зависимости показват монополярни свойства на резистивното превключване. Състоянието на високо съпротивление се съхранява докато не бъде достигнато праговото напрежение на превключване (V_{th}), след което се наблюдава внезапно превключване към състояние с ниско съпротивление, поведение типично за sp^3 обогатените аморфни въглеродни слоеве [5, 40, 61-63].



Фиг. 30. Графики на волт амперните характеристики, измерени чрез CAFM. Синята линия отговаря за неимплантирания слой, докато червената отразява зависимостта на N_2 имплантирания ta-C слой с дебелини от (a) 40 nm, (b) 20 nm, (c) 15 nm, имплантирани с доза от $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$; (d) графична зависимост на праговото напрежение на превключване от величината на имплантационната доза за дадените дебелини на въглеродни образци.

Обобщените резултати от влиянието на ефекта на дозата от N_2 имплантация върху праговото напрежение на превключване за всички дебелини на ta-C

образците са изложени в диаграмата на фиг. 30 d. Ясно се вижда от фиг. 30, благоприятното влияние на азотната имплантация в улесняването на механизма на превключване в ta-C слоевете от високорезистивно (HRS) в нискорезистивно (LRS) състояние, чрез намаляне на праговото напрежение на превключване V_{th} . Тези промени се приписват върху влиянието на размера и разпределението на sp^2 клъстерите, като резултат от имплантацията.

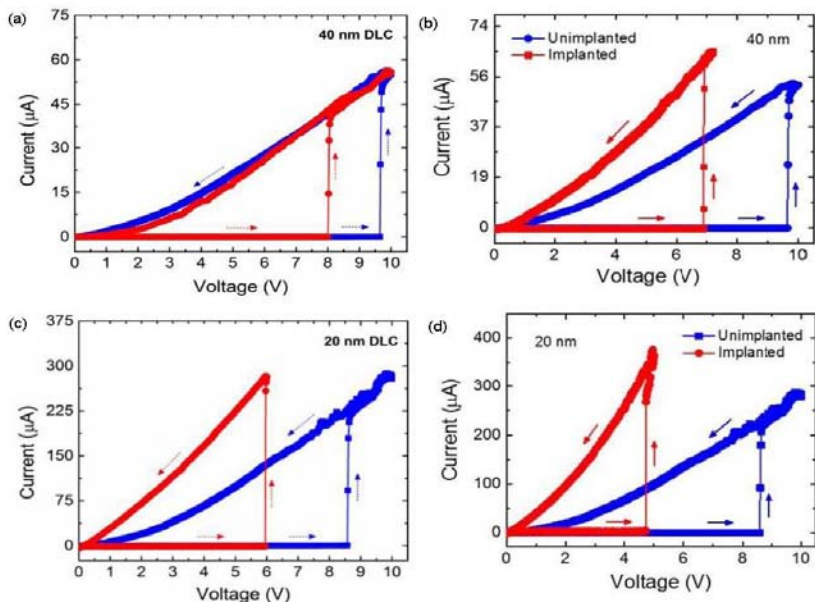


Фиг. 31. Волт-амперни характеристики на неимплантирани (синята крива) и имплантирани (червената крива) 40 nm ta-C образци третирани с доза от $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. ta-C слоевете с начално съдържание на sp^3 състоянията от $\sim 17\%$ (a) не изменят своето sp^3 съдържание след имплантацията, но показва аналогично поведение на волт амперните графици в сравнение със стандартен $\sim 65\%$ съдържание на sp^3 връзките (b).

За да се потвърди положителното влияние от действието на йонната имплантация върху улесняването на ефекта на резистивно превключване в аморфните въглеродни слоеве, посредством формиране на разпределение на sp^2 клъстерите, зависещо от разпределението на радиационните дефекти, беше проведено изследване на волт-амперните характеристики на ta-C образец с ниско съдържание ($\sim 17\%$) на sp^3 хибридизирани въглеродни атоми, депозиращи с помощта на метода на FCVA. На фиг. 31 е показано сравнение на волт амперните-характеристики на неимплантиран и имплантиран с доза $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ta-C слоеве с дебелина от 40 nm със съдържание на $sp^3 \sim 17\%$ (фиг. 31 a) и с аналогично поведение на волт амперните характеристики на 40 nm ta-C слоеве със $sp^3 \sim 65\%$ имплантирани при същите дози (фиг. 31 b). Този експеримент се явява косвено потвърждение явно демонстриращо структурното положително влияние от ефекта на йонната имплантация върху електричните характеристики на ta-C слоевете.

Според резултатите от електрическите измервания, характерът на резистивното превключване, а именно праговото напрежение на превключване V_{th} , в ta-C филмите може да бъде контролирано и настройвано чрез вариране в значенията на имплантационната азотна доза.

На фиг. 32 е демонстрирано сравнителното влияние на имплантационните дози от 3×10^{14} и $3 \times 10^{15} \text{ ions/cm}^2$ върху волт-амперните характеристики на ta-C образците с дебелини от 40 nm (фиг. 32 a, b) и 20 nm (фиг. 32 c, d).



Фиг. 32. Волт-амперни характеристики на неимплантирани (синята) и имплантирани (червената крива) ta-C слоеве с дебелина от 40 nm с дози от 3×10^{14} (a), $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (b) и 20 nm с дози от 3×10^{14} (c), $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ (d).

Ясно се вижда на волт-амперните зависимости следимплантационното влияние на дозата върху праговото напрежение на превключване V_{th} за 40 и 20 nm слоеве.

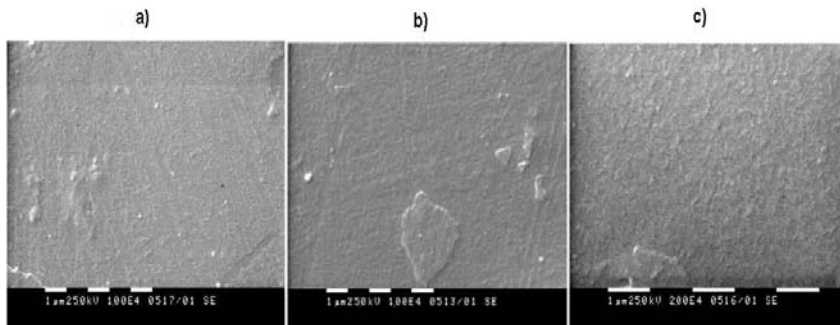
Друг забележим следимплантационен ефект се наблюдава в промяната на наклона в поведението на волт-амперните характеристики, след осъществяването на електрическия пробив (фиг. 32). Изменението в наклоните на графиките след провеждане на имплантационните процеси свидетелства за наличие на промени в електрическото съпротивление на ta-C слоевете. Измененията в стойностите на електрическите съпротивления в ta-C образците, са следствие от възникнали фазово структурни промени предизвикани от имплантационните и следимплантационните радиационни процеси.

3.5. Топографски изследвания на фазовия състав на немплантираните и азот имплантираните ta-C слоеве с помощта на сканираща електронна микроскопия (SEM)

Химичният състав както и фазовото състояние на въглеродните елементи в повърхностната структура на експерименталните ta-C слоеве бяха изследвани с помощта на методите на сканиращата електронна микроскопия (SEM). SEM експериментите бяха извършени чрез сканиращ трансмисионен електронен микроскоп с висока резолюционна способност JEOL JEM 2100 със стойности на ускоряващо напрежение на електронния сноп от 25 kV, в режим на сканиране на изображението от вторични електрони [64, 65].

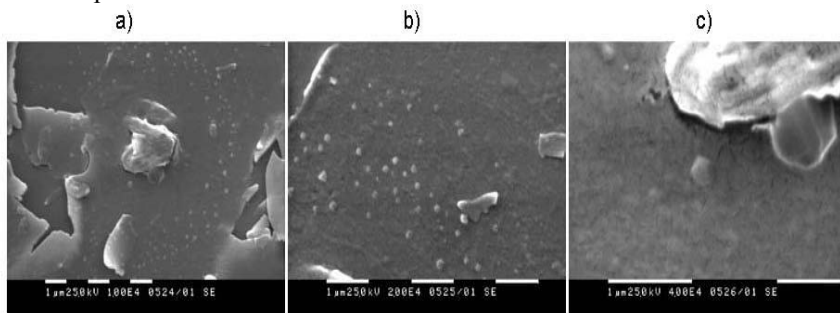
На фиг. 33 са дадени повърхностни SEM изображения на 40 nm неимплантирани (референтни) области от ta-C слоя. Фиг. 33 a, b представят области от референтни повърхности на въглеродния ta-C слой с увеличение от 10 000 пъти, докато на фиг. 33 c, e демонстрирана част от същата въглеродна повърхност с увеличение 20 000 пъти.

От показаните на фиг. 33 SEM изображения на повърхностната топография на неимплантираните ta-C слоеве, се забелязва монотонно разпределената по повърхността грапавост на въглеродния филм.



Фиг. 33. Изображения на повърхностна топография на неимплантирани 40 nm ta-C слоеве получени при SEM измервания при 25 kV ускоряващо напрежение на електронния сноп, в режим на вторични електрони. Сканираните изображения на повърхностни региони са с увеличение от $\times 10\,000$ (a, b) и $\times 20\,000$ (c).

На фиг. 34 са показани SEM изображения на повърхности на азот имплантирани въглеродни ta-C образци с доза $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ и дебелина от 40 nm. На фиг. 34 a, из многото повреждания на въглеродния слой попаднали на изображението, изпъква област от аморфния слой с ненарушена повърхностна структура върху която ясно се наблюдава радиално разпределени микроклъстери.



Фиг. 34. Топографски SEM изображения на повърхността на имплантиран 40 nm ta-C слой с доза от $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. Ускоряващото напрежение се равнява на 25 kV, постигнатото увеличение на сканираните региони е съответно $\times 10\,000$ (a), $\times 20\,000$ (b) и $\times 40\,000$ (c). Сканирането е извършено в режим на вторични електрони.

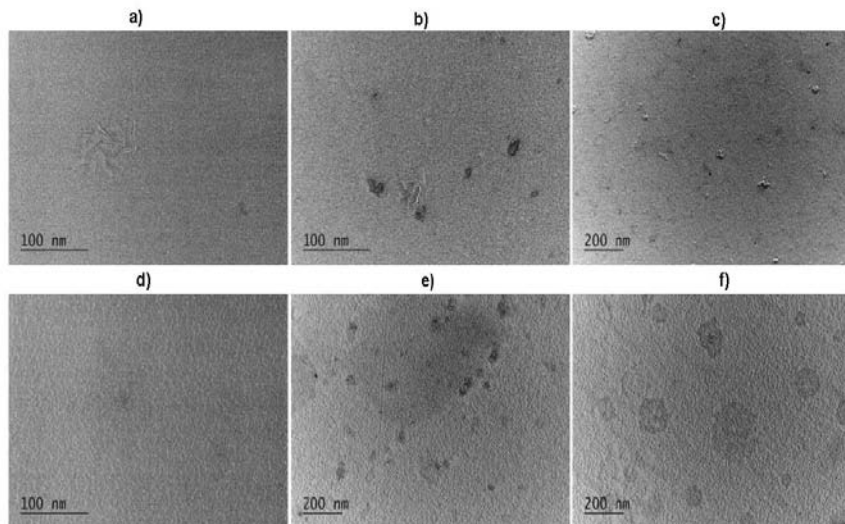
По-детайлното преглеждане на образуваните клъстерни структури изтъква правилни кристални форми на тези микрообразувания при увеличаване на размерите на клъстера. Триъгълна форма на клъстера може да се наблюдава директно на фиг. 34 b, а със софтуерно увеличение на изображението се виждат заформени правилни равнини на микроклъстерите.

На SEM изображението с увеличение от $\times 40\,000$ пъти (фиг. 34 c) много отчетливо и ясно се вижда правилната петостенна кристална форма на клъстера, разположен в центъра на снимката, наподобяваща ароматичната структурата на графита.

Наличието на тези клъстерни образувания и проявените правилни кристални форми, след надвишаване на определен критичен размер на клъстера, са следствие от провеждане на процеса на йонната имплантация.

3.6. Изследване на морфологичния и фазовоструктурен строеж на неимплантираните и азот имплантираните ta-C слоеве с помощта на трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ)

Морфологичните особености и фазовият строеж на неимплантираните и N_2 имплантираните ta-C образци с дебелини от 40 nm бяха изследвани с помощта на техниката на трансмисионната електронна микроскопия с високо разрешение JEOL JEM 2100 [64, 65] при 200 keV енергия на електронния сноп и разстояние между обективната и проективната леща от 25 cm, в светлополеви режим на работа на електронния микроскоп.

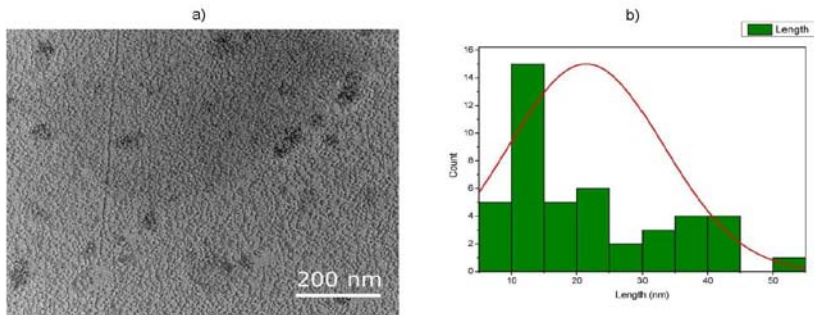


Фиг. 35. Морфологични ТЕМ изображения на неимплантирани (a, b, c) и N_2 имплантирани с доза от $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (d, e, f) въглеродни ta-C слоеве с дебелина от 40 nm и при енергия на ускорения електронен поток от 200 keV.

Изображенията са получени в режим на светлополева микроскопия, ВТЕМ.

Изследвана е морфологичната структура на неимплантирани и азот имплантирани с доза $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ въглеродни ta-C образци, фиг. 35. След

провеждането на имплантационните процеси (фиг. 35 d, e, f) се забелязва влиянието на дозата в леката промяна на “грубостта” (грапавостта) в морфологичната структура на ta-C материала. Въздействията на имплантационната доза се виждат по тъмните петна обозначаващи различен фазов строеж според методите на TEM интерпретацията. Образованите неправилни морфологични форми на дадените тъмни петна на TEM изображенията и локалното им разпределение потвърждават следствието от имплантационния ефект, допринасящ към кълстеризирането на графитената фракция.



Фиг. 36. TEM морфологично изображение на имплантиран с доза от $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ азотни йони, въглероден ta-C филм с дебелина от 40 nm (a). Енергията на ускорения електронен сноп беше зададена в пределите на 200 keV. Показана е хистограма на разпределението по размер (b), на образуваните от йонната имплантация тъмни графитени петна наблюдавани на фиг 36 (a).

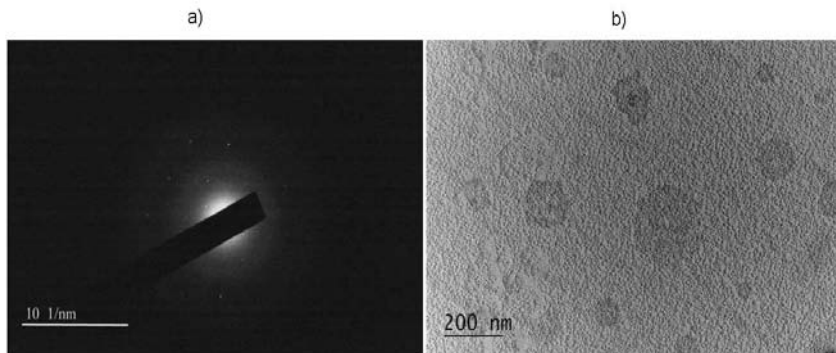
Сравнителният статистически анализ на разпределението по размер на тъмните петна образувани след провеждане на имплантационните експерименти, разкрива съществуването на различни по големина графитени кълстери, като с най-голямо разпространение се открояват графитени конгломерати с геометрични размери в диапазона от 10 – 15 nm (фиг. 36 b).

3.7. Изследване на вътрешно кристалния строеж на йонно индуцираната фазова модификация на въглеродна структура с помощта на метода на електронната дифракция от избрана област (SAED) в ta-C слоевете.

Беше проведен анализ на кристалния строеж на образуваните, в процеса на имплантация, модифицирани въглеродни фазови формации с помощта на метода на електронната дифракция от избрана област (Selected Area Electron Diffraction - SAED) явяващо се допълнително научно изследователско оборудване на основния TEM анализ. Измерванията бяха направени с апаратурата на сканиращия трансмисионен електронен микроскоп с високо разрешение JEOL JEM 2100 при стойности от 200 keV на ускоряваща енергия на електронния сноп и 25 cm разстояние между проекторната и обективната лещи [64, 65]. С помощта на SAED техниката бяха получени изображения на дифракцията на електронния сноп от вътрешната структура на тъмните фазови образувания, появили се след провеждане на азотното йонно внедряване. На

фиг. 37 е показана дифракционна картина (фиг. 37 а) на новоформираната фаза от азот имплантирания ta-C слой с доза от $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-1}$ (фиг. 37 b).

Рефлексите на дифракционната картина на новата въглеродна фаза отразяват монокристалната подредба на въглеродните атомни плоскости, в изследваните области.



Фиг. 37. SAED изображение на дифракционна картина (а) от избрана област на тъмните региони заснети на TEM изображението (b) интерпретирани, като новообразувана въглеродна фаза във вида на тъмни кълъстерни конгломерати

Прецизното измерване и изчисляване на съотношенията в разстоянията и ъглите между рефлексите в получената дифракционна картина (фиг. 37 а) и сравнявайки получените стойности с библиотечния архив от данни на SAED, потвърждава присъствието на наподобяващи монокристални графитени структури на въглеродните кълъстери.

Глава 4. Решение на проблема

Решение на проблема, изразено в оптимизирано и контролируемо модифициране на електричните параметри в ефекта на резистивното превключване в ta-C слоевете, отлично се постига чрез въвеждане на фазово-структурни изменения и химично въздействие на азотния елемент, предизвикани чрез метода на ниско-енергетичната йонна имплантация.

Йонното внедряване причинява увеличение на съдържанието на графитената фаза в ta-C структурата, чрез въвеждане на разнообразни радиационни дефекти. Резултатите от вибрационните спектроскопски методи (Раманова спектроскопия и FTIR), както и тези на XPS съгласувани с резултатите от оптичната спектроскопия, показват явен ръст на графитната фаза в ta-C слоевете с увеличаване на имплантационната доза.

Методът на йонната имплантация позволява да се получи равномерно разпределение на имплантирания азотен елемент водещ до образуване на цяла донорна примесна зона, която улеснява електронната полева емисия и допринася към общата проводимост с допълнителни примесни състояния. Химичното влияние на азотния елемент и неговото хомогенното разпределение се свързва с ефекта на постигнатите спадове в праговите напрежения на превключване в имплантираните ta-C филми, измерени с помоща на CAFM.

Промяната в наклона на волт-амперните зависимости на ефекта на превключване след провеждане на йонната имплантация се свързва с фазово-структурните изменения внесени от специфичното разпределение на радиационните дефекти в ta-C структурата. Косвено доказателство за структурното влияние на разпределението и ориентацията на sp^2 клъстерите върху електричните характеристики на ефекта на превключване, е демонстрирано чрез сравнителен експеримент на ta-C слоеве с различно съдържание на sp^3 състоянията (65% и 17%) проведен при аналогични условия и показващи аналогични волт амперни характеристики.

Чрез методите на електронната микроскопия е направено (SEM, TEM) допълнително потвърждение на радиационно предизвиканите фазово-структурни изменения в имплантираните ta-C слоеве. Беше проведен анализ на вътрешния строеж на йонно йндуцираната фаза чрез метода на електронната дифракция (SAED), разкриващ природата на кристалния им строеж.

Чрез финна настройка на началните условия на йонната имплантация (енергия, доза, вид на йона) може да се осъществи контрол на електричните характеристики на ефекта на резистивното превключване, чрез модификация в структурните и фазовите особености на ta-C материала.

Заклучение

1. Получен е положителен резултат от ефекта на азотната йонна имплантация върху превключващите, резистивното състояние, характеристики на аморфните тетраедрични диамантеноподобни тънки слоеве (ta-C). Достигнати са съществени спадове в стойностите на праговете напрежения V_{th} на резистивното превключване, с най-значителни изменения постигнати при максималните дози от $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. За 40 nm слоеве V_{th} намалява с $\sim 30\%$, за 20 nm спадът на V_{th} достига до $\sim 45\%$, а за 15 nm се постига $\sim 60\%$ спад в стойностите на превключващото прагово напрежение V_{th} .

2. Постигнат е очакваният резултат от ефекта на йонно-радиационно модифициране на приповърхностната структура в ta-C, който показва ръст в проводимостта на формираната проводяща фаза след приложение на индуциращ електричен импулс (ефект на резистивно превключване) в йонно имплантираните ta-C образци. Най-съществени резултати са постигнати за ta-C образците от 20 nm, където с доза от $3 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ се постига до 2.4 пъти, а за доза от $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ до 3,5 - 4 пъти по-висока проводимост на образувалите се sp^2 структури в сравнение с неимплантираните образци. Ръст на проводимостта до 4 пъти е достигнат и в 15 nm ta-C слоеве имплантирани с доза от $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$.

3. Резултатите получени след XPS измерванията и вибрационните спектрални анализи показват увеличение на графитната sp^2 фаза след провеждане на йонното внедряване, докато ръстът на съотношението I_D/I_G , получен след деконволюция на рамановите спектри, демонстрира тенденция към нанокристално структуриране с увеличение в размерите на графитните клъстери с нарастване на имплантационната доза. Най-ярко изразен структурен ефект се наблюдава в ta-C слоевете с дебелини от 15 nm, където с доза от $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ се постига нарастване на клъстерния размер до стойности $\sim 1.1 \text{ nm}$.

4. Чрез методите за фазово-структурен анализ на електронната микроскопия (SEM, TEM, SAED) са получени резултати потвърждаващи наличието на фазово-структурно модифициращо въздействие на йонната имплантация, водещо до ръст на електричната проводимост в електрически индуцираните влакнести въглеродни структури. Чрез метода на електронната дифракция (SAED) е показан строежът на йонно индуцираната фаза с аналогичен строеж на този на графитени клъстери със средно подреждане.

5. Косвено потвърждение за положителния структурно-модифициращ ефект на йонната азотна имплантация върху праговото напрежение на превключване и проводящата способност на новата въглеродна фаза, е постигнато на базата на проведения експеримент, с азот имплантиран ta-C образец с доза от $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ и начално sp^3 съдържание $\sim 17\%$, който показва аналогично поведение на волт амперните характеристики с ta-C слоеве съставени от $65\% \text{ sp}^3$.

6. Според модела на *Poole-Frenkel*, предлагащ реализация на доминиращата проводимост чрез изолирани примесни центрове в аморфните въглеродни материали при ниски приложени електрични полета, е направена относителна оценка от влиянието на азотното легиране. В резултат от равномерното разпределение на азотната примес се създават локални примесни центрове или цяла примесна зона, участващи в механизма на проводимост, образуването на които намалява стойностите на праговото напрежение на превключване V_{th} , аналогично с ефекта на електронна полева емисия.

7. С нарастващото въздействие на електричното поле се реализират допълнителни механизми на проводимост водещи до локално разпределение на градиента на температурата чрез електрически индуцираната Джаулева топлина, чието количество е достатъчно за формирането и структуризирането на подредени графитени клъстери в проводящи пътечки (влакна). Ефектът на следимплантационното структурно модифициране в ta-C слоевете при ефекта на резистивното превключване, може да се обясни чрез благоприятното структурно влияние на радиационните дефекти, улесняващи термостимулираното формиране на проводящи sp^2 клъстерни пътечки с по-висока проводимост в сравнение с неимплантираните образци. Променяйки параметрите, енергията (E), дозата (D) и масата (m) на имплантируемите елементи, влияещи на степента на радиационното въздействие, можем да внасяме предварително зададени и контролируеми структурни промени влияещи на степента на проводимост в проводящите структури и на електричните параметри на ефекта на резистивното превключване.

Литературни източници

1. J. Robertson, Classification of Diamond-like Carbons, C. Donnet and A. Erdemir (eds.), Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications. (2008)
2. Edited by S. R. AVI P. SILVA, Properties of amorphous carbon .-(EMIS datareviews series; no. 29) © 2003: The Institution of Electrical Engineers, p. 385.
3. F. Kreupl, Carbon Memory Assessment, <https://Arxiv.org/Abs/1408.4600>. (2014).
4. Y Chai et al, *IEDM 2010 Proc*, 9.3.1 (2010)
5. W.W. Koelmans, T. Bachmann, F. Zipoli, A.K. Ott, C. Dou, A.C. Ferrari, et al., Carbon-Based Resistive Memories, in: 2016 IEEE International Memory Workshop (IMW), IEEE, 2016: pp. 1–4. doi:10.1109/IMW.2016.7493569.
6. J. Robertson, Phys. Rev. B 53, 16302 (1996); Adv. Phys. 35, 317-374 (1986)
7. [John Robertson](#), Electronic structure of amorphous semiconductors, Pages 361-452 | Received 26 May 1983, Published online: 02 Jun 2006, <http://dx.doi.org/10.1080/00018738300101571>
8. A. Grill, Thin Solid Films 355±356 (1999) 189±193
9. J. Robertson, Diamond and Related Materials 6 (1997) 212-218.
10. J. Robertson, Thin Solid Films 296 (1997) 61-65
11. A.A. EVTUKH, Ukr. J. Phys. 2008. V. 53, N 10.
12. P. Stumm and D. A. Drabold, P. A. Fedders, J. Appl. Phys. 81 (3), 1 February 1997.
13. S. Waidmann, M. Knupfer, J. Fink, B. Kleinsorge, and J. Robertson, J. Appl. Phys. 89, 3783 (2001).
14. L. Pauling and P. Pauling, Chemistry (Freeman, San Francisco, 1975).
15. G. A. J. Amaratunga and S. R. P. Silva, Appl. Phys. Lett. 68, 2529 (1996).
16. S.R. Ovshinsky. Phys. Rev. Lett., 21 (20), 1450 (1968).
17. S.R. Ovshinsky. J. Non-Cryst. Sol., 2, 99 (1970).
18. H.-S. P. Wong, S. Kim, and J. Liang, S. Raoux and B. Rajendran, J. P. Reifenberg, M. Asheghi and K. E. Goodson, Phase Change Memory, Vol. 98, No. 12, December 2010, p. 2201-2227.
19. N. Yamada. Plenary lecture at 5th Int. Conference on Amorphous Nanostructured Chalcogenides (2011).
20. R. Waser, et al. Adv. Mater. 21 (2009), p. 2632–2663.
21. Новиков Н.В., Кочержинский Ю.А., Шульман Л.А., Оситинская Т.Д., Малоголовец В.Г., Лысенко А.В., Мальнев В.И., Невструев Г.Ф., Пугач Э.А., Богатырева Г.П., Вишневский А.С., Физические свойства алмаза, Издательство “Наукова думка”, 1987, 187стр.
22. Е. И. Жмуриков, И.А. Бубненко, В.В. Дрёмов, С.И. Самарин, А. С. Покровский, Д. В. Харьков, Графит в науке и ядерной технике, г.Новосибирск, 2013, стр. 193.
23. Gina Peschel, Carbon-Carbon bonds: Hybridization, 2011, стр. 6
24. Електронен ресурс: <http://him.1september.ru/article.php?ID=200701301>

25. J. Robertson, *Mat. Sci. Eng. R.* 37, 129-281 (2002).
26. J. Robertson, *Amorphous carbon*, *Advances in Physics*, 1986, Vol. 35, NO. 4, 317-374
27. N.F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Oxford University Press, Oxford, 1979.
28. J. Robertson, *Prog. Solid State Chem.* 21 (1991) 199.
29. P. J. Fallon, V. S. Veerasamy, C. A. Davis, J. Robertson, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne and J. Koskinen, *Phys. Rev. B* 48, 4777 (1993).
30. M. C. Polo, J. L. Andujar, J. Robertson and W. I. Milne, *Diam. Relat. Mater.* 9, 663 (2000).
31. Y. Lifshitz, G. D. Lempert, E. Grossman, I. Avigal, C. Uzan-Saguy, R. Kalish, J. Kulik, D. Marton and J. W. Rabalais, *Diam. Relat. Mater.* 4, 318 (1995).
32. J. Robertson, *Diam. Relat. Mater.* 3, 361 (1994).ac S
33. B. Meyerson, Ph.D. Thesis, The City University of New York, 1981.
34. J. Robertson, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 17, 659 (1999); doi: 10.1116/1.590613
35. A. Modinos, *Surf. Sci.* 42, 205 (1974).
36. M. W. Geis, J. C. Twichell, and T. M. Lyszczarz, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14, 2060 (1996)
37. W. S. Xu, T. Tzeng, and R. V. Latham, *J. Phys. D* 26, 1776 (1993).
38. Z. H. Huang, P. H. Cutler, N. M. Miskovsky, and T. E. Sullivan, *J. Vac. Sci. Technol. B* 13, 522 (1995).
39. A. Sebastian, A. Pauza, C. Rossel, R.M. Shelby, Resistance switching at the nanometre scale in amorphous carbon, *New J. Phys.* 13 (2011), 013020. doi:10.1088/1367-2630/13/1/013020
40. D. Fu, D. Xie, T. Feng, C. Zhang, J. Niu, H. Qian, et al., Unipolar Resistive Switching Properties of Diamondlike Carbon-Based RRAM Devices, *IEEE Electron Device Lett.* 32 (2011) 803–805. doi:10.1109/LED.2011.2132750.
41. Y. He et. al, *IEEE Trans Electron Dev*, 57, 3434 (2010).
42. J.Y. Huang, S. Chen, Z.F. Ren, G. Chen, M.S. Dresselhaus, Real-Time Observation of Tubule Formation from Amorphous Carbon Nanowires under High-Bias Joule Heating, *Nano Letters* 6(8), p.1699 (2006).
43. C. Ronning, U. Griesmeier, M. Gross, H.C. Hofsgss, R.G. Downing, G.P. Lamaze, *Diamond and Related Materials* 4 (1995) 666G672
44. Ielmini D and Zhang Y 2007 Analytical model for subthreshold conduction and threshold switching in chalcogenide-based memory devices *J. Appl. Phys.* **102** 054517
45. Ф.Ф. Комаров, Йонная и фотонная обработка материалов, Минск, Белгоуниверситет, 1998 – 209 стр.:ил.
46. Х. Риссел, И. Руге. Йонная имплантация: Пер. с нем. В.В. Климова, В.Н. Пальянова./Под ред. М.И. Гусевой. – М.:Наука.Главная редакция физико-математической литературы, 1983.
47. D Fu et al *IEEE Electron Dev Lett*, 32, 803 (2011)
48. D.R. McKenzie et al./*Diamond and Related Materials* 10 (2001) 230233

49. E.G Gerstner, D.R. McKenzie / *Diamond and Related Materials* 7 (1998) 1172–1177
50. V. S. Veerasamy, J. Yuan, G. Amaratunga, W. I. Milne, K. W. R. Gilkes, M. Weiler, and L. M. Brown, *Phys. Rev. B* **48**, 17 954 ~1994
51. Ying-Chieh Chen, Xiao-Yan Zhong, Bernd Kabius, Jon M. Hiller, Nyan-Hwa Tai, I.-Nan Lin, *Diamond & Related Materials* **20** (2011) 238–241
52. W.Y. Luk et al. / *Diamond and Related Materials* **13** (2004) 1427–1432
53. A. C. Ferrari and J. Robertson, Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon, *PHYSICAL REVIEW B*, VOLUME 64, 075414, DOI: 10.1103/PhysRevB.64.075414
54. Jakob Filik, *Raman Spectroscopy: a simple, non destructive way to characterise diamond and diamond like materials*, Vol. 17, No. 5, (2005)
55. S. Rodil, W.I. Milne, J. Robertson and L Brown, Maximized sp³ bonding in carbon nitride phases, *Appl. Phys. Lett.*, 77 (2000), 1458 <http://dx.doi.org/10.1063/1.1308273>
56. A.C. Ferrari, S.E. Rodil, J. Robertson, Interpretation of infrared and Raman spectra of amorphous carbon nitrides, *Phys. Rev. B* 67 (2003), 155306. doi:10.1103/PhysRevB.67.155306
57. L.G. Cancado, A. Jorio, E.H. Martins Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, A.C. Ferrari, Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies, *Nano Lett.* 11 (2011), 3190–3196. doi: 10.1021/nl201432g.
58. F. Abeles, M. Theye. *Surface Science* **5**, 325 (1966).
59. W. Press, S. Teukolsky, W. Vetterling, *Numeric recipes in C. Cambridge*: Cambridge University Press, 1992. p. 408.
60. Bruker AFM Probes, [Httpwww.Brukerafmprobes.com--Ddesp-.Aspx](http://www.Brukerafmprobes.com--Ddesp-.Aspx). (n.d.). <http://www.brukerafmprobes.com/p-3249-ddesp-10.aspx> (accessed February 28, 2017).
61. F. Kreupl, R. Bruchhaus, P. Majewski, J.B. Philipp, R. Symanczyk, T. Happ, et al., Carbonbased resistive memory, in: 2008 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM), IEEE, 2008: pp. 1–4. doi:10.1109/IEDM.2008.4796740.
62. J. Xu, D. Xie, T. Feng, C. Zhang, X. Zhang, P. Peng, et al., Scaling-down characteristics of nanoscale diamond-like carbon based resistive switching memories, *Carbon*. 75 (2014) 255–261. doi:10.1016/j.carbon.2014.03.061.
63. J. Xu, D. Xie, C. Zhang, X. Zhang, P. Peng, Di Fu, et al., Pulse widths dependence of programming and erasing behaviors for diamond like carbon based resistive switching memories, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 172101. doi:10.1063/1.4898345.
64. David B. Williams, C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science*, # Springer Science & Business Media, LLC 1996, 2009
65. Электронен ресурс: <https://www.jeolusa.com/PRODUCTS/Scanning-Electron-Microscopes-SEM>
66. L Jun-Lie et al, *Acta Phys Sin*, 54, 1451 (2005)

Публикации по темата

1. **M.Sandulov**, M.Berova and T.Tsvetkova: “Ion implantation induced modification of ta-C films”, J. Phys.: Conf. Ser., 558(2014)012044.
2. **M.Sandulov**, M.Berova, T.Tsvetkova and J.Zuk: “Ion beam induced darkening in tetrahedral amorphous carbon thin films”, Acta Physica Polonica A, **IF: 0.61**, 128(2015)953.
3. **M.Sandulov**, M.Berova, T.Tsvetkova and D.Wright: “Ion implantation uses for nanoscale RAM memories in diamond-like carbon”, University of Plovdiv, Sci. Studies, Vol.39, FASC.4, 2015, p.97.
4. M.Berova, **M.Sandulov**, T.Tsvetkova, D.Karashanova, R.Boettger and L.Bischoff: “Structural modification of Ga⁺ and N⁺ ion implanted ta-C films”, J. Phys.: Conf. Ser., 700(2016)012035.
5. M.Berova, **M.Sandulov**, T.Tsvetkova, I.Avramova, R.Boettger and L.Bischoff: “X-Ray Photoelectron Study of Ion Implanted Tetrahedral Carbon”, Przegląd Elektrotechniczny, vol. 92, n. 8, 2016, pp. 59-61, doi:10.15199/48.2016.08.16.
6. M.Berova, **M.Sandulov**, T.Tsvetkova, L.Bischoff, R.Boettger and M.Abrashev: “Vibrational spectroscopy of Ga⁺ ion implanted ta-C films”, J. Phys.: Conf. Ser., 682(2016)012020.
7. M.Berova, **M.Sandulov**, T.Tsvetkova, S. Kitova, L.Bischoff, R.Boettger and J.Zuk: “Ion beam induced surface modification of ta-C thin films”, Acta Physica Polonica A, **IF: 0.61**, 132(2017)299.
8. V.K.Nagareddy, **M.Sandulov**, T.Tsvetkova, A.Ott, A.C.Ferrari, M.F Craciun and C.D.Wright: “The effect of nitrogen implantation on the resistive switching properties of diamond-like carbon films for non-volatile memory applications”, *Diamond and Related Materials*, **IF: 2.56**, 2017, in press.