

12,04

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия пленок стабилизированного диоксида циркония со встроенными наночастицами Au, сформированными в процессе облучения ионами золота

© С.Ю. Зубков, И.Н. Антонов, О.Н. Горшков, А.П. Касаткин, Р.Н. Крюков,
Д.Е. Николичев, Д.А. Павлов, М.Е. Шенина

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород, Россия

E-mail: zubkov@phys.unn.ru

(Поступила в Редакцию 15 августа 2017 г.

В окончательной редакции 26 сентября 2017 г.)

Наноразмерные пленки стабилизированного диоксида циркония с наночастицами Au, сформированными имплантацией ионов Au, исследованы методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Исследовано влияние облучения пленок ионами Au и постимплантационного отжига на распределение в них по глубине химических элементов и цирконийсодержащих соединений ZrO_x . На основе данных о размерном сдвиге фотоэлектронной линии Au $4f$ определено среднее значение диаметра наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части госзадания № 16.7864.2017/БЧ.

DOI: 10.21883/FTT.2018.03.45566.249

1. Введение

В настоящее время представляет значительный интерес задача выбора диэлектрических матриц с металлическими наночастицами (нч-М) в связи с созданием на их основе устройств и приборов наноэлектроники и интегральной оптики [1]. Одним из способов формирования таких материалов является метод ионной имплантации [2], позволяющий с высокой точностью управлять концентрацией вводимой примеси и глубиной ее залегания. Значительное количество исследований по формированию металлических наноразмерных включений и свойств наноструктурированных систем с нч-М были выполнены для оксидных матриц Al_2O_3 , GeO_2 , Ta_2O_5 , SiO_2 [3]. В меньшей степени процессы формирования нч-М и оптоэлектронные свойства таких структур изучены для оксидов переходных металлов. К таким материалам относится стабилизированный диоксид циркония (СДЦ), обладающий высокой ионной проводимостью [4]. Впервые о формировании нч-Zr в СДЦ было сообщено в работе [5]. Обнаружено влияние внешнего электрического поля на формирование наночастиц в процессе облучения ионами гелия [6].

Оптические свойства объемных монокристаллов СДЦ с нч-Au, созданных методом ионной имплантации, изучены в работах [7,8]. Также проводятся исследования электрических и электронных свойств пленок СДЦ с нч-М, в том числе и мемристорных структур на их основе [9]. В процессе ионного облучения происходит не только селективное распыление поверхности слож-

ного соединения, но и изменение концентрации самих химических соединений.

Целью работы является изучение методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии профилей распределения по глубине концентрации химических соединений в тонких пленках СДЦ с наночастицами Au, а также определение среднего размера нч-Au, образованных при облучении структур ионами золота.

2. Методика эксперимента

Исследовали пленки стабилизированного иттрием диоксида циркония толщиной 45 nm, с содержанием стабилизирующей примеси 8.2 at.% Y_2O_3 , сформированные методом ВЧ-магнетронного распыления на подложках кремния. Толщину пленок выбирали, исходя из теоретических расчетов распределения пробегов ионов золота по глубине матрицы СДЦ и предварительных экспериментальных исследований. Облучение образцов ионами Au проводили на установке „Радуга-3“ [10], работающей в импульсном режиме. Содержание однократно ионизированных ионов золота в пучке составляло 14%, двукратно — 75%, трехкратно — 11% при средней зарядности +2.0 и ускоряющем напряжении 30 kV. Были исследованы зависимости распределения химических элементов по глубине пленок от дозы имплантируемого золота в диапазоне $0.5-4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ и от постимплантационного отжига при 450°C в атмосфере аргона.

Морфологию поверхности структур исследовали методом атомно-силовой микроскопии на приборе NT-MDT™ Solver Pro M. Фазовый анализ проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на комплексе Multiprobe RM (Omicron Nanotechnology GmbH, Германия) [11]. Давление остаточных газов в камере анализа не превышало $3 \cdot 10^{-9}$ mbar. Послойное профилирование осуществляли травлением ионами Ar^+ с энергией 1 keV, давление в камере $4 \cdot 10^{-6}$ mbar. Предельная обнаруживаемая концентрация элементов 0.5 at.%. Ошибка в определении глубины не превышала 2–3 nm.

Для определения концентрации химических элементов производили запись фотоэлектронных (ФЭ) линий: O 1s, C 1s, Zr 3d, Y 3d, Au 4f, Si 2p. Спектры измеряли при энергии пропускания анализатора 50 eV и дискретизации по энергии 0.2 eV/step. Математическую обработку проводили с использованием программного обеспечения SDP v. 4.3 [12]. Анализ спектров выполняли с использованием данных о химических сдвигах и положениях ФЭ-линий из работ [13,14].

3. Результаты и их обсуждение

а. Элементный и химический состав исследованных образцов.

Анализ методом АСМ состояния поверхности пленок СДЦ, не подвергнутых имплантации, показал, что они имели более развитую морфологию, чем пленки после облучения. Так, средняя высота неровностей в пленках до облучения была ~ 13 nm, а шероховатость поверхности ~ 2.3 nm. Эти параметры после облучения уменьшились и составили при дозе $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2} \sim 5$ nm и ~ 0.5 nm соответственно. Такие изменения связаны с распылением поверхности пленок, уменьшение толщины которой при указанной дозе облучения составило

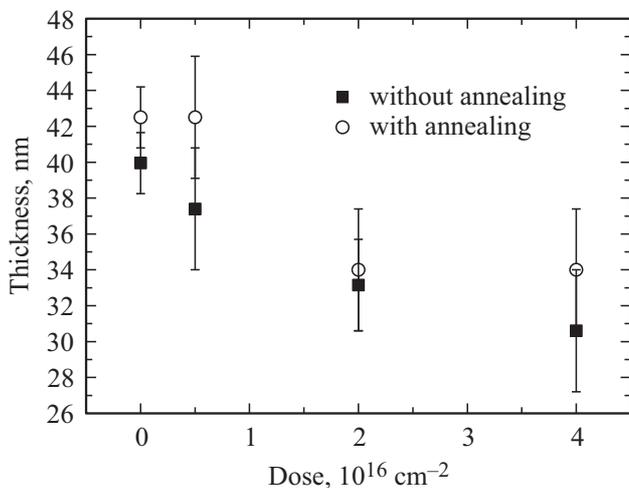


Рис. 1. Изменение толщины пленки при различных дозах облучения для отожженных и неотожженных структур.

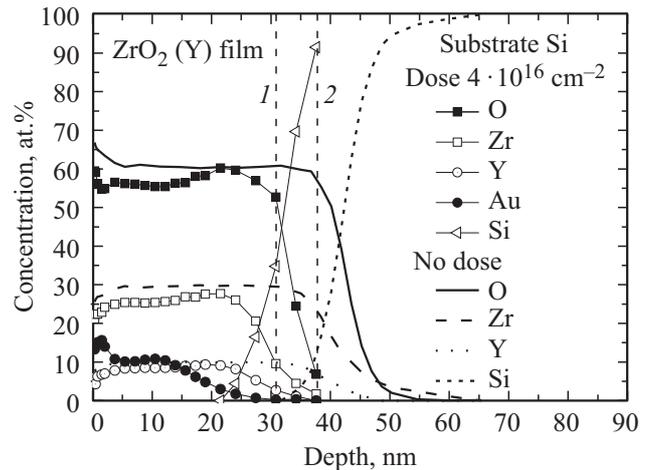


Рис. 2. Профиль распределения химических элементов в образце СДЦ, облученном дозой $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ и прошедшем отжиг при 450°C в атмосфере аргона, и в необлученном образце-спутнике, прошедшем отжиг в тех же условиях (вертикальными пунктирными линиями обозначены положения гетерограниц структур с СДЦ: 1 — исходной, 2 — облученной золотом дозой $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$).

~ 10 nm. На эту же величину смещается к поверхности и граница раздела пленка/подложка. На рис. 1 представлена зависимость изменения толщины пленки при разных дозах облучения. Во всех образцах серии за гетерограницу пленка/подложка была взята глубина (рис. 2), после которой наблюдается резкое падение концентрации кислорода.

На рис. 2 приведены профили распределения химических элементов в образце, облученном дозой $4 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ и подвергнутом отжигу, и в необлученном образце-спутнике, также прошедшем отжиг. Профили распределения концентраций элементов в необлученных образцах на глубинах 5–30 nm имели плато, где соотношение концентраций кислорода, циркония и иттрия составило 6:3:1. Толщина переходного слоя пленка/подложка составила менее десяти нанометров. Плато в облученных образцах отсутствует, а соотношение концентраций основных элементов в области пробега ионов (5–15 nm) Au составляет 22:10:3. Разница этих соотношений выходит за величину ошибки (2 at.%).

Профили распределения Au в облученных образцах имеют бимодальную форму. Первый максимум наблюдается в приповерхностных слоях, а второй — на глубине среднего пробега ионов золота. На профиль внедренных атомов золота оказывает влияние как процесс распыления, так и их радиационно-стимулированная диффузия к поверхности [15]. Отличия профилей атомов матрицы СДЦ для облученных и необлученных образцов связаны как с селективным распылением поверхности образца при ионном облучении, так и с радиационно-ускоренной диффузией атомов матрицы в объем пленки. В этой же области облученной матрицы формируются нано-

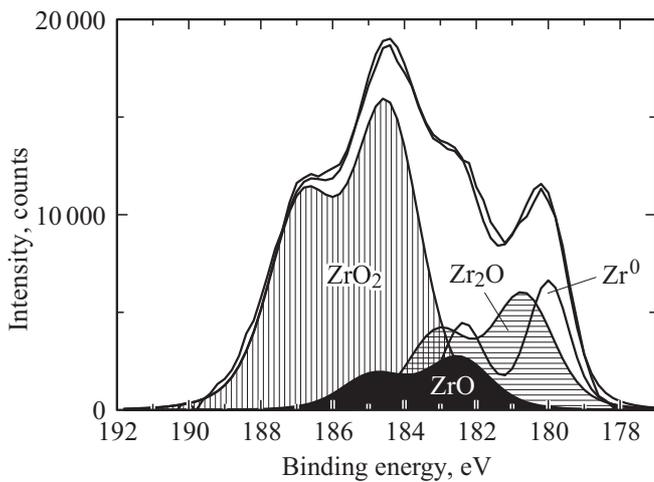


Рис. 3. Разложение ФЭ-линии $Zr\ 3d$ на спектральные составляющие для пленки СДЦ, облученной ионами Au с дозой $4 \cdot 10^{16}\ \text{cm}^{-2}$ и прошедшей отжиг.

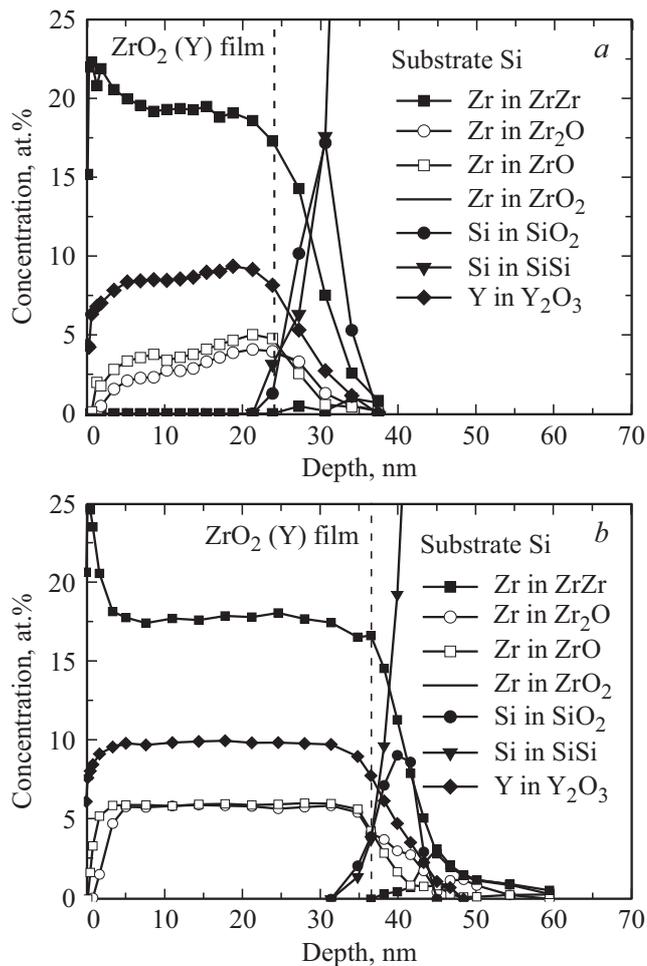


Рис. 4. Профиль распределения химических соединений в образцах СДЦ после облучения ионами Au с дозой $4 \cdot 10^{16}\ \text{cm}^{-2}$ и отжига (a); прошедших отжиг без облучения (b). Вертикальными пунктирными линиями обозначены положения гетерограницы пленка/подложка.

кластеры золота, как показано ниже, что естественным образом приводит к „вытеснению“ атомов матрицы и соответствующему изменению профилей распределения атомов.

Для построения распределений по глубине соединений ZrO_x проводили разложение ФЭ-линии $Zr\ 3d$ и $Zr\ 3p_{3/2}$ на спектральные компоненты с учетом дублетного расщепления и химических сдвигов [13,14]. Корректировка смещения ФЭ-линий вследствие зарядки поверхности, которая является результатом выхода фотоэлектронов при облучении образца характеристическим рентгеновским излучением (ХРИ), осуществлялась по реперным ФЭ-линиям ($C\ 1s$) [16,17]. Для количественного анализа содержания химических соединений была использована ФЭ-линия $Zr\ 3d$, модель спектрального разложения которой приведена на рис. 3. ФЭ-линия $Zr\ 3d$ имеет сложную форму, обусловленную присутствием нескольких химических фаз циркония, возникновение которых связано, прежде всего, с частичным недоокислением пленки СДЦ при магнетронном распылении [18]. Анализ этой системы в каждой точке профиля распределения выявил, что во всех проанализированных образцах присутствует ряд оксидов циркония (ZrO_2 , ZrO , Zr_2O) и металлический цирконий (Zr^0). Силицида циркония обнаружено не было, что согласуется с данными работы [13], в которой показано отсутствие этого соединения после отжига при 450°C . При анализе спектральных линий кремния было обнаружено присутствие SiO_2 , Si_2O_3 , Si_2O , SiO и Si^0 во всех образцах. При анализе ФЭ-линий иттрия было выявлено, что он находится в состоянии Y_2O_3 .

Профили концентрации цирконийсодержащих соединений ZrO_x приведены на рис. 4.

Во всех исследованных образцах доминирующей фазой является соединение ZrO_2 , максимальная концентрация которого наблюдается на поверхности, быстро падает в приповерхностных слоях и остается постоянной до глубины $\sim 20\ \text{nm}$ для облученного и $\sim 30\ \text{nm}$ для необлученного образца.

В приповерхностных слоях необлученных образцов происходит рост концентраций цирконийсодержащих соединений ZrO_x ($x = 0.5, 1$) до глубины $\sim 5\ \text{nm}$, после чего профили концентрации выходят на плато. В облученных образцах рост концентраций этих соединений происходит практически по всей толщине пленки и значения этих концентраций стремятся к таковым в необлученных образцах при приближении к гетерогранице пленка/подложка. Это может быть обусловлено радиационным разрушением фазы ZrO_2 в процессе облучения ионами Au.

б. Определение среднего диаметра кластеров золота в матрице СДЦ.

Используя ионную имплантацию, можно формировать в диэлектриках наночастицы с широким распределением по размерам [19]. Основным (прямым) методом определения размеров нч-М является просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Однако существует

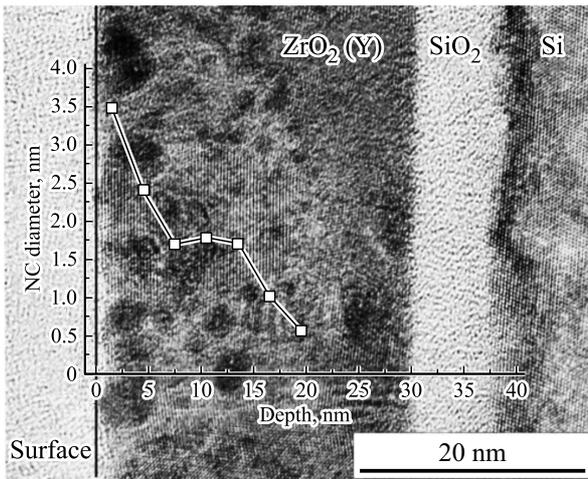


Рис. 5. ПЭМ-изображение пленки СДЦ на кремнии с естественным окислом SiO₂, облученной ионами Au с дозой 4 · 10¹⁶ см⁻², и распределение размеров наночастиц по ее глубине.

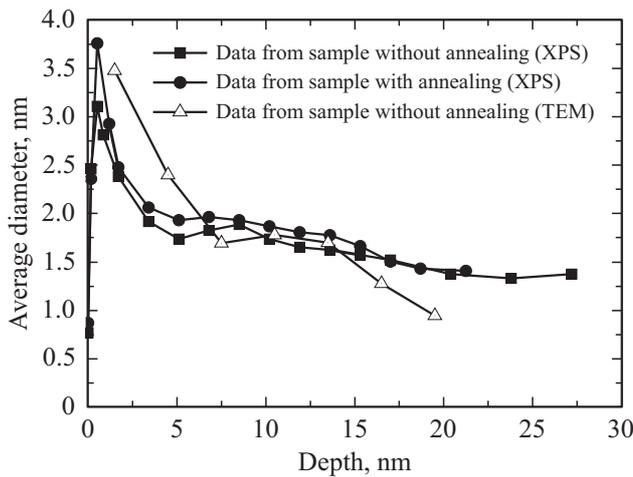


Рис. 6. Распределение среднего диаметра нч-Au по глубине в пленках СДЦ, облученных ионами Au с дозой 4 · 10¹⁶ см⁻², полученное на основе данных РФЭС с применением формулы (1). Результаты приведены для неотожженного и отожженного СДЦ. Дополнительно приведена калибровочная кривая (на графике показана белыми треугольниками), полученная с применением метода ПЭМ.

альтернативный подход, основанный на использовании метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, аналогичный рассмотренному в работах [20–22]. В них рассматривается расчетная модель, где размер кластера обратно пропорционален величине сдвига фотоэлектронной линии. По сравнению с ПЭМ, метод РФЭС имеет преимущество в связи с отсутствием специальной длительной подготовки образцов и скорости проведения измерений. Поэтому он может использоваться в качестве экспресс-метода для характеристики нч-М в диэлектрических матрицах. Средний диаметр наночастиц

определяется из величины размерного сдвига по энергии ФЭ-линии металла нч-М от положения, соответствующего объемному металлу [23]. Это связано с эффектом перестройки энергетического спектра электронов при уменьшении размеров наночастиц [24].

При всей простоте методика определения среднего диаметра по размерному сдвигу требует калибровки, т. е. необходимо получить ФЭ спектры материала с известным распределением среднего диаметра нанообъектов по глубине.

В нашей работе для калибровки методами ПЭМ и РФЭС были исследованы структуры, сформированные в одинаковых условиях. Просвечивающая электронная микроскопия позволила напрямую измерить диаметр нанокристаллов и построить профиль изменения среднего диаметра на различной глубине пленки (рис. 5). Далее ту же систему анализировали методом РФЭС, и были получены данные об ее элементном и химическом составе. Выявлено, что экспоненциальная зависимость диаметра нанокластеров от размерного сдвига дает лучшее согласие с контрольными данными, полученными методом ПЭМ (рис. 5), нежели гиперболическая, используемая в работах [20–24]

$$d = 12.7 \exp(-\Delta E/0.6), \tag{1}$$

где d (nm) — диаметр нч-Au, ΔE (eV) — сдвиг ФЭ-линии Au 4*f* в исследуемом образце относительно аналогичной, полученной для объемного золота. Ошибка в определении диаметра определялась точностью позиционирования ФЭ-линии Au 4*f*. Поскольку последняя составляла 0.1 eV, то ошибка в определении диаметра составила 0.1 nm.

Модельные коэффициенты в формуле (1) были найдены аппроксимацией этой зависимости на профиль распределения диаметра нч-Au по глубине $d(z)$, где z — расстояние от поверхности структуры, измеренное по данным ПЭМ на поперечном срезе для образца ZrO₂(Y)/Si, имплантированного ионами Au с $\Phi = 4 \cdot 10^{16}$ см⁻². Полученную зависимость (1) затем применяли при расчете распределения $d(z)$ из данных РФЭС для образцов ZrO₂(Y)/Si, имплантированных ионами Au при остальных дозах.

Результат сопоставления данных РФЭС и ПЭМ о размере наночастиц продемонстрирован на рис. 6. Имеется хорошее согласие между профилями $d(z)$, полученными из данных РФЭС и ПЭМ, что свидетельствует о возможности определения диаметра нч-М методом РФЭС.

Профили распределения среднего диаметра нч-Au по глубине в пленках СДЦ как после имплантационного отжига, так и без него, показывают наличие двух максимумов. Корреляция профиля распределения размеров наночастиц по глубине и профиля распределения имплантированных атомов была установлена ранее [21,24]. Там было показано, что в области более высокой концентрации внедренных атомов формируются большие по размеру наночастицы.

4. Заключение

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследовано влияние облучения матрицы СДЦ ионами золота на распределение химических элементов и концентрации цирконийсодержащих соединений ZrO_x . Различия профилей распределения концентрации атомов матрицы СДЦ для облученных и необлученных образцов связаны с селективным распылением поверхности образца при ионном облучении, радиационно ускоренной диффузией атомов матрицы, а также с формированием наночастиц золота в матрице.

Облучение ионами золота приводит к перераспределению концентраций цирконийсодержащих соединений ZrO_x ($x = 0.5, 1, 2$).

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения определено изменение среднего радиуса кластеров золота по глубине в пленках СДЦ, облученных ионами Au.

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 лаборатории „Физики и технологии тонких пленок“ НИФТИ ННГУ Ю.А. Дудину за проведение ионной имплантации.

Список литературы

- [1] J.D. Hwang, F.H. Wang, C.Y. Kung, M.J. Lai, M.C. Chan. *J. Appl. Phys.* **115**, 17, 173110 (2014).
- [2] G. Mattei, P. Mazzoldi, H. Bernas. *Top. Appl. Phys.* **116**, 287 (2010).
- [3] В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. *Электрохимия твердых электролитов* / Под ред. В.Н. Чеботина. Химия, М. (1978). С. 312.
- [4] D. Panda, T.-Y. Tseng. *Thin Solid Films* **531**, 1 (2013).
- [5] О.Н. Горшков, Т.А. Грачева, А.П. Касаткин, Н.Д. Малыгин, В.А. Новиков, А.Ф. Щуров. *Высококачественные вещества* **2**, 85 (1995).
- [6] O.N. Gorshkov, V.A. Novikov, A.P. Kasatkin. *Tech. Phys. Lett.* **25**, 7, 580 (1999).
- [7] O.N. Gorshkov, I.N. Antonov, D.O. Filatov, M.E. Shenina, A.P. Kasatkin, D.A. Pavlov, A.I. Bobrov. *Tech. Phys. Lett.* **42**, 1, 36 (2016).
- [8] O.N. Gorshkov, M.E. Shenina, A.P. Kasatkin, D.A. Pavlov, I.N. Antonov, A.I. Bobrov, D.O. Filatov. *Tech. Phys. Lett.* **41**, 6, 543 (2015).
- [9] S.V. Tikhov, O.N. Gorshkov, I.N. Antonov, A.P. Kasatkin, M.N. Koryazhkina. *Tech. Phys. Lett.* **40**, 10, 837 (2014).
- [10] О.Н. Горшков, В.А. Новиков, А.П. Касаткин. *Неорганические материалы* **35**, 604 (1999).
- [11] <http://www.scientaomicron.com/>
- [12] XPS/AES software. <http://www.xpsdata.com/>
- [13] F. Iacona, R. Kelly, G. Marletta. *J. of Vacuum Science & Technology A.* **17**, 2771 (1999).
- [14] M.-S. Kim, Y.-D. Ko, J.-H. Hong, M.-C. Jeong, J.-M. Myoung, I. Yun. *Appl. Surf. Sci.* **227**, 387 (2004).
- [15] Н.В. Плешивцев, А.И. Бажин. *Физика воздействия ионных пучков на материалы*. Вузовская книга, М. (1998). С. 392.
- [16] *Handbooks of monochromatic XPS spectra. Vol. 1. The elements and native oxides.* / Ed. by B.V. Crist, XPS International LLC. (1999). 658 p.
- [17] *Handbooks of monochromatic XPS spectra. Vol. 2. Commercially pure binary oxides and a few common carbonates and hydroxides.* / Ed by B.V. Crist, XPS International LLC. (2005). 970 p.
- [18] С.А. Маклаков, В.А. Жаботинский, Г.Ф. Ивановский, В.И. Кузькин, В.В. Слепцов. *Получение пленок двуокиси кремния методом высокочастотного магнетронного распыления*. *Зарубежная электронная техника*. № 2(321). Изд-во ЦНИИ „Электроника“, М. (1982). С. 100.
- [19] A. Meldrum, R. Lopez, R.H. Magruder, L.A. Boatner, C.W. White. *Top. Appl. Phys.* **116**, 255 (2010).
- [20] K. Takahiro, S. Oizumi, K. Morimoto, K. Kawatsura, T. Isshiki, K. Nishio, S. Nagata, S. Yamamoto, K. Narumi, H. Naramoto. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 4, 1061 (2009).
- [21] S. Shukla, S. Seal. *NanoStructured Materials* **11**, 8, 1181 (1999).
- [22] D. Dalacu, J.E. Klemberg-Sapicha, L. Martinu. *Surf. Sci.* **472**, 1, 33 (2001).
- [23] M.G. Mason, L.J. Gerenser, S.-T. Lee. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 5, 288 (1977).
- [24] F. Parmigiani, E. Kay, P.S. Bagus, C.J. Nelin. *J. Electron Spectr. Relat. Phenom.* **36**, 3, 257 (1985).