

УДК 538.975

**ВЛИЯНИЕ ИОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ
НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ
В ПЛЁНКАХ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**© 2014 г. *М.Н. Коряжкина, О.Н. Горшков, Д.А. Павлов, И.Н. Антонов,
А.П. Касаткин, Н.В. Малехонова, М.Е. Шенина*

Нижегородский госуниверситет им. Н.И. Лобачевского

mahavenok@mail.ru

Поступила в редакцию 24.09.2013

Методом просвечивающей электронной микроскопии исследованы плёнки стабилизированного диоксида циркония, облучённые многозарядными ионами Au со средней энергией 160 кэВ и дозой $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и отожжённые при температуре 800°C. Показано, что в этих плёнках формируются наноразмерные металлические частицы. Проведена оценка коэффициента распыления плёнок.

Ключевые слова: метод магнетронного распыления, стабилизированный диоксид циркония, ионная имплантация, просвечивающая электронная микроскопия, наноразмерные металлические частицы, коэффициент распыления.

Введение

Изучение свойств диэлектрических матриц, содержащих наноразмерные металлические частицы (np-M) (np – англ.: nanoparticles), представляет значительный интерес в связи с созданием на их основе устройств и приборов интегральной оптики и наноэлектроники, газовых сенсоров, топливных ячеек [1–3]. Одним из эффективных методов формирования наноструктурированных материалов и целенаправленной модификации свойств наноразмерных металлических частиц является метод ионной имплантации, позволяющий с высокой точностью управлять концентрацией вводимой примеси [1].

Наноструктурированный стабилизированный диоксид циркония (СДЦ) [4] относится к перспективным диэлектрическим матрицам, позволяющим создавать на их основе многофункциональные оптические и электронные устройства. Одной из специфических особенностей этого материала является высокая подвижность ионов кислорода по сравнению с таковой в большинстве других оксидов. Это свойство связано с высокой концентрацией кислородных вакансий в кислородной подрешетке такого класса материалов.

Впервые о формировании np-M в СДЦ было сообщено в работах [5, 6]. В этих работах проведён анализ оптических спектров пропускания объёмных монокристаллов СДЦ, облучённых ионами гелия. Результатом анализа было заключение о том, что выход ионов кислорода из

облучаемого слоя приводит к образованию в нём np-Zr непосредственно в процессе облучения без дополнительного термического отжига. Было также показано, что при облучении ионами водорода формирование np-Zr в СДЦ происходит более эффективно, чем в случае ионов гелия [7]. В работах [8, 9] показано, что np-Zr образуются также при облучении СДЦ ионами циркония. Имеются отдельные работы по формированию других np-M в СДЦ. В работах [10, 11] обсуждаются вопросы формирования np-Fe в СДЦ и изучаются магнитные свойства полученного наноструктурированного материала. Вывод о наличии нерастворённого Fe в этом материале получен из оптических данных в работе [12]. Авторы работ [13–15] исследовали влияние np-Ag, сформированных в СДЦ, на изменение оптических свойств материала, а также сам процесс формирования np-Ag. Одними из наиболее исследованных, как в других матрицах твёрдых тел (см., например, [16–18]), так и в СДЦ [19, 20], являются np-Au.

В процессе ионной имплантации внедрение ионов сопровождается дополнительными радиационно-стимулированными эффектами, в частности ионным распылением приповерхностного слоя материала [21]. Этот эффект может влиять не только на профиль распределения наночастиц, но и на сам процесс роста этих наночастиц во время имплантации. Особенно важно учитывать эффект распыления при анализе формирования наночастиц в тонких плёнках. В настоящей работе в качестве образцов исполь-

зовались плёнки СДЦ, в которых методом ионной имплантации были сформированы пр-Au. Эти образцы исследовались с помощью методов спектроскопической эллисометрии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Проведена оценка коэффициента распыления плёнок.

Экспериментальная часть

В настоящей работе формирование плёнок СДЦ (12 мол.% Y_2O_3) осуществлялось с помощью метода ВЧ-магнетронного распыления на установке MagSputt-3G-2 на подложках Si (100). Облучение образцов ионами Au проводилось на установке «Радуга-3» (ускоряющее напряжение 80 кВ; зарядность ионов: +1 – 14%, +2 – 75%, +3 – 11% (средняя зарядность +2.0); доза ионов $4 \cdot 10^{16}$ см⁻²). Постимплантационный отжиг образцов проводился при температуре 800°C на воздухе в течение 1 часа. Образцы исследовались с помощью методов спектроскопической эллисометрии на установке PhE-102 и ПЭМ на установке JEM-2100F.

Результаты и их обсуждение

На рисунках 1, 2 приведены характерные ПЭМ-изображения структур СДЦ/Si после облучения ионами Au и отжига.

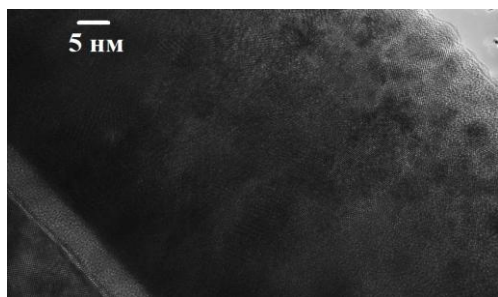


Рис. 1. Изображение поперечного сечения структуры СДЦ/Si после облучения ионами Au

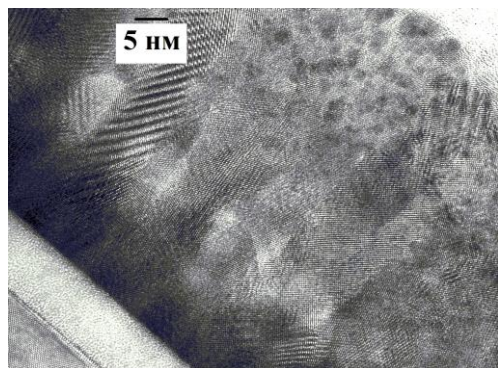


Рис. 2. Изображение поперечного сечения структуры СДЦ/Si после облучения ионами Au и отжига

Исследование образцов методом ПЭМ показало поликристалличность плёнок СДЦ и наличие в них пр-M (см. также работы [19, 20]). Зарегистрированные частицы имели преимущественно сферическую форму и значение среднего диаметра, равное 2.9 ± 0.7 нм до отжига и 3.6 ± 0.5 нм после отжига. После отжига пр-M имеют больший размер, что можно связать со значительным увеличением подвижности атомов Au и их агрегацией при отжиге. Вблизи поверхности наблюдались более крупные частицы, чем в объёме. На рис. 3 представлено изображение поперечного сечения структуры СДЦ/Si после облучения ионами Au и отжига, демонстрирующее наличие крупной частицы (с диаметром ~ 8 нм), частично выходящей за пределы поверхности плёнки. На рис. 4 приведена электронограмма, полученная от этой частицы. Рефлексы электронограммы соответствуют рефлексам от монокристаллического золота. Зафиксированные пр-Au находились в ориентации [314] по отношению к электронному пучку.

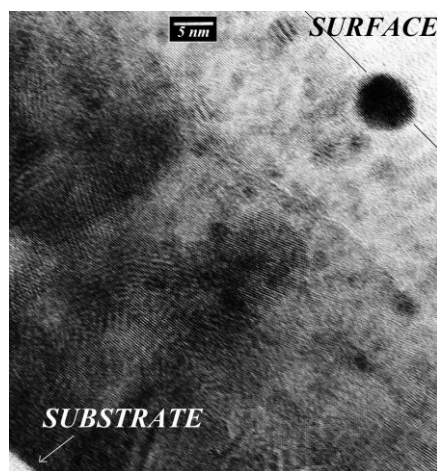


Рис. 3. Изображение поперечного сечения структуры СДЦ/Si после облучения ионами Au и отжига, демонстрирующее наличие крупной частицы, частично выходящей за пределы поверхности плёнки

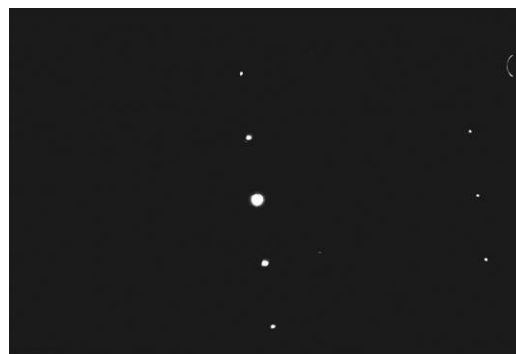


Рис. 4. Электронограмма от крупной частицы, частично выходящей за пределы поверхности плёнки

Экспериментальные результаты, показывающие преимущественное образование пр-Au вблизи поверхности плёнок, могут быть объяснены ионным распылением этих плёнок в процессе имплантации. Для подтверждения такого объяснения были получены следующие данные по распылению СДЦ при выбранном режиме облучения ионами Au. Экспериментально полученные значения толщины плёнки до облучения (с помощью метода спектроскопической эллипсометрии) и после облучения (при анализе ПЭМ-изображений) составили $d_0 = 82 \pm 5$ нм и $d_i = 63.6 \pm 2.4$ нм соответственно. Эти данные свидетельствуют о том, что толщина распылённого слоя $\Delta d = d_0 - d_i = 18.4 \pm 5.5$ нм. В соответствии с расчётом программы SRIM 2008 (плотность мишени принималась равной 6.0 г/см^3) максимум распределения концентрации имплантированных ионов Au достигается на глубине 28.8 нм, а его спад к поверхности в два раза – на глубине 16.9 нм (рис. 5, кривая 1). Таким образом, толщина распылённого слоя превышает последнюю величину. Это означает, что слой плёнки, в котором происходит преимущественное образование пр-Au, после распыления действительно оказался на поверхности.

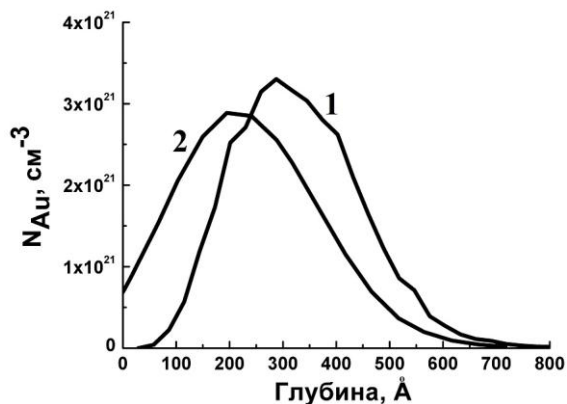


Рис. 5. Распределения объёмной концентрации ионов Au без учёта (1) и с учётом (2) распыления

С использованием выражения, связывающего коэффициент распыления S , толщину распылённого слоя, концентрацию всех атомов мишени N_0 ($8.4 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2}$) и дозу ионов Φ :

$$S = \frac{\Delta d \cdot N_0}{\Phi}, \quad (1)$$

получено значение коэффициента распыления плёнок СДЦ при выбранном режиме облучения. Это значение составило 3.9 ± 1.2 ат./ион. Кривая 2 на рисунке 5 описывает распределение объёмной концентрации ионов Au с учётом распыления. Результаты, представленные на рис. 5,

показывают, что учёт распыления существенно меняет положение максимума распределения и объёмную концентрацию ионов Au на поверхности.

Экспериментально определённый коэффициент распыления позволяет, используя эмпирическое соотношение между коэффициентами распыления циркония и диоксида циркония [22] и теорию Зигмунда [21], вычислить значение коэффициента распыления для случаев облучения СДЦ ионами Au с другими энергиями.

Заключение

Методами спектроскопической эллипсометрии и ПЭМ показано, что в результате имплантации ионов Au в плёнках СДЦ на Si формируются пр-Au. При анализе ПЭМ-изображений определён диаметр пр-Au. Экспериментально определено значение коэффициента распыления плёнок СДЦ при облучении ионами Au со средней энергией 160 кэВ и дозой $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$. Это значение составило $S = 3.9 \pm 1.2$ атомов/ион. Это также позволяет вычислить значение коэффициента распыления для случаев облучения СДЦ ионами Au с другими энергиями.

Авторы выражают благодарность Ю.А. Дудину за проведение ионного облучения.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Список литературы

1. Mattei G., Mazzoldi P., Bernas H. // Topics Appl. Physics. 2010. V. 116. P. 287–316.
2. Meldrum A. et al. // Topics Appl. Physics. 2010. V. 116. P. 255–285
3. Zhu, S., Dua C., Fu Y. // Opt. Mat. 2009. Vol. 31. P. 1608–1613.
4. Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. М.: Наука, 2004. 369 с.
5. Горшков О.Н., Грачева Т.А., Касаткин А.П. и др. // Высококачественные вещества. 1995. № 2. С. 85–93.
6. Горшков О.Н., Грачева Т.А., Касаткин А.П. и др. // Поверхность. 1997. № 1. С. 15–19.
7. Осташев А.С., Горшков О.Н., Касаткин А.П. и др. // Известия РАН. Серия физическая. 2002. Т. 66. № 9. С. 1374–1376.
8. Горшков О.Н., Новиков В.А., Касаткин А.П. // Неорг. мат. 1999. Т. 35. № 5. С. 604–610.
9. Gorshkov O.N., Filatov D.O., Kasatkin A.P. et al. // International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering / Alexander I. Melker, Editor. Proceedings of SPIE. 1999. Vol. 3687. P. 258–263.
10. Honda S., Modine F.A., Meldrum A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 5. P. 711–713.

11. Sorge K.D., Thompson J.R., Schulthess T.C., et al. // IEEE Transactions on Magnetics. 2001. V. 37 Iss. 4. P. 2197–2199.
12. Nakajima H., Itoh K., Kaneko H., Tamaura Y. // J. Phys. Chem. Sol. 2007. V. 68. P. 1946–1950.
13. Saito Y., Imamura Y., Kitahara A. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2003. V. 206. P. 272–276.
14. Ho A., Mochiduki K., Saito Y. // Japanese Journal of Applied Physics. 2009. V. 48. P. 035508-1 – 035508-5.
15. Горшков О.Н., Шенина М.Е., Касаткин А.П., Коряжкина М.Н. // Вестник ННГУ. 2012. № 2. С. 39–43.
16. Arnold G.W. // J. Appl.Phys. 1975. V. 46. N. 10. P. 4466–4473.
17. Степанов А.Л., Marques C., Alves E. и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76, № 11. С. 79–87.
18. Ряснянский А.И. и др. // ФТТ. 2009. Т. 51, № 1. С. 52–56.
19. Горшков О.Н., Шенина М.Е., Касаткин А.П. и др. // Вестник ННГУ. 2010. № 3. С. 37–43.
20. Горшков О.Н., Павлов Д.А., Трушин В.Н. и др. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38 (4). С. 60–65.
21. Sigmund P. Theory of Sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets // Phys. Rev. 1969. V. 184. P. 383–416.
22. Kelly R., Lam N.Q. The sputtering of oxides. Part I: a survey of the experimental results // Radiation Effects. 1973. V. 19. P. 39–47.

IONIC SPUTTERING EFFECT ON AU NANOPARTICLE FORMATION BY ION IMPLANTATION IN YTTRIA-STABILIZED ZIRCONIA FILMS

*M.N. Koryazhkina, O.N. Gorshkov, D.A. Pavlov, I.N. Antonov,
A.P. Kasatkin, N.V. Malekhonova, M.E. Shenina*

Yttria-stabilized zirconia films implanted with multicharged Au ions at an average energy of 160 keV and the fluence of $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ and annealed at 800°C are investigated by transmission electron microscopy. Metal nanoparticles are shown to be formed in these films. The sputtering yield of films is estimated.

Keywords: magnetron sputtering method, stabilized zirconia, ion implantation, transmission electron microscopy, metal nanoparticles, sputtering yield.

References

1. Mattei G., Mazzoldi P., Bernas H. // Topics Appl. Physics. 2010. V. 116. P. 287–316.
2. Meldrum A. et al. // Topics Appl. Physics. 2010. V. 116. P. 255–285
3. Zhu, S., Dua C., Fu Y. // Opt. Mat. 2009. Vol. 31. P. 1608–1613.
4. Kuz'minov Ju.S., Lomonova E.E., Osiko V.V. Tugoplavkie materialy iz holodnogo tiglja. M.: Nauka, 2004. 369 s.
5. Gorshkov O.N., Gracheva T.A., Kasatkin A.P. i dr. // Vysokochistye veshhestva. 1995. № 2. С. 85–93.
6. Gorshkov O.N., Gracheva T.A., Kasatkin A.P. i dr. // Poverhnost'. 1997. № 1. S. 15–19.
7. Ostashev A.S., Gorshkov O.N., Kasatkin A.P. i dr. // Izvestija RAN. Serija fizicheskaja. 2002. T. 66. № 9. S. 1374–1376.
8. Gorshkov O.N., Novikov V.A., Kasatkin A.P. // Neorg. mat. 1999. T. 35. № 5. S. 604–610.
9. Gorshkov O.N., Filatov D.O., Kasatkin A.P. et al. // International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering / Alexander I. Melker, Editor. Proceedings of SPIE. 1999. Vol. 3687. P. 258–263.
10. Honda S., Modine F.A., Meldrum A. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 5. P. 711–713.
11. Sorge K.D., Thompson J.R., Schulthess T.C. et al. // IEEE Transactions on Magnetics. 2001. V. 37 Iss. 4. P. 2197–2199.
12. Nakajima H., Itoh K., Kaneko H., Tamaura Y. // J. Phys. Chem. Sol. 2007. V. 68. P. 1946–1950.
13. Saito Y., Imamura Y., Kitahara A. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. 2003. V. 206. P. 272–276.
14. Ho A., Mochiduki K., Saito Y. // Japanese Journal of Applied Physics. 2009. V. 48. P. 035508-1 – 035508-5.
15. Gorshkov O.N., Shenina M.E., Kasatkin A.P., Koryazhkina M.N. // Vestnik NNGU. 2012. № 2. S. 39–43.
16. Arnold G.W. // J. Appl.Phys. 1975. V. 46. N. 10. P. 4466–4473.
17. Stepanov A.L., Marques C., Alves E. i dr. // ZhTF. 2006. Т. 76, № 11. S. 79–87.
18. Rjasnjanskij A.I. i dr. // FTT. 2009. Т. 51, № 1. S. 52–56.
19. Gorshkov O.N., Shenina M.E., Kasatkin A.P. i dr. // Vestnik NNGU. 2010. № 3. S. 37–43.
20. Gorshkov O.N., Pavlov D.A., Trushin V.N. i dr. // Pis'ma v ZhTF. 2012. Т. 38 (4). S. 60–65.
21. Sigmund P. Theory of Sputtering. I. Sputtering yield of amorphous and polycrystalline targets // Phys. Rev. 1969. V. 184. P. 383–416.
22. Kelly R., Lam N.Q. The sputtering of oxides. Part I: a survey of the experimental results // Radiation Effects. 1973. V. 19. P. 39–47.