

06

Формирование нанокристаллов Au₄Zr в стабилизированном диоксиде циркония в процессе имплантации ионов золота

© О.Н. Горшков, М.Е. Шенина, А.П. Касаткин, Д.А. Павлов,
И.Н. Антонов, А.И. Бобров, Д.О. Филатов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород
E-mail: epsilon@yandex.ru

Поступило в Редакцию 15 декабря 2014 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и спектроскопии оптического поглощения изучено формирование металлических нанокристаллов (НК) в процессе имплантации ионов Au в тонкие пленки стабилизированного диоксида циркония (СДЦ) и последующего термического отжига. Установлено, что при определенных условиях имплантации в матрице СДЦ, наряду с НК Au, формируются НК Au₄Zr. Определены условия формирования Au₄Zr в процессе имплантации и их распада при последующем отжиге.

Нанокompозитные материалы, в частности массивы металлических нанокристаллов (МНК), диспергированных в диэлектрических матрицах, в последние годы привлекают внимание как перспективные материалы для применения в медицине [1–3], нелинейной оптике [4], электронике [5], а также для создания элементов энергонезависимой памяти [6]. При изучении механизмов формирования МНК в оксидных матрицах методом ионной имплантации обычно используются ионы химически неактивных металлов, например Au. К настоящему времени наиболее детально изучены механизмы формирования и свойства нанокристаллов (НК) Au в таких матрицах, как SiO₂ и Al₂O₃ [7]. Также достаточно подробно изучены формирование и свойства НК Au–Ag в матрице SiO₂ [8].

Фианиты, в частности объемные монокристаллы стабилизированного диоксида циркония (СДЦ), являются перспективными материалами для создания оптоэлектронных устройств и топливных ячеек [9]. Кроме того, показана возможность использования тонких пленок СДЦ в

структурах металл–диэлектрик–металл (МДМ), проявляющих эффект резистивного переключения, перспективных для создания на их основе элементов резистивной энергонезависимой памяти [10]. К настоящему времени изучено формирование НК Zr [11,12], Au [13], Ag [14,15], Fe [16] и других [17] в матрице СДЦ.

В данной работе методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения и спектроскопии оптического поглощения изучены особенности формирования МНК в процессе имплантации ионов Au в монокристаллы СДЦ и тонкие пленки СДЦ/Si и последующего термического отжига. Впервые установлено, что наряду с НК Au в матрице СДЦ при определенных условиях формируются НК Au_4Zr . Выяснены условия имплантации и термического отжига, при которых в матрице СДЦ наблюдаются преимущественно НК Au.

В эксперименте по спектроскопии оптического поглощения использовались монокристаллические пластины СДЦ, содержащие 12 mol.% Y_2O_3 , которые были получены в Институте общей физики Российской академии наук [9]. Для проведения структурных исследований МНК формировались в тонких пленках СДЦ (толщиной ~ 80 nm), осажденных методом ВЧ-магнетронного распыления на подложки Si(100). Облучение образцов ионами Au с дозами $(0.5-4) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ проводилось на установке „Радуга-3“, работающей в импульсном режиме. Плотность ионного тока составляла $\approx 12 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, ускоряющее напряжение $\approx 80 \text{ kV}$, частота импульсов 30 Hz, длительность импульсов $\approx 200 \mu\text{s}$, средняя зарядность ионов Au — +2.0. Последовательная постимплантационная термическая обработка образцов проводилась в течение 1 h в интервале температур $T_a = 400-1000^\circ\text{C}$ с шагом 100°C в воздушной атмосфере с целью отжига радиационных дефектов в СДЦ и исследования эволюции параметров сформированных НК при термическом воздействии. Исследования спектров оптического поглощения выполнялись с помощью спектрофотометра VARIAN Cary 6000i при комнатной температуре в геометрии на пропускание. Структурные исследования и определение элементного состава имплантированных слоев были выполнены методом ПЭМ высокого разрешения на поперечных срезах при помощи просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-2100F.

На рис. 1 приведены спектры оптического поглощения монокристаллов СДЦ после облучения ионами Au и постимплантационного отжига. На спектрах наблюдаются пики, связанные с резонансным плазмонным

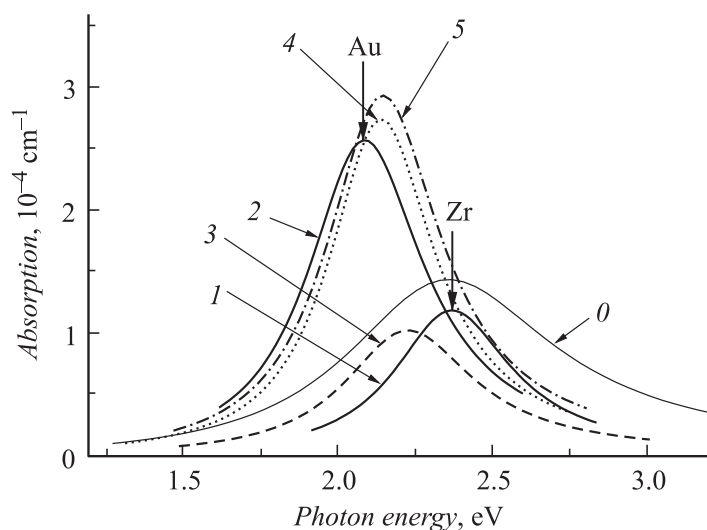


Рис. 1. Спектры оптического поглощения монокристаллов СДЦ, облученных ионами Zr (0) и Au (1–5). Доза ионов Φ , 10^{16} cm^{-2} : 1–2 — 0,5, 3 — 1, 4 — 2, 5 — 4. Температура отжига T_a , °C: 0, 1, 3–5 — без отжига, 2 — 1000°C .

поглощением в МНК, возникших в результате имплантации ионов Au [13].

Кривая 1 на рис. 1 представляет собой спектр оптического поглощения монокристалла СДЦ, имплантированного ионами Au с дозой $\Phi = 5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Ранее было показано [13], что подобные пики с максимумом при энергии $\sim 2.4 \text{ eV}$ в спектрах оптического поглощения СДЦ, облученного ионами Au с малыми дозами, обусловлены формированием НК Zr из атомов циркония, смещенных из узлов кристаллической решетки. Для сравнения на рис. 1 приведен спектр оптического поглощения СДЦ с НК Zr, сформированными путем имплантации в СДЦ ионов Zr (кривая 0, [12]). Таким образом, полоса оптического поглощения с максимумом при $h\nu \sim 2.4 \text{ eV}$ (рис. 1, кривая 1) связана с плазмонным поглощением в НК Zr. Данный пик исчезает после отжига при $T_a = 400^\circ\text{C}$, что связано с растворением НК Zr в процессе отжига с последующей рекомбинацией избыточных атомов Zr, отделившихся от НК, с вакансиями Zr. В то же время

отжиг в интервале $T_a = 700–1000^\circ\text{C}$ приводит к появлению в спектрах оптического поглощения пиков с максимумами при $h\nu \sim 2.1\text{ eV}$ (рис. 1, кривая 2), связанных с формированием НК Au [13].

При увеличении дозы ионов Au спектральное положение пика плазмонного поглощения в НК смещается относительно пика НК Au в область более высоких энергий (рис. 1, кривые 3–5) и находится между пиками поглощения НК Zr (кривая 1) и НК Au (кривая 2). Это может свидетельствовать о том, что при высоких дозах в формировании МНК принимают участие не только атомы внедренного Au, но и атомы Zr. При этом возможны несколько вариантов участия атомов Zr в формировании МНК:

- 1) формирование двух подсистем НК: НК Au и НК Zr;
- 2) формирование системы МНК из интерметаллических соединений [18]. Такой процесс наиболее вероятен в плотных каскадах столкновений, где концентрации избыточных имплантированных атомов Au и выбитых атомов Zr максимальны одновременно;

- 3) формирование двух подсистем МНК: одна — из НК Au, а другая — из НК интерметаллических соединений. Для выяснения данного вопроса был применен метод ПЭМ высокого разрешения на поперечных срезах с использованием режима нанодифракции электронов от индивидуальных МНК. Для анализа методом ПЭМ были использованы тонкопленочные образцы СДЦ/Si, при этом монокристаллическая подложка Si использовалась как эталон для калибровки пространственного масштаба на изображениях ПЭМ и определения межплоскостных расстояний на картинах нанодифракции. Данные нанодифракции показали, что среди НК, присутствующих в пленке СДЦ, облученной ионами Au с дозой $\Phi = 4 \cdot 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ (рис. 2, а), имеются как НК Au, так и НК, межплоскостные расстояния в материале которых не соответствуют межплоскостным расстояниям в кристаллических структурах Zr и Au. Расшифровка данных нанодифракции показала наличие в пленке НК интерметаллического соединения Au_4Zr [18], имеющих орторомбическую кристаллическую решетку и ориентацию относительно электронного пучка [111]. В пленках, прошедших облучение с теми же дозами и постимплантационный отжиг при 800°C , зафиксировано наличие только НК Au (рис. 2, б). Зафиксированные нанокристаллы золота находились в ориентации [314] по отношению к электронному пучку. Установленный состав НК в матрице СДЦ позволяет оценить доли фаз Au и Au_4Zr в общем относительном объеме НК на основании анализа спектров

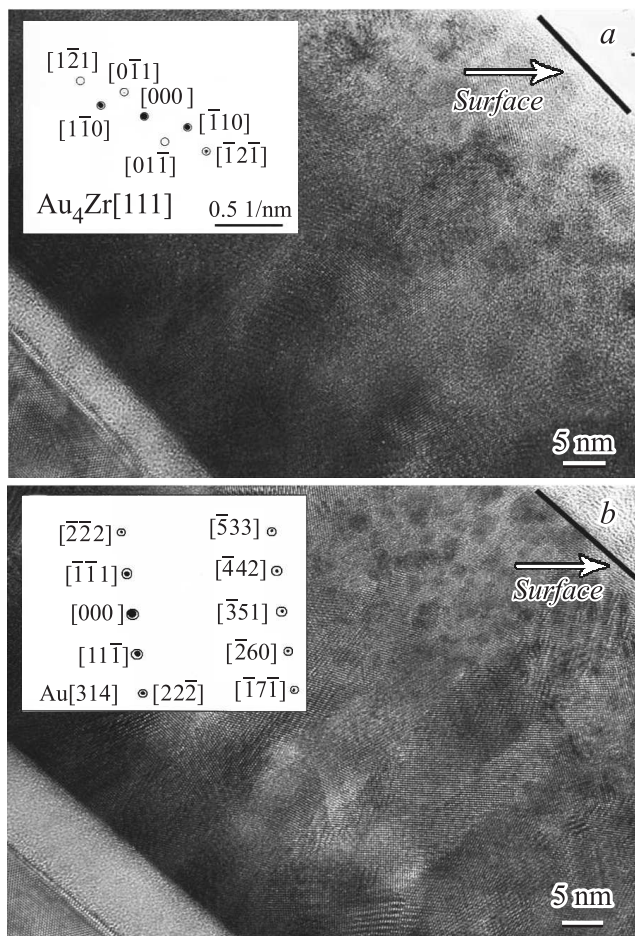


Рис. 2. Изображения ПЭМ высокого разрешения поперечных срезов тонкопленочных структур СДЦ/Si(100), облученной ионами Au с дозой $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. *a* — до отжига; *b* — после отжига при $T_a = 800^\circ\text{C}$. На вставках — соответствующие карты нанодифракции электронов от индивидуальных НК.

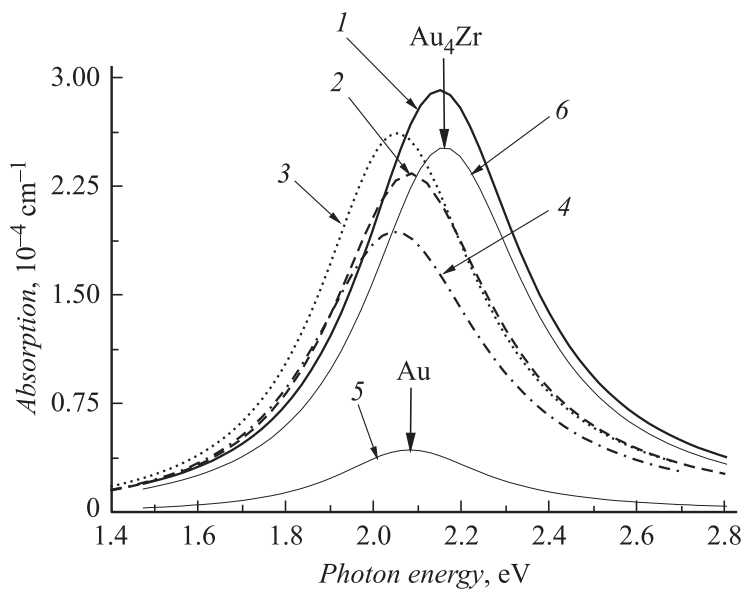


Рис. 3. Влияние термического отжига на спектры оптического поглощения монокристаллов СДЦ, облученных ионами Au. Доза ионов $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Время отжига 1 h. Температура отжига T_a , °C: 1 — до отжига, 2 — 400, 3 — 600, 4 — 1000. Кривые 5 и 6 представляют собой разложение кривой 1 на компоненты, соответствующие пикам плазмонного поглощения НК Au ($h\nu = 2.1 \text{ eV}$) и Au₄Zr ($h\nu = 2.2 \text{ eV}$) соответственно.

оптического поглощения. Для этого было проведено разложение пика оптического поглощения (рис. 3, кривая 1) на лоренцевы компоненты с максимумами при ~ 2.1 и $\sim 2.2 \text{ eV}$ (рис. 3, кривые 5 и 6), соответствующие плазмонному поглощению НК Au и Au₄Zr. Согласно теории Ми [19], доли НК Au и Au₄Zr пропорциональны интегральным интенсивностям соответствующих компонент. Анализ показывает, что вклад НК Au₄Zr в общий относительный объем НК составляет $\sim 86\%$, а НК Au $\sim 14\%$ в случае дозы ионов Au $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. Оценки среднего радиуса НК r_0 , относительного объема НК NV , концентрации НК N и концентрации электронов в материале НК N_0 из спектров оптического поглощения согласно теории Ми приведены в таблице.

Параметры НК Au₄Zr и Au, сформированных в монокристаллах СДЦ при облучении ионами Au с дозой $\Phi = 4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$

| | Au ₄ Zr | Au |
|--------------------------------|--------------------|-----|
| $N_0, 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ | 3.3 | 3.1 |
| $r_0, \text{ nm}$ | 1.7 | 1.8 |
| $NV, 10^{-3}$ | 5.6 | 9.7 |
| $N, 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ | 2.7 | 4.1 |

Уменьшение интенсивности пика плазмонного поглощения в МНК и его сдвиг в низкоэнергетическую область при увеличении температуры отжига T_a (рис. 3, кривые 1–4) свидетельствует об уменьшении доли атомов Zr в составе материала МНК. Данный эффект может быть объяснен распадом соединения Au₄Zr в процессе термического отжига с последующей диффузией атомов Zr из глубины НК к поверхности, которая играет роль эффективного стока для атомов Zr, диффундирующих далее в матрицу СДЦ, где они рекомбинируют с вакансиями Zr, возникающими в процессе имплантации. Температура распада для массивного Au₄Zr составляет $\sim 1200^\circ\text{C}$ [20], что выше температур отжига, используемых в данной работе. Следует, однако, иметь в виду, что термодинамические свойства материала МНК нанометровых размеров (такие как температура плавления и др.) могут существенно отличаться от свойств массивных материалов из-за влияния поверхности НК с малым радиусом кривизны [21].

Таким образом, методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и спектроскопии оптического поглощения было изучено формирование металлических нанокристаллов в процессе имплантации ионов Au в монокристаллы и тонкие пленки СДЦ и последующего термического отжига. Данные, полученные указанными методами, показали формирование в матрице СДЦ, наряду с нанокристаллами Au, НК, состоящих из интерметаллического соединения Au₄Zr, кристаллизующегося в орторомбической структуре. Доля нанокристаллов Au₄Zr от общего объема нанокристаллов составляет $\sim 86\%$, а нанокристаллов Au $\sim 14\%$ в случае дозы ионов Au $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$. При повышении температуры отжига свыше 400°C наблюдаются сдвиг и уменьшение интенсивности пика плазмонного поглощения

нанокристаллов, связанные с распадом соединения Au₄Zr. Как следствие, в образцах СДЦ, отожженных при повышенных температурах (800–1000°C), наблюдаются преимущественно НК Au, которые оказываются, таким образом, более термически стабильными по сравнению с НК Au₄Zr.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания № 3.2441.2014/К. При выполнении работы использовано оборудование Центра коллективного пользования — Научно-образовательного центра „Физика твердотельных наноструктур“ Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Авторы выражают благодарность ведущему инженеру НИФТИ ННГУ Ю.А. Дудину за проведение ионной имплантации.

Список литературы

- [1] *Mayoral A. et al. // Appl. Phys. A. 2009. V. 97. P. 11–18.*
- [2] *Zhu S., Dua C., Fu Y. // Opt. Mat. 2009. V. 31. P. 1608–1613.*
- [3] *Zhu S., Dua C., Fu Y. // Opt. Mat. 2009. V. 31. P. 769–774.*
- [4] *Polman A. // Science. 2008. V. 322. P. 868–869.*
- [5] *Tikhov S.V. et al. // Tech. Phys. Lett. 2014. V. 40. N 5. P. 369–371.*
- [6] *Guan W. et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. V. 91. P. 062111.*
- [7] *Степанов А.Л. и др. // ЖТФ. 2006. Т. 76. В. 11. С. 79–87.*
- [8] *Mattei G., Mazzoldi P., Bernas H. // Topics Appl. Physics. 2010. V. 116. P. 287–316.*
- [9] *Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. М.: Наука, 2004. 369 с.*
- [10] *Gorshkov O.N. et al. // Tech. Phys. Lett. 2014. V. 40. N 2. P. 101–103.*
- [11] *Gorshkov O.N., Novikov V.A., Kasatkin A.P. // Inorg. Mat. 1999. V. 35. N 5. P. 502–506.*
- [12] *Gorshkov O.N. et al. // International Workshop on Nondestructive Testing and Computer Simulations in Science and Engineering. Alexander I. Melker. Proceedings of SPIE. 1999. V. 3687. P. 258–263.*
- [13] *Gorshkov O.N. et al. // Tech. Phys. Lett. 2012. V. 38. N 2. P. 185–187.*
- [14] *Saito Y., Imamura Y., Kitahara A. // Nucl. Instrum. Methods in Phys. Res. B. 2003. V. 206. P. 272–276.*
- [15] *Ho A.Y.-J., Mochiduki K., Saito Y. // Jap. J. Appl. Phys. 2009. V. 48. P. 035508.*
- [16] *Nakajima H., Itoh K., Kaneko H., Tamaura Y. // J. Phys. Chem. Sol. 2007. V. 68. P. 1946–1950.*

- [17] *Savoini B.* et al. // *Phys. Rev. B.* 1998. V. 57. N 21. P. 1339–1346.
- [18] *Stolz E., Schubert K.* // *Zeitschrift für Metallkunde.* 1962. B. 53(7). S. 433–444 in *Inorganic Crystal Structure Database.* 2011. V. 1.7.2.
- [19] *Mie G.* // *Annalen der physic.* B. 1908. V. 3. S. 25.
- [20] Диаграммы состояния двойных металлических систем / Ред. Н.П. Лякишев. В 4-х т. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996. С. 424.
- [21] *Борман В.Д.* и др. // *Письма в ЖЭТФ.* 2010. Т. 92. С. 189–193.