

05;06.1

Зависимость распределения имплантированных ионов серебра по глубине от температуры облучаемого стекла

© А.Л. Степанов

Институт физики 1, Технический Университет Аахена,
52056 Аахен, Германия
Казанский физико-технический институт РАН
E-mail: anstep@dionis.kfti.knc.ru

Поступило в Редакцию 10 мая 2001 г.

Исследуются особенности ионной имплантации натриево-кальциевого силикатного стекла ионами серебра в зависимости от температуры подложки в узком интервале 20–100°С. Проведено моделирование профилей распределения имплантированных ионов по глубине с учетом термостимулированного увеличения диффузионной подвижности примеси в объеме образца. Показано, что повышение температуры подложки на несколько десятков градусов приводит к диффузионному "размытию" профилей распределения внедренных примесных ионов и, как следствие, к понижению их локальной концентрации, что препятствует синтезу зародышей металлического серебра. Анализ результатов моделирования указывает на необходимость строгого контроля температуры подложки при имплантации диэлектриков для достижения необходимых условий синтеза металлических наночастиц и воспроизводимости параметров композиционных материалов металл/стекло.

Задача получения тонких композиционных слоев на основе неорганических стекол с синтезированными в них наночастицами металла является в настоящее время весьма актуальной с точки зрения их перспективности для практического применения. Одним из активно развиваемых в настоящее время методов является ионная имплантация (ИИ), позволяющая достигать высоких значений фактора заполнения внедренного в диэлектрик металла [1,2]. В зависимости от параметров ИИ, таких как энергия иона, доза, ионный ток и температура облучаемой мишени, можно варьировать условия синте-

за металлических наночастиц. Последний параметр — температура, как было показано недавно в ряде работ, например [3–5], оказывает существенное влияние на распределение внедряемых ионов металла в облучаемых стеклах и, как следствие, на окончательные свойства синтезируемого композиционного материала. Несмотря на широкий и несистематизированный набор значений температур (от 77 до 300 К) в этих работах, предположили, что одной из причин влияния температуры является термически стимулированное повышение диффузионной подвижности примеси в имплантированном материале. В целом данный вопрос к настоящему времени изучен слабо, и количество данных ограничено. Так, недавние экспериментальные исследования, проведенные для случая ИИ металлами, показали заметное различие в оптических свойствах композитов даже для узкого интервала температур от 20 до 50°C облучаемого натриево-кальциевого силикатного стекла (НКСС) [5,6]. Настоящее исследование ставит своей целью моделирование влияния температуры облучаемого НКСС в интервале от 20 до 100°C на распределение имплантированных ионов Ag^+ по глубине с учетом процессов термостимулированной диффузии примеси.

Моделирование проводилось для ИИ энергиями, обычно используемыми для ионного синтеза наночастиц [1], 30–150 keV и дозой $2 \cdot 10^{16}$ ion/cm². Поскольку настоящая задача рассматривается для случая внедрения ионов Ag^+ в НКСС до стадии образования металлических наночастиц, расчеты ограничиваются выбранной величиной дозы. При ее превышении накапливаемая концентрация примесных атомов Ag^0 в приповерхностной области образца преодолевает предел растворимости серебра в стекле, и образующиеся наночастицы становятся эффективными стоками вновь поступающих ионов Ag^+ , тормозя их распределение в глубь образца [1,5]. К тому же фазовый состав имплантируемого слоя, вследствие наличия металла, становится отличающимся от НКСС.

В целом процессы ИИ могут быть разделены по времени на этапы внедрения ускоренных ионов их диффузии, зарождения и роста наночастиц. В начальный момент ИИ, если пренебречь эффектами распыления поверхности, профиль распределения имплантированных ионов описывается статистической гауссовой функцией и может быть получен при расчетах методом Монте-Карло, например с помощью компьютерных программ TRIM (The Transport of Ions in Matter) или

SRIM (The Stopping and Range of Ions in Solids) [7]. Однако в таких расчетах не учитывается влияние дозы имплантации на распределение имплантируемой примеси в образце по глубине [8]. В данной работе для того чтобы выявить вклад диффузионной подвижности примесных ионов металла на перераспределение их концентрации на различных этапах ИИ, т.е. в зависимости от времени облучения или/и дозы ИИ, можно использовать уравнение диффузии для непрерывного источника [1]:

$$\frac{\partial N(x, t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 N(x, t)}{\partial x^2} + n(x, t), \quad (1)$$

где $N(x, t)$ — концентрация имплантируемых ионов; D — коэффициент диффузии примеси, $n(x, t)$ — количество примеси, вводимое при ИИ; x — расстояние от поверхности (глубина залегания) и t — продолжительность ИИ (время). Для упрощения моделирования примем D не зависящим от x в уравнении (1), а температуру НКСС — фиксированной. Предположим также, что в начальный момент ИИ $n(x, t)$ описывается гауссовым распределением [7]:

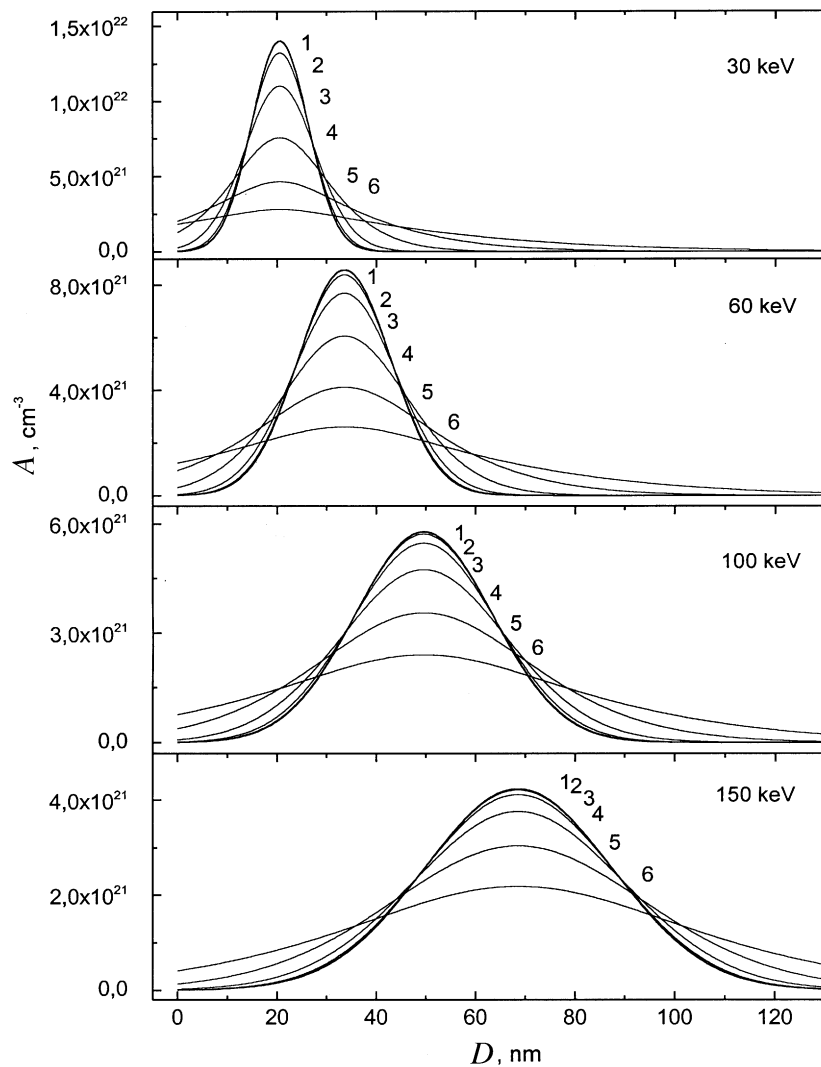
$$n(x, t) = \frac{\Phi}{\Delta R_p (2\pi)^{1/2}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{x - R_p}{\Delta R_p} \right)^2 \right], \quad (2)$$

где Φ — поток ионов (ионный ток) на единицу площади, R_p — величина среднего проекционного пробега имплантированных ионов в образце и ΔR_p — стандартное отклонение от R_p . Значения R_p и ΔR_p , соответствующие имплантации в НКСС ионов Ag^+ с энергиями 30, 60, 100 и 150 keV, были рассчитаны нами по стандартной TRIM методике с использованием программы SRIM-2000 [7]. Решение уравнения (1) для пошагового дозового введения примеси в подложку одновременно с учетом динамического изменения по времени профиля распределения вследствие диффузионной подвижности имплантируемых ионов приводит к определению результирующей функции распределения примесных ионов по глубине. Для моделирования профилей распределения ионов Ag^+ в НКСС воспользуемся математическим решением данного уравнения, рассмотренного ранее для случая имплантированных полупровод-

ников [9]:

$$\begin{aligned}
 N(x, t) = & \Phi \sqrt{\frac{2Dt + \Delta R_p^2}{2\pi D^2}} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{4Dt + 2\Delta R_p^2}\right) \\
 & - \Phi \sqrt{\frac{\Delta R_p^2}{2\pi D^2}} \exp\left(-\frac{\alpha^2}{2\Delta R_p^2}\right) \\
 & + \frac{\alpha\Phi}{2D} \left(\operatorname{erfc} \frac{\alpha}{\sqrt{4Dt + 2\Delta R_p^2}} - \operatorname{erfc} \frac{\alpha}{\Delta R_p \sqrt{2}} \right), \quad (3)
 \end{aligned}$$

где $\alpha = x - R_p$. Как следует из уравнения (3), зависящий от температуры коэффициент диффузии $D(t)$ определяет форму результирующего профиля распределения примеси и ее отклонение от первоначального гауссова распределения. Для оценки величины коэффициента диффузии ионов Ag^+ в НКСС (D_{Ag}) воспользуемся уравнением Аррениуса при $E_a = 0.69 \text{ eV}$ — энергии активации и $D_0 = 5.6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ — частотном факторе, определенным в работе [10]. Полученные величины D_{Ag} будем предполагать не зависящими от времени ИИ при фиксированной температуре стекла. На рисунке представлены результаты моделирования профилей распределения ионов Ag^+ по глубине в НКСС, соответствующих ИИ при различных энергиях, характеризующей ионным током $5.58 \cdot 10^{13} \text{ ion/cm}^2 \cdot \text{s}$ и длительностью облучения 360 s, что соответствует полной дозе $2 \cdot 10^{16} \text{ ion/cm}^2$. Как видно из рисунка, увеличение температуры НКСС с 20 до 100°C , а соответственно и рост значения D_{Ag} от $2.88 \cdot 10^{-17}$ до $2.66 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{s}$ приводят к заметному уширению изначально гауссова профиля распределения примеси и снижению концентрации в максимуме функции распределения даже без учета радиационно-стимулированной диффузии. Перераспределение серебра (диффузионный отток ионов) из имплантированного слоя происходит из-за возникновения градиента концентрации и вследствие увеличения коэффициента диффузии при повышенных температурах, что особенно критично для ИИ при низких энергиях. Таким образом, распределение имплантированных ионов Ag^+ в образце существенно зависит даже от малого изменения температуры имплантируемого НКСС и, следовательно, температура является одним из определяющих



Рассчитанные профили распределения по глубине (D) имплантированных ионов Ag^+ (атомная плотность) в НКСС для различных энергий без учета диффузии согласно SRIM-2000 (1) и с учетом термической диффузии серебра при температурах подложки: 20°C (2); 40°C (3); 60°C (4); 80°C (5); 100°C (6).

факторов, влияющим на процессы накопления серебра в локальных слоях при имплантации. При повышенных температурах стекла при облучении требуются более высокие дозы при прочих равных условиях, с тем чтобы достичь критической концентрации примеси, необходимой для зарождения наночастиц. Еще раз отметим, что интервал изменения температур, приводящий к столь существенным различиям в профилях распределения, лишь незначительно превышает комнатную температуру, что указывает на высокую чувствительность процессов ИИ серебра в силикатные стекла к температурным режимам. Очевидно также, что при достаточно высокой температуре, вследствие высокой диффузионной подвижности атомов Ag и их оттока из имплантируемого слоя, синтезировать металлические наночастицы в объеме стекла за разумное время ИИ будет совсем невозможно, как это экспериментально было показано ранее для НКСС, имплантированного ионами Ag^+ с энергией 60 keV при температуре подложки свыше $180^\circ C$ [4,5]. Следует также подчеркнуть, что для приведенных результатов моделирования предполагалось, что температура стеклянной подложки и локальная температура в имплантируемой области образца одинаковы. Однако на практике поверхность облучаемого стекла будет иметь более высокую температуру из-за радиационного индуцированного нагрева, который не учитывался в данной работе.

Таким образом, в настоящей работе на примере имплантации ионов Ag^+ в НКСС проведено моделирование профилей распределения примеси по глубине с учетом влияния температуры подложки, т.е. процессов термостимулированной диффузии. Показано, что даже небольшое (на несколько десятков градусов) превышение температуры над комнатной приводит к "размытию" профилей распределения, т.е. диффузии атомов серебра к поверхности и в глубь образца. Вследствие этого при имплантации ионов металла в стеклянную подложку, находящуюся при повышенных температурах, требуется увеличение дозы для достижения критической концентрации атомов металла в слое, необходимой для зарождения металлических наночастиц. Анализ полученных результатов указывает на необходимость строгого контроля и выбора температуры подложки именно для диэлектриков при ИИ, которые, разогреваемые ионным током, вследствие низкой теплопроводности не могут эффективно охлаждаться стандартными техническими средствами, что неминуемо влияет на результаты синтеза наночастиц и воспроизводимости характеристик композиционных материалов металл/стекло.

В заключение хотелось бы поблагодарить научный фонд имени Александра Гумбольдта (Германия) за финансовую поддержку работы А.Л. Степанова в Германии, а также РФФИ № 99-02-17767 и 00-15-96615.

Также выражаем признательность проф. П. Таунсенду из Университета Суссекса (Англия) за полезные советы при обсуждении результатов.

Список литературы

- [1] *Townsend P.D., Chandler P.J., Zhang L.* Optical effects of ion implantation. Cambridge: Cambridge University Press, 1994.
- [2] *Степанов А.Л., Хайбуллин И.Б., Таунсенд П., Холл Д., Бухараев А.А.* // Способ получения нелинейно-оптического материала. Патент РФ 2156490, 2000.
- [3] *Arnold G.W., Borders J.A.* // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. P. 1488–1496.
- [4] *Skelland N.D., Townsend P.D.* // Non-Cryst. Solids. 1995. V. 188. P. 243–253.
- [5] *Hole D.E., Stepanov A.L., Townsend P.D.* // Nucl. Instr. Meth. 1999. V. B166. P. 26–30.
- [6] *Степанов А.Л., Холл Д., Попков В.Н.* // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 13. С. 57–63.
- [7] *Ziegler J.F., Biersak J.P., Littmark U.* The Stopping and range of ions in solids. New York: Pergamon, 1996.
- [8] *Степанов А.Л., Жихарев В.А., Хайбуллин И.Б.* // ФТТ. 2001. Т. 43. № 4. С. 733–738.
- [9] *Namba S., Masuda K., Gamo K., Doi A., Ishinara S., Kimura I.* // Proc. of conf. on ion implantation in semiconductors. London, 1971. P. 231–236.
- [10] *Berger A.* // J. Non-Cryst. Solids. 1992. V. 151. P. 88–97.